

泥炭土型煤在合成氨生产中的应用研究(I)*

朱 艳 刘华信

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 介绍在合成氨生产中,泥炭土型煤的研制机理、配制工艺及影响泥炭土型煤值量的主要因素.实验证明,泥炭土型煤代替石灰碳化煤球在技术上、经济上是可行的.

关键词 泥炭土,粘结剂,型煤

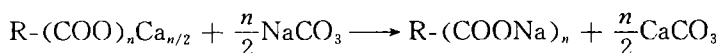
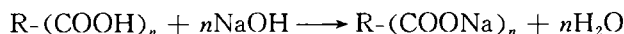
分类号 TQ 113.241

目前,我国绝大多数中小型合成氨厂均采用蓄热式移动床气化炉使煤(焦)炭气化,制造合成氨原料气.这种形式的气化炉对原料的基本要求是:含碳量要高,块度大小要均匀,机械强度要强,内孔隙率要大及有较高的热稳定性和灰熔点^[1].近30年来,蓄热式移动床造气炉使用的造气原料大多是以碳作粘结剂使无烟煤粉成型,经CO₂气体碳化制得的石灰碳化煤球.由于制造石灰碳化煤球存在成本高,工艺流程长和设备多等缺点.多年来,我们为解决上述技术经济难题,结合当地资源,做了大量的实验,最后筛选出用泥炭土作为型煤粘结剂.

1 泥炭土型煤成型原理及配制

1.1 泥炭土型煤成型原理

泥炭土含有一定数量的腐植酸、可燃物(固定碳)和灰分.试验用的泥炭土经晾晒后微孔结构丰富,疏松易磨.实验中,我们在泥炭土粉与煤粉的混合料中加入适量的烧碱或纯碱,则它们将同腐植酸及其钙镁盐(来自泥炭土)起化学反应,生成相应数量的腐植酸钠(R-(COONa)_n),其化学反应为



上面两个反应式中的R代表腐植酸本体,它不是单一的物质,而是由大小不等结构不同的高分子基芳香酸组成的混合物.

腐植酸钠是水溶性粘结剂,它对煤粉有很强的亲和力,能很好地沾润煤粉表面,甚至能渗入煤的微孔结构中^[2].因此,当在泥炭土和煤粉混合物中加入一定浓度的烧碱和纯碱后,能使它们亲近和粘结.在外压作用下,就能成为具有一定机械强度的泥炭土型煤,随着型煤的含水

* 本文 1996-12-04 收到;福建省重点学科基金资助项目

量减少,腐植酸钠逐渐浓缩,型煤的机械性、热稳定性也进一步提高。

1.2 泥炭土型煤的配制

2.1 基本原料 (1) 煤粉:无烟煤粉,粒度 $\leq 4\text{ mm}$,堆密度 $80\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,自然堆角 25.7° ,固定碳质量分数为 0.70 左右,低位发热值 $23\sim 25\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,灰熔点(t_2)为 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 。(2) 泥炭土粉:粒度 $<2\text{ mm}$,腐植酸的质量分数($w_{\text{腐植酸}}$)为 $0.03\sim 0.05$,碳的质量分数($w_{\text{固定碳}}$)约为 0.20 ,灰熔点(t_2)为 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 。(3) 混合料:煤粉和泥炭土按一定比例混匀后加 NaOH 稀溶液拌合,即成泥炭土型煤的混合料。它呈有明显的粘滞性,其含碳量和发热值随煤与土的不同配比而异,如表 $1,2$ 所示。表中混合料的煤土比为 $88:12$,原料工业组成成分的质量分数为 w ,低位热值为 Q 。

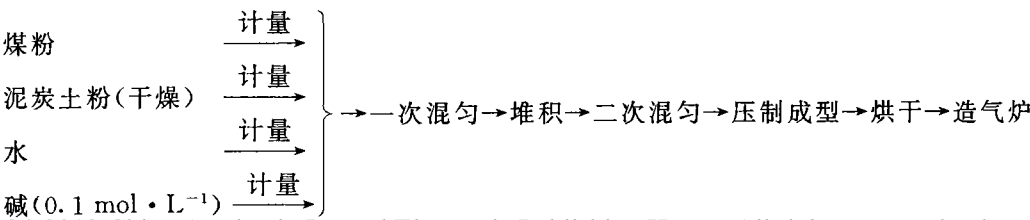
表 1 型煤原料工业组成成分分析

样 品	$w_{\text{水分}}/(%)$	$w_{\text{腐植酸}}/(%)$	$w_{\text{挥发分}}/(%)$	$w_{\text{固定碳}}/(%)$	$w_{\text{灰分}}/(%)$	$Q/\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$t_2/(^\circ\text{C})$
煤 粉	5.03	—	3.26	74.23	17.16	24.70	1 300
泥炭土	6.02	3.84	8.06	82.08	—	—	1 450
混合料	0	—	5.71	70.41	23.28	—	1 330

表 2 型煤原料灰分的化学组成(%)

样 品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	NaO	K_2O	S
煤 粉	48.64	25.47	7.47	1.79	1.33	1.08	0.93	3.63	9.63
泥炭土	62.03	28.12	4.02	1.64	0.20	0.83	0.40	2.04	0.72
混合料	51.37	28.68	5.82	3.13	0.83	0.81	—	3.39	5.95

1.2.2 泥炭土型煤设计与流程 从型煤配制角度看,泥炭土型煤和石灰碳化煤球在成型方面有着许多不同:(1) 为了提高泥炭土型煤的含碳量,所添加的泥炭土粉比例比石灰碳化煤球中的石灰比例有大幅度的下降.因此在配制泥炭土型煤时,重视煤粉与泥炭土的充分混合,让数量有限的泥炭土能均匀分散到所有煤粉表面上,充分发挥其作用;(2) 泥炭土和石灰都必须同另外的物质起反应后,才能真正显示其粘结作用。但是,前者加碱反应生成腐植酸钠是在混合料被压成型煤之前;而后者加 CO_2 气体反应生成 CaCO_3 是在混合料被压成石灰煤球之后的碳化工序中。所以,泥炭土型煤在成型之前必须有足够时间让泥炭土与碱液起反应,和让生成物(腐植酸钠)湿润煤粉,提高混合料的粘度;(3) 石灰煤球经碳化成 CaCO_3 能成为煤球的坚硬骨架,使其机械强度升高数倍,这意味着石灰碳化煤球所具有的强度主要依靠化学因素来提高。泥炭土型煤中生成的腐植酸钠仅起“粘结”作用,不起“骨架”作用,而且含量低.因此,其所具有的强度主要依靠提高挤压力,即物理的因素来实现;(4) 石灰碳化煤球在造气炉中被加热到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, CaCO_3 会大量分解并释放出 CO_2 气体。这样煤球的内孔隙率大大增加,化学活性提高,有利于气化和燃烧反应的进行^[4]。而泥炭土型煤因需要较高的成型压力,致密度较大,受热后能变成气体逸出的物质不多,故内孔隙率较低化学活性较差。由于以上许多的不同点,我们采用了以下的流程:



2.3 泥炭土型煤的成型 为了满足泥炭土型煤的机械强度(即需要较高挤压力),我们选用了MBJ 210 A 煤棒机压制泥炭土型煤(煤棒)。这种煤粉成型机的生产能力约 $2\,000\sim3\,000\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 配用 $45\sim55\text{ kW}$ 电动机。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,把混合料再次混合并逐步提高挤压压力,因此压出的煤棒机械强度较高。其竖向和横向的承压能力每个分别可达 350 N 和 180 N 以上,破损率(从 2 m 高处自由跌落时)为 5% 。此煤棒的机械强度符合造气炉对入炉原料强度的基本要求。

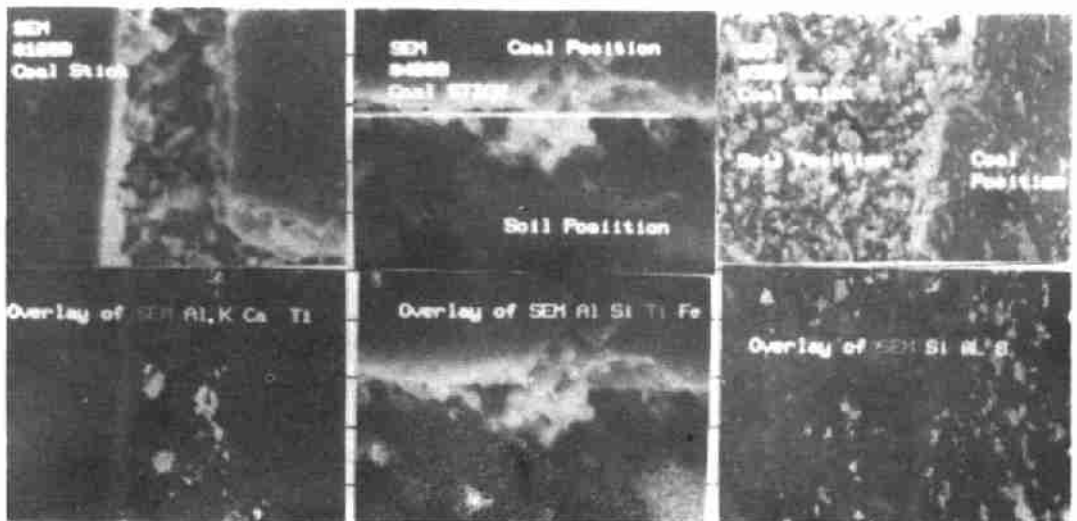
这种煤粉成型机压出的煤棒直径 D 由机头棒孔尺寸控制。棒孔尺寸增大时,煤棒的直径大,煤棒产量也增大,但造棒压力和煤棒外部比表面积减少;反之亦然。考虑到保证煤棒机械强度的压力需要和煤棒内孔隙率较低需由此提高外比表面积作部分弥补。本试验选择棒孔尺寸(即煤棒直径 D)为 20 mm ,煤棒经输送折断后的长度(L)一般为 $40\sim60\text{ mm}$,这时煤棒的外比表面积为

$$\alpha = A/V = 4(\pi D^2/2 + \pi DL)/(\pi D^2 L) \approx 240\text{ (m}^2/\text{m}^3\text{)}.$$

这个数值约比石灰碳化煤球的外观比表面积高近一倍,可以部分弥补泥炭土煤棒内孔隙率较低的缺点。

2 泥炭土型煤的电子显微镜分析

用扫描式电子显微镜(SEM)扫描泥炭土煤棒的不同剖面,其图象如图1所示。由以上图



左右两边是煤粉,
中间是泥炭土

上部是煤粉,
下部是泥炭土

左边是泥炭土,
右边是煤粉

图1 煤粉与泥炭土粘结剖面图象

象可以清楚地看到:煤棒内煤粉与泥炭土之间有明显的分界面,两部分之间的致密度、微孔结构、元素分布和含量等都有明显差异。紧贴煤粉表面薄层的亮度既不同煤粉也不同于泥炭土,可能是泥炭土和煤粉中的腐植酸与碱液反应所生成的腐植酸钠。这些图象证实了我们对泥炭土型煤的成型机理和形成强度主因的分析,即泥炭土与煤粉是通过腐植酸钠粘附,它们本身几

乎没有发生化学反应,它们的混合料之所以能成为具有一定强度的型煤主要是依靠施加较高压力使它们贴紧这一物理因素。

3 影响泥炭土煤棒性能的因素

3.1 机械强度是泥炭土煤棒的重要指标

造气炉对煤棒的每一项基本要求(含碳量、机械强度、热稳定性、内孔隙率和灰熔点等)及它们的综合均可以作为判断煤棒质量的指标。我们把泥炭土煤棒的机械强度作为判断煤棒质量的主要技术指标。因为,煤棒在输送、入炉以及在炉内“静置”的过程中,机械强度是重要的环节,同时其含碳量、内孔隙率等其它一些要求也与机械强度存在着相互关联的关系。

机械强度(P)包括跌落强度(P_1)和承压能力(P_2)。煤棒跌落强度反映它在输送入炉时能保持块度的大小指标,与下落高度和方式有关。对于中小型造气炉煤棒层底部的每根煤棒承受上部煤棒层施给的静荷重约为 20~30 N。试验时,我们让煤棒静置于平板上,在煤棒上面渐加重物,直到其变扁或断裂,称所加的荷重即为煤棒的承压能力。因为,煤棒在竖放与横放所能承受的压力不同,我们分别测定两种情况下的承压能力。试验表明,煤棒承压能力一般随其跌落强度的提高而增大,因此用跌落强度反映其煤棒的机械强度。

3.2 煤棒机械强度与内孔隙率的关系

煤棒内孔隙率 σ ,反映了煤棒能提供的燃烧与气化反应面积的大小。在一定程度上反映化学活性的高低。从提高造气炉的生产强度考虑,希望它有较强的孔隙率。但煤棒机械强度与内孔隙率成反比(图 2),图中煤土比为 88:12,碱液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因为只有当煤棒被压得结实时才能具有较高的机械强度,而此时煤棒内孔隙率就必然较小。从图 2 可见,如果要煤棒的内孔隙率达到 16%以上(石灰碳化煤球的内孔隙率约为 22%~25%),煤棒的跌落强度应控制在 94%~97%范围内。

3.3 煤棒机械强度与煤土比及制棒压强的关系

煤棒机械强度随煤土比及制棒压强的变化如图 3 所示,图中曲线 1~4 的煤土比分别为

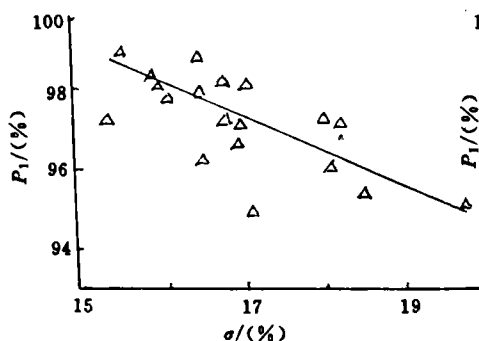


图 2 型煤跌落强度与内孔隙率关系

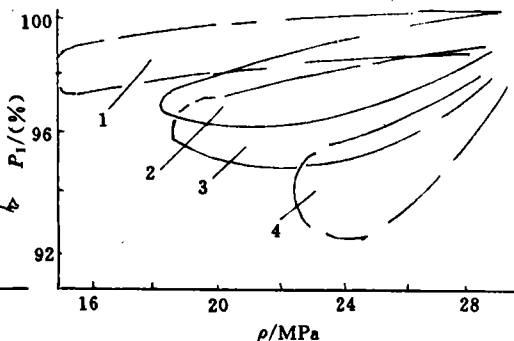


图 3 型煤跌落强度与煤土比及成型压力的关系

80:20, 85:15, 88:12, 90:10, 碱液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在一定的制棒压强下,当煤棒的泥炭土比例增加时,机械强度也增加,但是增加的幅度不同。在泥炭土混合比例较少(如 10% 以下)的情况下提高比例,机械强度增加较明显;而在泥炭土混合比例较大(如 20% 以上)的情况下提高比例,机械强度增加很有限。如果就煤土比和制棒压强两个因素对机械强度的影响进

行比较,则煤土比是主要因素.在相同的煤土比下,制棒压强对煤棒机械强度的影响较为平稳,在泥炭土混合比例较高(如15%以上)时尤为如此.

因为煤棒中泥炭土份量的增加将使其含碳量下降,综合考虑各种因素,我们认为取煤土比为88:12较适宜.此时,当制棒压强在20~24 MPa时,煤棒的跌落强度可达94%~98%,煤棒的含碳量可达61%~65%(干基时则为70%左右),比同煤种的石灰碳化煤球高8%~12%.

3.4 煤棒机械强度与含水量关系

干态的煤粉与泥炭土粉的混合物松散,即使用很高的压力挤压难粘结成型,必须在混合料中加入一定量的水拌和,才能使混合料呈现粘性和从成型机中压出型煤.根据MBJ 210 A煤棒机的特性,加水量应达占干态煤土混合料的15%~17%,才能顺畅出棒.

湿煤棒的机械强度不高,随着煤棒含水量下降,煤棒内各颗粒之间粘附力增加,跌落强度和承压能力也呈单调升高(图4),图中煤土比为88:12,成型压力为20 MPa,碱液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.试验结果表明:若要保证煤棒有95%以上的跌落强度,必须将煤棒烘干至含水量($w_{\text{H}_2\text{O}}$)在3%以下,此时煤棒的竖向与横向的承压能力每个分别可达到350 N和170 N.

5.5 煤棒机械强度与加碱量及制棒压强关系

煤棒机械强度与加碱量($m_{\text{碱}}$)及制棒压强关系如图5所示(煤土比为85:15).试验时,NaOH添加量是以混合料中的碱液浓度体现的.煤土混合料中需含15%~17%的水分(包括煤粉和土粉自身含有的水份)才能呈现较大粘性并从煤棒机中顺畅挤出.本试验以混合料中含水量为16%作基准,添加数量不等的NaOH,配制了 $0.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四种碱液浓度进行试验.结果表明:当只用清水(碱浓度为 $0.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)拌合的混合料压出的煤棒强度很差,即使用很高的压强(约40 MPa)挤压出的煤棒,跌落强度也只有90%左右.随着加碱量的增加,煤棒机械强度也相应提高.这是由于混合料中生成的腐植酸钠等粘结剂相应增多的缘故.但是,图5中曲线4(碱浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的多数试验点都分布在曲线3(碱浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的试验点下方.这说明,对于本

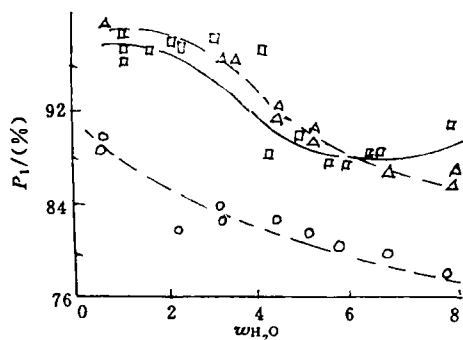


图4 型煤机械强度与含水量关系

1. 竖向承压;2. 横向承压;3. 跌落强度

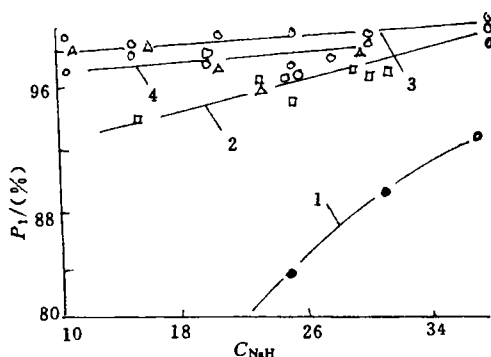


图5 型煤跌落强度与加碱量
及成型压强关系

试验所用的原始物料,添加过多过浓的NaOH并不必要.

3.6 煤棒机械强度的其它影响因素

煤粉和土粉的颗粒尺寸分布,加碱液拌和后的混合料堆区时间对煤棒机械强度和孔隙率也有一定的影响.在试验中我们筛选出以下数据:煤粉粒度不大于4mm,土粉粒度不大于2mm,混合料加碱拌合后的堆区时间不少于16h.

4 结论

(1) 用泥炭土煤棒代替石灰碳化煤球造气在技术上是可行的.煤棒跌落强度可达93%以上,每个竖向和横向的承压能力分别大于350N和180N,可满足造气炉对原料机械强度的基本要求.

(2) 泥炭土来源广泛,价格低廉.泥炭土煤棒制作简单,制造成本比相同含碳量的石灰碳化煤球低18.9%.

(3) 配制泥炭土煤棒的最佳工艺条件为:煤粉粒度 $<4\text{ mm}$,土粉粒度 $<2\text{ mm}$,煤土比为88:12,水与(煤+土)的比为16:100,加碱量(碱液浓度)为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,堆区时间16h以上,挤棒压强20~24 MPa.

参 考 文 献

- 1 刘华信.煤粉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 郑平.煤炭腐植酸的生产和应用.北京:科学出版社,1982.225~274
- 3 余孙印.粉煤成型工艺路线的探讨.福建化工,1991,(4):15~19

Application of Peat Soil Coal Briquette to the Production of Synthetic Ammonia (I)

Zhu Yan Liu Huashen

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

Abstract For overcoming the shortcomings bringing by lime briquet carbide to the production of synthetic ammonia, the authors develop new gas-producing raw material-peat soil coal briquette. A presentation is given to the mechanism of its development, technology of its make up, and its principal influencing factors. As demonstrated by experiment, to substitute lime briquet carbide by peat soil coal briquette is feasible both in technology and in economy.

Keywords peat soil, cohesive agent, coal briquette