

工业废渣对蜂窝型煤理化指标的影响

张金山,叶俊沛,周 珊,李现龙

(内蒙古科技大学 矿业工程学院,内蒙古 包头 014000)

摘要:将生石灰与硅钙渣单一或组合作为型煤粘结剂,与粉煤按一定比例混合后加工成蜂窝型煤。测定了型煤的灰分、发热量、机械强度和水浸强度等理化指标,并对灰渣进行了 TG-DSC 分析。结果表明,使用硅钙渣取代粘土制备蜂窝型煤,不仅能够满足有关理化指标要求,并且具有固硫作用,有利于保护生态环境。

关键词:硅钙渣;粘结剂;蜂窝型煤;理化指标

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.03.014

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)03-0058-04

我国的主要能源是煤炭,占我国一次能源消费总量的75%以上,煤炭作为我国的主要能源,80%以上直接用于燃烧,造成了严重的生态破坏与环境污染。型煤技术是我国优先发展的洁净煤技术之一,它是解决煤炭利用与环境污染之间矛盾的一个行之有效的途径。当前我国常见的民用型煤有:炊用煤球、煤砖、普通蜂窝煤等。近年来,煤气广泛应用但同时民用型煤的品种也越来越多,应用范围越来越广^[1]。传统蜂窝煤等粘结剂主要有石灰、粘土等,粘土是宝贵的土壤资源,作为最廉价的粘结剂被大量消耗,浪费了大量土地资源^[2]。

内蒙古地区特有的高铝粉煤灰含氧化铝达到40%以上,提铝后得到的硅钙渣产量大,占用土地资源,其化学成分与粘土类似,同时含有大量CaO等氧化物,有一定的固硫作用和粘结作用,将其作为民用型煤固硫剂和粘结剂,可以减少二氧化硫污染,同时为固体废物资源化利用找到新的途径。

1 试验部分

1.1 试验原料

硅钙渣:内蒙古托县电厂高铝粉煤灰提铝后的硅钙渣,物相检测其主要矿物为 C_2S ,同时含少量方解石和莫来石,主要成分见表1。

表1 硅钙渣化学成分/%

Table 1 Chemical analysis of calcium silicon slag

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	烧碱	Fe ₂ O ₃	合计	烧失量
22.35	55.76	1.73	3.04	9.01	1.87	93.76	11.23

生石灰:市售生石灰。

原煤:来自马莲滩第一项目部,工业分析见表2。

表2 原煤工业分析

Table 2 Proximate analysis of raw coal

水分 M_{ad}	灰分 A	挥发分	固定碳	$Q_{gr,ad}$
/%	/%	$V_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	/(MJ·kg ⁻¹)
0.72	25.13	32.79	41.36	24.53

1.2 试验方法

1.2.1 型煤制备

原煤经过筛分,粒度小于30mm的原煤经破碎后检查筛分;硅钙渣以及生石灰等,经过筛分碾碎后与煤混合、充分搅拌后,经成型、烘干后制得型煤。型煤生产流程见图1。



图1 蜂窝型煤生产流程

Fig. 1 The production process of honeycomb briquette

1.2.2 试验设计

根据硅钙渣的掺量以及普通蜂窝煤生产工艺等,设计试验,各组分掺量质量百分比见表3。

表3 各组试件配方/%

Table3 The formula of each specimen			
编号	粉煤	生石灰	硅钙渣
1	100	0	0
2	90	0	10
3	85	0	15
4	80	0	20
5	75	0	25
6	80	5	20
7	80	10	20

注:以粉煤和硅钙渣为100%质量,6号和7号试件生石灰作为外添加剂额外参加。

1.2.3 试件测试

由于目前民用蜂窝煤没有相应的国家标准,因此对试件的工业分析、落下强度、防潮性和端面压溃力等性能的测试,参照工业型煤的部分标准以及一些地方标准进行^[3-7]。采用美TA Q600 TGA/DSC/DTA同步热分析仪对灰渣进行TG-DSC分析,试验温度范围20~1000℃,加热速度20℃/min。

2 试验结果与分析

2.1 硅钙渣的粘结性试验

硅钙渣与粘土成分相似,含水率在35%左右,在常温中随着水分蒸发等会产生结块等。为了考察硅钙渣粘结性,参照普通蜂窝煤的生石灰掺量,试验设计及试验结果见表4。

表4 掺入生石灰的硅钙渣常温养护试验

Table 4 The room temperature curing test of calcium silicon slag mixed with lime				
编号	硅钙渣/%	生石灰/%	抗压强度/MPa	
			7d	28d
1	100	0	8.8	15.6
2	95	5	7.5	12.8
3	90	10	7.1	11.8

根据表4中可知,硅钙渣在空气中常温养护即能得到较高的强度,常温养护28d抗压强度达到15.6MPa,并且抗压强度随着生石灰掺量的增加而降低,生石灰掺量在10%时仍有较高的抗压强度,说明硅钙渣有较高的粘结性,作为粘结剂是可以满足蜂窝煤强度要求的。

2.2 粘结剂对蜂窝型煤灰分、发热量的影响

硅钙渣作为粘结剂对蜂窝型煤的灰分,发热量等的影响见表5。

表5 各组试件灰分以及发热量

Table 5 The ash content and calorific value of each specimen		
编号	灰分/%	发热量/(MJ·kg ⁻¹)
1	21.27	24.53
2	28.54	19.65
3	28.98	18.14
4	30.84	17.67
5	33.08	16.34
6	32.68	16.54
7	35.28	15.22

对比表3、表5可知,随着硅钙渣掺量的增加,各组试件的灰分逐渐增加,发热量逐渐降低。表5灰分测定结果表明,各组试件中加入无机粘结剂,灰分和原煤相比都有相应增加。烘干后的硅钙渣烧失量在11%左右,高温情况下,硅钙渣中的游离水和结晶水会释放出来,同时部分碳酸盐以及氢氧化物等分解释放出H₂O和CO₂。因此各组试件的灰分相比硅钙渣掺量与粉煤灰分之和反而有部分降低。

2.3 粘结剂对蜂窝型煤机械强度的影响

蜂窝煤粘结剂掺量一般在10%~30%之间,参照普通蜂窝煤的生产配方,针对硅钙渣和生石灰的掺量对蜂窝煤端机械强度的影响进行试验,试验设计及结果见表6。

表6 各组试件的机械强度

Table 6 The mechanical strength of each specimen						
编号	粉煤	石灰	硅钙渣	端面压溃	落下强度	水浸强度
				力/N	≥13mm/%	/N
1	100	0	0	550.84	52.36	-
2	90	0	10	750.46	82.36	78.2
3	85	0	15	993.16	87.88	166.33
4	80	0	20	1256.38	92.63	198.81
5	75	0	25	1418.75	95.87	257.83
6	80	5	20	1023.8	93.68	289.32
7	80	10	20	1213.35	96.02	363.24

注:“-”表示试件散架

由1~5号可以看出,随着硅钙渣掺量的增加,各试件的端面压溃力即抗压强度逐渐增大,硅钙渣掺量达到25%时,端面压溃力达到1419N远大于不掺加硅钙渣的1号试件。目前各地地方标准中对蜂窝煤的端面压溃力要求一般大于400~600N,硅钙渣掺量在10%时端面抗压力达到750N,已经能

够满足各地方标准中的要求。石灰的粘结性不强,单独使用添加量一般达到 25% ~ 30%。硅钙渣中含有钙质组分,对照 4 ~ 7 号试件,粘结剂掺量不变时,增加石灰掺量后蜂窝煤的端面压溃力反而有部分降低。因此硅钙渣单独作为粘结剂完全能够满足蜂窝煤的强度要求,而且石灰的掺入必定会增加蜂窝煤的灰分。

落下强度按照标准 MT/T 925-2004 测定,将试件从 2m 高度落下 3 次,测定大于 15mm 粒级的百分数作为落下强度指标。当硅钙渣掺量为 15% 时,蜂窝煤落下强度达到 87.88%,达到一般地方标准中 80% ~ 85% 的要求,随着硅钙渣掺量的增加,各组试件的落下强度随之增大,当单独掺加硅钙渣达到 25% 时,落下强度达到 95.87%。较高的抗压强度以及落下强度,能够满足型煤运输的要求。

常温下将试件在水中浸泡 2h,取出后在 105 ~ 110℃ 的烘箱中烘 4h 后,测试其压溃力,即蜂窝煤的水浸强度。在不掺加粘结剂的情况下,1 号试件水浸强度过低,各试件的水浸强度随硅钙渣掺量的增加而增大,硅钙渣掺量为 15% 时,水浸强度为 166.33N,满足各地标准中 ≥ 150 N 的要求,防水性能达到相应的要求,能够进行露天存放。

2.4 硅钙渣粘结剂的 TG-DSC 分析

生石灰作为常见的型煤添加剂,具有脱硫和硬化的作用,硅钙渣中所含有的钙质组分,具有一定的脱硫能力。分别对 1 号试件(100% 粉煤)、5 号试件(25% 硅钙渣,75% 粉煤)燃烧后的灰渣以及电厂脱硫石膏进行 TGA-DSC 测试,见图 3。

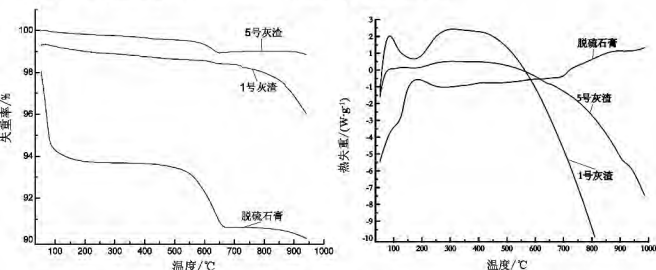


图3 脱硫石膏、1 号和 5 号试件灰渣 TG-DSC 曲线
Fig.3 The TG-DSC curve of desulfurization gypsum, No.1 and No.5 specimen ash

脱硫石膏在加热时,50 ~ 150℃ 时,失去吸附水与结晶水,200℃ 附近完全失去结晶水成为无水石膏;在 600℃ 之后为部分碳酸盐杂质分解,而一般情况下 CaSO_4 在 1000 ~ 1250℃ 之间分解,因此脱硫石

膏在 800 ~ 1200℃ 之间质量稳定。

图 3 中(a)中,1 号试件即粉煤的灰渣质量逐渐减少,800℃ 后质量损失峰出现,从图 3(b)可以看到分别在 100℃ 和 400℃ 附近存在热流峰值。图 3(a)中 5 号试件的灰渣在 600℃ 出现质量损失峰,之后质量保持稳定。结合脱硫石膏的 TG 曲线,1 号灰渣中碳酸盐类在 600℃ 之后开始逐渐加速分解,并出现质量损失峰,而 5 号灰渣 600 ~ 700℃ 之间碳酸盐类分解出现质量损失峰,700℃ 之后质量稳定,另外硅钙渣中 CaO 占近 60%,结合对比脱硫石膏的 TG-DSC 曲线,1 号灰渣在 700 ~ 1000℃ 之间分解的盐类,对应在 5 号试件中应该是以硫酸钙的形式存在。因此,硅钙渣作为型煤粘结剂有一定的固硫能力,其固硫速率和固硫率等还需进一步研究。

3 结 论

(1)作为无机黏结剂,硅钙渣会一定程度的降低型煤发热量以及增加灰分,控制硅钙渣掺量,可以制得满足要求的民用蜂窝煤。

(2)单独使用硅钙渣作为粘结剂,在不掺加其他添加剂的条件下,即可得到机械强度较高的蜂窝煤,掺量在 15% 的情况下,其抗压能力以及落下强度就已经高于标准要求,能够满足运输要求。

(3)硅钙渣粘结剂可以提高蜂窝煤的防水性能,加上其较高的机械强度,可以满足蜂窝煤露天堆放的要求。

(4)硅钙渣的钙质组分具有一定的固硫能力,可以减少蜂窝煤燃烧时硫的排放,有利于环境保护。

(5)硅钙渣作为工业固体废弃物,作为粘结剂使用,既减少了堆放硅钙渣对土地资源的占用,同时作为粘土的替代成分,节约了宝贵的土壤资源。

参考文献:

- [1] 黄山秀,马名杰,沈玉霞,等.我国型煤技术现状及发展方向[J].煤炭科技,2010(1):84-87.
- [2] 王梅,刘素兰,胡小锋,等.废渣添加剂对型煤理化指标影响的实验研究[J].中国稀土学报,2004(8):579-581.
- [3] GB/T13593-92,民用蜂窝煤标准[S].
- [4] DB61/350-2004,陕西省地方洁净型煤标准[S].
- [5] DB14/133-2005,太原市锅炉用洁净型煤[S].
- [6] DB13/1055-2009,河北省地方标准洁净型煤[s].

- Resources, Conservation and Recycling, 2003, 37: 147-157.
- [5] 宁志强. 硫酸浸硼泥过程的工艺条件研究[J]. 东北大学学报, 2006, 27(2): 140-142.
- [6] 任文举. 基于硼泥制备硫酸镁及碱式硫酸镁晶须的研究[D]. 大连: 大连理工大学硕士论文, 2010.
- [7] 王刚, 于少明, 曹星辰, 等. 蛇纹石酸浸提镍过程动力学研究[J]. 中国有色金属, 2012(6): 69-70.
- [8] 张建树, 张荣, 毕继诚. 镁橄榄石和蛇纹石盐酸浸出动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(9): 706-711.

Study on Kinetics of Magnesium Extraction from Boron Mud with Acid Leaching

Pan Xiaofeng, Yu Shaoming, Zhai Long, Wei Xiaodong

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui, China)

Abstract: The sulfuric acid leaching is one of the key steps in the comprehensive utilization of boron mud, the research of the kinetics of magnesium extraction from boron mud with acid leaching was of great theoretical significance for the efficient extraction of magnesium from boron mud. In this article, the sulfuric acid leaching was studied, and the effects of stirring speed, leaching time, liquid-solid ratio, concentration of sulfuric acid, and leaching temperature on the leaching rate of MgO were investigated systematically. The results suggested that the leaching rate of MgO was obviously affected by the leaching time, liquid-solid ratio, concentration of sulfuric acid, and leaching temperature, while the stirring speed affected it slightly. Using modified unreacted shrinking core model, the kinetics of the acid leaching of magnesium extraction from boron mud was analyzed, the result confirmed it was controlled by the surface chemical reaction, and the reaction frequency factor and the apparent activation energy were $3.4 \times 10^6/\text{s}$ and 52.7 kJ/mol , respectively.

Keywords: Boron mud; Kinetics; Leaching; Magnesium

(上接 60 页)

Influences of Industrial Waste Residue Additives upon Physical and Chemical Indexes of Honeycomb Briquette

Zhang Jinshan, Ye Junpei, Zhou Shan, Li Xianlong

(College of Mining Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: The calcium silicon slag and quick lime, separately or combined, were used as adhesive to prepare honeycomb briquette, mixed with powder coal in certain proportion. The indexes of physics and chemistry, such as ash content, calorific value, mechanical strength and waterproofness of the honeycomb briquette were determined. And the ash were analyzed by TG-DSC. The experimental results showed that the honeycomb briquette prepared with calcium silicon slag to replace clay, would meet the physical and chemical index requirements, and have sulfur capture function, and contribute to ecological environment protection.

Keywords: Calcium silicon slag; Binder; Honeycomb briquette; Index of physics and chemistry