

复合碱型腐植酸型煤粘结剂的特性研究

张 钊,周霞萍,王 杰

(华东理工大学 资源与环境工程学院,上海 200237)

摘要: 研究了从云南褐煤提取型煤腐植酸粘结剂的过程,主要考察了煤碱质量比和不同碱性添加物包括 NaOH , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 和 K_2CO_3 等对腐植酸提取率的影响,并进行了成本估算。结果表明,在利用 NaOH 的条件下,煤碱质量比在 10:1 与 12:1 之间获得较好提取效果;与利用单一 NaOH 添加剂相比,在总碱量略有减少的前提下,用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Na_2CO_3 替代部分 NaOH 使腐植酸的提取率增加 18.4%,粘结剂的粘度提高 30%,经济成本下降 2.6%。腐植酸钾型型煤的气化效果好于钠型,跌落强度基本相同。

关键词: 型煤; 腐植酸粘结剂; 褐煤; 气化效果; 跌落强度

中图分类号: TD849; TQ52

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)01-0037-04

中国大部分合成氨企业采用煤气化生产合成氨原料气,由于优质块煤年产量远小于需求量,导致中国的合成氨用优质块煤长期面临供应紧张的局面,化肥企业的生产成本大幅增加^[1]。如果把无烟粉煤加工成型煤来替代块煤,不仅可缓解中国目前块煤紧缺的状况,而且可以降低企业生产成本,扩大粉煤利用途径^[2]。

型煤粘结剂是型煤生产中的关键技术,也是制约型煤发展的瓶颈。目前很难找到同时具有良好气化性能,满足冷强度要求,而且还不产生二次污染,不增加太多灰分,最好还要有催化气化等作用的型煤粘合剂^[3-5]。常用的粘结剂中,煤焦油沥青粘结剂粘结性能好、防水性能强,但是燃烧过程中会放出致癌物质,造成二次污染^[6];淀粉粘结剂粘结性能较强,但是价格较高,防水性能较差^[7];生物质粘结剂灰分低,粘结性能较好,但是防水性能较差^[8]。

腐植酸粘结剂对煤亲和作用强,能很好地润湿煤的表面^[9]。由于腐植酸本身具有胶体性质,所制备的型煤机械强度较高,灰分也相对较低。但是在

制备腐植酸粘结剂的过程中,煤碱质量比往往不确定。郝又科和郝保国^[10]所做的腐植酸粘结剂中煤碱质量比为 3.3:1,李永恒等^[11]所做的腐植酸粘结剂煤碱质量比为 12.5:1,并且制备粘结剂时所添加的碱盐较为单一,基本为 NaOH ^[12]。

笔者从云南褐煤中提取腐植酸来制备腐植酸型煤粘结剂,并研究了煤碱比与腐植酸提取的关系,探讨了腐植酸粘结剂制备时的优化煤碱质量比。在此基础上,深入研究了 NaOH , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 和 K_2CO_3 复合碱盐对腐植酸提取的改进作用及其成本估算,并进一步考察了由不同腐植酸粘结剂制成型煤的气化性能和机械强度等重要特性。

1 实验条件

1.1 实验药剂及设备

实验中使用的化学试剂有 NaOH , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 和 KOH ,均为分析纯。

实验设备主要有: NDJ-1B 型旋转粘度计, Agilent6820 气相色谱仪, HWY-10 多功能循环恒温水浴, DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱, 煤炭活性测定仪。

收稿日期: 2010-10-26

基金项目: 973 子课题(2010CB227005-03)

作者简介: 张 钊(1985—),男,山东黄县人,华东理工大学资源与环境工程学院热能工程专业研究生,从事洁净煤技术方面研究。通讯

作者: 周霞萍, E-mail: zxp@ecust.edu.cn

1.2 实验原料分析

采用云南褐煤及山西晋优煤,表 1 为煤样的工

业分析与元素分析。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

%

样品	工业分析			元素分析				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	$\omega(C_d)$	$\omega(H_d)$	$\omega(O_d)$	$\omega(S_d)$	$\omega(N_d)$
晋优煤	2.99	20.55	10.11	90.55	3.04	0.13	1.81	1.48
褐煤	60.47	8.40	17.94	19.87	2.56	16.84	0.02	0.24

2 实验方法

2.1 腐植酸粘结剂的制备

取褐煤样品 100 g,放入含有 120 mL 去离子水的锥形瓶内,加入适量的碱,并放置于沸水浴中搅拌反应 2.5 h。待反应结束后,测粘结剂的水分及腐植酸含量,将制得粘结剂的水分控制在 75% 左右并测其粘度。

2.2 型煤制备

筛取粒度小于 1 mm 的无烟粉煤,并进行晾晒或通风干燥,使其水分降至 10% 左右。按照型煤配方称取一定量的无烟粉煤样品、粘结剂及其他添加剂,充分混合均匀,采用千斤顶和模具,在 15 ~ 30 MPa 的压力下压制成型。将成型后的型煤放入鼓风干燥箱中,缓慢升温至 105 ℃,烘干 6 h 后放入干燥皿中,待用于气化反应及型煤强度测试等。

2.3 型煤气化实验

将准备好的型煤煤样约 1 g,用 0.83 mm 的不锈钢金属丝网(需称重)包扎好,与反应炉中的填料(由瓷环构成)一并放入管式固定床气化炉底部,并将包扎好的铁丝网放入气化炉内固定位置。使用 N₂ 做载气,将反应炉加热到 900 ℃ 后,通入水蒸气在恒温条件下进行气化反应 1 h。每隔 5 min 用气袋收集气体产物,利用气相色谱进行定量分析,实验装置流程如图 1 所示。

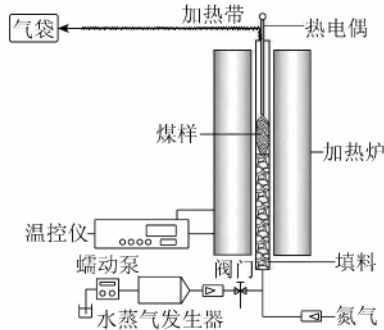


图 1 气化实验装置流程

2.4 型煤跌落强度测定

检测方法参考了 GB/T 15459—2006^[1]。

3 实验结果与分析

3.1 不同煤碱质量比对腐植酸粘结剂的影响

在腐植酸型煤粘结剂中所形成的自由腐植酸是胶体,具有强极性,在成型过程中可将粉煤粘结到一起^[1],所以腐植酸含量越高,粘结剂粘结效果越好。腐植酸提取率与碱的添加量有关。笔者考察了腐植酸抽提率随不同碱含量的变化趋势,图 2 是在不同的煤碱(NaOH) 质量比时所得腐植酸的提取率(所测腐植酸为干基总腐植酸)^[12]。

从图 2(a) 可以看出,随着煤碱质量比的增加,腐植酸提取率几乎成线性减少。当煤碱质量比较小时,有利于褐煤中腐植酸所含的羧基与碱发生中和反应,使得更多的腐植酸被抽提出来。在煤碱质量比达到最大的 15:1 时,腐植酸提取率急剧下降至 43% 左右,这是由于加入的褐煤量过多,导致固液比过大,造成褐煤与碱液的接触不均匀,反应进行的不完全,影响了腐植酸的正常提取。对 HA/NaOH(即单位质量的片碱所提取出的腐植酸量) 的变化进行了考察,如图 2(b) 所示。在煤碱质量比为 11:1 时出现拐点,此处 HA/NaOH 出现最大值,之后随着煤碱质量比的增加 HA/NaOH 开始下降,表明在此拐点处碱对抽提腐植酸的利用效率处于最佳状态。

3.2 不同碱盐对腐植酸粘结剂的影响

表 2 腐植酸粘结剂的配方及其腐植酸抽提率

样品 编号	添加剂质量/g					腐植酸质 量分数/%
	NaOH	Na ₄ P ₂ O ₇	Na ₂ CO ₃	KOH	K ₂ CO ₃	
B1	13.6					52.7
B2	12.2	0.17	0.34			62.4
B3				19.0		53.3
B4				18.0	0.5	56.3

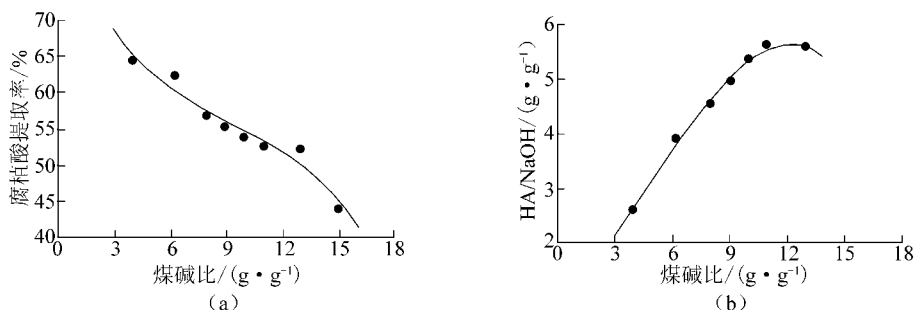


图2 煤碱质量比对腐植酸提取率及 HA/NaOH 的影响

在确定煤碱质量比为 11:1 的前提下,称取褐煤 150 g,考察 4 种不同碱及碱盐对腐植酸粘结剂的影响,表 2 为腐植酸粘结剂的配方及其腐植酸抽提率。由表 2 可知,1 号粘结剂由单一 NaOH 提取,其腐植酸质量分数为 52.7%;2 号粘结剂由 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合碱取代了部分 NaOH 提取,腐植酸质量分数高达 62.4%,与 1 号粘结剂相比,2 号粘结剂腐植酸含量大幅增加,这是因为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 将褐煤中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子置换出来,形成可溶性的腐植酸钠盐和不溶性的焦磷酸、碳酸盐;3 号采用了与 1 号相同物质质量的 KOH 制备粘结剂,腐植酸质量分数为 53.3%,与 1 号粘结剂相比无明显变化;4 号粘结剂则采用了 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ 混合钾盐作为提取剂,所得粘结剂中腐植酸质量分数为 56.3%,与 1 号粘结剂相比腐植酸含量有一定提高。可见,由不同碱盐所得粘结剂中腐植酸含量呈现较大差异,2 号粘结剂的腐植酸含量最大。

对表 2 中 4 种粘结剂进行了不同温度下的粘度测定,测定过程均控制水分在 75%,图 3 为温度对不同粘结剂粘度的影响,由图 3 可以看出,4 种粘结剂的粘度随温度的升高而下降。并且腐植酸含量越高的粘结剂,其粘度就越高。1 号粘结剂在 60 °C 时粘度为 10310 mPa·s,而 2 号粘结剂在 60 °C 时粘

度为 1340 mPa·s,提高了约 30%。当温度低于 70 °C 时,含钠盐的粘结剂粘度增加明显,主要原因是由于腐植酸钠的溶解性较腐植酸钾较低,导致其在 70 °C 以下时粘度急速上升。

3.3 粘结剂配方经济成本估算

将 4 种粘结剂的配方进行了经济效益对比。褐煤价格为 150 元/t,NaOH 价格为 2800 元/t, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 价格为 5000 元/t, Na_2CO_3 价格为 1500 元/t, K_2CO_3 价格为 8900 元/t,KOH 价格为 8500 元/t。按表 2 配方计算 4 种粘结剂的成本:1 号粘结剂为 370 元/t,2 号粘结剂 356.6 元/t,3 号粘结剂 1088.8 元/t,4 号粘结剂 1068 元/t。可见腐植酸钠系列的粘结剂成本较低,而腐植酸钾系列的粘结剂成本较高。并且添加了多种碱盐改性后,粘结剂成本略微下降。

3.4 型煤配方设计及跌落强度测定

在型煤配方中,除了粉煤及粘结剂外,还需要添加其他添加剂来满足型煤对于水分,挥发分等组分的要求^[3]。本实验中,加入添加剂 FL,BN 来调节型煤水分及挥发分。表 3 为型煤配方及跌落强度。

型煤的跌落性能最能体现其冷强度的好坏,跌落强度较高的型煤,往往其抗压、耐磨性能也较好^[4]。故首先以型煤的跌落强度作为型煤强度考核指标。

由表 3 可以看出,不同配方的腐植酸粘结剂对型煤的跌落强度影响不大,所有的型煤配方均达到了跌落强度的要求(85% 以上)。这可能是因为腐植酸粘结剂粘结型煤时,有羟基、羧基等基团的腐植酸粘结剂分子可能和煤中的含氧官能团通过原子间的共用电子形成共价键或氢键,非极性分子间也可能产生色散力。腐植酸粘结剂还有可能渗透到煤的微孔结构中,干燥固化后,粘结剂在界面产生啮合力,这些都能有效增加成型物之间的吸引力,从而提高型煤的跌落强度。

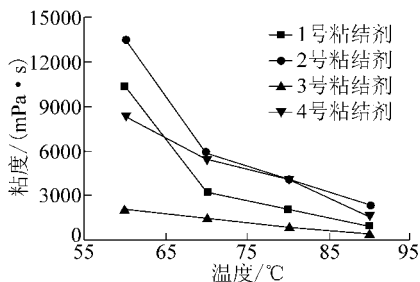


图3 温度对不同粘结剂粘度的影响

表3 型煤配方及跌落强度

样品	配方质量/g							跌落强度/%
	晋优煤	添加剂 FL	添加剂 BN	1 号粘结剂	2 号粘结剂	3 号粘结剂	4 号粘结剂	
X1	43	2	1	4				88.3
X2	43	2	1		4			91.5
X3	43	2	1			4		90.4
X4	43	2	1				4	92.3

3.5 型煤气化效果测定

将表3配方的型煤与大小相同的块煤分别在900℃下通水蒸气气化,考察了不同配方型煤的氢气释放速率,结果如图4所示。

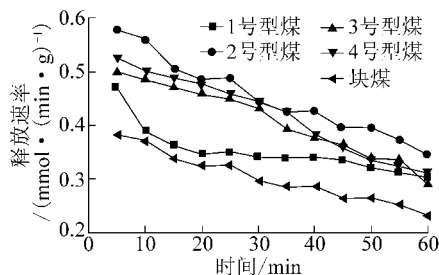


图4 不同配方型煤氢气释放速率

从氢气释放速率分析可以看出,不同粘结剂制备的型煤气化时氢气释放速率差别很大。氢气释放速率与型煤粘结剂中腐植酸含量成正比,腐植酸含量相似的条件下,腐植酸钾型型煤粘结剂的催化效果明显好于腐植酸钠型,这是因为在催化气化过程中,钾盐的催化活性大于钠盐。所有腐植酸粘结剂制备的型煤,氢气释放速率均明显大于块煤,这可能是因为型煤的气化活性除了取决于煤本身的性质以外,还与它的孔隙率和比表面积大小密切相关,型煤的孔隙率和比表面积远大于块煤,导致气化过程中的气化面积较大。

4 结 论

(1) 从腐植酸粘结剂的制备中,可以看出煤碱质量比约为(10:1)~(12:1)时腐植酸的提取效率最好,用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Na_2CO_3 部分替代 NaOH 以后,腐植酸质量分数提高18.4%,粘度提高30.0%,经济成本下降了30%。该种粘结剂制备的型煤气化效果最好,氢气释放速率最快。

(2) 通过腐植酸钠粘结剂和腐植酸钾粘结剂的比较可知,这2种粘结剂在腐植酸提取方面的差别不大,但是气化效果差别较为明显,腐植酸钾型型煤的气化效果好于腐植酸钠型型煤。腐植酸粘

剂对于型煤的跌落强度影响不大,不同的粘结剂制备的型煤跌落强度基本相同。

参考文献:

- [1] 彭展英,颜鑫.合成氨生产中型煤气化工艺条件的优化[J].洁净煤技术,2009,15(4):42-44.
- [2] 徐振刚,刘随芹.型煤技术[M].北京:煤炭工业出版社,2001:1-85.
- [3] 丸山敏彦,藤岛胜美,竹道薰.成型燃料の製造法[J].日本の特許:jp3052994A,1991-03-07.
- [4] Burchill P, Hallam G D, Lowe A J, et al. Studies of coals and binder system for smokeless fuel briquettes[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 41(1): 63-77.
- [5] Mehmet Yildirim, Gulhan Ozbayoglu. Production of ammonium nitrohumate from Elbistan lignite and its use as a coal binder[J]. Fuel, 1997, 76(5): 385-389.
- [6] 曹征彦.中国洁净煤技术[M].北京:中国物资出版社,1998:71-149.
- [7] 沙兴中,杨南星.煤的气化与应用[M].上海:华东理工大学出版社,1995:130-136.
- [8] 毛玉如,骆仲浚,蒋林,等.生物质型煤技术研究[J].煤炭转化,2001,24(1):21-26.
- [9] 郝又科,郝保国.腐植酸钠粘合剂配制法[J].小氮肥,2006,34(2):25.
- [10] 李永恒.腐植酸粘结剂在粉煤成型中的特性[J].氮肥技术,2006,27(6):22-26.
- [11] 戴和武,谢可玉.褐煤利用技术[M].北京:煤炭工业出版社,1998:315-423.
- [12] 李善祥.腐植酸产品分析及标准[M].北京:化学工业出版社,2007:10-67.
- [13] S. Yaman, M. ahan, H. Haykiriacma, et al. Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 68(1): 23-31.
- [14] Henry P, Pradeer K. A, Richard S. Improving form coke briquette strength[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79(2): 83-92.

36(3): 234-243.

[[4] 陈永斌,徐益谦. 气固受限同轴射流颗粒弥散的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 1993, 14(1): 102-105.

[[5] 于遵宏,于建国,沈才大,等. 德士古气化炉气化过程剖析 II: 冷态速度分布测试 [J]. 大氮肥. 1994, 17(1): 46-49.

Study on two-dimensional dense gas-solid flow swirling particle concentration field in gasifier with single nozzle

YAO Min¹, LIU Wan-zhou¹, WANG Jian¹, YONG Xiao-jing¹, MA Yin-jian¹,
ZHANG Jian-shou¹, LUO Chun-tao¹, LI Wei-feng², LIU Hai-feng²

(1. Shenghua Ningxia Coal Group Coal Chemistry Industry Co., Ltd., Lingwu 750411, China;

2. Key Laboratory of Coal Gasification of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Swirling jets is widely used in engineering, the characteristics of particle concentration field in swirling jets gasifier is investigated by PV6D. The results show that the particle concentration in jet axis decays faster in swirling jet than in normal jet, and the particle concentration distribution is a hump shape in the upper part of gasifier, while particle distribute homogeneously in the opposite position. With the decrease of solid-gas ratio and particle diameter, the decay speed of the axial distribution of particle concentration accelerates.

Key words: swirling jet; particle concentration distribution; gas-solid two-phase flow; PV6D particle velocity analyzer

(上接第 40 页)

Study on characteristics of complex alkali humic acid as a binder of coal briquette

ZHANG Zhao, ZHOU Xia-ping, WANG Jie

(School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Humic acid was extracted from Yunnan lignite, which is widely used as a binder of coal briquette. The study is focused on the influence of mass ratio of coal to alkali and different alkali additives such as NaOH, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 and K_2CO_3 on the extraction rate of humic acid. The results show that only using NaOH as an alkali, the humic acid binder could be prepared efficiently under the condition that the coal/NaOH ratios are from 10:1 to 12:1. Compared with only using NaOH, the use of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and Na_2CO_3 which partly replaced NaOH could enhance the extraction rate of humic acid by 18.4% and viscosity of binder by 30%, and save the cost by 2.6%. The gasification performance of humic potassium briquette is greater than humic sodium briquette, fall strength of which are almost same.

Key words: briquette; humic acid binder; lignite; gasification performance; mechanical strength