

褐煤无黏结剂成型理论的粉体工程分析

朱 斌,李 备,黄 磊,庞永亮,贾瑞清

(中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院,北京 100083)

摘要: 在分析多种褐煤无黏结剂成型假说的基础上,提出了影响褐煤成型特性的其他内因。介绍了褐煤无黏结剂成型的粉体力学模型,同时对无桥、液桥、固桥3种黏结类型下的平均颗粒抗拉强度的计算公式进行了推导。探讨了在褐煤成型过程中,不同阶段相应的主要黏结力,并得出褐煤型煤最终产品的强度取决于颗粒间形成的固桥黏结力。研究表明:确定合理的外部条件,使颗粒间形成合适的固桥黏结力,即可满足褐煤运输和加工利用所需强度。

关键词: 褐煤;成型;粉体力学;固桥黏结力

中图分类号: TQ530; TD849

文献标识码: B

文章编号: 1006-6772(2013)05-0050-04

Lignite binderless moulding in powder engineering

ZHU Bin ,LI Bei ,HUANG Lei ,PANG Yongliang ,JIA Ruiqing

(School of Mechanical Electronic and Information Engineering ,China University of Mining and Technology (Beijing) Beijing 100083 ,China)

Abstract: Based on the analysis of many lignite binderless moulding hypotheses ,find that there are other internal causes influencing the lignite molding characteristics. Introduce the powder mechanics model of lignite binderless moulding. Deduce the average particle calculation formula of tensile strength under the bond types of binderless ,liquid-bridge and solid-bridge. Investigate the main bond forces in different stages of lignite molding and corresponding. The strength of the final product depends on the bond stress between particles ,which provides strength for lignite transportation and processing.

Key words: lignite; moulding; powder mechanics; solid-bridge bond stress

0 引 言

褐煤无黏结剂成型工艺的实质是将褐煤煤块粉碎到一定粒度,干燥至要求水分,然后施加外力成型^[1]。根据成型过程中的现象和褐煤的物理化学性质,对褐煤无黏结剂成型提出了多种不同的学说。其中,与成型过程较为吻合,合理且具有一定

代表性的分别为沥青质学说、腐殖酸学说、毛细孔学说、胶体学说和分子黏合学说^[2]。

1 褐煤无黏结剂假说

沥青质学说认为褐煤中的沥青质是褐煤颗粒发生黏结的主要物质;腐殖酸学说认为腐殖酸是黏结的主要物质;毛细孔学说强调褐煤中存在大量毛

收稿日期: 2013-06-06 责任编辑: 白娅娜

作者简介: 朱 斌(1987—),男,江苏苏州人,在读硕士研究生,主要研究方向为褐煤成型机理、机电一体化等。E-mail: xcumtzhubin@126.com。

引用格式: 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.

细孔,这些毛细孔提供了颗粒间结合的作用力;胶体学说的看法是褐煤本身就是胶体物质,具有一定的内聚力,因此起黏结作用的是褐煤胶体本身;分子黏合假说认为粒子间接触紧密而产生分子黏合是褐煤成型的主要作用力。

总之,这些学说在不同程度上能够解释褐煤成型机理。这些学说的共同点是认为褐煤中存在着大量的“自身黏结剂”物质,不同的只是对于这些“自身黏结剂”的说法不一致。褐煤无黏结剂成型理论认为影响成型特性的内因只有“自身黏结剂”一种。而实际上,褐煤本身硬度、弹性、塑性、比表面积、外部形貌等表面化学物理性质都在成型过程中具有重要作用。显然,上述各学说并未考虑这些因素。因此,在对褐煤无黏结剂成型理论进行研究的过程中,需要引入新的方法^[3]。

2 褐煤无黏结剂成型力学分析

由于未成型的褐煤原煤具有粉体的性质,因此,研究褐煤成型机理时可以借鉴粉体工程中粉体造粒的理论。

2.1 褐煤无黏结剂成型的粉体力学模型

造粒是指将各类粉状、块状、溶液或熔融状原料制成具有一定形状和强度的固体颗粒,是增大粒径的过程,为颗粒技术的重要组成部分^[4]。而褐煤成型理论中,成型的定义是要具有一定的形状和强度。两者都要求加工后的产品能够保持一定形状,但对于强度没有明确要求。而现实中,加工后产品的强度是根据产品实际应用中的需要来确定的。

粉体力学中,能够很好表述“成型”现象的是开放屈服强度 f_c 。所谓开放屈服强度是在一个筒壁无摩擦、理想的圆柱形筒内,使粉体在一定的密实最大主应力 σ_1 作用下压实,如图1a)所示。然后取走圆筒,在不加任何侧向支撑的情况下,如果被密实的粉体试样不倒塌,如图1b),则说明其具有一定的密实强度,这一密实强度就是开放屈服强度 f_c 。倘若粉体试样倒塌了,如图1c),则说明这种粉体的开放屈服强度 $f_c=0$ ^[5]。显然,开放屈服强度 f_c 值大的粉体,流动性差,容易成型。而这一密实最大主应力 σ_1 就是粉体成型的最小应力。

密实粉末不坍塌的现象说明密实粉末之间一定具有某种相互作用,使密实粉末间相互吸引,克服重力,能够在不借助外力的情况下,保持一定的形状。

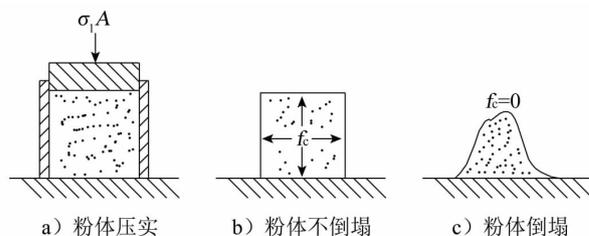


图1 粉体开放屈服强度

在粉体工程理论中,多个粒子间聚结形成颗粒时,粒子间的相互作用有5种方式^[6-7]。

1) 固体颗粒间发生的引力,一般来说指的是范德华力(分子间引力)、静电力和磁力。

2) 固体颗粒间可自由流动的液体产生的界面张力和毛细管力,有3种不同的状态,分别为悬垂状态、索带状态和毛细状态。

3) 固体颗粒间不可流动的液体产生的黏结力,包括高黏度液体,吸附于颗粒表面的少量液体层。

4) 固体颗粒间固体桥,其形成机理可由以下几方面论述:①架桥剂溶液中溶剂蒸发后,析出的结晶起架桥作用;②液体状态的黏结剂干燥固化形成的固桥;③由加热熔融液形成的架桥,经冷却固结成固桥;④烧结和化学反应产生固桥。

5) 粒子间机械镶嵌发生在块状颗粒的搅拌和压缩操作中,结合强度较大,不常出现在普通固体颗粒结合中。

以上5种颗粒间的结合力由于作用方式不同,每种结合力的抗拉强度有所不同。

2.2 粉体成型的力学计算

为了方便分析颗粒强度,假设组成颗粒的粉末为服从统计规律的单一尺寸的小球;相邻小球之间有一个黏结点,这些黏结点在颗粒内部服从统计分布规律;用颗粒的平均强度代替颗粒的平均抗拉强度。由统计几何学分析,平均颗粒抗拉强度可以按照式(1)进行计算

$$i_1 = \frac{8}{9} \times \frac{1-\varepsilon}{\pi d^2} ki \quad (1)$$

式中 ε 为孔隙率,%; d 为小球直径 μm ; k 为平均配位数(指某一小球与周边相邻小球间的平均接触点数); i 为单个黏结点的拉伸强度,Pa。

按晶体学知识,式(1)中 k 和 ε 是相关函数, $k \leq 12$, $\varepsilon \geq 0.26$ (小球按面心立方晶格排列)则

$$k\varepsilon \approx 3.12 \quad (2)$$

图2为不同类型黏结,按照图2中3种类型对黏结点进行强度分析。

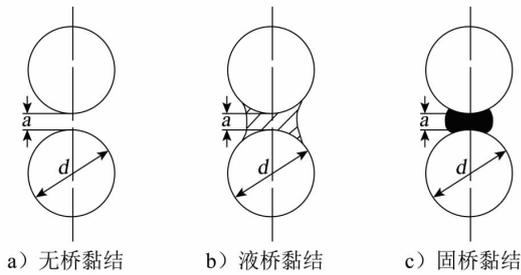


图2 不同类型黏结

1) 无桥黏结。无桥黏结黏结点的强度主要是小球间的范德华力。经过试验,间距为 a 的小球黏结点强度可按式(3)计算

$$i = 4.2 \times 10^{-15} \frac{d}{a^2} \quad (3)$$

将式(2)、式(3)带入式(1)得

$$i_T = 3.7 \times 10^{-15} \frac{1-\varepsilon}{a^2 d \varepsilon} \quad (4)$$

褐煤成型时,颗粒直径小于 3 mm,假定褐煤颗粒平均直径为 1 mm,孔隙率为 0.35%,平均间距为 1 μm ,代入式(4)计算,颗粒的平均拉伸强度为 6.8 Pa,作用力很微弱。显然,靠范德华力成型是十分困难的。

2) 液桥黏结。液桥黏结时,黏结点的强度 i 为

$$i = \sigma_L d \frac{\pi}{1 + \tan(\theta/2)} = \sigma_L d f(\theta) \quad (5)$$

式中, σ_L 为液体的表面张力, N/m; θ 为液体环半角, $^\circ$ 。

经过试验对式(5)修正,将函数 $f(\theta)$ 改为 $f(\theta, a/d)$,并验证该函数值约等于 2,因此可将该结果代入式(1),求出液桥黏结颗粒的强度计算公式

$$i_T = 1.77 \times \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{\sigma_L}{d} \quad (6)$$

由褐煤颗粒直径 1 mm,孔隙率为 0.35%,水的表面张力为 72×10^{-3} N/m 进行计算,可得颗粒的平均拉伸强度为 236 Pa。因此水液桥黏结时,比较接近造粒要求。

3) 固桥黏结。对于固桥黏结或高黏度液体黏结,其平均抗拉强度 i_s 较高,颗粒强度为

$$i_T = \frac{M_s}{M_p} \times \frac{\rho_m}{\rho_s} (1-\varepsilon) \sigma_s \quad (7)$$

式中, M_s/M_p 为黏结材料与颗粒的质量比; ρ_m 、 ρ_s 为颗粒与黏结材料的密度, 10^3 kg/m^3 ; σ_s 为黏结材料的表面张力, N/m。

对于固桥黏结,由于黏结材料与密度千差万

别,其黏结力也有很大差别,但远大于其他形式的黏结力。

综上所述,在褐煤成型过程中,液桥黏结和固桥黏结起主要作用,而无桥黏结作用同样存在,但由于其作用有限,不能单独使褐煤成型,只能起辅助作用。

3 褐煤无黏结剂成型的粉体成型分析

褐煤成型过程中,不同阶段,其主要作用力也不尽相同^[8-10]。液体架桥产生的结合力主要影响颗粒的压制成型阶段,决定了压制后未干燥型煤的强度;而固桥结合力则决定了干燥后颗粒的强度。

褐煤的混合阶段,颗粒间主要作用力是内摩擦力和液桥黏结力。为了将褐煤混合均匀,需要不停搅拌,这时主要阻力就是内摩擦力和液桥黏结力。希望搅拌过程中阻力尽量小,就要尽量减小这 2 种作用力。褐煤压制阶段,主要作用力为颗粒间的内摩擦力和颗粒与压制容器壁间的摩擦力。内摩擦力和颗粒与器壁间的摩擦力在压制过程中是阻力,影响成型褐煤密度的均匀性,进而影响成型褐煤的强度,因此需要降低其作用。压制结束后,颗粒间的液桥黏结力是褐煤成型的主要作用力,其大小与压制好型煤的生坯强度息息相关,为方便后续加工,需根据实际需要,确定一个合理数值。压制的褐煤型煤生坯经过干燥、固结,其内部溶液液体蒸发,溶质析出;或颗粒间的黏结剂干燥固化;或熔融液体冷却为固态,形成了固桥。固桥黏结力的强度决定了最终成型褐煤的强度,因此褐煤型煤最终产品的强度取决于颗粒间形成的固桥黏结力。

液桥黏结力分为 2 种:一种是可流动液体产生的界面张力和毛细管力,另一种是不可流动液体产生的黏结力。以可流动液体架桥进行成型时,液体的表面张力和毛细管力决定了粒子间的结合力,因此对成型产生较大影响的是液体的加入量。液体的加入量用饱和度 S 表示,即颗粒间空隙中,液体架桥剂所占体积(V_L)占总体积(V_T)的百分比, $S = V_L/V_T$ 。不可流动的液体包括吸附颗粒表面的少量液体层和高黏度液体。吸附在颗粒表面的少量液体层能拉近颗粒间距离,扩大颗粒间接触面积和降低颗粒表面的粗糙度,增大颗粒间的引力;高黏度液体有很小的表面张力,易于在颗粒表面扩散,其较强的结合力依赖于其本身的黏附性。沥青或其他高分子有机溶液等高黏度的结合介质,能够在一定条件

下形成均匀的、类似固体的薄膜层促进细颗粒结合,这种结合类似于固桥的连接。

固桥的产生原因有以下方面:①颗粒间液桥中的液体挥发或蒸发后,剩下的固体部分起到了连接颗粒的固桥作用;②加热后的熔融物质冷却后固结,形成连接颗粒的固桥;③烧结和化学反应产生的固桥。所以,同为液桥黏结力和固桥黏结力,其产生的原因可能不同。

褐煤是一种组分、结构非常复杂和极不均一的混合物,其中包括有机、无机物和几十种复杂的煤岩显微组分^[11-12]。不同产地的褐煤,由于其不同的成煤原始物料和煤化度,其成分和物化性质有很大差别。这种性质决定了在其成型过程中,不可能是一种成分或性质决定其成型特性,而是多种不同成分或性质的综合表现。在不同的成型条件下,不同成分或性质起主要作用。刘志群和田忠坤进行了褐煤热压试验,结果表明煤种对型煤强度影响很大,不同煤种的最佳成型温度也不同^[13-14]。试验中,霍林河矿褐煤的焦油含量高,较易成型,且强度较为理想。而伊敏河褐煤属于大纤维组织和弱分层,对其进行防氧化处理后,型煤的抗压强度明显提高。因此,当最佳成型温度在120℃以下时,褐煤中软化点较低的沥青及腐殖酸起主要作用。当温度继续升高,褐煤发生热解反应,焦油开始作为黏结剂起主导作用。席维实^[15]通过分析云南可保、寻甸县先锋、昌宁县红星、龙陵大坝等矿区煤样的灰分,发现成型性能较好的大坝、红星两矿煤样灰分中SiO₂、Al₂O₃含量较高。而SiO₂、Al₂O₃含量较少的可保、先锋两矿的褐煤成型性较差。褐煤抽出腐殖酸后进行成型试验,这时褐煤的成型性不确定^[1]。这说明褐煤成型过程中,起黏结作用的可能不止一种物质。

通过以上分析可知,褐煤成型过程中,由于成分的多样性和复杂性,液桥黏结力和固桥黏结力的成因也较为复杂,可能某种单一成分形成,也可能是多种成分共同作用形成,或者是以某种成分为主,多种成分为辅形成的。但是无论哪种情况,其表现形式都是在某个确定的外部条件下,褐煤中的某种或某几种物质发挥作用,形成了颗粒间的固桥黏结。这时,褐煤型煤的强度就决定于一种或几种物质形成的固桥黏结力的大小和数量。因此,确定合理的外部条件,使褐煤中的物质在颗粒间形成合适的固桥黏结力,即可满足褐煤运输和加工利用所

需强度。

4 结 语

中国褐煤资源丰富,研究褐煤无黏结剂成型将对中国发展清洁能源起到积极的推动作用。借鉴粉体学理论,研究褐煤成型过程中各阶段颗粒间相互作用关系和各种作用力的大小,根据其相互作用的特点研制高效率、低成本的褐煤成型设备。褐煤无黏结剂成型装置的配备能够大幅度降低褐煤成型成本,符合能源清洁化、高效化的要求,社会意义和经济意义重大。

参考文献:

- [1] 徐振刚,刘随芹.型煤技术[M].北京:煤炭工业出版社,2001:19.
- [2] 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.
- [3] 尹公善.褐煤无黏结剂成型[J].煤炭转化,1981(S1):25-30,59.
- [4] 韩跃新.粉体工程[M].长沙:中南大学出版社,2011:1.
- [5] 陶珍东,郑少华.粉体工程与设备[M].北京:化学工业出版社,2010:47.
- [6] 刘文广.造粒工艺与设备[M].北京:化学工业出版社,2011:8.
- [7] 包士雷,王建,孙永升.国内粉体工程行业的现状与发展[J].中国粉体工业,2010(4):9-12.
- [8] 王岩,裴贤丰,张颀,等.褐煤成型技术研究现状[J].洁净煤技术,2013,19(1):57-60,71.
- [9] 崔义,周鹏.褐煤干燥成型技术的研究[J].洁净煤技术,2012,18(1):42-44.
- [10] 王晓磊,李翔,李志凯.浅析褐煤干燥成型技术现状[J].煤质技术,2013(2):17-21.
- [11] 尹立群.我国褐煤资源及其利用前景[J].煤炭科学技术,2004(8):12-14,23.
- [12] 李旭辉.浅析褐煤的煤化工技术与应用[J].煤炭加工与综合利用,2009(5):38-42.
- [13] 刘志群,牟娜,牛桂荣,等.褐煤热压成型小型试验[J].环境保护科学,1991,17(2):47-52.
- [14] 田忠坤,朱书全.褐煤无黏结剂热压成型特性[J].辽宁工程技术大学学报:自然科学版,2009,28(3):494-497.
- [15] 席维实.影响褐煤成型因素的初探[J].煤炭分析及利用,1992(4):25-27.