

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2023.02.011

粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置能质平衡模型

李燕江¹ 段东平^{1,2} 陈思明^{1,2} 刘艳^{1,2} 周娥^{1,2} 董昌吉³ 马珍³

(1. 中国科学院过程工程研究所 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190;

2. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049;

3. 青海盐湖工业股份有限公司, 格尔木 816099)

摘 要: 探索开发新的粉煤灰有价值组分高附加值提取工艺对提高大宗固废粉煤灰的资源利用效率具有现实意义。首先, 基于氯化冶金原理提出采用喷吹竖炉工艺结合精馏提纯技术, 以粉煤灰与工业副产氯气为主要原料制备高耗氯产品的技术解决方案, 兼顾“以废治废”。然后, 构建了喷吹竖炉工艺主反应装置的能质平衡模型, 通过数值计算分析了经济技术指标, 评估了工艺的可行性。计算结果表明, 每小时处理 695 kg 粉煤灰可以生产具有高附加值 AlCl_3 、 FeCl_3 及 SiCl_4 的理论产量分别为 498.78、94.86、935.55 kg, 同时消耗焦炭 280.47 kg、工业副产氯气 1 593.74 kg、载气空气 182.07 kg; 提高工业副产氯气的预热温度可以减少焦炭消耗量, 优化生产成本; 炉气带走热量占主反应装置热量支出的 74.78%, 与粉煤灰中各氧化物的氯化率呈正相关; 精馏提纯后的高热值炉气结合烟气炉等余热回收设备可以实现循环利用。研究内容和结果可为后续工艺仿真模拟和优化操作参数提供理论基础和数据支撑。

关键词: 粉煤灰; 碳热氯化; 喷吹竖炉; 高耗氯产品; 能质平衡模型

中图分类号: TF1; TF8; TF9; X781

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2023)02-0082-10

Energy mass balance model of main reaction device for preparing high chlorine consumption products from fly ash

LI Yan-jiang¹ DUAN Dong-ping^{1,2} CHEN Si-ming^{1,2} LIU Yan^{1,2} ZHOU E^{1,2}
DONG Chang-ji³ MA Zhen³

(1. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Qinghai Salt Lake Industry Co. Ltd., Geermu 816099)

Abstract: Exploring and developing a new extraction process of valuable components of fly ash with high added value is of practical significance to improve the resource utilization efficiency of bulk solid waste fly ash. Based on the principle of chlorination metallurgy, this paper first proposes a technical solution to prepare high chlorine consumption products with fly ash and industrial by-product chlorine as the main raw materials by using the injection shaft furnace process combined with distillation purification technology, giving consideration to “Treating the wastes with wastes”. Then the energy and mass balance model of the main reaction device of the injection furnace process is constructed, and the economic and technical indicators are analyzed through numerical calculation, and the feasibility of the process is evaluated. The calculation results show that the theoretical output of AlCl_3 , FeCl_3 and SiCl_4 with high added value can be

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903806); 北京市自然科学基金资助项目(2212021)

第一作者: 李燕江, 博士, 主要从事氯化冶金、炼铁新技术工艺研究。E-mail: liyanjiang_guru@ipe.ac.cn

通信作者: 段东平, 博士, 研究员; E-mail: douglass@ipe.ac.cn

498.78, 94.86 and 935.55 kg respectively by treating 695 kg fly ash per hour, at the same time, 280.47 kg coke, 1 593.74 kg industrial by-product chlorine and 182.07 kg carrier air are consumed. Increasing the preheating temperature of industrial by-product chlorine can reduce coke consumption and optimize production costs. The heat taken away by the furnace gas accounts for 74.78% of the heat expenditure of the main reactor, which is positively related to the chlorination rate of the oxides in the fly ash. The high calorific value furnace gas after rectification purification can be recycled together with waste heat recovery equipment such as flue gas furnace. The research contents and results can provide theoretical basis and data support for subsequent process simulation and optimization of operating parameters.

Key words: fly ash; carbothermal chlorination; injection furnace; high chlorine consumption products; energy mass balance model

国家发展改革委发布的《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》指出“十四五”期间我国煤矸石、粉煤灰等大宗固废仍将面临产生强度高、利用不充分以及综合利用产品附加值低的严峻挑战,全面提高资源利用效率的任务更加迫切^[1]。粉煤灰的矿物结构主要为石英(SiO_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)以及石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。从化学尺度讲,粉煤灰含有铝、硅、铁、钙、镁和其它几种微量元素,这些元素以氧化物、硅酸盐、铝酸盐、硫酸盐和碳酸盐的形式存在^[2-5]。多年来,科研人员和工程技术人员对我国年产量已达7亿吨的粉煤灰进行了高值化利用可行性研究,尽管已开发出多种酸浸法和碱烧结法等提取技术,并且金属的回收率较高^[6],但大部分提取过程相对复杂、工艺流程长,且废液、废渣的二次污染以及较高的成本导致多数中试规模的试验已经停止。迄今为止,工业应用仅采用了预脱硅和石灰-纯碱烧结的组合工艺^[7-9]。因此,基于我国能源与环境政策需要继续探索开发新的粉煤灰有价值组元高附加值提取工艺。

利用氯化冶金技术从粉煤灰中提取铝、硅及铁等有价值元素被认为是提高粉煤灰综合利用率及产品附加值并有效缓解天然矿产资源供应枯竭的一种具有经济、环保可行性的方案之一^[10-13],其本质原理是利用具有较强化学活性的氯化剂(Cl_2 、 HCl 和 CaCl_2)与金属及其硫化物、氧化物等反应生成金属氯化物。通过控制反应温度和产物的蒸汽压条件,实现熔点、沸点不同的金属氯化物的选择性挥发与富集^[14]。国内外学者开展了相关实验室基础理论研究,BURNET等^[15]通过磁选去除粉煤灰中部分带有磁性的成分,然后与碳进行混合,在固定床中进行氯化反应,并指出在400~600℃,铁转化为氯化铁,但是硅和铝的氯化反应在此温度范围内很

少发生。MEHROTRA等^[16]采用碳和一氧化碳作为还原剂在流化床中对粉煤灰进行了高温氯化实验,发现900℃条件下,粉煤灰中25%的铝可在2h内氯化。WANG等^[17-20]将高铝粉煤灰制成含碳球团,并进行了碳热氯化研究,结果表明,在1000℃条件下反应1h,粉煤灰中 Al_2O_3 和 SiO_2 的氯化率可以分别达到83.09%和69.96%。上述研究从粉煤灰碳热氯化的机理与机制角度做了详细的分析,为粉煤灰碳热氯化技术的发展奠定了基础。

然而从目前的研究现状来看,以能质平衡为研究对象,从系统全局角度来评估粉煤灰碳热氯化技术可行性的研究相对较少,而物料和能量衡算是粉煤灰碳热氯化技术实现规模化应用过程中工艺设计环节的核心内容。因此,本文首先提出一种新的粉煤灰制备高耗氯产品工艺路线,并基于质量守恒定律和热力学第一定律构建该工艺主反应装置的能质传递、转化平衡模型。通过对该工艺主反应装置的物料、能量流转过程进行衡算,得出主、副产品的产量,原材料的消耗定额、能量负荷,生产过程的物料损耗量以及三废的生成量,以期为后续工艺的仿真模拟和优化研究提供数据支撑,进一步促进粉煤灰碳热氯化技术的理论发展。

1 粉煤灰制备高耗氯产品工艺流程及主反应装置

采用喷吹竖炉碳热氯化工艺与精馏提纯技术,以工业副产氯气与大宗固废粉煤灰为主要原料制备高耗氯产品的技术工艺流程如图1所示,兼顾“以废治废”,收的氯化产物可以采用商业上成熟的多种技术进一步实现高值化综合利用。该技术方案将15~150 μm 的粉煤灰和初始浓度50%~90%的工业副产氯气经配气系统和加压机以设定压力值通过主反应装置—喷吹竖炉(图2)炉体下部沿周向均匀

设置的6组不同直径的喷枪以射流形式进入炉内,从炉体上部经装料设备进入炉内的焦炭在炉体下部与高速气流粉煤灰载气-空气和副产氯气中部分空气发生燃烧和气化反应,形成稳定的燃烧空腔,此处温度区间为1 400~1 500 ℃,为粉煤灰颗粒中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等氧化物与 Cl_2 发生氯化反应提供热量和还原剂;氯化主产物 FeCl_3 、 AlCl_3 及 SiCl_4 沸点低于315 ℃,以气态形式随炉气上升穿过焦炭层由炉体上部气体导出口排出主反应装置,经旋风除尘设备进入精馏提纯工序,利用沸点差异实现三种氯化主产物的分级冷凝提纯,以保证目标氯化产物(FeCl_3 、 AlCl_3 及 SiCl_4)的纯度和质量。其它元素的氯化产物如 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 以及 NaCl 等由于沸点较高以液态形式残留在主反应装置的炉体下部区域,通过炉体下部的排渣装置定期排出,以实现生产的连续稳定运行。该处理方案对粉煤灰和工业副产氯气成分的波动具有普遍适用性,并且避免了使用大量的酸、碱和水资源,可显著减少废渣的产生量,既可保证良好的产品质量又可兼顾到节能减排效益,具备低成本、规模化处理粉煤灰与工业副产氯气的潜力。

2 粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置能质平衡模型的构建

2.1 氯化过程反应体系

如前所述,粉煤灰通常是由复杂矿物组成的具有颗粒形态的混合物,其氯化反应过程相对复杂。此外, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 以及 Na_2O 的合计含量占粉煤灰总质量的93%以上,因此其它微量元素的氯化反应本文暂不考虑。经热力学计算可知, SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 的氯化过程为吸热反应, Fe_2O_3 、 K_2O 以及 Na_2O 的氯化过程为放热反应,由于 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 的含量远高于 Fe_2O_3 、 K_2O 以及 Na_2O 的含量,因此整个反应体系为吸热反应。另一方面,在以金红石作为原料、基于氯化冶金原理,采用沸腾床生产 TiCl_4 过程中热损失量大于反应放热量,通常需要适当增大焦炭比例,通过焦炭的热化学反应(燃烧与气化)为体系提供热量与温度^[21]。此外,KANARI等^[22]采用不同氯化剂(Cl_2+CO 、 Cl_2 和 CO)在400~1 000 ℃对 MgO 进行氯化时发现,反应气体的作用顺序为 $n(\text{Cl}_2+\text{CO})>n\text{Cl}_2>n\text{CO}$,这些反应顺序满足关系 $n(\text{Cl}_2+\text{CO})\approx n\text{Cl}_2+n\text{CO}$,说明 C/CO 的存在

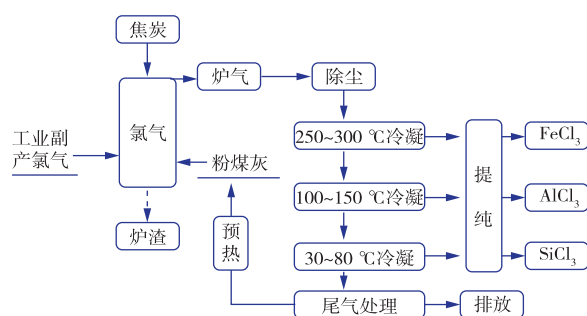


图1 粉煤灰制备高耗氯产品工艺流程简图

Fig. 1 Process flow diagram for preparing high chlorine consumption products from fly ash

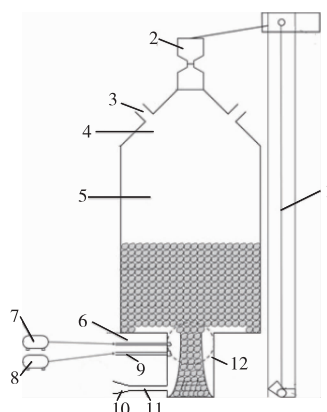
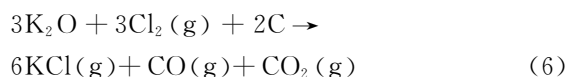
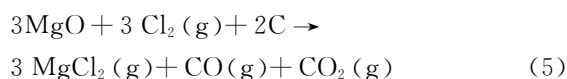
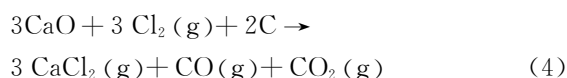
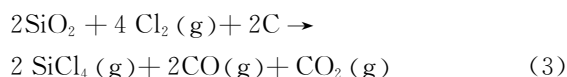
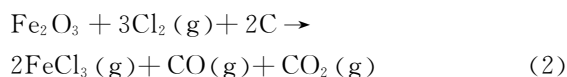
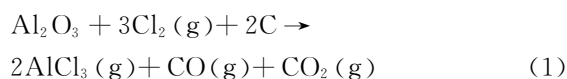
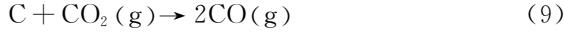
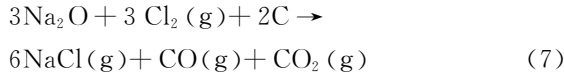


图2 粉煤灰制备高耗氯产品工艺主反应装置^[20]

Fig. 2 Main reaction device of high chlorine consumption product preparation process from fly ash^[20]

有利于氯化反应的发生。本文假设,氯化过程反应体系内焦炭过量,氯化过程包含氯化反应、焦炭燃烧反应以及焦炭气化的布多尔反应,可表示如式1~9。





2.2 物料平衡

通过物料平衡计算,可以得到流入和流出系统的物料量及其变化,根据粉煤灰制备高耗氯产品的工艺设计,入炉物料包括粉煤灰、工业副产氯气、焦炭以及载气空气,经过高温氯化过程出炉物料包括炉气和炉渣;其中工业副产氯气由氯气和空气混合而成,炉气包括 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SiCl_4 、 Cl_2 、 CO 和 CO_2 等,炉渣包括 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 和 NaCl 等。基于质量守恒定律的物料平衡一般式如式 10:

$$W_{\text{ais}} = W_{\text{in}} - W_{\text{out}} + W_{\text{gen}} - W_{\text{con}} \quad (10)$$

式中, W_{ais} 为系统积累项,可以是正值,也可以是负值, kg; W_{in} 为系统输入项, kg; W_{out} 为系统输出项, kg; W_{gen} 是由于化学反应生成的量, kg; W_{con} 是由于化学反应消耗的量, kg。 $W_{\text{ais}} = 0$ 时,为稳态过程。本文假设氯化冶炼过程连续稳定运行,无热量积累,输入与产出均为稳态过程,则物料平衡可转变为式 11~13。

$$W_{\text{in}} = W_{\text{out}} \quad (11)$$

$$W_{\text{in}} = W_{\text{ash}} + W_{\text{bpc}} + W_{\text{coke}} + W_{\text{air}} \quad (12)$$

$$W_{\text{out}} = W_{\text{fg}} + W_{\text{fs}} \quad (13)$$

式中, W_{ash} 为喷入的粉煤灰量, kg/h; W_{bpc} 为喷入的工业副产氯气量, kg/h; W_{coke} 为焦炭消耗量, kg/h; W_{air} 为喷入的载气空气量, kg/h; W_{fg} 为生成的炉气量, kg/h; W_{fs} 为生成的炉渣量, kg/h。主要氧化物平衡和关键参数计算如下。

1) Al_2O_3 平衡

$$m(\text{AlCl}_3) = (W_{\text{ash}} \times \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) + W_{\text{coke}} \times \omega(\text{Ash}) \times \omega_{\text{cash}}(\text{Al}_2\text{O}_3)) \times \frac{1}{Mr(\text{Al}_2\text{O}_3)} \times Cr \times 2 \times 133 \quad (14)$$

式中, $m(\text{AlCl}_3)$ 为炉气中 AlCl_3 的质量, kg/h; $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为粉煤灰中 Al_2O_3 的质量百分数, %; $\omega(\text{Ash})$ 为焦炭中灰分的质量百分数, %; $\omega_{\text{cash}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为焦炭灰分中 Al_2O_3 的质量百分数, %; $Mr(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 Al_2O_3 的分子式量; Cr 为 Al_2O_3 的氯化率, %。

2) Fe_2O_3 平衡

$$m(\text{FeCl}_3) = (W_{\text{ash}} \times \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) + W_{\text{coke}} \times$$

$$\omega(\text{Ash}) \times \omega_{\text{cash}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)) \times \frac{1}{Mr(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \times Cr \times 2 \times 162 \quad (15)$$

式中, $m(\text{FeCl}_3)$ 为炉气中 FeCl_3 的质量, kg/h; $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为粉煤灰中 Fe_2O_3 的质量百分数, %; $\omega_{\text{cash}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为焦炭灰分中 Fe_2O_3 的质量百分数, %; $Mr(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 Fe_2O_3 的分子式量; Cr 为 Fe_2O_3 的氯化率, %。

3) SiO_2 平衡

$$m(\text{SiCl}_4) = (W_{\text{ash}} \times \omega(\text{SiO}_2) + W_{\text{coke}} \times \omega(\text{Ash}) \times \omega_{\text{cash}}(\text{SiO}_2)) \times \frac{1}{Mr(\text{SiO}_2)} \times Cr \times 2 \times 170 \quad (16)$$

式中, $m(\text{SiCl}_4)$ 为炉气中 SiCl_4 的质量, kg/h; $\omega(\text{SiO}_2)$ 为粉煤灰中 SiO_2 的质量百分数, %; $\omega_{\text{cash}}(\text{SiO}_2)$ 为焦炭灰分中 SiO_2 的质量百分数, %; $Mr(\text{SiO}_2)$ 为 SiO_2 的分子式量; Cr 为 SiO_2 的氯化率, %。

4) 工业副产氯气量计算

$$W_{\text{bpc}} = \left[\sum \left(\frac{\omega_i}{Mr_i} \times Cr_i \right) \times W_{\text{ash}} \times \frac{3 \times 71}{1 - Crr} \right] + \left[\sum \left(\frac{\omega_i}{Mr_i} \times Cr_i \right) \times \frac{W_{\text{ash}} \times 3}{1 - Crr} \times 29 \times \frac{\omega(\text{bpc} - \text{air})}{\omega(\text{bpc} - \text{Cl}_2)} \right] \quad (17)$$

式中, ω_i 为粉煤灰中第 i 种氧化物的质量百分数, %; Mr_i 为第 i 种氧化物的分子式量; Cr_i 为第 i 种氧化物的氯化率, %; Crr 为氯气残留率, %; $\omega(\text{bpc} - \text{air})$ 为工业副产氯气中空气的纯度, %; $\omega(\text{bpc} - \text{Cl}_2)$ 为工业副产氯气中氯气的纯度, %。其中 i 是粉煤灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、残炭和其它微量元素。

5) 入炉焦炭量计算

进入炉内的焦炭在炉体下部约 1 500 °C 的高温区一部分参与燃烧反应与气化反应,一部分参与粉煤灰的氯化过程,因此,将焦炭分为还原量和燃烧量。

(1) 焦炭参与还原量

$$m(\text{coke})_{\text{re}} = \left[\sum \left(\frac{W_{\text{ash}} \times \omega_i + W_{\text{coke}} \times \omega(\text{Ash}) \times \omega_{\text{cash}}(i)}{Mr_i} \times Cr_i \right) \times 3 \times 12 + \frac{1356.31}{71} \times \frac{\omega(\text{bpc} - \text{air})}{\omega(\text{bpc} - \text{Cl}_2)} \times 0.21 \times \frac{4}{3} \times 12 - W_{\text{ash}} \times \omega(\text{rc}) \right] \times \frac{1}{\omega(\text{FCad})} \quad (18)$$

式中, $m(\text{coke})_{\text{re}}$ 为参与还原的焦炭量, kg/h; $\omega(\text{rc})$ 为粉煤灰中残炭的质量分数, %; $\omega(\text{FCad})$ 为焦炭中固定碳的含量, %; $i = \text{SiO}_2$ 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O 氯化过程消耗的焦炭量以及电解镁氯气中氧气消耗焦炭量。

(2) 焦炭参与燃烧量

$$m(\text{coke}) = \frac{1.168}{34961} \times \left[\sum \text{TH}_i \times \frac{1000}{71} \times \frac{2}{3} \times c_i \times (500 + 273) \right] + \left[\sum \left(\frac{W_{\text{ash}} \times \omega_j + W_{\text{coke}} \times \omega(\text{Ash}) \times \omega_{\text{cash}}(j)}{Mr_j} \times Gr_j \right) \times 111 \right] \times 1.05 \times 1500 - 4257398 \quad (19)$$

式中, $m(\text{coke})_{\text{com}}$ 为参与燃烧的焦炭量, kg/h; TH_i 为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cl_2 以及 N_2 带走热量; c_i 为比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; j 为 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 以及其它微量元素生成渣量。

6) 载气-空气量计算

$$W_{\text{air}} = \frac{10.86}{34962} \times [4236139 + \left(\sum \left(\frac{W_{\text{ash}} \times \omega_i + W_{\text{coke}} \times \omega(\text{Ash}) \times \omega_{\text{cash}}(i)}{Mr_i} \times Cr_i \right) \times 174825 \right)] - 1317.78 \quad (20)$$

式中, $i =$ 粉煤灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、残炭和其它微量元素消耗氯气量。

7) 炉渣生成量计算

炉渣主要由 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 以及其它微量元素转变而来。

$$W_{\text{fs}} = m(\text{CaO}_i + \text{CaO}_j) + m(\text{MgO}_i + \text{MgO}_j) + m(\text{K}_2\text{O}_i + \text{K}_2\text{O}_j) + m(\text{Na}_2\text{O}_i + \text{Na}_2\text{O}_j) + m(\text{Others}_i + \text{Others}_j) \quad (21)$$

式中, i 为粉煤灰成分; j 为焦炭成分; Others 为粉煤灰和焦炭灰分中其它微量元素。

8) HCl 生成量计算

喷吹竖炉碳热氯化工艺运行过程中粉煤灰经过预热加压喷入炉内, 不考虑水分影响。带有一定量物理水和结晶水的焦炭以室温状态由炉顶装料设备进入炉内, 水参与反应形成氯化氢腐蚀耐材及管道; 因此, 喷吹竖炉工艺需严格控制 HCl 的生成量。假设水分来源包括焦炭物理水、焦炭结晶水以及焦炭挥发分燃烧生成水。

$$m(\text{HCl}) = m(\text{H}_2\text{O}_{\text{pw}}) + m(\text{H}_2\text{O}_{\text{cw}}) + m(\text{H}_2\text{O}_{\text{vad}}) \quad (22)$$

式中, $m(\text{HCl})$ 为水份生成氯化氢质量, kg/h;

$m(\text{H}_2\text{O}_{\text{pw}})$ 为焦炭物理水生成的氯化氢质量, kg; $m(\text{H}_2\text{O}_{\text{cw}})$ 为焦炭结晶水生成的氯化氢质量, kg; $m(\text{H}_2\text{O}_{\text{vad}})$ 为焦炭挥发分生成的氯化氢质量, kg。

2.3 能量平衡

应用能量守恒定律以保证适宜的工艺条件是工业生产过程中重要的关键问题。通过能量平衡的计算, 可以解析过程需要的能量, 也可以说明能量的利用形式及节能的可能性。将能量守恒定律应用于稳态过程的一般式如式 23。

$$\sum_{i=1}^{N_s} F_i \times h_i + \sum \frac{dQ_t}{dt} + \sum \frac{dW_t}{dt} = 0 \quad (23)$$

式中, N_s 为过程中物流的总数; F_i 为质量流量, kg/s; h_i 为单位质量的焓, kJ/kg ; $\frac{dQ_t}{dt}$ 为通过过程边界的热量传递速率, kJ/s ; $\frac{dW_t}{dt}$ 为以功的形式通过边界的传递速率, kJ/s 。

1) 热收入项

$$Q_{\text{ip}} = Q(W_{\text{ash}}) + Q(W_{\text{bpc-Cl}_2}) + Q(W_{\text{bpc-air}}) + Q(W_{\text{coke-re}}) + Q(W_{\text{coke-com}}) + Q(\text{coke}_{\text{com}}) + Q(W_{\text{air}}) + Q(\text{bpc-air}) \quad (24)$$

式中, Q_{ip} 为总热收入量, kJ ; $Q(W_{\text{ash}})$ 为粉煤灰带入物理热, kJ ; $Q(W_{\text{bpc-Cl}_2})$ 为工业副产氯气中氯气带入物理热, kJ ; $Q(W_{\text{bpc-air}})$ 为工业副产氯气中空气带入物理热, kJ ; $Q(W_{\text{coke-re}})$ 为参与氯化反应焦炭带入物理热, kJ ; $Q(W_{\text{coke-com}})$ 为参与燃烧氯化反应焦炭带入物理热, kJ ; $Q(\text{coke}_{\text{com}})$ 为焦炭燃烧放出热量, kJ ; $Q(W_{\text{air}})$ 为载气空气带入物理热, kJ ; $Q(\text{bpc-air})$ 为工业副产氯气中空气耗碳放出热量, kJ 。

2) 热支出项

$$Q_{\text{op}} = Q(W_{\text{fg-pg}}) + Q(\text{N}_2) + Q(\text{CO}) + Q(\text{CO}_2) + Q(\text{HCl}) + Q(W_{\text{fs}}) + Q(\text{Cl}_2) \quad (25)$$

式中, Q_{op} 为总热支出量, kJ ; $Q(W_{\text{fg-pg}})$ 为部分炉气 AlCl_3 、 FeCl_3 、 SiCl_4 以及 Cl_2 带走热量, kJ ; $Q(\text{N}_2)$ 为氮气带走热量, kJ ; $Q(\text{CO})$ 为一氧化碳带走热量, kJ ; $Q(\text{CO}_2)$ 为二氧化碳带走热量, kJ ; $Q(\text{HCl})$ 为氯化氢带走热量, kJ ; $Q(W_{\text{fs}})$ 为炉渣带走热量, kJ ; $Q(\text{Cl}_2)$ 为氯化反应吸热量, kJ 。

2.4 模型计算流程

粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置的能质平衡模型以物料平衡计算公式和能量平衡计算公式为基础, 对主反应装置物料的流入和流出以及能量的传递和转化经过耦合求解得到。通过改变计算参数与

工况条件可以研究粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置各经济技术指标的变化规律，评估工艺的可行性。模型计算流程如图 3 所示。

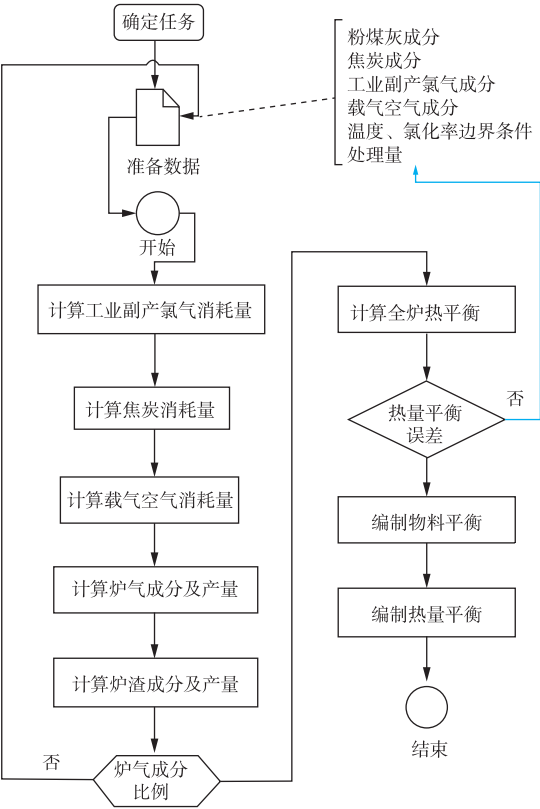


图 3 模型计算流程示意图
Fig. 3 Schematic diagram of model calculation process

3 模型应用与分析

3.1 计算工况条件

以工艺设计和前期数据为基础，计算的工况条件包括：1)不受环境温度、设备条件等外界因素影响；2)粉煤灰中各氧化物氯化率 100%，氯气残留 1%(体积分数)；3)工业副产氯气纯度 70%(氯气和空气组成：体积分数)；4)工业副产氯气预热温度 200 ℃；5)粉煤灰和载气-空气预热温度 70 ℃；6)焦炭室温 25 ℃，不考虑焦炭灰分，考虑焦炭挥发分中 CH₄ 含量为 40%；7)空气干基组分：含氧 21%，含氮 79%(体积分数)；8)反应区温度 1 500 ℃；9)炉气出口温度：500 ℃；10)本工艺主反应装置运行过程中炉料结构单一，固体物料仅为焦炭，粉体物料粉煤灰未反应完全部分以及一些大颗粒粉煤灰在燃烧空腔热泳力和气流动力抬升作用下离开氯化反应区向上运动进入上层焦炭，通过控制入炉焦炭粒径和堆积密度可降低炉尘产生量，因此计算模型不考虑炉尘产生；11)本工艺使用主要原料包含氯气，由于氯气具有较好的化学反应活性，可与多数物质发生反应，粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置的炉体结构材料和炉衬耐材需特殊考虑，计算模型不考虑热损失。粉煤灰成分及含量如表 1 所示，焦炭成分及含量见表 2。

表 1 粉煤灰的成分及含量

Table 1 Composition and content of fly ash									/%
成分	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	C	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	其它
含量	27.52	6.74	47.51	3.90	7.17	1.51	1.68	1.22	2.75

表 2 焦炭的成分及含量

Table 2 Composition and content of coke									/%
项目	工业分析				元素分析				
	Mad	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	St _{ad}	O _{ad}
含量	1.95	10.00	2.00	86	87.02	0.32	0.98	0.53	1.15

备注：ad 表示空气干燥基

3.2 计算结果与分析

以年处理粉煤灰 5 000 t 为基准，将计算工况条件、表 1 和表 2 数据按照图 3 计算流程输入能质

平衡模型，经过联立耦合求解得到符合误差范围的主反应装置物料投入、产出结果数据，整理编制如表 3 所示。

表 3 主反应装置物料平衡计算结果

Table 3 Material balance calculation results of main reaction unit			
物料投入		物料产出	
粉煤灰/(kg·h ⁻¹)	695.00	炉气/(kg·h ⁻¹)	2 519.73
工业副产氯气/(kg·h ⁻¹)	1 593.74	炉渣/(kg·h ⁻¹)	205.22
焦炭/(kg·h ⁻¹)	280.47		
载气-空气/(kg·h ⁻¹)	182.07		
合计/(kg·h ⁻¹)	2 751.28	合计/(kg·h ⁻¹)	2 724.95

由表3可知,粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置每小时喷入粉煤灰695 kg时,需匹配1 593.74 kg的工业副产氯气,280.47 kg的焦炭,182.07 kg的载气空气;可以产出炉气2 519.73 kg,炉渣205.22 kg。

图4是主反应装置产品炉气的成分及产量。图4a表明炉气成分主要包括 AlCl_3 、 FeCl_3 、 SiCl_4 、 N_2 、 CO 、 CO_2 以及少量的 Cl_2 和 HCl ,其中目标氯化产物 AlCl_3 、 FeCl_3 、 SiCl_4 的理论产量分别为498.78、94.86、935.55 kg/h,三者的产量差异归因于原料粉煤灰中对应氧化物的含量不同;结合图4b可以发现,产品炉气中三种目标氯化产物的合计质量百分比为61.04%,为炉气主要成分。此外, CO 、 CO_2 的产量分别为439.22、138.04 kg/h, $\text{CO}:\text{CO}_2$ 接近5:1,这主要是由于本文粉煤灰制备高耗氯产品喷吹竖炉工艺固体物料结构单一,仅为焦炭,焦炭在氯化过程中发挥4个功能作用,分别是:1)为粉煤灰氯化提供还原剂,提高氯化反应效率;2)与 O_2 发生燃烧反应,为氯化反应提供热量;

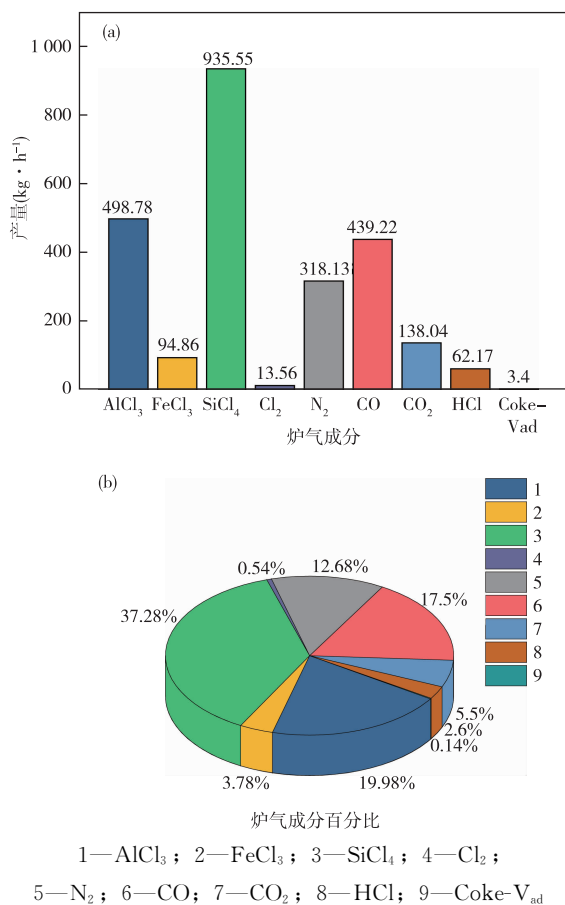


图4 主反应装置炉气成分及产量

Fig. 4 Composition and output of furnace gas of main reaction device

3)炉内焦炭料面装填至炉体中部区域,高强度高熔点特性使其以“骨架”形式对炉内气流分布、颗粒停留时间以及压差具备调节功能;4)氯化反应分界区以外的焦炭以多孔介质形式对炉气起到降温作用,对少量炉尘起到过滤作用。因此,与粉煤灰和工业副产氯气相比,炉内焦炭处于过量状态,促使燃烧和氯化反应产物 CO_2 与焦炭通过布多尔反应形成 CO 。经热力学计算,含H化合物极易与 Cl_2 反应生成 HCl ,模型计算结果显示产品炉气中 HCl 的产量为62.17 kg/h,折合炉气质量百分比为2.6%,同时炉气中 Cl_2 的产量为13.56 kg/h,折合炉气质量百分比为0.14%,二者总量 $<3\%$,可以推断,通过工艺设备选型、耐材合理选择以及管道防腐处理技术能够实现设备稳定运行。

图5为主反应装置副产品炉渣的成分及产量,由图5a可知,炉渣由沸点高于1 400 $^{\circ}\text{C}$ 的 CaCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 和 NaCl 以及焦炭灰分和少量的粉煤灰中其它微量元素对应氯化物组成,各氯化物产量由原料粉煤灰成分决定;其中 CaCl_2 含量最高为98.77 kg/h,在炉渣全成分中占比为48.13%(图5b)。

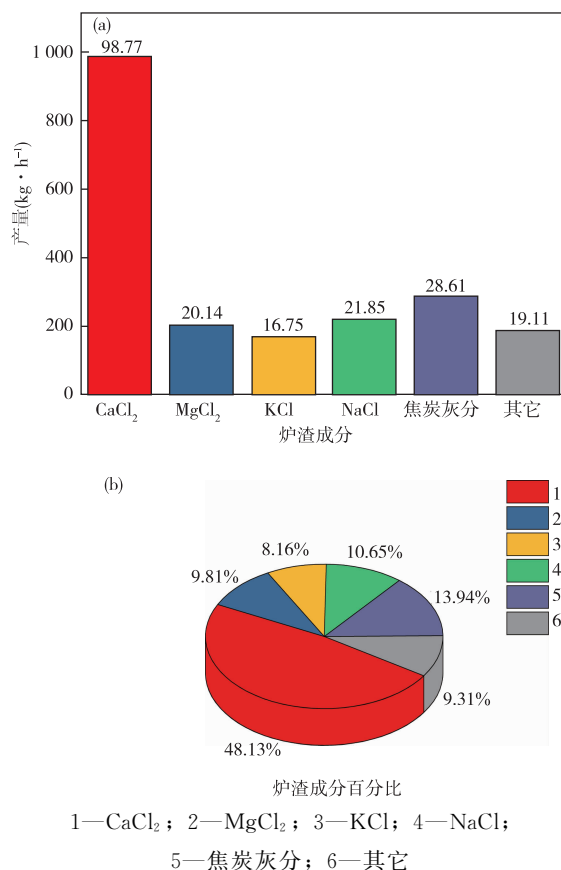


图5 主反应装置炉渣成分及产量

Fig. 5 Slag composition and output of main reaction device

结合表 3 可知，炉渣产量为 205.22 kg/h，实际氯化过程中，主反应装置炉体下部燃烧空腔附近参与燃烧和氯化反应焦炭灰分中的氧化物同样会发生氯化反应，因此，理想条件下产生渣量会小于 205.22 kg/h。此外，部分焦炭颗粒和未反应完全的粉煤灰颗粒以固体质点形式存在炉渣中，因此，主反应装置炉体下部结构经过特殊设计，同时热量充足，温度区间维持在 1 400~1 500 ℃，氯化炉渣仍然以熔融液态形式在炉体下部积累，配合操作制度可实现炉渣安全排放。

表 4 为粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置热量收入与支出，结合表 3 可知，每小时处理 695 kg

的粉煤灰，主反应装置对应热量总收入为 2 171 424 kJ/h，来源包括物料带入物理热和焦炭燃烧放热。其中工业副产氯气耗碳放热指的是工业副产氯气中空气与焦炭发生燃烧反应，此部分热量可归为焦炭燃烧放热。通过热量收入占比(图 6a)可以看出，焦炭燃烧放热占总热量收入的 54.38%，对应每小时消耗量为 280.47 kg；同时预热后工业副产氯气具有 200 ℃的物理显热，占总热量收入的 25.38%。由此可知，主反应装置热量收入主要来自焦炭燃烧放热和工业副产氯气物理显热，实际生产过程中可以通过控制工业副产氯气的预热温度来调节焦炭消耗量，间接调控生产成本。

表 4 主反应装置热量平衡计算结果

Table 4 Calculation results of heat balance of main reaction unit				/(kJ·h ⁻¹)
编号	热量收入		热量支出	
1	粉煤灰带入物理热	145 950.00	氯化反应吸热	224 647.37
2	工业副产氯气带入物理热	551 064.51	AlCl ₃	237 749.69
3	焦炭带入物理热	123 754.06	FeCl ₃	37 450.27
4	载气空气带入物理热	169 691.16	SiCl ₄	463 261.23
5	焦炭燃烧放热	592 464.26	Cl ₂	5 389.53
6	工业副产氯气耗碳放热	588 499.87	N ₂	289 759.84
7			CO	402 973.49
8			CO ₂	131 782.54
9			HCl	55 594.54
10			炉渣带走热量	322 815.37
	合计	2 171 424	合计	2 171 424

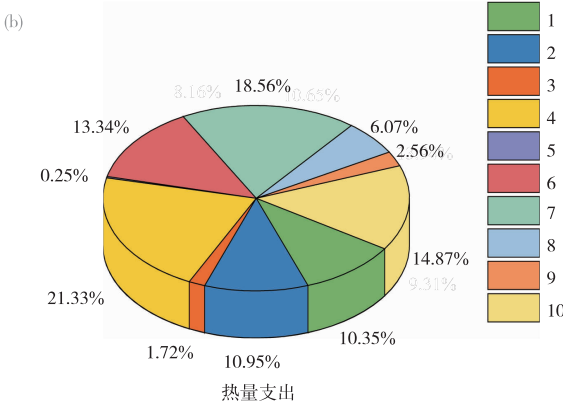
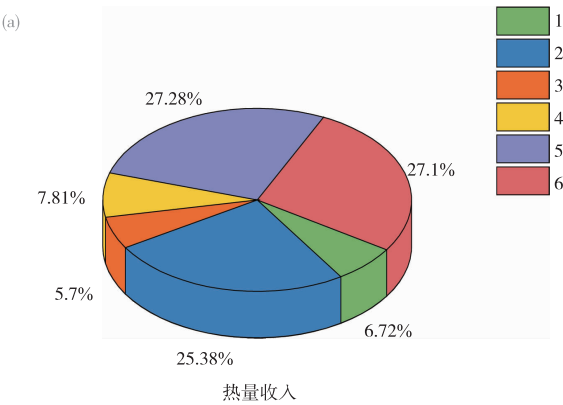


图 6 物料热量收入与热量支出占比

Fig. 6 Proportion of material heat income and heat expenditure

热量支出占比如图 6b 所示，对比表 4 和图 6b 可知，主反应装置热量支出分为氯化反应吸热、炉气带走热量和炉渣带走热量。其中氯化反应吸热量为 224 647.37 kJ/h，占热量支出的 10.35%，炉渣带走热量为 322 815.37 kJ/h，占热量支出的 14.87%，其余热量均被炉气带走，占热量支出的 74.78%，因此炉气成分和产量的波动对粉煤灰制备高耗氯产品主反应装置的连续稳定运行和能耗有

较大影响。如前所述，三种目标氯化产物为炉气主要成分，带走热量占热量支出的 34%，这与粉煤灰中各氧化物的氯化率呈正相关，即氯化率越高、目标氯化产物单位时间产量越高，有利于提高工艺经济性。此外，精馏提纯后炉气中 CO 含量最高，带走热量最多，为 402 973.49 kJ/h，占热量支出的 18.56%，实际生产中通过工艺设备吸收 Cl₂ 后，这部分高热值炉气可以通过烟气炉等余热回收设备

对原料进行预热, 实现循环利用。

4 结论

1) 采用喷吹竖炉碳热氯化工艺结合精馏提纯技术, 以工业副产氯气与大宗固废粉煤灰为主要原料制备高耗氯产品的技术解决方案可行。研究内容和结果可为后续工艺仿真模拟和优化操作参数提供理论基础和数据支撑。

2) 粉煤灰制备高耗氯产品喷吹竖炉工艺每处理 695 kg 的粉煤灰可以生产具有高附加值的目标氯化产物 AlCl_3 、 FeCl_3 及 SiCl_4 的理论产量分别为 498.78、94.86 和 935.55 kg, 同时消耗焦炭 280.47 kg、工业副产氯气 1 593.74 kg、载气空气 182.07 kg、少量的 HCl 及 Cl_2 腐蚀问题可以通过工艺设备选型、耐材合理选择以及管道防腐技术解决。

3) 主反应装置热量收入主要来自焦炭燃烧放热和工业副产氯气经过预热所具有的物理显热。控制工业副产氯气的预热温度可以调节焦炭消耗量, 进而调控生产成本。炉气带走热量占主反应装置热量支出的 74.78%, 与粉煤灰中各氧化物的氯化率呈正相关。精馏提纯后的高热值炉气配合烟气炉等余热回收设备可以实现循环利用。

参考文献

- [1] 国家统计局. 中华人民共和国 2020 年国民经济和社会发展统计公报[R/OL]. 2021, http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202102/t20210227_1814154.html. National Bureau of Statistics. Statistical Communiqué of 2020 National Economic and Social Development of the People's Republic of China[R/OL]. 2021, http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202102/t20210227_1814154.html.
- [2] SAIKIA B K, HOWER J C, ISLAM N, et al. Geochemistry and petrology of coal and coal fly ash from a thermal power plant in India [J/OL]. Fuel, 2021, 291: 120122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120122>.
- [3] LI L S, WU Y S, LIU Y Y, et al. Extraction of alumina from coal fly ash with sulfuric acid leaching method[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011(2): 254-258.
- [4] QIN S J, SUN Y Z, LI Y H, et al. Coal deposits as promising alternative sources for gallium [J]. Earth-Science Reviews, 2015, 150: 95-101.
- [5] WANG S B, WU H W. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents [J]. Journal of hazardous materials, 2006, 136 (3): 482-501.
- [6] 孙红娟, 曾丽, 彭同江. 粉煤灰高值化利用研究现状与进展[J]. 材料导报, 2021, 35(3): 3010-3015. SUN H J, ZENG L, PENG T J. Research status and progress of high-value utilization of coal fly ash[J]. Materials Reports, 2021, 35(3): 3010-3015.
- [7] BORRA C R, BLANPAIN B, PONTIKES Y, et al. Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 2 (4): 365-386.
- [8] GONG B, TIAN C, XIONG Z, et al. Mineral changes and trace element releases during extraction of alumina from high aluminum fly ash in Inner Mongolia, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 166: 96-107.
- [9] HU P P, HOU X J, ZHANG J B, et al. Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 189: 27-34.
- [10] 李勇, 段东平, 刘艳. 粉煤灰碳热氯化的热力学分析[J]. 重庆大学学报, 2015, 38(2): 130-137. LI Y, DUAN D P, LIU Y. Thermodynamics analysis on the carbochlorination of fly ash [J]. Journal of Chongqing University, 2015, 38 (2): 130-137.
- [11] SAHOO P K, KIM K, POWELL M A, et al. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(3): 267-283.
- [12] MACASIL R, REDUBLO A P, SANTOS A, et al. Geopolymerization of coal fly ash, ceramic tile waste and spent bleaching earth for the production of sodium aluminosilicate monolith [C/OL]//MATEC Web of Conferences, 2021, 333 (3): 12001. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202133312001>.
- [13] HUANG Z X, FAN M H, TIAN H J. Rare earth elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(2): 219-226.
- [14] 段东平, 李燕江, 赵纪伟, 等. 一种粉煤灰喷射氯化的装置及方法: CN 113511631 B[P]. 2021-12-10. DUAN D P, LI Y J, ZHAO J W, et al. The invention relates to a device and a method for

- chlorination of fly ash spray; CN 113511631 B[P]. 2021-12-10.
- [15] BURNET G, MURTHA M J, WIJATNO H. Recovery of alumina from fly ash by high-temperature chlorination[R/OL]. Ames Lab., IA (USA), 1977. <https://www.osti.gov/biblio/6944060>.
- [16] MEHROTRA A K, BEHIE L A, BISHNOI P R, et al. High-temperature chlorination of coal ash in a fluidized bed. 1. Recovery of aluminum[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1982, 21(1): 37-44.
- [17] WANG L, ZHANG T A, LV G Z, et al. An alternative technique for the extraction of valuable elements from fly ash: the carbochlorination method[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, 60(1): 52-60.
- [18] WANG L, ZHANG T A, LV G Z, et al. Investigation of the carbochlorination mechanism of mullite from fly ash[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(5): 2835-2845.
- [19] WANG L, ZHANG T A, LV G Z, et al. Titanium extraction from fly ash by carbochlorination[J]. JOM, 2019, 71(12): 4624-4630.
- [20] WANG L, ZHANG T A, LV G Z, et al. Kinetics of magnesium and calcium extraction from fly ash by carbochlorination[J]. JOM, 2019, 71 (8): 2798-2805.
- [21] 徐聪, 袁章福, 肖文明. 用于四氯化钛生产的复合式气力输送反应器的一维模拟—I. 数学模型[J]. 过程工程学报, 2004(6): 481-489.
- XU C, YUAN Z F, XIAO W M. One-dimensional modeling of multiple-unit pneumatic transport reactor for producing titanium tetrachloride—I. mathematical2 model[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004(6): 481-489.
- [22] KANARI N, DIOT F, ALLAIN E, et al. Processing of magnesium bearing materials by dry chlorination-An overview of kinetic aspects[C/OL]// Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2017, 879 (1): 012011. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/879/1/012011>.
- (编辑：王爱平)