

高碳粉煤灰综合利用技术研究

宋明铭

(攀钢集团攀枝花钢铁有限公司二次资源综合利用中心, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 文章介绍了攀钢高碳粉煤灰资源现状, 提出了利用高碳粉煤灰生产铁水保温剂的新思路以及产品的制备和实验方法, 讨论了实验结果并对项目经济性进行了评价。

关键词: 高碳粉煤灰; 综合利用; 保温剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.015

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2021)03-0093-06

高碳粉煤灰是指固定碳含量较高的粉煤灰, 该项目所指的高碳粉煤灰产自攀钢能动中心, 年产生量约为8~10万t, 固定碳含量在8%~20%之间, 能动中心发电锅炉在回收转炉和高炉煤气发电时由于燃料不足而补充煤粉发电, 煤粉在锅炉中不充分燃烧造成粉煤灰碳含量较高。

高碳粉煤灰目前主要采用汽车运往巴关河渣场按废弃物处理。造成资源浪费, 同时每年还需200多万元的运输堆放费用。而且粒度较细的粉煤灰堆放在渣场, 对周围环境也产生一定的危害。

高碳粉煤灰以前采用浮选工艺浮选粉煤灰中的碳粉^[1], 由于成本较高, 浮选工艺已经弃之不用, 由于高碳粉煤灰含碳量高, 活性较差, 在水泥混凝土领域的应用首先, 需要找到一条经济合理有效的综合利用途径, 有效解决高碳粉煤灰的堆放问题。

1 高碳粉煤灰的性质及利用现状

1.1 高碳粉煤灰的性质

高碳粉煤灰呈褐色, 而普通发电粉煤灰呈灰色。与普通粉煤灰相比, 高碳粉煤灰含碳量较高, 其他成分与普通粉煤灰成分接近, 为硅铝质, 高

碳粉煤灰物相组成主要为不定型碳、不定型二氧化硅、石英、莫来石、硅酸钙相, 与普通粉煤灰物相组成接近, 粉煤灰化学成分见表1。

表1 粉煤灰化学成分对比
Table 1 Chemical composition comparison of fly ash

名称	C 固	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	热值 cal/g
高碳粉 煤灰	8.9	2.79	18.83	42.07	3.30	3.14	690
发电厂粉 煤灰	1.5	6.0	25.0	60.0	1.0	4.0	/

由于高碳粉煤灰含碳量较高, 对粉煤灰的热值进行了测定, 最高可达到1400 cal/g, 最低仅为344 cal/g, 平均为690 cal/g。

1.2 攀钢铁水保温剂利用现状

铁水保温剂主要用在铁水罐上, 起到铁水保温作用, 生产原料主要有蛭石、碳粉、漂珠、碳化稻壳、粉煤灰、烟尘灰等, 在国内中小钢铁企业使用较普遍^[2-3]。

铁水保温剂在攀钢现场一直在使用, 使用品种也较多, 达到6~7种, 铁水保温剂使用量约为1.3公斤每t铁水, 年保温剂使用量4千余t, 费用近500万元, 折合保温剂每吨售价1140元, 投入成本较高。

收稿日期: 2019-08-29; 改回日期: 2019-12-22

作者简介: 宋明铭(1982-), 男, 工程师, 主要从事化工及二次资源综合利用技术工作。

目前使用的保温剂主要成分为硅铝系材料，部分保温剂含有 10% 以上的固定碳，可以作为铁水的发热剂，保温剂的熔点在 1400 ~ 1500℃ 之间。在铁水罐内加入铁水保温剂能不能起到较好的保温效果一致没有经过调查，为了弄清铁水保温剂的保温效果，2011 年底攀钢钒组织对高炉铁水罐内加入保温剂效果进行了全面调查，调查结果见表 2。

表 2 现场使用的保温剂保温效果

Table 2 Thermal insulation effect of thermal insulation agent used on site

项目	基准	保温剂类型					
		A	B	C	D	E	F
平均温降速度 C /min	0.50	0.48	0.49	0.50	0.48	0.45	0.48
与基准对比 C /min	--	0.02	0.01	0	0.02	0.05	0.02

基准期铁水温降速度为 0.50℃ /min，在所添加的 6 种保温剂中，E 型保温剂温降速度最低为 0.45℃ /min，A、D、F 均为 0.48℃ /min，C 最高为 0.50℃ /min，与基准相同，调查结果表明 E 型保温剂保温效果较好，其他保温剂保温效果不理想。

1.3 高碳粉煤灰综合利用思路

针对高碳粉煤灰的综合利用，课题组提出了利用高碳粉煤灰开发铁水保温剂，应用于攀钢现场，替代价格较高的商品保温剂，实现降本增效。

分析国内钢铁企业使用的保温剂和攀钢现场使用的多种铁水保温剂，材质多为硅铝质，通过添加熔剂材料、发泡材料、自发热材料、保温材料等复合而成，具有熔点适中、堆密度轻、导热系数低、保温效果好、可以实现自发热的特点，而且有利于铁水罐的翻罐和清渣操作，减轻现场劳动强度。

通过对高碳粉煤灰性质分析，认为高碳粉煤灰是做铁水保温剂的优质原料，本身为硅铝系材料，在高温下烧结形成空心微珠，体密轻，导热系数低，保温效果好，而且高碳粉煤灰本身含有 8% ~ 20% 的碳，具有自发热作用，高碳粉煤灰熔点适中，可以通过添加适量熔剂改善保温剂的熔点和粘度，使保温剂效果更好。高碳粉煤灰铁水保温剂开发思路见图 1。

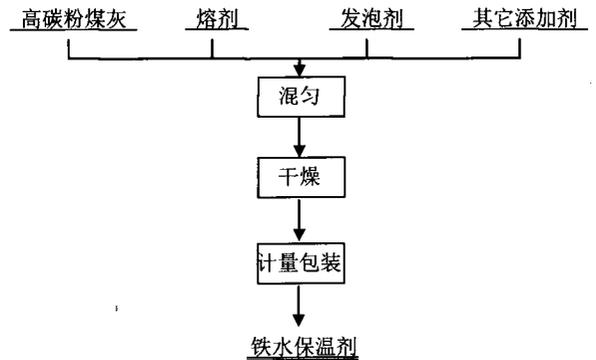


图 1 高碳粉煤灰铁水保温剂开发思路

Fig.1 Development idea of hot metal insulation agent for high carbon fly ash

利用高碳粉煤灰开发铁水保温剂，可以有效实现废渣资源的高效综合利用，而且能降低现场的生产成本，实现降本增效，如果成功后能在攀钢内部（攀钢钒、西昌钢钒、攀成钢等），每年可有效利用高碳粉煤灰接近 1 万 t。

2 实验原料及方法

2.1 实验材料

实验用原料主要有高碳粉煤灰、蛭石、萤石、现场用的商品保温剂、石灰石、碳酸钠等，见表 3。

表 3 实验材料

Table 3 Test materials

序号	名称	规格	产地
1	高碳粉煤灰	C 固: 8.9%, SiO ₂ : 42.07%, Al ₂ O ₃ : 18.83% 热值 690 cal/g;	攀钢能动中心
2	保温剂 A	商品保温剂 (现场用)	攀钢钒炼铁厂
3	保温剂 B	商品保温剂 (现场用)	攀钢钒炼铁厂
4	保温剂 C	商品保温剂 (现场用)	攀钢钒炼铁厂
5	保温剂 D	商品保温剂 (现场用)	攀钢钒炼铁厂
6	保温剂 E	商品保温剂 (现场用)	攀钢钒炼铁厂
7	保温剂 F	商品保温剂 (现场用)	攀钢钒炼铁厂
8	蛭石	炼铁厂使用	攀钢钒炼铁厂
9	萤石	CaF ₂ : 98%;	攀钢钒炼铁厂
10	石灰石	分析纯	实验室
11	碳酸钠	分析纯	实验室

2.2 实验料制备及实验方法

保温剂主要原料采用高碳粉煤灰，通过添加添加剂萤石、石灰石，调整粉煤灰的熔化特性，

将原料混合均匀按一定比例混合均匀即可用于实验,保温剂的配比见表4。

表4 粉煤灰保温剂配比
Table 4 Fly ash insulation ratio

项目名称	配比 /%		
	高碳粉煤灰	萤石	石灰
粉煤灰保温剂 I 型	90	10	0
粉煤灰保温剂 II 型	85	10	5

在实验室模拟铁水罐的温降,测定不同保温剂对铁水的保温效果,保温剂采用高碳粉煤灰保温剂 I 型和 II 型,并与现场使用的商品保温剂 A、B、C、D、E、蛭石做对比,测试装置见图2。

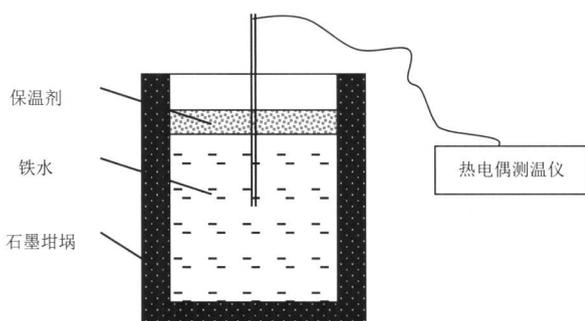


图2 保温剂保温性能测定装置

Fig.2 Schematic diagram of heat preservation performance measurement device of heat preservation agent

在石墨坩埚中加入3 kg 的生铁颗粒,采用气氩炉将生铁熔化为铁水,温度为1400℃,保温1 h,然后将铁水立即取出,在表面加100 g 保温剂,用铂铑热电偶测定铁水随时间的温降,与空白样(不添加保温剂)做对比分析添加保温剂对铁水温降效果的影响。

3 结果与讨论

3.1 高碳粉煤灰保温剂的性质

高碳粉煤灰保温剂主要原料采用高碳粉煤灰,通过添加添加剂萤石和石灰石,调整粉煤灰的熔化特性,适合攀钢铁水保温剂的要求,二次资源的添加量达到85%以上,具有堆密度轻、导热系数低、保温效果好、含有大量固定碳,能起到自发热作用、熔点和粘度符合保温剂要求等特点。

高碳粉煤灰保温剂 I、II 型的主要性质见表5。

表5 高碳粉煤灰保温剂的性能指标
Table 5 Performance indexes of high-carbon fly ash insulation agent

名称	化学成分 /%									熔点 /℃	堆密度 / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	粒度 <2 mm
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C 固	S	P	H ₂ O			
保温剂 I 型	48.04	19.63	3.72	3.57	3.51	10.08	0.17	0.07	1.0	1402	0.85	100
保温剂 II 型	47.75	19.56	3.27	5.47	3.85	9.40	0.15	0.06	1.0	1355	0.84	100
保温剂 A	48.80	20.75	2.93	5.18	3.55	10.03	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	1479	0.88	90
保温剂 B	44.08	13.39	4.29	1.80	7.58	13.20	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	1426	1.30	85
保温剂 C	40.20	19.73	10.72	2.70	3.63	0.19	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	1382	0.90	100
保温剂 D	50.28	25.76	4.36	3.38	2.90	2.07	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	1503	0.95	90
保温剂 E	51.40	25.97	3.72	3.49	3.14	1.56	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	> 1500	0.83	75
攀钢钒标准	40~50	15~23	--	--	--	6~15	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	--	1.3	≥ 75

主要成分与其他商品保温剂接近,为硅铝系材料,固定碳含量接近10%,S和P含量较低,堆密度为0.85 g/cm³,粒度<2 mm 100%,水分控制在1%左右,全部性质符合攀钢钒铁水保温剂标准要求。

高碳粉煤灰保温剂 I 型和 II 型的外观,为灰

黑色粉末状,相比于现场使用的商品保温剂颜色较深,主要是内部固定碳含量较多造成。

3.2 高碳粉煤灰保温剂的保温性能

与现场目前使用的保温剂 A、B、C、D、E 做对比,在实验室模拟了高碳粉煤灰保温剂 I 型和 II 型的保温性能,见图4。

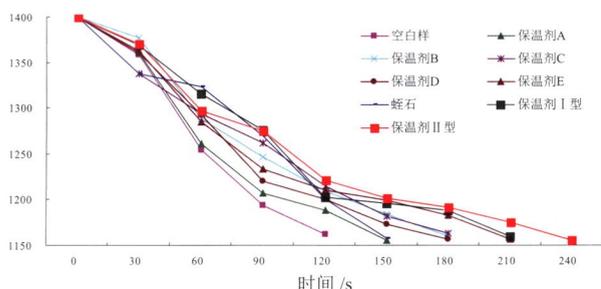


图3 加保温剂对铁水温降的影响

Fig.3 Effect of adding heat preservation agent on iron water temperature drop

从图3可以看出，在铁水表面加保温剂，与空白样相比都能起到保温效果，相比于现场使用的五种保温剂和蛭石，高碳粉煤灰保温剂I型和II型的保温效果要明显能延缓铁水的温降，对铁水起到较好的保温作用。



保温剂 I 型 保温剂 II 型 保温剂 A



保温剂 C 保温剂 D 保温剂 E

图4 保温剂在铁水表面结壳情况

Fig.4 Crusting of the heat preservation agent on the surface of molten iron

图4为保温剂在铁水表面的结壳情况，从图4中看出，保温剂与铁水接触部分呈熔融状，冷却后结壳，靠近空气部分呈粉状，没有结壳，结壳情况说明几种保温剂熔点范围接近，形成的壳强度很低，容易清渣。

从高碳粉煤灰保温剂I型和II型与其他保温剂的化学成分、熔点等性质分析说明，高碳粉煤灰保温剂I型和II型性质与其他保温剂性质接近。模拟现场保温实验说明，将高碳粉煤灰保温剂I型和II型加入高温状态的铁水表面能较好的扩散开，高碳粉煤灰保温剂对铁水具有一定的保温效果，与同类保温剂相比较优。

4 现场实验

4.1 高碳高碳粉煤灰保温剂I型和II型的准备

高碳粉煤灰保温剂I型和II型各准备10t，保温剂加入量控制在1.2~1.5kg/t铁，每个铁水罐保温剂加入量约150kg。

按图1生产工艺生产高碳粉煤灰保温剂，将原料通过混匀、干燥、包装等工序包装成袋，使水分控制在1.0%以下，采用纤维编织袋包装，纤维袋采用塑料内膜，防止空气中的水分进入，每袋重量控制在10kg，方便加入和计量。对高碳粉煤灰保温剂取样进行化学分析，结果见表6。

表6 高碳粉煤灰保温剂的检测指标

Table 6 Test indexes of high-carbon fly ash insulation agent

名称	化学成分 / %						堆密度 / (g·cm ⁻³)	粒度 < 2 mm
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C 固	S	P	H ₂ O		
保温剂 I 型	43.96	20.14	9.79	0.15	0.06	0.92	0.84	100
保温剂 II 型	47.35	18.52	11.25	0.12	0.08	0.85	0.84	95
攀钢钒标准	40~50	15~23	6~15	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 3.0	< 1.3	≥ 75

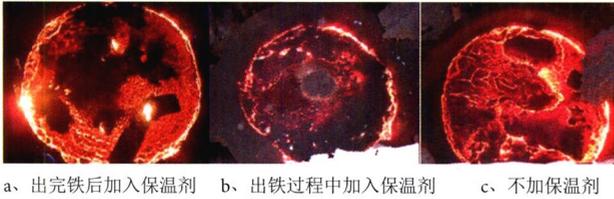
水分控制在1.0%以下，S、P、C等含量符合铁水保温剂标准要求。

4.2 实验条件及方法

选择2[#]高炉为实验点，高炉出铁过程测试条件为，在高炉出铁过程中，当第一罐位装满半罐铁时，测试铁沟内铁水温度（作为高炉出铁铁水温度），满罐时测试罐内铁水温度（作为铁水罐内温度），铁水满罐测温时间作为铁水罐的初始时间，2[#]取样站在取样器取完样后对铁水罐进行罐内温度测试，作为统计最终温度，2[#]取样站测定时间作为铁水罐测温最终时间。第二罐位、第三罐位测试方法相同。实验分加保温剂和基准期两组实验。

4.3 保温剂加入方式

由于攀钢铁水罐的特殊性，铁水保温剂不能按常规方式加入，如在出完铁水后加入保温剂，保温剂堆存在渣面上，无法铺展开，使得保温效果变差，见图5。



a、出完铁后加入保温剂 b、出铁过程中加入保温剂 c、不加保温剂

图5 保温剂加入方式

Fig. 5 Method of adding insulation agent

实验采用在铁水出铁过程中加入保温剂,直至铁水满罐时加完。加入方式是直接将纤维袋加入,避免细灰被抽走。从渣面状况可以看出,加入保温剂渣面颜色较暗,不加保温剂渣面较亮,散热较快。

4.3 现场实验效果分析

表7 高碳粉煤灰保温剂的保温效果

Table 7 Thermal insulation effect of high carbon fly ash insulation agent

项目	基准	攀钢铁水保温剂 I 型	攀钢铁水保温剂 II 型
样本数量	39	19	30
平均温降速度 C /min	0.62	0.59	0.56
与基准对比	-	0.03	0.06

表7为现场实验结果,加保温剂I型有效样本数量为19个罐次,加保温剂II型有效样本数量为30个罐次,基准实验有效样本数量为39个罐次。实验数据分析表明,基准期铁水罐平均温降为0.62℃/min,加保温剂I型铁水罐平均温降为0.59℃/min,可以减缓铁水罐平均温降0.03℃/min,加保温剂II型铁水罐平均温降为0.56℃/min,可以减缓铁水罐平均温降0.06℃/min,实验总样本数量88罐统计表明铁水罐满罐至2#取样站平均时间间隔为62min,说明铁水罐加保温剂I型可以延缓铁水罐温降1.9℃,加保温剂II型可以延缓铁水罐温降3.7℃,保温剂II型优于保温剂I型。

表8 商品保温剂的保温效果

Table 8 Thermal insulation effect of commodity insulation agent

项目	基准	保温剂 A	保温剂 B	保温剂 C	保温剂 D	保温剂 E	保温剂 F
平均温降速度 C /min	0.50	0.48	0.49	0.50	0.48	0.45	0.48
与基准对比 C /min	-	0.02	0.01	0	0.02	0.05	0.02

与表8现场目前使用的商品保温剂保温效果相比,保温剂I型的保温效果与现场使用的商品保温剂相当,保温剂II型优于现场使用的商品保温剂。

实验过程中每罐铁水的保温剂加入数量为15袋,每袋重量10kg,总量为150kg,折合每吨铁水保温剂加入量约为1.2kg。

保温剂加入对翻罐和清渣的影响:高碳粉煤灰保温剂的加入有效延缓了铁水罐特别是铁水罐上表面铁水的温降,不会形成铁水表面的结壳(现场称作结大盖),并有利于降低铁水罐清渣时的铁损,更易于翻罐和清渣。根据现场生产情况反应,在铁水罐中加入保温剂对铁水罐的翻罐和清渣操作无不良影响,操作顺利。

现场实验结果表明,以高碳粉煤灰为主要原料开发的粉煤灰保温剂I型和II型能有效减缓铁水温降,而且不影响铁水罐的翻罐和清渣操作,使用效果优于现场使用的商品保温剂,可以代替商品保温剂应用于攀钢高炉现场。

5 项目经济性分析

5.1 高碳粉煤灰保温剂I型效益分析

铁水保温剂使用量约为1.3公斤每吨铁水,保温剂使用量4300t/年,费用490万元。实验分析表明,攀钢铁水保温剂I型可以替代现有的铁水保温剂,由于攀钢铁水保温剂I型生产成本很低,能有效降低炼铁生产成本,并能产生较好的经济效益。攀钢铁水保温剂I型经济效益计算见表9,总体效益每年可达到383.7万元以上。

表9 攀钢铁水保温剂I型年经济效益计算

Table 9 Economic benefit calculation at Pangang hot metal insulation I years

序号	项目	计算依据	金额 / 万元
1	铁水保温剂	使用量4300t/年, 价格1140元/t	490.2
2	生产成本	200元/t(含包装材料、人工费用和运费等)	-86
5	能源动力费	水、电和气等消耗,按公司关联交易价执行	-5
6	设备运行及维护费		-6.5
7	设备旧	投资90万元,按10年计算	-9
合计	383.7		

5.2 攀钢铁水保温剂 II 型效益分析

以优化后的保温剂为基准, 在原有保温剂基础上能增加保温剂成本 75 元 /t, 按吨铁水保温剂消耗量 1.2 公斤计算, 吨铁增加成本 0.09 元。

以现场实验结论为依据, 优化后的保温剂可以减缓铁水罐 (基准) 温降 $0.06^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 相比于原保温剂减缓温降 $0.03^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 按铁水出铁满罐到脱硫组罐过程时差在 50 ~ 120 min 之间, 按 60 min 计算, 可提高铁水温度 1.8°C 。根据炼钢厂调研, 每吨铁水提高 1.0°C , 可降低吨钢成本 0.48 元, 结合组罐和脱硫过程中的热损失, 折算系数按 0.5 计算, 计算公式为:

$$(1.8^{\circ}\text{C} \times 0.48 \text{ 元}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{t} \times 0.5 - 0.09 \text{ 元}/\text{t}) \times 600 \text{ 万 t} = 205 \text{ 万元}$$

按炼铁厂年产铁水 600 万 t 计算, 每年可实现经济效益 205 万元。

6 结 论

(1) 以高碳粉煤灰为主要原料开发的攀钢铁水保温剂 I 型能有效减缓铁水温降 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 而且不影响铁水罐的翻罐和清渣操作, 使用效果与现场使用的商品保温剂效果相当, 可以代替商品保温剂应用于攀钢高炉现场。在攀钢铁水保温剂 I 型基

础上进一步优化而成的攀钢铁水保温剂 II 型保温效果更佳, 能有效减缓铁水温降 $0.06^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 而且不影响铁水罐的翻罐和清渣操作, 使用效果优于攀钢铁水保温剂 I 型和其他商品保温剂。

(2) 以高碳粉煤灰开发的攀钢铁水保温剂 I 型生产成本较低, 仅为 86 元 /t, 可实现经济效益 383.7 万元 / 年, 攀钢铁水保温剂 II 型是在攀钢铁水保温剂 I 型基础上配比优化而成, 其经济效益可在攀钢铁水保温剂 I 型基础上增加 205 万元 / 年, 同时可以解决一部分高碳粉煤灰堆存问题, 经济、社会效益显著。

参考文献:

- [1] 董云. 攀钢电厂粉煤灰浮选提碳指标优化研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2001(4): 3-6.
DONG Y. optimization of coal ash floatation index for carbon extraction in Pangang power Plant, comprehensive utilization of fly ash, 2001 (4):3-6.
- [2] 孙发来. 昆钢铁水的保温 [J]. 云南冶金, 1994 (2): 18-20.
SUN F L, Thermal insulation of iron and Steel water in Kunming[J], Yunnan Metallurgy, 1994 (2): 18-20.
- [3] 烟道灰保温剂的研制 [J]. 宝钢技术, 1985 (3): 36-40.
Development of flue ash insulation agent, Baosteel Technology[J].1985 (3) : 36-40

Study on Comprehensive Utilization Technology of High Carbon Fly Ash

Song Mingming

(Panzhuhua Steel Group Panzhihua Steel Vanadium Co., Ltd., Secondary Resource Comprehensive Utilization Center, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: This paper introduces the present situation of high carbon fly ash resources in Panzhihua Iron and Steel Co., Ltd. and puts forward a new idea of using high carbon fly ash to produce hot metal insulating agent, as well as the method of product preparation and test. The test results are discussed and the economy of the project is evaluated.

Keywords: High carbon fly ash; Comprehensive utilization; Insulation agent