

锅炉类型与粉煤灰的物相特征

刘 芳¹, 顾国维¹, 韩作振²

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;
2. 山东科技大学 地球科学信息与工程学院, 山东 泰安 271019)

摘要: 介绍了沸腾炉与煤粉炉的类型以及煤粒的燃烧方式, 探讨了燃料中的矿物质在锅炉中的相转变过程, 并利用 X 射线衍射仪分析了燃煤电厂和矽石、煤泥电厂所用燃料及所排粉煤灰的物相特征。经分析发现, 燃煤电厂产生的粉煤灰中物相组分以非晶质的玻璃体为主, 另外含有石英、莫来石及少量长石等; 而煤泥电厂与矽石电厂产生的粉煤灰中虽也含有玻璃体, 但数量相对较少, 矿物质是以石英为主, 此外还含有长石、赤铁矿及少量莫来石。

关键词: 锅炉; 粉煤灰; 物相组分; 转变

中图分类号: X 773

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 374X(2003)08 - 0990 - 05

Type of Boilers and Characteristic of Crystalline Phases of Fly Ash

LIU Fang¹, GU Guowei¹, HAN Zuozhen²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Geosciences Information and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Tai'an 271019, China)

Abstract: Two types of boilers and the way of coal's burning are introduced, the transformation of minerals in two types of boilers is illustrated, and the characteristic of crystalline phases of the coal and fly ash is studied. The analysis results show that the kinds of crystalline phases of fly ash from coal-fired power plant are mainly non-crystalloid vitreous body, also including aquartz, mullite and few feldspar; the kinds of crystalline phases of fly ash from gangue power plants include rather few vitreous bodies, and also including aquartz, feldspar hematite and very few mullites.

Key words: boiler; fly ash; crystalline phase; transformation

燃煤副产物——粉煤灰给电厂的正常运行和生态环境带来了巨大的压力, 如何处置电厂排放的大量粉煤灰关系到可持续发展战略的贯彻实施。另外, 煤矿自建的矽石电厂排放的粉煤灰量大、利用率低, 而且目前对该类粉煤灰研究的程度还比较低, 所以加强粉煤灰特性的研究具有重要的指导意义。

本文从锅炉类型及煤的燃烧方式着手, 利用现代分析技术对燃料及粉煤灰的物相组成进行了详细的分析研究。分析测试的灰样先后采自兖州矿区的煤泥电厂、新汶矿区的矽石电厂以及邹县、石横两个燃煤电厂。燃煤电厂采用静电除尘装置, 干法排灰, 所采样品为干灰样; 煤泥电厂和矽石电厂采用湿法排灰, 所采样品为湿灰样, 在电厂的贮灰场采样时均采用多点采样法。干灰采回后即放入干燥室内密封保存, 湿灰在进行测试之前进行了烘干处理。

收稿日期: 2002 - 09 - 10

作者简介: 刘 芳(1976 -), 女, 山东济宁人, 博士生。E-mail: 1976liufang@sohu.com

1 锅炉类型及煤的燃烧

粉煤灰的物相特性不仅与煤种、煤源有关,而且亦取决于锅炉的类型.本文所研究的燃煤电厂(邹县电厂、石横电厂)均采用煤粉炉.煤粉炉是煤悬浮燃烧的锅炉.煤经磨煤机磨成粉状之后,随空气一起喷入炉膛内进行燃烧.在煤粉炉中,燃料与空气的接触面大,燃烧猛烈,燃烧程度通常较高.煤粉炉对燃料的粒度有一定的要求,原煤经磨煤机磨碎后,其粒径一般要在 1 mm 以下.锅炉的温度很高,一般在 1 400 以上,这个温度都达到或超过了煤中大部分矿物的熔点^[1].

经调查,兖州矿区和新安矿区的煤泥电厂、矸石电厂均采用沸腾炉(流化床锅炉).沸腾炉对燃料的适应性很强,可以燃用煤矸石、煤泥等劣质燃料.煤矸石是煤炭开采产生的煤层夹矸和顶底板含碳较高的岩石,煤泥是煤炭洗选产生的含有大量有机碳的洗矸.在燃烧时,燃料由燃烧室下部(或上部)给入,一次风从布风板下部送入,二次风由燃烧室中部送入,燃烧室内的运行风速为 5 ~ 10 m · s⁻¹,并在炉内悬浮段形成强烈的扰动,燃料呈沸腾状,在炉膛内的停留时间较长.锅炉要求燃料粒度一般小于 10 mm,矸石经过破碎筛分即可燃烧.沸腾炉与煤粉炉相比,工作温度比较低,通常在 800 ~ 900 ^[1].

煤的燃烧实质上是煤的氧化反应,包括煤粒的加热、着火,煤的挥发分的析出、挥发分的燃烧,焦炭的燃烧和矿物质转化等反应过程.燃烧时的煤粒是由水分、原煤、焦炭(即炭)和灰分(矿物质)4 部分组成的.

当原煤在氧化的环境中加热时,煤的燃烧就开始了.煤粒可能变软(变得具有可塑性),内部结构也在发生转变.当温度上升时,煤中的水分最先释放出来,温度继续升高,气体和焦油物质开始释放,这一热解过程可以使煤的总质量下降到 70 % ~ 80 %,经历的时间主要由煤粒的大小、煤种和温度等条件决定.这时,挥发分可以在炉膛内燃烧起来,脱失了挥发分的部分是焦炭(或称固定碳)和矿物质.在足够高的温度下,残余的焦炭可以直接与氧发生反应.该氧化反应是一个非均相反应,比挥发分的析出过程要慢很多,其反应速率与煤种、温度、压力、焦炭颗粒的特性(大小、比表面积)及氧化剂的含量等因素有关^[2].

2 矿物质的转变及粉煤灰的物相特征

煤在锅炉内燃烧后,可燃的有机组分燃烧并转化成热能,而煤中的矿物质在锅炉内发生成分和结构的转变,最后形成粉煤灰.

2.1 燃料中的矿物质

邹县电厂所用燃料主要为兖州矿区 3 煤的原煤,利用 X 射线衍射仪对原煤进行 X 衍射分析可知,其矿物组成是以高岭石为主,其次为石英,另外还含有少量长石和伊利石.石横电厂所用燃料主要为肥城矿区 5 煤和 7 煤的原煤,X 衍射分析表明,肥城国庄矿 5 煤夹矸的矿物组成是以高岭石为主,其次为石英及少量长石.新安矿区矸石电厂所用燃料主要为 1,7,11 煤的夹矸,对新安矿区矸石山的 X 衍射分析表明,矸石山的矿物组成主要以高岭石、石英为主,其次是石膏、长石、黄铁矿,另外还含有少量伊利石.总体来看,上述电厂所用燃料的矿物组成大体相似,都是以高岭石为主,另外还含有石英、长石等,不同之处仅在于矿物含量的差异.

2.2 矿物在煤粉炉中的相转变

由于石英、高岭石、伊利石、莫来石、长石、黄铁矿等本身的性质不同,故这些矿物的相转变温度和熔点都不同,表 1 列出了这几种矿物的相转变温度和熔点^[2].表中虽然列出了各种矿物的熔点,但在锅炉中多种矿物共同存在,还会发生固相反应,因而会不同程度地影响矿物的熔点,使其发生变化.在温度缓慢上升的情况下,煤中这些矿物的相转变、熔化作用都是分别进行的.但是,如果温度上升的速度非常快,矿物质的相转变及其熔化作用就会同时或近于同时发生.

在煤粉炉中,煤中的大部分矿物质在非常短的时间内达到了熔点以上的温度,变成了熔体,即熔融状态

表 1 部分矿物质的相转变温度和熔点

Tab. 1 Crystalline transformation temperature and melting point of some minerals

矿物	相转变温度	熔点
石英	(573, 1 470)	1 610
高岭石	450 ~ 600, 950 ~ 1 000, 1 000 ~ 1 050	
伊利石	850, 900, 900 ~ 1 000, 1 100 ~ 1 400	
莫来石		1 920
黄铁矿	600 ~ 700, 700 ~ 800, 800 ~ 900	1 171
长石	950 ~ 1 100	

的液体颗粒,由于表面张力的作用,熔融的颗粒呈圆珠状.这些液体小珠在烟气流的吹动下,处于分散状态,有的甚至变得更小.这些呈熔融状态的小圆珠体,大部分被烟气流送到炉膛外的烟道中,随着温度的迅速下降,熔融的液态珠体快速冷却,形成不同形状的玻璃体,构成了粉煤灰的主体;少量沉降到炉膛底部,并有一定程度的聚集,形成底灰.煤中的少量矿物,或是由于在炉中的停留时间过短,或没有进入锅炉的火焰中心,故没有发生相变,也没能转变成玻璃体,仍然保留原来的矿物学结构特征,有时只是外部形态发生了一定的变化,分散在粉煤灰和底灰中.此外,粉煤灰中的少量有机质(炭),也没有来得及燃烧,而随烟气流排出,被静电除尘器收集,主要集中在飞灰中.

为了详细研究邹县电厂干灰和石横电厂干灰的物相组成特征,笔者采用D/MAX-RA型X射线衍射仪对两个灰样进行了分析,实验条件为:CuK 辐射,石墨滤波,电压为40 kV,电流为60 mA,邹县电厂干灰的X衍射图谱如图1所示.由图1看出,衍射曲线在衍射角度(2θ)为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 都有较明显的丘状峰,这说明粉煤灰中有非晶质的玻璃体存在.另外,经分析得知,两个燃煤电厂粉煤灰的矿物相态并不复杂,邹县干灰中

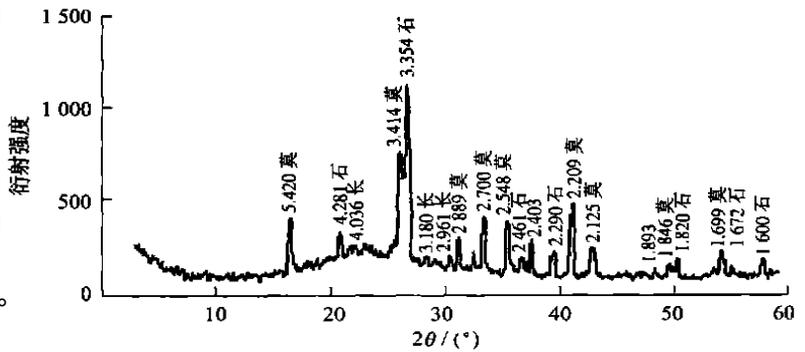


图1 邹县电厂干灰X衍射曲线

Fig. 1 X diffractive curve of dry fly ash from Zouxi power plant

主要含有石英和莫来石及少量长石,石横干灰中主要含有石英和莫来石,另外还有少量的长石和赤铁矿.石英是组成地壳的最主要的矿物种类之一,在大多数沉积岩中占有绝对优势.X衍射分析表明,石英衍射峰的数量多且强度大,这说明粉煤灰中石英的数量很多.粉煤灰中的石英大都是继承性矿物,这是因为石英是一种非常稳定的矿物,当温度升高时仅仅表现为结构的转变.莫来石是粉煤灰形成过程中产生的铝硅酸盐矿物($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).由文献[3]的 $Al_2O_3 - SiO_2$ 的系统相图看出,在 $1200 \sim 1600$ 之间就生成了莫来石,在一般情况下,当温度低于 1000 时很少有莫来石产生.由于燃料在锅炉中停留时间十分短暂,之后粉煤灰迅速冷却,所以莫来石实际含量很低且通常不单独存在,而是以很微小的晶体粘附在玻璃微珠的表面,或产在玻璃微珠的体内,形成网状骨架^[4].

2.3 矿物在沸腾炉中的相转变

沸腾炉的燃烧特性与煤粉炉不同,矿物质在锅炉中转化过程也明显不同.矽石在加热过程中随着温度升高,矿物相发生明显变化,大部分原有矿物相陆续分解消失,随之形成新矿物相.燃料中主要矿物的转变过程是:高岭石在 600 脱失结构水,转变成非晶质的变高岭石,温度继续升高至 925 开始重结晶形成尖晶石,达到 1000 开始形成莫来石.原煤及其夹矽中主要矿物质的化学反应式如下^[5]:

- (1) $450 \sim 600$, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}]O_4 + H_2O$;
(高岭石) (变高岭石)
- (2) $950 \sim 1000$, $Al_4[Si_4O_{10}]O_4 \longrightarrow Al_2[Si_4O_4]O + SiO_4$;
(变高岭石) (假莫来石)
- (3) 850 , $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\} \longrightarrow K\{Al_2[AlSi_3O_{10}]O\} + H_2O$;
(伊利石) (变伊利石)
- (4) 900 , $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}]O\} \longrightarrow K_2O + SiAl_4O_8 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$;
(变伊利石) (硅尖晶石)
- (5) $850 \sim 1100$, $K_2O + SiAl_4O_8 \cdot 2SiO_2 + CaO \longrightarrow Ca[Al_2Si_2O_8] + Al_2[Si_4O_4]O$.
(硅尖晶石) (钙长石) (假莫来石)

为了研究矽石电厂粉煤灰的物相组成特征,笔者又对兖州矿区煤泥电厂的粉煤灰样和新汶矿区的粉煤灰样进行了X衍射分析,实验条件如前.图2~5分别为兴隆庄煤泥电厂1#1级湿灰、鲍店煤泥电厂湿灰、华丰矽石电厂湿灰和汶河矽石电厂湿灰的X衍射图谱.由图谱分析得知,煤泥电厂、矽石电厂的粉煤

灰中同样也含有非晶质的玻璃体,在 X 衍射图谱上表现为隆起的丘状峰.此外,兴隆庄电厂 1# 1 级湿灰中含有石英、长石以及少量的莫来石,鲍店湿灰中含有石英、长石及少量赤铁矿,华丰湿灰中含有石英、长石和赤铁矿,汶河湿灰中也含有石英、长石及少量赤铁矿.与前面分析的矽石中的矿物组分对比,粉煤灰中的矿物组分缺少了高岭石、石膏、黄铁矿和伊利石.在所研究的灰样中,兴隆庄电厂 1# 1 级湿灰中出现了少量的莫来石.虽然莫来石的形成温度在 1 000 以上,并不能排除在某一时刻流化床锅炉内的某一温度场的温度超过 1 000 ,所以也会有极少量莫来石产生(见图 2).

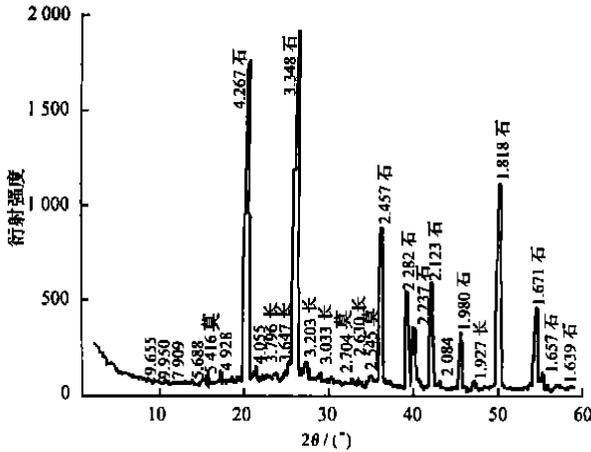


图 2 兴隆庄 1# 1 级湿灰 X 衍射曲线

Fig. 2 X diffractive curve of 1# the first stage wet ash from Xinglongzhuang coal mud power plant

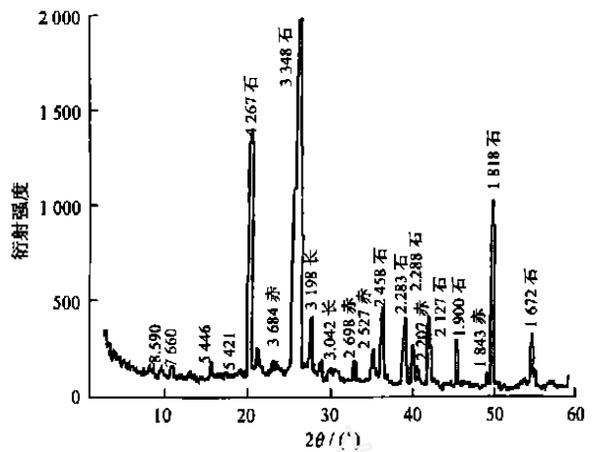


图 3 鲍店湿灰 X 衍射曲线

Fig. 3 X diffractive curve of wet ash from Baodian gangue power plant

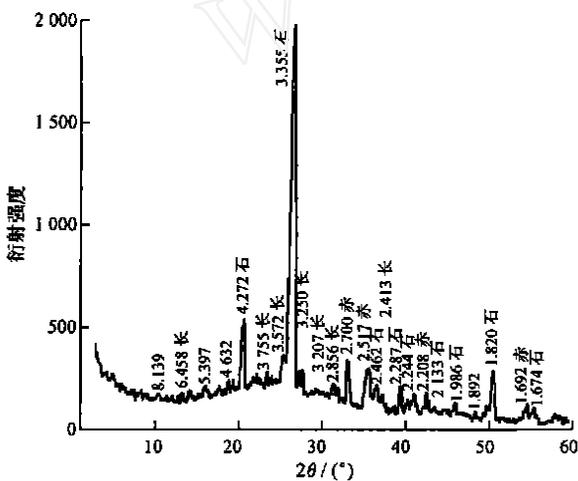


图 4 华丰湿灰 X 衍射曲线

Fig. 4 X diffractive curve of wet ash from Huafeng gangue power plant

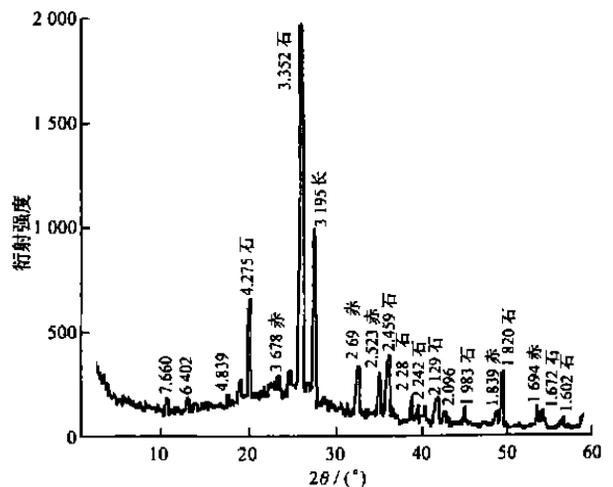


图 5 汶河湿灰 X 衍射曲线

Fig. 5 X diffractive curve of wet ash from Wenhe gangue power plant

3 结论

本文利用 X 射线衍射仪分析了燃料及粉煤灰中的物相组分,通过研究发现,由于煤粉炉与沸腾炉的燃烧方式不同,燃烧温度的差异,导致了燃煤电厂产生的粉煤灰中物相组分以非晶质的玻璃体为主,另外含有石英、莫来石及少量长石等;而煤泥电厂与矽石电厂产生的粉煤灰中虽也含有玻璃体,但数量相对较少,矿物质是以石英为主,此外还含有长石、赤铁矿及少量莫来石.

参考文献:

- [1] 王福元,吴严正. 煤灰利用手册[M]. 北京:中国电力出版社,1997. 19- 20.
- [2] 邵靖邦. 电厂锅炉类型与成灰特性[J]. 粉煤灰,1997,9(1):11- 15.
- [3] 陆佩文. 硅酸盐物理化学[M]. 南京:东南大学出版社,1989.
- [4] 翟建平,钱 琴. 原状干排和湿排粉煤灰在建筑砂浆中的应用研究报告[R]. 南京:南京大学地球科学系,1998.
- [5] 毕 舒. 鲁西新汶、肥城地区上石炭统沉积学特征及高岭石泥岩研究[D]. 南京:南京大学地球科学系,1992.

·下期文章摘要预报·

干燥控制化学添加剂在制备硅气凝胶中的应用

甘祝华,张宇星,陈龙武,葛 奇

以硅溶胶为主要原料,通过硅溶胶体系的凝胶过程中添加干燥控制化学剂(DCCA),并结合非超临界干燥技术制备了硅气凝胶,研究了DCCA对凝胶过程和最终所得气凝胶品质的影响,DCCA能使凝胶的生成时间增加,凝胶结构均匀化,构成凝胶的基本微粒的粒径有所减小;在一定的DCCA添加量范围内,随着DCCA添加量的增加,所得气凝胶样品的密度有所减小,比表面积增加,微观结构变得更加完善,孔分布也更加集中.不同DCCA对气凝胶品质的影响规律不尽相同,气凝胶的品质就更有可能通过调节添加DCCA的种类和量得到控制.

上海城市污水化学生物絮凝处理的试验

夏四清,吴志平,杨殿海,高廷耀

介绍了污水化学生物絮凝处理工艺用于上海合流污水的试验研究,分析了聚合氯化铝铁(PFAC)、聚合氯化铝(PAC)和高分子聚丙烯酰胺(PAM)复配使用的处理效果.试验表明化学生物絮凝处理是一种经济、适用的处理工艺,在回流比为20%~25%,水力停留时间 t_{HR} 为35 min,(PAM)为 70 mg L^{-1} ,(PAC)为 0.5 mg L^{-1} 时,其出水铬法化学需氧量(COD_{Cr})为 60 mg L^{-1} ,总磷(TP)的质量浓度为 0.75 mg L^{-1} ,固体悬浮物(SS)的质量浓度为 13 mg L^{-1} 左右,均优于设计要求.