

利用发电厂的旋风炉处理铬渣

内蒙古轻工业局铬渣试验组

山东省烟台电厂

摘 要

本文介绍了在旋风炉中掺烧铬渣以消除铬渣毒害的试验。经过连续五天的试验,结果证明,利用旋风炉热强高等特点,烧煤和铬渣的混合料,可在保证正常发电的前提下,将六价铬离子比较彻底地还原为三价铬离子。燃烧后的水淬炉渣及水淬水中检不出六价铬离子,从而为铬渣处理找到了一条新的途径。

铬渣是生产重铬酸钠(红矾钠)过程中产生的一种废渣。渣内含有1%左右六价铬离子,故具有毒性,对人、畜、地下水质有很大危害。国内有关单位对铬渣的处理和利用做了不少试验研究工作。但因对铬渣的处理,既要求“消毒”彻底,又要求“吃”渣量大,目前尚未找到较为满意的办法。

1974年底,内蒙古轻工业局获悉武昌发电厂用旋风炉掺烧磷矿石并副产钙镁磷肥成功。在这个成果的启发下,提出了在旋风炉中掺烧铬渣,将六价铬离子还原成不溶于水和酸的三价铬离子,以消除铬渣毒害的设想。在中央和山东省有关部门的支持下,1975年8月我们在烟台电厂的旋风炉上用煤和铬渣的混合料,连续进行五天共约108小时的试验。结果证明:旋风炉能为高价铬离子的还原分解提供良好条件,旋风炉中煤和铬渣混合料可在保证正常发电的前提下,将铬渣彻底“消毒”,水淬炉渣及水淬水中检不出六价铬离子,为处理铬渣找到了一条新的途径。

一、旋风炉简介

旋风炉的燃烧和灰渣熔融过程具有以下几个特点:

(1) 锅炉加装旋风筒后热强很高。

(2) 适应灰熔点较低的煤种,加钙后煤种可扩大。

(3) 可用较小的空气过剩系数($\alpha = 1.05 \sim 1.1$)进行操作,炉温较高(可达1700℃以上),热效率较高。

(4) 采用液态排渣,可减少飞灰,改善劳动条件。

以上这些特点对掺烧铬渣是很有利的。

当煤粉和铬渣粉混合料喷入旋风炉后,在沿炉室切线方向高速送入的空气流的作用下,混合料粒子立即产生足够大的离心力。稍大的粉粒迅速地从气流中分离出来,抛向炉壁,而为熔渣膜所捕捉,或被弹回,在旋转气流的作用下再次被分离抛向炉壁。如此往复,直到燃尽熔融成为渣滴而粘附在熔渣膜上为止。因此,旋风炉能较完全地捕捉铬渣粉粒。此外,旋风炉热强大、温度高、气流扰动混合好的特点,并且主要是带基本负荷,这些不但对燃料燃烧有利,而且对铬渣粉中高价铬离子的还原转化也提供了必要的条件。

二、试验情况和数据

本次试验是在烟台电厂现有的设备和流

表 1 铬渣的化学分析

水分 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	总 铬 Cr ₂ O ₃ (%)	Cr ⁶⁺ (%)	灼烧减量 (%)	备 注
2.94	30.75	27.75	8.77	6.7	4.15	4.21	0.71	9.84	实测值(烧失 包括水分)
—	36.59	31.15	10.52	7.14	6.66	4.35	0.485	—	工厂提供的 代表性数据

程上进行的,只是在煤场增加了铬渣粉的加料装置。此外,为预防水淬炉渣及水淬水中仍带有高价铬离子造成危害,还安置了施药、处理等装置(实际并未用上)。

试验从八月二十日上午正式投料开始,至八月二十四日下午停炉结束,共约 108 小时。其中铬渣:煤=5:100 的混合料为 24 小时,接着以 10:100 的混合料连续试烧约 84 小时。试验共耗煤 442 吨,铬渣 39.75 吨。

1. 试验用原料和燃料

铬渣:试验选用的铬渣,经干燥、粉碎后用胶质袋包装。渣是绿色粉末,粒度 $R_{140} = 40\%$,其主要化学成分见表 1。

燃煤:限于现场条件,不能用单一煤种,只能用混合煤。现场煤种的工业分析及灰分的化学分析结果见表 2、3。

表 2 煤的工业分析

	Q _D (大卡/公斤)	V (%)	A (%)	t ₁ (°C)	t ₂ (°C)	t ₃ (°C)
一号煤	5661	11.31	23.7	1409	1434	1442
二号煤	5365	11.12	26.06	1340	1424	1441
三号煤	5395	10.34	25.85	1341	1375	1400

表 3 煤灰的化学分析

	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)
一号煤灰	42.46	21.2	24.8	4.20	0.75
二号煤灰	45.38	19.71	24.16	1.12	2.34
三号煤灰	43.82	20.56	25.07	1.57	2.34

铬渣和煤混合料的配料比,主要考虑两个因素:(1)为了保护旋风炉的碳化硅和高

铝矾土炉衬,减少尾部受热面的积灰,要求混合料的灰分余碱度小于 1,即呈微酸性。(2)为保证混合料入炉后顺利着火和燃烧稳定,要求混合料的低位发热量大于 4000 大卡/公斤。据此选用了两个配料比,即铬渣:煤=5:100(第一配料)和 10:100(第二配料)。

2. 测试和分析方法

水样和固体样中的六价铬,均采用二苯碳酰二肼比色法。固体样经粉碎通过 175 目/时,加水煮沸,定容后过滤,取水样进行测定。

总铬的测定采用高锰酸钾容量法和比色法。

旋风筒和二次室各部位的温度用光学高温计测定。

3. 试验过程

在锅炉燃煤运行正常情况下,再喷入铬渣和煤的混合料。由于原煤和铬渣的块度、可磨性系数、比重均不同,所以煤和铬渣呈现分层现象,就是说铬渣粉和煤粉并不是严格地按原定比例入炉,而是时多时少。

试烧中,炉内筒壁附着的渣膜的置换,看来是比较快的。在九时零七分开始上料后,十时半采集的第一次水淬炉渣试样,粉碎成 175 目/时后呈灰色,与不掺铬渣单独烧煤时粉碎样呈驼黄色,明显不同。这说明已开始置换。熔渣系直流入捞渣机水池中,未采用高压水淬。水淬水量约 50 吨/时,以保持不出浮渣为度。试验期间测得的捕渣率为 32—84%。

表4 水淬水及水淬炉渣中 Cr^{6+} 的化验结果

配 料 种 类		总铬 Cr_2O_3 (%)	Cr^{6+} (%)	备 注
第一配料	水淬水	—	未检出	共 27 个试样
	水淬炉渣	—	”	共 8 个试样
第二配料	水淬水	—	”	共 82 个试样
	水淬炉渣	—	”	共 29 个试样
第一配料水淬炉渣组合样		0.63	”	总铬包括 Cr^{6+}
第二配料水淬炉渣组合样		1.28	”	

表5 几种水淬炉渣的化学分析

序号	配料种类		水分 (%)	灼烧减量 (%)	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	总铬 Cr_2O_3 (%)	Cr^{6+} (%)	备注
1	第一配料	水淬炉渣	0.035	0	43.8	18.37	19.32	6.38	5.20	0.63	未检出	总铬包括 Cr^{6+}
2		灰分计算值			38.8	18.63	22.1	6.41	6.5	0.70	0.0117	
3	第二配料	水淬炉渣	极微	0	39.64	17.42	17.72	10.60	7.60	1.28	未检出	
4		灰分计算值			35.0	17.15	19.8	10.0	9.64	1.21	0.0208	
5	不加铬渣时的水淬炉渣		0.06	0	46.40	21.24	26.00	2.42	1.36	0	0	

4. 试验结果

在 108 小时的连续运行中, 共取水淬水样 109 个 (平均每小时测一次), 水淬炉渣试样 37 个 (平均每三小时测一次), 均未检出有六价铬。化验结果见表 4。

两种配比混合料的水淬炉渣, 其组合样分析结果与三号煤配制的混合料灰分的计算值, 以及不加铬渣单独烧煤时的水淬炉渣的分析结果, 对比列于表 5。

由表 5 可见, 以序号 1、3 与 5 对比, 序号 1、3 中 CaO 、 MgO 含量提高, SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量下降, 以及有总铬出现, 这说明正是由于加入铬渣造成的。序号 1、3 与 2、4 对比, 可见水淬炉渣组成与计算值大体相当, 铬渣中六价铬已还原为三价铬离子包含在总铬中。

试烧期间, 连续三天在旋风炉的操作室、

底部着火口、二次风口附近及厂区采集空气样品, 均未检出六价铬。

为了验证旋风炉工艺与六价铬离子还原的关系, 取得相应的数据, 试验期间采集了十六个烟道气飞灰样。8 月 26 日在停炉后的检查中, 又取得二次燃烬室邻近捕渣管两侧死角的积灰、和折焰角下的积灰, 以及过热器积灰的试样。

根据这些样品的分析, 大致可以看出以下几个问题:

(1) 由烟气飞灰中含 Cr^{6+} 量的分析结果看, 球磨机的运行与否, 似与 Cr^{6+} 含量的高低关系不大。这也说明在正常情况下, 三次风带粉无甚影响。相反, 若停送三次风, 造成二次室燃烧温度下降, 反而会使烟气灰中 Cr^{6+} 含量增加。看来负荷高低对 Cr^{6+} 含量有直接影响。负荷高时含量低, 负荷低时含量高。良好的燃烧工况和高温是 Cr^{6+} 离子还原所必需

的。

(2) 烟气飞灰中总铬和 Cr^{6+} 量均比炉内积灰高,可燃物也高。炉内几个部位的积灰中也都有总铬和极微量 Cr^{6+} 。的这些积灰和烟气飞灰都是未曾熔融的极细微的粉末,显然是未被抛向炉壁而被捕捉,也未来得及充分燃烧的悬浮体,随烟气逸出造成的。

(3) 投入的铬渣,其中 98% 以上的 Cr^{6+} 可还原为 Cr^{3+} 离子,尚有千分之六到十二的 Cr^{6+} 在极细微的铬渣颗粒中悬浮于空间随烟气逸出。

5. 锅炉的燃烧情况

在 108 小时的运行中,锅炉的燃烧工况基本上是好的,与试验前并无明显差异。但检定的四个烟气飞灰中,可燃物含量仍有 6—12%, 还有调整余地,以进一步改善燃烧工况。

三、初步结论

1. 铬渣和燃煤以 10:100 混合,通过旋风炉燃烧,铬渣中带入的六价铬有 98% 以上可被还原为稳定无害的三价铬,只有千分之六到千分之十二的六价铬随烟气排出,处理比较彻底。在锅炉运行方面,燃烧工况好,对着火燃烧无影响,排渣顺利。汽温、汽压、负荷等主要参数,可以达到旋风炉原设计水平。

2. 本次试验中,铬渣和煤粉并不是严格地按比例入炉,铬渣有时多有时少,表现为汽压、流量的变异,但并未影响铬渣中六价铬离子在旋风筒内的还原。这说明增加铬渣掺量的潜力还是较大的。另外从余碱度和发热量下限的要求来看,也还可以进一步提高铬渣的掺配比例。

3. 关于铬渣在旋风炉中熔融反应问题。根据铬渣组成,其总铬中主要是未经氧化的氧化铬,六价铬是以铬酸钠和铬酸钙(少量)

的形式存在。渣中尚有微量未浸尽的铬酸钠和氧化钠,大量的钙、镁、铁、铝、硅氧化物或以 2CaO 、 SiO_2 和 4CaO 、 2MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 形态存在。铬渣在旋风筒高温下被熔融,将有硅酸钙、硅酸镁生成,大部分 Fe_2O_3 还原为 FeO 、 Fe_3O_4 , 铬酸钠被碳或煤中硫(燃烧为二氧化硫)所还原,其机理有待进一步研究。

4. 关于掺烧铬渣对锅炉受热面金属和炉衬材料的腐蚀问题。由于试烧时间短,尚难判断。试烧停炉后检查,旋风筒渣膜明显减薄,碳化硅炉衬与渣膜之间的分界面分层清楚,没有化学侵蚀过渡层。此外,因铬渣是经过 1200°C 锻烧后的水浸渣,基本上无挥发性物质。铬渣中除大宗成分与煤灰的组成基本类同外,它们的微量组成也大致类似,而且铬铁矿本身是旋风炉的一种炉衬材料。因此,或者说,掺烧铬渣带来的腐蚀问题与烧煤引起的相同。

5. 关于烟气飞灰中带有极微量 Cr^{6+} 的问题。试烧的水淬炉渣中检不出六价铬,说明不论是旋风筒还是二次燃烬室流出的熔渣,其中 Cr^{6+} 的还原都是彻底的,也说明旋风筒和二次燃烬室具有足够的温度、还原介质和还原时间。关键问题是要尽可能完全地在二次燃烬室之前把铬渣粉末捕捉下来。根据试验,我们感到如果使铬渣粒度大于煤粉粒度,加大铬渣粉的离心力,当可提高捕渣率。在加料方式上可采取在炉顶分别按比例投料的办法,三次风带铬渣粉的问题也可以解决,这样有可能使烟气中 Cr^{6+} 含量减少到最低限度。

6. 关于水淬炉渣的利用问题。目前烟台电厂系把水淬炉渣与固体排渣煤灰一起供砖瓦厂作原料。今后此类水淬炉渣也可用于制造水泥、铺垫道路。由于铬渣含钙量高,做水泥更为有利。