

含铀煤燃烧过程中煤灰烧结现象的研究

I. 含铀煤灰的烧结及其对铀的包裹

张仁里 谢访友 张能成 马民理 叶维明

(北京铀矿地质研究所)

本文用中国不同地区的三种含铀煤矿样,在400—1100°C范围内进行燃烧试验。测定了煤灰的松装密度和煤灰中铀浸出率。结果表明,煤样在不同温度下燃烧后,煤灰发生了烧结,烧结时发生了煤灰对铀的包裹作用。燃烧温度越高,煤灰烧结越剧烈,对铀的包裹几率也越大,铀的浸出率降低也越厉害。烧结过程符合烧结作用理论的关系式,并得到了三种含铀煤样的烧结-包裹关系式。

关键词 含铀煤, 铀浸出, 煤灰, 烧结现象, 产物包裹。

一、前言

含铀煤是蕴藏着铀和煤两种能源物质的一类资源,为了开发利用这种资源,通常是将煤燃烧,利用其热能,然后再从煤灰中提取铀。但当燃烧温度较高时,却会降低煤灰中铀的浸出率,而使得两类能源物质充分利用产生矛盾。故在含铀煤的研究中,都十分重视探讨煤的燃烧温度升高而致灰中铀浸出率降低的原因。在早期的研究工作^[1]中,用煤中常见的无机矿物和铀化合物进行的配料试验表明,高温下无机矿物烧结后,会发生对铀的包裹作用,并使被包裹的铀难以浸出。为了证明实际含铀煤灰也发生这种烧结-包裹现象,本工作采用了中国不同地区的三种铀-煤矿样,进行了燃烧及浸出试验。结果表明,由各种氧化物和硅铝酸盐组成的煤灰,烧结过程中发生的物质迁移是扩散作用、流动作用和物理化学作用的综合结果,并满足综合烧结作用理论的关系式^[2]:

$$\ln \left(-\ln \frac{d_m - d}{d_m - d_0} \right) \propto \frac{1}{T}$$

同样,在煤灰烧结过程中,煤灰中的铀也发生了迁移或位移,从而导致了煤灰对铀的包裹作用。烧结程度越剧烈,包裹铀的几率也越大。根据煤灰中铀浸出率 η 与表示煤灰烧结程度的松装密度 d 的试验结果,得出了烧结程度对铀浸出率影响的经验式,即表示烧结-包裹作用的关系式为 $\eta = \frac{d}{ad-b} \times 10^2\%$ 。

二、试验部分

1. 原料及试剂

三种铀-煤矿样分别取自第三纪某铀-煤矿床(代号A)侏罗系某铀-煤矿床(代号B)和

1986年7月14日收到。

第三系某轴-煤矿床(代号C)。矿样的热工分析列于表1, 煤灰中主要化学成份列于表2。

表1 热工分析*

样品号	干基灰分, %	可燃基挥发份, %	可燃基热值, kJ/kg	着火点, °C	煤灰变形温度, °C		
					开始	软化	融化
A	18.8	41.0	25455.7	273	1070	1120	1140
B	17.7	34.1	19724.0	267	1090	1280	1360
C	67.3	40.1	8331.7	276	1080	1250	1320

* 热工分析由内蒙古自治区地质勘探研究所完成。

表2 煤灰中主要化学组成分析

样品号	U, %	SiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	CaO, %	MgO, %
煤灰 A	0.18	62.7	17.8	27.0	微量	0.13
煤灰 B	0.62	53.4	18.7	22.3	7.91	0.48
煤灰 C	0.25	59.0	15.5	31.2	1.90	2.60

试验所用硫酸、二氧化锰等均为化学纯试剂。

2. 燃烧试验

燃烧试验在自动控制温度的马弗炉内进行。将装在瓷蒸发皿内的试料(厚约1cm)在指定炉温下放入炉内, 然后每隔5~15min搅拌一次, 直至可燃物完全烧尽, 无火星为止。煤灰取出后在室温下冷却。由于样品的燃烧特性不同, 故燃尽所需时间也不一样, 样品A为2.5h, 样品B为2.5~3h, 样品C约为1h。煤灰松装密度测定方法同文献[1]。

3. 浸出试验

浸出试验方法同文献[1], 各样品的浸出条件列于表3。

表3 浸出试验条件

样品号	硫酸用量, 公斤/吨灰	二氧化锰用量, 公斤/吨灰	温度, °C	时间, h	液固比
煤灰 A	500	20	90	1	10:1
煤灰 B	400	10	60	2	3:1
煤灰 C	100	30	55	2	2.5:1

三、结果及讨论

1. 样品A

样品A在不同温度下燃烧后, 煤灰中轴浸出率 η 与煤灰的松装密度 d 的试验结果列于表4。

表4还列出了使经验式直线化的数项 Y 值。

表4 样品A在不同温度下燃烧后的松装密度及铀浸出率

燃烧温度, K	松装密度 d , g/cm ³	铀浸出率 η , %	$Y=d/\eta$
873	0.28	61.7	0.45
973	0.32	38.7	0.83
1073	0.38	33.9	1.12
1173	0.48	25.1	1.92
1273	0.71	12.9	5.54
1373	0.91	4.1	22.80

按照文献[2]综合烧结作用理论, 温度与烧结程度的关系式为:

$$\ln \left(-\ln \frac{d_m - d}{d_m - d_0} \right) \propto \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中 d_0 , d 分别为烧结前和烧结后样品的密度, d_m 为致密样品的密度 (g/cm³), T 为绝对温度 (K)。

本研究工作对象是燃烧后的产物—煤灰。由于燃烧过程是放热反应, 因此煤灰都是在一定温度下烧结后得到的物料, 故运用方程式 (1)时, 分别以试验最低温度和最高温度时密度为 d_0 和 d_m , 以试验温度时的密度为 d , 并按照方程式 (1)进行计算, 结果示于图1。从图1可知, 不同温度燃烧后的煤灰, 其烧结过程符合由扩散过程、流动过程和物理化学反应过程综合作用的烧结理论。物料的 $\frac{d_m - d}{d_m - d_0}$ 变化的双对数与绝对温度的倒数呈线性关系。

从表4可知, 燃烧温度升高, 煤灰的松装密度增高。这表明烧结程度增大, 包裹铀的几率增多, 故铀浸出率也随之下降, 如图2所示。

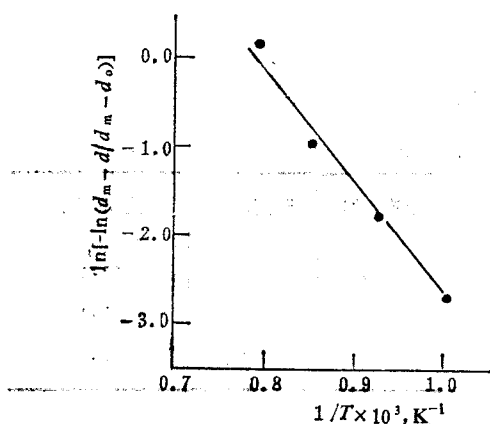


图1 样品A在不同温度燃烧后煤灰的烧结特性

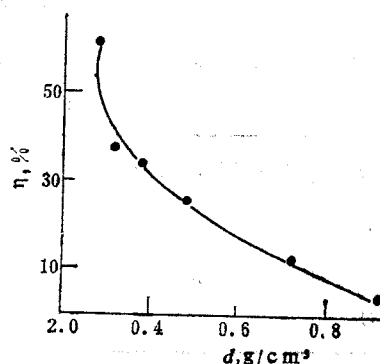


图2 煤灰A松装密度 d 对铀浸出率 η 的影响

图2的曲线可用经验公式 $\eta = \frac{d}{ad-b} \times 10^2 \%$ 来表示。为了查核经验公式能否表征 d 与 η 之间的关系, 先使经验公式直线化^[3]。令 $Y=d/\eta$ (见表4), 则 $Y=ad-b$, 将表4中 d 与 Y

值作图3得一直线2, 可见该经验式能表示样品A燃烧后煤灰的 d 与 η 关系。但高于 900°C 时, Y 值不在直线上。求出常数项 $a=7.160, b=1.530$, 即得铀浸出率 η 与煤灰松装密度 d 的关系式为:

$$\eta = \frac{d}{7.160d - 1.530} \times 10^2 \% \quad (2)$$

其直线方程式为

$$Y = 7.160d - 1.530 \quad (3)$$

根据方程式(2)和(3)作图可分别得到如图3所示的曲线1和直线2。

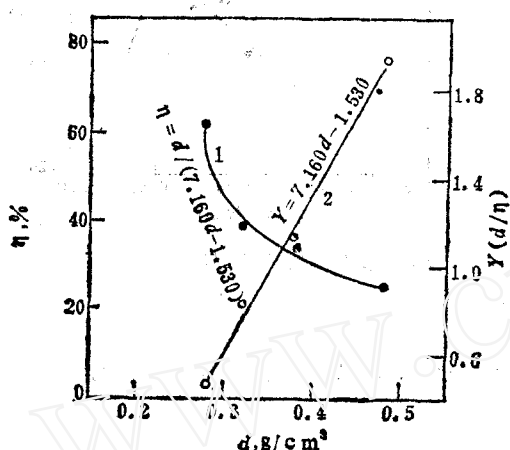


图3 样品A在低于 1000°C 燃烧后, 灰中铀浸出率 η 与灰的松装密度 d 的关系

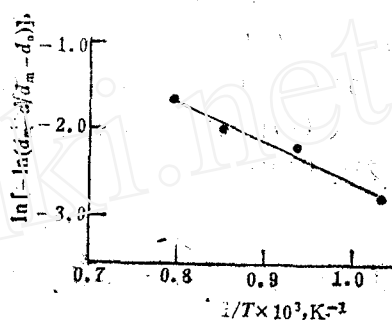


图4 样品B在不同温度燃烧后煤灰的烧结特性

按方程式(2)计算出的铀浸出率与试验结果的误差小于10%。

2. 样品B

样品B在不同温度燃烧后, 煤灰中铀浸出率 η 与该灰的松装密度 d 的试验结果列于表5, 表5还列出了计算值 $Y(d/\eta)$ 。

表5 煤灰B的松装密度及铀的浸出率

燃烧温度, K	松装密度 d , g/cm^3	铀浸出率 η , %	Y 值(d/η)
873	0.26	97.8	0.27
973	0.30	95.7	0.31
1073	0.33	94.1	0.35
1173	0.34	92.3	0.37
1273	0.37	85.1	0.43
1373	0.89	34.0	

图4列出了 $\ln(-\ln \frac{d_m - d}{d_m - d_0})$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系亦为一直线, 这表明样品B在不同温度燃烧后,

煤灰颗粒之间同样发生了烧结，烧结过程符合综合烧结作用理论。

根据表5的数据作图5，其中曲线1表示随着松装密度增大，铀浸出率下降。若将该曲线按样品A的数据处理方法，即求出Y值，使之直线化，也同样发现当燃烧温度高于1000°C时的Y值不在直线上，只是低于1000°C时，Y值各点才呈直线，如图5曲线2所示。

根据图5曲线2，可求出样品B经验式中 $a=1.567$ ， $b=0.163$ ，即表示松装密度 d 对铀浸出率 η 影响的经验式，对样品B为（图5曲线1）：

$$\eta = \frac{d}{1.567d - 0.163} \times 10^2 \% \quad (4)$$

其直线方程式为（图5曲线2）：

$$Y = 1.567d - 0.163 \quad (5)$$

按方程式（4）计算出的铀浸出率与试验结果的误差小于10%。

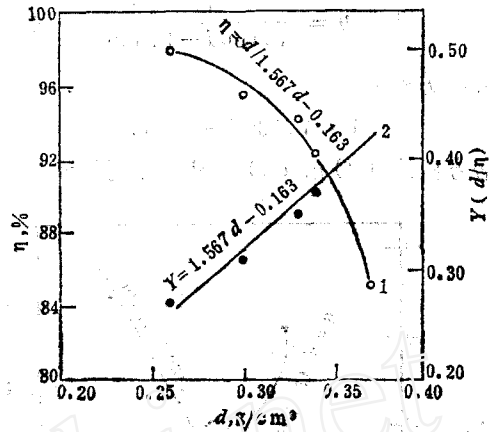


图5 煤灰B松装密度对铀浸出率的影响

3. 样品C

样品C于不同温度燃烧后，煤灰的松装密度 d 和铀浸出率 η 的试验结果及Y值列于表6。

图6示出了 $\ln(-\ln \frac{d_a - d}{d_a - d_c})$ 与 $\frac{1}{T}$ 的直线关系。

表6 样品C在不同温度燃烧后的 d ， η 和Y值

燃烧温度, K	松装密度 d , g/cm ³	铀浸出率 η , %	Y值 (d/η)
673	0.53	87.1	0.605
773	0.54	77.8	0.689
873	0.56	63.0	0.886
973	0.60	50.3	1.187
1073	0.65	40.2	1.614
1173	0.70	35.5	1.976

图6表明，煤样C经不同温度燃烧后，煤灰发生了烧结，烧结过程符合综合烧结作用理论关系式。

图7列出了煤灰C的松装密度 d 对铀浸出率 η 的影响（曲线1），和直线化后的Y值与 d 的关系（曲线2）。对于煤灰C而言， $a=8.186$ ， $b=3.699$ ，即煤灰C的松装密度对铀浸出率的影响关系式为：

$$\eta = \frac{d}{8.186d - 3.699} \times 10^2 \% \quad (6)$$

其直线方程式为：

$$Y = 8.186d - 3.699 \quad (7)$$

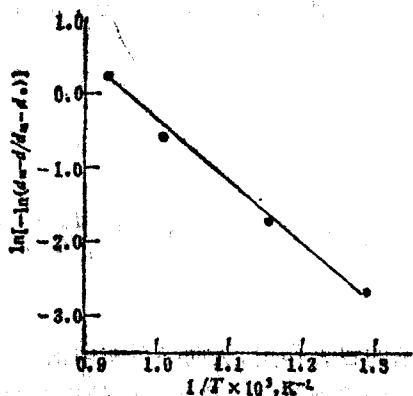


图6 样品C在不同温度燃烧后煤灰的烧结特性

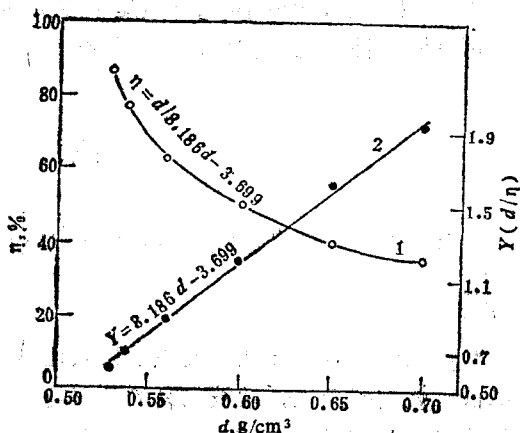


图7 煤灰C的松装密度d对轴浸出率η的影响

按方程式6计算出的轴浸出率与试验结果的误差小于3.5%。

4. 松装密度对轴浸出率的变化率 (dη/dd) 的影响

从方程式 (2)、(4)、(6) 可知, 三种煤样燃烧后, 煤灰中轴浸出率η与松装密度d的关系, 可用下面通式表示:

$$\eta = \frac{d}{ad-b} \times 10^2 \% \quad (8)$$

将式 (8) 微分得

$$d\eta = d \left(\frac{d}{ad-b} \right)$$

微分化简后得

$$\frac{d\eta}{dd} = \frac{-b}{(ad-b)^2} \quad (9)$$

将方程式 (2)、(4)、(6) 中的常数项a、b值, 及不同温度燃烧后煤灰的松装密度d代入式 (9), 计算出松装密度d对轴浸出率η的变化率 (dη/dd) 的影响列于表7。

表7 三种煤灰的d值对dη/dd的影响

煤 样 A a=7.160 b=1.530		煤 样 B a=1.567 b=0.163		煤 样 C a=8.186 b=3.699	
d	dη/dd	d	dη/dd	d	dη/dd
0.28	-6.8	0.26	-16.8	0.527	-9.8
0.32	-2.6	0.30	-1.7	0.536	-7.8
0.38	-1.1	0.33	-1.3	0.558	-4.9
0.48	-0.4	0.34	-1.2	0.597	-2.6
		0.37	-0.9	0.649	-1.4
				0.701	-0.9

表7结果表明, d 值小时, 铀浸出率下降率大, 随着 d 值增大, 铀浸出率的下降率逐渐减小, 因此可推测对铀的包裹作用, 在开始烧结时最为明显。

四、结 论

1. 所研究的三种煤灰烧结后, 都符合综合烧结作用理论的关系式, 即 $\ln(-\ln \frac{d_m - d}{d_m - d_0})$ 与 $\frac{1}{T}$ 成直线关系。

2. 煤灰烧结时, 煤灰中发生了物质迁移并产生了对铀的包裹作用, 从而导致灰中铀浸出率降低。烧结越严重, 铀被包裹的几率越大, 铀浸出率下降就越厉害。这表示烧结程度的煤灰松装密度 d , 对铀浸出率的影响, 可用烧结-包裹作用关系式表示, 即

$$\eta = \frac{d}{ad-b} \times 10^2\%$$

三种煤灰的烧结-包裹作用关系式为:

$$\text{煤灰A (600—900}^\circ\text{C)} \quad \eta = \frac{d}{7.160d - 1.4530} \times 10^2\%$$

$$\text{煤灰B (600—1000}^\circ\text{C)} \quad \eta = \frac{d}{1.567d - 0.103} \times 10^2\%$$

$$\text{煤灰C (400—900}^\circ\text{C)} \quad \eta = \frac{d}{8.186d - 3.699} \times 10^2\%$$

3. 三种煤灰烧结后, 随着烧结加剧, 松装密度增加, 铀浸出率的下降率呈逐渐减小的趋势。 d 值小时, 下降率最大, 因此可以推测, 煤灰烧结过程中, 烧结开始时便发生了对铀的包裹作用。

本文承蒙汪德熙教授审阅, 刘占春工程师提出宝贵意见。北京铀矿选冶研究所第四研究室分析组承担了样品分析, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 张仁里等, 核科学与工程, 5, 3, 246 (1985)。
- [2] 黄培云主编, 粉末冶金原理, 冶金工业出版社, 1982年, 282页。
- [3] И.М.巴士涅尔、М.Е.波津著, 化工数学, 高等教育出版社, 1957年, 471页。

STUDY ON SINTERING PHENOMENA OF COAL ASH DURING BURNING URANIFEROUS COAL

I. SINTERING ACTION OF COAL ASH AND RESULTANT LOCK-UP OF URANIUM

ZHANG RENLI XIE FANGYOU ZHANG NENGCHENG

MA MINLI YE WEIMING

(The Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing)

ABSTRACT

In the range of 400—1100°C the combustion tests are carried out with three kinds of uraniferous coal samples taken from different regions in China. The apparent densities and uranium extractions of ash products are determined. It has been proved that the ash products are sintered during burning, and the sintering process is in accordance with the formula of the Complex Sintering Action:

$$\ln(-\ln \frac{d_m - d}{d_m - d_0}) \propto 1/T$$

During the sintering of ash the uranium is lock-up therein. As combustion temperature is increased, the sintering degree of ash is increased and more uranium is locked up, so that uranium extraction from ash obtained at higher ashing temperature is decreased. It has been found that the experimental formula between apparent density d which represents the sintering degree and uranium extraction η is as follows.

$$\eta = \frac{d}{ad - b} \cdot 10^2 \%$$

For sample A,

$$\eta = \frac{d}{7.160d - 1.530} \cdot 10^2 \%$$

For sample B,

$$\eta = \frac{d}{1.567d - 0.163} \cdot 10^2 \%$$

For sample C,

$$\eta = \frac{d}{8.186d - 3.699} \cdot 10^2 \%$$

Key words Uraniferous coal, Uranium extraction, Coal ash, Sintering Action, Resultant lock-up.