

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.007

张云,付东升,郑化安等.型煤黏结剂的研究进展[J].洁净煤技术 2014 20(1):24-28.

型煤黏结剂的研究进展

张云,付东升,郑化安,杨阳,王文婧

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司,陕西西安 710065)

摘要: 根据黏结剂的结合机理和化学性质分别介绍了型煤黏结剂的两种分类方法。阐述了几种主要黏结剂的研究现状,重点分析了有机黏结剂、无机黏结剂、有机-无机复合型黏结剂的研究和应用情况。有机黏结剂的黏结性能和耐水性均较好,但热稳定性差,且价格昂贵,在一定程度上限制了其进一步的发展和應用。无机黏结剂来源广泛,价格便宜,具有一定的热强度,有的还有固硫作用,在中国的化肥用型煤和民用型煤生产中占很大比例;无机黏结剂生产的型煤热稳定性好,但可燃性差,增加了型煤灰分,降低了型煤发热量,无法满足用户对热值的需求。有机-无机复合黏结剂结合了有机黏结剂和无机黏结剂的优点,使黏结剂的多效性得到充分发挥,制备的型煤具有较高的机械强度和热稳定性,成为近年来研究开发的重点。

关键词: 型煤;黏结剂;有机;无机;复合

中图分类号: TD849; TQ536

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2014)01-0024-05

Research progress of briquette binder

ZHANG Yun, FU Dongsheng, ZHENG Huaan, YANG Yang, WANG Wenjing

(Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: According to the bonding mechanism and chemical properties of binder, introduce two classification methods of briquette binder and the research situation of some major binders. Investigate the research and application status of organic, inorganic, compound briquette binder. The caking property and water resistance of organic briquette binder is great, while its poor thermal stability and high price restrict its development and application. The raw material sources of inorganic briquette binder are wide, it takes a big part of chemical fertilizer industry and civilian briquette production due to low price, good thermal intensity and sulfur capture characteristics. The briquette bonded by inorganic binder has remarkable thermal stability, but its poor combustibility limits the calorific value. The compound briquette binder, which combines the advantages of organic and inorganic binder, can make full use of its multiple effects and prepare high-quality briquette with great mechanical strength and thermal stability.

Key words: briquette; briquette binder; organic; inorganic; compound

收稿日期: 2013-10-21 责任编辑: 白娅娜

基金项目: 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司科技研发项目

作者简介: 张云(1977-),女,辽宁沈阳人,研究员,工程师,从事新材料技术研究开发工作。E-mail: zhangyun4032@163.com

0 引言

在中国当前能源结构中,煤炭占75%,其中块煤需求比重较大。随着采煤技术的迅速发展,块煤率由原来的52%~60%降至20%~38%,粉煤含量明显增加。因此,提高粉煤利用率,减少环境污染是当前煤炭利用的关键。粉煤或低品位煤制成的型煤可提高热效率,降低污染,节省煤炭用量约30%。型煤燃烧时,煤中大部分有机硫、黄铁矿硫会转变成稳定的硫酸盐,很少以气体形式逸出;工业锅炉及窑炉等使用型煤后减少烟尘排放量65%,环保效果明显^[1]。因此,发展型煤对中国能源利用具有十分重要的意义。

粉煤成型是在6 mm以下的煤粉中加入黏结剂或快速加热到胶质状态,通过机械外部加压成具有特定物理化学机能和一定外形尺寸产物的工艺流程。根据成型原料性质的不同,型煤工艺一般分为冷压成型、热压成型及球团成型,其中冷压成型是粉煤成型技术的重要方式。有黏结剂的成型工艺又是冷压成型主要成型方式^[2]。型煤技术按成型压力分为低压、中压和高压成型3种,而有黏结剂成型技术是冷压和中低压成型工艺的关键技术之一。型煤质量主要取决于黏结剂质量,且黏结剂成本占整个型煤成本的主要部分。型煤黏结剂需要具备一定的机械强度和防潮耐水性能,灰分要低,处理工艺简单易行,无二次污染。鉴于目前型煤生产技术以有黏结剂的冷压成型为主,因此黏结剂的选择尤为重要。各国投入很大资金和科研力量积极进行型煤黏结剂的应用研究。中国在型煤黏结剂方面也开展了大量试验和生产研究,并取得了诸多研究成果,有效推动了中国型煤行业的快速发展。

1 型煤黏结剂分类

1.1 按结合机理分类

按结合机理,型煤黏结剂可分为五类:

1) 水化结合。常温下黏结剂表面颗粒与水发生水化、水解作用,水溶液变成凝胶体,生成的水化产物使煤粉颗粒间产生结合作用。如水泥的水化过程会对型煤强度等各种物理力学性能产生影响。

2) 化学结合。结合剂在常温或加热的条件下与促凝剂发生化学反应,使二者产生结合作用。氟硅酸钠的水溶液因含有HF而呈酸性,将氟硅酸钠

加入水玻璃中,可中和其中的NaOH并析出SiO₂凝胶。析出的SiO₂凝胶经脱水后形成Si—O—Si网状交联结构,具有较强的结合作用。

3) 缩聚结合。在黏结剂中加入催化剂或交联剂,使其结合成具有相互交联网络结构的聚合物,具备一定强度。如甲醛与过量的苯酚在酸性条件下反应生成强度较高的酚醛树脂。

4) 黏附结合。借助吸附、扩散和静电其中一种或几种作用相互叠加而使粉煤颗粒间产生结合。具有黏附作用的黏结剂多为有机黏结剂,包括暂时性和永久性两种,此外也包含一些具有永久黏附作用的无机黏结剂。

5) 凝聚结合。有机高分子凝聚剂的加入使微粉颗粒间通过反离子产生电中和作用而快速凝聚。液态凝聚剂(主要为有机高分子物质,可分为阳离子、阴离子和非离子3种类型)可增加黏结剂与煤粉颗粒的接触面积,产生良好的结合条件,但要求黏结剂可快速固化,以保证型煤产品的强度。

1.2 按化学性质分类

黏结剂按化学性质大致分为有机、无机和复合黏结剂3种类型。

1) 有机黏结剂主要包括从天然有机物质中分离出来的如淀粉、海藻酸钠、焦油和沥青等天然黏结剂,还包括通过化学反应得到的如酚醛树脂、环氧树脂以及聚苯乙烯等合成黏结剂。有机黏结剂可分为亲水和疏水两种类型,前者主要包括淀粉和生物质等黏结剂,后者主要包括煤焦油和石油沥青、高分子聚合物等类型黏结剂。有机黏结剂的黏结性能和耐水性均较好,固化后可产生一定发热量,但热稳定性差。有机黏结剂生产型煤的热态强度和热稳定性较差,且价格昂贵,限制了其进一步发展应用。

2) 无机黏结剂主要包括硅酸盐、铝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氯化物及硅铝溶胶类,如石灰、高岭土、水泥、膨润土、陶土及水玻璃等。无机黏结剂具有原材料来源广泛,成本低廉,生产的型煤机械强度高优点。由于无机黏结剂不易分解,生产的型煤热稳定性好。无机黏结剂的不足是可燃性差,增加了型煤灰分,降低了型煤发热量,无法满足用户对热值的需求,且耐水性差。

3) 复合型黏结剂由有机、无机等黏结剂复合而成,主要包括有机物与有机物复合黏结剂、有机物与无机物复合黏结剂、无机物与无机物复合黏结

剂。复合黏结剂通常能综合有机黏结剂和无机黏结剂的优点,使型煤具有较高的机械强度和热稳定性,是近年来研究开发的主流。

此外,也有研究采用纸浆、酿酒、制革及制糖企业产生的废液等工业废料作为型煤黏结剂。这些有机废料作为黏结剂,不仅可以做到废物利用,降低黏结剂成本,还在很大程度上减少废料对周边环境造成的污染,实现低碳绿色化学,达到环境可持续发展的战略目标。

2 黏结剂的研究现状

黏结剂的制备和应用是型煤成型技术的关键,也是决定型煤发展的主要因素,因此加强型煤黏结剂的研究迫在眉睫。但是目前市场上很难找到一种同时满足热稳定性好、成型性好、耐水性好、灰分低且成本低的型煤黏结剂。为得到高质量型煤,广大学者已开发多种型煤黏结剂。

2.1 有机黏结剂

2.1.1 煤焦油、沥青型黏结剂

用煤焦油作型煤黏结剂,可变废为宝,净化环境。李纯青等^[3]发明了一种用废弃物煤焦油渣作黏结剂的型煤制备方法。这种型煤成本低,热值高,燃烧性好,烟尘排放量低,耐水浸,露天存放不变形不粉碎。煤焦油沥青是欧洲使用最早的型煤黏结剂。早在1832年,德国的E Marsais申请了用煤焦油沥青作为型煤黏结剂的专利,带来技术上的突破。直到1976年,煤焦油沥青一直是最主要的型煤黏结剂。李元宗等^[4]研究了一种用乳化沥青作黏结剂,以无烟粉煤制取型煤的新工艺。沥青乳化液在压力状态下渗出的水分有利于形成致密煤型,制得的型煤灰分稳定,热稳定性好,不易受潮软化。在有机黏结剂中,煤焦油沥青和石油沥青曾是型煤黏结剂中应用时间最长,使用最广泛的黏结剂,但由于压制型煤的工艺复杂,在制备和使用型煤时存在二次污染,近年来较多用于炼焦性型煤黏结剂,或与其它黏结剂一起在型煤中作为防水剂使用。

2.1.2 淀粉类黏结剂

中国矿业大学成功地用淀粉作为主黏结剂配料制备型煤,取得了良好效果,但黏结剂用量大且成本高,制得的型煤产率较低、干燥速率缓慢。因此,许多研究人员通过加入复配剂对淀粉进行改性,取得了较好的经济、社会效益。钟宏等^[5]通过淀粉与一氯乙酸的羧甲基化反应,制备了低醚化度

的羧甲基淀粉产品,其黏结性能显著优于原淀粉和糊化淀粉。高振森等^[6]将普通玉米淀粉糊化并复配改性后作为锅炉型煤主黏结剂,生产出质优价廉的型煤产品。王树众等^[7]选择玉米淀粉为主要原料制备出改性复合黏结剂,添加量在5%~7%即可保证型煤具有足够的冷热强度。该发明可降低燃煤产生的烟尘和SO₂排放量,提高煤炭利用率,降低燃煤成本。

2.1.3 生物质型黏结剂

生物质可再生、可以废治废、无二次污染且成本低廉。以生物质为黏结剂制备的型煤以其高燃烧率、低污染和变废为宝等优点而受到越来越多的关注。生物质型煤可有效提高热效率,减污减排,由于生物质燃烧温度低,成型后的型煤在低温状态下即可实现完全燃烧,减少CO₂和SO₂的排放。因此生物质型煤是一种清洁能源,对实现环境可持续发展和提高能源利用率具有重要意义。近年来,对生物质型黏结剂的研究也越来越多^[8-14]。路广军等^[15]研究了用NaOH改性生物质秸秆作为型煤黏结剂的可行性,生物质添加量可达20%以上,型煤燃点降至510℃以下,并表现出优越的耐水性能。王劲草等^[16]将稻草碱处理后制备型煤黏结剂,并对生物质黏结机理进行分析,验证了生物质作为黏结剂生产生物质型煤的可行性。

纤维素类生物质型煤黏结剂也是应用较广泛的黏结剂。钱晖等^[17]以甲基纤维素(MC)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)为黏结剂进行试验,结果表明以纤维素为黏结剂制备的型煤可用作COREX燃料,改善了COREX燃烧条件,为拓宽COREX可用资源提供了新的技术途径。

2.1.4 腐植酸型黏结剂

腐植酸黏结剂对煤亲合作用强,具有很好的表面润湿作用。由于腐植酸黏结剂是强极性胶体,因此制备的型煤机械强度高,灰分低。李永恒^[18]论述了腐植酸黏结剂在粉煤成型技术中的性能和制备方法,分析了制备型煤的灰熔融性、化学活性、冷热强度的变化。目前,广泛应用的腐植酸黏结剂,主要是将腐植酸质量分数达50%~70%的褐煤细磨成0.074~0.178mm,配以工业烧碱,并根据不同煤质添加一定比例的其它物料,经热解生成腐植酸钠黏结剂。其特点是原材料价格低廉,用量少,对原煤固定碳影响小,制备的型煤活化性好,冷热强度、热稳定性、灰熔融性和落下强度均达到工业型煤应用

指标。于伟等^[19]提出了一种型煤黏结剂腐植酸钠的提取工艺及配套装置,该提取工艺转化率高,反应时间短,质量高。型煤的跌落强度是型煤的脆性指标,是在一定条件下测得的反映型煤抗冲击能力的参数。如果型煤的跌落强度高,则其抗压和耐磨性能也较好^[20]。张钊等^[21]研究了从云南褐煤中提取型煤腐植酸黏结剂的过程,结果表明:用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Na_2CO_3 等碱性添加物代替 NaOH 可使黏结剂提取率上升18.4%,黏结剂黏度提高30%,生产成本下降2.6%,且所有型煤配方均满足跌落强度达到85%以上的要求。

2.1.5 高分子聚合物型黏结剂

高分子聚合物技术近年来得到飞速发展。随着高聚物成本的不断下降,部分具有热固性的高聚物黏结剂在型煤生产中已得到应用。有机物作为型煤黏结剂的弊端是热态强度和热稳定性较差,且价格昂贵,难以广泛使用。英国CPL公司年产量40万t的型煤厂已将某种高分子聚合物作为黏结剂,型煤强度已达18 MPa左右。目前,烯类聚合物、醛类树脂、聚氨酯等高分子聚合物已在很多地方被用作型煤黏结剂。王晓利等^[22]用水泥和聚乙烯醇制备出新型复合型煤黏结剂。所配制型煤强度高,耐水性好,型煤灰分增加不多,且可固硫,减少了二次污染。

2.2 无机黏结剂

无机黏结剂来源广泛,价格便宜,具有一定的热强度,有的还有固硫作用,因而受到各国重视。特别是在中国的化肥用型煤和民用型煤生产中,无机黏结剂占有很大比例。

2.2.1 石灰黏结剂

石灰作为黏结剂具有很好的活性,并且价格较低。石灰的主要成分是 CaO ,作为黏结剂就是利用 CaO 加水生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,之后与 CO_2 反应生成 CaCO_3 ,反应过程中形成的交联网状骨架结构使型煤具有较高强度。石灰作为黏结剂生产的型煤抗压强度可达500~600 N/个,热态强度也很高,且孔隙率大,反应活性较强。石灰作为黏结剂的缺点是由于掺入的石灰量要达到20%~25%,使型煤中固定碳含量降低,影响产气量。此外,还须用 CO_2 气源对型煤进行碳酸化处理,工艺相对复杂,加工成本也较高。由于该技术较成熟,中国已有几百家小合成氨厂使用石灰碳化型煤进行造气。

2.2.2 黏土黏结剂

黏土是一种颗粒较小的含水硅酸铝盐,具有一定的塑性及黏结性,其主要成分为 SiO_2 及 Al_2O_3 ,还有少量的Ca、Mg、Fe、K等。中国民用型煤多采用黏土作为黏结剂,黏土应粉碎至一定细度,一般要求小于0.2 mm。工业型煤中,为提高型煤的热强度和热稳定性,常用膨润土、石灰、高岭土与有机黏结剂复合,以满足气化工工艺对型煤的要求。

2.2.3 水泥黏结剂

水泥是优质的胶凝材料,用其作黏结剂制备型煤时,需控制好用量、水分及成型压力,并注意未固结型煤的养护方式,否则会影响型煤强度。由于水泥是水硬或气硬性材料,用水泥作黏结剂的型煤不需干燥即可获得较好的冷态强度,并有较好的耐水性。凌向阳等^[23]用高铝水泥、腐植酸钠和羧甲基纤维素的混合物作为型煤黏结剂,研究了黏结剂各组分对型煤特性的影响规律。结果表明:高铝水泥可提高型煤的机械强度和耐水性,但对热稳定性影响不大。

2.3 有机-无机复合型黏结剂

有机-无机复合黏结剂结合了有机黏结剂和无机黏结剂的优点,使黏结剂的多效性得到充分发挥,成为近年来型煤黏结剂的主要研究重点和发展方向。周浩宇等^[24]对一种无机-有机复合类黏结剂,即镁基-生物质纤维黏结剂进行了大量试验研究,得到冶金炉窑用型煤的最优产品配方和工艺参数。在该配方和工艺下制备的型煤冷强度较高,且镁基-生物质纤维黏结剂原料来源广,价格低廉。康铁良^[25]研究了由 MgO 和 SiO_2 超微粉制备黏结剂, MgO 和 SiO_2 超微粉反应生成 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,降低了微粉用量,且添加剂灰分总量不超过4%。杨永斌等^[26]探讨了3种黏结剂的共同作用机理,确定了各组分的添加量为:膨润土5%、水玻璃0.7%、SDB 1.2%(天然高分子化合物改性而成)。采用该复合黏结剂生产的型焦抗压强度可达9.5 MPa,经水浸泡24 h重新烘干后,抗压强度仍有8.14 MPa。

2.4 工业废料型黏结剂

罗仁学^[27]以高浓度废水为主料制备系列复合黏结剂,原料来源广,价格低,用于粉煤加工成型,基本不受煤种、配煤比、固硫剂的制约。其型煤适用于工业和民用的清洁燃烧,能减轻 SO_2 、高浓度有机废水的污染及危害。纸浆废液生产的型煤经干

燥固结后,一般具有较高的冷态抗压强度。由于这类黏结剂中的有机物质在温度较高时会分解、燃烧或灰化,使其部分或全部丧失黏结剂性能。因此纸浆废液作为黏结剂的缺点是热稳定性和热强度均较低。纸浆废液是水溶性的,生产的型煤耐水性差,当前的解决方法是在酸性纸浆废液中添加黏土制成复合黏结剂。王燕芳等^[28]以纸浆废液为主黏结剂,配入能提高型煤热强度的黏土等辅助黏结剂,采用无烟粉煤为成型原料,制备出符合化肥造气或发生炉造气用煤质量要求的型煤。

3 结 语

型煤黏结剂在型煤的成型过程中起着至关重要的作用,影响型煤质量。黏结剂对型煤的强度、灰分、耐水性、燃烧效率、烟尘排放及价格等具有重要影响。在有机、无机和复合黏结剂中,复合黏结剂可弥补单一黏结剂存在的不足,使型煤各项指标达到最佳效果^[29]。因此,复合黏结剂已成为近年来型煤黏结剂发展的主攻方向。总之,随着黏结剂工艺和成型设备的不断发展,各种黏结剂的制备技术和性能都有了大幅度提高,并取得了重大突破。型煤黏结剂发展的总方向是不断开发出更廉价、更实用的型煤黏结剂和对应的型煤生产工艺,只有这样才能满足用户对型煤产品更高的要求,推动煤炭资源的有效利用和型煤产业的不断升级发展。

参考文献:

- [1] 孙孝仁. 型煤及其加工概述[J]. 科技情报开发与经济, 1997(3): 38-40.
- [2] Yaman S, Şahan M, Haykiri-açma H et al. Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 68(1): 23-31.
- [3] 李纯青, 郭渭贤, 韩永奎, 等. 以煤焦油渣做黏结剂的型煤: 中国, 1070220[P]. 1993-03-24.
- [4] 李元宗, 郑利红, 武利生. 沥青乳化液黏结剂型煤的试验研究[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(6): 633-634, 641.
- [5] 钟宏, 曹智. 羧甲基淀粉用作型煤黏结剂的研究[J]. 湖南化工, 2000, 30(2): 23-25.
- [6] 高振森, 周国江, 许占贤, 等. 锅炉型煤用改性淀粉黏结剂的研究与应用[J]. 选煤技术, 2002(1): 19-21.
- [7] 王树众, 赵威, 白玉, 等. 一种采用淀粉原料作为黏结剂的型煤: 中国, 200510022764[P]. 2006-06-28.
- [8] 张镜. 煤与牛粪生物质混合成型的研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(5): 42-44, 59.
- [9] 刘军强, 李瑞扬. 型煤燃烧全硫析出规律的试验研究[J]. 节能技术, 2004, 22(5): 10-11, 62.
- [10] 罗菊香, 林香权, 苏志忠, 等. 木薯茎秆作为型煤黏结剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 45-48.
- [11] 袁福林, 毕耀柏, 申云灵, 等. 型煤质量对锅炉运行经济性的影响[J]. 节能技术, 2006, 24(5): 474-475.
- [12] 罗菊香, 王仁章. 改性稻壳作为型煤黏结剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(5): 35-38.
- [13] 乐园, 李龙生. 秸秆类生物质燃烧特性的研究[J]. 能源工程, 2006(4): 30-33.
- [14] 李春桃, 席冰, 徐兵, 等. NaOH 改性生物质做为型煤黏结剂的成型研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(6): 36-38, 56.
- [15] 路广军, 郭彦霞, 程芳琴, 等. 生物质秸秆作为型煤黏结剂的研究[J]. 节能技术, 2008, 26(2): 107-111.
- [16] 王劲草, 王景权. 生物质型煤黏结剂的研究[J]. 应用能源技术, 2004(4): 15-16.
- [17] 钱晖, 周渝生, 杨俊, 等. 纤维素用作 COREX 型煤黏结剂的试验研究[J]. 钢铁, 2012, 47(10): 24-26.
- [18] 李永恒. 腐植酸黏结剂在粉煤成型中的特性[J]. 氮肥技术, 2006, 27(6): 22-26.
- [19] 于伟, 李梅, 杨敏, 等. 一种型煤黏结剂腐植酸钠的提取工艺及配套装置: 中国, 101962393 A[P]. 2011-02-02.
- [20] Henry P, Pradeep K A, Richard S. Improving form coke briquette strength[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79(2): 83-92.
- [21] 张钊, 周霞萍, 王杰. 复合碱型腐植酸型煤黏结剂的特性研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 37-40, 50.
- [22] 王晓利, 王晓翠, 张冬梅. 一种新型复合型煤黏结剂的研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(10): 82-83.
- [23] 凌向阳, 黄光许, 王泽东. 黏结剂各组分对型煤特性的影响研究[J]. 中国煤炭, 2008, 34(11): 79-81.
- [24] 周浩宇, 贺新华, 王赛辉. 使用正交实验法对工业炉窑用高强度型煤黏结剂组分的优化研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(2): 25-28.
- [25] 康铁良. 型煤与型焦粘合剂的研究及开发[J]. 农业工程学报, 2006, 22(S1): 259-262.
- [26] 杨永斌, 金勇士, 姜涛. 耐水性高强度型焦黏结剂的制备[J]. 煤炭加工与综合利用, 2006(6): 35-38.
- [27] 罗仁学. 氨基酸系列型煤复合黏结剂的研制[J]. 重庆环境科学, 1993, 15(4): 1-6.
- [28] 王燕芳, 高俊, 李师伦. 纸浆废液系黏结剂制气化型煤[J]. 煤炭加工与综合利用, 1995(4): 3-6.
- [29] 杨玉立, 朱书全, 王兴国, 等. 中国生物质型煤技术的研究现状[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 74-76, 101.