

固体热载体热解焦粉成型工艺及性能研究

付东升 郑化安 杨 阳 张 云 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:为解决粉煤固体热载体热解工艺中焦粉无法直接利用,易造成粉尘污染等问题,采用高分子聚合物复配制得 SCC-2 型复合黏结剂,研究了固体热载体热解焦粉的成型工艺,分析了型焦的物化性质。结果表明:固体热载体热解焦粉最佳成型工艺条件为:固体热载体热解焦粉-3 mm 质量分数大于 80%; SCC-2 型复合黏结剂质量分数为 30%,添加量为焦粉质量的 15%~20%。采用 SCC-2 型复合黏结剂成型的型焦灰分和固定碳略有增加、发热量升高;冷压强度、落下强度和浸水强度均较高,分别达到 580 N/个、83% 和 220 N/个;型焦热稳定性和防水性能好,化学反应性随温度的升高而增大,1 000 ℃ 时还原率可达 96%,满足工业生产要求。型焦可代替部分块炭使用,有效解决了固体热载体热解焦粉再利用难题,具有较好的推广应用前景。

关键词:固体热载体;焦粉;复合黏结剂;型焦;成型工艺

中图分类号:TD849;TQ522 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2014)02-0044-03

Briquetting technology of fine coke from circulating fluidized bed with solid heat carrier

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

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

Abstract: To direct use fine coke in the process of fine coal pyrolysis with solid heat carrier and reduce pollution, introduce the SCC-2 compound binder which is made from several polymer compounds, research the briquetting technologies and physical and chemical properties of formed coke. The results show that, when the -3 mm particles in fine coke is over 80 percent, the mass fraction of SCC-2 compound binder is 30 percent, the mass of binder account for 15% to 20% of the amount of fine coke, the briquetting effect is the best. Due to the SCC-2 type binder, the ash, fixed carbon, calorific value of formed coke increase, the performances of the dried formed coke, the compression strength, dropping strength, compressive strength after immersion of dried formed coke is 580 N per one, 83 percent, 220 N per one. Its heat stability and water resistance is excellent, its chemical reactivity increase with the rise of temperature, when the temperature is 1000 ℃, the reduction rate can reach 90 percent. The formed coke also can partly replace carbon block, so the new type binder has broad application prospects.

Key words: solid heat carrier; fine coke; compound binder; formed coke; briquetting technology

0 引 言

煤的热解是将褐煤和高挥发分烟煤在惰性气氛下加热,制取半焦、煤气、焦油等产品,是煤炭资源高效、低污染综合利用的重要途径^[1]。循环流化床燃烧的粉煤固体热载体热解工艺是近年来煤热解研究

的热点,其特点是将高温半焦或其他高温固体物料与煤在热解室内混合,利用热载体的显热将煤热解,避免了煤气被稀释,同时可以很好地利用粉煤资源^[2-5]。粉煤固体热载体热解工艺焦粉产率达 40%~70%,生成的焦粉因粒度小,不符合生产工艺要求,无法直接利用,只能当作低级燃料廉价处理,

收稿日期:2013-11-09;责任编辑:宫在芹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.012

基金项目:陕西煤业化工集团有限责任公司基础研究基金资助项目(2013YJY-N-Y-C007)

作者简介:付东升(1980—),男,河南信阳人,高级工程师,博士,从事煤炭加工利用领域新材料开发工作。E-mail: sauttin@163.com

引用格式:付东升,郑化安,杨阳,等.固体热载体热解焦粉成型工艺及性能研究[J].洁净煤技术,2014,20(2):44-46,50.

FU Dongsheng, ZHENG Huaan, YANG Yang, et al. Briquetting technology of fine coke from circulating fluidized bed with solid heat carrier [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 44-46, 50.

不仅造成了能源浪费,还增加了企业的生产成本,此外,大量焦粉露天堆积还造成严重的粉尘污染^[6-7]。

固体热载体热解焦粉具有固定碳高、灰分和挥发分低、强度高等优点,其物化性能与大块焦炭并无太大差异。随着能源的日趋紧张和环境保护要求的提高,将固体热载体热解焦粉加工成型焦再利用是有效利用煤炭资源、减少环境污染的重要途径^[8-9]。焦粉成型技术是利用黏结剂的黏结力,在机械力作用下,使焦粉粒子与黏结剂紧密接触,经混合、控料、压密、成型、干燥,在焦粉颗粒表面及颗粒缝隙内形成大量凝胶体和各种形态的晶体结构,进而形成较大体积的型焦,其中黏结剂是焦粉成型技术的核心^[10-11]。高分子聚合物黏结剂是近年来型煤黏结剂研发的重要分支,具有黏结强度高,防水性能优异,耐老化,使用方便等特点,将多种高分子聚合物复配制成复合黏结剂,能实现黏结剂的多效性,提高型焦质量^[12]。

1 焦粉成型主要原料

1.1 焦粉

焦粉是由粉煤经固体热载体热解后再经破碎、过筛,筛下直径小于 3 mm 的颗粒混合物,外观为灰黑色。焦粉煤质分析见表 1。

表 1 焦粉煤质分析

$M_{ad}/$ %	$A_d/$ %	$V_{daf}/$ %	$FC_{ad}/$ %	$\omega(S_{t,ad})/$ %	$Q_{b,ad}/$ (MJ·kg ⁻¹)	ST/ °C	焦渣 特性
2.31	14.02	19.84	67.33	0.23	27.26	1220	2

1.2 焦粉成型黏结剂

焦粉是一种自身成型性能极差的物质,若在常温下成型,必须选择黏结性能优良的黏结剂,通过黏结剂均匀润湿焦粉颗粒表面以提高焦粉的成型性能,否则仅靠加压很难实现焦粉成型。型焦黏结剂对型煤质量、生产成本等具有重要作用,直接决定型焦的落下强度、冷压强度、热稳定性等指标。

以几种高分子聚合物为主要原料,经反复试验,优化配比组合制得 SCC-2 型复合黏结剂干粉,将 SCC-2 型复合黏结剂干粉用水调配成一定浓度后即得到 SCC-2 型复合黏结剂。SCC-2 型复合黏结剂主要特点是改善焦粉的燃烧性质,成型后具有很强的机械强度和热稳定性,具有较高的防湿、防水性能和水浸强度,压制成型的型焦经简单烘干即可达到质量要求。该黏结剂生产工艺简单,成本低、无

毒、无害、无污染,工业生产时 SCC-2 型复合黏结剂的添加量为成型焦粉质量的 15%~20%,型焦加工费用约为 50 元/t,适宜一般成型机械。

2 SCC-2 型复合黏结剂型焦生产工艺

SCC-2 型复合黏结剂型焦生产包括原料准备、黏结剂配制、配料、搅拌、混捏、成型、烘干等工艺过程。SCC-2 型复合黏结剂型焦生产工艺流程如图 1 所示。

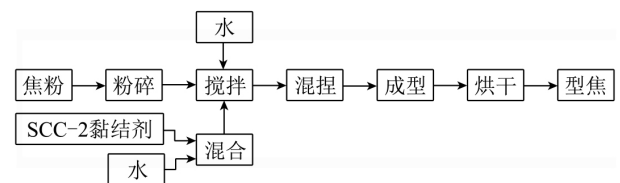


图 1 SCC-2 型复合黏结剂型焦生产工艺流程

2.1 原料准备

将焦粉用粉碎机粉碎, -3 mm 质量分数大于 80%。焦粉粒度对成型影响很大,粒度过大或过小都无法制出优质型焦。焦粉粒度小,表面积增大,提高了黏结剂分子结构活性基团与焦粉颗粒之间的结合能力,增加内聚力,使型焦抗压强度得以提升^[13]。但焦粉的平均粒度也不易过细,型焦密度过高会影响燃烧性能。

2.2 黏结剂配制

室温条件下,将 SCC-2 型复合黏结剂干粉用水调配成质量分数为 30% 的溶液,得到 SCC-2 型复合黏结剂。

2.3 配料

焦粉成型后的性能与黏结剂用量密切相关。型焦要求强度高,灰分低,配料时 SCC-2 型复合黏结剂的添加量按焦粉质量的 15%~20% 配料。

2.4 搅拌

将焦粉加入双轴搅拌机中,边搅拌边加入 SCC-2 型复合黏结剂,根据焦粉的水分控制额外加水量,成型焦粉的水分控制在 10%~15%。水分多少直接影响型焦质量,适量水分是成型阶段的润滑剂,可使焦粉颗粒之间易于滑动,有利于降低内摩擦,提高型焦强度^[14]。成型水分也不能过高,否则会导致水膜过厚,影响焦粉颗粒的相互接近,同时稀释了 SCC-2 型复合黏结剂的浓度,影响型焦强度。

2.5 混捏

经双轴搅拌机混料后的成型原料在立式混捏机中进行混捏作业,并且保证混捏强度和混捏时间。

经混捏后, SCC-2型复合黏结剂分布均匀, 成型原料的密实度、强度和可塑性得以提高, 弹性降低, 有利于压制成型。

2.6 成型

混捏后的成型原料用对辊式成型机或煤棒机压制成型, 成型时压力不易过大, 否则会导致不坚固焦粉颗粒破裂, 进而造成型焦强度下降。

2.7 烘干

将新制型焦送至干燥机内, 在 150 °C 下烘干 3~4 h 即可得到型焦成品。

3 型焦的物化分析

为确定 SCC-2 型复合黏结剂的黏结机理, 分别对焦粉和型焦进行 SEM 分析, 具体如图 2 所示。由图 2a) 可知, 焦粉颗粒的断面平整, 具有脆性断裂的特征。由图 2b) 可知, 型焦中大、小颗粒呈弥散分布, 说明大部分焦粉颗粒被 SCC-2 型复合黏结剂润湿后, 焦粉颗粒之间的液体扩散形成液体桥, 液体桥通过毛细管和黏结力将焦粉颗粒连接起来。随后由于液体蒸发, 液体桥变成固体桥增加了型焦的机械强度^[15-17]。

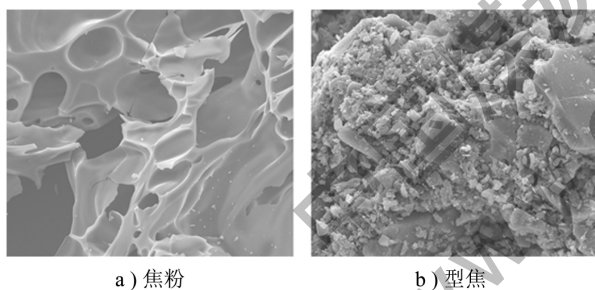


图2 焦粉和型焦 SEM 分析

SCC-2 型复合黏结剂型焦的煤质分析、质量测试见表 2、表 3。

表2 SCC-2 型复合黏结剂型焦的煤质分析

$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_{ad}/\%$	$\omega(S_{t,ad})/\%$	$Q_{b,ad}/(MJ \cdot kg^{-1})$	ST/ $^{\circ}C$	焦渣特性
2.59	14.15	17.94	68.63	0.34	27.45	1150	2

表3 SCC-2 型复合黏结剂型焦的质量测试

冷压强度/ $(N \cdot 个^{-1})$	落下强度/ $\%$	热稳定性 $(TS_{+6})/\%$	浸水强度/ $(N \cdot 个^{-1})$	热强度/ $(N \cdot 个^{-1})$
580	83	66.7	220	265

由表 2、表 3 可知, 与原料焦粉相比, 成型型焦

的 M_{ad} 、 A_d 、 FC_{ad} 、 $S_{t,ad}$ 、 $Q_{b,ad}$ 略有增加, V_{daf} 略有减少, 说明型焦与原料焦粉差别不大, 且添加 SCC-2 型复合黏结剂后, 焦粉发热量并未减少。由于 SCC-2 型复合黏结剂特殊的黏结性和疏水性, 采用上述成型工艺制备的型焦冷压强度、落下强度和浸水强度均较高, 热稳定性和防水性能好, 满足工业生产要求, 便于长距离运输和储存。

型焦反应活性是决定其能否再利用的重要指标之一。SCC-2 型复合黏结剂型焦反应活性随温度变化如图 3 所示。由图 3 可知, 型焦化学反应活性随着温度的升高而增大, 当温度到达 1000 °C 时, 还原率可达 96%, 型焦反应活性规律与焦炭基本一致, 说明采用 SCC-2 型复合黏结剂成型的型焦化学反应活性可满足生产要求。

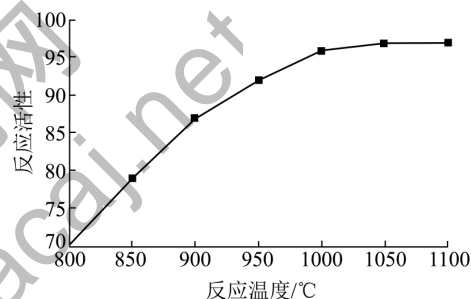


图3 SCC-2 型复合黏结剂型焦反应活性随温度变化

4 结 论

1) 固体热载体热解焦粉最佳成型工艺条件: 固体热载体热解焦粉-3 mm 质量分数大于 80%; SCC-2 型复合黏结剂质量分数为 30%, 添加量为焦粉质量的 15%~20%, 此时制备的型焦质量性能指标均满足工业生产要求。

2) 焦粉成型技术具有常温成型、工艺简便、型焦加工费用低等优点。

3) SCC-2 型复合黏结剂制备的型焦灰分和固定碳略有增加、发热量升高, 可代替部分块炭使用, 有效解决了固体热载体热解焦粉再利用难题, 达到节能降耗、增收节支的目的, 具有较好的推广应用前景。

参考文献:

- [1] 郭树才, 胡浩权. 煤化工工艺学[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社 2012.
- [2] Guoxin Hu, Haojie Fan, Yaqin Liu. Experimental studies on pyrolysis of Datong coal with solid heat carrier in a fixed bed[J]. Fuel Processing Technology 2001 69(3): 221-228.

(下转第 50 页)

活性焦归一化孔径分布与 COD 吸附值及脱色能力的关系如图 4 所示。由图 4 可知, -2 nm 微孔越多, 单位孔容积吸附 COD 的能力越大, 脱色能力却越差。说明原水 COD 中很大一部分被微孔吸收, 但有色分子基本不被微孔吸收。 $2\sim 5\text{ nm}$ 孔径吸附 COD 的能力与 -2 nm 微孔相似, 脱色能力略有好转。说明吸附 COD 的有效孔径主要集中在 -5 nm 。 $5\sim 10\text{ nm}$ 孔径的 COD 吸附能力和脱色能力无规律可循; $10\sim 15\text{ nm}$ 与 $15\sim 20\text{ nm}$ 孔径的 COD 吸附能力和脱色能力相近, 这部分孔径的比例越大, 吸附 COD 能力越差, 而脱色能力则越强; $+20\text{ nm}$ 孔径对 COD 吸附能力影响不明显, 但脱色能力明显上升。

3 结 语

近年来, 随着中国煤化工项目的全面开展, 废水处理问题日益突出, 其中难降解物质很难脱除, 且色度也很难达标^[11-16]。笔者通过分析水蒸气活化法制得褐煤活性焦的孔隙结构和相关性能, 得到活性焦孔径结构与 COD 吸附能力和脱色能力的关系。研究表明: 对于煤化工废水而言, 活性焦吸附 COD 的有效孔径主要集中在 -5 nm , 而脱色能力则在 10 nm 以上。以上结果可为活性焦生产企业提供理论支持, 对解决中国废水处理问题, 推动活性焦行业快速发展具有重要意义。

参考文献:

[1] 孟得娟. 煤化工废水处理的方法分析[J]. 煤炭技术, 2012, 31

(4): 250-251.

- [2] 李全, 张永奇, 王洋. 流化床制活性焦用于水处理的研究[J]. 煤炭转化, 2008, 31(2): 74-77.
- [3] 沈渊玮, 陆善忠. 活性炭在水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(4): 13-16.
- [4] 张守玉, 吕俊复, 岳光溪, 等. 煤种及炭化条件对活性焦孔隙结构的影响[J]. 煤炭学报, 2003, 28(2): 167-172.
- [5] 范艳青, 陈雯, 蒋训雄, 等. 褐煤半焦水蒸气活化法制备活性炭的工艺研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005(3): 35-40.
- [6] Martin R. Activated carbon product selection for water and wastewater treatment [J]. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1980, 19(3): 435-441.
- [7] 苏燕, 王铎, 李春虎, 等. 活化半焦处理含油废水的性能研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(9): 23-25, 35.
- [8] 戴伟娣, 汪陶林, 刘汉超. 活性焦在水处理方面的应用研究[J]. 林产化工通讯, 1996(3): 10-12.
- [9] 滕济林, 张萌, 李若征, 等. 褐煤活性炭吸附处理焦化废水[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 117-120.
- [10] 张旭辉, 白中华, 张恒, 等. 褐煤基活性炭制备工艺研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(2): 54-56.
- [11] 张萌. 褐煤活性炭吸附处理焦化废水实验研究[D]. 保定: 华北电力大学(河北), 2010.
- [12] 李艳芳, 梁大明, 刘春兰. 国内外活性炭应用发展趋势分析[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(1): 5-8, 13.
- [13] 张旭辉, 刘振强, 苗文华, 等. 中国褐煤在活性焦制备及应用方面的发展前景[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 59-61.
- [14] 梁霞, 王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 1-6.
- [15] 宋梅. 活性炭在水处理中的应用[J]. 黑龙江科技信息, 2011(30): 61.
- [16] 王艳青. 煤化工废水处理的方法分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012(16): 38.

(上接第 46 页)

- [3] Mengxiang Fang, Zhongyang Luo, Xuantian Li, et al. A multi-product cogeneration system using combined coal gasification and combustion [J]. Energy, 1998, 23(3): 203-212.
- [4] 梁鹏, 巩志坚, 田原宇, 等. 固体热载体煤热解工艺的开发与进展[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2007, 26(3): 32-36, 40.
- [5] 郭树才, 罗长齐, 张代佳, 等. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(1): 46-50.
- [6] 李文英, 邓靖, 喻长连. 褐煤固体热载体热解提质工艺进展[J]. 煤化工, 2012(1): 1-5.
- [7] 刘长林, 雒和明, 苟国俊. 焦粉成型技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(12): 73-75.
- [8] 韩壮, 郭树才, 罗长齐, 等. 神府煤固体热载体法快速热解的研究[J]. 煤炭转化, 1992, 15(3): 56-62.
- [9] 梁鹏, 王志锋, 董众兵, 等. 固体热载体热解淮南煤实验研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 257-262.
- [10] 李翔, 侯玉杰, 陈松涛. 改性水溶性树脂焦粉冷固成型粘结

剂的研制[J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2005, 35(3): 37-39.

- [11] 刘长林, 王毅, 蔺谦. 工业废弃焦粉成型技术[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(1): 73-75.
- [12] 张林生. 型煤粘结剂研究现状[J]. 广州化工, 2012, 40(11): 62-64, 71.
- [13] 王进先, 赵海, 曹其华. 以焦粉为主制备大块型焦[J]. 燃料与化工, 2001, 32(4): 172-174.
- [14] 徐振刚, 刘随芹. 型煤技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001.
- [15] Bika D, Tardos G I, Panmai S, et al. Strength and morphology of solid bridges in dry granules of pharmaceutical powders [J]. Powder Technology, 2005, 150(2): 104-116.
- [16] 常鸿雁. 粉煤成型机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2002.
- [17] 刘柱. 型煤粘结剂作用原理及分析浅析[J]. 内蒙古煤炭经济, 1994(S1): 39-40, 52.