

循环流化床灰渣利用研究进展

李登新, 吕俊复, 郭庆杰, 岳光溪

(清华大学 热能系, 北京 100084)

摘 要: 在分析循环流化床灰渣特性的基础上, 综述了国内外循环流化床灰渣的综合利用最新进展。一般由于底渣含炭量低, 且具备一定的水硬活性, 可以直接用作制造水泥或建筑材料的原料; 而飞灰含炭量高, 以及水硬活性不理想, 继而开发了飞灰造粒回燃、飞灰直接返送和水化后返送脱硫, 用作水泥的原料和土壤改良剂等。

关键词: 循环流化床; 飞灰; 低灰; 加工利用

中图分类号: TQ053

文献标识码: A

1 前 言

循环流化床锅炉作为煤的洁净燃烧技术越来越受到了广泛的关注, 并得到了迅猛的发展。目前, 各种型号的循环流化床锅炉(包括改造锅炉)逐渐趋向大型化。由于循环流化床锅炉燃用原煤含灰量大, 因而其排灰量相当可观。循环流化床灰渣包括低渣和飞灰, 占总排渣量 60% 以上的飞灰排放量也很大。一台 50 MW 循环流化床锅炉, 燃煤含硫 4.99%, 含灰 20%, Ca/S 比为 2, 可年产灰渣 $9.22 \times 10^5 \text{ m}^3$, 其中煤灰占 39%, 脱硫剂占 61%^[1~2]。随着循环流化床锅炉

大型化及其在发电技术方面的迅速发展, 流化床灰渣排放量将大幅度增加, 利用消极堆存的方法, 不仅占用大量的土地, 还因煤灰的粒度较细和灰渣中含有污染物质而污染环境, 如果对灰渣适当处理, 不但消除公害, 而且变废为宝。在能源危机和严格的环保法规形势下, 各国十分重视灰渣的综合利用^[3~4]。根据排出的灰渣的特性不同, 可用不同的方法处理和利用。由于底渣含炭量低(一般小于 3%), 且具备一定的水硬活性, 可以直接用作制造水泥或建筑材料的原料; 根据飞灰含炭量高, 以及活性不理想的特性, 已经相继开发了飞灰回燃以提高飞灰燃尽度、飞灰直接返送和水化后返送提高活性氧化钙的利用率和脱硫率, 用作水泥的原料以利用其水硬活性和用作土壤改良剂以利用其显碱性的性质与生活垃圾共同造粒用于无污染焚烧垃圾等工艺^[1~2]。

2 循环流化床灰渣的特性

影响流化床灰渣特性的因素较多, 其中燃料不同对灰渣特性的影响也不同。如以无烟煤为原

料, 飞灰炭含量普遍较高, 有的高于 20%, 平均粒径达到 $53 \mu\text{m}$ ^[5]; 如果以生物质为燃料, 其灰渣的灰熔点低, 易结渣, 灰成分主要以铁、钙、铝、钾和钠为主, 与以煤为原料灰的化学组成明显不同^[11]; 如果用流化床焚烧城市垃圾, 灰中大多含有一定量重金属离子, 如铅汞等^[12]。作为循环流化床灰渣的底渣和飞灰是两种类型的粉煤灰, 由于在流化床内停留时间不同, 因而它们的特性也不同, 一种典型的流化床飞灰和底渣物理和化学特性见表 1 和表 2^[1, 7]。

2.1 底渣的特性

底渣平均粒度较粗, 因而渗透性能好, 密度为大约 2500 kg/m^3 , 比表面积较小, 氧化钙含量占的比重较大, 有的已达 50% 以上, 自由钙含量也较大, 但水硬活性差, 见表 1 和表 2。

2.2 飞灰的特性

循环流化床飞灰量大, 有的飞灰比重占锅炉排灰量 80%; 飞灰含炭量一般在 10% 以上, 有的高达 20%; 飞灰一般呈灰白色或深灰色, 平均粒径细, 密度低, 比表面大, 有一定量的自由氧化钙还未与二氧化硫反应, 水硬活性较低渣高, 见表 1 和表 2。

收稿日期: 2002-03-20; 修改日期: 2002-08-18

基金项目: 国家 973 项目循环流化床脱硫基金资助项目(G1999022204); 中国博士后基金资助项目(2002-11)

作者简介: 李登新(1965-), 男, 山东邹城人, 清华大学副教授。

表 1 飞灰的物理特性

灰渣特性	底渣	飞灰	
灰渣量/ %	20	80	
松散堆积密度/ kg·m ⁻³	1 460	439	
压实堆积密度/ kg·m ⁻³	1 610	844	
水分/ %	32	50	
颗粒平均尺寸/ mm	0.65	0.012	
密度/ kg·m ⁻³	2 500	1 900	
渗透度/ cm·s ⁻¹	3.1×10 ⁻⁴	7.7×10 ⁻⁹	
比表面积/ m ² ·g ⁻¹	1.08	23.8	
抗压强度(×6 894 kPa)			
1 天, 100%水养护	41±6	> 63	
3 天, 100%水养护	18±2	1 028±556	
7 天, 100%水养护	19±3	1 962±326	
14 天, 100%水养护	14±3	1 137±150	
28 天	100%养护	42±11	1 695±90
	干湿交替	54±20	1 360±59

3 循环流化床灰渣利用进展

3.1 循环流化床底灰利用现状^[1, 4, 10]

由于循环流化床锅炉是属低温燃烧, 燃烧温度在 1 000 °C 以下, 而且循环流化床锅炉的底渣在炉膛停留时间长, 一般含炭量均在 3% 以下, 其灰渣以烧粘土质混合材料为主, 化学成分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 和 MgO 等占 90% 以上, 矿物组成主要为占原煤中 50% 以上的高岭石在 1 000 °C 以下燃烧形成的具有活性的无定形偏高岭石。资料表明, 煤中粘土矿物在 500 °C 时开始脱水, 800 °C 左右大量的碳酸盐分解, 在 1 000 °C 以下还伴有少量的 CA、CF、C₂F、C₅A₅ 等生成, 因此具有一定的水硬活性。为此利用其含炭量低和水硬活性特点可以作为水泥的原料。

我国在灰渣的基础研究和新的开发应用方面取得了不少进展, 粉煤灰硅酸盐水泥也已得到了较为深入的研究, 成为重要的水泥品种之一。我国的灰渣的综合利用不足 30%, 水硬活性略差一点, 因此循环流化床锅炉灰渣,

虽有一定的水硬活性, 但在水泥生产应用中却受到限制, 目前只有部分作为水泥添加剂, 而大多作为一些较简单的利用, 如制砖、铺路和用作填土等。为此必须开发活化工艺, 如热水活化工艺和蒸汽活化工艺, 以提高其水硬活性^[7, 11~12]。

表 2 飞灰和底渣的化学特性

Ash	Fly ash	Bed ash	Bed ash, < 1 mm
Na ₂ O/ %	0.36	0.64	0.50
K ₂ O/ %	< 0.70	0.89	< 0.45
MgO/ %	0.50	0.66	0.64
CaO/ %	33.26	47.69	49.83
Fe ₂ O ₃ / %	13.25	3.66	3.91
Al ₂ O ₃ / %	5.40	6.13	4.72
SiO ₂ / %	11.64	20.28	18.92
P ₂ O ₅ / %	< 0.16	< 0.16	< 0.09
TiO ₂ / %	0.24	0.20	0.15
SO ₃ / %	15.73	17.23	19.60
C/ %	15.43	1.75	0.18
CO ₂ / %	1.30	0.70	0.53
S/ %	6.29	6.89	7.84
SO ₄ / %	18.15	20.18	23.44
Free Ca/ %	15.33	25.16	25.47
在理论上每一百克灰中含有的氧化钙与水完全反应所需要的水量/ g	6.90	11.34	11.46

注: SO₃% = S% × 2.5

$$\text{Free-CaO} = M_2 / M_1$$

M₁—在底灰或飞灰中 CaO 含量; M₂—在底灰或飞灰中能与水反应的 CaO 含量。

3.2 循环流化床飞灰利用现状

3.2.1 作为燃料循环利用的回收技术^[16, 13~14]

由于飞灰中有一定的炭含量, 因此国内外大多采用飞灰回燃技术, 将收集到的飞灰与煤掺混, 送回锅炉, 使飞灰燃尽, 能降低煤的加入量。同时由于飞灰中含有一定量的脱硫剂, 还可以提高流化床的脱硫率或降低脱硫剂的加入量。但是由于飞灰颗粒平均直径小于 53 μm, 其分离器的捕作能力不足以使这样的颗粒参与循环, 飞灰在流化床中停留时

间不长, 因而回燃效果和脱硫效果不明显。如果在加压流化床中采用飞灰回燃技术, 则飞灰在流化床中停留时间加长, 燃尽度和脱硫能力加强^[15]。

3.2.2 用作脱硫剂的技术^[8, 16~21]

为了充分利用飞灰中氧化钙进一步脱硫, 降低流化床脱硫钙硫比, 研究了多种技术可提高飞灰的再循环脱硫能力。

3.2.2.1 压片或造粒技术^[20~21]

由于飞灰粒度细, 停留时间短, 还未充分燃烧就以飞灰的形式离开锅炉, 为此可以利用造粒技术或压片技术, 将细小颗粒压成片状或用造粒法将飞灰制成颗粒状, 然后送回流化床参加脱硫和燃烧。造粒技术就是利用圆盘造粒机将用水活化的飞灰制成一定粒径的颗粒; 压片技术就是利用一定的压力, 将飞灰压成一定大小的压片。飞灰经过压片或造粒, 单位体积重量提高, 飞灰在流化床中的停留时间增加了, 燃尽率和脱硫率也大大提高。缺点是生产压片或造粒需要另外增加设备和动力, 很难和锅炉一体化, 也不能连续生产, 因而再利用费用高。

3.2.2.2 水活化再循环利用技术^[16~19]

虽然飞灰中氧化钙含量高, 但是活性氧化钙的量不高。这是由于飞灰中含有新生成的硫酸钙外壳, 将未反应的氧钙覆盖, 而且氧化钙与二氧化硫反应后生成的硫酸钙摩尔体积大, 将氧化钙的孔堵塞, 大大降低了飞灰中氧化钙的比表面积。为此用水和飞灰在一定的温度下反应, 氧化钙活化为氢氧化钙, 不但其孔结构和比表面积大大改善, 而且大部分未参与脱硫的氧化钙因活化反应

脱离硫酸钙的覆盖而暴露出来, 增加了与二氧化硫接触的机会, 活化后的飞灰再循环使用, 大大提高脱硫能力。

研究表明, 飞灰活化程度除了与飞灰的化学组成有关外, 与水化条件关系密切。一般水化时间越长, 水活化温度越高, 飞灰的活化程度越大, 飞灰再脱硫的能力越强。但是如果用水蒸气活化飞灰, 活化速率不如用热水活化快。

当然水活化方法没有从根本上改变飞灰的粒度分布结构, 因而活化后的飞灰在流化床内停留时间增加的不多, 活化后飞灰脱硫率的增加有一定的限制。另外飞灰活化时间如果太长, 水化工艺与锅炉系统的连续性就难掌握。

3.2.3 用作水泥生料或熟料的技术^[4 22~29]

由于飞灰中炭含量高, 且飞灰在低温下生成, 与构成水泥活性的主要水硬活性矿物成份 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 等相比, 水硬活性略差, 因此为了提高飞灰品质及活性, 可采取再煅烧的措施, 再煅烧工艺流程见图 1。

经过脱水、氧化等预分解过程, 从炉膛飞出的未燃尽飞灰, 经由烟气分离器与除尘器分离下来, 而后送入煅烧床, 在 1 200 °C 以上温度煅烧后, 使得原矿物成份分解重结晶, 生成 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 等水硬活性矿物成分, 再由分离器将飞灰分离下来, 通过分选器, 选出合格灰, 而高温烟气重新送回到炉膛。本解决方案的特点是将循环流化床锅炉与水泥煅烧连成一体, 这不仅提供了循环流化床锅炉飞灰综合利用的一种方法, 同时, 也为循环流化床锅炉飞灰直接生产高标号水泥提供了可能, 此技术将大大节省投资。

如果煅烧的飞灰不符合水泥质量要求, 可以在煅烧前加入适量的湿石灰石或湿石灰烟气脱硫 (FGD) 残渣, 特别是加入含非石膏 FGD 残渣, 能够大大提高飞灰的水硬活性^[22]。

另外, 如果飞灰炭含量低, 可以直接通过水化改进飞灰活性, 从而提高飞灰水泥的标号。水化方法见 3.2.2.2。

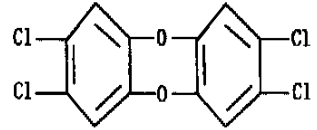
3.2.4 飞灰处理用于土壤改良^[26]

城市垃圾脱水后与飞灰混合, 堆积一定时间, 当反应处理到混合物土壤成分达到 60% 左右, 土壤改良剂就制成了。该技术利用飞煤灰的碱性物质提高飞灰混和物的 pH 值至 12, 达到杀死病原体而又能保持细菌分解有机物质的目的。这种土壤改良剂在国外已经达到年产百万吨的水平, 且由于其含有大量的土壤需要的微量元素, 市场前景十分看好。如果经过改良, 能用作沙漠改良剂, 应用前景更广。该技术简单, 且容易操作, 在我国推广十分方便。

3.2.5 飞灰的自身净化和二恶

英的脱除^[9 27]

由于循环流化床在焚烧垃圾时, 燃烧温度不高或燃烧不完全等原因, 产生二恶英, 它是由苯环与氧、氯等组成的芳香族化合物, 毒性最强的是 2、3、7、8 四氯联苯 (2、3、7、8TCDD), 分子式为:



二恶英被认为是能使人致癌、畸形、皮肤感染和影响人类生殖的微量污染物, 1983 年日本的爱媛大学川凉教授发现了在垃圾处理焚烧厂的飞灰中存在毒性很强的二恶英, 因此如何处理飞灰中的污染环境和人类的二恶英显得十分重要。另外在流化床飞灰中还存在对环境有害的重金属离子 (如铅) 等, 也需要净化处理才能再利用。

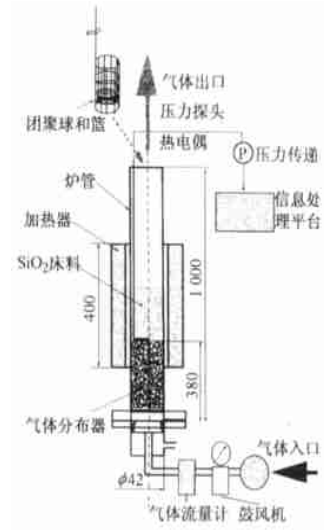


图 2 飞灰中二恶英的分解装置示意图

图 2 给出了一种典型的垃圾焚烧飞灰脱除二恶英和铅等有害物质的装置图。该方法称为飞灰团聚再燃烧处理法。首先将垃圾焚烧飞灰与磷酸盐添加剂和熟水泥混合并造粒, 然后将造粒混合

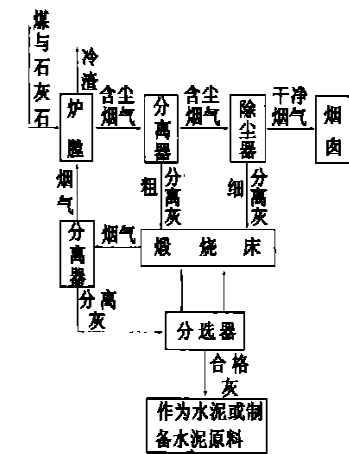


图 1 飞灰的再煅烧活化

原煤与石灰石通过循环流化床锅炉的燃烧, 其矿物组成部分

物在图1所示的装置上焙烧。焙烧炉为流化床,焙烧温度为800~1100 K,焙烧结果显示:99%以上的二恶英分解,75%以上的铅固定下来,变成无污染的物质,可以进一步加工利用。

3.2.6 飞灰的其它利用

流化床飞灰还有一些常规的用途,如飞灰最常用的方法是做空心砖等墙体材料,还可以做地面砖,分离细颗粒碳做活性炭等材料^[1]。当然由于飞灰的组成不同,利用方式和用途不同,限于篇幅,不再赘述。

4 结束语

随着循环流化床技术在中国的逐步推广,循环流化床飞灰—特别是高炭飞灰的循环及利用也显得十分重要。根据我国流化床飞灰含炭量较高的特点,适时开发流化床新的飞灰水化回燃技术,以提高热效率降低能耗和氧化钙高的利用率,同时该技术能够和循环流化床整个系统的运行配套。

参考文献:

[1] 岑可法,倪明江,骆仲决,等.循环流化床锅炉理论设计与运行[M].北京:中国电力出版社,1997.

[2] BASU P, FRASER S A. Circulation fluidized bed boilers design and operations [M]. Boston: Butterworth Heinemann, 1991.

[3] BLAND A F. Utilization of CFBC ashes in roller compacted application [A]. **Proc of 11th International Conference [C]**. Boston: ASME Press, 1991. 849—856.

[4] 杨文,谢晓闻,黄羽雕,等.循环流化床锅炉飞灰的综合利用[J].工业锅

炉,1999,57(1):52—53.

[5] 于光辉,路霖,郭庆杰,等.循环流化床锅炉飞灰残炭生成机理[J].煤炭转化,2000,23(3):19—25.

[6] 刘德昌.流化床燃烧工业技术应用[M].北京:中国电力出版社,1998.

[7] ROBERT B R. Hydration of partially sulfated lime with water [A]. 15th International Conference on Fluidization Combustion [C]. ASME, 1999. 620—640.

[8] HEINSCHEL K L. Improving limestone utilization in circulation fluidization bed combustions through the reactivation and recycle of partially utilization in the ash [A]. 13th International Conference on Fluidization Combustion [C]. ASME, 1995. 831—840.

[9] DONALD W, GEILING P E. Reburning of pelletized fly ash in fluidized bed incinerator for dioxin decompositions and ash disposal [A]. 16th International Conference on Fluidization Combustion [C]. ASME, 2001. 1020—1035.

[10] 韩怀强,蒋挺大.粉煤灰的利用技术[M].北京:化学工业出版社,2001.

[11] HAMEHAYA S, TOMOSAWA F. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste [J]. **Cement and Concrete Research**, 2001, 31(2): 31—39.

[12] PAYA J. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity [J]. **Cement and Concrete Research**, 2001, 31(2): 41—49.

[13] 田书营.锅炉飞灰回收燃烧实验研究[J].中国能源,1999(5):17—19.

[14] 彭涛,田书营,张志宝.内循环流化床锅炉燃烧链条炉飞灰实验研究[J].动力工程,1999(4):250—254.

[15] ROBERT B R. Operating results and the test plan for ash circulation system [A]. 14th International Conference on Fluidization Combustion [C]. ASME, 1999. 831—840.

[16] MARQUIS D L. Reactivation of spent CFB limestone by hydration [D]. Masters

thesis University of New Brunswick, 1992.

[17] SHEERER J A, SMITH G W. Hydration process for reactive spent limestone and dolomite sorbents for reuse in fluidized bed coal combustion [A]. **6th International Conference on Fluidization Combustion [C]**. Atlanta: ASME, 1980.

[18] JOZEWICZ L R, BROWN C A. Fly ash recycle in dry scrubbing [J]. **Environment Progress**, 1986, 5(1): 234—241.

[19] BEHR A, CHRISTINA B. Characterization and use of fluidized bed combustion coal ash [J]. **Journal of Environmental Engineering** 1994, 120(6): 1488—1506.

[20] YOSHIKAWA T, MURAOKA Y, FUJII S. Pellets for heating and their manufacture [J]. CA 131: 133472.

[21] KAWATRA S K, EISELE T C, BANERJEE D. High-carbon fly-ash binders for iron ore pellets [J]. CA 129: 18075.

[22] 潘红樱.飞灰和脱硫残渣的应用[J].中国煤炭,2000,26(1):59—61.

[23] HOLLEY, CARL A. New technologies for fly ash management [J]. **Power Gen**, 1989(7/8): 1223—1239.

[24] BLONDIN J, ANTHONY E J. Selective hydration treatment to enhance the utilization of CFBC ash in concrete [A]. **Proceedings of the International Conference on Fluidized Bed Combustion [C]**. ASME, 1995. 1123—1127.

[25] ANTHONY E J. Agglomeration and strength development of deposits in CFBC boilers firing high-sulfure fuels [J]. **Fuel**, 2000 79(15): 1933—1942.

[26] TERRY J L. Use of coal combustion by products in biosolids stabilization [A]. 14th International Conference of Fluidization Combustion [C]. ASME, 1999. 1021—1030.

[27] 孟凡柱,吉崇哲,白砚鹏,等.垃圾焚烧与控制二恶英污染[J].环境卫生工程,1999,7(1):21—23.

(何静芳 编辑)

微型燃气轮机技术 = **Micro Gas Turbine Technology** [刊, 汉] / YANG Ce, LIU Hong-wei, LI Xiao, et al (Institute of Vehicle and Transportation Engineering under the Beijing University of Science & Technology, Beijing, China, Post Code: 100081) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 1~4

High-efficiency micro gas-turbine power generating sets are used in a variety of engineering sectors, such as aeronautics and astronautics, distributed electric power generation, auxiliary power plants for military vehicles, and hybrid power units for automobiles, etc. In view of this, the study of this type of power plants is of major practical significance. The development history of the micro gas turbines is first presented, briefly describing the changes in structure experienced by such turbines over the past four decades. This is followed by the enumeration of some problems demanding close attention during the design of the micro gas turbine key components. In conclusion, the authors reviewed the research work conducted by some Chinese institutions engaged in this realm of study. **Key words:** micro gas turbine, auxiliary power unit, hybrid power unit

循环流化床灰渣利用研究进展 = **Recent Advances in a Study on the Utilization of Circulating Fluidized Bed (CFB) Ash Residue** [刊, 汉] / LI Deng-xin, LU Jun-fu, GUO Qing-jie, et al (Thermal Energy Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 5~8

On the basis of analyzing the characteristics of circulating fluidized bed (CFB) ash residue a broad overview is given of the recent advances both at home and abroad in the comprehensive utilization of CFB fly ash. Owing to its low carbon content and the presence of a certain hydraulic activity the CFB ash residue can be used directly for the fabrication of cement or building materials. However, the high carbon content and poor hydraulic activity of the fly ash make it necessary to develop some relevant technologies prior to using it. The latter include the pelleting of fly ash for its return burning, the direct sending back of fly ash, and its sending back for desulfurization following its hydration, its use as a raw material for the manufacture of cement and also as soil ameliorative agents, etc. **Key words:** circulating fluidized bed, fly ash, low-carbon ash, processing and utilization

用 PIV 法研究燃气轮机冷却叶片的冷却空气流场 = **A Study of the Cooling Air Flow Field of Gas Turbine Cooled Blades through the Use of a PIV (Particle Image Velocimetry) Method** [刊, 汉] / LIANG Chen, LI Wei-shun, SUN Shu-lan (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 9~12

A PIV (particle image velocimetry) method is employed to measure the velocity distribution in a complicated internal cooling channel of the first-stage rotating blades of a gas turbine. The test rig, test method and results are described along with an analysis of the cooling-air flow conditions and its distribution modes. **Key words:** gas turbine, cooled blades, particle image velocimetry system, tests

汽轮机组回热系统故障诊断知识的模糊处理及诊断研究 = **An Investigation on the Fault Diagnostic-knowledge Fuzzy Treatment and the Diagnosis of the Regenerative Heating System of a Steam Turbine Unit** [刊, 汉] / LU Xu-xiang, LI Lu-ping (Power Engineering Department, Changsha University of Electric Power, Changsha, China, Post Code: 410077), HU Nian-su (Power and Mechanical College under the Wuhan University, Wuhan, China, Post Code: 430072) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 13~16

A knowledge database of typical fault-sample modes and real-time fault modes for the regenerative heating system of a steam turbine has been set up based on the recognition of common faults and symptoms specific to the regenerative heating system of a thermal power plant. This was accomplished through the use of fuzzy mathematics knowledge and related theories with regard to the various change directions and degrees of the fault symptom parameters of the regenerative heating system, using different variation grades and thresholds. Meanwhile, by utilizing a radial base-function network based on a MATLAB environment established was a fault diagnostic model for the regenerative heating system. Moreover, a neural network model has been verified through the simulation of typical faults by a power plant simulator. Practice indicates that