

石灰煤球冷态机械强度的形成途径

庄世杰 黄继太

(华侨大学)

王镇中 吴振位

(福州大学)

前 言

在粉煤中添加少量粘结剂后加压成型,再经适当处理以制得具有一定机械强度的人造块煤,在国内外已成为充分利用煤炭资源(特别是劣质煤)的有效途径之一,并已成为冶金工业、合成氨工业和建材工业所共同关心的问题。

在国内,早在50年代,中国科学院煤炭化学研究所就已开始了“碳酸法成型燃料的研究”,并曾在炼铁高炉和合成氨造气炉中进行过工业性试验。60年代后期,福建省永春化肥厂首次成功地实现了以“石灰碳化煤球”完全取代无烟块煤制造合成氨原料气的工业化生产。之后,“石灰碳化煤球”在小氨工业中迅速地得到了推广应用。

多年来,为了提高“石灰碳化煤球”的产质量,探索其最优的工艺条件,人们曾侧重在石灰煤球的碳化机理和碳化条件方面进行了大量的工作。但是,碳化周期过长,产品质量严重不均以及如何改革碳化工艺等生产实践中所面临的问题依然有待解决。同时,如何提高石灰煤球的绝对强度,以扩大其应用范围,则更是有待进一步探索和研究的问题。

碳 化 处 理

通常,人们把经过碳化处理的石灰煤球称之为“石灰碳化煤球”。显然,石灰碳化煤球的冷态机械强度

将随煤球中碳酸钙生成量的增加而增加,灰煤比对煤球强度的影响(如表1可以较直观地反映出这种关系。但

表1 碳化处理时,灰煤比对煤球温度的影响

灰 煤 比〔%〕	0	2	5	10	20	100
耐压强度〔kg/cm ² 〕	9.0	14.4	27.0	30.6	50.5	97.3

说明: 1) 煤球形状为 $\Phi 33 \times 33$ 〔mm〕圆柱体,每个生球湿料重为40〔克〕,成型压力为145〔kg/cm²〕;
2) 碳化气源CO₂浓度为28%,进出碳化罐温度分别为110℃和75℃,相对湿度为25%,空速为00.21〔m/sec〕;
3) 碳化时间为8〔小时〕。

是，在现行工业碳化罐的生产条件下，石灰煤球的机械强度与其碳酸钙生成量的关系却往往出现不协调的现象。如表2所示，对于石灰煤球来说，碳化的速度还是相当快的。开头2小时的碳化度

表 2 碳化时间对熟球碳化度和耐压强度的影响

碳化时间(小时)	2	4	8	12	16	备 注
熟球残水重(%)	6.0	2.3	1.7	1.0	1.0	粗天平称量
耐 压 强 度 [kg/cm ²]	21.7	36.0	50.5	57.6	64.8	压力机测定
碳化度 甘油(%)	65.3	71.7	73.4	76.7	78.3	酒精甘油法
碳化度 蔗糖(%)	23.8	46.8	57.3	58.7	59.3	蔗 糖 法
碳 化 度 CaCO ₃ (%)	8.0	16.5	26.8	34.0	40.8	co ₂ 排 出 法

说明：1) 煤球成型水份为10%，石灰掺量20%，其余条件同表1；
2) 碳化度的测定，曾同时采用三种方法：蔗糖法、酒精甘油法、co₂排出法^[10]通过比较，在定性上，三种方法均可反映碳化度的增长趋势。在定量上，似以甘油法较为准确。

已达65.3%，4小时后相应为71.7%，之后碳化度即不见再有明显增长。而煤球的强度在4小时以内是很低的，之后则反见明显增长。

这种碳化度（反映碳酸钙的生成量）与强度不协调的原因何在呢？从表2可以初步看到这是由于煤球残水含量的影响，或者说是由于煤球的干燥速度与碳化速度的不协调，而且前者远为赶不上后者所致。为了进一步阐明这个问题，我们进行了对生球先行干燥再行碳化的试验（见表3）。试验表明，在这种情况下，可望大大缩短碳化周期。

表 3 碳化气源co₂浓度为28%时，预干燥条件对煤球强度的影响

预干燥条件	20℃	120℃	120℃
抗压强度[kg/cm ²]			
碳化时间	2小 时	4小 时	8小 时
2小 时	23.8	/	44.8
4小 时	28.8	43.3	/
8小 时	50.5	/	79.2

说明：条件同表2，气源相对湿度>40%。

从碳化条件来说，国内外许多学者均曾认为应使煤球保持有最适宜的水份（约为4—6%）^{[2][3][5][7]}，否则碳化速度将会显著地减慢，而当煤球干燥至恒重或用水饱和时，则碳化完全停止。我们的上述试验则表明当把石灰煤球予干燥至水份在2%以下再行碳化时，通过对碳化气源进行调湿的方法，同样可以顺利地完成碳化过程。

许多研究者均曾强调指出，基于石灰煤球的碳化机理，采用过低CO₂浓度的气体作为碳化气源，对于石灰煤球的碳化速度及其最终机械强度都是不利的。我们的试验也说明，仿照当前碳化罐的生产条件，碳化气源CO₂浓度对石灰煤球的碳化强度的影响也是显著地（见表4）。但是，早在50年代，中国科学院煤炭化学研究所在碳酸化成型燃料的研究中，就曾

表 4 碳化气源 CO_2 浓度对熟球耐压强度的影响

耐压强度 〔kg/cm ² 〕	气源 CO_2 浓度					
	0 %	8 %	15%	28%	40%	75%
碳化时间						
4 小 时	29.9	32.8	25.6	28.8	33.5	50.8
8 小 时	30.6	38.5	41.4	45.0	59.8	88.9
12小 时	/	40.3	/	54.0	/	/

说明:条件同表 2

比较过 CO_2 浓度分别为100%、25%及10%时,对“石灰—焦粉料球”的碳化效果。他们认为,在相应加大气源流速的条件下采用 CO_2 浓度为10%的气源,同样可以获得质量良好的碳化料球^[1]。还有,昆明钢铁厂在其化学球团矿的研究中,曾经使用 CO_2 浓度为15~20%的高炉热

表 5 碳化气源 $\text{CO}_2=8\%$ 时, 预干燥条件对煤球强度的影响

耐压强度 〔kg/cm ² 〕	预干燥条件				
	20℃2小时	80℃2小时	100℃2小时	120℃2小时	140℃2小时
碳化时间					
2 小 时	21.2	37.4	38.5	49.3	39.6

说明:条件同表 3

表 6 利用锅炉烟道气在链篦式遂道窑中进行碳化“石灰煤球”的工业试验

序 号	灰/灰+煤	进窑烟道气流量	进窑烟道气 CO_2 浓度	烟道气温度℃		进窑烟道气水含量	碳化时间 〔小时〕	熟球机械强度			备 注
		〔m ³ /小时〕	〔%〕	进窑	窑顶	kg水/kg干气		耐 压	落 下		
1	20.8	9000	7.1	105	65	0.086	8	40.9	55.0		生球批量 2 吨
							16	47.7	62.5		
				112	87		12	48.8	72.5		
2	23.6	9000	9.3	110	77	0.093	6	39.4	50.0		生球批量 2 吨
							8	49.3	60.0		
				120	93		10	52.0	77.5		

风炉废气,对经予干燥过的“石灰矿粉料球”进行过成功的碳化^[2]。据此,为了探索利用锅炉烟道气(CO_2 浓度为8%左右)以代替目前各小氨厂普遍使用的碳化气源(CO_2 浓度为25~30%的变换气和石灰窑气等)的可能性,我们也采取了对生球进行予干燥再行碳化的试验。结果表明,在对碳化气源进行调湿处理的条件下,采用 CO_2 浓度为8%的气源同样可以获得良好的碳化效果(见表5)。

基于上述的分析,我们曾在江苏省昆山化肥厂,利用该厂现成的链篦式隧道窑及#1锅炉的烟道气进行了石灰煤球碳化过程的工业性试验。试验证明,经过8小时低 CO_2 浓度的煤化处理,即可获得质量均匀,强度符合要求的“石灰碳化煤球”(详见表6)^[13]。

蒸 养 处 理

到目前为止,人们普遍地认为碳化处理是获得一定强度的石灰煤球的唯一途径,并且不论碳化处理时的具体条件如何,都把石灰煤球机械强度的成因归结于 CaCO_3 骨架的形成。事实并非如此,我们发现在一定的温湿度条件下,由于石灰与粉煤中具有活性的含硅矿物的相互作用,形成了一种新的胶结材料——水化硅酸钙。经X光射线鉴定,其矿物组成可能为 CSH(B) 。

国内外的许多学者基于对“ $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ”系统进行水热处理的研究,都曾指出在从室温到 180°C 的水热处理条件下均能形成相当稳定的 CSH(B) 矿物。而在从室温到 120°C 的水热处理条件下, CSH(B) 则几乎是唯一的新生相^[8]。鉴于目前国内小氨厂普遍采用的碳化罐实际上既是一个碳化设备,也是一个水热处理设备。故经此碳化处理的熟球中得以发现 CSH(B) 矿物的存在是不奇怪的(见表7)。

当对石灰煤球不作碳化处理,仅只进行常压饱和水蒸汽处理(即蒸养处理)时,我们发现石灰煤球的机械强度将随着蒸养时间的延长而不断地增长。并可获得很高的最终强度^[14],从图1可以看到,对于石灰掺量为20%的石灰煤球来说,经过12小时的蒸养处理,煤球强

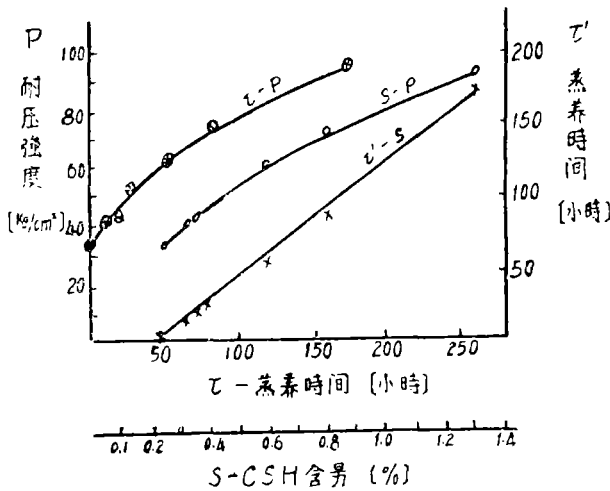


图1 蒸养时间(τ)—CSH生成量(S)—煤球强度(P)相互关系

- 说明 (1) $\tau-P$: 蒸养时间与煤球强度的关系(灰/煤为20%成型水份10%预干燥,常压蒸养)。
 $S-P$: 煤球中CSH生成量对煤球强度的影响(条件同上)
 $\tau'-S$: 蒸养时间对煤球中CSH生成量的影响(条件同上)
- (2) CSH含量系由 $0.936 \times \text{SiO}_2$ 结计算而得, 0.36 为 CO_2 与 SiO_2 的分子量比值, SiO_2 结为被结合的 SiO_2 含量。采用“水泥化学分析与岩相检验”一书中用以测定水泥熟料中硅酸盐矿物含量的硼酸法确定之。故CSH含义为一相对量^[10]。

表 7 原料和熟球的 x 射线粉末衍射数据

原 煤 ($r>2.28 \text{ g/cm}^3$)																				
d	14.72	11.49	10.39	8.93	8.11	7.49	6.86	5.01	4.31	4.23	3.37	3.03	2.83	2.58	2.47	2.29	2.23	2.14	2.01	1.11
I	27	24	84	11	27	81	12	16	30	20	100	5	7	6	10	11	11	17	17	14
生 球 ($r>2.28 \text{ g/cm}^3$)																				
d	14.97	11.47	10.39	8.84	8.04	7.25	6.55	6.10	5.64	5.09	4.77	4.57	4.38	3.77	3.56	3.37	3.06	2.83	2.57	2.48
I	13	16	49	11	16	41	8	7	9	18	17	25	35	42	24	100	23	12	10	16
d	2.25	2.14	2.02	1.19	2.30															
I	11	10	11	8	8															
石 灰																				
d	4.93	3.36	3.11	3.03	2.78	2.61	2.40													
I	71	46	46	100	56	87	40													
熟球 ($r = 2.48 \text{ g/cm}^3$)																				
d	4.33	4.23	4.07	3.71	3.60	3.37	3.33	3.05	3.00	2.43	2.27	2.11	2.08	2.00	1.97	1.90	1.87	1.81	1.66	1.61
I	10	50	10	15	50	70	100	50	80	20	50	40	40	20	25	40	45	60	20	20
d	1.53	1.43	1.42	1.37	1.32	1.26	1.19	1.18	1.15											
I	50	10	5	55	5	5	15	20	15											
说																				
明	1、原煤、生球、熟球试样应碎后,于不同重度的CHBr ₃ -CCl ₄ 混合中进行重度分离。原煤、生球取重度大于2.28(g/cm ³),熟球取重度为2.48—2.68(g/cm ³)的粉末进行x射线衍射。 2、上列数据经与B.M.Gyrr, O.H. TpaЧeBa, Д.М.Хендop[1]以及Hell,erL, McMurdie, H.F.[2]等人的合成水化酸钙的x射线谱相对照, 仅在熟球中发现存在有CSH(B)及CSH(A), 而原料煤、石灰及生球中则均未发现有此水化硅酸钙																			

度为 $41.4 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ；经过 24 小时的蒸养，强度为 $50 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ；而经过 168 小时的蒸养，强度则高达 $93 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ，作为对比，同此煤灰比的煤球，在通常条件下（即碳化气源 CO_2 浓度为 28%，碳化温度为 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ ）进行 12 小时碳化处理后的强度为 $57.5 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ；经 16 小时的碳化，强度为 $64.8 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ；之后，即使继续延长碳化时间，并不见煤球强度再有明显的增长。

图 2 表示经 24 小时常压蒸养处理时石灰掺量对煤球强度的影响。用纯煤粉制成的煤球，经蒸养处理后并不具有强度（散掉）。但掺入少量石灰（2%）后，经此蒸养处理即可获得

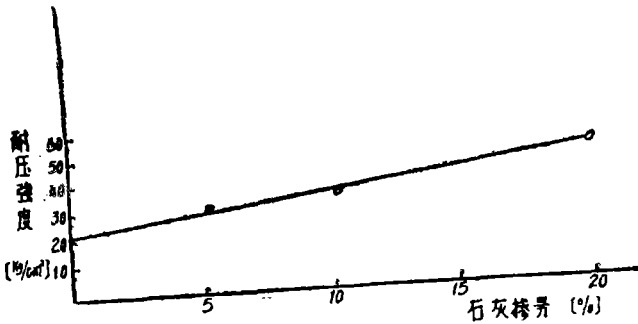


图 2 蒸养时灰煤比对煤球强度的影响

具有明显强度（ $30.6 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ）的煤球（在同此灰煤比的条件下，通常“石灰碳化煤球”强度为 $14.4 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ，与此对应的纯干燥强度则只有 $10.8 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ）。当把石灰掺量增至 20% 时，则煤球的蒸养强度亦随之提高到 $50.5 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ （作为对比，在一般碳化条件下经 8 小时的碳化后，相应的石灰碳化煤球强度亦为 $50.5 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ，此时煤球的纯干燥强度则只有 $28.8 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ ）。

由此可见，蒸养处理不仅可使石灰煤球获得相当高的强度，而且较少量的石灰就可发挥较大的作用。不难理解，这是由于水化硅酸钙是在石灰与粉煤的两相界面处，并通过它们之间的互相作用而生成的。它在石灰与煤粒之间形成了较强的化学作用力，从而少量的水化硅酸钙即可发挥显著的胶结能力。

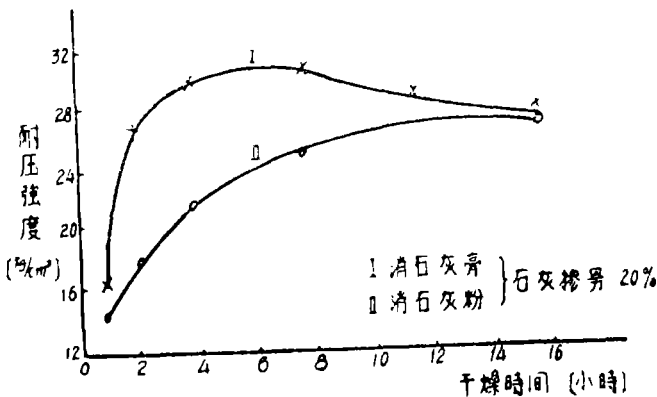


图 3 石灰消化状态与煤球干燥度的关系

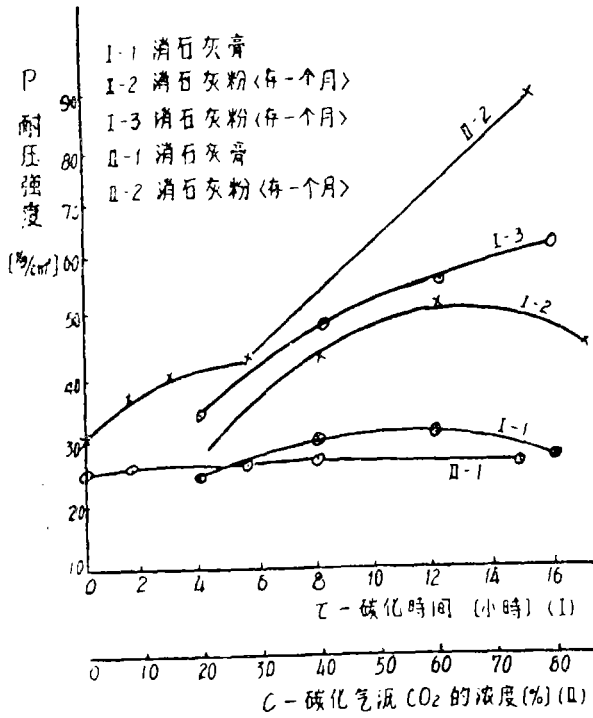


图 4 碳化时石灰消化状态对煤球强度的影响

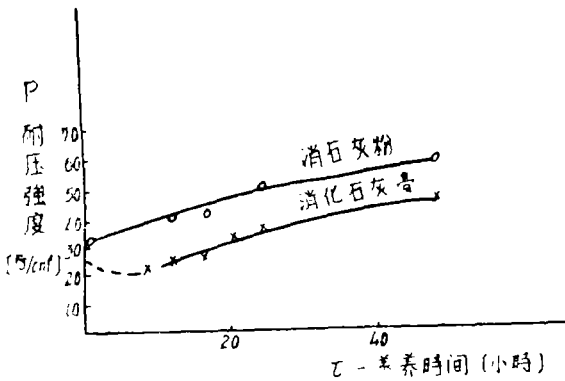


图 5 蒸养时石灰消化状态对煤球强度的影响

显然，与纯干燥处理这一物理过程不同，蒸养处理与碳化处理一样均属于化学过程，故石灰的不同予消化状态（将直接影响其分散度和有效 CaO 的含量，从而影响到石灰的活性），对于石灰煤球的机械强度都有显著的影响（见图 3、图 4、图 5）。

蒸 养—碳 化 处 理

许多有关硅酸盐制品的文献均曾指出，即使是经过加压蒸养处理而获得相当高强度的制品中，水化硅酸钙的生成量也是不多的，从而制品中残留的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量还是相当多的。

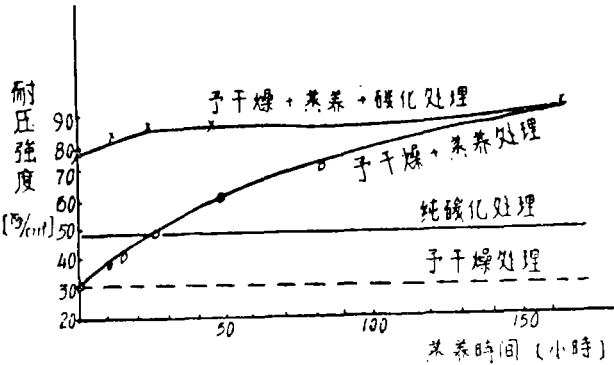


图6 “预干燥—蒸养—碳化”工艺阶段强度增长规律

表 8 经蒸养处理的煤球再行碳化后，结合SiO₂含量的变化

前蒸养 测定数据		蒸 养 时 间〔小时〕							备 注
		0	12	16	24	48	84	168	
碳化前	耐压强度〔kg/cm ² 〕	32.4	41.4	43.2	50.5	61.2	72.6	93.5	结合 SiO ₂ 采用硼酸法测定 ^{〔10〕} 。因未与标准样作定量对照本表所列值为相对量SiO ₂
	结合SiO ₂ 〔%〕	0.12	0.17	0.18	0.20	0.30	0.41	0.66	
碳化后	耐压强度〔kg/cm ² 〕	79.3	8.28	75.6	86.6	86.6	86.6	95.5	
	结合SiO ₂ 〔%〕	0.11	0.41	0.16	0.16	0.25	0.30	0.41	

我们在蒸养石灰煤球的研究中，也发现掺有 20 % 石灰的煤球，经 24 小时的常压蒸养处理后，煤球中的有效CaO只是下降了 1 %（当用目前工厂中通用的蔗糖法测定时，有效CaO只由原来的15.7%——生球降至14.5%——熟料），但这时煤球的耐压强度已高达 50〔kg/cm²〕。

不难设想，若将蒸养处理后的“石灰煤球”再行碳化处理，以使其中残余的（事实上是大量的）Ca（OH）₂转变为CaCO₃，当可望进一步提高煤球的强度。事实正是如此，当我们把经上述经 24 小时常压蒸养处理后的“石灰煤球”再行一般的碳化处理时（碳化气源CO₂浓度为28%，碳化温度为110℃，碳化时间为 8 小时），煤球强度即可由原来的 50〔kg/cm²〕增至86〔kg/cm²〕。

但这种先蒸养后碳化处理的效果，将因予先蒸养时间的不同而异。如图 6 所示，在石灰掺量为20%的情况下，当对经过 12 小时常压蒸养后的煤球再作 8 小时的常规碳化时，煤球强度可成倍的增长；而对经过七天常压蒸养后的煤球再行碳化时，煤球强度则几乎不再增长，可见随之先蒸养处理时间的延长，后碳化处理的效果将下降，这可能是由于后碳化处理时，CO₂不仅会与残余的Ca（OH）₂起作用，而且也会破坏已形成的水化硅酸钙的缘故。所以当后碳化处理使得Ca（OH）₂转变为CaCO₃所带来的好处，为水化硅酸钙的被破坏所带来的坏处相抵消时，煤球的强度就不再增长了。

关于碳化可能引起水化硅酸钙被破坏的问题,在IO、M、Byrr等人的研究中曾指出:对合成的CSH(B)试件进行碳化时,当使全部CSH(B)中的石灰都变成 CaCO_3 所需数量的 CO_2 结合了,此时生成的 CaCO_3 是高分散度的方解石,而CSH(B)则余留下无定形的 SiO_2 ,并导致CSH(B)试体耐压强度的降低^[8]。在们我测定的数据中(见表8)也能发现类似的现象,经较长时间蒸养后再行碳化的煤球中,结合 SiO_2 的含量将因碳化而下降,且其下降的幅度适与强度增长的幅度成反比。

设若对石灰煤球进行了先碳化后蒸养的处理,由于在碳化过程中大部份有效 CaO 已被转变为 CaCO_3 ,从而失去了进一步与 SiO_2 结合为水化硅酸钙的能力,故在这种情况下,再行蒸养处理的效果是很不显著的(见图7)。

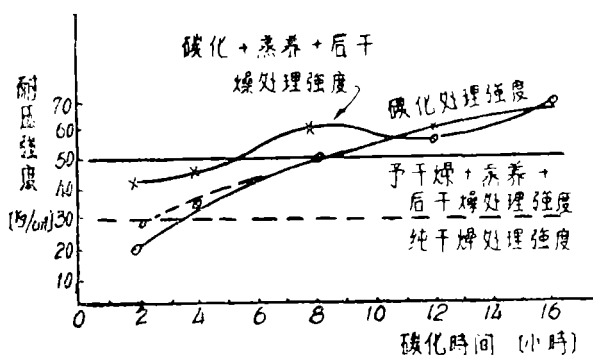


图7 “碳化—蒸养—后干燥”工艺阶段的强度增长规律

综合上述,可以看到对石灰煤球进行“先蒸养后碳化”的处理是合理和效果显著的。从图8可以进一步看到,“先蒸养后碳化”的处理方法既是获得更高绝对强度煤球的手段,也是为获得一定强度的煤球时得以调节石灰掺量的手段。

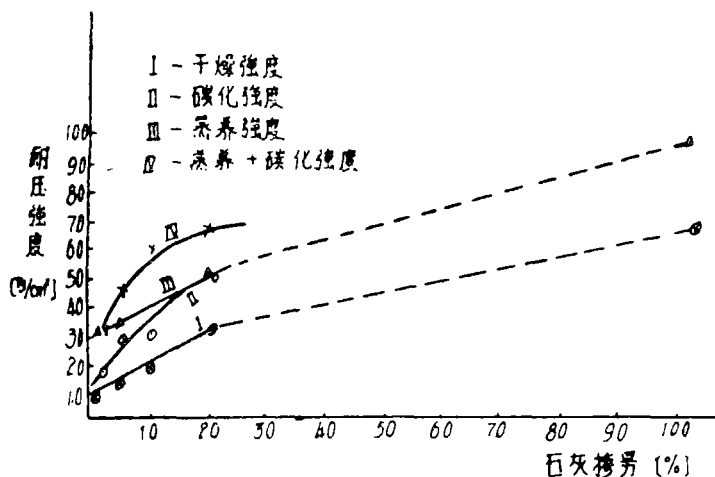


图8 在不同工艺条件下,灰煤比对煤球强度的影响

结 论

一、碳酸钙和水化硅酸钙都是构成石灰煤球机械强度的重要因素。当然它们对石灰煤球强度形成的作用,在主次和程度上可因对煤球所采用的处理方法和处理条件的不同而异,通过碳化处理的煤球,强度的增长主要是因碳酸钙的生成;通过蒸养处理,则可得主要是因水化硅酸钙的形成而具有较高结构强度的煤球。两者的结合(先蒸养后碳化)则是一个值得努力的方向,通过它可望获得更高绝对强度的煤球。因此,在石灰煤球机械强度的构成上,只把石灰看作是积极的因素,而把粉煤看作是消极的毫无作为的因素,这种观点是不全面的。

二、对石灰煤球进行碳化处理时,值得指出的是气源湿度也是重要的影响因素之一。为了保证碳化顺利和有效地进行,既可通过控制煤球的湿含量,也可通过调节碳化气源的湿含量来实现。实践证明,以碳化罐作为石灰煤球的碳化设备是不理想的。采用锅炉烟道气在隧道窑中进行石灰煤球的碳化不仅可行而且更加合理

* * * *

【说明】 为了便于进行定量的对比,本研究始终采用统一的原材料(福州一化的石灰和永春化肥厂的粉煤,统一的成型水份(10%)和成型方法(试块湿料重40克,试块尺寸为 $\phi 33 \times 33$ [mm],成型压力为 $145 \text{ [K} \times / \text{cm}^2]$)。

参 考 文 献

- [1] 张芷等,碳酸化条件的研究(第一报),用 C^{14} 研究碳酸化过程的机理(第二报),中国科学院煤炭化学研究所报告集“碳酸法成型燃料”,(1962)。
- [2] 昆明钢铁厂技术处,影响化学球团质量的因素,化学球团矿的研究,Ⅱ,(1973)。
- [3] 长泰合成氨厂生产组编,石灰碳化煤球造气工艺,(1974)。
- [4] 三明化工厂生产计划处,石灰碳化煤球专刊,三化技术,2,(1976)。
- [5] 石油化工部化肥生产组编,制造和使用石灰碳化煤球的经验和探讨,小氮肥,8—9(1977)。
- [6] 建工部水泥研究院,灰砂砖,建筑工程出版社,(1958)。
- [7] Б.В.Осин著,王宝林译,生石灰,建筑工程出版社,(1959)。
- [8] Ю.М.Бутт,П.Н.Рашкович著,重庆建筑工程学院译,高温下胶凝物质的硬化,中国工业出版社,(1965)。
- [9] R.H.Bogue, The Chemistry of Portland Cement, New York, (1955)。
- [10] 建工部建材科学研究院编,水泥化学分析与岩相检验,中国工业出版社,(1965)。
- [11] П.Ф.Коноволов, Физико—Механические И Физико Химические Исследования Цементов, ГОССТРОЙИЗДАТ, (1960)。

-
- 〔12〕 永春化肥厂，福州大学化工系，关于缩短煤球碳化时间提高煤球强度的探讨（总结），（1975）。
- 〔13〕 庄世杰等，石灰煤球碳化工艺的改进，福建化工，3（1981）。
- 〔14〕 庄世杰等，石灰煤球机械强度成因的探讨，福建化工，3（1981）。