

活化污泥基黏结剂制备型煤型焦试验研究

李健^{1,2}, 闫龙^{1,2}, 亢玉红^{1,2}, 王爱民^{1,2}, 项圆¹, 王超¹

(1. 榆林学院 化学与化工学院, 陕西 榆林 719000; 2. 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室, 陕西 榆林 719000)

摘要:为实现粉煤的综合利用,以城市污泥为黏结剂的基础组分,采用化学方法活化,利用粉煤成型技术制备型煤,对工艺条件进行研究,考查了成型压力、污泥含量、干燥时间对型煤冷压强度和湿压强度的影响,确定了最佳工艺条件。结果表明,污泥含量为12%、成型压力12 MPa、干燥时间8 h时,制得型煤的冷压强度为1 522.5 N,落下强度为97.7%,型煤600 ℃干馏2 h制得型焦的强度、灰分、挥发分、发热量等主要指标均达到《陕西省地方洁净型煤技术标准》。利用活化污泥可制备出适用于工业生产的洁净型煤。

关键词:污泥;黏结剂;粉煤成型;型煤

中图分类号:TQ43

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)01-0024-04

Experimental study of briquette and formed coke preparation using activating sludge as binder

LI Jian^{1,2}, YAN Long^{1,2}, KANG Yuhong^{1,2}, WANG Aimin^{1,2}, XIANG Yuan¹, WANG Chao¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Low Metamorphic Coal Clean Utilization, Yulin 719000, China)

Abstract: In order to achieve comprehensive utilization of pulverized coal, municipal sludge was chosen as a base component of binder, and chemical activation was used. The influence of forming pressure, sludge content and drying time on cold press strength and wet compressing strength was studied. The optimum process conditions were determined. The results showed that the cold press strength, dropping strength of briquette was 1 522.5 N, 97.7% respectively, when the sludge content was 12%, forming pressure was 12 MPa, drying time was 8 h. Under the optimal condition, briquette was calcinated in 600 ℃, then properties of formed coke was tested which met the requirements of *The Standard of Shaanxi Local Clean Briquette Technology*, such as ash, strength content, volatile, calorific value. The clean briquette bonded by modified activated sludge was suitable for industrial production.

Key words: sludge; binder; fine-coal briquetting; briquette

0 引言

近年来,由于资源的匮乏以及人类环保节能意识的逐步提高,回收利用粉煤得到广泛重视,相关研究部门也增加了对粉煤综合利用研究的投入^[1-3],开发出多种成型工艺,其中,黏结剂冷压成型工艺因具有工艺简单、可操作性强等优点,是目

前广泛采用的工艺技术。许伟等^[4]综述了国内外型煤技术研究现状,提出了粉煤成型利用的必要性。乔星星等^[5]分析了粉煤成型过程,说明成型过程是范德华力、氢键、共价键、“桥键”和机械啮合力共同作用的结果。苗文华等^[6]分析了目前型煤技术应用过程中存在的问题,预测了型煤技术的发展前景。刘皓等^[7]选用有机黏结剂复配技术

收稿日期:2016-08-28;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.005

基金项目:陕西省科技厅科研资助项目(2016KTZDCGY08-04-01, 2016SF-451);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS123);陕西省低变质煤洁净利用重点实验室开放基金资助项目(2014SKL-DBM018)

作者简介:李健(1980—),男,陕西神木人,讲师,硕士,从事煤化工、化工废水处理研究。E-mail:lijian5220@163.com。通讯作者:闫龙,副教授,从事煤化工工艺研究工作。E-mail:lylanlong@126.com

引用格式:李健,闫龙,亢玉红,等.活化污泥基黏结剂制备型煤型焦试验研究[J].洁净煤技术,2017,23(1):24-27,41.

LI Jian, YAN Long, KANG Yuhong, et al. Experimental study of briquette and formed coke preparation using activating sludge as binder[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 24-27, 41.

研究了不同黏结剂对型煤、兰炭的落下强度和抗碎强度的影响。陈升等^[8]研究了配煤比例、温度、粒度、堆密度等对粉煤冷压成型结焦工艺中焦炭强度的影响。黏结剂是冷压成型技术的核心部分,对型煤质量、生产成本起着至关重要的作用,因此,价格低廉、冷热强度高、耐水性能好的高效黏结剂的研发也成为热点^[9-10]。污泥作为一种废弃固体颗粒,不仅富含有机质,还含有有机黏结性物质,这为其作为黏结剂制备型煤提供了条件^[11-12]。笔者将化学活化后的污泥与一定粒度粉煤、水混合,经冷压成型制备型煤,考察了不同工艺条件对型煤性能的影响,并对黏结成型机理进行分析,结果表明活化污泥可作为新型的粉煤黏结剂,该研究不仅为污泥的化害为利、变废为宝找到一条途径,也为粉煤的综合利用提供了新的思路。

1 试 验

1.1 试验原料

试验所用污泥取自榆林高新区榆横污水处理公司,经测定含水率为 89.51%,干燥后有机质(干基)含量为 56.35%,灰分为 19.45%,pH 值为 6.6。粉煤取自榆林杭来湾煤矿,粉煤性质分析见表 1。

表 1 粉煤性质分析

Table 1 Properties of pulverized coal

粒度/mm	$M_t/\%$	$M_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$w(S_{t,ad})/\%$
0~2	11.40	2.74	5.81	38.93	52.52	0.20

1.2 型煤型焦的制备

将活化剂 5 mol/L 磷酸溶液与污泥混合,搅拌充分后制备成湿基活化污泥浆体,在 105 ℃ 下干燥并研磨至 1 mm 以下,即制得干基活化污泥。所得活化污泥再与粉煤、水按一定比例混合均匀后,在不同压力下压片(每块质量约 20 g、直径 30 mm、高 18 mm),测试湿压强度,干燥一定时间,测试冷压强度。测量最优条件下型煤的性能,型煤 600 ℃ 下干馏 2 h,测试型焦的性能。

1.3 测试分析

使用济南中创工业测试系统公司 ZCDS-5000A 全自动型煤压力试验机测定冷压强度和湿压强度。

将压好的型煤从 1.5 m 高度处自由落落到规定厚度的钢板上,然后将落下的型煤中破碎的和未破

碎的粒度均大于 13 mm 的煤块再次落下同样的高度,总共落下 3 次,将破碎后的煤块筛分,粒度大于 13 mm 的煤块占原型煤样品的质量分数,表示该型煤的落下强度。

使用 XDLR-8 微型全自动量热仪根据 GB/T 213—2008《煤的发热量测定方法》测定发热量,在氧弹内,过剩氧含量的情况下,燃烧单位质量试样产生的热量作为弹筒发热量,以该热量表示煤样发热量。利用鹤壁 GYFX-612 型工业分析仪测试样品的水分、灰分、挥发分;利用荷兰 Philips-FEI 公司 Quanta 200 环境扫描电镜测试污泥活化前后形貌。鉴于现有生产过程中最小的低温干馏试验方炉为 1 万 t/a,无法在实验室进行试验,因此利用马弗炉将型煤埋覆在沙中隔绝空气模拟中低温干馏方炉试验条件进行中低温干馏试验。

2 结果与讨论

2.1 污泥活化前后扫描电镜分析

污泥活化前后扫描电镜分析如图 1 所示。由图 1 可知,污泥在活化前后发生了明显变化,未活化的污泥颗粒并没有很均匀地黏结在一起,而活化后污泥颗粒内部结构被破坏,这是因为磷酸与污泥中金属氧化物反应生成磷酸盐,而且磷酸盐金属化合物在高温下通过固化反应形成了以共价键和离子键共同作用的骨架结构,这种结构可显著增加粒子间的内聚力。当活化污泥、粉煤、水充分混合后,有利于粉煤和污泥颗粒的黏结成型。

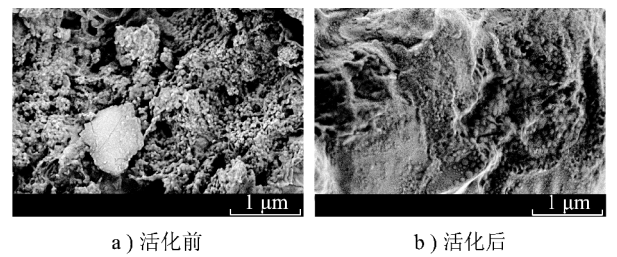


图 1 污泥活化前后扫描电镜分析

Fig. 1 SEM figures of sludge before and after activation

2.2 活化污泥制备型煤的单因素试验

2.2.1 成型压力对型煤强度的影响

在活化污泥含量 10%、干燥时间 24 h 的条件下,改变成型压力(6、8、10、12、14 MPa)对粉煤成型,研究成型压力对型煤强度的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着成型压力的升高,型煤的抗压

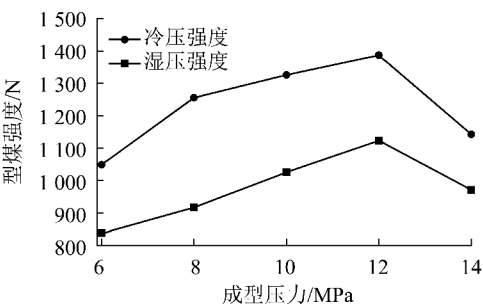


图 2 成型压力对型煤强度的影响

Fig. 2 Effect of forming pressure on briquette strength

强度先增加后减小,这是由于成型压力较低时,粉煤粒子之间的嵌合力较小,型煤的抗压强度也较小;随着成型压力增大,超过某一值时,粉煤在较大承受力情况下将发生二次破碎,产生新的表面,原有的黏结剂不能将其充分浸润,此外型块脱模反弹,导致其强度下降^[13]。因此确定适宜的成型压力为 12 MPa。

2.2.2 污泥含量对型煤强度的影响

在成型压力 12 MPa、干燥时间 24 h 的条件下,改变污泥含量(6%、8%、10%、12%、14%)对粉煤成型,研究污泥含量对型煤强度的影响,结果如图 3 所示。

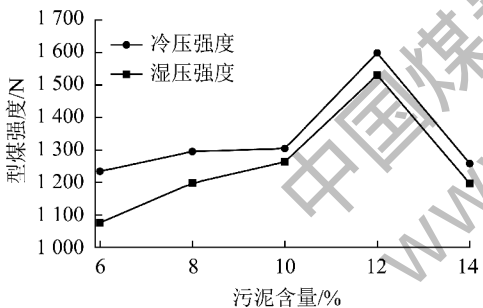


图 3 污泥含量对型煤强度的影响

Fig. 3 Effect of sludge content on briquette strength

由图 3 可知,污泥含量为 6%~12% 时,型煤强度随着污泥含量的增加逐渐升高,污泥含量为 12% 时,强度达到最大,之后反而降低。这主要是由于煤和活化污泥均含有有机物,两者具有强的亲和力,且黏结剂可以很好地浸润煤料,甚至会存在于煤内部组织中。随着活化污泥含量的增大,浸润能力的增加起到更好的黏结性能,使型煤强度增大,继续增加活化污泥含量,污泥对煤粉的黏结性能处于饱满状态,且型煤中的水分增大,强度逐渐降低^[14]。因此确定适宜的污泥含量为 12%。

2.2.3 干燥时间对型煤强度的影响

在污泥含量 12%、成型压力 12 MPa 的条件下,

改变干燥时间(6、8、10、12、14 h)对粉煤进行成型,研究干燥时间对型煤冷压强度的影响,结果如图 4 所示。

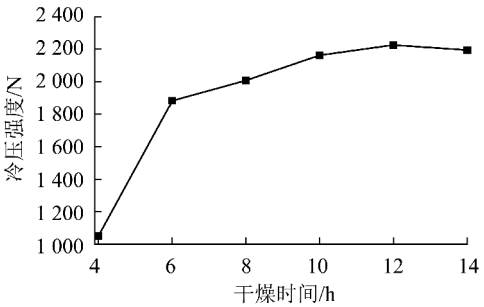


图 4 干燥时间对型煤强度的影响

Fig. 4 Effect of drying time on briquette strength

由图 4 可知,干燥时间为 12 h 时,型煤冷压强度达到最大,此后趋于稳定。这表明干燥过程中不仅脱除煤中内在水分,还会脱除部分化合水。成型水分是影响型煤质量指标的要素,在成型过程中,物料含有适当水分,可起到润滑湿润的作用,使黏结剂性能更好发挥,有利于煤粒的严密堆积和黏结剂的充分扩散。刚开始干燥时,煤粉颗粒间自由水较多,活化污泥中水分也较多,黏结剂对煤料的亲和力处于饱满状态,且黏结剂未达到最好黏结性能,呈缓慢上升趋势;随着水分的蒸发,两者能够充分黏结,型煤强度急剧上升;到达一定时间后,煤样和污泥中水分流失太多,型煤水分蒸发,污泥中水分也部分流失,黏结剂和煤料开始结块甚至破裂,型煤冷压强度逐渐平缓甚至降低。因此确定适宜的干燥时间为 12 h。

2.3 活化污泥制备型煤的正交试验

考察成型压力、污泥含量、干燥时间 3 个因素,设计三因素三水平的正交试验表 $L_9(3^3)$,试验以型煤冷压强度为试验指标。正交试验因素水平见表 2,正交试验方案及试验结果见表 3。

表 2 正交试验的因素水平

Table 2 Factor level table of orthogonal experiment			
水平	成型压力 A/MPa	干燥时间 B/h	污泥含量 C/%
1	10	8	8
2	12	10	10
3	14	12	12

由表 3 可知,极差大小关系为: $R_3 > R_1 > R_2$,因此各因素水平的改变对试验结果影响的主次顺序为:污泥含量>成型压力>干燥时间。最优方案为

$A_2B_1C_3$,即成型压力为 12 MPa,干燥时间为 8 h,污泥含量为 12%,此时制备型煤的冷压强度为 1 522.5 N,落下强度为 97.7%。

表 3 正交试验方案及试验结果分析

Table 3 Plan and test results analysis of orthogonal experiment				
试验 编号	成型压力 A/MPa	干燥时间 B/h	污泥含 量 C/%	冷压强 度/N
1	10	8	8	1 248.5
2	10	10	10	1 311.2
3	10	12	12	1 356.7
4	12	8	12	1 522.5
5	12	10	8	1 278.6
6	12	12	10	1 345.3
7	14	12	8	1 233.9
8	14	8	10	1 245.6
9	14	10	12	1 362.7
K_1/N	1 305.5	1 338.0	1 253.7	$R_3>R_1>R_2$
K_2/N	1 382.1	1 317.5	1 300.7	
K_3/N	1 280.7	1 312.0	1 414.0	
R	101.4	26	160.3	最优: $A_2B_1C_3$

注: $K_1 \sim K_3$ 分别为各因素各水平下指标的平均值, R 为极差。

2.4 最佳制备条件下型焦的质量指标

污泥含量 12%、成型压力 12 MPa、干燥时间 8 h 的条件下制备型煤,利用马弗炉 600 ℃干馏 2 h 后测试型焦的性能,具体见表 4。由表 4 可知,型焦强度、灰分、挥发分、发热量等指标均达到《陕西省地方洁净型煤技术标准》。

表 4 型焦质量指标

Table 4 Quality indicators of formed coke						
$M_{ad}/$ %	$A_{ad}/$ %	$V_{ad}/$ %	$w(S_{t,ad})/$ %	$Q_{net,ar}/$ (MJ·kg ⁻¹)	冷压强度/ (N·个 ⁻¹)	落下强 度/%
5.32	15.83	9.24	0.24	28.98	985	95.3

3 结 论

1)以磷酸为活化剂,在一定条件下制得的活化污泥具有较高的黏结性,可促使粉煤粒子之间较好地黏结。

2)单因素试验法得到型煤的适宜制备条件为成型压力 12 MPa、干燥时间 12 h、污泥含量 12%。

3)正交试验确定最佳制备条件为成型压力 12 MPa、干燥时间 8 h、污泥含量 12%,此时测得型煤的冷压强度为 1 522.5 N,落下强度为 97.7%;对最佳工艺条件下制得的型煤在 600 ℃下干馏 2 h,型焦的性能指标经检测达到《陕西省地方洁净型煤技术标准》。

参考文献(References):

[1] 周 琦.低阶煤提质技术现状及完善途径[J]. 洁净煤技术, 2016,22(2):23-30.
Zhou Qi. Status and improvement approach of low rank coal upgrading technologies[J]. Clean Coal Technology, 2016,22(2):23-30.

[2] 李 鑫,张生军,徐 婕,等.粉煤热解产物焦粉的综合利用[J]. 洁净煤技术,2013,19(5):74-76.
Li Xin,Zhang Shengjun,Xu Jie,et al. Comprehensive utilization of pulverized coal pyrolysis product-coke powder[J]. Clean Coal Technology,2013,19(5):74-76.

[3] 王 斌,田亚鹏.劣质粉煤利用途经及气化工艺[J]. 广州化工,2009,37(6):197-199.
Wang Bin, Tian Yapeng. The utility method and gasification process of low quality fine coal[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009,37(6):197-199.

[4] 许 伟,王鹏山,石 鑫.粉煤成型技术研究进展[J]. 山东化工,2016,45(4):29-33.
Xu Wei, Wang Pengshan, Shi Xin. The research on briquetting technology of fine coal[J]. Shandong Chemical Industry,2016,45(4):29-33.

[5] 乔星星,张永发,王 琪,等.粉煤成型黏结力及其作用机理研究进展[J]. 煤炭技术,2015,34(9):295-297.
Qiao Xingxing,Zhang Yongfa,Wang Qi,et al. Research progress of bonding force and mechanism of adhesion bonding for powdered coal briquetton[J]. Coal Technology,2015,34(9):295-297.

[6] 苗文华,张旭辉,林 红.粉煤成型技术发展现状[J]. 煤炭加工与综合利用,2014(6):21-23.

[7] 刘 皓,耿树博,邓保炜.干馏用低变质粉煤成型技术研究[J]. 煤炭加工与综合利用,2016(2):45-47.

[8] 陈 升,胡 翠,陈 雯,等.粉煤冷压成型结焦工艺强度的影响分析[J]. 洁净煤技术,2015,21(6):11-14.
Chen Sheng,Hu Cui,Chen Wen,et al. Influencing factors of coke strength by cold briquetting coke technology of pulverized coal[J]. Clean Coal Technology,2015,21(6):11-14.

[9] 吴 冉.粉煤冷压成型粘结剂的研究进展[J]. 云南化工,2014,41(2):35-37.
Wu Ran. Research progress of cold-press briquette binder of pulverized coal[J]. Yunnan Chemical Technology,2014,41(2):35-37.

- 技术,2015,43(1):129-133.
- Duan Qingbing. Application status and development prospect of coal water mixture technology in china[J]. Coal Science and Technology,2015,43(1):129-133.
- [4] 李玲莉. 高内水煤种的水煤浆制浆技术概述[J]. 煤质技术,2010(6):50-53.
- Li Lingli. The summary of pulping technology of coal-water slurry with high internal moisture[J]. Coal Quality Technology,2010(6):50-53.
- [5] 刘卫兵,康善娇,杨明顺,等. 褐煤制备高浓度水煤浆技术现状分析及发展趋势[J]. 化肥设计,2016,54(3):1-4.
- Liu Weibing, Kang Shanjiao, Yang Mingshun, et al. Development status and trend of preparation technologies of high concentration coal slurry from lignite[J]. Chemical Fertilizer Design,2016,54(3):1-4.
- [6] Mapstone J O. Effect of hydrothermal pretreatment on coal structure and the mild gasification process[J]. Energy & Fuels,1991,5(5):695-700.
- [7] Favas G, Jackson W R. Hydrothermal dewatering of lower rank coals. 2: effects of coal characteristics for a range of Australian and international coals[J]. Fuel,2003,82(1):59-69.
- [8] 常鸿雁,徐文娟,张德祥,等. 加压水蒸气下年轻煤脱氧改质的研究[J]. 煤炭转化,2005,28(1):25-29.
- Chang Hongyan, Xu Wenjuan, Zhang Dexiang, et al. Study on the deoxy - modification of low rank coals under pressurized vapour conditions[J]. Coal Conversion,2005,28(1):25-29.
- [9] 水恒福,王知彩,汪高强,等. 煤的水热处理对其缔合结构的影响[J]. 燃料化学学报,2006,34(5):519-523.
- Shui Hengfu, Wang Zhicai, Wang Gaoqiang, et al. Effect of hydrothermal treatment of coal on its associative structure[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2006,34(5):519-523.
- [10] 赵卫东. 低阶煤水热改性制浆的微观机理及燃烧特性研究[D]. 杭州:浙江大学,2009.
- [11] 刘红缨,郜翔,张明阳,等. 水热法改性褐煤及含氧官能团与水相互作用的研究[J]. 燃料化学学报,2014,42(3):284-289.
- Liu Hongying, Gao Xiang, Zhang Mingyang, et al. Study on lignite modified by hydrothermal and the interaction between the oxygen containing functional groups and water[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2014,42(3):284-289.
- [12] 刘鹏,周扬,鲁锡兰,等. 先锋褐煤在水热处理过程中的结构演绎[J]. 燃料化学学报,2016,44(2):129-137.
- Liu Peng, Zhou Yang, Lu Xilan, et al. Structural evolution of Xianfeng lignite during hydrothermal treatment[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2016,44(2):129-137.
- [13] Zhang Yixin, Wu Jianjun, Wang Yong, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the physico-chemical structure and surface properties of Shengli lignite[J]. Fuel,2015,164:128-133.
- [14] Nikolaos Nikolopoulos, Ioannis Violidakis, Emmanouil Karampinis, et al. Report on comparison among current industrial scale lignite drying technologies: a critical review of current technologies[J]. Fuel,2015,155:86-114.
- [15] Anderson C M, Musich M A, Young B C. Wiang Haeng coal-water fuel preparation and gasification, Thailand-task 39[R]. North dakota:Energy and Environmental Research Center University of North Dakota,1996.
- [16] Hashimoto N. CWM:its past,present and future[J]. Coal Preparation,2007,21(1):3-22.
- [17] 李春启,梅长松,康善娇,等. 一种提高粗水煤浆浓度的方法:CN104164261A[P]:2016-01-27.

(上接第27页)

- [10] 谷红伟. “神华优混”煤粉的成型特性研究[J]. 煤炭工程,2015,47(11):117-119.
- Gu Hongwei. Study on briquetting characteristic of "Shenhua premium mixed coal"[J]. Coal Engineering,2015,47(11):117-119.
- [11] 唐黎华,朱子彬,赵庆祥,等. 活性污泥作为气化用型煤粘结剂的研究 I:污泥添加量和型煤成型[J]. 环境科学学报,1999,19(1):87-90.
- Tang Lihua, Zhu Zibin, Zhao Qingxiang, et al. Active sludge as coherent agent for briquette of gasification in ammonia synthesis I: effect of sewage sludge additive level and modeling condition on quality of briquette[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,1999,19(1):87-90.
- [12] 唐黎华,朱子彬,赵庆祥,等. 活性污泥作为气化用型煤粘结剂的研究 II:污泥型煤的气化特性与二次污染的考察[J]. 环境科学学报,1999,19(1):91-95.
- Tang Lihua, Zhu Zibin, Zhao Qingxiang, et al. Active sludge as coherent agent for briquette of gasification in ammonia synthesis II: effect of second pollution and property of gasification of sewage sludge briquette[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,1999,19(1):91-95.
- [13] 林雄超,郭丰华,庞亚恒,等. 无烟煤复配煤液化残渣制备型煤研究[J]. 煤炭技术,2015,34(2):272-274.
- Lin Xiongchao, Guo Fenghua, Pang Yaheng, et al. Preparation of anthracite-based briquettes using coal liquefaction residue as binder[J]. Coal Technology,2015,34(2):272-274.
- [14] 任志荣. 含油污泥的资源化利用研究[D]. 西安:西安科技大学,2014.