

型煤型焦技术研究新进展

房兆营, 巩志坚, 蔡涛, 冯立君

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要:根据国内型煤型焦生产情况认为,应注重研究焦油、沥青类粘结剂的改性机理。为了避免型煤在炭化时软化变形和粘连,型煤预处理是非常重要的过程,预处理工艺及如何实现工业上预处理和炭化一体化是值得研究的课题。酚醛树脂作为粘结剂,固化后残炭多,强度大,而且只经低温预处理即可达到高炉用焦的要求,值得国内借鉴,今后的研究要立足如何降低酚醛树脂的成本。

关键词:型煤;型焦;粘结剂;酚醛树脂

中图分类号:TQ536.1

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0044-04

型焦是使用半焦、焦炭或者原煤粉,混合粘结剂后经捏合、搅拌、压制成型,然后再经过炭化后制备成具有一定块度的焦炭。炼焦煤的短缺,低阶煤热解半焦的利用以及生物质热解固体产物的利用,均使型焦的生产和研究成为热点。型焦最主要的物理特性是型焦的冷强度和热强度^[1]。针对上述要求近年来国际上对影响型焦生产的因素进行了大量的研究。影响型焦质量的因素很多,如原料性质、粘结剂性质、炭化工艺等。

1 原煤热解温度的影响

型焦生产常用的原料为无烟煤粉、贫煤、冶金焦粉、半焦粉及烟煤。用于型焦的原料要求其粘结性和挥发分适当。粘结性不足,不能保证粘结力,过大时不利于压型;挥发分过高时,在炭化过程中,煤气大量析出,破坏型煤内部结构,型焦易破碎。

低阶煤和生物质作为型焦用料是研究的热点^[2],但是低阶煤具有水分高、挥发分高和硫分高等特点,仅靠干燥处理不能除去煤中的结合水,因此采用热解的方法去除煤中的水分和挥发分。考虑到热解温度对煤的硫分及热值的影响,需要选取一个热解温度,使所得的半焦具有低硫高热值的特性。此外热解温度也会对

型煤的机械性能有影响^[1]。

M. J. Blesa^[1]等人使用低阶煤和生物质(锯末,麦秆,橄榄核,杏壳)作为型焦用料,研究了原料热解温度对型焦质量的影响。煤的热解温度为 600 ℃,半焦产量约 70%。生物质的热解温度分别为 400 ℃, 600 ℃,生物质的生物焦产量在 20% ~ 25%。M. J. Blesa^[1]等人还将煤和生物质以不同比例混合,在 600 ℃下共热解,分析 O/C 和 H/C 以及含硫量的变化。结果显示,半焦中 H、O 和 S 元素含量以及 O/C 和 H/C 降低。M. J. Blesa^[1]认为这是由于生物质在热处理过程中可以提供氢,有助于去除煤中的硫。使用混合热解得到的半焦添加含 15% 腐殖酸的溶液作为粘结剂,在 125 MPa 压力下成型。对型煤进行处理后,检测型煤的抗冲击指数(IRI)和耐水性。抗冲击指数(IRI):将型煤反复落下直到型煤破碎为止,记录型煤落下的次数以及型煤碎片的数目,计算公式为:

$$IRI = (100 \times \text{平均落下次数}) / \text{平均型煤碎片数}$$

根据 Richards^[2]的研究,型煤合格的 IRI 值为 50。M. J. Blesa^[1]等人发现,当生物质的热解温度为 600 ℃得到的生物焦以 1:1 的比例和煤半焦混合后生产的型煤,其 IRI 达到 650,但是耐水性较差。当使用生物质与煤以 2:1 的比例混合后,在 600 ℃

收稿日期:2010-03-08

基金项目:山东省基金(Y2008B09)

作者简介:房兆营(1987—),男,山东临沂人,在读硕士生。E-mail:fangguotiantian@163.com

下热解得到的半焦为原料时,型煤的 IRI 值显著提高并且可以达到耐水性的要求,同时 IRI 大的型煤具有较高的抗压强度,因此生物质的热解温度为主要影响因素,而且使用共炭化的半焦为原料的型煤强度比使用单独热解得到的半焦为原料的型煤高。

H. Cengizler^[3]等人使用土耳其的 Tuncbilek 和 Soma 煤经不同温度下热解后的半焦为原料,煤焦油沥青为粘结剂生产型焦,研究了原料不同热解温度对型焦质量的影响。在不同温度下热解 Soma 煤,将得到的半焦粉碎至 2 mm 粒径,加入 12.5% 的煤焦油沥青,充分混合后加热到 90 ℃,在 58.9 MPa 的压力下成型。对型煤进行预处理,然后通过转鼓试验研究型煤的强度。结果显示随着热解温度的上升型煤强度增大,当热解温度为 800 ℃时达到最大。

使用 Soma 硬质褐煤在 800 ℃热解得到的半焦生产的型煤的 M_{40} 、 M_{10} 值分别为 92.3%、7.75%。而且抗压强度达到 23.5 MPa。这个指标完全达到了传统焦炉生产的焦炭指标。使用 Tuncbilek 煤在 800 ℃热解得到的半焦为原料,在最佳条件下得到的型煤的 M_{40} 、 M_{10} 值以及抗压强度分别为 91%、8.1% 和 19.6 MPa。

M. J. Blesa 等人^[4]通过低阶煤(西班牙 Maria 煤)和生物质(锯末和橄榄核)以不同比例混合后,在 600 ℃下共炭化得到的半焦作原料,生产型煤。比较了 2 种生物质以及煤的含量对型煤质量的影响。结果发现使用锯末作原料制备的型煤的抗压强度比使用橄榄核高,这是由于锯末中含有很多的纤维素。

综上所述,低阶煤和生物质作为原料对其进行热解处理后,不仅能去除原料中的水分,硫分,挥发分,而且还可以提高型煤型焦的抗压强度。对扩大型煤型焦的原料来源有重大意义。

2 粘结剂性质的影响

在型煤制备过程中,粘结剂的种类、性质、添加量、添加方法对型焦的冷、热强度、固定碳等有极大的影响。

2.1 粘结剂的添加量对型焦质量的影响

粘结剂的添加量对型焦质量的影响较大,在一定的范围内增加粘结剂在型煤中的比例可以提高型焦的质量,但是添加量过高将对型焦热强度起负作用,因此有必要找到一个最佳添加量。Henry Plancher^[5]等人使用在 150 ℃下蒸馏后的煤焦油作粘结剂,粘结剂的添加量从 15% 到 23%。结果显示经过空气处理的型煤得到的型焦强度与粘结剂的

添加量成正比。

2.2 加入过氧化氢对型焦质量的影响

传统型煤型焦工艺一般采用煤焦油做粘结剂,煤焦油的性质极大地影响型焦的质量,为了提高型焦质量,需要对煤焦油进行改性。Henry Plancher^[5]等人研究了在煤焦油中添加过氧化氢对型焦质量的影响。在经过 150 ℃蒸馏过的煤焦油粘结剂中加入过氧化氢。研究结果显示,当煤焦油用量为 19% 时,在煤焦油中加入 1% 的过氧化氢,压制成型煤,将型煤在氮气气氛下进行预处理,炭化后得到的型焦强度为 18 MPa,而没有添加过氧化氢的型焦的强度为 14 MPa。由此可见,过氧化氢可以提高型焦的抗压强度。当过氧化氢的添加量为 5%,在其它条件不变的情况下得到的型焦的强度为 16 MPa,这是由于加入过氧化氢后,在型煤处理过程中产生水分,影响型焦强度。因此在工业生产中利用过氧化氢来控制型焦强度是比较困难的。

2.3 在粘结剂中加入磷酸对型焦质量的影响

由于加入过氧化氢不能满足型焦质量的要求。Henry Plancher^[5]等人研究了在煤焦油中加入磷酸对型焦质量的影响。在试验中,首先将磷酸的添加量固定为 2%,当煤焦油粘结剂的量分别为 15%、17% 和 19%。将磷酸和煤焦油(在 150 ℃下蒸馏得到)在 140 ℃的温度下反应 3 min。然后将粘结剂与半焦粉充分混合压制成型煤,型煤在空气气氛中进行处理,炭化后得到的型焦的强度分别为 24 MPa、29 MPa 和 32 MPa,要比没有添加磷酸的型焦的强度高约 17%。然后,煤焦油粘结剂的量固定为 17%,磷酸的添加量从 2% ~ 12%。实验结果显示当磷酸添加量为 2% 时,经过空气处理的系列,型焦的强度从未加磷酸的 23 MPa 增加到 30 MPa;而经过氮气处理后的型焦强度从未加磷酸的 14 MPa 增加到 22 MPa。在粘结剂中加入磷酸可以很好的改善型焦强度,同时 2% 的磷酸添加量就可以达到型焦强度的要求,没有必要加入更多的磷酸。

2.4 使用糖浆、腐殖酸做粘结剂

M. J. Blesa^[6]等人使用糖浆(糖浆根据甘蔗的成熟程度一般含有 62% 的有机物质)做粘结剂,探讨了糖浆的添加量对型煤质量的影响。糖浆添加量为 10% ~ 16%,与半焦充分混合后,在 125 MPa 的压力下成型。经过处理后,检测型煤的抗冲击指数(IRI),结果表明,以糖浆做粘结剂时,添加量为 16%,型煤机械强度最好。其中甘蔗糖浆废液做型煤粘结剂时,不管处理时间长短,型煤的 IRI 都能达到 1000。

M. J. Blesa^[4]等人使用锯末与煤在 600 ℃ 下共炭化得到的半焦作原料。使用腐殖酸做粘结剂(腐殖酸的含量为 15%)。将半焦粉与粘结剂混合后在 125 MPa 的压力制成型煤。将型煤在空气中进行处理。根据型煤的 IRI 值确定型煤质量。结果表明,加入 6% 的腐殖酸做粘结剂生产的型煤 IRI 值达到 1000。因此,使用腐殖酸做粘结剂时得到的型煤抗压强度可以达到规定要求。

3 预处理工艺的影响

由于添加焦油、沥青等粘结剂,当高温炭化时型煤会发生软化变形和粘连,使炭化不能顺利进行。特别是固定床炭化炉工艺,会造成炭化物料下行困难甚至结炉,需对型煤进行预处理,使型煤具有一定强度。

M. J. Blesa^[7]等人研究了型煤的处理温度对型煤强度的影响。试验中使用糖浆作为粘结剂,将低阶煤和橄榄核在 600 ℃ 下共炭化的半焦配上 14% 的糖浆在 125 MPa 压力下成型,然后对型煤进行处理。处理温度为 150 ℃ 和 200 ℃,升温速率为 2 ℃/min。同时将型煤在 200 ℃ 下分别处理 2 h 和 4 h,升温速率为 2 ℃/min,研究处理时间对型煤的影响。结果表明,经过 200 ℃ 处理 2 h 得到的型煤具有最好的机械强度和耐水性。在这个条件下型煤形成了大量羧基结构,这种结构有利于氢键的形成,使型煤更加稳定。

H. Cengizler 等人^[3]使用土耳其 Tuncbilek 煤在 800 ℃ 热解得到的半焦为原料,研究处理温度及时间对型煤质量的影响。结果显示,处理温度为 220 ℃ 时,型煤最佳处理时间为 90 min。确定了最佳处理时间后便可以研究处理温度对型煤质量的影响。结果表明,随着处理温度的升高,型煤的强度直线上升,在 285 ℃ 时得到最佳质量的型煤。此时型煤的 M_{40} , M_{10} 值以及抗压强度分别为 91%, 8.1% 和 19.6 MPa。

Henry Plancher^[5]等人使用在 150 ℃ 下蒸馏后的煤焦油作粘结剂。考察空气处理型煤和氮气处理型煤炭化后型焦的抗压强度。结果显示,型煤经过空气处理后的强度比经过氮气处理的高 7 MPa。

4 新型粘结剂的研究进展

Ayse Benk 等人^[8-9]研究了酚醛树脂作为型煤粘结剂的可行性。使用热固性酚醛树脂(resoles)和热塑性酚醛树脂(novalac)作为冶金型焦的粘结剂。通过调节甲醛和苯酚的比例(F/P),使用 50% 的

NaOH 溶液做催化剂,合成热固性酚醛树脂。并且调节 NaOH 溶液的添加量,研究其对型焦质量的影响。Ayse Benk 等人^[8]还在甲醛和苯酚中加入不同的酸性催化剂合成热塑性酚醛树脂。将半焦粉和粘结剂充分混合后,在 140 MPa 压力下成型,将型煤放入处理器中,通入空气(0.5 L/min),升温速率为 8 ℃/min,升到 200 ℃ 并保持 2 h。冷却至室温检测其强度。

型焦强度的检测采用以下方法。将圆柱形型焦放在液压机上施压,直至型焦破碎,当型焦破碎时压力突然下降,记下最大的压力。根据型焦的受压面积得到型焦受的力 W ,用以下公式计算出型焦的抗压强度:

$$P = \frac{2W}{\pi Dt}$$

其中 D 表示型焦的直径, t 表示型焦的高度, P 为型焦的抗压强度^[10-12]。计算出每一个型焦的抗压强度再计算其算术平均数。

经上述方法检测型焦抗压强度后, Ayse Benk 等人^[8]发现,只有用 2 种树脂的混合物作粘结剂才能得到最高抗压强度的型焦。最佳的是由 $F/P = 0.5$ 的 HCl 催化的热塑性酚醛树脂和 $N/P = 0.3$ (NaOH 与苯酚的摩尔比), $F/P = 2.0$ 的热固性酚醛树脂混合物,并且混合树脂的 F/P 值为 1.25。使用这种粘结剂时,即使型煤在 470 ℃ 和 570 ℃ 下强度也不会下降,强度分别是 67 MPa 和 72 MPa。因此这种型煤可以作为高炉用冶金焦。Ayse Benk 等人^[8]还研究了粘结剂不同添加量对型焦质量的影响,发现酚醛树脂粘结剂的最佳添加量为 12.5%。

Ayse Benk 等人^[9]还对不同热固性酚醛树脂催化剂进行探讨。热固性酚醛树脂催化剂有碱土金属氢氧化物,碱土金属氧化物以及他们的碳酸盐和胺等。研究不同催化剂得到的树脂对型焦质量的影响。通过碳酸钡,碳酸钙,氢氧化钡和氢氧化钙等催化剂的研究,表明使用碱性金属的碳酸盐以及碱性金属作催化剂时可以提高酚醛树脂特性,提高型焦抗压强度,而且型焦抗压强度比使用碱性金属的氢氧化物和氧化物高。

Ayse Benk 等人^[12]还发现,使用三乙醇胺作催化剂生产的型焦强度最大为 53.43 MPa,但是型煤燃烧速度为使用 NaOH 作催化剂的 4 倍,因此不适合用于高炉炼铁。使用尿素作催化剂时,型煤的抗压强度较低,而且当型煤在 470 ℃ 下干馏后,基本没有抗压强度,因此尿素不适合作为酚醛树脂粘结剂的催化剂。

5 结 论

综上所述,型焦生产影响因素很多,但粘结剂

的性能是决定因素之一,通常使用的焦油、沥青类粘结剂,由于其价廉易得,炭化后能形成强度较大的碳骨架,因此使用较多。但因焦油、沥青来源不同,性质也截然不同,通过对焦油或沥青的改性,满足型焦生产的需要,是值得进一步研究的课题,特别是应对改性机理上。为了避免型煤炭化时软化变形和粘连,型煤预处理是非常重要的过程,处理工艺及如何实现工业上预处理和炭化一体化是值得研究的课题。新型粘结剂的研究要不断进行,酚醛树脂作为一种热固性树脂,固化后残炭多,强度大,而且只经低温预处理即可达到高炉用焦的要求,值得国内借鉴,今后的研究要立足如何降低酚醛树脂的成本。文献中成型压力明显高于国内报道,成型压力直接影响型煤型焦强度,工业高压成型设备仍应不断开发。

参考文献:

- [1] M. J. Blesa, V. Fierro, J. L. Miranda. Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 74(1): 1 - 17.
- [2] S. R. Richards. Physical testing of fuel briquettes [J]. Fuel Processing Technology, 1990, 25(2): 89 - 100.
- [3] H. Cengizler, M. Kemal. Formcoke production from char fines of hard brown coals by air curing [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2006, 115(3): 132 - 138.
- [4] M. J. Blesa, J. L. Miranda, R. Moliner. Low - temperature co - pyrolysis of a low - rank coal and biomass to prepare smokeless fuel briquettes [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, 70(2): 665 - 677.
- [5] Henry Plancher, Pradeep K. Agarwal, Richard Severns [J]. Improving form coke briquette strength. Fuel Processing Technology, 2002, 79(2): 83 - 92.
- [6] M. J. Blesa, J. L. Miranda, M. T. Izquierdo. Curing time effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes [J]. Fuel Processing Technology 2003, 80(2): 155 - 167.
- [7] M. J. Blesa, J. L. Miranda, M. T. Izquierdo. Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with molasses. [J] Fuel, 2003, 82(8): 943 - 947.
- [8] Ayse Benk, Muzaffer Talu, Abdullah Coban. Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze: Part I [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(1): 28 - 37.
- [9] Ayse Benk, Muzaffer Talu, Abdullah Coban. Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze: Part II the effect of the type of the basic catalyst used in the resin production on the tensile strength of the formed coke briquettes [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(1): 38 - 46.
- [10] Ayse Benk, Muzaffer Talu, Abdullah Coban. Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze: Part III the effect of the type of acidic hardeners on the quality of the formed coke and the possibility to avoid the curing stage to produce metallurgical briquettes with enough strength [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(7 - 8): 971 - 979.
- [11] J. W. Patrick, A. E. Stacey, H. C. Wilkinson, The strength of industrial cokes: Part 2 [J]. Tensile strength of foundry cokes. Fuel, 1972, 51(3): 174 - 179.
- [12] H. Sato, J. W. Patrick, A. Walker, Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke [J]. Fuel, 1998, 77(11): 1203 - 1208.

The research development of the briquette and the formcoke production

FANG Zhao-ying, GONG Zhi-jian, CAI Tao, FENG Li-jun

(College of Chemical and Environmental Engineering, SUST, Qingdao 266510, China)

Abstract: According to the domestic briquette and the formcoke production, the emphasis should be placed on the modification mechanism of the tar binder and the pitch binder. The pretreatment of the briquettes is an important procedure which can avoid the softening and conglutination during the process of the carbonization of the briquettes. The pretreatment technology and how to achieve the integration of the pretreatment and carbonization in industry is an issue worth of research. Using phenolic resin as the binder can get much carbon residue after curing and has high strength, only curing at low-temperature will be sufficient for the briquettes to be used as substitute for metallurgical coke in the blast furnace. The further research is how to reduce the production cost of the phenolic resin.

Key words: briquette; formcoke; binder; phenolic resin