

循环流化床飞灰制备猫砂研究

张东旺^{1,2} 吴建锋² 段丽萍³ 杨海瑞² 李诗媛¹ 张 缙^{2*}

(1 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2 清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084; 3 国投盘江发电有限公司, 贵州 盘州 553599)

摘要 本试验以膨润土和循环流化床飞灰为主要原料, 添加黏结剂和改性剂, 采用圆盘造粒法制备了循环流化床飞灰猫砂。结果表明, 当飞灰质量分数为 50% 时, 猫砂吸水率为 225.98%, 团聚质量为 23.4 g, 团聚长度为 33.54 cm。循环流化床飞灰猫砂的吸水率和粉碎率均低于商品猫砂, 且成团质量较差, 但是仍满足企业标准, 且降低了膨润土猫砂的生产成本, 避免了飞灰的二次污染。为改善循环流化床飞灰猫砂的色泽, 降低其含尘量, 在循环床飞灰猫砂中添加增白剂和涂层剂, 以提高消费者的接受度和市场竞争力。

关键词 宠物猫砂; 煤灰; 结团性; 吸水率; 粉化率

中图分类号: S859.79⁷; X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-8098(2023)02-0094-04

Study on Preparation of Cat Litter from Circulating Fluidized Bed Ash

Zhang Dongwang^{1,2} Wu Jianfeng² Duan Liping³ Yang Hairui² Li Shiyuan¹ Zhang Man^{2*}

(1 School of Energy and Environmental Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083; 2 Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 3 Guotou Panjiang Power Generation Co., Ltd., Panzhou, Guizhou 553599)

Abstract In this paper, using bentonite and circulating fluidized bed fly ash as main raw materials, adding binder and modifying reagent, the circulating fluidized bed fly ash cat litter was prepared by disk granulation. The results showed that when the mass ratio of fly ash was 50%, the water absorption rate was 225.98%, the mass of agglomeration was 23.4 g, and the length of agglomeration was 33.54 cm. Although the water absorption rate and pulverization rate of circulating fluidized bed fly ash cat litter were lower than that of commercial cat litter, and the clumping quality was poorer, it still meet the enterprise standard, reduced the production cost of bentonite cat litter, and avoided the secondary pollution of fly ash. In order to improve the color and reduce the dust content of circulating fluidized bed fly ash cat litter, brightening agent and coating reagent were added to improve consumer acceptance and market competitiveness.

Key words cat litter; coal ash; agglomeration; water absorption; pulverization rate

开展资源综合利用是我国深入实施可持续发展战略的重要内容,我国出台了关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见,大宗固废量大面广、环境影响突出,是资源综合利用的核心领域。我国的一次能源以煤炭为主,燃煤电厂每年产生超过 10 亿吨灰渣,学者们针对灰渣资源化利用开展了很多研究及工程实践,并在生产绿色建材方面取得了突出成果,然而目前仍无法实现全部消纳。

我国宠物猫数量居世界第二^[1],为了便于清理和保持室内空气清新,常采用猫砂来处理猫的排泄物。2019 年,我国宠物猫砂的消费量达 30 万吨。目前在售猫砂种类很多,包括水晶猫砂、豆腐猫砂、松木猫砂、膨润土猫砂等,其中膨润土猫砂是使用最普遍的结团性猫砂,其价格低廉,能很好地模拟沙漠环境,

在使用时可以快速吸水结成硬球,方便后续清理和补充。为保证吸水性和凝结性,膨润土猫砂通常颗粒很细小,含有较多粉尘,容易造成空气污染和引发呼吸道疾病。

我国燃煤发电主要有煤粉炉悬浮燃烧和循环流化床(CFB)燃烧两种燃烧方式,两种燃烧方式产生的飞灰结构及成分有所不同。煤粉炉由于燃烧温度高,产生的煤灰玻璃体较多,灰颗粒呈蜂窝状结构,可以作为造孔剂^[2]提高吸附除臭特性,并吸附环境中的有害成分。此外,粉煤灰具有微集料特性^[3],作为造粒材料可以提高颗粒强度。因此,很早就有人将粉煤灰作为制作猫砂的原料,最初的猫砂是由粉煤灰、黄土等制成^[4],结团性能较差,需要频繁更换。而 CFB 锅炉是中温燃烧,飞灰呈多孔疏松的结构,建材领域研究表明,CFB 飞灰吸水性、胶结性更强,如果能结合膨润土等材料优势,将 CFB 飞灰作为原料之一来制作猫砂,将产生较高的附加值,为 CFB 飞灰利用开辟新的途径。

收稿日期: 2022-01-10

基金项目: 太原市“揭榜挂帅”项目: 面向新能源高比例消纳的灵活性低碳发电技术开发; 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2022ZFJH004)。

* 通信作者, E-mail: zhangman@mail.tsinghua.edu.cn。

本研究以膨润土、CFB 飞灰等为原料开展制备猫砂的试验,通过加入其他改性试剂,改善猫砂颜色和粉尘含量,测量吸水率、结团性和粉尘含量等指标,为低成本制作猫砂和 CFB 飞灰综合利用提供参考。

1 试验部分

1.1 原料 钠基膨润土,百伦斯生物技术有限公司,纯度大于等于 99.7%;CFB 飞灰,国投盘江发电有限公司;硅藻土,鑫铨矿产,纯度大于等于 99.5%;水玻璃,义翔新材料有限公司,模数 3.3;羧甲基纤维素钠,国药集团化学试剂有限公司,纯度大于等于 99.5%;羟丙基甲基纤维素,晴俊建材有限公司,纯度大于等于 99.5%。

膨润土和飞灰的化学成分,见表 1。

表 1 原料化学成分 (w/%)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	其他
飞灰	45.42	24.07	12.17	6.14	5.63	2.37	0.542	1.69	1.968
膨润土	70.12	12.19	0.12	0.52	0.25	0.54	2.16	0.81	13.29

所用黏结剂为羧甲基纤维素钠,加入羟丙基甲基纤维素改善结团性能。

天然膨润土多为钙基膨润土,吸水性、膨胀性低于钠基膨润土,需要改性以提高利用价值,实际生产中为控制成本可选用钙基膨润土矿,经钠化处理得到粉状钠基膨润土。试验用分析纯钠基膨润土性能指标,见表 2。

表 2 膨润土的性能指标

类别	蒙脱石含量 /%	膨胀容 /(mL/g)	胶质价 /(mL/3g)	pH 值
检验结果	85.5	30.7	99	7.6
技术要求	85	30	97	5.0~10.0

由表 2 可知,该膨润土的蒙脱石含量为 85%,杂质含量较少。飞灰粒度分布,见图 1。

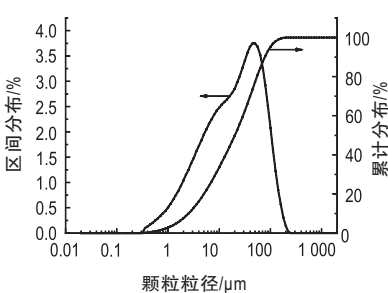


图1 飞灰粒度分析

飞灰的 D50(中位粒径)为 20.17 μm,D10 为 2.513 μm,D90 为 77.510 μm。

1.2 试验装置及造粒机理 试验采用圆盘造粒机制

粒,圆盘造粒机图,见图 2。其中,电机为 270 W 可调速电机,圆盘直径为 30 cm。造粒示意图,见图 3。



图2 圆盘造粒机

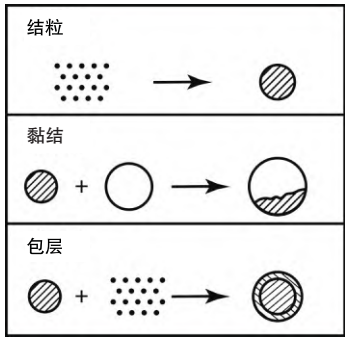


图3 造粒示意图

造粒机理及步骤:首先加入干料,在喷雾的润湿作用下形成松散的小微粒核心,在持续加水及圆盘转动的作用下,液体表面张力使核心不断粘上粉末变成球状,颗粒团直径增长到 2 mm 左右时,在离心力的作用下排出盘体。新的干料持续补充到盘内,重复以上过程,使粉状干料变成球形颗粒。

1.3 试验步骤

1.3.1 干料准备:准备膨润土、CFB 飞灰、羟丙基甲基纤维素粉末,粉碎处理使所有颗粒粒径在 100~200 目(74~147 μm) 范围,以 CFB 飞灰、膨润土与羟丙基甲基纤维素质量比为 30 : 66 : 4 配制 500 g 干料并混合均匀,记为物料 1,备用。

1.3.2 黏结剂配置:将羧甲基纤维素钠与水按质量比 1 : 16 配置溶液,记为溶液 1,倒入喷壶备用。

1.3.3 造粒工艺流程:参考文献 [5] 中的数据,斜盘角度设置为 60°,根据试验经验,斜盘转速越低,生成颗粒直径越小,取转速为 72 r/min。改变物料 1 中膨润土和 CFB 飞灰的质量比例,制备不同型号的猫砂。

1.3.4 操作步骤:(1) 开启圆盘造粒机,放入一定质量的物料 1;(2) 不断喷入溶液 1 (物料 1 和溶液 1 的质量比例为 88 : 12),形成微核后继续添加物料 1,循环操作,直至形成粒径为 2~4 mm 的颗粒;(3) 颗粒形成后,分别过 4 mm 和 2 mm 的试验筛,将筛上的颗粒置于 200 °C 马弗炉中干燥 1 h;(4) 干燥后冷却至室温并封袋。

1.4 性能测试方法

1.4.1 吸水率测定:采用 Q/HSJS 001-2021 中的方法测量吸水率,具体步骤为:将 200 目 (74 μm) 试验筛放入容器中,在筛网上放置一张定性滤纸,向容器中加入水直至刚好没过滤纸,30 s 后取出试验筛并倾斜 30° 静置 10 min,用电子天平称量试验筛和滤纸的质量 (M_0),称量 50 g (M_1) 猫砂并平铺在滤纸上,5 min 后缓慢取出试验筛,倾斜 30° 并静置 10 min 后,称量试验筛、滤纸和猫砂的总质量 (M_2),猫砂含水率 Y 的计算式,见式 (1)。

$$Y=(M_2-M_1-M_0)/M_1\times100\%$$
 (1)

1.4.2 结团性:猫砂遇水凝聚为团状,其纵向长度即为结团性,其结块质量为结团质量。结块的形状也反映了猫砂的性能,结团猫砂两种极端形状示意图,见图 4。

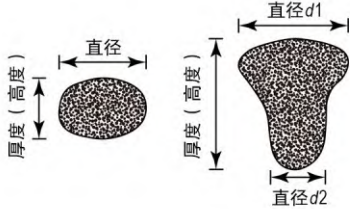


图4 结团猫砂两种极端形状示意图

图 4 中,左图形状接近圆形为优,猫砂用量少且不容易漏底;右图形状接近锥形,有部分液体流至下方,为劣。猫砂的渗透深度指标为:厚度 (高度)/ 直径,性能较好的猫砂其值接近或小于 1。

1.4.3 结团强度:参考 Q/CHMS 001-2020 中测试方法:在烧杯中加入约 2/3 的猫砂样品,量取 25 mL 质量分数为 1% 的 NaCl 溶液,以 20 mL/5s 的速度滴入猫砂中,在 5 s 后倒出结团块,在距离桌面 50 cm 高度处自由落下,重复自由下落这一步骤,直至试块碎裂,记录破碎的次数即为结团强度。

1.4.4 粉化率:用天平称量 100 g 猫砂样品,装入密封袋并封口。将袋子从距离桌面 100 cm 高度处自由落下,重复 5 次。用 100 目 (148 μm) 标准筛筛取筛上部分质量 m ,粉化率 H 由式 (2) 计算得到。一级品猫砂的粉化率需低于 1.5%,二级品猫砂的粉化率需低于 2%。

$$H=(100-m)/100\times100\%$$
 (2)

2 结果与讨论

2.1 CFB 飞灰和膨润土的配比对 CFB 飞灰猫砂的性能影响 在相同试验条件下,改变 CFB 飞灰和膨润土配比,配制 CFB 飞灰质量占比为 20%、30%、40%、50% 的 CFB 飞灰猫砂,与某常规市售膨润土猫砂进行性能对比,结果见表 3。

表 3 不同配比的飞灰 - 膨润土猫砂性能测试结果

样品	飞灰 / %	膨润土 / %	堆密度 / (g/cm³)	吸水率 / %	结团质量 / g	结团长度 / mm	结团强度	粉化率 / %
1	20	76	0.851	243.95	20.9	24.02	> 10	0.49
2	30	66	0.855	239.58	22.0	27.10	> 10	0.54
3	40	56	0.847	234.88	22.7	29.10	> 10	0.62
4	50	46	0.825	225.98	23.4	33.54	> 10	0.69
市售猫砂	-	-	0.930	254.65	30.6	42.76	> 10	0.25

与市售猫砂相比,实验室制得的猫砂形状不规则,这与实验室所用圆盘制粒机的圆盘直径和转速有关,工业生产所用的圆盘造粒机直径可达 3.6 m,在大直径和高转速下,颗粒所受到的离心力较大,更容易形成致密的球体。

由于煤灰的吸水率低于膨润土,与市售猫砂相比,CFB 飞灰猫砂的吸水率略低,且吸水率随着 CFB 飞灰质量占比的升高而降低,但实验室制得的几种猫砂吸水率均满足企业标准。受造粒过程中离心力的影响,实验室制得的 CFB 飞灰猫砂密度和颗粒强度与市售猫砂相比更低,造成粉化率相对较高,但仍满足企业标准。

不同 CFB 飞灰配比制得的猫砂吸水后的形态图,见图 5。

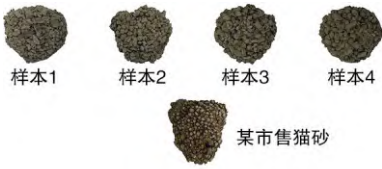


图5 不同样品吸水后的结块形状 (加入 10 mL NaCl 溶液)

由图 5 可知,市售猫砂的结块形状为锥形,实验室制得的 CFB 飞灰猫砂接近球形,且结团质量更低,表明添加 CFB 飞灰后的猫砂在实际使用中消耗速度较低且不容易漏底,而市售猫砂在使用过程中尿液容易在猫砂盆底部黏附,进而滋生病菌。

2.2 CFB 飞灰猫砂改性研究

2.2.1 颜色改善:流化床飞灰的颜色较深,制得猫砂颜色也较深。常规市售猫砂的颜色一般为白色、浅黄色、紫色,为了提高 CFB 飞灰猫砂在消费者中的接受度和可信度,试验采用增白剂来改善猫砂的颜色。

硅藻土是一种廉价而丰富的沉积岩,在工业中被广泛用于脱色,具有较好的吸水性和稳定性。在样品 4 的原料配比基础上添加样品 4 质量 5% 的硅藻土得到改色猫砂,调色前后的对比效果,见图 6。

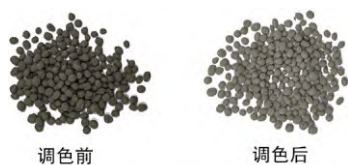


图6 猫砂调色前后对比

由图6可知,原始猫砂的颜色为深灰色,调色后为银灰色。实验中加入硅藻土作为增白剂,能够有效减淡猫砂的颜色,成本较低且对宠物安全无害,有利于CFB飞灰猫砂推广。

2.2.2 粉化率改善:水玻璃是一种廉价的硅酸钠浆体,容易与膨润土等硅酸盐类矿物结合,包覆在颗粒表面,干燥后容易形成水溶性的固体薄膜,可以固定颗粒表面的小粒径粉尘^[6],减少运输使用过程中颗粒间摩擦产生粉尘。且硅酸钠可以激发CFB飞灰的化学活性,发生水化反应生成胶凝产物,覆盖在颗粒表面形成更致密的结构,提高颗粒的抗压强度。本试验水玻璃模数为3.3,按水玻璃和水质量比为1:4的比例配制成溶液,按颗粒与溶液质量比例10:1的比例均匀喷洒在颗粒表面,并再次干燥得到成品颗粒。

对制得的4种CFB飞灰猫砂进行测试,包膜前后的粉化率对比,见图7。

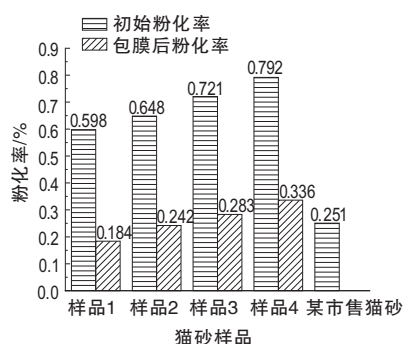


图7 包膜前后粉化率对比

由图7可知,经包膜处理后粉尘含量大幅降低,部分样品粉化率与市售猫砂相比更低,表明猫砂经包膜处理后颗粒强度显著提高。经实验测试,包膜前后除粉化率颗粒强度外其余各项性能指标均无明显变化。

2.2.3 其他改善措施:为提高CFB飞灰猫砂市场价值和附加功能,在实际量产中还需加入其他改性试剂。如加入抗菌剂抑制细菌滋生,防止尿道感染和其他疾病;加入酸碱指示剂,通过尿液pH值帮助饲主跟踪宠物健康状况;加入多孔沸石提高吸氨量,增强除臭性^[7];加入薄荷油、香精油等增香剂^[8],保持猫砂遇水后气味清新;加入碳酸钙,可中和尿酸并杀菌。

3 结论

1. 以循环流化床飞灰和膨润土为主要原料,采用圆盘制粒机制备高附加值的循环流化床飞灰猫砂,随着循环流化床飞灰在猫砂中质量占比升高,猫砂的吸水率和结团性呈降低趋势,当循环流化床飞灰的质量占比为50%时,各项指标仍能满足企业标准。

2. 循环流化床飞灰猫砂与市售猫砂相比,结团质量和结团长度较小,表明循环流化床飞灰猫砂在实际使用过程中更换频率更低,有助于提高循环流化床飞灰猫砂的市场竞争力。

3. 在循环流化床飞灰猫砂配方中添加硅藻土,可以改善猫砂的颜色;在颗粒表面喷洒水玻璃溶液,可以降低粉化率并提高颗粒的抗压强度。

参考文献:

- [1] 中国产业信息. 2016年中国宠物行业现状分析及发展趋势预测[EB/OL]. (2016-08-05) [2023-01-10]. <http://www.chyxx.com/industry/201608/436107.html>.
- [2] 郝宏. 铝灰制备多孔陶瓷的研究[D]. 沈阳:东北大学,2017.
- [3] 陈烨. 复掺矿渣粉—粉煤灰复合胶凝材料及其混凝土性能研究[D]. 南京:河海大学,2007.
- [4] 梁仲楷. 宠物用猫砂:中国,01107443.4[P]. 2002-08-21.
- [5] 苏永学,李育民,钱树德. 猫砂的造粒方法及设备[J]. 化工装备技术,1999(3):20-24.
- [6] 武思结. 碱激发矿粉/粉煤灰固化华南软土力学性能试验研究[D]. 广州:广东工业大学,2022.
- [7] 任瑞晨,王志恒,李彩霞,等. 膨润土-沸石制备新型复合猫砂试验研究[J]. 非金属矿,2018,41(1):24-26.
- [8] 刘家仁. 一种猫砂用香精油:中国,201610810623.4[P]. 2017-12-12.



(上接第93页)

[13] ZHOU W F, DU H L, KANG L, et al. Microstructure evolution and improved permeability of ceramic waste-based bricks[J]. Materials, 2022, 15(3): 1130.

[14] SONG J G, YANG X Q, CHEN P, et al. Sintering technology and properties of permeable bricks prepared using manganese tailings[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2021, 22(3): 283-288.

[15] CAI J W, LÜ N W, JIA X Y, et al. Properties of permeable ceramic brick prepared with felsite tailing[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 44: 103426.

[16] ZHOU C Q. Production of eco-friendly permeable brick from debris[J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 850-859.

[17] WU X W, MA H W, WU N, et al. Nepheline-based water-permeable bricks from coal gangue and aluminum hydroxide[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 35(3): 779-785.

[18] LIU J L, LI C W, LIN C, et al. Use of steel slag and quartz sand-tailing for the preparation of an eco-friendly permeable brick[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 17(1): 94-104.

