

复合型煤粘结剂的成型及固硫效果研究

李春桃, 徐兵, 梁玉祥

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要:采用一种新型复合粘结剂制备生物质型煤,并通过实验证明其可行性。该复合粘结剂主要由改性后的生物质和无机固化剂组成,采用 SEM 扫描电子显微镜和 EDS 能谱检测分析型煤的形貌结构和成分组成,研究复合粘结剂各成分对型煤成型的影响。燃烧前后元素分析得出该复合粘结剂对燃烧前后煤中硫元素的影响。结果表明,复合粘结剂增强了型煤的抗压强度;起粘结作用的主要元素为 Mg、Cl;添加复合型煤粘结剂后,固硫率为 34%,固硫最终产物为 $MgSO_4$,具有良好的固硫效果。

关键词:生物质型煤;粘结剂;型煤成型;固硫

中图分类号:TQ536

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)02-0072-04

生物质粘结剂由于来源广、成本低、节能等特点受到了国内外的重视。中国利用植物纤维和碱法草浆原生黑液、腐植酸钠渣等作复合粘结剂,用氢氧化钠处理稻草制备的粘结剂生产型煤^[1,2]。美国、瑞典等采用脱水泥炭和磨细的生物质混合、挤压、切割成型生产型煤^[3]。国内许多高校如大连理工大学、浙江大学、太原大学、河南理工大学、昆明理工大学等在生物质型煤燃烧机理、特性及反应动力学方面做了一些研究^[4-10]。在排放及污染特性研究方面,美国加州大学的 Jenkins BM 等对生物质中碱性元素在燃烧过程中的影响与排放进行了研究^[11]。国内南京林业大学等研究表明生物质具有良好的固硫效果。国内外对煤与生物质的成型技

术和工艺方面也有很多研究,但对改性生物质和无机固化剂的交联粘结机理及影响因素系统研究较少。采用 NaOH 改性后的稻草秸秆添加无机固化剂制备新型复合粘结剂,通过实验研究其可行性,分析其成型和固硫机理。

1 实验原料

原料煤粉采用粒状、小块状,呈黑色而有光泽,质地细致的粉煤。生物质选用稻草秸秆,取自四川农村,粉碎至 5 cm 以下备用。用 2% 的 NaOH 溶液在 90 °C 下碱液环境中改性处理 4 h。无机固化剂采用 MgO 和 $MgCl_2$,生物质样品及原料煤的工业分析数据见表 1。

表 1 生物质及煤的工业分析

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	M_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
新加坡烟煤	26.0	1.2	43.0	29.8	73.8	4.9	20.3	0.9	0.1
秸秆	6.26	9.69	67.82	16.23	23.64	4.77	54.13	1.43	0.08

将改性后的生物质和无机固化剂按一定的添加量与原料煤混合均匀,在低压下压制成生物质型

煤。测试抗压强度和跌落强度作为型煤的性能指标。通过 SEM 扫描电子显微镜和 EDS 能谱检测分

收稿日期:2010-01-21

作者简介:李春桃(1985—),女,河南孟州人,四川大学化工学院在读硕士研究生,主要从事生态粘结剂研究。通讯作者:梁玉祥,男,四川大学化工学院教授,主要从事地表创面生态修复的研究,lyxgs623a@163.com。

析型煤的形貌结构和成分组成,研究复合粘结剂的成型及固硫效果。

2 实验原理

复合型煤粘结剂由改性后的生物质粘结剂和无机固化剂组成。稻草秸秆经 NaOH 碱处理制得固液混合物,由生物质纤维和黏稠液组成。碱液在 90 ℃ 释放出—OH,—OH 破坏细胞壁中木质素的吡喃环,拆开与木质素相互缠结的纤维素和半纤维素,分解了木质素与半纤维素的空间立体交联网状结构,破坏生物质的原始弹性^[12]。生物质分解产生的糖类物质以及果胶、单宁等物质具有粘结作用。当温度为 90 ℃ 时,木质素的分解率可达到 70%,部分分解,未分解的纤维素和半纤维素将在型煤中起物理连接、拉伸作用。通过生物质型煤的 SEM 图(图 1)可以看出生物质纤维在型煤中形成复杂的空间网状结构,可以粘结大量煤粒。

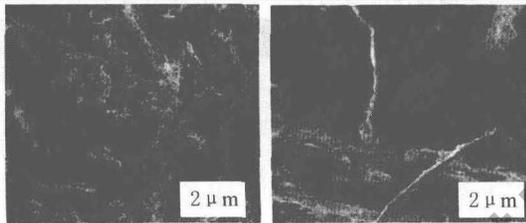
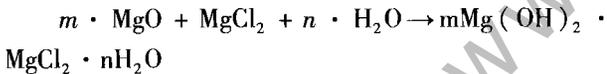


图 1 生物质型煤的 SEM 图

实验所用的无机固化剂主要选用具有一定活度的氯化镁溶液和氧化镁,在水环境下发生凝固反应生成气硬性混凝土氯氧镁水泥,其反应方程式^[13]如下:



文献[14]表明, MgO 和 MgCl₂ 会与 H₂O 反应生成具有高强度的镁水泥。镁水泥可以在常温常压下硬化,硬化后具有良好的抗渗性。因此,为了提高型煤的防水性,可使用适量 MgO 和 MgCl₂ 与改性生物质秸秆组成复合粘结剂。实验采用的是湿态成型,无机固化剂在成型的过程中会发生凝固反应,提高型煤的强度。

3 实验结果分析

3.1 抗压强度

抗压强度是生物质型煤各项机械性能指标中最直观、最具代表性的指标。实验制得的型煤样品抗压强度为 796.6 N,满足储存运输的要求,而只添加改性生物质型煤的抗压强度为 66.7 N。实验结果表明,添加复合粘结剂可以提高单一生物质型煤的抗压强度。

3.2 添加复合粘结剂前后型煤分析

3.2.1 形貌分析

采用 SEM 形貌表征和 EDS 能谱对样品进行元素分析。分析结果如下:

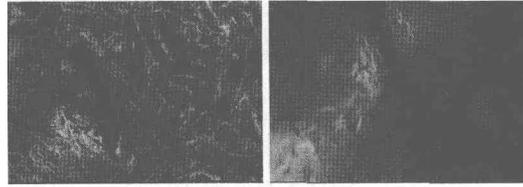


图 2 型煤的 SEM 图

如图 2 所示,在型煤加压成型、干燥固结过程中,镁基粘结剂发生水化反应,在煤粒表面和孔隙中形成了凝胶体和各种形态的晶体。镁基粘结剂属于结晶硬化和胶体硬化反应,它们与水作用生成凝胶。凝胶和不规则的晶体分布越均匀,型煤的粘结性就越好^[15]。这些絮状凝胶体、晶体,形成的固体桥键将煤粒牢固的粘结在一起。由于煤具有高孔隙率的分子筛结构,粘结剂进入煤粒内孔和裂隙中,加固了粘结剂和粉煤形成的固体桥键,使粘结剂与煤粒更紧密的结合。

从型煤的湿态粘结机理来看,煤在破碎加工过程中,其中一些桥键或晶格断裂,形成一些不饱和键,使煤粒表面产生微弱的负电荷,亲水的无机镁基固化剂和极性的水分子被煤粒吸附形成水化膜,煤粒通过粘结性的水化膜连接而成型,无机固化剂在型煤内形成晶体网络。生物质纤维的加入,型煤内的水分可以通过纤维形成的孔隙和表面积向外界发散。生物质的加入脱去了无机粘结剂中结晶水分,型煤随水分蒸发而收缩,颗粒间距离减小,碎散阻力增大,型煤强度增加。

3.2.2 成分分析

添加粘结剂后,型煤中 Na、Mg、Cl 等元素明显增加,依照图 2 可以看出,碱化处理后的生物质纤维在煤体内形成了良好的网络结构,这些元素是依附在生物质纤维及煤粒表面的主要成分。添加复合粘结剂后,煤的表面有较多的呈絮状的粘附物质,这些粘附物质在纤维表面和煤粒的表面都大量存在,复合粘结剂的吸附、粘结效果很明显。

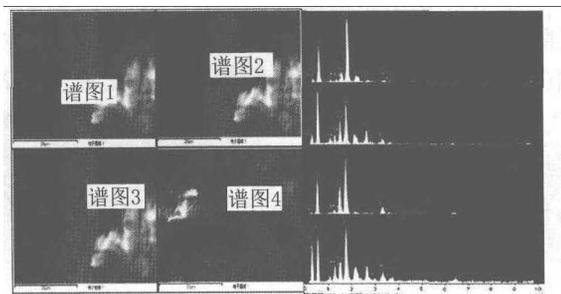


图 3 型煤的 SEM 图及表面 EDS 谱图

表2 型煤中不同位置的表面物质成分

编号	元素	C	O	Mg	Al	Si	K	Na	Cl	总量
1	质量百分比	18.11	54.95	1.10	3.01	21.061	0.65		1.12	100
2	质量百分比	23.94	53.15	2.28	4.96	9.00	1.44	1.84	3.38	100
3	质量百分比		56.09	2.09	11.17	26.00	4.65			100
4	质量百分比	44.99	40.19	2.16	2.52	6.48	1.52		2.15	100

图3是对型煤中生物质纤维表面以及与煤粒连接处的EDS元素分析,谱图1、2是测定生物质纤维的表面元素组成,谱图3是生物质纤维外附颗粒的元素组成,谱图4是生物质纤维与煤粒连接处的物质元素组成。由4个谱图元素的结果对比可以看出,生物质型煤中纤维表面以及和煤质的连接处有外加元素Na、Mg、Cl的存在,Na元素通过碱处理吸附在纤维内表面,在纤维的外表面及纤维与煤粒之间并不存在Na元素。Na元素是降解纤维的重要元

素,但并不是起粘结作用的主要元素。Mg、Cl元素在纤维表面及与煤粒的粘结处都存在,说明在生物质型煤的粘结中Mg、Cl元素是主要的粘结物质。其中Cl元素集中存在于纤维表面及煤粒间隙,是起粘结作用较强的元素。

3.3 固硫效果的研究

对烧结前后的无粘结剂的型煤和添加粘结剂的型煤进行元素组成的分析,得到结果见表3。

表3 烧结前后各成分质量百分含量对比

项目	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cl	Ti	Fe	Zn	其他	挥发分	总量
型煤		12.3	23.9	8.5	9.2	12.9			14.6	10.8	7.8		100.00
烧后型煤	0.59	11.06	26.70	0.69	3.85	0.89		1.28	4.29			50.64	100.00
生物型煤	7.4	14.9	45.1	2.5	8.3	5.1	10.6	1.5		4.6			100.00
烧后生物型煤	5.32	8.07	23.17	0.85	3.09	1.90		0.81	4.27			52.52	100.00

由表3中S元素的成分变化可以看出,没有添加复合粘结剂的型煤有91.88%的S以挥发物的成分排出,而添加粘结剂后的S的挥发比例降为66%。这表明复合粘结剂的固硫效果明显,固硫率为34%。

在型煤固硫中,可燃硫的存在形式主要取决于 SO_2 向反应表面扩散的速度, SO_2 与固硫剂的反应速度以及硫酸盐的分解速度。复合粘结剂中的生物质粘结剂和镁基粘结剂都起到了一定的固硫效果。生物质在低温时就开始燃烧,在型煤内部产生许多微孔,这些微孔中含有具有极高表体比的生物质灰,对产生的 SO_2 有吸附作用。随着温度升高,生物质燃尽,使型煤具有高孔隙率,增强了 SO_2 和 O_2 向固硫剂(MgO)颗粒内部的扩散,当 SO_2 通过这些孔隙时,会增加与固硫剂(MgO)接触的机会,固硫剂(MgO)在高温下可以与S经过复杂反应生成 $MgSO_4$ 固态,达到固硫效果。将表3燃烧前后生物型煤中Mg的含量对比得出71.9%的Mg以固态形式存在在灰渣中。将煤完全燃烧的灰渣进行XRD谱图分析,如图4所示。

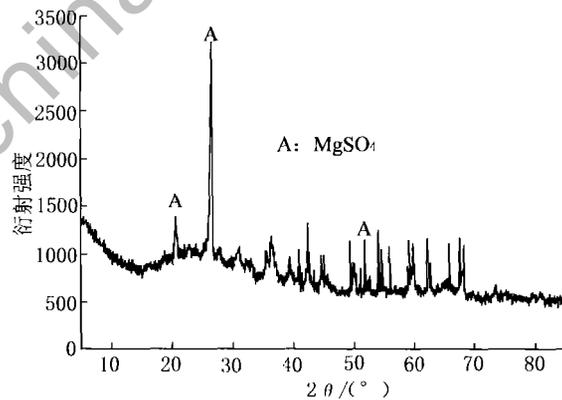


图4 生物质型煤灰渣XRD谱图

从图4可以看出,完全燃烧的型煤固硫物相为 $MgSO_4$,其他物相不明显。这说明灰渣中的S主要是以 $MgSO_4$ 的形式存在。这充分说明复合粘结剂中的镁基固化剂具有良好的固硫效果,生物质粘结剂的加入增强了固硫效果。

4 结 论

(1)通过实验得出,采用改性生物质和无机固化剂组成的复合粘结剂制备型煤是可行的。该复合粘结剂充分利用了改性生物质和无机固化剂的

粘结优势,有效地提高了型煤的抗压强度。

(2) SEM、EDS 分析得出 NaOH 是降解纤维的主要物质,Na 元素主要存在纤维,并不是粘结作用的主要元素。纤维与煤粒表面主要吸附元素为 Mg、Cl,这些元素的存在状态有待进一步分析,为后期的粘结剂配方调整提供有效依据。

(3) 复合粘结剂具有良好的固硫效果。添加复合型煤粘结剂前后,型煤中的 S 以挥发成分排出的比例从 91.88% 降至 66%,复合粘结剂具有较好的固硫效果,固硫率为 34%,固硫最终产物为 $MgSO_4$ 。

参考文献:

- [1] 王劲草,吕玉庭. 生物质作型煤粘结剂的研究[J]. 煤炭技术, 2004, 23(1): 89-21.
- [2] 张香兰,徐德平,许志华,等. 氢氧化钠改性生物质作型煤粘结剂的研究[J]. 煤炭学报, 2001, 31(5): 258-299.
- [3] 毛玉如,骆仲泐,蒋林,等. 生物质型煤技术研究[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 21-25.
- [4] 刘伟军,王佐民,于晓东,等. 生物质型煤燃烧机理分析和燃烧速度试验研究[J]. 煤炭转化, 1998, 2(4): 52-57.
- [5] 周俊虎,平传娟,杨卫娟,等. 混煤燃烧反应动力学参数的热重研究[J]. 中国动力工程学报, 2005, 25(2): 207-210, 230.
- [6] 何方,王华,何屏,等. 生物质复合型煤在热分析仪中的燃烧行为研究[J]. 煤炭转化, 2002, 25(4): 87-91.
- [7] 张云利,刘坤,孙丽丽. 生物质型煤燃烧特性的研究[J]. 煤炭技术, 2003, 22(6): 114-115.
- [8] 段著春,肖军,王杰林,等. 生物质与煤共燃研究[J]. 电站系统工程, 2004, 20(1): 1-4.
- [9] 毛玉如,骆仲泐,蒋林,等. 生物质型煤技术研究[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 21-25.
- [10] Jenkins BM, Baxter LL, Miles Jr TR, et al. Combustion properties of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54: 17-46.
- [11] 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.
- [12] 吴振华,王顺亭,庄瑛. 氯氧镁水泥-玻璃钢复合模具的研制[J]. 武汉工业大学学报, 1996, 18(3): 125-126.
- [13] 闫振甲,何艳君. 镁水泥改性及制品生产实用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [14] 路广军,郭彦霞,程芳琴,等. 生物质秸秆作为型煤粘结剂的研究[J]. 节能技术, 2008, (2): 107-111.
- [15] 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, (3): 12-14, 19.

Study on the briquette forming and sulfur-fixing effects of compound binder

LI Chun-tao, XU Bing, LIANG Yu-xiang

(Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A new compound bio-briquette binder was developed, and its feasibility was proved by the experiments. The compound binder mainly was composed of the modified biomass and inorganic curing agent. The samples were analyzed by SEM and EDS to study the structure and composition of bio-briquette, and research on the effects of compound binder on properties of briquette forming. Pre and post burning elemental analysis studied the effect of compound binder on sulfur element. It was found that the compound bio-briquette binder enhances the compressive strength of briquette, and Mg and Cl elements play main roles in bonding. It is also found that the compound binder is suitable for capturing sulfur briquette, the desulfurization rate is 34% and the final product is $MgSO_4$.

Key words: bio-briquette; binder; briquette forming; sulfur-fixing

欢迎煤炭战线广大科技工作者踊跃投稿

E-mail: jmjms@263.net

电话: (010)84262927