

山东省某电厂粉煤灰综合利用研究

周鑫¹, 崔薛萍^{1*}, 王峰², 董延钰¹

(1.山东省地质科学研究所, 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属矿产成矿地质过程与综合利用重点实验室, 山东 济南 250013; 2.山东省公共资源交易中心, 山东 济南 250013)

摘要:山东省某电厂粉煤灰年排放量约100万t,但年利用率仅为12%。该电厂为解决粉煤灰的排放和堆存,选择征购233.33 hm²(3500亩)土地露天堆存,不但占用了大量珍惜土地造成严重环境污染,同时也浪费了大部分的可利用资源。开展粉煤灰的综合利用,是消除危害,使其资源化的有效途径。本文根据该电厂粉煤灰含碳质较高、可浮性好的物化特征,采用一次浮选试验,脱碳率达到92.42%,精煤产品含碳66.51%,可直接作为燃料煤使用。经试验,采用浮选和重选工艺使其有用成分得以分离、富集、提纯,其产品实现了粉煤灰资源化,基本解决了粉煤灰利用率低、存放占用空间和环境污染问题。

关键词:粉煤灰;浮选;重选;综合利用;山东省

中图分类号:TQ536.4

文献标识码:A

doi:10.12128/j.issn.1672-6979.2020.12.010

引文格式:周鑫,崔薛萍,王峰,等.山东省某电厂粉煤灰综合利用研究[J].山东国土资源,2020,36(12):65-69.
ZHOU Xin, CUI Xueping, WANG Feng, etc. Study on Resource Utilization of Fly Ash from a Power Plant in Shandong Province[J]. Shandong Land and Resources, 2020, 36(12): 65-69.

0 引言

煤是我国的主要能源,在火力发电厂中从煤燃烧后的烟气中收集分离出的粉煤灰是一种工业固体废弃物^[1-2]。2015年我国粉煤灰的排放量已经达到5.7亿t,排灰程度达世界之最^[1]。预计未来20年,我国年排放量将维持在5亿~7亿t^[3]。粉煤灰的巨量排放占用了大量土地资源,而且也给周边环境造成了污染。国内外的众多研究早已公认,粉煤灰作为二次资源再生回收后具有广泛用途。国际上,粉煤灰的研究和利用始于20世纪初^[4],日本、法国、德国、英国、芬兰等国家利用率高达80%以上。中国开始粉煤灰的综合利用研究起步较晚,1980年,粉煤灰综合利用率仅为14%,2011年提高到68%^[4],利用水平也较低,提高粉煤灰的综合利用水平非常必要。

本次粉煤灰有益成分回收试验取自山东省某电厂,年排放量约100万t,但每年只能应用约12万t,

主要用于生产粉煤灰砌块,粉煤灰砖等,利用率仅为12%。该电厂为了解决粉煤灰的排放和堆存,不得不从城郊征购233.33 hm²(3500亩)土地作为粉煤灰的储存场地。其露天堆存不但占用了大量土地,造成严重环境污染,同时也浪费了大部分的可利用资源。开展粉煤灰的综合利用,是消除危害,使其资源化的有效途径。根据粉煤灰的物质组成及物化特征,采用浮选和重选工艺,使其有用成分得以分离、富集、提纯,其产品实现了粉煤灰资源化的目的。

1 粉煤灰性质

1.1 粉煤灰的物质组成及其特征

粉煤灰物质组成为煤屑、硅铝球及微量的铁磁性物质、石英、黑云母、莫来石。粉煤灰微观组成有晶体玻璃体和少部分没有充分燃烧的有机炭,其结晶部分由石英、莫来石、铁磁性物质等组成;玻璃体部分呈现有光滑的球形玻璃体粒子、形状不规则较少孔隙的小颗粒、形状不规则且疏松多孔的玻璃体

收稿日期:2019-07-25; **修订日期:**2019-11-20; **编辑:**曹丽丽

作者简介:周鑫(1980—),女,山东禹城人,高级工程师,主要从事矿产开发应用研究工作;E-mail:52739690@qq.com

* **通讯作者:**崔薛萍(1981—),女,山东潍坊人,高级工程师,主要从事国土空间规划与研究;E-mail:dkyao@shandong.cn

球等;未燃烧的有机炭大多疏松多孔^[2]。

煤屑:亮黑色,粒径大小不等,大者100 μm以上,细小者5~15 μm,主要粒径在10~100 μm之间。

硅铝球:呈圆粒状,少数不规则状。有白色、褐色和黑色3种,以白色最多。褐色小球是熔融的硅铝物质中混入铁的氧化而成;黑色小球则是熔融的硅铝物质中包有微细煤屑所至。球粒径跨度较大,大者60~100 μm;小者5~15 μm;一般为60~100 μm。

1.2 粉煤灰的化学特征

粉煤灰的化学多元素分析见表1。

表1 化学多元素分析

元素	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	C	烧失量
含量/%	26.94	47.98	4.3	2.04	1.35	0.25	13.54	13.94

2 粉煤灰中有益成分的分离与回收

2.1 煤屑的分离与富集

根据粉煤灰的物质组成及其特征,采用浮选法分离、富集煤屑。以水玻璃作调整剂,在pH值为8~9的矿浆介质中,用煤油和2[#]油作浮选剂,使粉煤灰中残存煤屑浮入泡沫产品中,最终得燃料精煤和尾灰(硅铝物质)2种产品。浮选流程图见图1,浮选试验结果见表2,脱炭前后主要成分变化结果见表3。

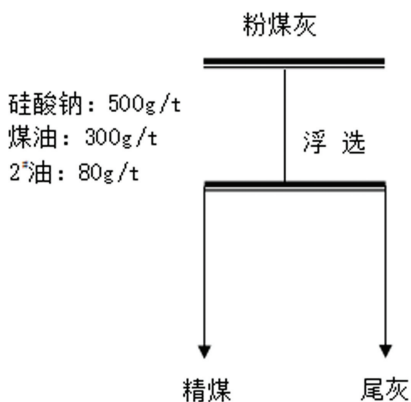


图1 粉煤灰浮选流程图

表2 浮选试验结果

产品	产率/%	碳含量/%	炭回收率/%
浮选精煤	19.01	66.51	92.42
浮选尾灰	80.99	1.28	7.58
粉煤灰	100	13.68	100

表3 脱炭前后主要成分变化结果(%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C	烧失量
脱炭前	47.98	26.94	4.3	0.75	13.54	13.94
脱炭后	55.51	31.58	4.74	0.96	1.28	1.68

从表2、表3可以看出,采用浮选法脱炭,可以使浮选精煤中碳的含量达到66.51%,其产率为19.01%,回收率为92.42%,产品质量和回收率都比较高。浮选脱炭后,尾灰烧失量降至1.68%,远低于国家排放标准(国家排放标准烧失量为8%)。通过脱炭不仅可以获得高质量精煤,还可以提高尾灰中硅铝物质的含量。硅铝物质的含量由原来的74.92%,提高至87.09%,铁、钛等杂质含量不高,可直接作为化工或建材原料。

2.2 尾灰中硅铝球状体的分离试验

尾灰中硅铝球状体不仅作为耐火、保温及轻质材料应用于建筑工业领域,而且在树脂基、橡胶基、塑料基、金属基及隔热隔音减震防磨等材料中,加入硅铝球状体后,或者使它们的许多性能得到重要改善,或者使某些产品的成本大幅度下降,或者出现一些有特殊用途的复合材料。此外,空心硅铝球状体用于制作深海搬运工具和飞机的构造部件、航天飞机和宇宙飞船封孔隔热材料、粉煤灰纤维棉保温制品及粉煤灰纤维棉装饰板材等。由于空心硅铝球状体性能优良,用途广泛,利用价值更高,有必要对尾灰中硅铝球状体进行探索性分离试验研究。

尾灰中主要成分为硅铝球状体,分为空心球和实心球2种。通过对尾灰粒度筛析可以看出,随着粒度变细,空心球的比例逐渐增高,试验结果见表4。这一规律为下一步硅铝球状体的分离提供了良好的条件。根据空心球和实心球的密度差异,采用重选法进行分离试验,其试验过程如下:将脱炭后的尾灰置于上升水流分级机中,在不加任何调整剂和分散剂的条件下自然分级,分级镜检结果见表5。

表4 尾灰粒度筛析镜检结果

粒级/μm	硅铝球比例/%		
	实心球	空心球	总计
70	65.3	34.69	99.99
-20	79.62	20.38	100
-20	89.49	10.51	100
-15	69.36	30.64	100
-10	62.51	37.49	100
-5	51.31	48.37	99.68

表 5 尾灰水力分级镜检结果

粒级/ μm	产率/%	实心 球/%	空心 球/%	球粒集 合体/%	矿物碎 屑/%
70	18.96	41.86	29.85	24.81	3.48
-20	13.07	36.31	27	28.71	7.98
-20	29.14	51.4	21.45	26.29	0.85
-30	37.93	29.6	66.12	4.08	0.2
总计	100				

从表 5 结果可以看出, $-30 \mu\text{m}$ 粒级的硅铝球总量为 95.72%, 其中空心球的含量高达 66.12%, 该粒级产率为 37.93%。结果说明, 脱炭后的尾灰经过水力自然分级对空心球的分离提纯具有明显的效果。

对于粉煤灰中的主要成分 SiO_2 , Al_2O_3 的提取应用, 前人做了很多研究工作。袁春华^[5]利用粉煤灰活化法同时提取高纯硅、铝, 试验结果得出焙烧活化和酸浸的最佳工艺条件。最佳焙烧时间 2 h, 焙烧温度为 900°C , 酸浸时浸出温度为 200°C , 硫酸浓度 16 mol/L , 液固比为 0.9:1, 粉煤灰硅铝平均提取率可达到 82.38% 以上; 张香兰等^[6]利用循环流化床在碱液中溶出粉煤灰中的硅、铝, 结果表明: 当碱浓度为 9 mol/L , 反应温度 90°C , 反应时间 4 min, 液固比为 20 时, 硅的溶出率最大, 达 70%; 当碱浓度为 6 mol/L , 反应温度 75°C , 反应时间 16 min, 液固比为 20 时, 铝的溶出率最大, 达 82%; 当溶出温度为 90°C , 溶出液中硅浓度 $>0.05 \text{ mol/L}$, 铝浓度 $>0.07 \text{ mol/L}$ 时, 硅、铝会相互聚合; 杨大兵等^[7]高温下利用电厂粉煤灰和铝土矿为主要原料, 配加赤铁矿、硅石和添加剂 CaF_2 制备硅铝铁合金研究, 结果表明, 在 1880°C 时经碳热还原可以制备硅铝铁合金, 主要成分为 Si, Al 和 Fe, 其平均含量分别为 27.69%, 8.75% 和 58.81%。在 1750°C 时, 还原反应进行不完全, 得不到硅铝铁合金; 姜晓琳等^[8]在水热合成条件下粉煤灰中溶出的有效硅、铝定向合成沸石, 研究证实, 以溶出的硅铝量指导水热合成, 可定向合成出多型沸石。

3 粉煤灰的综合利用情况

3.1 应用领域

粉煤灰在建材工业领域应用比较广泛。粉煤灰中含有的多种化学成分与黏土相近, 可以取代黏土用作配料生产水泥。将粉煤灰应用于水泥工业中, 不仅可以节省大量的燃料, 增加了产量, 同时亦可有

效的降低生产成本。

粉煤灰能够不断提高砂浆的保水性, 通过和砂浆稠化配合使用能够改善砂浆的性能, 可以应用于商品砂浆。

粉煤灰具有较强的水硬性, 在地理环境潮湿或者将其完全浸泡于水中的状态下, 它的强度会倍增。利用粉煤灰代替土运用在筑路工程中, 具有施工简便、投资成本低、吃灰量大等优点^[9]。

粉煤灰还能够用于商品混凝土制作, 粉煤灰的颗粒多成球形, 粒径很小, 表面比较光滑, 这种球形小颗粒统称为微珠, 掺入混凝土中, 可起微集料作用, 填充到微小的空隙中, 同时表面水化生成凝胶体, 使混凝土更加致密^[10-12]。

此外粉煤灰还可应用到众多领域: 粉煤灰砌块、粉煤灰砖等多种新型墙体材料的生产; 粉煤灰提取漂珠(微珠)氧化铝、制备功能填料和制造陶瓷陶粒砂; 可生产出轮胎用白炭黑新型功能材料, 六氟铝酸钠, 氧化铁红燃料等产品^[9]; 在造纸业可作造纸填料; 化工用作塑料和橡胶填料等; 在农业领域可用于改良土壤、制作磁化肥、微生物复合肥, 也可覆土造田、人工鱼礁; 制作吸附材料处理废水, 制作絮凝剂、分子筛、合成沸石等环保产品; 也可做填充或者注浆材料应用于水利或者矿业领域^[11-15]。粉煤灰的有益成分的提取, 不仅可以能源二次利用, 还可以生产特殊用途的新型复合材料, 应用在交通、航天工业材料的用途上。

3.2 发展情况

20 世纪 50 年代后期, 我国开始利用粉煤灰制作建筑材料^[16], 应用范围小, 利用率低。主要应用在砂浆中, 取代水泥及制作蒸养标准砖和砌块^[17]。20 世纪 80 年代开始, 我国经济迅速发展, 电力需求量增大, 新建了许多燃煤电厂, 粉煤灰排量巨增, 国家开始制定推进粉煤灰综合利用的法规政策和行业标准, 支持和扩大粉煤灰资源化利用。2013 年, 国家发展和改革委员会等 10 个部门联合发布了新修订的《粉煤灰综合利用管理办法》, 2018 年, 我国施行《工业固体废物资源综合利用评价管理暂行办法》和《国家工业固体废物资源综合利用产品目录》推动粉煤灰等工业固体废弃物综合利用。12 月, 国务院印发《“无废城市”建设试点工作方案》, 指导地方开展“无废城市”建设试点工作。生态环境部于 2019 年 5 月制定了《“无废城市”建设试点实施方案编制

指南》和《“无废城市”建设指标体系(试行)》,对粉煤灰的资源化利用提出了新的指标要求。同年,国家发展和改革委员会与工业和信息化部联合印发了《关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知》,计划2020年建设50个大宗固体废弃物综合利用基地^[18]。

由于粉煤灰的利用领域不断扩宽,国家和行业层面对于粉煤灰的综合利用出台了各种标准体系作为技术基础,为粉煤灰的利用进行引导。以粉煤灰为原料的产品方面,制定的标准有《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB1596—1979),并在1991年、2005年、2017年进行了修订。《硅酸盐建筑制品用粉煤灰》(JC/T409—2016)《矿渣火山灰粉煤灰硅酸盐水泥》(GB1344—1999)《通用硅酸盐水泥》(GB175—2007)《粉煤灰混凝土应用技术规范》(GB/T50146—2014)《用于耐腐蚀水泥制品的碱矿渣粉煤灰混凝土》(GB/T29423—2012)《蒸压粉煤灰多孔砖》(GB26541—2011)《蒸压粉煤灰空心砖和空心砌块》(GB/T36535—2018)《粉煤灰混凝土小型空心砌块》(JC/T862—2008)《水工混凝土掺用粉煤灰技术规范》(DL/T5055—2007)^[18]。粉煤灰作为国家环保方面重点关注的对象,很多领域和地方也配套出台了一些粉煤灰应用的标准规程,税收方面也有利好政策应时颁布。财政部、国家税务总局等部门先后发布《资源综合利用企业所得税优惠目录(2008年版)》《资源综合利用产品和劳务增值税优惠目录》,对资源综合利用企业和产品实施所得税、增值税减免等优惠政策。推动了粉煤灰工业的规模化、高值化、集约化,进一步解决环境保护问题,既符合国家可持续性发展的战略目标,又符合国家要求的循环经济^[19-20]。

4 结论

山东某电厂该粉煤灰含碳质较高,可浮性好,采用一次浮选,脱碳率可达到92.42%。精煤产品含碳66.51%,可直接作为燃料煤使用。脱碳尾灰含碳降至1.28%,达到国家一级灰的质量要求,作为耐火材料可直接应用于化工、建材领域。采用水力分级分离尾灰中空心硅铝球状体,试验效果明显,但使其完全与实心硅铝球状体分离,有一定难度。

粉煤灰可应用在能源、化工、建材、农业、环保、水利等诸多领域。粉煤灰减量化研究及综合利用,

既能减少污染、净化空气,还能促进经济建设的发展,实现“无废城市”的绿色新发展理念。

参考文献:

- [1] 段东平.粉煤灰的综合利用[J].资源节约与环保,2019(5):71.
- [2] 代义磊,孙思文,刘玉亭,等.粉煤灰在水泥工业中综合利用的研究现状[J].安徽建筑,2019,26(10):198-201.
- [3] 刘新杰,王昊,刘丽丽.粉煤灰资源开发利用及产业发展[J].无机盐工业,2018,50(5):16-18.
- [4] 刘文永,付海明,冯春喜,等.高掺量粉煤灰固结材料[M].北京:中国建材工业出版社,2007:1-20.
- [5] 袁春华.粉煤灰活化法提取高纯硅、铝的工艺研究[J].粉煤灰综合利用,2010(5):26-28.
- [6] 张香兰,杨国明,吕飞勇,等.循环流化床粉煤灰在碱液中硅、铝的溶出及聚合研究[J].洁净煤技术,2018,24(3):108-113.
- [7] 杨大兵,姚华强,马国军,等.碳热还原电厂粉煤灰冶炼硅铝铁合金[J].再生资源与循环经济,2011,4(2):33-36.
- [8] 姜晓琳,解强.利用粉煤灰中溶出的硅、铝定向合成沸石[J].矿业科学学报,2017,2(4):395-401.
- [9] 骛骐.电厂烟气脱硫石膏和粉煤灰综合利用可行性分析[J].价值工程,2019,38(24):155-156.
- [10] 王振杰.试论粉煤灰在混凝土中的作用[J].现代物业(上旬),2011(12):59-60.
- [11] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J].硅酸盐通报,2018,37(12):118-126.
- [12] 张金山,李彦鑫,曹永丹.粉煤灰的综合利用现状及存在问题浅析[J].矿产综合利用,2017(5):22-25.
- [13] 蔡培杰,何宏福.粉煤灰合成沸石处理氨氮废水的研究现状与进展[J].净水技术,2018,37(2):52-58.
- [14] 王艳红,王志杰,张琳.粉煤灰在水利工程中的应用前景分析[J].河南建材,2014(4):209-210.
- [15] 孙坚,耿春雷,张作泰,等.工业固体废弃物资源综合利用技术现状[J].材料导报,2012,26(11):105-109.
- [16] 刘关宇.粉煤灰综合利用现状及前景[J].图书情报导刊,2010,20(19):167-170.
- [17] 王思恭.中国粉煤灰应用技术的历史演变与展望[N].中国建材报,2016-10-27.
- [18] 姚华彦,陈传明,刘文博,等.粉煤灰综合利用现状及其在装配式建筑中的应用[J].中国资源综合利用,2019,37(11):78-82.
- [19] 国家发展和改革委员会.中国资源综合利用年度报告(2014)[J].再生资源与循环经济,2014,7(10):3-8.
- [20] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J].硅酸盐通报,2018,37(12):118-126.
- [21] 郭彦青.粉煤灰资源化综合利用途径[J].能源与节能,2020(4):140-141.
- [22] 张祥成,孟永彪.浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J].无机盐工业,2020,52(2):1-5.

Study on Resource Utilization of Fly Ash from a Power Plant in Shandong Province

ZHOU Xin¹, CUI Xueping¹, WANG Feng², DONG Yanyu¹

(1. Shandong Institute of Geological Sciences, Shandong Key Laboratory of Geological Processes and Resource Utilization in Metallic Minerals, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China, Shandong Jinan 250013, China; 2. Shandong Public Resources Trading Center, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: The annual emission of fly ash from a power plant in Shandong Province is about 1 million tons, but the annual utilization rate is only 12%. In order to solve the emission and storage of fly ash, the power plant purchase 233.33hm² (3500mu) of land for open storage, which not only occupy a lot of valuable land, cause serious environmental pollution, but also waste most of the available resources. Comprehensive utilization of fly ash is an effective way to eliminate harm and make it resource. According to physical and chemical characteristics of high carbon content and good floatability of fly ash in the power plant, the decarburization rate reaches 92.42%, and the carbon content of clean coal product is 66.51%, which can be directly used as fuel coal. Through the test, the flotation and gravity separation processes are used to separate, enrich and purify the useful components. The products have realized the resource utilization of fly ash, and basically solved the problems of low utilization rate, storage space and environmental pollution of fly ash.

Key words: Fly Ash; flotation; gravity separation; comprehensive utilization