

Preliminary Study of Na_2SiO_3 Production from the Ash of Power Plant Firing Agro-Residue

Jingwei Li¹, Xuezhi Gao¹, Zeran Han¹, Jin Zhao², Wenyan Li³, Shiyong Wang³, Ying Zhao¹, Guishi Cheng¹, Zongming Zheng¹, Xiaoying Hu¹, Changqing Dong¹, Xiaoqiang Wang¹

¹National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, Renewable Energy School, North China Electric Power University, Beijing

²State Grid Energy Conservation Services CO., Ltd., Beijing

³School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing

Email: zhaoying_1999@sohu.com, wangxq80@126.com, wangsy211@gmail.com

Received: Dec. 12th, 2018; accepted: Dec. 27th, 2018; published: Jan. 3rd, 2019

Abstract

The industry of biomass power generation has been developed rapidly, contributes a lot to agro-residue treatment, and promotes the works of burning-forbidding in open air and air pollution control. Currently, high-value reutilization of the ash of power plant firing agro-residue is needed urgently. After potassium extraction by water leaching and phosphorus extraction by acid leaching, most of unburnt carbon can also be removed; the ash would be mainly composed of SiO_2 and silicate, and can be reused to produce Na_2SiO_3 through the reaction with NaOH. This study compared the processes of calcination, hydrotherm and atmospheric liquid, and established the optimal process of Na_2SiO_3 production from the ash. The dissolution rate (DR) of SiO_2 in the ash could reached at 74%, and the attained Na_2SiO_3 solution can be used further to produce silica-based materials such as silica aerogel, silica sol, and etc. This study is helpful for the biomass power industry.

Keywords

Power Plant Firing Agro-Residue, Ash, Na_2SiO_3

利用秸秆电厂灰渣制备 Na_2SiO_3 的工艺初探

李景伟¹, 高雪智¹, 韩泽冉¹, 赵锦², 李文艳³, 王世永³, 赵莹¹, 程桂石¹, 郑宗明¹, 胡笑颖¹, 董长青¹, 王孝强¹

文章引用: 李景伟, 高雪智, 韩泽冉, 赵锦, 李文艳, 王世永, 赵莹, 程桂石, 郑宗明, 胡笑颖, 董长青, 王孝强. 利用秸秆电厂灰渣制备 Na_2SiO_3 的工艺初探[J]. 可持续能源, 2019, 9(1): 1-7. DOI: 10.12677/se.2019.91001

¹华北电力大学, 可再生能源学院, 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京

²国网节能服务有限公司, 北京

³华北电力大学, 能源动力与机械工程学院, 北京

Email: zhaoying_1999@sohu.com, wangxq80@126.com, wangsy211@gmail.com

收稿日期: 2018年12月12日; 录用日期: 2018年12月27日; 发布日期: 2019年1月3日

摘要

生物质发电产业已得到迅速发展, 是消纳秸秆最大的行业, 推动了秸秆露天禁烧及大气污染控制工作, 目前迫切需要研发秸秆灰渣的高值化技术。秸秆灰渣经水浸提取钾素、酸浸提取磷素之后, 大部分未燃尽炭也会随钾磷去除, 剩余的成分主要是二氧化硅及硅酸盐, 二氧化硅含量一般在50%以上。本文以氢氧化钠为提取剂提取秸秆灰渣中的 SiO_2 , 对比了焙烧法、水热法、常压液相法, 初步获得秸秆电厂灰渣制备 Na_2SiO_3 溶液的工艺参数, 灰渣原料中的 SiO_2 溶出率达到74%。制备的 Na_2SiO_3 溶液可继续用于硅气凝胶、硅溶胶等硅基材料的生产, 本文具有重要意义。

关键词

秸秆电厂, 灰渣, Na_2SiO_3

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

生物质发电产业已得到迅速发展, 是消纳秸秆最大的行业, 推动了秸秆露天禁烧及大气污染控制工作。某集团公司主要采用炉排炉燃烧生物质燃料进行发电, 100 余万千瓦装机容量的生物质发电业务日产秸秆灰渣约 800 吨, 成为电厂难题, 迫切需要研发秸秆灰渣的高值化技术[1] [2] [3]。炉排炉秸秆电厂灰渣含有约~10%~15%的未燃尽炭、~5%的钾元素(K)和~1%的磷元素(P)。但由于其缺氧及使用不便, 未能很好返田。近年秸秆灰渣的研究开始兴起, 并且多集中在材料应用。大约在 2008 年左右, 印度科学家开始尝试使用甘蔗灰渣制备活性炭(水蒸气活化, 比表面积 500 m^2/g 左右)、陶瓷滤料和颗粒燃料[4]。2012~2015 年, 日本、印度尼西亚、巴西有研究利用甘蔗灰渣制备活性炭(700 $^\circ\text{C}$ 下 KOH 活化, 比表面积 2571 m^2/g) [5]、NaX/NaA 沸石[6]、炭-沸石复合物[7]的报道。2011 年有英国科学家公开了燃烧工况对麦秸无机成分的影响, 并且建议利用麦秸灰渣制备硅酸钾, 再进一步制备有序介孔分子筛 MCM-41 [8], 类似的工作在印度、泰国、土耳其也得到发表[3] [9]。目前有必要开展更多的秸秆灰渣利用研究。

秸秆灰渣经水浸提取钾素、酸浸提取磷素之后, 大部分未燃尽炭也会随钾磷去除[2], 剩余的成分主要是二氧化硅及硅酸盐, 二氧化硅含量一般在 50%以上, 可制备硅酸钠 Na_2SiO_3 溶液(水玻璃) [1]。 Na_2SiO_3 是工业及日化行业的大宗原料, 可用于生产白炭黑、硅胶、硅溶胶、硅气凝胶等硅基材料。本文主要以 NaOH 为提取剂提取秸秆灰渣中的 SiO_2 , 制备硅酸钠溶液, 对比了焙烧法、水热法、常压液相法, 考察了 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比、NaOH 与灰渣的混合方式、温度、时间对灰渣原料中 SiO_2 溶出率的影响, 初步获得秸秆电厂灰渣制备 Na_2SiO_3 的工艺参数。

2. 实验方法

2.1. 灰渣原料

秸秆灰渣取自于某炉排炉秸秆直燃电厂(主要以玉米秸秆为燃料)的旋风分离器, SiO_2 含量为 50.55%。水浸提钾后, 再用盐酸溶液在液固比 L/S 为 3 的条件下除去钙镁铝等杂质、回收磷素, 得到 SiO_2 的含量为 60.73%的酸浸灰。酸浸终点的混合液 pH 为 0.8, 酸浸灰经氨水调节 pH 至中性后, 用水洗净, 过滤, 滤饼干燥后作为制备硅酸钠的灰渣原料。

2.2. 制备流程

2.2.1. 焙烧法

向灰渣原料中加入提取剂固态 NaOH, 混合, 焙烧, 加水溶解得到 Na_2SiO_3 溶液, 此为固相的焙烧法。NaOH 与灰渣的混合方式分为湿式混合(湿混)和干法混合(干混)两种。湿式混合是将灰渣和一定质量的固体 NaOH 在钵中研磨均匀后, 向其中掺入少量水, 直至样品完全润湿成团状, 然后置于马弗炉中焙烧。干式混合也是通过研磨混合, 研磨过程中不掺水, 直接放入马弗炉焙烧。之后加水溶解, 分析溶液中的硅酸根, 计算灰渣中 SiO_2 的溶出率 dissolution rate (DR), 计算公式如(a)式:

$$\text{DR}_{\text{SiO}_2} = \frac{V_1 \times C_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{SiO}_2} \times m_1} \quad (\text{a})$$

V_1 : 溶解过程中加入水的体积(L); C_{SiO_2} : 溶解液中 SiO_2 的浓度(g/L); X_{SiO_2} : 灰渣原料中 SiO_2 的含量(60.73%); m_1 : 灰渣原料质量(g)。

2.2.2. 水热法

将灰渣原料和一定浓度的 NaOH 溶液置于水热反应罐中混合, 在鼓风干燥箱中高温加热一段时间后, 取出冷却至室温。分析溶液中的硅酸根, 计算灰渣中 SiO_2 的溶出率, 计算公式如(b)式。

2.2.3. 水热法

将灰渣原料与 NaOH 溶液在 L/S 为 4 条件下混合, 在 80°C 下加热 3 h, 磁力搅拌转速为 800 r/min, 反应装置配有冷凝回流。待反应完成, 需量取固液混合物的体积, 用以计算溶出率(DR), 计算公式如(b)式。

$$\text{DR}_{\text{SiO}_2} = \frac{V_2 \times C_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{SiO}_2} \times m_2} \quad (\text{b})$$

C_{SiO_2} : 溶解液中 SiO_2 的浓度(g/L); X_{SiO_2} : 原料中 SiO_2 的含量(60.73%); m_2 : 原料样品的质量(g); 对于水热法, V_2 为最初加入 NaOH 溶液的体积; 对于常压液相法, V_2 为反应完成后量取的固液混合物的体积(L)。

2.3. 分析方法

2.3.1. 溶液中的 SiO_2 浓度测定

溶解液中的 Na_2SiO_3 浓度, 依据硅酸根分析, 以 SiO_2 浓度计, 分析步骤详见国标 GB/T1574-2007, 采用硅钼蓝分光光度法测定。在乙醇存在下, 于浓度为 0.1 mol/L 盐酸的介质中, 正硅酸与钼酸生成稳定的硅钼黄, 提高酸度至 2 mol/L 以上, 以抗坏血酸还原硅钼黄为硅钼蓝, 即可用分光光度法测定硅酸根的含量, 以 SiO_2 浓度计。

2.3.2. 灰渣原料的 SiO_2 含量测定

步骤详见国标 GB/T1574-2007。称取灰渣原料 0.4 g，称准至 0.0002 g，置于刚玉坩埚中，滴几滴乙醇润湿。加氢氧化钠 8 g，混合，置于马弗炉中，在 1~1.5 h 内将炉温从室温升高至 680°C ~ 700°C ，并保温 20 min。取出坩埚，用水激冷后，擦净坩埚外壁，放于 250 mL 烧杯中，加入约 150 mL 沸水，立即盖上表面皿，待剧烈反应停止后，移入 1000 mL 容量瓶中。用热水洗净坩埚并将洗液移入容量瓶，加水定容容量瓶，按 2.3.1 的方法测定溶液中的 SiO_2 浓度。之后，即能计算出灰渣原料的 SiO_2 含量。

3. 结果与讨论

3.1. 焙烧法：硅钠摩尔比对溶出率的影响

将灰渣原料与 NaOH 干法混合，设定 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比分别为 0.7、1、2、3、4 和 5，置于马弗炉中在 580°C 下焙烧 1 h，溶解焙烧后的样品获得 Na_2SiO_3 溶液，分析溶液中的 SiO_2 浓度，计算灰渣中 SiO_2 的溶出率，结果如图 1。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比，是灰渣原料的 SiO_2 含量(摩尔)与 NaOH 的 Na_2O 含量(摩尔)之比。随着 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比减小，即 NaOH 用量的增加，溶出率呈线性上升的趋势。理论上摩尔比为 1 时，恰好能使灰渣中的 SiO_2 全都转变为 Na_2SiO_3 ，但实验得到的溶出率仅 71.03%；当摩尔比为 0.7 时，即 NaOH 的用量增加 42.86%时，溶出率仅增大了 3.6%，为 73.60%；过量时，肯定有部分 NaOH 未参与 SiO_2 溶出反应，造成浪费。基于上述考虑，选择 1 为最佳的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比。

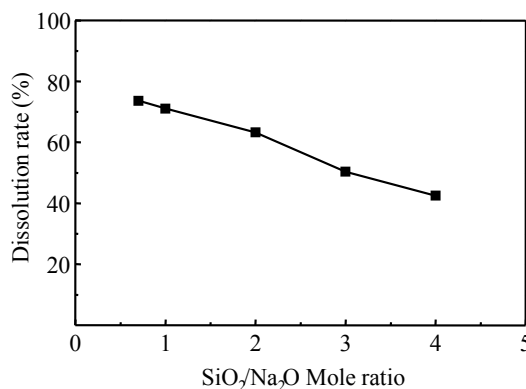


Figure 1. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio on dissolution rate in the calcination process

图 1. 硅钠摩尔比对焙烧法溶出率的影响

3.2. 焙烧法：混合方式与温度对溶出率的影响

将灰渣原料和 NaOH 在硅钠摩尔比为 1 的条件下进行干式(Dry)或湿式(Wet)混合，设置一定温度焙烧 30 或 120 min。焙烧温度下限设为 280°C (低于 NaOH 的熔点 318°C)，上限则为“煤灰成分分析方法标准 GB/T1574-2007”推荐的焙烧温度 680°C 。焙烧样品经水溶获得硅酸钠溶液，分析溶液中的 SiO_2 浓度，计算灰渣中 SiO_2 的溶出率，结果如图 2。

焙烧时间为 30 min 时，湿式混合的溶出率整体上比干式混合低。这可能是因为，在反应时间较短的情况下，湿式混合中掺入的水需要一定的蒸发时间，在这段时间里反应物处于低温状态，反应速度慢，使 SiO_2 溶出率降低。

焙烧时间为 120 min 时，干式和湿式的溶出率相近，并且整体上高于反应时间为 30 min 的情况。考虑到湿式混合过程耗水，并且在反应完成后会结成坚硬的块状物，难以取出，溶解困难，最好选择干式

混合。干式混合条件下, 高温可能会使灰渣中未除尽的某些杂质元素与 SiO_2 生成难溶于水的物相, 导致溶出率下降; 温度从 580°C 变化到 680°C 时, 溶出率从 66.40% 减小至 49.83% , 下降幅度达到 24.95% ; 溶出率在 330°C 时达到最高, 为 72.57% 。湿式混合条件下, 溶出率最大值和最小值分别为 70.63% 和 64.99% 。基于以上分析, 焙烧法的混合方式选择干式混合, 焙烧温度选择 330°C 。

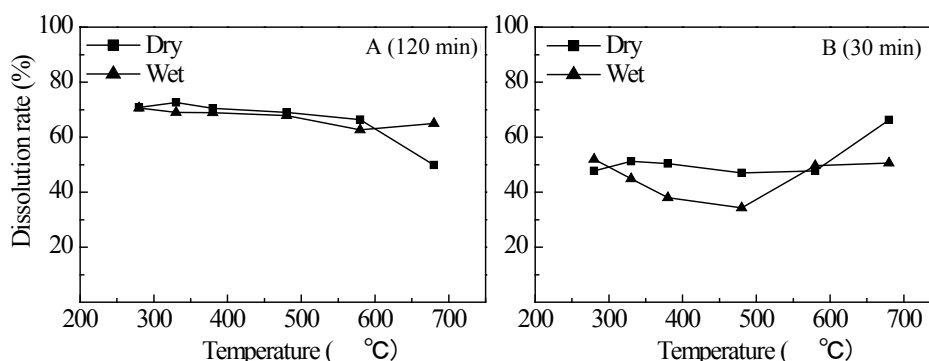


Figure 2. Effects of mixing method and temperature on dissolution rate in the calcination process
图 2. 混合方式和温度对焙烧法溶出率的影响

3.3. 焙烧法: 焙烧时间对溶出率的影响

图 3 是在干式混合、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 1、焙烧温度为 330°C 的条件下, SiO_2 溶出率随焙烧时间的变化。溶出率随时间几乎呈线性增加, 在焙烧时间为 120 min 时达到最大值 72.57% , 在 60 min 和 100 min 时, 溶出率分别为 57.32% 和 66.09% , 前者比后两者分别增大了 15.25% 和 9.80% 。 330°C 已是高于 NaOH 熔点的温度, 而且与文献[10]中 68.01% 的溶出率为相比, 溶出率为 72.57% 已经是可以接受的结果。如果再延长时间, 可能能耗较大, 选择 120 min 为最佳的时间条件。

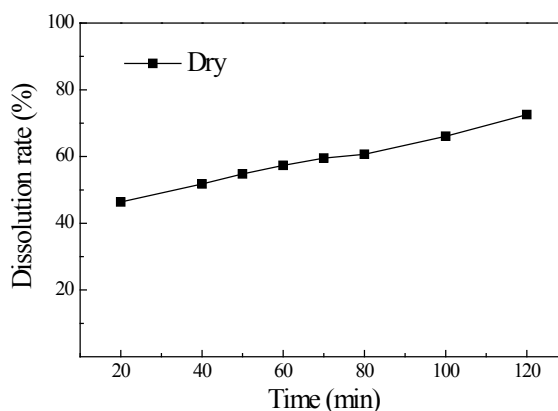


Figure 3. Effect of time on dissolution rate in the calcination process

图 3. 焙烧时间对焙烧法溶出率的影响

3.4. 水热法: 硅钠摩尔比与温度对溶出率的影响

水热反应过程是指在一定的温度和压力下, 在水、水溶液或蒸汽等流体中所进行有关化学反应的总称。将灰渣原料和一定浓度的 NaOH 溶液置于水热反应罐中混合, 在鼓风干燥箱中高温加热一段时间后, 取出冷却至室温。分析溶液中的 SiO_2 浓度, 计算灰渣中 SiO_2 的溶出率。图 4 是在液固比 L/S 等于 4、加

热 150 min、无搅拌的水热反应条件下的实验结果, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比设为 1 或 2、温度为 80°C 、 120°C 或 160°C 。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 1 时, SiO_2 溶出率随温度升高变大, 80°C 时的溶出率只有 10.09% 左右, 160°C 时的溶出率才上升到 37.95%, 依然很低, 但所得到的硅酸钠溶液中 SiO_2 的浓度为 56.93 g/L, 是适于制备高质量白炭黑和气凝胶的浓度。摩尔比为 2 时, 溶出率几乎不变, 保持在 22%~26% 之间, 溶液中 SiO_2 浓度大致在 27~32 g/L 的范围内。水热法的 SiO_2 溶出率普遍都较低, 最大不超过 40%, 可能是由于在反应过程中灰渣原料和 NaOH 溶液没有搅拌, 导致两者接触不充分, 有待进一步研究。

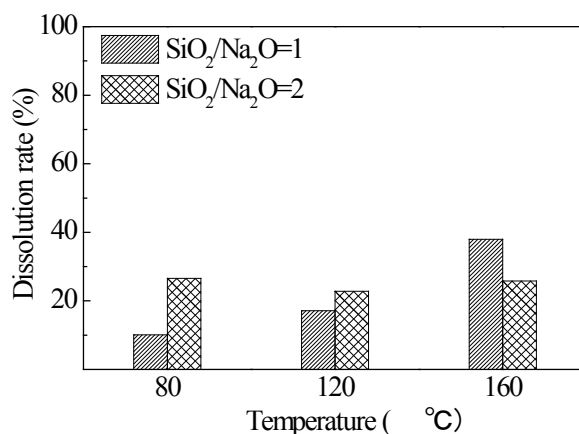


Figure 4. Effects of temperature and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio on dissolution rate in the hydrothermal process

图 4. 温度与硅钠摩尔比对水热法溶出率的影响

3.5. 常压液相法：硅钠摩尔比对溶出率的影响

将灰渣原料与 NaOH 溶液在 L/S 为 4 条件下混合, 在 80°C 下加热 3 h, 磁力搅拌转速为 800 r/min, 反应装置配有冷凝回流。待反应完成, 需量取固液混合物的体积, 用以计算溶出率。实验中设定 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比分别为 0.7、1、2、2.86、3.5、4, 结果如图 5。随着摩尔比增大, 溶出率降低。摩尔比为 0.7 时, NaOH 用量最大, 溶出率也最大, 为 80.33%; 摩尔比为 1 时, 溶出率为 74.08%, 这与摩尔比为 1 时焙烧法相近。

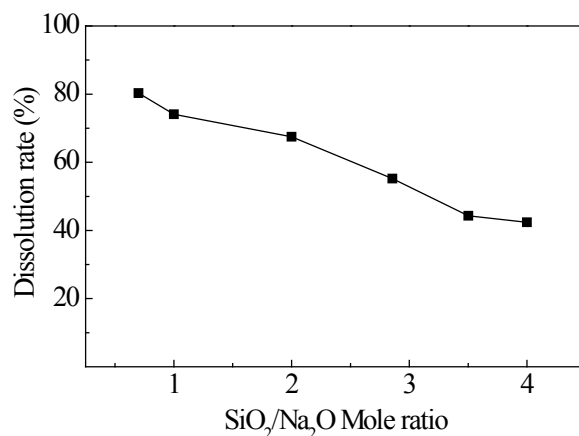


Figure 5. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio on dissolution rate in the atmospheric liquid process

图 5. 硅钠摩尔比对常压液相法溶出率的影响

4. 结论

秸秆电厂灰渣经酸洗处理后获得的灰渣原料, 与 NaOH 反应制备 Na_2SiO_3 溶液, 系统考察了反应方式(焙烧法、水热法、常压液相法)、NaOH 与灰渣的混合方式(干混、湿混)、 SiO_2 和 Na_2O 的摩尔比、反应温度和时间等对灰渣中 SiO_2 溶出率的影响。获得如下结论:

1) 不论哪种反应方式, NaOH 用量增加, SiO_2 溶出率增加。要保证相对较高的溶出率, 推荐 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 1。对于焙烧法, 湿式混合和干式混合的 SiO_2 溶出率相当, 但干法操作简单, 同时反应后产物没有板结成块, 易于粉碎和溶解。

2) 焙烧法的最佳条件是 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 1、 330°C 下焙烧 2 h, SiO_2 溶出率 72.6%; 常压液相法的最佳条件式 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 1、 80°C 下搅拌加热 3 h, 溶出率为 74%。

基金项目

国家自然科学基金(51306054); 国家电网公司科技项目(GNKJ201701, SGJN0000ASJS1700136); 北京自然科学基金(3144036); 中央高校基本科研业务费专项资金(2018MS038, 2016MS54, 2018ZD08); 华北电力大学“双一流”建设项目(XM1805503)。

参考文献

- [1] 王世永. 秸秆电厂灰渣中钾磷元素及 SiO_2 回收的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2015.
- [2] 乔小康. 秸秆灰渣制备活性炭及回收钾磷研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- [3] Wang, S.Y., Xiao, X., Wang, X.Q., Dong, C.Q., Li, W.Y., Lu, Q. and Wang, T.P. (2017) Potassium Recovery from the Fly Ash from a Grate Boiler Firing Agro-Residues: Effects of Unburnt Carbon and Calcination pretreatment. *Journal of Environmental Management*, **92**, 801-807. <https://doi.org/10.1002/jctb.5062>
- [4] Balakrishnan, M. and Batra, V.S. (2011) Valorization of Solid Waste in Sugar Factories with Possible Applications in India: A Review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 2886-2891. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.039>
- [5] Purnomo, C.W., Salim, C. and Hinode, H. (2012) Effect of the Activation Method on the Properties and Adsorption Behavior of Bagasse Fly Ash-Based Activated Carbon. *Fuel Processing Technology*, **102**, 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.037>
- [6] Purnomo, C.W., Salim, C. and Hinode, H. (2012) Synthesis of Pure Na-X and Na-A Zeolite from Bagasse Fly Ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, **162**, 6-13. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.007>
- [7] Purnomo, C.W. (2013) Utilization of Bagasse Fly Ash for Carbon-Zeolite Composite Preparation. *Journal of Porous Materials*, **20**, 1305-1313. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9715-1>
- [8] Dodson, J.R., Cooper, E.C., Hunt, A.J., Matharu, A., Cole, J., Minihan, A., Clark, J.H. and Macquarrie, D.J. (2013) Alkali Silicates and Structured Mesoporous Silicas from Biomass Power Station Wastes: The Emergence of Bio-MCMs. *Green Chemistry*, **15**, 1203-1210. <https://doi.org/10.1039/c3gc40324f>
- [9] Terzioğlu, P., Yücel, S. and Öztürk, M. (2016). Synthesis of Zeolite NaA from a New Biosilica Source. *Waste & Biomass Valorization*, **7**, 1271-1277. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9518-0>
- [10] 薛英喜. 玉米秸秆灰制备白炭黑实验研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-9219，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：se@hanspub.org