

文章编号:1671-6833(2013)06-0032-04

# 一种高强度复合型气化型煤粘结剂的研究

王留成, 马溢华, 赵建宏, 王建设, 宋成盈

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以热塑性酚醛树脂、钠基膨润土、玉米淀粉及羧甲基纤维素钠(CMC)为原料,制备出一种复合型高强度气化型煤粘结剂,并对粘结剂中各组分用量进行了考察,从而优选出各组分的质量分数为:热塑性酚醛树脂1%、羧甲基纤维素钠1%、玉米淀粉7%、钠基膨润土91%。在此基础上考察了粘结剂添加量及成型工艺条件等因素对型煤冷、热强度的影响,结果发现,煤粉中添加4%所筛选的粘结剂,在成型压力25 MPa、烘干温度160℃条件下,型煤冷、热强度分别达823 N/球和319 N/球以上,可替代块煤作为工业造气的原料煤。

**关键词:**型煤;粘结剂;气化;高强度;复合

**中图分类号:** TQ53

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.008

## 0 引言

型煤技术是洁净煤技术之一,国家把型煤视为节能减排的有效途径予以推广。无烟粉煤制备气化型煤的研究已引起广泛关注。型煤冷压成型工艺中,粘结剂研发是关键技术之一,决定了型煤的冷、热强度等指标。

目前文献报道的型煤粘结剂按其化学状态可分为有机、无机及有机-无机复合三大类。有机粘结剂优点是粘结性好、不增加型煤灰分,但热性能差。无机粘结剂能明显提高型煤热强度,但粘结性不高且增加型煤灰分。复合粘结剂是无机和有机粘结剂的复合,可起到互补作用,以弥补单一粘结剂的不足,使型煤达到最佳效果。无烟煤中胶质含量少或无胶质,因此使用无烟煤为型煤原料对粘结剂的要求远远高于其他煤种,这也是目前的型煤研究报道中较少使用无烟煤的主要原因。其结果是大量的优质无烟粉煤无法用于工业造气,造成资源浪费和造气成本居高不下。笔者以无烟粉煤为原料,在综合考虑气化型煤冷、热强度要求及使用成本的基础上,以型煤的冷、热强度为主要优化目标,通过大量实验考察了多种有机物(酚醛树脂、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、CMC、各种改性淀粉等)和无机物(膨润土、高岭土、粉煤灰及多种无

机盐等)对型煤冷、热强度的影响,得到了一种以酚醛树脂、玉米淀粉、CMC和钠基膨润土为主要组分的复合型高强度气化型煤粘结剂。该型煤粘结剂具有型煤冷、热强度高、加工使用方便等优点,满足了工业上对气化型煤的要求<sup>[1]</sup>。后续的讨论确定了粘结剂中各成分的较佳比例及粘结剂的适宜用量。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

#### 1.1.1 实验用煤

原料煤为郸城无烟煤,实验前破碎成粒度2 mm以下,经烘干处理后备用。

#### 1.1.2 粘结剂原料

钠基膨润土,≥74 μm,信阳双城膨润土厂;热塑性酚醛树脂(含固化剂六次亚甲基四胺8%),≥74 μm,珠海邦瑞合成材料有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC),≥74 μm,河北天伟化工厂;淀粉,≥74 μm,市售玉米淀粉。

### 1.2 粘结剂的配制

将酚醛树脂、膨润土、玉米淀粉及CMC按规定比例混合均匀即可。

### 1.3 型煤成型工序

按比例称取定量的煤样、粘结剂,在捏合机中

收稿日期:2013-05-12;修订日期:2013-07-06

基金项目:河南省科技攻关计划项目(82102270020)

作者简介:王留成(1963-),男,河南遂平人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机电化学合成方面的研究,E-mail:wanglc@zzu.edu.cn.

加水充分混合后,使用自制模具在一定的压力下压制成直径 50 mm,高为 30 mm 的扁圆形型煤,湿球质量约 50 g。将压制后的型煤置于鼓风干燥箱中在 80 ℃ 下烘干 30 min 后升温至 160 ℃ 继续烘干 90 min,对固结后的型煤进行一系列的性能测试。

#### 1.4 型煤性能的测定方法

型煤冷、热强度分别按照文献[2-3]提供的方法进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酚醛树脂添加量对型煤冷、热强度的影响

固定粘结剂添加量占型煤质量的 5%,粘结剂中淀粉及 CMC 的比例分别固定为 7% 和 1%,考察了酚醛树脂用量(指占粘结剂的质量分数,下同)对型煤冷、热强度的影响,结果见图 1。其它条件为:型煤成型压力 25 MPa,成型后的型煤先在 80 ℃ 下烘干 30 min 后,再升温至 160 ℃ 继续烘干 90 min。

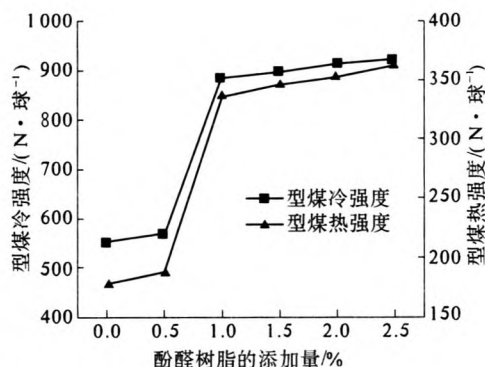


图 1 酚醛树脂用量与型煤冷、热强度的关系曲线

Fig.1 The relation curves between the content of phenolic resin and the cold, hot strength of coal briquette

由图 1 可知,酚醛树脂的添加能大大提高型煤的冷、热强度,当酚醛树脂的添加量为 1% 时,型煤的冷、热强度与未使用树脂的粘结剂相比,分别提高了 373 N/球和 168 N/球。热塑性酚醛树脂在温度高于 150 ℃ 时开始固化,在本文的工艺条件下,酚醛树脂固化后形成的坚固的网状结构可能是使型煤冷强度明显提高的主要原因;酚醛树脂在温度高于 300 ℃ 时开始碳化<sup>[4]</sup>,600 ℃ 左右基本碳化完全,隔绝空气时更高的温度下可能形成耐高温的“热解碳”<sup>[5]</sup>,这可能是粘结剂中添加酚醛树脂后型煤热强度大幅提高的一重要原因。

### 2.2 淀粉添加量对型煤冷、热强度的影响

粘结剂中酚醛树脂用量固定为 1%,其它条件同 2.1,考察了添加淀粉的质量分数分别为

0%、3%、5%、7%、9% 和 11% 时型煤的冷、热强度。结果见图 2。

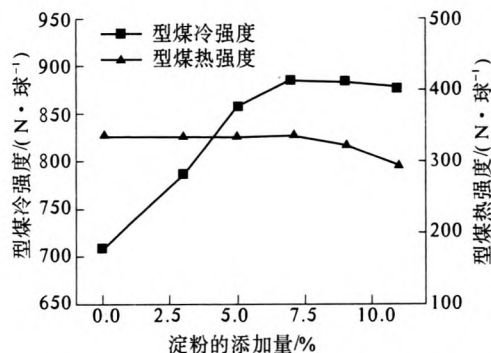


图 2 淀粉用量与型煤冷、热强度的关系曲线

Fig.2 The relation curves between the content of starch and the cold, hot strength of coal briquette

由图 2 可以看出,淀粉的添加也能明显提高型煤的冷强度,这除与淀粉在一定温度下糊化变成具有粘性的网状胶体有关外,还与淀粉和膨润土之间的交互作用有关:一方面带负电的膨润土胶粒有较强的分散性、吸附性,能均匀分散在淀粉大分子链周围使其处于伸展状态而使其粘度增高<sup>[6]</sup>;另一方面膨润土层状结构表面和相邻表面的氧与淀粉分子结构中的氢原子可以缔合成氢键<sup>[7]</sup>。

粘结剂中添加淀粉的添加量对型煤热强度影响不大,可能与淀粉高温碳化后易形成无定形碳有关。此外,淀粉用量较高时,型煤的热强度反而略有下降,这应与淀粉用量较高时相应地膨润土的用量降低较多有关。综合考虑淀粉用量采用 7% 为宜。

### 2.3 CMC 添加量对型煤冷、热强度的影响

粘结剂中淀粉的质量分数固定为 7%,其它条件同 2.2,考察了 CMC 的用量分别达到 0%、0.5%、1%、1.5%、2% 和 2.5% 时型煤的冷、热强度的影响,结果见图 3。

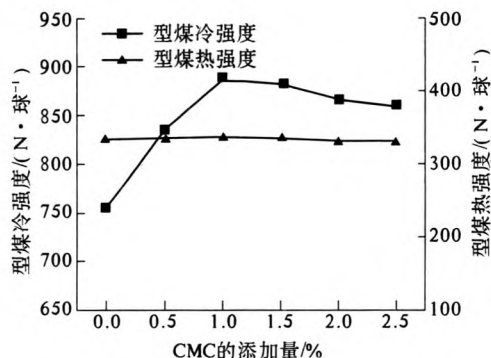


图 3 CMC 用量与型煤冷、热强度的关系曲线

Fig.3 The relation curves between the content of CMC and the cold, hot strength of coal briquette

由图3可以看出,粘结剂中CMC的添加对型煤冷强度的影响也较为显著,与未添加CMC的型煤相比,添加质量分数为1% CMC的型煤冷强度提高约191 N/球。CMC遇水成为一种粘稠的胶体物质,能较好地润湿煤粒表面,在外力作用下,使煤粉颗粒间相互胶结、聚合形成一种立体网状结构<sup>[8]</sup>,这应是使用CMC后型煤冷强度提高的主要原因。粘结剂中CMC用量较大时,型煤烘干后表面出现裂纹,可能是CMC用量大于1%时,型煤冷强度不再增加的一个重要原因。由图3还可看出,CMC的添加对型煤热强度影响不大,其原因与淀粉对型煤热强度影响类似。因此,粘结剂中适宜的CMC添加量为1%。

#### 2.4 粘结剂的添加量对型煤冷、热强度的影响

由上述2.1~2.3的讨论可知,当淀粉中酚醛树脂、淀粉、CMC及钠基膨润土的质量分数分别为1%、7%、1%及91%时,所得到的型煤冷、热强度分别达886 N/球和336 N/球以上,远高于气化型煤对冷、热强度的要求<sup>[3]</sup>,从成本角度考虑,有降低粘结剂添加量的必要。为此,考察了粘结剂的添加量(质量分数)分别为2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%时型煤的冷、热强度变化,结果示于图4中。作为对比,粘结剂的质量分数为5%时的型煤冷、热强度数据也示于图4中。

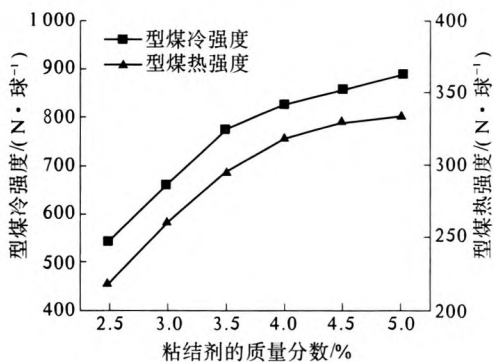


图4 粘结剂含量对型煤冷、热强度的影响

Fig.4 The relation curves between the content of binder and the cold, hot strength of coal briquette

显然,粘结剂添加量越大则型煤冷、热强度均越大;当添加量为4%(质量分数)时,型煤冷、热强度已达到工业造气对型煤冷、热强度的要求<sup>[3]</sup>。因此,工业生产中,本粘结剂的添加量为4%。

#### 2.5 成型条件对型煤强度的影响

##### 2.5.1 成型压力对型煤冷强度的影响

固定粘结剂的添加量为4%,成型后型煤的烘干条件同2.2,考察了不同的成型压力对型煤

冷强度的影响,结果见图5。

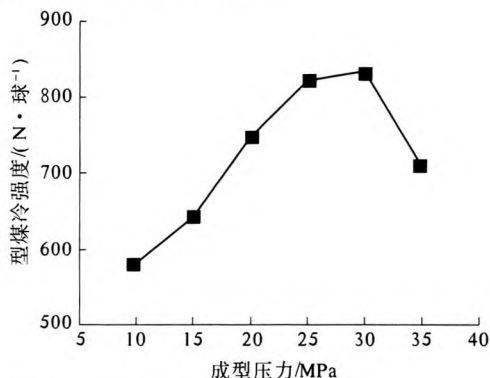


图5 型煤成型压力与型煤冷强度的关系曲线

Fig.5 The relation curves between the molding pressure and the cold strength of coal briquette

显然,成型压力在10~25 MPa时,型煤的强度明显增加;在25~30 MPa时,型煤强度仅略有增加;而当压力增至30 MPa之后,型煤强度反而急剧下降,这可能是由于当成型压力超过粉煤的压溃压力时会破坏煤粒的内部结构,且成型后的型煤会发生反弹现象产生裂缝,从而降低型煤强度和防水性,这和杨凤玲等<sup>[9]</sup>对镁基粘结剂的实验研究是类似的。因此,成型压力较大时型煤冷强度越大,但超过一定压力后型煤冷强度反而下降,对于本研究煤样来说,最佳成型压力为25 MPa。

##### 2.5.2 烘干温度对型煤冷强度的影响

粘结剂中酚醛树脂的固化温度在150℃左右,粘结剂中所含的淀粉也需高于一定温度时才能糊化后发挥作用,因此有必要考察后处理温度对型煤强度的影响。

固定煤粉中粘结剂添加量为4%,在25 MPa压力下成型后的型煤置于鼓风干燥箱中先于80℃下烘干30 min后,分别升温至130,140,150,160,170℃继续烘干90 min,考察不同烘干温度对型煤冷强度的影响,结果如图6所示。

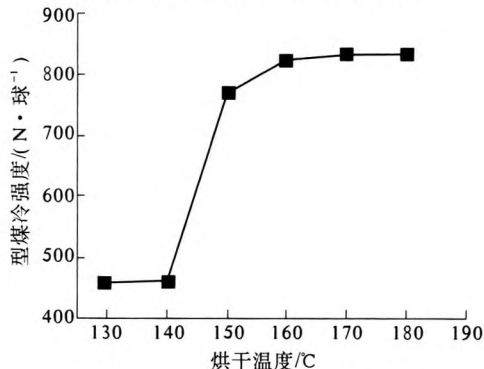


图6 烘干温度与型煤冷强度的关系曲线

Fig.6 The relation curves between the drying temperature and the cold strength of coal briquette

由图6可知,烘干温度低于140℃时,型煤冷强度较低,与未加入树脂时测得的冷强度几乎一致,应与酚醛树脂低温下难以固化,从而不能发挥作用有关;烘干温度高于150℃时,型煤冷强度迅速增加,这和酚醛树脂高于150℃开始固化是一致的.烘干温度为160℃时,型煤的冷强度基本达最大,与烘干温度在140℃时相比,提高了约363 N/球,是一适宜的烘干温度.

### 3 结论

(1)研制了一种高强度复合型气化型煤粘结剂.其中,热塑性酚醛树脂添加量为1%,CMC添加量为1%,玉米淀粉添加量为7%,钠基膨润土的添加量为91%.

(2)在成型压力为25 MPa,烘干温度为160℃,煤粉中粘结剂添加量为4%时,制得的型煤冷、热强度分别达823 N/球和319 N/球,超过相关气化型煤行业标准的要求,可取代块煤作为煤气发生炉的原料煤.

### 参考文献:

[1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. MT/T 1010—2006, 固定床气化用型煤技术条件[S]. 北

京:煤炭工业出版社,2006.

- [2] 全国煤炭标准化技术委员会. MT/T 748—2007, 工业型煤冷压强度的测定方法[S]. 北京:煤炭工业出版社,2008.
- [3] 国家安全生产监督管理总局. MT/T 1073—2008, 工业型煤热强度测定方法[S]. 北京:煤炭工业出版社,2009.
- [4] 杨骏兵,凌立成,刘朗. 固化和炭化条件对酚醛树脂基球形活性炭机械强度与吸附性能的影响[J]. 炭素技术,1999,18(4):10-14.
- [5] ZHANG Ze-zhi, JIANG Zhen-xi, WANG Liu-cheng, et al. Inhibition to coke deterioration by benzene pyrolysis using response surface methodology[J]. Coke and Chemistry, 2012, 55(6): 222-230.
- [6] 周霞,高钦,曲国辉.  $\alpha$  淀粉与膨润土在水中的相互作用[J]. 铸造,1997,46(9):8-10.
- [7] 高玉杰. 型煤成型影响因素分析及型煤成型机的设计[D]. 太原:山西大学环境科学与工程研究中心,2009.
- [8] 黄山秀,黄光许,张传祥,等. 低阶烟煤制取型煤的成型机理研究[J]. 煤炭转化,2010,33(4):52-55.
- [9] 杨凤玲,高玉杰,张园园,等. 型煤成型影响因素的实验研究[J]. 煤化工,2009,37(4):37-40.

## Research of a New Type of Binder for Coal for Gasification with High Strength

WANG Liu-cheng, MA Yi-hua, ZHAO Jian-hong, WANG Jian-she, SONG Cheng-ying

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A new type of high-strength binder for coal for gasification was prepared using thermoplastic phenolic resin, sodium bentonite, sodium carboxymethylcellulose and corn starch as raw materials. The results of the study show that the preferable component content of the binder was thermoplastic phenolic resin 1%, corn starch 7%, sodium carboxymethylcellulose 1%, sodium bentonite 91%. On this basis, the effects of the binder dosage and the molding conditions of briquette on the cold and hot strength of briquette were investigated. When the binder dosage was 4%, molding pressure 25 MPa, drying temperature 160℃, the cold and hot strength of briquette could reach 823 N a piece and 319 N a piece, which could replace lump coal as industrial gasification raw material coal.

**Key words:** briquette; binder; gasification; high strength; composite