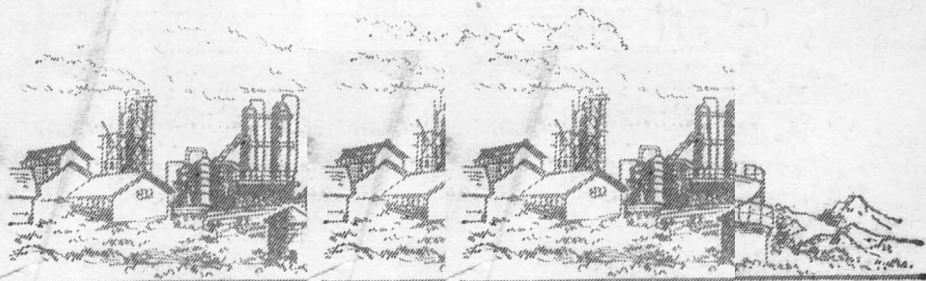


腐植酸类煤球

广东省团煤试验厂 煤炭科学院北京研究所编



化肥生产经验交流资料

石油化学工业出版社

8

化肥生产经验交流资料 8

腐植酸类煤球

广东省团煤试验厂 编
煤炭科学院北京研究所

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印¹⁷⁰¹

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $1^{1/8}$ 字数24千字印数1—4,850

1977年4月北京第1版1977年4月北京第1次印刷

书号15063·化220定价0.07元

限国内发行

目 录

前言.....	1
一、腐植酸类粘结剂的制备.....	2
(一) 原料.....	2
(二) 工艺流程及主要设备.....	3
(三) 工艺操作条件的选择.....	5
二、腐植酸类煤球的制备.....	7
(一) 成型机理.....	7
(二) 制作工艺流程.....	8
(三) 制作工艺条件的选择.....	10
三、腐植酸类煤球的特性.....	13
四、腐植酸类煤球用于制取合成氨原料气的情况.....	28
附录: 煤及粘结剂中腐植酸含量的测定方法.....	31

以腐植酸钠、铵的碱溶液为粘结剂制得的煤球，简称腐植酸类煤球，是在批林批孔运动中试验成功的，由于坚持了开门办科研，实行工人、干部、技术人员和科研、生产使用的两个三结合，在各级党组织的领导和关怀下，在广东省博罗氮肥厂、紫金县氮肥厂、广东省化肥公司、广东省团煤试验厂等有关单位的共同努力下，不到一年时间就应用于生产，取得了较好的效果，为充分利用粉煤资源生产合成氨原料气开辟了一条新的途径。

腐植酸类煤球具有粘结剂原料来源广、制造简单、用量少、成本低，不降低煤球中固定碳含量；同时，根据对某些煤种（如京西、广东四望嶂、朝鲜无烟煤等）的生产实践，还有机械强度好，尤其是热抗压强度好，不易结疤等优良特性。特别是对一些固定碳含量不高的劣质无烟煤优越性更加明显。从广东一些氮肥厂生产试验的结果来看，使用这类煤球可以提高炉温、不结疤、气量大、气质好、生产稳定、操作劳动强度轻等，深受广大造气工人欢迎。

但是，由于这种煤球用于生产的时间还不长，目前尚存在一些缺点，如：对有些煤种（阳泉、鸿基煤等）不大适应，煤球的吸潮问题及原煤的干燥问题等，这些需要进一步研究。近来，广东博罗氮肥厂已试验成功用氨代碱制出合格的腐植酸铵煤球。我们相信，只要坚持以阶级斗争为纲，在各地党委的领导下，通过广大工人、干部、技术人员的实践、总结、提高，一定会使它更加完善起来。

因为这一工作只是一个开头，也限于我们的水平，错误之处望同志们批评指正。

一、腐植酸类粘结剂的制备

（一）原料

腐植酸类煤球的粘结剂原料是：含腐植酸的泥炭土、褐煤或风化煤，碱类（烧碱、纯碱）或氨水。先把含腐植酸的泥炭土、褐煤或风化煤粉碎，加入1.5~2.0%的稀碱（或氨水）溶液制成粘结剂，然后加到干煤粉中，搅拌混合均匀，用压球机压制成球，经烘干后就成为我们所需要的腐植酸类煤球。

1. 含腐植酸的原料 含腐植酸的原料很多，主要有泥炭土（也叫泥煤、草炭、泥炭）、褐煤、风化煤等。有的原料中，腐植酸以钙、镁盐类形式存在，不能直接溶于稀碱液或氨水，要先用碳化氨水溶解（又叫一步氨化法），或者用酸洗去钙、镁等离子后才能使用；有的原料中腐植酸含量不高，可用氧化等方法提高其含量后再用。一般最好选用游离腐植酸高的煤作原料。

鉴别腐植酸含量高低的比较简便的方法是，将少许含腐植酸原料干粉投入到相当于它4~5倍重量的稀碱液中（1%的烧碱或2%的氨水均可），看看变不变酱油色，其颜色越深说明含量越高。

通常，游离腐植酸含量在20%以上的就可作原料，有的地方还用10%左右的泥炭土作原料。

2. 碱或氨 制腐植酸类粘结剂，除需要含腐植酸的原料外，还需要碱或氨，碱的用量是很少的（以风化煤的四望埠煤球来说，只相当无烟煤量的0.15%），但对于大宗的煤来讲，

其量也是十分可观的。由于使用浓度只有1~2%，因此其来源可以广泛一些。固碱、液碱、未浓缩的液碱，甚至一些工厂的废碱液都可考虑代用。有的地区如有纯碱的话，则也可以摸索条件，制出合格的粘结剂。对合成氨厂最理想的还是利用本厂氨水（在小合成氨厂还可以利用驰放气回收的氨水）作粘结剂的原料。用氨水时，其浓度只要在2%以上就可以，其用量也只相当于无烟煤量的0.2%。但应特别注意的是，氨水中杂质含量要少，以免影响腐植酸的提出率。

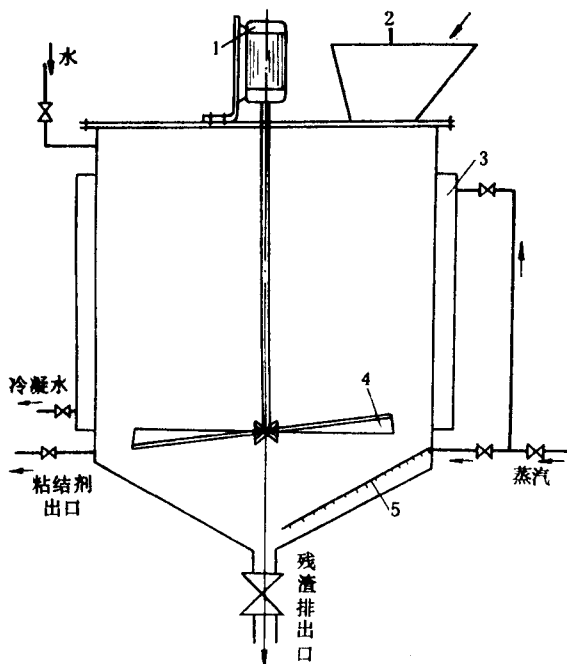
（二）工艺流程及主要设备

制备粘结剂的流程和设备很简单，只要几口大锅一煮就行，也可以搞得机械化程度高一点。这里介绍两种，一是用风化煤粉、褐煤粉为原料的反应器，如图一所示；一是用泥炭土制粘结剂的流程，如图二所示。因为泥炭土含泥沙、树枝等较多，所以在制备中采用了农用饲草打浆机，把泥炭土块加水打浆，沉降除泥沙，过滤除杂物后再入反应器（或槽）。

制备腐植酸钠粘结剂时，因烧碱不挥发，因此，可用敞口反应槽，利用蒸汽直接加热，也可以通入空气鼓泡进行搅拌。用泥炭土制备腐植酸铵时，因铵有挥发性，故可以把打浆后的浆液打入密闭的反应槽，用搅拌浆搅拌，这样可防止未反应的氨挥发损失和改善操作条件。

用泥炭土制腐植酸钠粘结剂时，主要设备有：打浆槽、反应槽、过滤筛网、沉降槽等。打浆槽可以用砖、水泥砌成的环形凹槽，也可以利用废钢材的圆形罐制成环形槽，要使浆液在环形槽内随打浆机刀片运动而作环形流动，一般有20分钟左右即可打浆完。在打浆槽顶部应加盖，以免打浆时泥炭土浆液溅出。

反应槽（或反应器）应考虑搅拌均匀，加料、排液、排渣



图一 制备粘结剂用的反应器

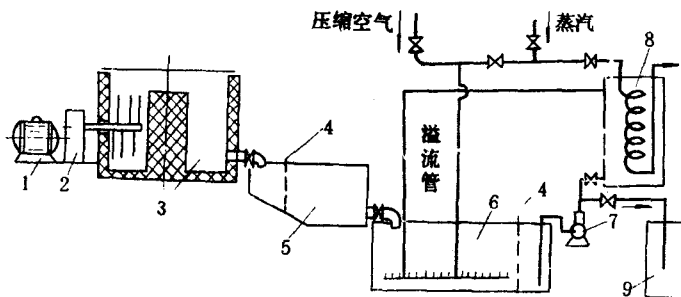
- 1—减速电机；2—加料口；3—蒸汽夹套；
4—搅拌桨；5—蒸汽直接加热管

方便，还应注意加热方式。在有条件时可以加一测温点，以便控制加热温度。

过滤用筛网应注意网眼适当（一般以 6×6 毫米为宜），过细易堵，过粗将来制出粘结剂中有杂物易堵塞管道、阀门，要便于更换清理。

制粘结剂用的泵最好选用无阻塞泵，以免泥浆堵塞。

在打浆槽与沉淀槽里考虑清除泥沙残渣，应有排渣口。



图二 泥炭土制腐植酸钠粘结剂流程

- 1—电机；2—减速箱；3—打浆槽；4—过滤
筛网；5—沉淀槽；6—反应槽；7—泵；8—间接加热保温罐；
9—粘结剂贮槽

(三) 工艺操作条件的选择

制备粘结剂，既要考虑腐植酸粘结剂原料的性能，又要考虑到制煤球用无烟煤等原料的性能，同时还应兼顾到造气工艺对煤球质量的要求。

1. 各种原料配比的选择 由于含腐植酸的原料中腐植酸的含量、形态不同，特别是用于压球的无烟煤性能不同，它对粘结剂的要求也不一样，因此，对含腐植酸的原料、水及碱或氨的用量也各不相同。

对成型性能较好的京西、四望峰煤而言，以四望峰无烟煤为例，如用博罗县泰美泥炭土（含游离腐植酸9~30%）作原料，1吨干泥炭土可制粘结剂5吨。即：如果制腐植酸钠粘结剂，若泥炭土含水是50%，则用2吨湿泥炭土加3吨1.5%的氢氧化钠溶液〔或2.8吨水+200公斤（含NaOH30%）的液碱〕；制腐植酸铵粘结剂时，则只需1.5%的NaOH溶液换成2%浓度的氨水即可，其他用量不变。当用蒸汽直接加热制粘结剂时，

其用水量应扣除蒸汽冷凝所增加的水量（约为0.7~0.8吨/5吨粘结剂）。如用大同风化煤（含游离腐植酸36%左右），则1吨风化煤可制粘结剂6~8吨，所用溶液的碱浓度（折算至固碱）为1~1.5%（如用氨水则其浓度为2%）。如用其他含腐植酸原料制粘结剂，则上述用量应进行试验确定。制得的粘结剂要进行分析检验，一般认为当粘结剂中腐植酸的含量为20~50毫克/毫升即可（视原料性质而异）。

对晋城、焦作、梅田一类无烟煤，由于成型性能不如京西、四望嶂这类煤那么好，在粘结剂制备上应选择含游离腐植酸高一点、变质程度深一点的腐植酸原料较好，甚至要加入适量的白泥之类物质以改善煤球质量。现以晋城煤球为例，广州氮肥厂用200克大同风化煤加20克NaOH，加780克水，制备腐植酸钠粘结剂，用这种粘结剂制煤球，其用量是10%；若用泥炭土15~20%（不同泥炭土用量不同），加1.5~2.0%NaOH溶液至100%制备腐植酸钠粘结剂，用这种粘结剂制煤球，考虑到为提高煤球热耐磨强度，使用时除用10%粘结剂外，还需加4~6%的粘土。广东省南海化肥厂试验用梅田煤腐植酸钠煤球时，所用粘结剂配比是：大同风化煤：碱（固碱）：水=100：13.3：400，用这种粘结剂制煤球，其用量为10%，需再加3.5%的白泥。

对成型性能差的无烟煤，如鸿基煤、广东红工、广东红山、山西阳泉煤等，在制煤球时有的单位用两次加粘结剂的方法使粘结剂的量达到15~20%，这样，可提高煤球冷强度，至于这类煤的腐植酸煤球的热抗压强度还与煤中的挥发产率等性能有关，有待今后进一步研究。

2. 工艺操作条件的选择 ①腐植酸原料的细度一般要求小于1毫米以下。泥炭土中含有大量植物残骸应用打浆机将其

打烂过滤除去或用漏勺将其捞出。②温度一般在90℃左右较好，如果时间许可，用氨水做腐植酸铵粘结剂时，可以考虑用室温浸泡较好。③搅拌对固液相反应是重要的，可以用搅拌桨、压缩空气、蒸汽直接加热等方法。④制备时间主要取决于其他条件，一般当用小于1毫米的原料，加热到90℃左右，在良好的搅拌条件下，保温一小时就完全够了。

二、腐植酸类煤球的制备

(一) 成型机理

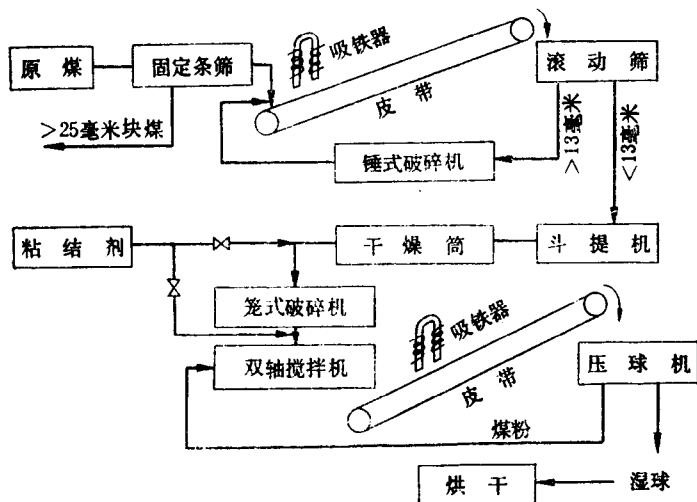
腐植酸是一种结构复杂的有机化合物，是由许多芳香核单体所组成的。由于原始物料及缩合条件的差异，使其分子量大小、组分都各不相同。它是含有羧基、酚羟基、醇羟基、羟基酮等多功能团的分子大小悬殊的芳香族化合物的混合物，是一种弱解离多元有机酸。自然界中的原生腐植酸可以用各种溶剂（如： NaOH 、 KOH 、 NH_4OH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、尿素等）提取出来，其溶液呈棕褐色及棕黄色。由于它是球形微粒联成线状成葡萄串似的团聚体，具备胶体的粘结性，属于有机水溶胶粘结剂，因此腐植酸盐类的碱溶液可以作为煤球的粘结剂。从成型作用来看，由于我们加入量少，其中固态物相对无烟煤量只占2%左右，最多只能在煤粒表面形成一层粘结剂的薄膜，因此它是薄膜型，甚至有时只形成点接触型的（那时煤球的强度就很差了）。

在无烟煤粉中加入腐植酸类粘结剂后，经搅拌使煤粒表面均匀地粘上一层粘结剂液膜，在成型过程中，压力使煤粒挤在一起，煤粒表面液膜由点到面地粘合在一起，越压得致密得到的煤球的初强度越好。具有一定初强度的煤球在干燥中随着粘

结剂中水分蒸发收缩固化而粘结，具有良好的冷态强度。

当煤球温度升高到 200°C 时，其中腐植酸铵粘结剂就分解，到 300°C 时变成不溶于水的胺酸类物质，在 700°C 时开始干馏成焦渣，形成部分炭键结构，因此煤球具有一定的热强度。如果是腐植酸钠粘结剂，分解温度相应要高一点，一般 400°C 开始分解， 500°C 成不溶于水的物质，而在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时有一个结块的过程（提纯腐植酸钠小碎末，单独放在坩埚内加热时可以观察到此现象）。这也许是通常我们做腐植酸钠煤球强度要比腐植酸铵煤球强度好一点的直接原因。在制腐植酸铵煤球时，如果干燥温度适当提高到 250°C 左右，由于腐植酸铵部分分解成不溶于水的胺酸，使煤球具有一定的抗水性。

（二）制作工艺流程



图三 腐植酸类煤球制作工艺流程

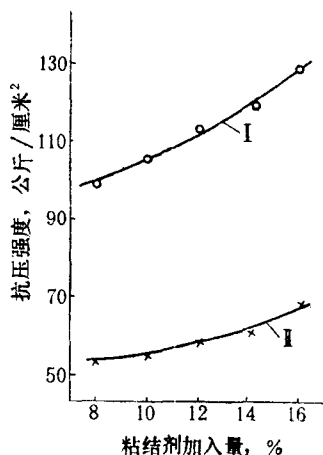
煤球制作工艺流程如图三所示。原煤经25毫米固定筛筛出块煤，块煤可直接入炉制气或用破碎机破碎后用来制煤球或供沸腾锅炉。筛下煤进滚筒筛(筛条间距尽可能小一些，一般取13毫米)，筛上(13~25毫米)进锤破碎机后返回入筛，筛下经斗提机入煤粉干燥设备(一般用滚筒干燥机)，粉煤干燥到水分小于3%后入破碎机(一般用鼠笼粉碎机)，在破碎机进口可适当加入部分粘结剂(以防尘为主)，经鼠笼破碎后，煤粉(小于3毫米)在双轴搅拌机中加入适合于压球要求的粘结剂，然后再入压球机。湿球的干燥(一般用烘干房干燥，也可以用立式窑、链条炉等)，各厂可根据煤源情况，煤质特性和生产条件考虑合理的流程。总的要求是做到“二干一均匀”，即原煤煤粉要求干燥到含水3%以下，以便粘结剂量能加够；煤球要求干燥透，以保证煤球有足够的冷强度，粘结剂加入后要求与煤粉混合得均匀一些。

这一流程是根据原煤中的块煤含矸石较多的情况下考虑的。如先用固定筛(25毫米间距)筛出大于25毫米的块煤，这不但可以提高原煤质量，而且可以减轻后边破碎设备的负荷和延长压球机型轮的寿命。如果原煤供应不太紧张可将这些块煤破碎后供沸腾炉烧用。但以博罗氮肥厂使用的四望峰煤来看，因其量有时占原煤总量的42%，所以还要破碎一部分供煤球用。在滚筒筛中筛出的那部分，可以进锤式破碎机后再用。因为锤式破碎对煤和石头有一定的选择性，经过锤碎后大于13毫米以上这一级基本都属于矸石，这样就可以使煤球系统各设备磨损少，从而提高了煤球的固定碳含量。有一些氮肥厂就在煤矿附近，煤源充足的情况下，可以直接加入一道紧密的固定筛，筛下的就可进入干燥筒。在北方有的地区气候干燥，煤粉较干的情况下可以考虑不用干燥筒干燥原煤，这样流程就更简

单些。对原来用纸浆煤球的工厂可以用原来的流程，只把粘结剂改一下就行。

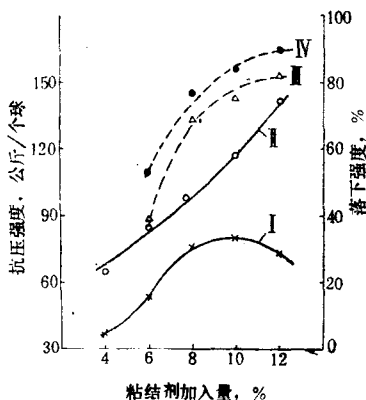
(三) 制作工艺条件的选择

1. 粘结剂加入量 粘结剂加入量对煤球质量关系很大，由于原煤不可能很干燥，而入压球机的煤料水分一般控制在9~11%左右，所以一般粘结剂加入量也只能在8~10%左右。如果在原煤干燥前先加入部分粘结剂，在干燥时水分控制干一点，也只能加入12~15%的粘结剂。煤球强度随粘结剂加入量的变化情况如图四、图五所示。



图四 梅田煤抗压强度结果
(大同风化煤腐植酸钠粘结剂)

I —— 冷态抗压强度
II —— 热态抗压强度



图五 广东四望嶂煤机械强度结果
(博罗泥炭土腐植酸钠粘结剂)

I —— 冷态抗压强度
II —— 热态抗压强度
III —— 大于25毫米落下强度
IV —— 大于13毫米落下强度

从图四、图五来看，加入量越多，强度就越增加，只要加入量有8~10%，煤球就完全可以适应化肥工业生产的要求。尤其是四望嶂煤，粘结剂加入量在8%就完全可以应用，而梅田煤则要求加入量相对高一点为好。

2. 无烟煤的粒度 要求细一些为好，一般要求煤破碎到小于3毫米以下。因为腐植酸类粘结剂属于薄膜型粘结剂，其固态物量小，压出的煤球表面不象纸浆煤球那么光亮，如果粒度过粗，则会使煤粒间接触面小，粘结剂在中间的粘着力相对减少，影响煤球强度；此外煤粒表面塑性掩盖物(粘结剂)层薄，煤粒粗了对压球机型轮的磨损也大；同时粗颗粒多了，表面较粗糙也造成煤球耐磨度差，一些大化肥厂(如广氮)往往采用掺入适量的白泥以增加煤球的耐磨强度。

3. 煤料的干燥与成型水分的控制 原煤煤粉的干燥对粘结剂的加入量有直接的影响，原则上要求越干越好，限于工业生产条件，一般要求水分 $W_q < 3\%$ 。成型水分对于腐植酸钠煤球质量有很大的关系，因为在煤粉成型中，腐植酸盐类借助于水和机械搅拌均匀地分布在煤粉表面，同时水分在压球时可以起到润滑作用，减少煤粒之间的磨擦力，使煤粉在压力作用下压成较致密的煤球。水分过少就影响到粘结剂在煤粒表面的均匀分布，使有的煤粒表面粘结剂多而有的则没有，也影响压力的传递。但水分过多则压不成球而粘球窝，影响了成球率，而成球后的煤球由于缺乏足够的初强度，造成干燥前运输过程中破碎，形成过多的粉煤量，甚至在煤球干燥时形成透气性差的煤饼块，使干燥过程不能很好进行，影响干燥效率。梅田煤腐植酸钠煤球的成型试验如图六所示，其粘结剂加入量为9%，由图中可以看出，当成型水分为11%时，煤球的强度较好。

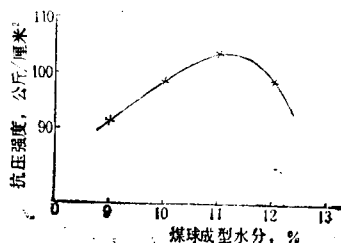
但对不同的煤种及不同质量的粘结剂尚有一些微小的差

别，需要通过试验加以控制。

4. 搅拌 搅拌对粘结剂均匀润湿整个煤粒表面是很重要的，搅拌要匀，有条件的单位最好在鼠笼破碎机搅拌后再加一道双轴搅拌（轮碾机或立式搅拌机搅拌均可）。

5. 煤球的干燥 它是腐植酸类粘结剂煤球成败的最后一个关键，直接影响到煤球的冷、热抗压强度。如博罗氮肥厂

生产用煤球，有时烘得不够干，水分在5.2%，冷态抗压强度平均只有21公斤/个球，把同样的煤球在烘箱内烘干到水分小于0.5%后，冷态强度就达72.6公斤/个球，因此煤球要求烘干，水分最好在1%以下。烘干速度尽可能要求均匀、缓慢，特别是煤球的中心与外层要均匀干燥。如果煤球是在室内阴干的，则水分在3%左右也可以获得足够的强度，但工业上很难做到。一般烘干设备采用烘房、立式窑、链排炉等。在原来用碳化煤球的工厂，可以用碳化罐代用，而且可以脱离煤气系统，用空气或烟道气作烘干气。烘干气温度比纸浆煤球可放宽一些，因为腐植酸原料风化煤、褐煤等碳化程度比植物物质要深，不像木质素、纤维素一类那么容易着火，一般在300℃以下都可以。烘干后的煤球有吸湿性，其吸湿性一般与碱用量有关，碱用量过大，吸湿性随之增大。从广州氮肥厂试验结果可以看出，粘结剂中NaOH用量1.5%，冷态抗压强度为72.5公斤/厘米²，吸湿后下降到66.5公斤/厘米²；而当NaOH用量提高到2.5%时，冷态抗



图六 梅田煤腐植酸钠煤球
成型水分与强度的关系

压强度为85.5公斤/厘米²，吸湿后下降到66.5 公斤/厘米²。但是吸湿后再烘干，煤球的强度依然可以恢复。

某些无烟煤的腐植酸类煤球强度试验结果如表一所列。

三、腐植酸类煤球的特性

(一) 粘结剂来源广、用量少、成本低

1. 来源广 粘结剂所用的腐植酸的原料遍布全国各地，尤其是泥炭土、褐煤等一般都在浅层，开采方便，而且随着各地大搞腐植酸肥料的群众运动发展，对本地的资源都搞得比较清楚，对制备方法也都比较熟悉，为各地推广腐植酸类煤球创造了良好的条件。有的地方有烧碱可以用烧碱，没有烧碱的用氨水也完全可以，这就有利于在小合成氨厂内自己解决。

2. 用量少 一吨风化煤可制6~8吨粘结剂，相当于一吨风化煤制60~100吨煤球；以2%浓度的氨水或烧碱为例，则用1吨氨或碱可生产50吨粘结剂，可生产500~600吨煤球，以2.5~3吨煤球产一吨合成氨来计算，那么可以产200吨合成氨。

3. 成本低 各种粘结剂煤球中粘结剂成本如表二所列。

由表二可见用腐植酸类粘结剂比原来用纸浆、纸浆白泥粘结剂成本要低得多。与碳化煤球、水泥煤球及糠醛黑液(25Bé)煤球粘结剂成本也要低，尤其是以泥炭土为原料的更是便宜。

(二) 煤球具有较高的强度

腐植酸类粘结剂应用于比较适应的煤种(如京西、四望嶂等)，可以制出强度很高的煤球，尤其是具有较高的热态抗压强度，大大超过了热态强度较差的纸浆煤球。与碳化煤球也差不多。对阳泉一类挥发分成型性差的煤种，用其他粘结剂也同样存在质量不好的弊病。我们曾用阳泉煤做过石灰碳化煤球，石

表一 某些无烟煤种腐植

序号	原 煤		粘 结 剂 制 备 条 件			
	产 地	粒度 毫米	煤种及重数	NaOH	NH ₄ OH	水 毫升
1	广东梅田 一矿	<3	大同风化煤 30克	4 克		120
2	广东梅田 二矿	<3	"			120
3	广东梅田 三矿	<3	"			120
4	广东梅田 四矿	<3	"			120
5	广东梅田 五矿	<3	"			120
6	广东梅田 六矿	<3	"			120
7	广东梅田 七矿	<3	"			120
8	广东红一 矿	<3	"			120
9	广东红二 矿	<3	"			120
10	广东红三 矿	<3	"			120
11	广东红四 矿	<3	"			120
12	广东红五 矿	<3	"			120
13	广东四望 嶂一矿	<3	"			120
14	广东四望 嶂二矿	<3	"			120