

循环流化床锅炉灰渣酸浸 Al_2O_3 溶出率研究

吴海滨¹, 薛芳斌², 崔岩巍³, 杨凤玲²

(1. 山西瑞恩泽科技有限公司, 山西 太原 030006; 2. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006;
3. 长治市经济发展研究院, 山西 长治 046000)

摘要:为了探寻煤矸石燃烧后灰渣的活性并进一步扩展其应用, 对不同运行条件下循环流化床锅炉灰渣进行化学成分分析。采用20%盐酸酸浸和74 μm 超细活化, 分析锅炉运行温度即燃烧温度以及灰渣粒度对其 Al_2O_3 溶出行为的影响。结果表明: 除尘灰和炉渣中, Al_2O_3 含量达25%以上, SiO_2 含量可达35%。此外, 氧化铝的溶出率随着锅炉运行温度的升高而降低, 当锅炉运行温度为800~900 $^\circ\text{C}$ 时, 铝溶出率大于52%; 锅炉运行温度高于900 $^\circ\text{C}$ 时, 铝溶出率降至26%~40%。随着灰渣粒度的减小, 其活性增强, Al_2O_3 溶出率可由68%提高至93%左右。

关键词:循环流化床; 灰渣; 酸浸; Al_2O_3 ; 溶出

中图分类号: TK229.6 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2017)06-0090-04

Dissolution rate of Al_2O_3 of ash and slag from circulating fluidized bed boiler

WU Haibin¹, XUE Fangbin², CUI Yanwei³, YANG Fengling²

(1. Shanxi Rui En Ze Technology Co., Ltd., Taiyuan 030006, China; 2. Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 3. Changzhi City Economic Development Research Institute, Changzhi 046000, China)

Abstract: In order to investigate the activity of fly ash and slag derived from the burning process of coal gangue and further extend their application, the chemical compositions of ash and slag from circulating fluidized bed boiler (CFB) was analyzed. The effect of burning temperature and particle size on the Al_2O_3 dissolution of ash and slag was studied by 20% hydrochloride acid (HCl) leaching and ultrafine activating. The results show that the contents of Al_2O_3 and SiO_2 in the ash and slag are 25% and 35%, respectively. In addition, the dissolution of Al_2O_3 decreases with the increase of burning temperature of coal gangue in CFB. The dissolution of Al_2O_3 exceeds 52% when the burning temperature is 800–900 $^\circ\text{C}$. While the dissolution of Al_2O_3 decreases to 26%–40% when the burning temperature increases up to 900 $^\circ\text{C}$. The dissolution of Al_2O_3 could be increased from 68% to 93% when the particle size decrease from 198 μm to 74 μm .

Key words: circulating fluidized bed (CFB); slag; acid leaching; Al_2O_3 ; dissolution

0 引 言

循环流化床锅炉技术是近十几年来迅速发展的一项高效低污染清洁燃烧技术。循环流化床锅炉燃料适应性广, 可以利用煤矸石燃烧释放的热量发电, 与其他燃烧方式相比, 循环流化床锅炉燃烧温度较低, 在850~950 $^\circ\text{C}$, 这个温度可以有效控制煤矸

石燃烧产生的氮、硫氧化物的释放^[1-2]。同时, 采用循环流化床燃烧煤矸石等低热值煤, 因其灰分通常较高, 故其产生的灰渣量较常规煤粉炉更多。循环流化床锅炉灰渣是我国排放量巨大的粉煤灰中的一类, 它不仅占用大量土地, 还存在潜在的严重环境污染问题^[3-5]。目前, 国内外的粉煤灰主要应用在建筑、建材、交通和土壤改良等方面(只有少部分用于

收稿日期: 2017-05-03; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2017.06.017

基金项目: 山西省科技重大专项资助项目(MC2016-05)

作者简介: 吴海滨(1981—), 男, 宁夏中宁人, 硕士, 研究方向煤炭固体废弃物综合利用及环境治理。E-mail: 65936292@qq.com

引用格式: 吴海滨, 薛芳斌, 崔岩巍, 等. 循环流化床锅炉灰渣酸浸 Al_2O_3 溶出率研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(6): 90-93.

WU Haibin, XUE Fangbin, CUI Yanwei, et al. Dissolution rate of Al_2O_3 of ash and slag from circulating fluidized bed boiler[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(6): 90-93.

环保和化工工业)^[6-7]。建筑、交通等行业虽然消耗较多粉煤灰,但是粉煤灰潜在价值未能得到充分利用(经济效益不高)^[8-9]。因此,大力开发粉煤灰的高附加值产品是今后粉煤灰资源化利用技术研究的主要方向^[10]。粉煤灰中含有很多有用的物质,其中氧化铝的质量分数一般为 20% ~ 35%,最高可达 50% 左右,可代替铝土矿成为一种很好的氧化铝资源^[11-12]。本次研究探讨不同运行条件下循环流化床锅炉灰渣直接酸浸和活化研磨酸浸 Al_2O_3 溶出率,对灰渣提铝高值利用有重要意义^[13-15]。

1 调研电厂的基本情况

山西省现役低热值煤发电企业共计 23 家,发电装机容量 641.5 万 kW,占全省火力发电装机 13%;低热值煤发电单台装机 13.5 万 kW 有 8 家,共计 229.5 万 kW,占到低热值煤发电装机容量 36%。本研究选定正常运行的 12 家低热值煤发电厂所产生的除尘灰和炉渣作为研究对象,基本情况见表 1。

2 试验

2.1 试验原料及处理方法

将采集的样品在避免污染的条件下,放置于阴凉、通风处自然风干,用行星式球磨机(南京大学仪器厂,QM-3SP2)将炉渣磨碎至 198 μm 以下,封于自封袋中保存。采用 X 射线荧光分析(荷兰帕纳科,PW 4400 型)对各个试验样品进行元素分析。

2.2 化学浸取方法及条件

试验样品用 20% 盐酸浸取 2 h,酸浸温度为

表 1 山西省主要低热值煤发电厂装机情况

Table 1 Condition of main power plants using low calorific coal in Shanxi province

电厂名称	样品代号	设计负荷/MW	燃烧温度/℃
国投大同能源电厂	DT-GT	2×135	830
山西大同热电厂	DT-RD	2×135	850
平朔煤矸石电厂	SZ-GD	2×300	850
中煤昱光电厂	SZ-YG	2×300	885
永皓煤矸石电厂	SZ-YH	2×50	900
霍州煤电方山电厂	LL-FS	2×50	820 ~ 890
华鑫煤焦实业集团电厂	LL-HX	2×100	980
中煤耀光电厂	JZ-YG	2×200	880
沁新煤矸石电厂	CZ-QX	2×200	940 ~ 980
大唐国际长治霍家发电厂	CZ-HJ	2×25	980

20% 盐酸和水的共沸点(106 $^{\circ}C$),固液比为 1 : 3,反应完成后固液分离;在 $pH = 4.5 \sim 5.0$ 时,采用 EDTA 与铝离子络合,以酚酞指示剂(PAN)为指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量 EDTA 溶液的方法分析滤液中铝离子含量;根据滤液中铝离子含量以及 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)分析所得原料中 Al_2O_3 的含量,计算其溶出率。

3 试验结果与分析

3.1 循环流化床电厂的灰渣化学成分

循环流化床电厂的灰、渣中 Al_2O_3 含量及其化学组成见表 2 ~ 5。

表 2 不同低热值煤发电厂除尘灰的 Al_2O_3 质量分数

Table 2 Al_2O_3 contents of ash derived from different power plants of low calorific coal

DT-GT	DT-RD	SZ-GD	SZ-YG	SZ-YH	LL-FS	LL-HX	JZ-YG	CZ-QX	CZ-HJ	CZ-RH	CZ-YW
38.46	32.83	33.82	32.38	30.38	33.57	27.20	28.41	25.74	27.10	28.14	27.78

表 3 不同低热值煤发电厂除尘灰的化学组成

Table 3 Chemical compositions of dust derived from different power plants of low calorific coal

样品	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	K_2O	NaO	MgO	其他
DT-GT	44.23	1.67	6.66	0.28	0.12	0.11	8.47
DT-RD	37.50	2.90	16.04	0.58	0.22	0.27	9.66
SZ-GD	52.02	6.01	1.72	0.94	0.65	0.76	4.11
SZ-YG	41.38	6.05	7.04	0.51	0.10	0.27	12.27
SZ-YH	39.13	3.17	16.35	0.43	0.10	0.01	10.43
JZ-YG	41.92	4.86	10.78	0.82	0.22	0.22	12.77

表4 不同低热值煤发电厂炉渣的 Al_2O_3 质量分数Table 4 Al_2O_3 contents in slag derived from different power plants of low calorific coal

DT-GT	DT-RD	SZ-YG	SZ-YH	LL-FS	LL-HX	JZ-YG	CZ-HJ	CZ-RH	CZ-YW
41.37	36.04	32.87	33.78	35.25	26.75	41.36	26.90	30.26	26.28

表5 不同低热值煤发电厂炉渣的化学组成

Table 5 Chemical compositions of slag derived from different power plants of low calorific coal

样品	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	K_2O	NaO	MgO	其他
DT-GT	41.37	50.84	1.32	3.05	0.41	0.13	0.04	2.84
DT-RD	36.04	53.51	2.95	3.01	0.84	0.22	0.08	3.35
SZ-YG	32.87	51.35	1.80	7.53	0.59	0.06	0.05	5.76
SZ-YH	33.78	53.30	2.23	6.82	0.59	0.07	0.04	3.18
JZ-YG	41.36	23.35	2.80	17.81	0.81	0.18	0.08	13.61

从表2~5可以看出,低热值煤发电所产生的除尘灰和炉渣中,氧化铝含量高达30%以上,基本可达25%以上,氧化硅含量根据炉内脱硫情况,大部分可达40%以上,仅有少量因氧化钙含量大于15%致使硅含量较低,因此循环硫化床灰和渣具有一定的工业应用价值。

3.2 不同电厂灰渣酸浸 Al_2O_3 的溶出率

对粉煤灰样品进行化学浸取,根据滤液中铝离子的含量以及XRF分析所得原料中 Al_2O_3 的含量计算其溶出率。图1为不同低热值煤发电所产生的除尘灰和炉渣中 Al_2O_3 的溶出率。

从图1可以看出:低热值煤发电所产生的除尘灰和炉渣经盐酸酸浸后,分别可使其中26%~68%和4%~70%的 Al_2O_3 溶出,造成溶出率差异的主要原因是不同电厂所采用的锅炉结构和燃烧温度不同。炉渣酸浸结果与除尘灰酸浸结果规律相似,当锅炉运行温度高于900℃以上时,铝提取率为26%~40%;当运行温度为800~900℃时,铝溶出率大于52%。而灰和渣不同之处在于,炉渣的溶出率随锅炉运行温度变化规律不及除尘灰随锅炉运行温度变化规律明显,主要原因是炉渣实际受热温度更容易受电厂锅炉操作情况和设备内温度分布等因素的影响;不同电厂粉煤灰由于成分不同,燃烧控制条件不同,吕梁方山电厂和平朔煤矸石电厂循环流化床所产除尘灰和炉渣的酸溶活性较高,均可达到66%以上,与一般煤矸石直接热活化的效率接近。

3.3 超细活化灰酸浸 Al_2O_3 的溶出率

虽然循环流化床直接燃烧煤矸石可得到活化灰渣,但 Al_2O_3 提取率仍然较低,最高仅70%,为了进

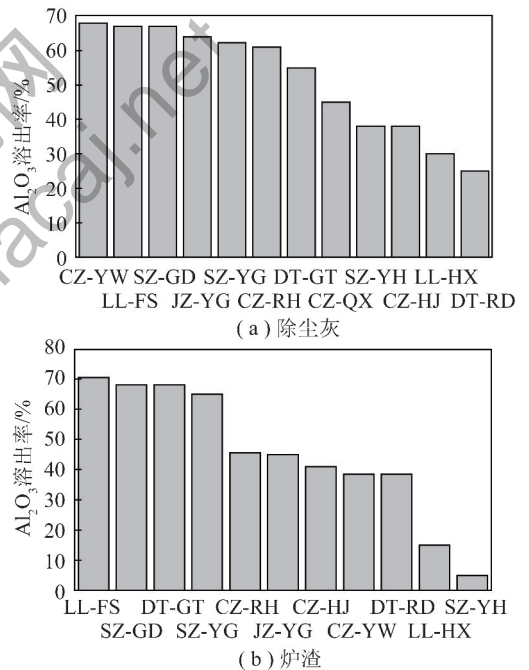


图1 不同低热值煤发电厂产生除尘灰与炉渣的 Al_2O_3 溶出率

Fig. 1 Dissolution of Al_2O_3 of ash and slag derived from different power plants using low calorific coal

一步提高氧化铝提取率,连续一周取朔州煤矸石电厂燃烧灰渣并进行超细活化至74 μm 。取1000 mg超细灰,用20%的盐酸2400 mL浸取,测试 Al_2O_3 溶出率达93%左右。

4 结 论

1) 低热值煤发电所产生的除尘灰和炉渣中,氧化铝含量均可达25%以上,氧化硅含量均可达35%

以上,具有一定的工业应用价值。

2)不同电厂所采用的锅炉结构和燃烧温度不同。炉渣酸浸 Al_2O_3 溶出率与锅炉运行温度相关,锅炉运行温度高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,铝溶出率为 $26\% \sim 40\%$;当运行温度为 $800 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铝溶出率大于 52% 。

3)炉渣中 Al_2O_3 的溶出率随锅炉运行温度变化规律不如除尘灰随锅炉运行温度变化规律明显。分析原因是炉渣受热温度干扰因素较多,锅炉运行温度不能真实反映炉渣实际受热温度。

4)循环流化床锅炉除尘灰经过进一步超细活化后, Al_2O_3 溶出率可由未超细活化前的 68% 提高至 93% 左右。

参考文献 (References) :

[1] 郭彦霞,张园园,程芳琴. 煤矸石综合利用的产业化及其展望[J]. 化工学报,2014,65(7):2443-2453.
GUO Yanxia, ZHANG Yuanyuan, CHENG Fangqin. Industrial development and prospect about comprehensive utilization of coal gangue[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2014, 65(7):2443-2453.

[2] 闫维勇,高廷源,熊仁森. 循环流化床锅炉脱硫灰渣综合利用研究[J]. 洁净煤技术,2000,6(1):31-33.
YAN Weiyong, GAO Tingyuan, XIONG Rensen. Comprehensive utilization of desulfurization ash derived from circulating fluidized bed boiler[J]. Clean Coal Technology, 2000, 6(1):31-33.

[3] 孙秀君,舒新前. 酸浸法提取粉煤灰中氧化铝溶出规律的研究[J]. 无机盐工业,2013,45(11):44-46.
SUN Xiujun, SHU Xinqian. Study on alumina leaching rule from fly ash with acid dissolution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(11):44-46.

[4] 石磊. 粉煤灰的综合利用现状与展望[J]. 再生资源研究,2006(2):41-42.

[5] 董典同,张杰,郭建民,等. 利用钛白废酸从粉煤灰中提取铝的研究[J]. 青岛建筑工程学院学报,2003,24(3):50-52.
DONG Diantong, ZHANG Jie, GUO Jianmin, et al. Test on the aluminum abstraction from fly ash by using the waste acid of titanium dioxide industry[J]. Journal of Qingdao Institute of Architecture and Engineering, 2003, 24(3):50-52.

[6] 刘转年,赵西成. 粉煤灰廉价吸附剂资源化利用的现状和对策分析[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2005,39(5):690-6947.

LIU Zhuannian, ZHAO Xicheng. Actuality and counter measure analysis of coal fly ash resource utilization as a low cost absorbent[J]. Journal of Xi'an university of architecture & Technology (Nature Science), 2005, 39(5):690-6947.

[7] 庆承松,任升莲,宋传中. 电厂粉煤灰的特征及其综合利用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2003,26(4):529-533.
QING Chengsong, REN Shenglian, SONG Chuanzhong. Features and utilization of fly ash in power station[J]. Journal of Hefei University of Technology (Nature Science), 2003, 26(4):529-533.

[8] 刘云颖. 粉煤灰提取氧化铝研究现状[J]. 无机盐工业,2007,39(10):16-18.
LIU Yunying. Present status of research on extracting alumina from fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(10):16-18.

[9] 余超,方荣利. 精细化利用粉煤灰制备超细氧化铝[J]. 无机盐工业,2005,37(12):47-49.
YU Chao, FANG Rongli. The preparation of ultrafine alumina from fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(12):47-49.

[10] 邓寅生,徐素娟,谭俊,等. 粉煤灰综合利用新工艺[J]. 无机盐工业,2009,41(9):50-53.
DENG Yingsheng, XU Sujuan, TAN Jun, et al. New technology for comprehensive utilization of fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(9):50-53.

[11] 王祝堂. 从粉煤灰提取氧化铝的战略意义[J]. 中国金属通报,2009(29):38-39.

[12] 王苗,郭彦霞,程芳琴. 粉煤灰活化提取铝铁的研究[J]. 科技创新与生产力,2011(1):91-94.
WANG Miao, GUO Yanxia, CHENG Fangqin. Research on drawing al and fe from pulverized fuel ash[J]. Sci-tech Innovation & Productivity, 2011(1):91-94.

[13] 崔莉,郭彦霞,曹丽琼,等. 活化煤矸石酸浸过程中金属离子的溶出[J]. 煤炭转化,2016,39(3):86-91.
CUI Li, GUO Yanxia, CAO Liqiong, et al. Dissolution of metal ions from activated coal gangue in HCl leaching process[J]. Coal Conversion, 2016, 39(3):86-91.

[14] 王菁,王苗捷,杨凤玲,等. 煤矸石酸浸废渣制白炭黑工艺中杂质影响研究[J]. 无机盐工业,2015,47(10):57-73.
WANG Jin, WANG Miaojie, YANG Fenglin, et al. Effect of impurities on preparation of white carbon black from coal gangue acid-leaching residues[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(10):57-73.

[15] 吴凡. 利用煤矸石生产聚合氯化铝的研究[J]. 粉煤灰,2011,23(3):23-24.
WU Fan. Manufacture of polymerized aluminium-ferrum chloride with gangue[J]. Coal Ash, 2011, 23(3):23-24.