

四喷嘴气化炉炉渣的利用优化控制对策及经济效益分析

黄厚强 (兖矿鲁南化工有限公司, 山东 枣庄 277500)

摘要: 伴随着中国煤化工技术高速发展, 煤气化炉渣排放量也与日俱增。目前煤化工行业的研究热点是如何对炉渣进行有效减量, 使其有资源方面的利用价值, 并进行无害化处理。本文对四喷嘴气化炉的炉渣特性做了概述, 并针对炉渣利用控制难点, 结合化工企业运行的具体工作进行了探讨和分析, 提出了相应的综合利用优化控制对策措施, 取得了巨大的经济效益和社会效益。

关键词: 四喷嘴气化炉; 炉渣; 优化控制; 经济效益

四喷嘴气化炉是化工企业生产作业的重要设备, 它在运行过程中产生的炉渣的排放量在逐年增加, 堆存量巨大, 但利用十分有限, 造成了大量的资源浪费和对环境的破坏, 同时也增加了企业的成本负担, 严重影响了化工企业经济效益。因此, 我国对煤气化炉渣的综合利用日益重视, 研究炉渣资源利用、炉渣无害化处理等已成为当前我国煤气化炉渣领域的重中之重。

1 四喷嘴气化炉炉渣特性

煤气化的首选技术是气流床运动方式, 此技术适用于大多数煤型, 有着较高的碳转化率和较高的冷气效率。对气化炉渣特性的认识, 是其资源化利用的基础。

1.1 矿物学特性

气流床煤气化矿渣分为粗渣和细渣两种, 两者的矿物构成有所不同, 可以通过 X 射线衍射进行分析。PAN 等对工业煤粉气流床矿渣进行了研究, 细渣的成分以莫来石和石英为主, 粗渣则以硫化铁、硬石膏、石英为主。赵永彬等利用 X 射线衍射分别对三种不同的粗渣进行了分析, 三种粗渣的结晶情况皆不超过三分之一, 其主要成分为石英、莫来石、方铁矿、方解石。吴阳等用 X 射线衍射分别对 Texaco 和 GSP 气化渣进行对比分析, 两者结构以无规则玻璃态为主, 但是在 Texaco 粗渣中发现了少量镁铝柱石, 细渣含有少量三氧化二铁; GSP 粗渣则含钙质、铝质的微量长石。

通过上述资料, 对矿物在气化过程中的转化进行分析, 其过程总结如下:

①高岭石, 第一次转化, 主要成分为偏高岭土, 第二次转化, 生成铝与硫的尖晶石, 最后一次转化形成摩来石; ②石英相, 在煤燃烧反应的过程中, 一部分石英颗粒没参与反应, 1050℃时, 转变为方石英; ③硫化铁, 当黄铁矿与氢气发生反应时形成, 菱铁矿

则因气化炉内的还原气而保持氧化铁形式; ④方钙石, 莫来石与煤中解石经热分解生成的, 当温度上升到 1200℃左右时, 则生成钙长石, 1400℃时趋于消失; ⑤在炉内形成过程不同、形成温度不同、停留时间不同, 粗渣和细渣在矿物组成上有一定的区别, 比如粗渣含钙长石, 而细渣中并未发现。

1.2 物理特性

资源化利用受限的原因主要有以下三个方面:

1.2.1 存在较多水分

炉渣的排放大多采用湿法排放, 渣粒孔隙结构中存在大量水分, 干燥难, 造价高, 制约了资源化利用。

1.2.2 残碳含量较高

在气化炉中, 煤炭并不能完全燃烧, 会有残碳颗粒的存在。残余炭量根据气流床工艺条件不同存在较大差异, 一般细渣的残余碳量高于粗渣的残余碳量。这是由于粗渣是由炉膛内的熔渣炉壁向上下行流入气化炉的激冷室, 在水浴中经激冷凝固而成, 滞留持续时间较长, 温度较高, 化学反应更完全; 细渣则是从合成气的出口直接排出未燃烧的微粒, 滞留持续时间比粗渣短, 反应不完全, 残余碳量更高。

1.2.3 不稳定的性质

气化渣的性质与原煤性质有关, 与气化炉的型态和工艺有关, 与其运行状况有关, 与其添加的成分与数量有关, 如果气化渣的组成和结构发生变化, 其反应程度和停留时间就会不同, 造成其性质不稳定, 难以被利用。

1.3 化学组成

煤气化矿渣的化学成分与煤灰的成分、助熔剂的种类以及添加量有关。对德士古、太空炉和多口炉的粗渣进行的研究结果表明, 炉渣中 SiO_2 、 CaO 和 Al_2O_3 含量较高, 为其主体成分, 这些成分为它们提供了多种可利用的特性。

2 四喷嘴气化炉炉渣的控制利用难点

煤气化炉渣资源化利用目前还没有系统的研究,国内外的资料比较少,主要原因是:①与其他煤基固废比较,煤气化炉渣的数量较少,但却未能充分考虑到它对生态、环境和人类健康的潜在危害;②在建材、土地修复等传统的煤基固废领域,气化炉渣的性能落后于粉煤灰和煤矸石,因此难以在竞争中取得优势;③煤气化炉渣的残碳含量较高,残碳是一种惰性物质,在常温下不会参与反应,因此会导致混凝土和水泥制品内部出现缺陷,从而妨碍水合胶凝体和结晶体的产生和结合;④在一些气化炉渣中, SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的浓度较低,相对质量总得分都低于60%,活性较低,用作建筑主要材料的质量也相对较差;⑤很多气化炉渣结构变化快、性质不稳定,终端产品质量难以得到保证。

当前,气化炉渣利用主要存在以下4方面的问题:①局限于建材掺烧、循环流化床等涉及领域窄、附加值不高的方面;②气化炉渣活性低、残碳含量高、密度大、易开裂、强度及抗冻性差,导致免烧砖、渗水砖等免烧品等产品质量不佳;③气化炉渣掺量较低,一般不超过30%,这限制了它在水泥、烧结砖、免烧产品等方面的大规模应用;④缺乏有关标准及技术规范。目前尚无相关的国家、行业标准或技术规范来指导气化炉渣的利用,只能参考其他产品(如粉煤灰)的相关标准。

3 四喷嘴气化炉炉渣的综合利用技术

3.1 路面材料

路面结构由多种材料组成,分为砂浆砼、沥青砼和道路拌水泥沥青碎石等。其中,无机结合料稳定基层是我国主要采用的类型,它具有良好的稳定性和耐久性,碎碎石基层则是我国最常用的稳定基层之一。目前,研究人员正在大力开发气化渣用作建筑物结合料和细集料,以进一步提高路面材料的性能和寿命。在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碱性溶液条件中, SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含有火山灰活性,可以水硬化,因而可以进行水泥的制备。《公路路面基层建筑施工技术规范》(JTGF20-2015)规定, SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在粉煤灰等工业废渣中的总质量分应不低于70%,烧失量品质分不得大于20%,湿排粉煤灰的水分率不得大于35%。很多研发人员将细碎的残渣当作混合料加以研发。然而,气化粗渣粒度有着与细集料和砂相似的级配,可以达到这些条件。替换细集料或砂为煤气化粗渣,加工简单,可以与无机

胶凝材料进行化学反应,从而大大提升水泥的后期强度和耐久性。

欧洲各国的建筑和道路行业已经开始大规模使用气化炉渣,并且这种技术已经进入了工业化阶段。美国、日本等国家采用筛分、磁选等方法制造出适当粒度的矿渣,并与其他建筑骨料混合,用作石油沥青铺装材料,当使用混凝土4%,石灰3%,煤炭化粗渣25%混合时材料品质达到最佳,可以作为半刚性的基层材料。经研究发现,气化粗渣和细渣制成的高模量沥青混凝土材料具有良好的兼容性,可以改善混凝土沥青与集料之间的粘着性。此外,由于气化炉渣疏松多孔,沥青料和高聚物也能渗透到其内,从而大大提高沥青胶浆的弹力和刚性模量。

3.2 制备免烧制品

免烧产品是一种不需要高温烧结的硅酸盐材料,包含免烧砖、砌块、墙板和骨料等。它们主要由粉煤灰、煤矸石、工业废渣和天然砂等原料制成,制作免烧产品的过程包含配制、混合、溶解、定型和维护。通过将气化渣溶解在碱度条件中,利用生石灰供给的能量,可以激活 SiO_2 和 Al_2O_3 的潜在活力,从而实现气化渣免烧产品技术。在碱度条件下,气化渣颗粒表面的玻璃态构造会分解,并融合形成水化硅酸钙和水化硅酸铝等胶凝结晶,从而达到节能减排的目的。产品强度和水泥添加量密切相关。蒸压是提高产品强度的最佳方法,蒸养是其次的,自然维修则是最后的。随着水泥添加量的增加,产品强度也会提高,使得免烧产品具有较高的密度、吸水量大、持久性等优势,而且生产工艺简便,生产成本较低,排放无烟气污染物,因此,它具有一定的竞争优势。渗水砖可以解决城市步行街和广场降水无法顺利渗透到地底的问题,它密度、吸水率、耐压能力均满足国家标准,可以有效地减少地表水的渗透,从而达到防止地表水污染的目的。

3.3 制备烧结砖和陶粒

烧结砖和陶粒主要应用领域是建筑承重,以粘土、粉煤灰、污泥等无机物为原料,经拌和成型、烧结而成,陶粒直径5~25mm。烧结砖和陶粒的制备需要在1100~1200℃高温下进行,结合二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁等制成骨架和液相。由于残碳和三氧化二铁在烧结时会形成气孔,所以生产出来的产品密度较小,具有一定的膨胀性,气化渣中的残余碳热量也能得到充分利用,相对于其他原料具有降低能耗的功效。

气化渣中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较低, 添加过多会影响骨架成分的形成, 影响烧结砖或陶粒强度。研究发现, 在添加粘结剂、造孔剂等外加剂的同时, 在原料中加入高硅铝成分可以达到降低密度、增加强度的效果, 从而提高烧结产品质量。由 35% 的德士古气化矿渣、20% 的粘土和 2% 的促凝剂水泥经过挤出成型和焙烧, 可以制备一种具备优良保温性能的墙体材料, 具备较好的防火效果和持久性, 还具备更低的体积密度和更高的气孔率。

3.4 循环流化床掺烧

循环流化床锅炉可考虑掺烧残碳含量高、粒径适宜的气化炉渣。掺烧残碳含量高、粒径适宜的气化炉渣, 并将其与煤泥混合, 以 1:1 的质量比进行变性试验, 最终达到 $30\% \pm 2\%$ 的浆料, 从而有效地降低燃料混合后产生的热量, 同时保证锅炉的效率和稳定运行。目前一些企业已经采用该技术, 结果表明含碳量较高的粗渣作为掺烧原料更为合适。但即使是含碳较高的细残渣作为掺烧燃料, 受到的基发热量也有明显降低, 它所带来的环境效益比经济效益大得多。燃烧后的低碳炉渣还可作为掺烧原料, 用于建筑材料和道路桥梁。

3.5 在废水处理中的应用

目前, 废水处理的主要方法有 2 类: 以硅基多孔材料进行吸附以及以炉渣处理废水。以炉渣处理废水成本低、吸附效果明显, 越来越受到人们的重视。多孔陶瓷是以宁煤集团气化粗渣为主要原料, 经模压成型和高温烧结工艺制成的, 具有烧结温度 1100°C 、孔隙率 49.2%、平均孔径 $5.96\ \mu\text{m}$ 、抗弯强度 8.96MPa 的最优性能。陶瓷在高温气体过滤和污水处理中, 具有强度高、通量大、成本低等特点; 研究发现, 从煤气化炉渣中提取残余碳, 并以 KOH 作为活化剂, 可制备出具有 $1226.8\text{m}^2/\text{g}$ 孔容的活性炭, 碘和亚甲蓝的吸附值分别为 1292mg/g 和 278mg/g ; 投加气化炉渣能够显著提高动态膜生物反应器处理过程印染污水的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 和色度的去除率, 其中 COD 的去除率提高了 6.12%, 取得了良好的效果。

3.6 铝再生

我国铝土矿资源极其匮乏, 氧化铝主要依赖进口。应用高铝粉煤灰再生生产氧化铝既可以促进铝工业的可持续发展, 又可以减少废渣占用土地和污染水体。铝再生一般可采用含铝量 30% 以上的矿渣, 内蒙古中西部、陕北和山西煤质普遍能满足要求, 具有较高的开发价值。近年来, 铝再生工艺取得较大突破, 蒙西

石灰石烧结法、大唐预脱硅碱石工艺等已实现商用化。

就目前的工艺来看, 烧结法和酸溶法较为成熟。烧结法主要由烧结、浸出、脱硅、碳化等步骤构成, 可分为石灰石烧结法和碱石灰烧结法, 适用于大批量生产, 介质利用率较高。但能源消耗大、费用高、渣土排放量大; 酸法主要是将高铝粉煤灰溶解于硫酸或盐酸中, 生产出相应的铝盐, 再经过净化铝盐使之分解制得氧化铝, 工艺简单、能耗低, 但产品品质低、酸耗量大。

4 经济效益分析

以一个实际电厂为例, 计算此电厂一年内的四喷嘴气化炉排放量, 其中产生的粉煤灰 4 万余吨, 产生的炉渣 5 万余吨。利废率 63.5%, 其中被利用起来的粉煤灰 3.4 万 t, 炉渣 4.7 万 t, 全年共创收 1000 余万元, 主要包括地面制品创收 705.34 万元, 墙体材料创收 295.38 万元, 减少水泥用量节约 15.3 万元、减少石材用量节约 14.4 万元, 共计节约 29.7 万元。处理后的尾渣除用于烧结、筑路、土木工程填方以外, 大部分以 3 元/t 的价格出售给油田用于井场铺设, 取得了良好的经济和社会效益。

5 结论

炉渣是煤气化装置的主要三废排放物, 严重影响生态环境, 因此, 对炉渣进行综合利用对煤化工产业绿色低碳、循环发展具有重要的意义。炉渣用途非常广泛, 实现炉渣综合利用有望促成行业机会的协同效应。从防治固废和资源整合的角度出发, 炉渣综合开发利用刻不容缓。因此, 在今后的实际工作中, 我们要根据具体的需要, 针对四喷嘴气化炉的炉渣问题, 认真抓好这项工作, 采取相应的措施, 做到最优化的治理。

鉴于目前报道中的废渣利用大多处于初级商业化阶段, 实际利用中存在很多问题, 如利用率低, 工艺不成熟, 产品单一, 企业应注重新技术的开发和工艺的结合, 国家应在税收、技术研发等方面给予支持。

参考文献:

- [1] 葛晓东. 煤气化细渣表面性质分析及浮选提质研究[J]. 中国煤炭, 2019, 45(1): 107-112.
- [2] 佚名. 发展改革委启动第一个以粉煤灰为原料年产 40 万 t 氧化铝项目[J]. 铁合金, 2016(1): 48.

作者简介:

黄厚强 (1973-), 男, 汉族, 山东枣庄人, 大学本科, 工程师, 研究方向: 化工工艺管理。