

炉排式垃圾焚烧炉的结渣特性研究

俞海森, 王桂英, 陈德珍, 耿翠洁

(同济大学 热能与环境工程研究所, 上海 200092)

摘要: 为了进一步掌握炉排式垃圾焚烧炉的结渣特性和形成机理, 选取炉内典型渣块展开研究。通过 XRD 物相分析、扫描电镜和能谱分析研究炉内结渣特性, 并通过化学热力学平衡反应计算与试验结果进行了比较。结果表明, CaO、Al₂O₃/MgO/ZnO/SiO₂ 等反应生成的钙化合物形成的低熔点共熔物相的存在是灰渣形成的主要原因。渣块内 Si 和 Ca 的分布趋势几乎是完全相同, Fe 具有局部富集, Na 和 K 对初始层的形成起主要作用。

关键词: 垃圾焚烧; 结渣; XRD 物相分析; 平衡计算; 能谱分析

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引言

由于垃圾焚烧在减容化、无害化和资源化方面有着独特的特点, 目前越来越多的国家和地区采用焚烧法来处理垃圾。其中, 炉排炉由于其处理垃圾量大, 对垃圾变化特性变化适应性强, 为此受到世界各国, 特别是经济发达国家的广泛青睐^[1]。目前国内一些经济发达城市的垃圾焚烧厂多采用引进国外的炉排炉技术设备, 但运行几年来, 实际情况并不理想, 积灰结渣问题十分严重。一些学者和工程人员对垃圾在焚烧处理时的积灰结渣进行了大量的研究, 获得了许多有意的结果^[2~5], 但因结渣是一个及其复杂的理化过程, 迄今为止, 对其形成机理还没有彻底弄清。

本文主要对炉排式垃圾焚烧炉渣样进行物相分析, 并通过平衡计算与实际的物相进行比较, 同时还分析了渣样各层元素分布及微区形貌, 为减轻垃圾焚烧炉结渣提供理论参考, 并为进一步寻找实践中可行的防结渣方法奠定基础。

1 实验工况介绍

所研究的结渣渣样, 为南方某厂焚烧炉现场取

样, 渣样取自前后拱处形成的‘喉口’部位。在弱还原性气氛下测定垃圾灰渣的熔融特性温度, 并利用 X 射线荧光光谱仪和 X 射线衍射仪对垃圾灰渣进行成分和物相分析, 同时沿渣层厚度方向对其进行了能谱分析, 扫描间距为 3 mm, 从而获得各元素的分布情况, 此外, 在做能谱分析的过程中, 还对渣样进行了扫描电镜分析, 以了解各层的相貌特点。灰渣成份分析如表 1 所示, 从表 1 可以看出, 灰渣中主要含 Si、Ca、Al、Fe、Na 和 K 等元素, 其中渣块中 SiO₂、CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量达 85.77%, ZnO、BaO、MnO、CuO、PbO 的含量在灰渣中都低于 1%。而熔融特征温度中, DT 为 1 161 °C、ST 为 1 165 °C、HT 为 1 167 °C、FT 为 1 173 °C, 变形温度不到 1 200 °C, 变形温度与流动温度之差小于 20 °C。

表 1 渣样成分分析及熔融特征温度

化学组分/ %	数值	化学组分/ %	数值
SiO ₂	39.2	K ₂ O	1.09
CaO	30.3	SO ₃	0.53
Al ₂ O ₃	11.4	ZnO	0.53
Fe ₂ O ₃	4.87	BaO	0.29
P ₂ O ₅	3.61	MnO	0.17
MgO	3.43	Cl	0.13
Na ₂ O	2.26	CuO	0.10
TiO ₂	1.52	PbO	0.04

2 结渣特性分析

2.1 物相分析

焚烧炉“喉口”部位严重结渣, 影响焚烧炉的正常运行。半定量 XRD 物相分析结果如图 1~图 3 所示, 图 1 为大渣块内表层 XRD 分析图谱(壁侧), 图 2 为大渣块外表层 XRD 分析图谱(火侧), 图 3 为大渣块中间层 XRD 分析图谱。

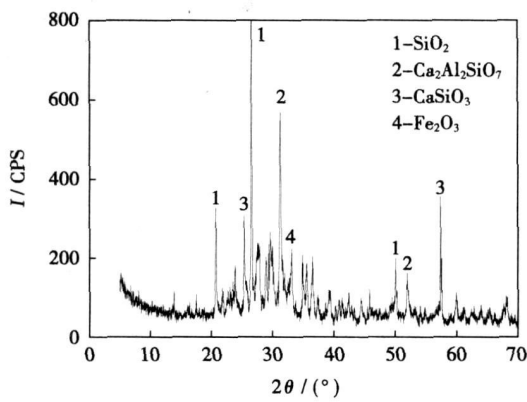


图 1 大渣块内表层 XRD 图谱

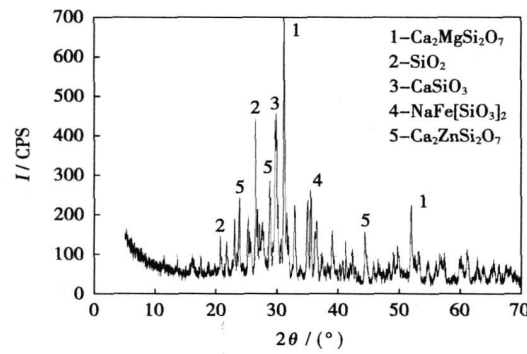


图 2 大渣块外层 XRD 图谱

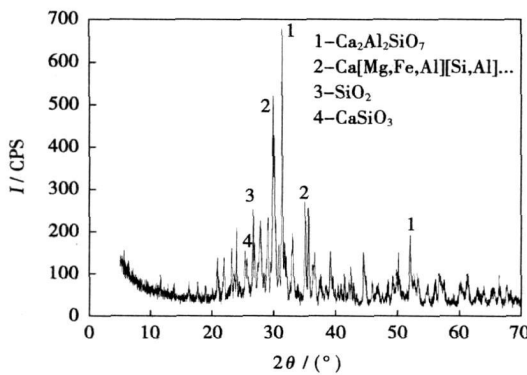


图 3 大渣块中间层 XRD 图谱

关于灰渣中存在的物相, 一些学者研究发现其主要物相有^[6-9]: 硅酸盐(钙黄长石、斜灰石、透辉石)、氧化物(石英、赤铁矿等)以及一些盐类(氯化物和硫酸盐)。大渣块的内层为灰渣形成的初始阶段, 非常薄, 主要与灰颗粒的热迁移有关, 由图 1~图 3 可以看出, 大渣块内表层(壁侧)含有的主要晶相以石英(SiO_2)为主, 并出现钙黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)和钙硅石(Ca_2SiO_4)以及部分的赤铁矿(Fe_2O_3)。大渣块

外层(火侧)含有的主要晶相以镁黄长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)和锌黄长石($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$)为主, 石英(SiO_2)较多, 并含有钙硅石(Ca_2SiO_4)和锥辉石($\text{NaFe}[\text{SiO}_3]_2$)。大渣块中间层含有的主要晶相以钙黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)和普通辉石($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$)为主, 并含有少量的石英(SiO_2)和钙硅石(Ca_2SiO_4)。在 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 三元相图上钙黄长石和钙长石等含钙化合物间容易形成 $1\ 170\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 265\ ^\circ\text{C}$ 的低温共熔化合物, 从而使煤灰熔点显著降低。以上说明随着渣层增厚, 到中间层, 低熔点共熔体(钙黄长石和斜辉石形成)增多, 单晶体减少, 灰渣最外层共熔体和单晶体都较多, 但以共熔体为主。

对渣块来说, 从中间层到外层(火侧), 低熔点的形成主要与 CaO 、 Al_2O_3 共熔物呈增加趋势, 虽然石英、赤铁矿、钙硅石等物质的熔点较高, 但在炉内高温环境下以含钙化合物形成的低熔点共熔物为主, 从而造成喉口部位严重结渣。以上说明, 大渣块形成与 CaO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{ZnO}$ 、 SiO_2 等反应生成的钙化合物形成的低熔点共熔物相的存在有关。

2.2 平衡计算

采用 Factsage 中的 Equilib 模型来计算炉内灰渣随温度变化其物相生成变化规律。由于原始垃圾中的有机及无机成份难以取得数据, 且有机成份可以燃烧, 结渣主要受无机成份影响, 所以直接用渣样中的无机物成份代替。将渣样的无机成份输入, 在 $1.01 \times 10^5\ \text{Pa}$, 不同温度下的计算结果与渣样中的物相进行比较。取 $100\ \text{g}$ 灰样为计算基准。初始输入数据如表 2 所示。

表 2 垃圾反应平衡计算的初始数据输入表

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	P_2O_5	MgO	K_2O	SO_3	Cl
39.2	11.4	30.3	4.87	2.26	3.61	3.43	1.52	0.53	0.13

计算结果比较如表 3 所示, 从表中可知, 从 $800\sim 900\ ^\circ\text{C}$, 灰渣物相中主要含有钙铝榴石、钙铁榴石以及硅钙与钠钾形成的化合物。随着温度升高, 钙铝榴石生成量基本不变, 钙铁榴石减少, 在 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, 钙铁榴石生成量是 $900\ ^\circ\text{C}$ 的 1 倍, 说明在低温情况下, 铁更易于和硅钙结合成化合物。 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, 灰渣中含有镁的化合物 CaOMgOSiO_2 和镁橄榄石, 温度增加, 则主要生成透辉石($\text{MgOCaOSi}_2\text{O}_4$)。 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, Na 基化合物为 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, 当反应温度超过 $850\ ^\circ\text{C}$ 时, Na 基化合物以 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 存在。钾基化合物在 $800\sim 850\ ^\circ\text{C}$ 时, 以 KAlSiO_4 钾霞石存在, $900\ ^\circ\text{C}$ 以上时, 则生成白榴石。

反应方程式如下:

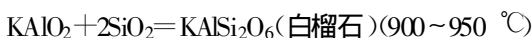
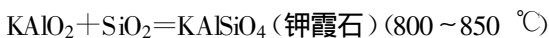
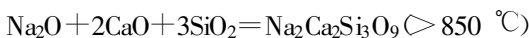
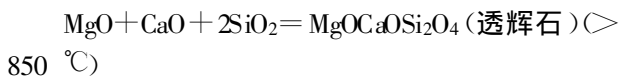
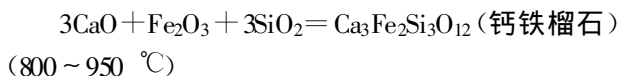
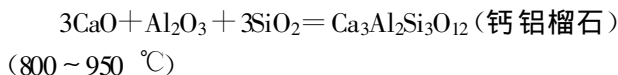


表3 不同温度下的反应平衡物结果比较 (°C)

800	850	900	950
钙铝榴石	钙铝榴石	钙铝榴石	钙铝榴石
钙铁榴石	钙铁榴石	钙铁榴石	钙铁榴石
Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	透辉石	透辉石	透辉石
CaOMgOSiO ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
KAlSiO ₄ 钾霞石	KAlSiO ₄ 钾霞石	CaOMgOSiO ₂	CaOMgOSiO ₂
镁橄榄石	CaOMgOSiO ₂	白榴石	白榴石
K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	硫酸甲石

由表3可知,平衡计算的物相以石榴石类物相为主,而实际炉渣灰样中大渣块含有的主要晶相以石英(SiO₂)为主,并出现钙黄长石(Ca₂Al₂SiO₇)、镁黄长石(Ca₂MgSi₂O₇)、锌黄长石(Ca₂ZnSi₂O₇)和钙硅石(CaSiO₃)以及部分的赤铁矿(Fe₂O₃)。炉内实际反应时间和速率的限制,以及温度和组分梯度的局部条件都会影响物相的生成。不管是实际中生成的物相还是平衡计算的结果,物相都以硅酸盐为主。而对于硅酸盐系统来说,由于一般硅酸盐物质即使在高温熔融时粘度也相当大,反应也相当慢,因此实际上很难达到平衡状态^[10],这就是实际渣样中黄长石类物相存在的原因,再加之有些物相并未反应完全,也会使SiO₂、Fe₂O₃等存在。研究表明,钙铝榴石(Ca₃Al₂Si₃O₁₂)在1080 °C分解,变为钙长石和钙黄长石,钙铁榴石(Ca₃Fe₂Si₃O₁₂)约于1050 °C溶解。由于炉膛内燃烧的不稳定性,在炉膛高温区,温度会超过1000 °C,从而很容易使熔点较低的石榴石类物相分解或熔融。

2.3 沿渣层厚度方向矿物元素分析

在焚烧炉内选取代表性渣样,然后纵向剖开并进行抛光处理,沿剖面厚度方向逐点做能谱分析和扫描电镜分析,扫描间距为3 mm,从而获得各元素

的分布情况以及微观形貌,其中还对渣样的内表面进行了能谱分析。表4列出了渣样内表面的元素含量及整个渣层厚度方向各元素的平均含量。

表4 渣样元素成份表 (%)

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
内表面	1.98	2.76	6.32	31.37	1.70	36.66	0	12.40
内层	0.97	2.12	16.57	35.37	2.36	26.4	0.55	13.97
中间层1	0.38	2.57	23.76	25.49	1.29	6.86	0	24.38
中间层2	3.30	1.46	22.11	33.24	3.53	26.91	1.75	4.09
外层	1.69	3.89	16.38	37.92	4.13	24.89	2.36	8.74

2.3.1 Si、Al、Ca 的分布规律

Si、Al、Ca是垃圾渣中的主要成份,因此对结渣的影响很大。由图4可知,渣块样品中Si、Ca的分布趋势几乎是完全相同的,表明硅钙元素比Si/Ca基本保持一定值,在整个渣层厚度上,硅含量高于钙,且整体呈现先增后减的趋势,说明在灰渣沉积物中存在着由硅钙或其它元素形成的稳定物质。Al则呈现先增后降的趋势,在整个渣层上,硅、钙含量高于铝。在约6 mm的厚度处铝平均含量达到最大,说明除了形成其它的化合物外,还主要形成铝的硅钙化合物。前人研究表明,硅的化合物在炉内高温环境下经过一系列变化可能变成极细的雾状SiO₂,然后沉积与管壁粗糙不平的针状物之间,形成直径约0.2 μm的微细颗粒,其外表面往往包有凝结的碱金属氧化物,碱金属化合物与硅、铝的化合物会形成易熔的共晶体,在受热时形成有粘性的灰层,促进灰层很快增厚,并将继续粘合积聚撞击上来的飞灰颗粒,大大促进灰粒的沉积和积灰结渣得形成。垃圾渣中含有大量的Si、Al、Ca元素,Na含量较少,主要形成硅铝钙盐。

2.3.2 Fe 的分布规律

Fe形成的化合物通常具有较低的熔点,在结渣中起着非常重要的作用。在内层含量较多,随着渣层增厚,含量稳定,同时会出现局部的含量增多,到外层含量减少。这说明Fe在初始层的形成起着主要作用,同时有一定的富集。

2.3.3 Na、K、Mg、Ti 的分布规律

Na、K的含量相对较少,但在结渣中起了不可忽视的作用。Na在内层含量较高,中间层较少,到外层又有较多Na出现。K与Na在内层与中间层具有相似的分布,在外层K含量增加,高于内表面,Na则略有降低。在初始阶段,温度较低Na、K主要形成易于凝结沉积的化合物NaCl、KCl、Na₂SO₄等。从内

层到中间层, Mg、Ti 含量较稳定, 到外层, 都有所增

加, Mg、Ti 对结渣的影响较小。

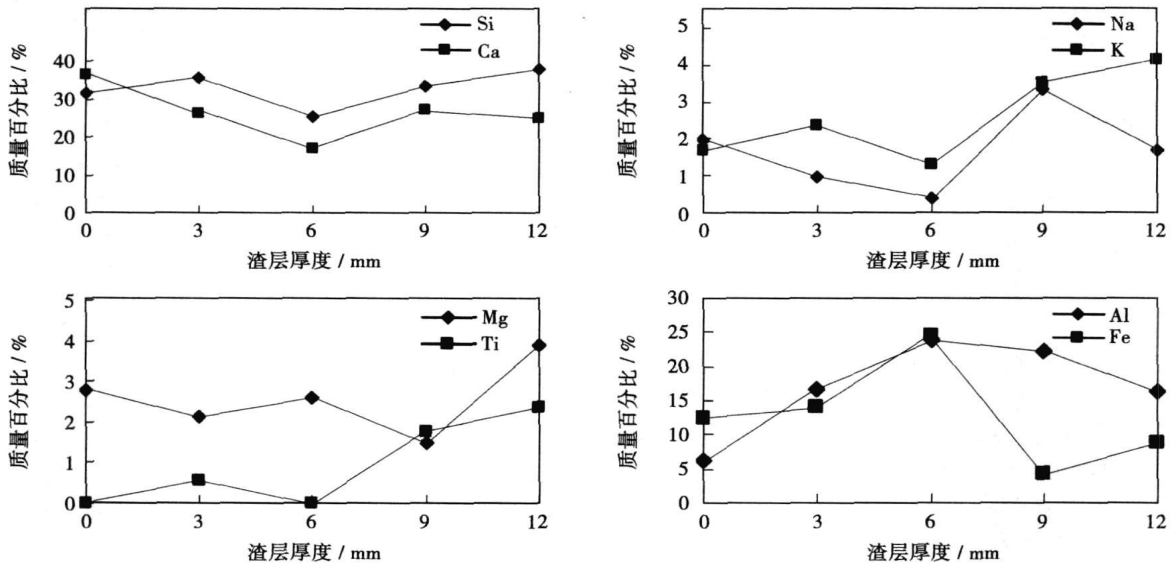


图 4 沿渣层厚度方向元素分布

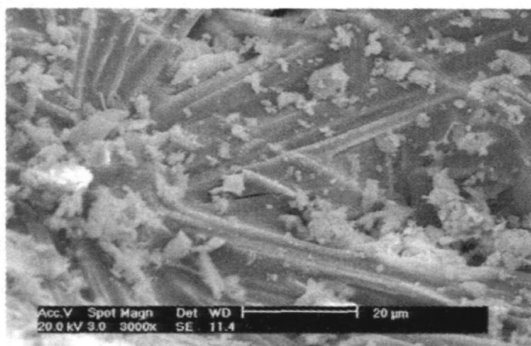
2.3.4 S、Cl 的分布规律

由于 S、Cl 在渣样中的含量很少, 加之仪器所限, S、Cl 的分布无法测出。这主要是因为 Cl 形成氯化钙、氯化钠、氯化钾挥发的结果, S 则是由硫酸钙分解形成 SO_3 排出的结果。

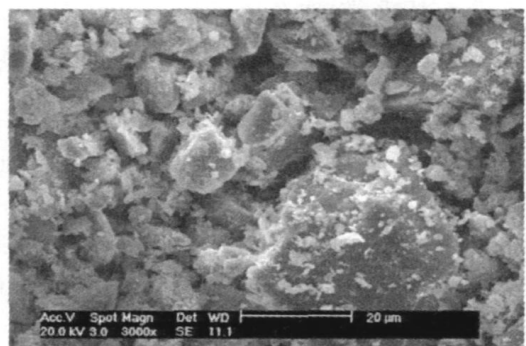
2.4 形貌分析

对样品各层局部微区进行 SEM 分析, 可发现表面微区有各种形貌, 或呈团状, 或呈条状, 或呈针状。

不同形态微区的谱图及元素分布是有一定差异的。图 5 是渣样普遍存在的微区形貌。由扫描电镜照片图 5(a) 可见, 在针状物周围, 既有熔成球形的大颗粒, 也有呈白色的球状小颗粒, 整个微区发生了烧结, 说明该处温度较高。由 EDS 谱图可知, 无论是团状物还是针状物, 都含有较多的 Si、Al、Ca 元素, 其中针状物中还有较多的 Na、K、Fe 沉积。



(a)



(b)

图 5 渣样表面微区的 SEM 照片

3 结 论

(1) 对渣块来说, 从中间层到外层(火侧), 低熔点共熔物呈增加趋势, 其中 CaO 、 $Al_2O_3/MgO/ZnO$ 、 SiO_2 等反应生成的钙化合物形成的低熔点共熔物相

的存在是灰渣形成的主要原因。

(2) 由平衡计算可知硅钙与铝、铁、镁、钠、钾形成的化合物是沾污结渣的主要因素, 灰渣物相中主要含有钙铝榴石、钙铁榴石以及硅钙与钠钾形成的化合物。由于影响结渣的因素复杂, 平衡计算结果

和试验结果有一定差别。

(3) 渣块样品中 Si、Ca 的分布趋势几乎是完全相同, 灰渣沉积物中存在着由硅钙或其它元素形成的稳定物质; Fe 在初始层的形成起着主要作用, 同时有局部富集; Na、K 主要在初始阶段形成易于凝结沉积的化合物 NaCl、KCl、Na₂SO₄ 等;

(4) 渣样微区表面有各种形貌, 或呈团状, 或呈条状, 或呈针状, 主要沉积物为 Si、Ca、Al 和 Fe。

参考文献:

[1] 岳俊峰, 金宝升. 城市生活垃圾炉排炉焚烧的应用与发展前景 [J]. 能源研究与利用, 2005(5): 32-35.
 [2] 胡建杭, 王 华. 城市生活垃圾焚烧灰渣熔融特性的分析 [J]. 安全与环境学报, 2007, 7(1): 83-87.
 [3] 李润东, 聂永丰. 垃圾焚烧飞灰理化特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 175-179.

[4] 李晓东, 吕宏俊. 流化床焚烧处理有机浓缩废液的结焦结渣特性 [J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2166-2171.
 [5] 兰泽全, 曹欣玉. 电子探针分析炉内沾污结渣动态过程 [J]. 化工学报, 2005年, 56(1): 25-29
 [6] 俞海森, 曹欣玉. 再燃、喷钙对燃烧神化煤炉内沾污结渣特性的影响 [J]. 浙江大学报(工学版), 2006, 40(7): 1187-1191.
 [7] ANTHONY E J. Agglomeration and strength development of deposits in CF-BC boilers firing high-sulfur fuels [J]. Fuel, 2000, 79(15): 1933-1942.
 [8] IRIBARNE J V. A scanning electron microscope study on agglomeration in petroleum coke-fired FBC boilers [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(1): 27-50.
 [9] YING XIE, WEI XIE. A study of ash deposits on the heat exchange tubes using SDT/MS and XRD techniques [J]. Thermochimica Acta, 1998, 324(1/2): 23-133.
 [10] 沈鹤年. 怎样看硅酸盐相图 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1974.

(编辑 韩 锋)

新技术、新产品

DDG—51 级驱逐舰的混合电力驱动装置

据《Naval Engineers Journal》2007 年 4 月号报道, 第一艘阿里·伯克级驱逐舰已接近它的一半寿命。该级战舰于 20 世纪 70 年代设计, 以满足那个时期流行的威胁。

自 1991 年进入服役起, 这些驱逐舰已表明它们是极其通用的, 并且现在该级舰近 60 艘在使用中。它们的战斗系统已不断地升级改进, 以便满足服役的需要。但是, 为了使这些平台一直到 21 世纪初期都保持有生命力, 必须减少它们的运行费用。

大部分战舰在全速和接近全速下的航行时间是十分少的, 不到其总的航行时间的 20%。

尽管阿里·伯克级现装有 4 台 IM2500 燃气轮机驱动系统, 但在很低功率级下运行时, 它们的效率是很低的。

安装在轴上的辅助 EPS(电力推进系统)可以减少主发动机的运行小时。来自该辅助电力驱动的双向功率流将以适度的附加费用为船舶服务负载提供附加的生产能力, 它也提供从一个轴到另一个轴的“横向连接”能力。

探索通过安装辅助的 EPS 以便减少 DDG—51 级驱逐舰运行费用的前景, 该 EPS 由船舶服务电力装置提供动力。

(吉桂明 供稿)

YANG Ling (Beijing Energy-Net Distribution Energy Technology Co. Ltd., Beijing, China, Post Code: 100035) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2009, 24(3). - 391 ~ 394

On the basis of the thermal balance equations for heaters at various stages, through a strict mathematical deduction, presented was a constant power equation for the second loop thermodynamic system of a pressurized water reactor-based nuclear power plant based on matrixes. The rules for filling out the matrixes were expounded in detail and the physical meanings of various matrixes, pinpointed. The equation in question considers in a comprehensive way the structural features of the second loop thermodynamic system and auxiliary steam and water systems. Under the condition of a constant power output, the equation can be used to obtain at the first attempt the steam consumption rate and the amounts of steam bled at various stages, demonstrating its strong versatility. Its applications feature a simple, accurate and quick process. The authors have verified the accuracy of the equation through the analysis of a 900 MW power plant calculation case. **Key words:** thermal power engineering, thermodynamic system, second loop, matrix method, constant power

新型 CPC 热管式集热器的设计与模拟分析 = Design and Simulation Analysis of a Novel CPC Heat-pipe Heat Collector [刊, 汉] / ZHANG Wei-wei, ZHU Yue-zhao, JIAN Jin-zhu, QIAN Qiang (College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, China, Post Code: 210009) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2009, 24(3). - 395 ~ 399

On the basis of the present development status of CPC type heat collectors, a novel one of the same type was designed. In addition, the light accumulating surface of the collector and the calculation process for the structural design of the receiver were described along with a heat collection analysis of the heat collector. Matlab modeling-simulation technology was adopted for the modeling and dynamic simulation of the collector to predict its operating conditions and a chart showing the change of the effective output energy, outlet temperature and transient heat collection efficiency of the collector was obtained. Through an experimental study, it is verified that the collector can be used for producing steam and refrigeration, especially ammonia absorption type refrigeration, which requires a relatively high standard of heat sources. In the meanwhile, it can also be used for steam-turbine power generation units and solar energy-based sea water demineralization plants etc. **Key words:** CPC heat collector, heat pipe, oil for heat conduction, structural design, heat transfer analysis, simulation

炉排式垃圾焚烧炉的结渣特性研究 = A Study of the Slagging Characteristics of a Grate Type Solid Waste Incinerator [刊, 汉] / YU Hai-miao, WANG Gui-ying, CHEN De-zhen, GENG Cui-jie (Thermal Energy and Environmental Engineering Research Institute, Tongji University, Shanghai, China, Post Code: 200092) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2009, 24(3). - 400 ~ 404

To gain a better understanding of the slagging characteristics and slag formation mechanism of a grate type solid waste incinerator, the authors have chosen a typical in-furnace slag chunk for research purposes. Through a X-ray diffraction (XRD) phase analysis, as well as a scanning electronic microscope and energy spectrum analysis, the in-furnace slagging characteristics were studied. In addition, thermochemical equilibrium reaction calculation results were compared with test ones. It has been found that the presence of eutectic phase with a low melting point formed by calcium compounds resulting from reactions among CaO, Al₂O₃/MgO/ZnO and SiO₂ etc. constitutes the main cause of ash and slag formation. Si and Ca distribution tendencies inside the slag chunk are almost completely identical and Fe is locally enriched while Na and K play a dominant role in the formation of an initial layer. **Key words:** solid waste incineration, slagging, X-ray diffraction (XRD) phase analysis, equilibrium calculation, energy spectrum analysis