

泥炭土煤棒机械强度成因探讨*

洪金德

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 粉煤成型技术是我国中小合成氨厂解决造气原料供应的有效技术. 分析研究泥炭土作粘结剂, 把粉煤粘结成型, 使之具有必要的机械强度的成因.

关键词 泥炭土, 粉煤, 粘结剂

分类号 TQ 536.1

我国绝大多数中小型合成氨厂以煤为原料, 在固定层煤气炉中气化形成水煤气. 这种造气炉要求原料煤必须具有一定块度, 有较高机械强度、热稳定性和灰熔点. 我国虽是产煤大国, 但采掘出来的原煤块度符合要求的却不多. 因此近三十年来, 绝大多数合成氨厂采用石灰作型煤的粘结剂. 这种原料路线工艺流程长、设备多、占地广、成本高, 且由于石灰大量介入, 使煤球的固定碳含量下降、灰分增加、灰熔点降低、造气炉生产强度降低、能耗增大、运行时容易发生结疤等. 为了寻找既能摆脱石灰碳化煤球造气存在的困境, 又能便于推广应用的造气原料路线, 1990年我们受福建省科委委托, 在充分研究比较各种型煤特点的基础上, 开展泥炭土型煤的研制, 并与工厂合作, 在 $\varnothing 2260$ 造气炉中进行工业造气试验, 取得较满意的试验结果^[1]. 泥炭土作为型煤的粘结剂, 普遍认为是由于泥炭土中含有一定量的腐植酸, 在碱液作用下生成腐植酸钠的作用. 腐植酸是一种高分子聚电解质, 它作为阴离子表面活性剂已在国内外工农业生产的许多方面得到广泛应用. 本文就泥炭土型煤机械强度成因作一些探讨.

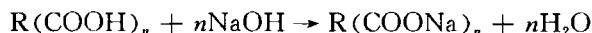
1 泥炭土型煤的原料及成型

1.1 泥炭土

从化学角度看, 泥炭土是有机、无机不同组分, 多分散高分子量的复杂混合物, 具有很强持水性和吸氮能力, 孔隙度较大, 含有一定数量的腐植酸.

泥炭土中的腐植酸除了部分以游离的腐植酸形式存在外, 还有以钙、铁、铝等金属离子络合物的形式存在^[2].

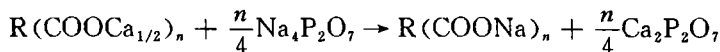
对于游离状态的腐植酸, 可以用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液溶出, 即



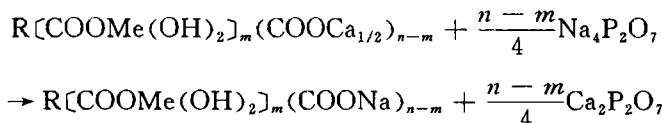
对于钙络合的腐植酸, 可以用焦磷酸钠把与腐植酸羧基结合的钙离子洗掉, 使羧基游离

* 本文 1995-07-20 收到

化,以便被碱液溶出



但对于与腐植酸络合的铁、铝等金属离子,仍结合在被溶出的腐植酸上



在这里,R代表腐植酸本体,它不是一种单一的化合物,而是一种结构复杂的高分子羟基芳香酸组成的非均一的缩聚物,是一种无定形的高分子胶体,不溶于水,含有以酚羟基、羧基、甲氧基为主的多种活性基团。由于这些活性基团的存在,决定了腐植酸的酸性、亲水性、阳离子交换性和络合能力。而且这种高分子胶体分子内含有许多空隙疏松的“海绵状”结构,这种结构使得腐植酸具有较强的持水性和较高的吸附能力。它已广泛地应用于冶炼业的团矿、橡胶工业的抗断裂、木材加工业的粘合和陶瓷业及粉煤灰制砖业的原料粘结等。

本试验所用泥炭土系福建连江稻田土,呈灰黑色,持水性极强,日晒干燥后呈疏松状,其水的质量分数 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 降低至 6% 左右时,泥炭土中腐植酸的质量分数 m_R 为 3%~6%,碳的质量分数 m_C 约为 20%,灰熔点约 1450℃。

1.2 煤粉

煤也是一种结构非常复杂、组成极不均匀的有机和无机化合物的混合物。据分析,组成中存在的孔隙率约达 8%~20%。

由于煤的复杂性和不均匀性,至今仍无法用一个公认的化学式来表达,而且我们从煤得到的是不同分子量、不同化学结构的一系列相似化合物的混合物。尽管如此,大量研究还是表明,煤的基本结构单元是缩合芳香环,边缘含有多种含氧活性官能团,主要有羧基,酚羟基,醚基,甲氧基和醚基^[3]。

本试验采用福建上京无烟煤粉,粒度小于 4mm,固定碳的质量分数 m_C 约 74%,低位发热值 2518J·g⁻¹,灰熔点约 1300℃。

1.3 泥炭土煤棒

具有较高机械强度是造气炉对煤棒质量的主要控制指标之一。机械强度包括跌落强度和承压能力。跌落强度 $\sigma(\%)$ 反映煤棒在输送入炉时能保持块度大小的指标,用煤棒在 2m 高处自由跌落至水泥板上保持 10mm 以上块度的煤块占原煤棒重量的百分率表示。承压能力 $F(N)$ 以静置于平板上每个煤棒所能承受荷重的极限值表示。

粉煤与泥炭土按一定比例混合后,加 NaOH 稀溶液拌合即成泥炭土型煤混合料,碱料比 NaOH/(土+煤)为 0.6/1000,经过 16~24h 堆沤,用 MBJ 210 A 煤棒机压制型煤。

(1)煤棒:直径 $D=20\text{mm}$;长度 $L=40\sim60\text{mm}$ 。

(2) $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 小于 3%煤棒机械强度:2m 高处自由跌落破损率小于 5%;每个竖向承压能力 F_1 大于 350N;每个横向承压能力 F_2 大于 180N;内孔隙率为 14.2%~20.3%。

当煤土比为 (88~90):(12~10) 时,煤棒干基固定碳的质量分数约为 70.5%,比同煤种配制的石灰碳化煤球中固定碳含量高 6%~10%;灰熔点约 1330℃,略高于原煤的灰熔点,比石灰碳化煤球灰熔点高 50~80℃,而制造成本仅为石灰碳化煤球的 81%。

用作粉煤粘结剂一般应具有两个特点:(1)制成型煤的灰熔点要高于气化炉的最高温度;(2)要有较好的粘结性,使用尽可能少的物料就能使型煤冷热强度较高,且固定碳含量下降较少。所以,从配料角度看,泥炭土完全可以代替石灰作型煤的粘结剂,而且泥炭土中低值碳还参加燃烧和制气反应,提高了型煤灰熔点,为气化炉提高生产强度和顺畅操作创造有利条件。

2 泥炭土型煤机械强度成因探讨

2.1 影响泥炭土与煤粒粘合强度的因素^[4~5]

长期以来人们就认识到,要使两种物料紧密地胶粘起来,具有足够的强度,它们必须能相互湿润,形成某种能量最低的结合。因而物料界面状态对胶粘性能起着决定性影响。

2.1.1 物料表面的几何形状及分布情况

两种物料之间的胶粘,必然存在着相与相之间的界面,若是高孔性材料即较易胶粘。因为物料表面存在孔隙,粘结剂比较容易浸润其表面并渗入到微孔隙中,就象草根扎到土壤中一样,有利于提高界面强度。粘结剂浸润被粘物表面及渗入其孔隙中的程度,一般地讲与该物料的孔隙直径、浸润时间和胶粘时压力成正比,与粘结剂粘度成反比。

2.1.2 浸润性

浸润是液态物质在固态物质表面分子力作用下均匀分布的现象。获得固体物料高强度胶接的必要条件是粘结剂必须完全湿润被粘物料,让粘结剂均匀地分布在被粘物上。要获此条件,首先粘结剂与被粘物料要具有亲合力;其次作为粘结剂的液态物料表面张力要小,这样粘结剂才能很好浸润被粘物表面;第三粘结剂的粘度希望低一些,以便使粘结剂能在较短时间内布满被粘物表面并充满被粘物的孔隙。这三点都能增加真实的胶接面积,形成较好的界面结合。

2.1.3 界面结合力

胶接除了必须有紧密接触、浸润及扩散以外,还必须有一种特殊的力把二者结合起来,这种力就是界面结合力。界面结合力存在于二相的界面之间,由于它的存在,形成二相之间的界面强度,产生复杂的效果。

2.2 试验结果分析

我们所压制的泥炭土煤棒,根据扫描式电子显微镜(SEM)扫描不同煤棒和不同剖面的图象(图1),表明煤棒内煤粉与泥炭土之间有明显分界面。两部分之间的致密度、微孔结构、元素分布和含量有明显差异。紧贴煤粉表面薄层的亮度既不同于煤粉,也不同于泥炭土。这可能是泥炭土中腐植酸钠粘结剂浸润煤粒表面和渗入微孔隙而形成的一层胶粘层。

煤是含有多种活性基团的有机和无机的复杂物质,含氧功能活性基团越多,其化学反应性也愈强。由于这些活性基团的存在,改善了煤粒的表面浸润性和粘结性,而且由于煤粒具有很多孔隙,所以吸附能力也很强。

泥炭土中含有一定量腐植酸,腐植酸同样含有多种活性基团。尽管它本身不溶于水,但在NaOH溶液作用下形成具有良好粘结性能的腐植酸钠,在有水存在条件下能形成亲水溶胶,具有较大微粒孔隙和比表面积,对煤有较好的亲合力,其表面张力随浓度的增加而下降^[6]。

我们在试验中,把泥炭土与粉煤的混合料用不同浓度NaOH溶液浸润拌匀,在堆沤期间还进行翻堆搅拌,这就使得泥炭土中腐植酸与碱液充分作用生成水溶性的腐植酸钠,且与煤粒

充分接触,浸润煤粒表面,渗入煤粒孔隙中,这样二种物料之间真实接触面积也增大了,物料

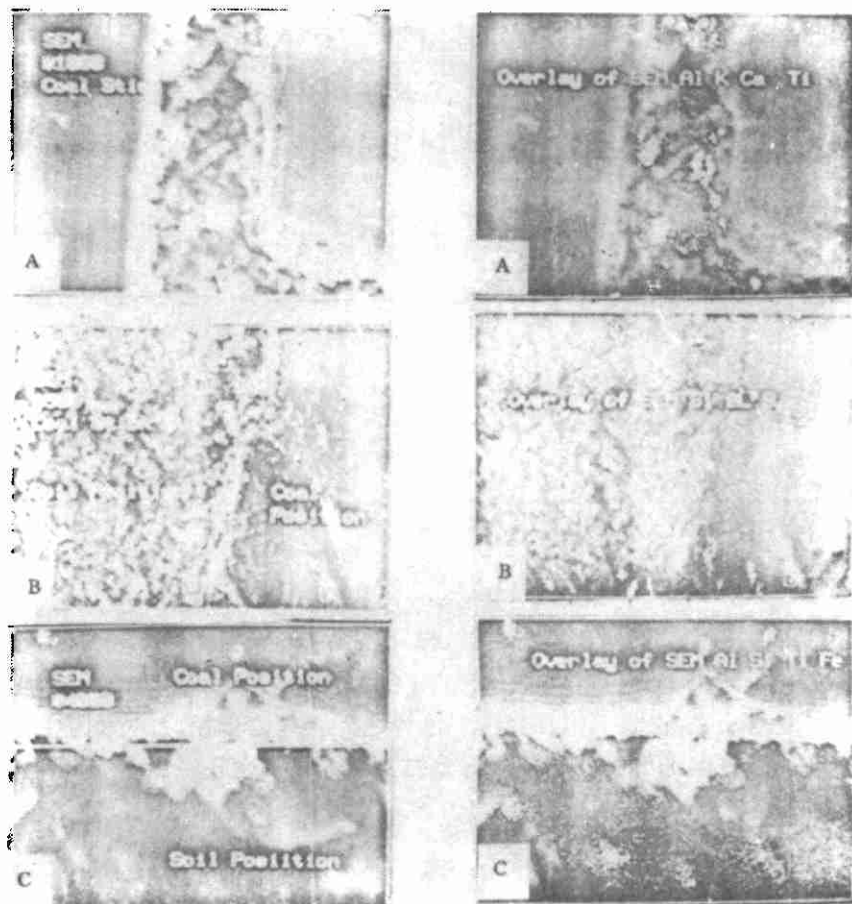


图 1 SEM 下的煤粉与泥炭土粘结剖面图象

A. 左右两边是煤粉,中间是泥炭土; B. 左边是泥炭土,右边是煤粉; C. 上部是煤粉,下部是泥炭土

出现明显粘滞性,这说明在腐植酸钠作用下,煤粒粘结指数升高了。从图 2 可见,当碱液浓度 C_{NaOH} 分别从 $0.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加时,煤棒的机械强度也随之增加,这是由于在碱液作用下混合物料中生成的腐植酸钠粘结剂相应增多,所以胶粘强度也随之升高。但是要注意,如果 α 粘结剂浓度过高,粘度过大,也不利于粘结剂的扩散。这是由于液体在固体表面上的浸润扩散是个动力学过程,必须考虑浸润速度。粘结剂在固体表面上浸润扩散要排除空气或气体的阻力,在起始阻力被克服之后,充满固体表面孔隙时间是接触角与粘结剂粘度的函数,所以适当降低粘结剂粘度对浸润扩散有利。因此我们在试验中配制的煤土混合料含水质量分数为 15%~17%,这既有有利于粘结剂的扩散,也有利于煤棒的顺利挤出。

压制型煤,我们采用 MBJ 210 A 煤棒机,机内采用变距螺旋把混合料从进料口输送至机头挤压出煤棒的过程中,再次混合并逐步提高挤压压力,压出煤棒机械强度也较高。通过外力作用,使物料紧密接触,一方面有利于排除界面上和孔隙中的空气和气体,利于粘结剂对煤粒表面的浸润和向孔隙的渗入,加快粘结剂与被粘物之间的胶粘;另一方面使得两种物料之间的

距离缩小,当压力增加到一定程度,物料分子间距离缩小至相当程度时,分子间的作用力发生

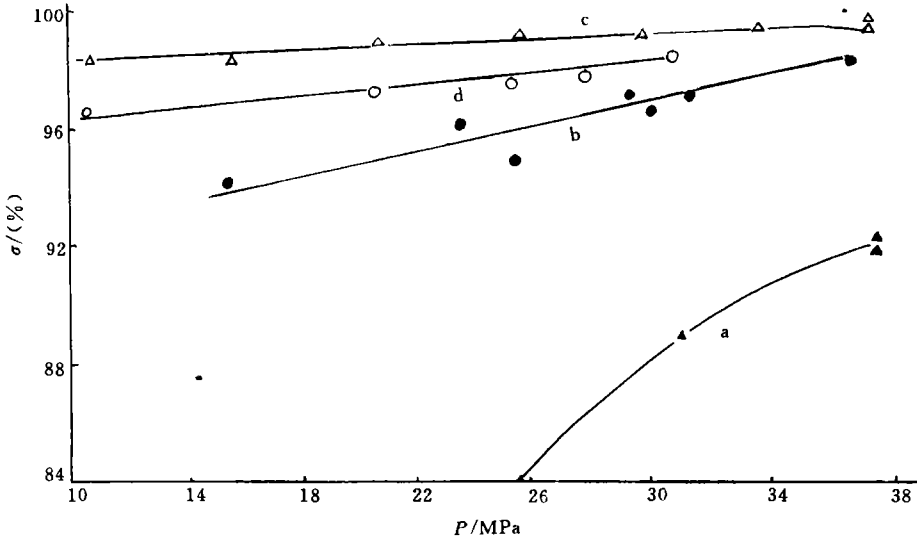


图 2 煤棒机械强度与加碱量及制棒压强 P 关系

煤土比为 85 : 15; a 为 $0.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b 为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c 为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d 为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 了作用,使得胶结界面机械强度大为增强. 但是,当我们把干态的煤粉和泥炭土粉混合物用很高压力挤压力图使之成型,也难于达到目的. 这说明光有外力作用,尽管能使物料紧密接触,但没有必要的胶结条件也是不能使物料很好地粘结起来的. 在多种因素共同作用下,压制出煤棒具有一定的机械强度(图 3). 从图中可见,当 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 较高时,煤棒机械强度相对较低,这与

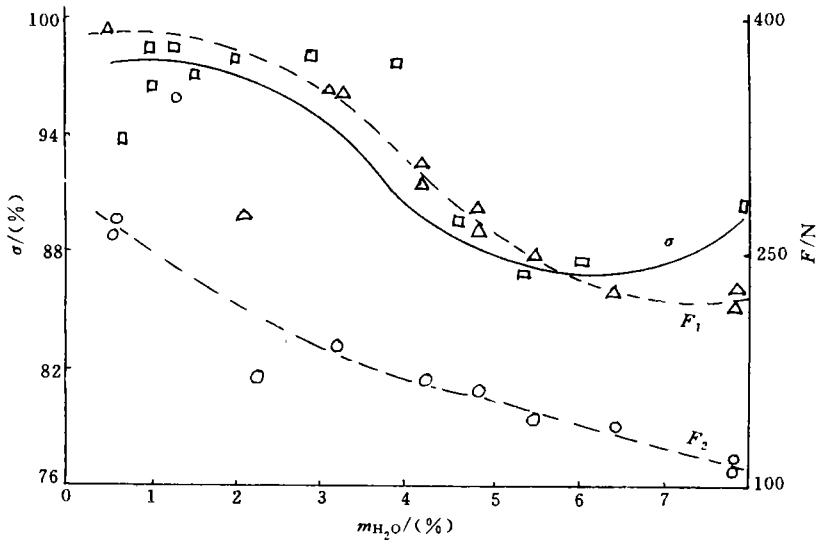


图 3 煤棒机械强度与 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 的关系

煤土比为 88 : 12; C_{NaOH} 为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, P 为 20 MPa

混合料中粘结剂浓度较低,而且有相当部分粘结剂仍保持液态粘性较弱有关。经过日晒和风干,随着煤棒中水分的蒸发,粘结剂的浓度增大,逐渐浓缩成胶,最后固化收缩。在此固化点,粘结剂的粘度变得相当大,能将煤粒紧紧地粘结在一起,此时煤棒的机械强度也较大。

3 结束语

(1)根据胶粘理论的分析,获得良好胶粘的必要条件是粘结剂能很好湿润被粘物表面。泥炭土作为型煤粘结剂,由于其中含有腐植酸,在碱液作用下能生成水溶性粘结剂腐植酸钠,与煤具有很好亲合力,因而能很好浸润煤粒表面。

(2)获得高的胶粘强度还取决于胶粘界面的结合力。对于象煤粒这种多孔性材料来说,界面结合力以机械结合力占主导地位。粘结剂腐植酸钠除充分浸润煤粒表面外,还渗入到煤粒的孔隙中,增加了真实的胶粘面积。当粘结剂固化以后,在微孔隙中产生机械键合,将煤粒紧密聚粘成型,使其具有必要的机械强度。

(3)由于物料之间的胶粘是个相当复杂的物理、化学过程,特别是胶粘界面上的化学键力作用还有待于我们进一步的分析探讨。

本文在撰写过程中承蒙刘华信教授提出很好的意见和建议,在此谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 刘华信. 粉煤成型技术在我国氮肥工业中的应用与进展. 化工进展, 1993, (6): 52~57
- 2 黄永奎. 腐植酸化学文摘. 北京: 科学出版社, 1982. 72~94
- 3 寇公主. 煤炭气化工程. 北京: 机械工业出版社, 1992. 85~105
- 4 胡春圃. 胶接过程的界面化学. 粘接, 1983, (1-2): 49~51, 52~55
- 5 叶诚钧. 不粘结性煤配型煤炼焦的研究. 燃料与化工, 1995, (2): 59~64
- 6 雷维文. 腐植酸碱金属盐表面活性的初步研究. 燃料化学学报, 1986, (2): 177~181

An Inquiry into the Formation of Peat Soil Coal Bar with Adequate Mechanical Strength

Hong Jinde

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The molding of fine coal is an effective technique for solving the supply of gas-making raw material in small-and medium-sized synthetic ammonia factories in our country. A study is made on the formation of necessary mechanical strength of fine coal when it is molded with peat soil as binding agent.

Keywords peat soil, fine coal, binding agent