

煤炭加工

# 高性能改性腐植酸制备烟煤型煤实验研究

郑可利, 牛玉, 欧阳颖

(三明学院 资源与化工学院, 福建 三明 365004)

**摘要:** 为提高烟煤型煤机械强度, 以加工后的腐植酸为黏结剂制备烟煤型煤, 采用单因素实验和正交实验研究了加热时间、NaOH 质量分数、黏结剂加入量、加热温度对腐植酸烟煤型煤抗压强度和跌落强度的影响。结果表明: 利用腐植酸制备的烟煤型煤具有良好的机械强度, 粉煤成型率较高。影响腐植酸烟煤型煤机械强度的主要因素是黏结剂加入量, 其次为 NaOH 质量分数、加热温度、加热时间。烟煤型煤制备的最佳工艺条件为: 加热时间 130 min, NaOH 质量分数 6%, 加热温度 90 °C, 黏结剂加入量 15%。此时型煤抗压强度为 1620.2 N/个、跌落强度为 99.0%。利用改性腐植酸可制备出适用于工业生产的烟煤型煤。

**关键词:** 腐植酸; 烟煤型煤; 改性; 抗压强度; 跌落强度

中图分类号: TD849 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)06-0056-04

## Preparation of high mechanical strength bituminous briquette with modified humic acid

ZHENG Keli, NIU Yu, OU Yangying

(College of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China)

**Abstract:** In order to improve the mechanical strength of bituminous briquette, the modified humic acid was adopted as binder. The influence of heating time and temperature, mass fraction of NaOH, humic acid addition on compressive strength and dropping strength of briquette was investigated through the single element experiment and orthogonal experiment. The results showed that the modified briquette had better mechanical strength, the briquetting ratio of fine coal was high. The main influencing factor was humic acid addition, followed by mass fraction of NaOH, heating time and temperature. The optimum technological condition was that the heating time was 130 minutes, the mass fraction of NaOH was 6%, the heating temperature was 90 °C, the addition of modified humic acid was 15%. Under the optimum condition, the compressive strength and dropping strength of briquette was 1620.2 N/99.0%. The bituminous briquette bonded by modified humic acid was suitable for industrial production.

**Key words:** humic acid; bituminous briquette; modification; compressive strength; dropping strength

## 0 引 言

中国大部分地区优质块煤年产量小于需求量, 导致中国合成氨工厂出现优质块煤供应紧张的局面<sup>[1]</sup>。现代采煤技术导致粉煤产量大, 将粉煤进一步加工成型煤以替代块煤不仅可缓解中国目前优质块煤紧缺的局面, 还可以降低生产成本, 扩大粉煤利

用途径, 减少粉煤和块煤直接燃烧对环境造成的危害<sup>[2]</sup>。型煤生产制备的关键是黏结剂的使用<sup>[3-4]</sup>。黏结剂要求具有冷强度高, 灰分低, 绿色无污染等特点。目前常用的黏结剂有生物质黏结剂<sup>[5]</sup>、沥青黏结剂<sup>[6]</sup>、腐植酸黏结剂<sup>[7]</sup>等。生物质黏结剂黏结性较好, 但防水性差。沥青黏结剂黏结性和防水性较好, 但环境污染严重。腐植酸黏结剂能够渗透到粉

收稿日期: 2014-07-20; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.013

基金项目: 三明市科技计划资助项目(2011-G-3); 卓越计划试点项目(SD1111)

作者简介: 郑可利(1957—), 男, 福建永泰人, 教授, 从事能源化工研究工作。E-mail: kelizheng@sohu.com

引用格式: 郑可利, 牛玉, 欧阳颖. 高性能改性腐植酸制备烟煤型煤实验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 56-59.

ZHENG Keli, NIU Yu, OU Yangying. Preparation of high mechanical strength bituminous briquette with modified humic acid[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 56-59.

煤微孔中,与粉煤颗粒之间有很强的亲和度,能很好地润湿粉煤表面。腐植酸廉价易得,来源广泛,绿色无污染。在粉煤中加入腐植酸黏结剂制备出的型煤理化性质明显改善,灰分较低,提高了型煤的冷热强度及型煤灰熔融性,是具有巨大潜在应用价值的黏结剂<sup>[8-9]</sup>。目前,采用腐植酸制备型煤所用原料主要是无烟煤<sup>[10-11]</sup>。李永恒<sup>[12]</sup>研究了腐植酸黏结剂在型煤制备中的性能及制备方法,分析了型煤冷热强度随黏结剂用量的变化。李师仑等<sup>[13]</sup>、张钊等<sup>[7]</sup>研究了腐植酸黏结剂提取工艺,发现强碱有利于提高腐植酸提取率。章祥麟等<sup>[14]</sup>研究了黏结剂制备工艺和压制参数,发现腐植酸分子具有很好的混溶性和交联作用,且无毒,不产生二次污染。中国烟煤储量丰富,通常用作炼焦、动力、气化用煤,直接燃烧易造成环境污染。目前,多采用焦油沥青、石灰、黏土作为黏结剂制备烟煤型煤,但存在价格高、污染严重、使用性能差等问题。鉴于此,笔者采用福建省沙县白炭黑企业的烟煤为原料,以腐植酸为黏结剂,通过单因素实验和正交实验方法,研究了烟煤型煤制备工艺,分析了不同制备条件对型煤机械强度的影响,以期开发廉价黏结剂,提高型煤抗压强度和跌落强度。

## 1 实验条件

### 1.1 实验原料及设备

实验原料:腐植酸(干基)质量分数为70%,产自新疆;烟煤产自福建省沙县白炭黑企业;NaOH为分析纯;自制去离子水。

实验设备:JM6102电子天平,DHG-9070A电热恒温鼓风干燥箱,HH-S8恒温水浴锅,JJ-2增力电动搅拌机,型煤成型装置,BF-F-200A抗压实验机。

### 1.2 实验方法

1) 腐植酸烟煤型煤的制备。将烟煤块煤研磨成粉状,粉碎至0.3 mm以下备用。配制质量分数为2%、3%、4%、5%、6%的NaOH溶液。量取一定体积NaOH溶液,并与腐植酸按体积比3:1混合,搅拌均匀。在一定加热时间和加热温度下对腐植酸黏结剂进行加工,将加工过的黏结剂与烟煤粉煤混合后压制成型煤,在20℃烘干12 h后,测试型煤的抗压强度和跌落强度。

2) 型煤抗压强度的测定。按照MT/T 748—2007《工业型煤冷压强度测定方法》测定型煤抗压强度。选取若干型煤成品,启动抗压实验机对型煤

进行匀速加压,直至破碎为止,记录此时最大压力。取所有数据的平均值为型煤的抗压强度<sup>[15]</sup>。

3) 型煤跌落强度的测定。按照GB/T 15459—2006《煤的落下强度测定方法》测定型煤跌落强度。选取若干型煤成品,在离地面2.00 m处,使型煤自由跌落在瓷砖上,重复操作3次。将型煤碎块过13 mm筛子,>13 mm碎块质量分数为型煤的跌落强度<sup>[16]</sup>。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 腐植酸制备烟煤型煤的单因素实验

1) 加热时间对型煤机械强度的影响。在NaOH质量分数4%,加热温度90℃的条件下,改变加热时间(40、70、100、130、160 min)对腐植酸黏结剂进行加工,控制加工后黏结剂加入量为13%,并将其与烟煤粉煤充分搅拌混合后压制成型煤。研究加热时间对型煤机械强度的影响,结果如图1所示。

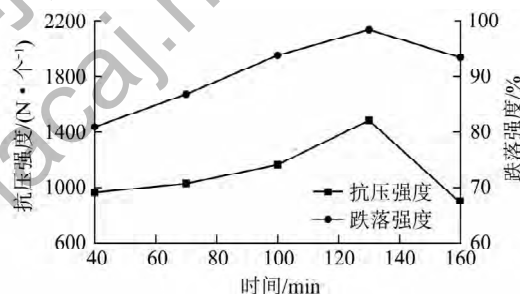


图1 加热时间对型煤机械强度的影响

由图1可知,加热时间为40~130 min时,型煤抗压强度和跌落强度随加热时间的增加而增加。加热时间超过130 min后,型煤抗压强度和跌落强度逐渐递减。原因可能是加热时间过短,腐植酸黏结剂与型煤黏结程度不够,挥发性物质偏多,机械强度减小;加热时间过长,黏结程度过大,机械强度减小。因此确定适宜加热时间为130 min。

2) NaOH质量分数对型煤机械强度的影响。在加热时间130 min,加热温度90℃条件下,改变NaOH质量分数(2%、3%、4%、5%、6%)对腐植酸黏结剂进行加工,控制加工后黏结剂加入量为13%,并将其与烟煤粉煤充分搅拌混合后压制成型煤。研究NaOH质量分数对型煤机械强度的影响,结果如图2所示。由图2可知,随着NaOH质量分数的增大,型煤抗压强度和跌落强度呈现先增后减的趋势。腐植酸具有胶体性质,在低浓度NaOH溶液中,其黏结性很低,接近水;随着NaOH质量分数的增大,腐植酸形成一种带有负电荷的亲水胶体,能

够很好地润湿烟煤粉煤表面,使粉煤颗粒胶结在一起,机械强度也随之升高。NaOH 质量分数为 5% 时,型煤机械强度最高,随着碱浓度升高,腐植酸中类似疏松的海绵结构被破坏,比表面积减小,润湿能力减弱,造成粉煤颗粒胶结能力下降,型煤机械强度随之降低。因此确定适宜的 NaOH 质量分数为 5%。

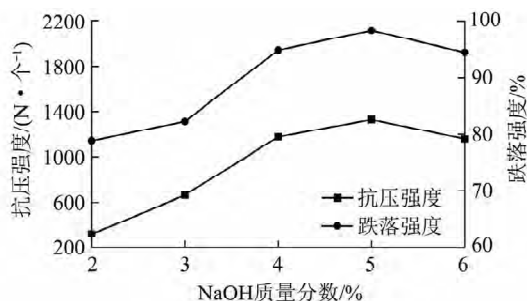


图2 NaOH 质量分数对型煤机械强度的影响

3) 黏结剂加入量对型煤机械强度的影响。在加热时间 130 min, 加热温度 90 °C, NaOH 质量分数 5% 的条件下,对腐植酸黏结剂进行加工,改变加工后黏结剂加入量为 7%、9%、11%、13%、15%, 将其与烟煤粉煤充分搅拌混合后压制成型煤。研究腐植酸黏结剂加入量对型煤机械强度的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着腐植酸黏结剂加入量的增加,型煤抗压强度和跌落强度逐渐增加。这可能是由于腐植酸的特殊结构,使其能渗透到粉煤颗粒的微孔结构中,随着腐植酸加入量的增加,在粉煤表面产生的黏结力也增大。在外界压力下,腐植酸与粉煤黏结程度加大,机械强度升高。腐植酸黏结剂加入量为 13% 时,粉煤微孔结构中的空间达到饱和,机械强度不再增加。为节省原料,确定腐植酸黏结剂加入量为 13%。

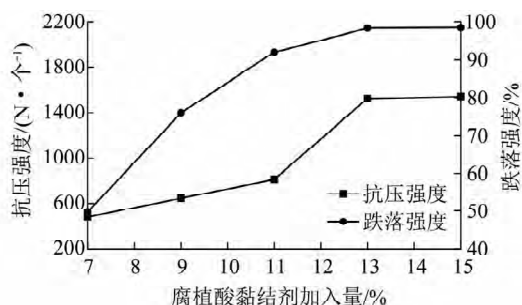


图3 腐植酸黏结剂加入量对型煤机械强度的影响

4) 加热温度对型煤机械强度的影响。在加热时间 130 min, NaOH 质量分数 5% 的条件下,改变加热温度 80、85、90、95、100 °C 对腐植酸黏结剂进行加工,控制加工后黏结剂加入量为 13%, 将其与烟煤粉煤充分搅拌混合后压制成型煤。研究加热时间对

型煤机械强度的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着加热温度的增加,型煤的抗压强度和跌落强度先增加后减小。型煤强度大小与内部水分有很大关系。温度升高,腐植酸黏结剂不断浓缩,内部水分减少,黏性增加,机械强度增大。温度升高到一定程度时,黏结剂分子的渗透和移动受到限制,黏性下降。同时黏结剂内部某些物质焦结成块,在外力下压制成型后,机械强度随之下落。因此确定最佳加热温度为 85 °C。

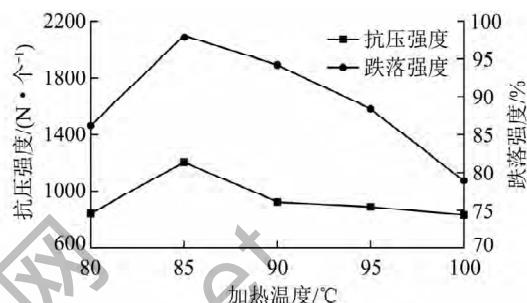


图4 加热温度对型煤机械强度的影响

## 2.2 腐植酸制备烟煤型煤的正交实验

通过单因素实验可知,加热时间、NaOH 质量分数、腐植酸黏结剂加入量、加热温度对型煤机械强度均有影响。为进一步考察 4 个因素的交互影响,分别以加热时间(A)、NaOH 质量分数(B)、加热温度(C)、黏结剂加入量(D)为对象,以烟煤型煤的抗压强度和跌落强度为评价指标,进行四因素三水平正交实验,正交实验因素见表 1。

表1 正交实验因素

	A	B	C	D
水				
平	加热时间/min	NaOH 质量分数/%	加热温度/°C	黏结剂加入量/%
1	100	4	85	11
2	130	5	90	13
3	160	6	95	15

正交实验设计及结果见表 2,极差分析见表 3。

由表 3 可知,各因素对腐植酸烟煤型煤抗压强度和跌落强度的影响程度一致。影响腐植酸烟煤型煤机械强度因素由大到小依次为:黏结剂加入量、NaOH 质量分数、加热温度、加热时间。腐植酸烟煤型煤制备的最佳工艺条件为  $A_2B_3C_2D_3$ ,即加热时间 130 min, NaOH 质量分数 6%, 加热温度 90 °C, 黏结剂加入量 15% 时,腐植酸烟煤型煤机械强度最好。在最佳工艺条件下进行 3 组验证实验,最后取其平均值得到型煤抗压强度为 1620.2 N/个,跌落强度为 99.0%。

表2 正交实验设计及结果

实验编号	A 加热时间/min	B NaOH 质量分数/%	C 加热温度/°C	D 黏结剂加入量/%	抗压强度/ (N·个 <sup>-1</sup> )	跌落强度/%
1	100	4	85	11	733.7	62.0
2	100	5	90	13	1315.3	98.9
3	100	6	95	15	1600.2	98.4
4	130	4	90	15	1508.8	98.8
5	130	5	95	11	900.7	70.9
6	130	6	85	13	1399.2	98.9
7	160	4	95	13	938.0	80.2
8	160	5	85	15	1356.2	98.3
9	160	6	90	11	1199.2	85.5

表3 极差分析

项目	抗压强度/(N·个 <sup>-1</sup> )				跌落强度/%			
	A	B	C	D	A	B	C	D
$k_1$	1216.4	1060.2	1163.0	944.5	86.4	86.0	86.4	72.8
$k_2$	1269.6	1190.7	1393.4	1217.5	89.5	82.7	94.4	92.7
$k_3$	1164.5	1399.5	1146.3	1488.4	88.0	94.3	83.2	98.5
R	105.1	339.3	247.1	543.9	3.1	11.6	11.2	25.7

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

### 3 结 论

通过单因素实验初步得到制备烟煤型煤的工艺条件为: 加热时间 130 min, NaOH 质量分数 5%, 黏结剂加入量 13%, 加热温度 85 °C。通过正交实验最终确定以改性腐植酸为黏结剂制备烟煤型煤的最佳工艺条件为: 加热时间 130 min, NaOH 质量分数 6%, 加热温度 90 °C, 黏结剂加入量 15%, 在此工艺条件下, 改性腐植酸烟煤型煤的抗压强度为 1620.2 N/个, 跌落强度为 99.0%。影响腐植酸烟煤型煤机械强度的主要因素是黏结剂加入量, 其次为 NaOH 质量分数、加热温度、加热时间。利用改性腐植酸可制备适用于工业生产的烟煤型煤。

#### 参考文献:

- [1] 彭展英, 颜 鑫. 合成氨生产中煤气化工艺条件的优化[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(4): 42-44, 20.
- [2] 薛兴华, 王运泉, 肖晨生, 等. 燃煤电厂煤粉燃尽性综合评价指数的构建[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(7): 42-46.
- [3] 张永发, 张慧荣, 田 芳, 等. 无烟粉煤成型块炭化行为及热解气体生成规律[J]. 煤炭学报, 2011, 36(4): 670-675.
- [4] 黄山秀, 黄光许, 张传祥, 等. 低阶烟煤制取型煤的成型机理研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(4): 52-55.
- [6] 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.
- [6] 黄山秀, 马名杰. 热黏结剂对低阶煤制取型煤的热态性能影响[J]. 煤炭转化, 2013, 36(2): 74-78.
- [7] 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.
- [8] 崔国星, 林明穗. 腐植酸型煤气化特性及动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(11): 1289-1294.
- [9] 谢建中. 腐植酸型煤黏结剂及工业型煤的研究[J]. 燃料流通科技, 1993(5): 6-7.
- [10] 贺 华. 无烟粉煤生产型煤的试验研究[J]. 煤炭工程, 2007, 39(8): 74-76.
- [11] 邢宝林, 张传祥, 郭 晖. 无烟型煤热稳定性的实验研究[J]. 氮肥技术, 2007, 28(1): 31-33.
- [12] 李永恒. 型煤的研制与应用[J]. 化肥设计, 2003, 41(2): 33-39.
- [13] 李师仑, 高 俊, 韩锦德, 等. 京西粉煤成型技术的研究[J]. 煤炭学报, 1995, 20(5): 535-539.
- [14] 章祥麟, 张 彤, 李 斌. 无烟煤成型用黏结剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 1997, 6(1): 26-29.
- [15] CAI Z D, WU J J, ZHOU G L, *et al.* Binders and bonding mechanism of semi coke preparation technique for carbide production with pulverized coal[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(8): 1465-1470.
- [16] Chen S, Duan J, Yao Y, *et al.* Optimization of technique parameters of annular mould briquetting machine for straw briquette compressing[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(22): 32-41.