

粉煤成型机理研究进展

王 越^{1 2 3} 白向飞^{1 2 3}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘 要: 阐述了无黏结剂成型机理和粉煤有黏结剂冷压成型机理, 说明无黏结剂成型机理主要包括沥青质假说、腐植酸假说、毛细管假说、胶体假说以及分子黏合假说; 粉煤有黏结剂冷压成型时, 黏结剂与粉煤的作用力主要有固体桥联联结力、静电吸引力、液体桥联联结力; 两种机理均无法全面解释型煤成型机理和指导型煤生产实践。在此基础上, 提出粉煤成型机理研究新方法, 可从了解型煤微观结构入手, 研究型煤硬度、弹性、塑性和表面物理化学性质等原煤自身性质以及粒度、水分、烘干温度和成型压力等工艺参数与不同黏结剂作用时型煤微观结构形态及变化规律, 建立型煤制备过程/工艺-微观结构-宏观性质之间的关系来探寻粉煤成型机理。

关键词: 粉煤; 型煤; 成型机理; 黏结剂

中图分类号: TD849; TQ536 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)03-0008-04

Research progress on briquetting mechanism

WANG Yue^{1 2 3}, BAI Xiangfei^{1 2 3}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China;

3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: Discuss the processes of non-binder briquetting mechanism and cold-press briquetting mechanism with binder. Bituminous hypothesis, humic acid hypothesis, capillary hypothesis, colloid hypothesis and adhesion molecules hypothesis are the main theories of non-binder briquetting mechanisms, but those hypotheses can not fully explain the briquetting issues about lignite. Discuss the main forms and common used binders of solid bridge connecting, electrostatic attraction and liquid bridge connecting from the view of interaction of binders and the pulverized coal. Those theories are explanations of briquetting performance and there is not a uniform instructive theory for briquette production yet. Finally propose a new approach for research of briquetting mechanism. Starting from the understanding of microstructure of briquette, investigate the hardness, elasticity, plasticity and physical and chemical properties of raw coal, analyze the structure and change law of briquette when particle, moisture, drying temperature and briquetting pressure change. The relationships of briquetting process-microstructures-macroproperties would be figured out to explore the briquetting mechanism from the micro-structural viewpoint.

Key words: fine coal; briquette; briquetting mechanism; binder

0 引 言

随着国家对清洁生产和大气污染防治的重视, 煤炭清洁利用技术是今后发展的重点。在煤炭燃烧领域, 型煤代替散煤燃烧可有效降低污染物排放, 缓解雾霾。随着新型煤化工项目的发展,

固定床气化技术应用广泛, 型煤技术是解决固定床气化原料不足、提高经济效益的有效途径。影响粉煤成型的因素较多, 目前还没有统一的可指导型煤生产的成型机理。根据大量试验, 有学者提出了一些成型假说和模型, 分为无黏结剂成型机理和粉煤有黏结剂冷压成型机理两类。

收稿日期: 2014-01-04; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.03.003

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B01); 国家国际科技合作专项资助项目(2012DFR60360)

作者简介: 王 越(1987—), 男, 山东莱芜人, 助理工程师, 硕士研究生, 从事煤质技术研究。Tel: 010-84262972, E-mail: wangyue8211@sina.com

引用格式: 王 越, 白向飞. 粉煤成型机理研究进展[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3): 8-11.

WANG Yue, BAI Xiangfei. Research progress on briquetting mechanism[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(3): 8-11.

1 无黏结剂成型机理

无黏结剂成型技术主要针对褐煤提出,近年来众多学者对褐煤无黏结剂成型机理进行研究^[1-2]。根据褐煤结构特点、自身性质及成型过程中的现象,提出了各种假说解释成型机理,其中具有代表性的主要有:沥青质假说、腐植酸假说、毛细管假说、胶体假说及分子黏合假说等^[3]。

1.1 沥青质假说和腐植酸假说

成型试验表明年青褐煤易于成型,而年老褐煤较难成型。年青褐煤的沥青和腐植酸产率较高,且随着煤化程度的增加,两者产率均降低。沥青和腐植酸是褐煤中的“自身黏结剂”,并据此提出了沥青质假说和腐植酸假说。沥青质假说的提出还与人类早期使用沥青做型煤黏结剂有关。该假说认为,在外力作用下褐煤中的沥青将煤粒黏结成型。但随着人类从煤中提取出其他物质用作黏结剂,沥青质假说不攻自破。腐植酸假说认为煤中游离腐植酸具有强极性,在成型过程中可加强颗粒间相互结合的分子力,将煤颗粒黏结成型。但在抽提腐植酸后,粉煤成型性可能变好,也可能变坏;由不含腐植酸的物料,如木质素也可压制出强度高的型块。说明粉煤的可成型性不是由腐植酸决定的。

沥青质假说和腐植酸假说无法解释褐煤成型的诸多现象。因此后续加强了对褐煤自身性质和结构的研究,提出了毛细管假说、胶体假说和分子黏合假说等褐煤成型模型。

1.2 毛细管假说

毛细管假说可解释褐煤水分与成型性间的变化规律。该假说认为褐煤是硬化的胶体物,煤粒内部微孔为原生毛细孔,颗粒间接触点上形成次生毛细孔,毛细孔中均充满水。原生毛细孔的数量和尺寸与煤化程度有关,年轻褐煤中毛细孔较多,含水量也较高。次生毛细孔与压力、颗粒强度有关。

干燥后的褐煤在压力作用下,一部分毛细孔被破坏,一部分被压缩。原生毛细孔中的水被挤出后,一部分覆盖在煤粒表面形成水膜;另一部分充填在煤粒接触点的次生毛细孔中,起润滑作用。被压缩的毛细孔在卸压后略有反弹,挤出的水又被吸入毛细孔中,而留在煤粒接触点上的水通过表面张力使颗粒结合成块体。

毛细管假说仍有局限性。同样是第三纪褐煤,水分均在 50% 以上,产于欧洲、澳洲的褐煤成型性优于中国云南褐煤。此外烘干后水分极低的褐煤在高压下仍能制成型煤,此时毛细管力消失,型煤强度仍然很高。

1.3 胶体假说

胶体假说认为,褐煤是由固液两相组成的,固相由 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mm 胶态腐植酸微粒组成。这些粒子在压力作用下靠紧时产生分子内聚(黏附)力,形成腐植质的亲极性基团。这种内聚力显有电性,使液体与晶体分子相连,组成胶体粒子。这种作用力被称为次化合价力,比纯化学结合的主化合价力弱,且不饱和,因而胶体粒子表面的物理化学活性高。不同煤的次化合价力不同,与煤自身性质及煤化程度有关。在压力作用下胶体粒子相互靠近,在分子黏附力或范德华力的作用下形成型煤。

胶体假说结合毛细孔假说与腐植酸假说,并予以补充,能够较好地解释成型机理。按照胶体假说,煤的胶体结构使得煤粒得以黏合成型。但金属粉末、盐类晶体等非胶体物料也易成型。因而用胶体结构来表示褐煤并不合适。此外,褐煤分子结构是不规则、非晶形的高分子聚合物^[4],而非胶体。

1.4 分子黏合假说

分子黏合假说由苏联的纳乌莫维奇提出。该假说认为在压力作用下,粒子间接触紧密出现分子黏合,从原生毛细孔中压出的水分充填到颗粒间空隙中,形成次生毛细孔吸附力。分子力和毛细孔力共同作用使褐煤成型。分子黏合力与颗粒自身性质及接触面尺寸有关,颗粒表面吸附的水分对分子黏合力没有影响。颗粒间空隙中的水分具有表面张力,形成次生毛细孔吸附力。因而型煤强度与毛细孔水分含量有关。

这种新的分子-毛细孔理论,能够解释型煤生产中的许多现象和规律,但无法解释中国云南、蒙东地区褐煤无黏结剂成型的问题。

褐煤无黏结剂成型机理的研究关注宏观试验现象的分析和解释,着重研究褐煤“自身黏结剂”和基本结构单元间的作用力,对褐煤硬度、弹塑性及表面性质等物理及物理化学性质差别对成型性的影响缺乏深入分析,对褐煤成型的主要控制因素研究缺乏理论依据和定量分析。更重要的是,

褐煤成型机理并不能对褐煤成型优劣进行评价和预测,无法指导工业生产。这种从宏观上研究和解释褐煤成型的方法面临诸多难点和限制,从宏观上推测褐煤微观粒子群相互作用存在偏差。因而今后应直观研究褐煤微观结构单元的性质,并对结构单元间的相互作用机理进行研究。

2 粉煤有黏结剂冷压成型机理

粉煤有黏结剂成型机理主要是针对烟煤及无烟煤的粉煤成型提出。从热力学观点来看,粉煤成型过程是体系的熵减小的非自发过程,必须有外力对其做功才能促使粉煤成型^[5]。从表面化学观点来看,粉煤破碎产生大量新的表面,体系表面能急剧增大,黏结剂分子充分润湿颗粒表面,降低体系表面能,才能使粉煤成型^[6]。黏结剂分子通常具有黏结性,通过黏结力作用促使粉煤成型。

煤粒和黏结剂之间的作用过程十分复杂,国内外学者进行了大量研究。Taylor等^[7-9]认为粉煤成型过程分为原料的挤压阶段和泄压后的松弛阶段。挤压阶段,黏结剂在煤粒表面分布并进入颗粒之间狭窄的空隙,当空隙充满黏结剂时,形成许多连接周围粒子表面的黏结剂桥。在松弛阶段,颗粒与黏结剂之间的距离扩大,部分黏结剂退回原位置,只有少量黏结剂连接。Taylor对成型过程的划分十分准确,但对黏结剂桥与煤粉之间的作用方式缺乏分析。黏结剂的种类繁多,粒子间的作用力有多种形式,应分别分析。

徐振刚等^[10]认为粉煤中加入无机黏结剂后,在适量水分和一定外力作用下,煤中矿物质和黏结剂颗粒发生相对滑动,颗粒靠近导致吸力和斥力同时升高。这时吸力有毛细管力,接触面上的离子键力和共价键力,吸力大于斥力,使制备的型煤具有足够的强度。对于有机类黏结剂,根据相似相溶原理,煤对黏结剂有较强亲和力。具有活性基团的黏结剂分子和煤中的活性基团(如含氧官能团)通过原子间的共用电子对形成共价键或氢键;非极性分子间也可能产生色散力;有些有机黏结剂甚至会渗透到煤的微孔结构中,干燥固化后在界面产生啮合力,促使粉煤成型^[11]。

黏结剂与粉煤颗粒间存在各种吸引力,统称为内聚力,促使粉煤成型。常见的内聚力有固体桥联联结力、静电吸引力、液体桥联时颗粒间产

生的联结力和范德华力^[12]。

固体桥联联结力是由于化学反应、烧结和结晶产生的,是较强的结合力^[13]。石灰和水泥黏结剂在成型过程中分别发生石灰碳酸化反应和水泥水化反应,反应生成新的化学键力作用,使型煤具有足够的强度。据此陈家仁^[14]提出骨架黏结剂的观点,骨架型煤黏结剂通过化学键合形成骨架,促使粉煤成型。因而这类黏结剂的添加量一般较大,石灰的加入量为煤量的20%~25%,水泥加入量约为煤量的10%。谌伦建等^[15]通过扫描电镜研究型煤的微观结构,发现黏结剂水化后形成凝胶体和棒状、柱状及针状的结晶体分布在粉煤颗粒表面及空隙中,相互交错形成晶体网络,将煤粒牢固黏结成型;型煤强度与凝胶体数量及棒状、柱状及针状晶体发育程度相关。Blesa等^[16-17]、Thoms等^[18]、赵玉兰等^[19]研究发现,与原煤相比,型煤中有新官能团产生,即型煤煤粒间发生化学键力作用。

静电吸引力与胶体假说中的次化合价力相似,由带有异性电荷的胶体颗粒相互吸引而产生。秦俊杰等^[20]认为淀粉黏结剂溶于水形成胶体溶液,煤粒界面层吸附黏结剂并在界面处发生物料扩散传递,形成黏结剂膜。粉煤与黏结剂在外加压力作用下联结成网状结构,制备的型煤具有足够高的冷态机械强度。

液体桥联时颗粒间产生的联结力是毛细管的负压力与液体表面张力的合力。常鸿雁^[21]认为水在成型过程中既是分散剂,又是黏结剂。固体黏结剂在水中分散形成溶液或胶体并与煤颗粒充分混合。此外水分在粉煤颗粒表面形成一层水膜,水膜的表面张力能促使粉煤颗粒黏结成型。而非水溶性的有机黏结剂能润湿煤粒表面,两者间的表面张力产生黏合作用。焦油沥青作为黏结剂成型时,原料混合物的含水量及沥青黏度均会影响焦油沥青对粉煤颗粒表面的浸湿与黏合。Müschelborn等^[22]采用一种特殊的粒料抛光技术处理沥青黏结剂,用显微镜观察煤与沥青黏结剂的混合物料,结果发现,在煤成型过程中沥青黏结剂只能浸湿部分煤,混合料中的煤粒并没有完全被黏结剂桥连接起来。

可用作型煤黏结剂的物质种类多、成分差别也较大。煤与黏结剂之间的相互作用力复杂,存在几种作用力共同作用的情况。粉煤有黏结剂

冷压成型机理均是针对单一黏结剂提出的,且主要针对煤与黏结剂之间的作用力,缺少普遍性。粉煤成型是一个很复杂的过程,不仅涉及表面特性、机械性质、硬度、弹性等物理性质,还涉及煤本身性质。试验研究主要从宏观上研究粉煤成型机理,研究工艺过程与型煤性质之间的关联。试验过程中的不可控因素过多,对方案设计、现象解释和机理研究产生干扰。

3 成型机理研究的新方法

型煤微观结构是型煤制备工艺与型煤宏观性质之间的桥梁,通过研究过程/工艺-微观结构-宏观性质之间的关系^[23]可克服宏观观测的诸多干扰,从直观上探寻粉煤成型机理。随着扫描电子显微镜、高分辨率光学显微镜、体视显微镜、X射线衍射分析和高速成像技术的普及应用以及数字图像处理技术的发展,目前已具备了直接观测型煤微观结构的条件。此外,基于干涉原理和声发射现象技术^[24],以及显微CT^[25]等无损检测技术也为型煤微观结构的观测提供了条件。

4 结 语

成型机理的研究是构筑型煤研究体系的重要内容,也是对型煤工业应用的指导。但是目前的无黏结剂成型机理和粉煤有黏结剂冷压成型机理均是在对试验现象解释的基础上提出的,还没有一个统一的、可以指导型煤生产的成型机理。事实上,影响粉煤成型的因素比较多,各因素间相互干扰较严重,为研究粉煤成型机理带来困难。而从微观上深入研究型煤硬度、弹性、塑性和表面物理化学性质等原煤自身性质,以及粒度、水分、烘干温度和成型压力等工艺参数与不同黏结剂作用时型煤微观结构形态及变化规律,进而建立型煤微观结构与宏观性质之间的关联,是构筑型煤机理研究新的评价体系方法,使型煤技术真正成为一门可以精准控制、预测研究的技术。

参考文献:

[1] 余江龙, Arash Tahmasebi, 李先春, 等. 褐煤干燥提质和无黏结剂成型技术的研究现状及进展[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 35-38.
[2] 朱 斌, 李 备, 黄 磊, 等. 褐煤无黏结剂成型理论的粉体工程分析[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 50-53.

[3] 于尔铁. 褐煤无黏结剂成型的理论基础[J]. 煤炭加工与综合利用, 1988(2): 53-58.
[4] 张双全. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004: 52-53.
[5] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 55-57.
[6] 沈 钟. 胶体与表面化学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 244-269.
[7] Taylor J W, Hennah L. The effect of binder displacements during briquetting on the strength of formed coke[J]. Fuel, 1991, 70(7): 873-876.
[8] Taylor J W, Hennah L. The nature of strength-controlling structural flaws in formed coke[J]. Fuel, 1992, 71(1): 59-63.
[9] Taylor J W. Compaction and cementing of char particles with a tar-derived binder[J]. Fuel, 1988, 67(11): 1495-1502.
[10] 徐振刚, 刘随芹. 型煤技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001: 70-76.
[11] 赵玉兰, 薛水强, 刘翼洲, 等. 原煤成型特性研究结题报告[R]. 太原: 太原理工大学, 1998: 12.
[12] Fayed M E, Otten L. Handbook of power science and technology[M]. London: Chapman & Hall, 1997: 478-496.
[13] 曾 凡, 胡永平, 杨 毅, 等. 矿物加工颗粒学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001: 208-210.
[14] 陈家仁. 煤炭气化的理论与实践[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2007: 174-175.
[15] 谯伦建, 柴一言, 祝朝晖. 型煤微观结构的研究[J]. 煤炭学报, 1997, 22(3): 304-306.
[16] Blesa M J, Miranda J L, Izquierdo M T, et al. Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with molasses[J]. Fuel, 2003, 82(8): 943-947.
[17] Blesa M J, Miranda J L, Moliner R, et al. Curing temperature effect on smokeless fuel briquettes prepared with molasses and H₃PO₄[J]. Fuel, 2003, 82(13): 1669-1673.
[18] Thoms L J, Snape C E, Taylor D. Physical characteristics of cold cured anthracite/coke breeze briquettes prepared from a coal tar acid resin[J]. Fuel, 1999, 78(14): 1691-1695.
[19] 赵玉兰, 常鸿雁, 吉登高, 等. 粉煤成型机理研究进展[J]. 煤炭转化, 2001(7): 12-14.
[20] 秦俊杰, 李师仑. 新型气化型煤黏结剂[J]. 化肥工业, 1997(6): 25-28.
[21] 常鸿雁. 粉煤成型机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2002: 47-49.
[22] Müschenborn W, Schinzel W. Processes occurring during the briquetting of coal[J]. Brennstoff-Chemie, 1965, 46(2): 52-56.
[23] Olson G B. Computational design of hierarchically structural materials[J]. Science, 1997, 277(8): 1237-1242.
[24] Mehta P K, Monteiro P M. Concrete: microstructures, properties and materials[M]. 3th ed. New York: McGraw-Hill, 2006: 437-442.
[25] 孟巧荣, 赵阳升, 胡耀青. 微焦点显微CT在煤岩热解中的应用[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3): 430-434.