

粘结剂对型煤成型的试验研究

郭振坤¹, 荣令坤², 张金山^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学矿业研究院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古煤炭安全开采与利用工程技术中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要:以烟煤为研究对象,加入不同的粘结剂制备型煤。通过单因素试验的方法,以型煤的冷强度、热强度、热稳定性作为性能检测指标,对试验数据进行分析,考察粘结剂加入量对型煤质量的影响,分析型煤的成型机理。通过实验室型煤成型试验优选出三种型煤粘结剂:腐殖酸、淀粉、钠基膨润土。理论分析、扫描电镜检测和 Zeta 电位测量结果表明:腐殖酸、淀粉和钠基膨润土这三种粘结剂都可使煤粒充分地结合,可使型煤有较好的冷强度、热强度、热稳定性。腐殖酸、淀粉作为有机粘结剂,粘结性和耐水性优于钠基膨润土,但热稳定性相对较差,而钠基膨润土为无机粘结剂,来源广泛,价格优惠,热稳定性和热强度较好,但可燃性差,增加型煤灰分,降低型煤的发热量,故三种粘结剂复配,同时可提高型煤的冷强度、热强度、热稳定性,易满足工业型煤使用要求;对比三种粘结剂的扫描电镜图可发现加入淀粉时,煤粒之间可形成更多的形状各异且分布均匀的结晶体和凝胶体,型块的强度更大;从测试出的原煤及不同粘结剂型煤的 Zeta 电位的大小来看,型煤煤粒表面的 Zeta 电位也会影响型煤的强度大小,煤粒表面 Zeta 电位的绝对值越小,静电斥力越小,型煤强度就越高。

关键词:粘结剂;强度;形貌特征;表面 Zeta 电位

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.03.011

中图分类号:TD951 TQ536.1 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)03-0062-05

近年来,随着煤炭开采机械化程度地提高,粉煤含量明显增加,粉煤直接燃烧容易产生对环境的污染,利用价值较低,且粉煤长久堆积会产生自燃现象。因此如何合理地保护与利用粉煤显得尤为重要。型煤技术是以适当的工艺和设备,按具体用途所要求的配比,将粉煤压制成具有一定形状、尺寸、强度及理化特性的“块煤”加工方法。这种方法投资少,收效快,节省能源,环保清洁,是节能减污的有效途径。据文献报道,工业锅炉燃用型煤,热效率可以提高 10%~17%,烟尘排放量降低 70% 以上,含硫气体减排 50%~60%。粉煤或低品位煤制成的型煤可提高热效率,节省煤炭用量约 30%。我国粉煤成型工艺中以有粘结剂成型工艺居多,型煤粘结剂对于粉煤的成型尤为关键。笔者试验了大量的不同的粘结剂对型煤成型的影响,选出三种比较适合

工业生产的粘结剂,结合理论与测试手段对粘结剂的作用机理进行研究,其对型煤的基础理论有一定的指导意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料与仪器

神木烟煤工业分析结果见表 1,其它试验物料有钠基膨润土、腐殖酸土、淀粉和水等。所用装置有 QYL 驼峰油压千斤顶、压制煤样的自制模具和 Zeta-Plus 电位测试仪等。

表 1 神木烟煤的工业分析/%

Table 1 Industrial analysis of Shenmu coal

Mad	Aad	Vad	FCad
2.12	26.96	29.5	41.42

收稿日期:2016-07-11;改回日期:2016-08-11

基金项目:内蒙古自治区重大科技项目(20120321);内蒙古自治区研究生教育创新计划资助项目(S20151012707)

作者简介:郭振坤(1990-),男,硕士研究生,助教,研究方向为煤炭清洁转化与综合利用。

1.2 试验方法

(1) 型煤试样制作的基本流程见图 1。



图 1 型煤成型过程

Fig. 1 Briquette molding process

(2) 本试验以陕西神木粉煤为原料,按国标 MT/T 748-1997 和 MT/T 1073-2008 的方法,测试型块的抗压冷热强度,按国标 GB/T 15459 规定的方法测试煤球的跌落强度,综合选出了使型块强度最大的三种粘结剂,通过分析三种物质的物理和化学性质等理论探究其作用机理,并通过扫描电镜及 Zeta 电位测试手段,分析了型煤的微观结构,总结出可增大型煤强度的方法。

2 结果及讨论

2.1 不同黏结剂的扫描电镜测定结果

本试验采用粘结剂中较好的三种,分别为腐殖酸、淀粉和钠基膨润土。试验采用国家标准测定冷热强度和跌落强度,结果表 2~4。通过软件对表 2~3 的数据进行综合处理,画出图 2 更加直观的双 Y 柱状图。

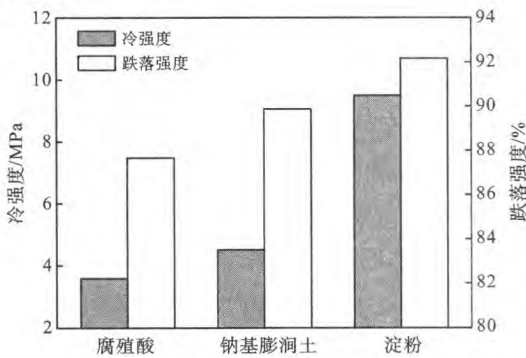


图 2 粘结剂对型煤强度的影响

Fig. 2 Effect of adhesives on briquette strength

表 2 粘结剂对型煤抗压强度的影响

Table 2 Effect of adhesives on briquette compressive strength

粘结剂种类	煤样质量 /g	粘结剂质量 /g	力/kN	冷强度 /MPa
腐殖酸	100.02	15.0418	10.25	3.63
钠基膨润土	100.03	15.0055	12.75	4.51
淀粉	100.03	15.0900	26.75	9.47

表 3 粘结剂对型煤跌落强度的影响

Table 3 Effect of adhesives on briquette drop strength

粘结剂种类	煤样质量 /g	粘结剂质量 /g	跌落强度 /%
腐殖酸	100.01	15.0143	87.63
钠基膨润土	100.03	15.0152	89.87
淀粉	100.02	15.0233	92.17

表 4 粘结剂对型煤热强度的影响

Table 4 Effect of adhesives on briquette hot strength

粘结剂种类	煤样质量 /g	粘结剂质量 /g	热强度 /MPa
腐殖酸	100.03	15.0314	0.39
钠基膨润土	100.01	15.0253	2.30
淀粉	100.05	15.0119	1.24

在试验中限制粘结剂质量,粘结剂质量与煤样质量比为 15 : 100 时,加入常用的十多种的单一粘结剂,优选出粘结效果最好的三种来研究。由表 2 分析可得淀粉作为粘结剂时的型煤试样冷强度达到最大,为 9.47 MPa,其次是钠基膨润土,型块强度达到 4.51 MPa,腐殖酸制成的型煤强度相对较小。由表 3 可知三种粘结剂的跌落强度大小和冷强度大小保持一致。从热强度角度考虑,由于环境温度比较高,所以粘结剂稳定性也是需要考虑的。腐殖酸和淀粉的型煤抗压冷强度分别为 3.63 MPa 和 9.47 MPa,热强度分别为 0.39 MPa 和 1.24 MPa,下降明显,因为它们是有有机物,在高温的条件下其内部分子结构易受到破坏,造成粘结性大大减小,从而型煤热强度降低。而钠基膨润土是无机物,承受高温的能力强,内部物质不易分解,热强度为 2.30 MPa,高于上述两种黏结剂的型煤热强度。实验中经过高温灼烧后钠基膨润土型块形状保持完整,对于其它两种粘结剂,粉煤虽然能成型,但有着不同程度的破碎。研究表明冷强度与热强度关联并非一致,不是说粘结剂冷强度好,热强度就大。一般情况下,有机粘结剂的粘结性能和耐水性都好,热稳定性相对较差。而无机粘结剂虽可燃性差,增加型煤灰分,降低型煤的发热量,但是来源广泛且成本低,热强度好。综合考虑,工业生产中以一定的比例,将它们三种黏结剂复合使用的方法既保证型煤的冷强度,又满足型煤的热强度和稳定性。在型煤中加入一些粘结剂可使其具有很高的物理机械强度,从固定结合机理方面来探究,型煤成型应该与制团学学科中研究的团块里起作用的机械啮合力、范德华力、物理化学力有着

密不可分的关系。各种粘结剂物理结构和化学性质相异,各自具有其优点,进而使型煤达到的强度也会不相同。利用扫描电镜对分析的原煤及加入腐殖酸、淀粉和钠基膨润土等粘结剂制备出的型煤的微观结构见图 3。

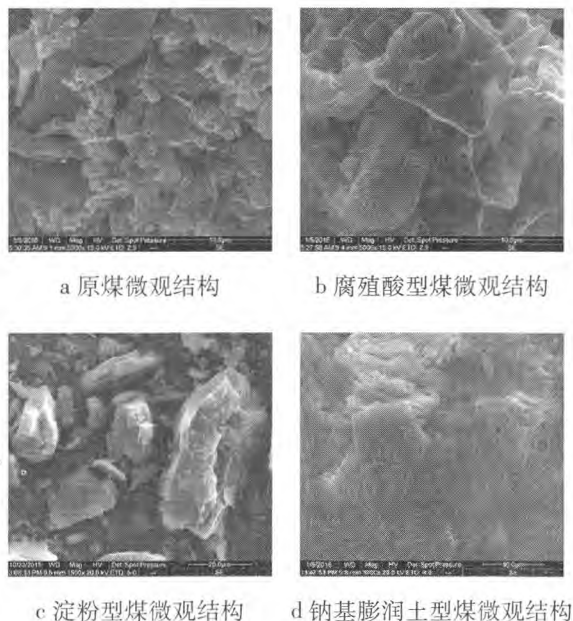


图 3 煤的微观结构

Fig. 3 Microstructure of the coal

2.1.1 腐殖酸型煤扫描电镜测定结果讨论

加入腐殖酸得到的扫描电镜测试结果如图 3(b),加入粘结剂后,晶体块粒规整,交叉相连,大块明显较多,同时絮凝体没有太大或者太小的团状,分布均匀。虽然紧密网络结构将煤粒较好地粘在一起,但晶体和絮凝体有一些分散,在一定程度上没有图 3(c)、3(d)的效果好,故型煤强度不如钠基膨润土、淀粉的型煤好。在腐殖酸的研究方面,国内外许多专家学者曾做过大量的工作,同时积累了一定的经验和资料,认为腐殖酸的理化性质分析可能与吸附作用、胶结作用、络合作用有关。

腐殖酸属于一种有机粘结剂,它是由碱抽提和酸解两段工艺所提取,广泛存在于褐煤、泥炭、风化煤和土壤中。在型煤制作中,采用它作为粘结剂,型煤块的抗压强度易满足工业要求,也不会影响型煤的灰分与发热量。但其主要缺陷是制成的型煤防水性和热强度较差,高温燃烧后的煤块基本上就是一种受压即碎的状态。所以在工业生产中经常与其它一些无机粘结剂联合使用,可使型煤的性能更佳。

腐殖酸成本较低,因此它的应用相当广泛。

2.1.2 淀粉型煤扫描电镜测定结果讨论

加入淀粉类粘结剂后,从图 3(c)可以看出块状类晶体非常发育,片状的晶体相互交织,同时团状的絮凝体大小均匀,连为一片,这两种物质交联将煤粒牢固粘结起来。尤其是淀粉脱水干燥后,有机成分会固化收缩,类晶体和絮凝体相互穿插在一起,每层物料比较有序整齐的堆在一起,将煤粒很好的包围,颗粒之间没有间断,接触充分相互密实充填,比其它两种粘结剂的效果较优。

淀粉结构单元中有多个羟基,故淀粉的亲水性很强,也容易与煤粒表面形成氢键。淀粉的组成结构一般由直链分子和支链分子两部分构成。它的支链分子遇水形成的溶液有很高的黏度,它的直链分子可由氢键作用连接成束状形状,经过一段时间的凝沉可形成图中的凝胶体结构,与粉煤颗粒充分接触时形成的粘附力就可使型块有很高的跌落强度和抗压强度。

淀粉是通过葡萄糖缩聚而成的一种天然多糖的大分子高聚物,其来源广,为可再生资源,故已成为重要绿色的生活和工业原料。它属于有机质,具有燃烧性,可提高型煤的发热量。所以淀粉也常被用作型煤中的粘结剂。因淀粉价格昂贵,在工业生产中如若增大淀粉的用量便会提高了企业的成本,实际上研究表明在型煤中加入淀粉的质量分数为 1% 左右时,型煤便可达到很高的强度,或者与其它成本较低的无机粘结剂配合也可使型块的质量大大提高。况且在型煤的工业使用中也不是强度越大越利,能满足存放和运输的要求就行。

2.1.3 钠基膨润土型煤扫描电镜测定结果讨论

图 3(d)为加入钠基膨润土后型煤的电镜扫描图,图中明显体现出块状晶体极度发育,小块发育成大块,连成一片的絮凝体就像网一样将块状晶体包围,严实地布满煤粒间隙,将煤粒紧密粘成一片,形成较高的型煤强度。粘结剂固化后像“桥梁”一样将煤粒粘成一个整体,图中明显看出形成的絮凝体较多,将煤粒连成一片,钠基膨润土溶于水后有较强的吸附作用,它作为无机物会与煤中的矿物质发生物理化学作用,便可形成连续相接的结晶体和絮凝体,提高型煤的力学等性能。

膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的黏土矿

产,其良好的性能可作为粘结剂、稳定剂和催化剂。膨润土的层间阳离子种类决定膨润土的类型。层间阳离子为 Na^+ 时称钠基膨润土。它结合水后能分散成胶凝状和悬浮状的介质溶液,具有的黏滞性、能变性和润滑性可使型煤颗粒之间能够连为一体,在型煤中加入膨润土可提高其热强度和热稳定性,它和有机粘结剂一起使用,可弥补有机粘结剂在型煤燃烧过程中易碎的缺点。但膨润土本身不具有燃烧性,也造成型煤发热量降低和灰分增加。研究表明加入质量分数为5%左右的膨润土,型煤便可达到良好的效果。

2.2 Zeta 电位分析结果

根据有名的 Stern 模型原理,当矿物与水溶液接触时,其界面就会产生配衡离子的移动,扩散层也会沿着紧密面稍外一点的 Stern 滑动面移动,进而引起矿物表面电位变化,便形成 Zeta 电位差。在粉煤成型时,煤粒表面 Zeta 电位值绝对值越大,则其静电斥力越大。为了使颗粒很好的聚集在一起,颗粒表面的 Zeta 电位值应尽可能向零靠近,使矿物双电层的扩散层最薄,煤粉之间很好接触。

在试验中采用电泳方法测定煤样表面的 Zeta 电位,通过对比原煤和型煤样品的 Zeta 电位大小来了解煤的表面静电性质。利用美国 Brookhaven 公司制造的 ZetaPlus 电位测试仪对煤粒表面 Zeta 电位进行测定,原煤以及加入淀粉、钠基膨润土和腐殖酸钠粘结剂的型煤表面电位分别为 -31.48 mV 、 -13.29 mV 、 -17.25 mV 和 -25.58 mV 。原煤在水中的 Zeta 电位负值最大,说明煤粒之间的斥力较大,不利于成型。而加入一定量的粘结剂便可使型煤的 Zeta 电位值减小,加入淀粉时型煤 Zeta 电位的绝对值最小,淀粉型煤强度最大。因淀粉为一种大分子有机物,亲水性很强,分子中有大量的负电性羟基官能团可与水、煤中的有机组分的官能团之间作用形成氢键,脱水干燥后转变为与煤粒之间较强的化学键,致使带负性的官能团减少,煤表面负电性相应减小。所以在型煤中加入带负电性官能团少的粘结剂,或者带负性官能团的粘结剂可与煤粒中的官能团(包括带负性的官能团)发生化学反应,减少负电

性官能团的数量,煤表面的电位就会降低,物料之间的静电作用降低,就可制得较为理想的型煤。

静电作用在一定程度上对于粉煤的成型产生不利的影响,所以降低煤颗粒表面 Zeta 电位值有助于提高型煤的强度。静电力不仅与煤表面的 Zeta 电位有关,还与煤化程度,煤颗粒大小,溶液酸碱度等有关。同样与颗粒间的距离有关,静电作用随着颗粒间距离的增加而逐渐减弱。由本实验可得出型煤中加入一定比例的淀粉可降低煤表面的 Zeta 电位,由此可优选出一种好的粘结剂。

3 结 论

(1)在型煤的研究中加入腐殖酸、淀粉和钠基膨润土这三种粘结剂可使煤粒之间充分的结合,使型煤有较大的冷强度和热强度,它们的复配可进一步提高型煤的质量。

(2)扫描电镜测试得出煤粒间可形成形状各异的结晶体和凝胶体,形成结晶体和凝胶体的数量越多且分布越均匀,型块的抗压强度就越大,在加入淀粉时型煤成型效果最佳。

(3)为了使型煤中的煤粒很好的聚集在一起,可以采取降低煤粒表面 Zeta 电位的方法。

参考文献:

- [1] 谌伦建,阳虹,赵跃民,等. 原料煤级配对型煤强度的影响[J]. 矿业安全与环保,2001(01):6-7,16-64.
- [2] 张金山,叶俊沛,周珊,等. 工业废渣对蜂窝型煤理化指标的影响[J]. 矿产综合利用,2014(03):58-60,73.
- [3] 章庆和. 影响粉煤成型的有关因素[J]. 矿产综合利用,1995(02):20-24.
- [4] 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,2001,24(3):12-14.
- [5] 吉登高,王祖訥,张丽娟,等. 粉煤成型原料粒度组成的试验研究[J]. 煤炭学报,2005,30(1):100-103.
- [6] 张秋利,姚蓉,周军,等. 淀粉类黏结剂对型煤与型焦强度的影响[J]. 煤炭转化,2015(02):66-69.
- [7] 常鸿雁. 粉煤成型机理研究[D]. 太原:太原理工大学,2002. 25-27.
- [8] 张云,付东升,郑化安,等. 型煤黏结剂的研究进展[J]. 洁净煤技术,2014(01):24-28.

Experimental Study on the Influence of Binder on Briquette Molding

Guo Zhenkun¹, Rong Lingkun², Zhang Jinshan^{1,2}

(1. Mining Research Institute of Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia, China;

2. Inner Mongolia Coal Mining and Utilization Engineering Technology Center, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: Using Bituminous coal as the research object, the briquette was prepared with different binders. The tests were carried out by single factor. Indicators of performance testing for briquette included cold compressive strength, thermal strength and thermal stability. Then the test data were analyzed. The quality of briquette in relation to binder content was investigated and the forming mechanism of briquette was analyzed. By laboratory briquette forming tests, three kinds of briquette binders were selected: humic acid, starch and sodium bentonite. Theoretical analysis, scanning electron microscopy (SEM) detection and potential testing methods were used. The results showed that these three kinds of binders could make coal particles fully stick together and briquette could have good cold strength, thermal strength, thermal stability. Humic acid and starch are organic binders. Their adhesion and water resistance were better than those of sodium bentonite. But the thermal stability was relatively poor. Sodium bentonite as an inorganic binder had wide sources, low price and thermal stability and thermal strength are better. However the flammability was poor, it increased ash in briquette and reduced the heat of briquette. Therefore, three kinds of adhesive were compounded. At the same time they could improve the cold strength, thermal strength and thermal stability of briquette. It was easy to meet the requirements of industrial use of briquette; It was founded by SEM comparison of three kinds of binders that adding starch as a binder could form more greater amounts of different shapes and symmetrical distribution of crystals and gels. The briquette could reach higher strength; From the size of Zeta potential test to raw coal and different binders of briquette, Zeta potential of briquette for particle surface would also affect the strength of the briquette. The absolute value of the surface Zeta potential of coal particles was the smaller, and the electrostatic repulsion was the smaller, the strength of the briquette was the higher.

Keywords: Binder; Strength; Appearance characteristics; Surface Zeta potential

(上接 74 页)

Research on Zinc Calcine Leaching Rule

Yang Jinlin¹, Xiao Hanxin¹, Luo Meixiu¹, Ma Shaojian¹, Liu Ping²

(1. School of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China

2. Guilin University of Technology at Nanning, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: The raw material zinc calcine obtained from a certain smelter in Guangxi was leached by sulfuric acid in this paper. The influence of leaching time on leaching rate of Zn and Fe was studied under different initial sulfuric acid concentration and leaching temperature and the phase composition of zinc calcine and the leaching products were analyzed by the method of XRD.

Keywords: Zinc calcine; Sulfuric acid leaching; Zinc ferrite