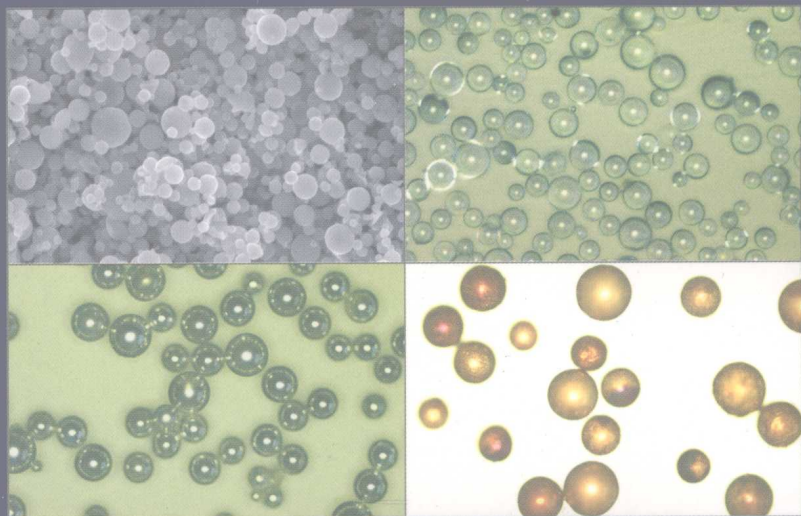


Fly Ash Cenosphere and Its Applications

粉煤灰空心微珠 及其应用

沈志刚 李策镭 著
王明珠 蔡楚江 俞晓正



国防工业出版社
National Defense Industry Press

粉煤灰空心微珠及其应用

Fly Ash Cenosphere and its Applications

沈志刚 李策镭 王明珠 蔡楚江 俞晓正 著

国防工业出版社

· 北京 ·

前 言

本书全面、系统、深入地介绍了粉煤灰空心微珠的发现、形成及其影响因素,对粉煤灰空心微珠的分选、理化特性以及粉煤灰空心微珠的表面处理与应用也做了全面详尽的论述和介绍。可以这么说,全书的内容是作者长期工作的总结,也是作者长期以来对粉煤灰空心微珠的热爱和孜孜不倦追求的一种真实写照,也客观地反映了中国粉煤灰空心微珠的发展历程、现状和水平。

李策镭教授从20世纪70年代就开始研究和探索粉煤灰空心微珠的特性以及推广粉煤灰空心微珠的应用,他对粉煤灰空心微珠事业充满了爱,倾注了毕生的精力,几十年来孜孜不倦,从来没有放弃过,对粉煤灰空心微珠在中国的宣传、普及以及推广应用做出了巨大的贡献。本书也是他几十年来工作的一个记录。

1998年,我在李策镭教授的影响下,受宁夏吴盛集团有限公司总经理叶祖瑞的邀请,实地考察了宁夏大坝电厂和石嘴山等电厂的粉煤灰状况,第一次在显微镜下面看见了一颗颗亮晶晶的空心微珠,感到非常惊讶,并立即意识到这可能是一种非常好的新材料!也深深地被它吸引!从此,我就热爱上了粉煤灰空心微珠这个事业。心中坚信,这种材料总有一天会得到广泛应用的。十年来,自己为此信念一直在不断努力工作和实践着。今天,我高兴地看到,经过我们很多人的不断努力,粉煤灰空心微珠已经被塑料行业大量的应用,在橡胶轮胎和建筑保温材料等领域也传来了应用的好消息……我们的努力和追求,终于有了欣喜的结果。本书也是对我十年来在这方面工作的一个总结。

本书由10章组成,作者分工撰写如下:由沈志刚和李策镭撰写了第1章、第3章和第4章,由李策镭撰写了第2章、第10章,由沈志刚、王明珠和蔡楚江撰写了第5章、第6章和第9章,由沈志刚、俞晓正和蔡楚江撰写了第7章,由沈志刚和俞晓正撰写了第8章。由沈志刚和蔡楚江对全书进行了统稿。

在这里,我要特别感谢那些为粉煤灰空心微珠事业做出开创性突出贡献的朋友,他们是深圳微纳超细材料有限公司张永祥总经理、谭又亭副总经理、刘承晖副总经理,宁夏吴盛集团有限公司叶祖瑞总经理、赵宏杰副总经理,安徽淮南

平圩电厂赵志刚经理,河南姚孟电厂程伯儒总经理等。如果没有他们,可能粉煤灰空心微珠在中国还不会有这么兴旺的局面。本书中有很多内容也是他们在这方面工作的总结。

在这里,我们还要感谢王福元和吴正严等编写的《粉煤灰利用手册》,该书对我国粉煤灰事业的发展起到了重要的推动作用,本书也引用了该书的某些数据。另外,在这里也要感谢那些为粉煤灰空心微珠事业做出贡献的人,本书也引用了很多前人的工作。

在这十年中,有关粉煤灰空心微珠的相关课题也得到了国家重点技术创新项目计划、北京市教育委员会共建项目建设计划、863 航天高技术计划、国家自然科学基金、航空科学基金、武器装备预研基金等课题的大力支持和资助,在这里,向这些部门和机构表示衷心的感谢!

沈志刚

2008 年 4 月于北京

目 录

第1章 引言	1
第2章 粉煤灰空心微珠的形成及其影响因素	4
2.1 空心微珠的发现	4
2.2 漂珠成因的一场讨论	4
2.3 煤中矿物质在加热变化过程中的演变	6
2.4 空心微珠形成的宏观机理	7
2.5 影响空心微珠形成的因素	8
第3章 粉煤灰空心微珠的分选	16
3.1 超细空心微珠的干法分选	17
3.2 空心微珠的湿法分选	22
第4章 粉煤灰空心微珠的理化性能	26
4.1 空心微珠与粉煤灰的区分	27
4.2 空心微珠的物理特性	27
4.3 空心微珠的矿物组成	37
4.4 空心微珠的化学组成	42
4.5 粉煤灰超细空心微珠的放射性元素分析	43
4.6 粉煤灰超细空心微珠的有毒元素分析	44
第5章 粉煤灰空心微珠在聚合物中的应用	45
5.1 粉煤灰超细空心微珠填充聚丙烯复合材料	48
5.2 粉煤灰超细空心微珠填充聚氯乙烯复合材料	72
5.3 粉煤灰超细空心微珠在其他聚合物中的工程应用	77
第6章 空心微珠在聚合物中的作用机理	80
6.1 颗粒本身在聚合物中起的作用	80
6.2 颗粒与聚合物界面的作用	95
6.3 空心微珠/PP复合材料的显微在位拉伸观察试验	99
6.4 超细颗粒对聚合物性能影响的其他因素	103

第7章 粉煤灰空心微珠表面镀金属薄膜及其应用	107
7.1 空心微珠表面化学镀金属薄膜	108
7.2 空心微珠表面磁控溅射镀金属薄膜	119
7.3 表面镀金属膜空心微珠作为 PIV 示踪粒子的应用	179
第8章 空心微珠表面磁控溅射镀二氧化钛薄膜	182
8.1 镀膜实验	184
8.2 镀膜实验结果	185
8.3 结论	189
第9章 空心微珠用于提高航天器聚合物抗原子氧的剥蚀	190
9.1 主要试验材料	190
9.2 主要试验设备、方法及测试仪器	192
9.3 复合材料试样的制备	193
9.4 原子氧剥蚀效应试验结果与作用机理	198
9.5 结论	210
第10章 粉煤灰空心微珠的其他应用	211
10.1 漂珠轻质隔热耐火砖	211
10.2 空心微珠保温帽	216
10.3 PS 新型绝热板	221
10.4 空心微珠防火涂料	227
10.5 漂珠在油(气)井水泥中的应用	229
10.6 空心微珠在炸药中的应用	234
10.7 漂珠作为浮力材料的应用	236
10.8 空心微珠人造大理石	238
10.9 空心微珠在工程塑料中的应用	240
10.10 空心微珠其他应用	242
参考文献	246

第 1 章 引 言

粉煤灰中的空心微珠,在光学显微镜下观察,它们好像是一颗颗亮晶晶的珍珠(见图 1-1)^[1,2]。40 年前,英国发电工作人员就在燃煤电厂的贮灰池水面上发现了漂浮在水面上的空心玻璃球^[3,4]。1974 年,美国电力工作人员从贮灰池水面以下,发现了大量(占灰渣总量 50% ~ 70%)的微型空心玻璃球^[5]。目前,对漂浮型的空心玻璃球称为空心漂珠,简称漂珠(见图 1-1(a)和(b)),对表观密度大于水的微型空心玻璃球称为微珠或称沉珠(见图 1-1(c)),两者统称为空心微珠。

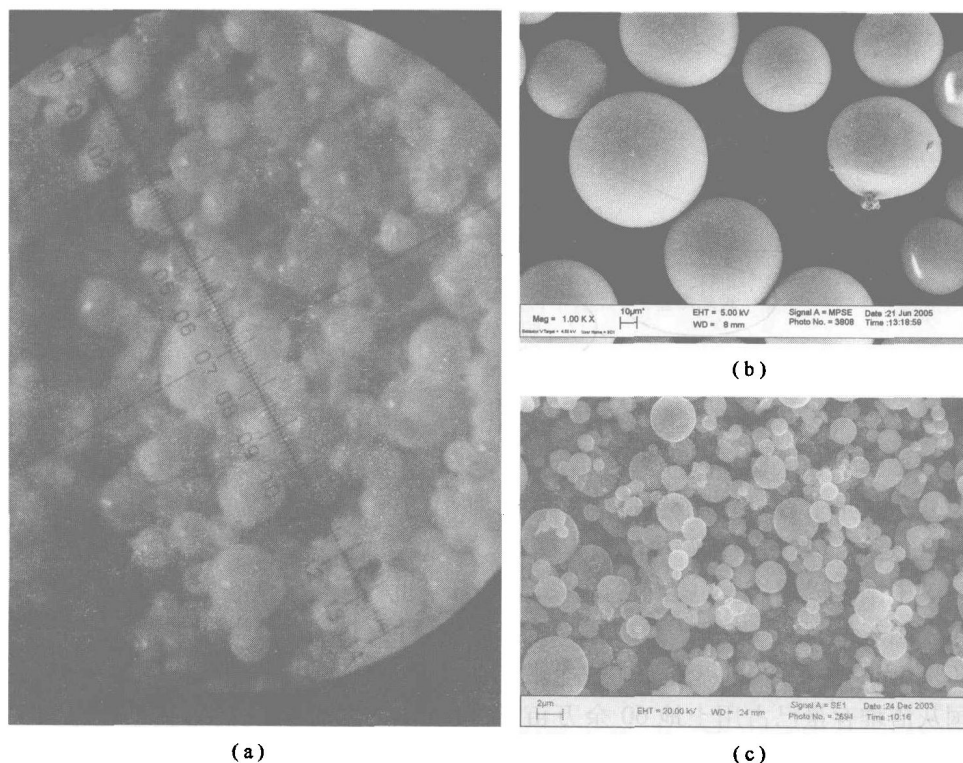


图 1-1 粉煤灰空心微珠照片
(a)漂珠光学显微镜照片;(b)漂珠 SEM 照片;(c)沉珠 SEM 照片。

空心微珠的发现,曾引起世界许多国家的重视和关注,并竞相开展了有关空心微珠的成因、空心微珠的分选、空心微珠物理化学特性,以及空心微珠应用的探索研究。通常,粉煤灰被国内外专家学者公认为是动力锅炉煤粉经燃烧后的工业废物,还有的称是煤在规定条件下完全燃烧后的固态残留物。我们认为,粉煤灰空心微珠(包括漂珠和沉珠)是煤粉在炉内燃烧过程中产生的一种新型的多功能材料。

由于空心微珠具有多功能优异特性,因而具有广泛的用途。近年来,随着我国大、中型燃煤电厂的迅速增加,空心微珠分选技术的提高,对优质空心微珠特性有了更深入的研究和认识,为空心微珠的广泛应用探索出了广泛的应用领域,主要高附加值利用如图1-2所示。

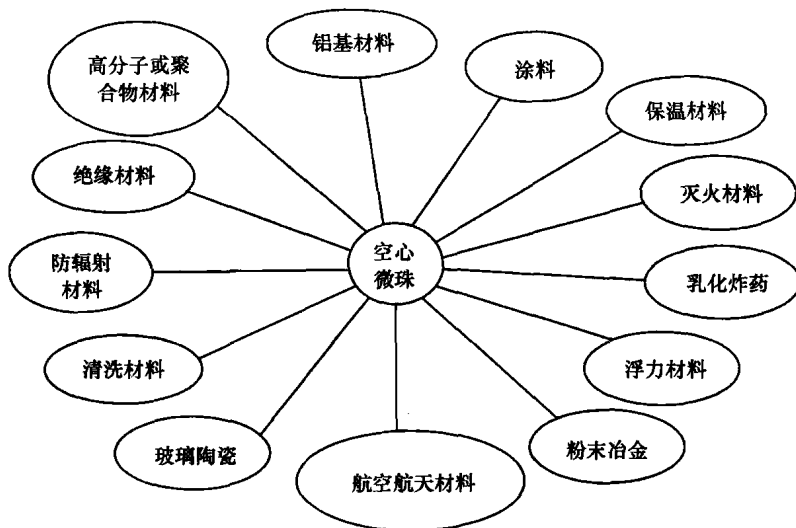


图1-2 空心微珠的主要应用领域

尽管空心微珠具有许多优异的特性与广阔的应用领域,从世界各国应用空心微珠数量上看,用量依然是很有限的,如何能根本地解决粉煤灰利用的世界性难题,至今仍然是亟待解决的重大课题。

中国是以燃煤发电为主的国家,当今已是世界居首位的粉煤灰渣大国,2005年全国灰渣的排放量已突破了2亿多吨。目前,全国粉煤灰渣利用率约为50%,尚有约50%的灰渣需输送至贮灰场堆放。建国以来,截至2000年底,全国灰渣堆存量已占用土地60余万亩,继续发展下去贮灰场占地更加艰难。图1-3所示为我国内蒙古某电厂倾倒粉煤灰的工作现场照片,灰场占地面积很大,但堆积速度很快,现场附近的地面均沉积了一层粉煤灰。可见,进入排灰场的粉煤灰数量还是很巨大的,而且在运输和倾倒的过程中还产生了大量的灰尘,

如遇大风更是如此,严重污染了环境。



图1-3 内蒙古某电厂正在其灰场倾倒粉煤灰

中国正面临着经济快速发展、人口持续增加、资源紧缺、生态环境污染日趋严重的状态。如何结合我国国情,走出传统燃烧煤发电“先污染后治理”的老路,将我国每年排放巨量的粉煤灰探索出根本的新出路。中国作为世界上燃煤最多的国家,粉煤灰是国内最大的一种固体废弃物。而煤粉燃烧仍是我国目前乃至今后相当长一段时间内燃煤电厂的主体,每年还在以超过 600 万 t 的速度增长着。所以,粉煤灰的处理以及资源化利用问题受到了整个社会的关注,也成为了中国乃至全世界面临的一个重要任务。

在过去的几十年里,人们对粉煤灰的应用展开了广泛的研究,根据粉煤灰的利用量和技术水平,可分为以下三大类:

(1) 高容量/低技术利用,包括粉煤灰回填、筑堤、填方、灌浆、路面填层、造地和改良土壤以及固化垃圾等,这类应用不需要深度加工,就可以直接利用。

(2) 中容量/中技术利用,主要指在建筑材料方面的利用,包括水泥代用品、混凝土掺合料、砣、砌块、粉煤灰砖、化雪剂以及路面防滑材料等。

(3) 低容量/高技术利用,如制备灰熔合金,作为塑料、橡胶、涂料等的填料,从粉煤灰中提取有用元素(如 Si、Al、Fe、C)等,这类应用大都具有较高的经济效益,即高附加值利用。

综上所述,如能有效地对粉煤灰中的空心微珠材料加以利用,不但能解决燃煤电厂废弃物的堆放与污染问题,还可以开发出一种具有优异性能的新型多功能材料,对资源进行再利用,必将创造出巨大的经济效益和社会效益,造福于人类!这也是撰写本书的目的和出发点。

第 2 章 粉煤灰空心微珠的形成及其影响因素

2.1 空心微珠的发现

早在 20 世纪 60 年代末期,英国中央发电局人员在火电站贮灰池中就发现了粉煤灰空心玻璃球,它与粉煤灰的其他组分很不一样,重量轻得多,仅为一般粉煤灰的 $1/3$,无色透明,粒径大小比较相近,比一般粉煤灰颗粒粗,约为 $100\mu\text{m}$, SiO_2 和 Al_2O_3 含量高,含铁量较低。这种空心玻璃球约占粉煤灰重量的 $1\% \sim 5\%$ (按体积约占 20%),密度约为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。由于其漂浮在水面上,因而称为漂珠。

1974 年春,美国北方州电力公司检修人员,在火电站的贮灰池水面以下发现了更微小的空心玻璃球。经分析表明,这种微小的空心微珠是空心的,呈圆球形,其化学成分基本上与漂珠相同,粒径大小为 $0.5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$,其中 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的空心微珠约占粉煤数量的 20% 。1974 年秋,他们建成了一座干法分离空心微珠的试验车间,每天可以从粉煤灰中的分选出 15t 空心微珠,还安装了除铁的装置。

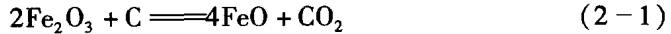
1978 年 2 月,中国原电力工业部电力建设研究所(现为国网北京电力建设研究院)首次在国内火电厂的粉煤灰中^[1,6,8],发现了空心玻璃球,对空心微珠的理化特性做了较全面的试验研究,并对空心微珠形成的宏观机理、以及空心微珠在高新技术领域里的应用做了探索性的研究。

2.2 漂珠成因的一场讨论

在燃煤电厂的粉煤灰中,空心微珠被发现,尤其是漂珠具有优异的特性,用途广,选取工艺简便,成本低,当时便引起了国际上许多国家的关注。在这样的背景下,展开了一场围绕漂珠在火电站锅炉燃烧过程中是怎样形成的讨论。主要结果概括如下。

英国中央发电局 Raask. E 的研究认为^[1,3,4],粉煤灰中漂珠的数量多少,与

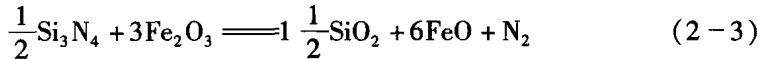
氧化铁含量有直接的关系,即 Fe_2O_3 含量高的粉煤灰生成的漂珠数量就愈多,因为 Fe_2O_3 可能是氧的唯一来源。有了氧与锅炉内扩散着的碳化合成为 CO_2 ,同时 CO_2 使熔融的硅酸盐粒子膨胀,于是便形成了空心漂珠,其化学反应方式为



他还认为,在氧化气氛中又会生成高价铁,其反应式为:



因此,可以认为 Fe_2O_3 起到了氧的载体作用。他并且进一步指出,当粉煤灰中 Fe_2O_3 含量小于 5% 时,很少能形成空心漂珠,当 Fe_2O_3 含量超过 8% 时,在粉煤灰中生成空心漂珠数量的比例就会急剧上升。Raask. E 又指出,长石膨胀是由少量存在于这些矿石中的氮化硅分解所引起的,这里再一次说明了气体释放必需要有 Fe_2O_3 的存在,其反应式为



美国电力公司的 Ron Morrison^[5] 调查了 17 个火电站,经过测试的结果表明,虽然有些火电站粉煤中 Fe_2O_3 含量高达 25%,但是并没有发现生成大量的漂珠,相反,有些火电站粉煤灰中 Fe_2O_3 含量仅为 2% ~ 3%,但却在灰中发现有较多数量的漂珠。为此,说明了粉煤灰中 Fe_2O_3 含量与生成漂珠数量的多少是无关的。

A. S. Padia 等人^[11] 采用模拟锅炉燃烧条件的实验结果指出,在粉状的褐煤和烟煤燃烧过程中,有大量的漂珠生成。这是由煤粉燃烬的小灰颗粒,其直径为 $12\mu\text{m}$,是在 1400K 时,可形成直径约为 $40\mu\text{m}$ 的漂珠,形成时间仅为 30ms。

M. A. Feld 等人研究表明^[12],采用无烟煤燃烧过程中,形成漂珠数量是很少的。他们认为,对于用膨胀的煤,漂珠早在加热过程期间就可形成,即在挥发期间,这时煤颗粒已呈现塑性,因而还能膨胀,随着碳粒的烧掉和灰的熔化,于是生成的空心颗粒能产生粒径大的漂珠。

R. C. Flagan 还曾指出^[13],由煤粉燃烧到形成至漂珠的模型,示意地说明了漂珠的形成机理。这个模型由加热开始,然后是煤粉颗粒释放出挥发分,还有炭被燃烬情况,对于大多数煤粉颗粒,由于迅速加热使其变成塑性的,而且产生膨胀,这时趋向于形成中空的蜂窝状球形颗粒,随着炭的燃烬约为 95% 时,还会产生裂解成数个小碎粒,而对于不膨胀的煤,每颗煤粉平均可产生 3 个碎粒;对于烟煤,在高温时能产生膨胀,每颗煤粉可产生 5 个碎粒。因而燃用烟煤时,在燃烧过程中就能产生数量多的漂珠。

美国的 H. Zeeuw 和 R. Abresch 的研究认为^[5],空心微珠的形成首先是一个

动态过程,煤粉在高温和强烈的扰动下接近于超临界状态,当受到冷却时,灰粒逐渐固化而且彼此不接触,几乎不存在聚集的空心微珠,这一事实已经得到证明。随温度下降时的熔滴,由外部压力使熔滴成为完整的球状,并在行将结束和完全固化之前,熔滴产生收缩,从而把气体压缩在球内部,其压力可达到 68.89MPa ~ 137.79MPa。并且指出,当超临界流态材料悬浮在湍流中时,初期温度和冷却速度是关键因素。因为此时液态颗粒,在外部压力作用下形成了空心微珠。如果冷却过程太快,而且壁太薄时,在正常的大气压力下,球内部压力随之增大,将导致空心微珠破碎。对于壁厚为直径 30% 的空心微珠,固化和冷却过程都较慢些,这种致密的空心微珠,就可承受住内部的压力。总的来说,在空心微珠的形成过程中,参数温度、氧、气体和冷却之间存在一个临界状态。这表明煤种和锅炉的设计,都能直接影响漂珠的形成和产量。

我们曾作了大量的调查和研究分析表明,粉煤灰中的 Fe_2O_3 含量的多少,并非产生漂珠的直接因素。因为 Fe_2O_3 来源于煤中的黄铁矿,可起到熔剂的作用及促进玻璃体的形成。我们曾调查过几个电厂,在灰中 Fe_2O_3 含量分别为 19.26%、27.19% 及 29.4% 时,在这些火电厂中并没有发现较多的漂珠。相反,在有些火电厂灰中, Fe_2O_3 含量仅为 3% ~ 6% 时,却发现了较多的漂珠。

实际上,在火电厂锅炉内,为了达到完全燃烧的效果,燃烧室内都是有着充足的氧气的,而且在燃烧过程中,不论是处于氧化气氛还是在还原气氛下,氧化铁都不可能放出氧气。锅炉在生产运行时,每烧掉 1kg 碳约可产生 3.667kg 的 CO_2 或产生 1.866 Nm^3 CO_2 。而炉内燃烧过程中所需的氧主要来源于向炉内输送的一次风和二次风。所以,把炉内燃料在燃烧过程中产生的 Fe_2O_3 含量的多少,作为生成漂珠数量多少的论点是不能成立的。

2.3 煤中矿物质在加热变化过程中的演变

在我国火电厂的用煤中,一般都含有 10% ~ 35% 不能燃烧的矿物质,其主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 等,就是一般所谓的灰分。严格地说,灰分与矿物质是有区分的。灰分是指在规定条件下,完全燃烧后的固态残留物;而煤中矿物质是指除水分以外的所有无机物的总称。

一般认为,在 200℃ 左右,煤所吸附的气体、游离水分及化合水等分解而溢出;在 300℃ ~ 600℃ 的温度范围内,矿物质失掉结晶水;400℃ ~ 800℃ 黄铁矿开始分解氧化,形成铁的氧化物和二氧化硫;500℃ 氯化物开始挥发;600℃ ~ 1000℃ 碳酸盐分解,形成游离的氧化物 CaO 、 MgO 、 FeO 等,同时放出 CO_2 ;900℃ ~ 1000℃,碱金属的某些成分将挥发,硫酸盐也开始分解出 SO_3 ,后者的过

程到 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 才结束; $1200^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 灰分开始熔融, 并形成结晶相的莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、方石英、以及硅酸钙和硅酸铁等低熔点共晶体; 1600°C 以上, 则有 SiO_2 分解出 SiO , 并挥发到炉烟中。

在燃煤电厂固态排渣煤粉炉, 尤其是液态排渣炉内, 煤粉仅在 $0.03\text{s} \sim 0.05\text{s}$ 内, 便被加热到 1600°C 或更高的温度, 其升温的速度可达到 $10^6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的数量级。在这样高的升温速度下, 上述过程几乎是同时完成的。

迄今, 煤中经鉴定出的矿物质如表 2-1 所列。

表 2-1 煤中鉴定出的矿物质^[14]

黏土矿物	蒙脱土、伊利石、高岭土、多水高岭土、绿泥石(蠕绿泥石、叶绿泥石)、混合层黏土矿物
硫化物矿物	黄铁矿、白铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、磁黄铁矿、砷黄铁矿、针硫镍矿
碳酸盐矿物	方解石、白云石、菱铁矿、铁白云石、毒重石、
氧化物和氢氧化物矿物	赤铁矿、磁铁矿、金红石、褐铁矿、针铁矿、纤铁矿、水铝石
氯化物矿物	岩盐、钾盐、水氯镁石
硅酸盐矿物	石英、黑云母、锆石、电气石、柘榴石、蓝晶石、十字石、绿帘石、钠长石、透长石、正长石、辉石、角闪石、黄玉
硫酸盐矿物	重晶石、石膏、硬石膏、烧石膏、黄钾铁矾、水铁矾、四水白铁矾、针绿矾、粒铁矾、硫镁矾、芒硝、纤钠铁矾
磷酸盐矿物	磷灰石、(氟灰石)

2.4 空心微珠形成的宏观机理

煤粉在动力锅炉内燃烧, 是一种复杂的物理化学反应过程, 即多相动态的变化过程。固态排渣煤粉炉的燃料, 悬浮在空气中燃烧, 从燃烧机理来看, 燃料着火阶段属于动力燃烧过程, 即燃烧速度取决于温度; 而着火的主要燃烧阶段则属于扩散过程, 即燃烧速度取决于氧气对可燃物的扩散速度。从理论上来说, 煤粉总是随着空气流动的, 燃料在炉膛内全过程的时间很短, 仅为几秒钟。

煤粉和空气的混合物以射流的形式, 从燃烧器喷入炉膛内进行剧烈地燃烧。当煤粉颗粒的可燃物质燃尽时, 出现液相硅酸盐熔滴, 同时煤粒在燃烧时释放出了 CO_2 和 N_2 , 在 1500°C 左右和强湍流的作用下, CO_2 和 N_2 与熔滴发生强烈的相互作用, 部分 CO_2 和 N_2 就进入了熔滴内, 由于液相硅酸盐黏度的作用, 进入了熔滴内的 CO_2 和 N_2 就被封闭在熔滴内, 在液相硅酸盐的表面张力作用下, 就形成了球形空心熔融体, 在炉温的急速冷却下, 球形空心熔融体被迅速固化, 就形成了固态空心玻璃微球, 这时固化温度已约在 1000°C , 接着空心玻璃微球由炉膛

出口经过热器、再热器、省煤器、空气预热器,最后空心玻璃微球进入静电除尘器内时的温度已降至 $130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。在上述空心玻璃微球的形成过程中,充入到熔滴内的 CO_2 和 N_2 是在高温时进入的,当熔滴急速冷却时,温度也急速降低,球内气体的分子热运动就会迅速减小,此时,被包入的 CO_2 和 N_2 气体压力就会比球体外部压力低,即空心玻璃微珠内的气体压力是处于负压状态的。

由于煤种的不同、煤中矿物质组成的差异、煤粉细度、锅炉容量、燃烧方式及燃烧工况等因素的不同,就形成了数量和质量差异很大的粉煤灰空心微珠。

2.5 影响空心微珠形成的因素

1. 炉型和燃烧温度的影响

目前,我国燃煤电厂采用的炉型有:固态排渣煤粉炉(简称煤粉炉)、液态排渣炉、液态排渣旋风炉及循环流化床锅炉。其中在我国大、中、小型火电厂,最为普遍采用的是煤粉炉,仅有少量的中、小型火电厂采用液态排渣炉、液态排渣旋风炉及循环流化床炉。

燃煤电厂除循环流化床锅炉外,不论任何燃烧方式,当炉膛温度在 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 范围之间,均可以生成约占粉煤灰数量为 $50\% \sim 70\%$ 的空心微珠(厚壁微珠),有的可高达 80% 以上。

据统计,采用煤粉炉在燃烧过程中,能形成的超细微珠($\leq 10\mu\text{m}$)约占微珠数量的 20% 。采用液态排渣旋风炉,在燃烧过程可形成的超细微珠高达 70% 左右。近十多年来,在我国大、中型发电机组有了比较大的发展,由于炉温高、煤粉细、燃烧完全,相应优质空心微珠的数量和质量均有了显著的提高,为空心微珠的广泛应用创造了重要条件。

2006 年底,我国 100MW 以下的小型机组总容量高达 50000MW 。这是我国当前火电厂高煤耗、低效率、重污染、资源配置不合理,并且影响当前电力工业结构不合理的主要因素。在这样多的小型火电厂,由于炉温较低,煤粉较粗,燃烧不完全,在燃烧过程形成的空心微珠,不仅数量少,质量差,而且灰中含碳量偏高,一般为 $5\% \sim 10\%$ 。有的含碳量达 20% 以上,这不仅会直接影响空心微珠的产量,同时还直接影响空心微珠产品的纯度。因而,在应用方面受到了很大的制约,更谈不上高附加值的应用了。

2. 煤种的影响

我国现行煤炭分类是按煤的煤化程度将煤分成褐煤、烟煤和无烟煤三大类。我国发电用煤,是根据国内煤炭资源和现行电厂调查统计资料,并结合长期生产运行实践经验,将发电用煤分为五大类:无烟煤、半烟煤、烟煤、褐煤及低质煤。

具体划分为:

(1)无烟煤:发电用煤的无烟煤,是指可燃基挥发分 $V^y > 6.5\% \sim 10\%$,应用基低位发热量 $Q_{DW}^y > 5000\text{kcal/kg}$ (20935kJ/kg),无烟煤的固定碳含量 $FC_{ad} > 90\%$ 。

(2)半烟煤:发电用的半无烟煤,它是介于无烟煤和烟煤之间的一种煤, $V^y > 10\% \sim 19\%$, $Q_{DW}^y > 4000\text{kcal/kg}$ (16748kJ/kg)。

(3)烟煤:发电用烟煤包括肥煤、气煤、弱粘煤和不粘煤等。烟煤 $V^y > 19\% \sim 40\%$,为了发电用煤的需要,又将挥发分划分为两个小类。即中挥发分 ($V^y > 19\% \sim 27\%$, $Q_{DW}^y > 3900\text{kcal/kg}$ (16329kJ/kg))和高挥发分煤 ($V^y > 27\% \sim 40\%$, $Q_{DW}^y > 3700\text{kcal/kg}$ (15492kJ/kg)),烟煤中固定碳含量 FC_{ad} $50\% \sim 90\%$ 。

(4)褐煤:发电用褐煤是与中国煤炭分类是一致的。褐煤的 $V^y > 40\%$, $Q_{DW}^y > 2800\text{kcal/kg}$ (11724kJ/kg)。褐煤中固定碳含量 $FC_{ad} \leq 60\%$ 。

(5)低质煤:发电用煤的低质煤是指灰分大于40%的原煤,以及各种灰分的中煤、泥煤等,另外,低质煤还包括低发热量煤、超高灰分煤、超高水分煤、高疏煤及易结渣煤均划为低质煤。这是根据我国火电厂普遍采用固态排渣炉,与生产运行实际需要而制定的。发电煤粉锅炉用煤质量标准 (GB 7562—87) 见表2-2。

表2-2 发电粉煤锅炉用煤质量标准 (GB 7562—87)

分类指标	煤种名称	等级	代号	主分类指标界限值	辅助分类指标界限值
挥发分 ^① V_{daf}	(低挥发分无烟煤)		(V_0)	$V_{daf} \leq 6.5\%$	$Q_{net,ar} > 23.0\text{MJ/kg}$
	无烟煤	1级	V_1	$6.5\% \leq V_{daf} \leq 9\%$	$Q_{net,ar} > 21.0\text{MJ/kg}$
	贫煤	2级	V_2	$9\% \leq V_{daf} \leq 19\%$	$Q_{net,ar} > 18.5\text{MJ/kg}$
	中挥发分烟煤	3级	V_3	$19\% \leq V_{daf} \leq 27\%$	$Q_{net,ar} > 16.5\text{MJ/kg}$
	中高挥发分烟煤	4级	V_4	$27\% < V_{daf} \leq 40\%$	$Q_{net,ar} > 15.5\text{MJ/kg}$
	高挥发分烟煤	5级	V_5	$V_{daf} > 40\%$	$Q_{net,ar} > 11.5\text{MJ/kg}$
灰分 A_d	常灰分煤	1级	A_1	$A_d \leq 24\%$	
	中灰分煤	2级	A_2	$24\% < A_d \leq 34\%$	
	高灰分煤	3级	A_3	$34\% < A_d \leq 46\%$	
	(超高灰分煤)		(A_4)	$A_d > 46\%$	
水分 M_f	常水分煤	1级	M_1	$M_f \leq 8\%$	$V_{daf} \leq 40\%$
	高水分煤	2级	M_2	$8\% < M_f \leq 12\%$	

(续)

分类指标	煤 种 名 称	等级	代号	主分类指标界限值	辅助分类指标界限值
水分 M_t	常水分高挥发分煤	1 级	M_1	$M_t \leq 22\%$	$V_{daf} > 40\%$
	高水分高挥发分煤	2 级	M_2	$22\% < M_t \leq 40\%$	
	(超高水分褐煤)		(M_3)	$M_t > 40\%$	
硫分 $S_{t,d}$	低硫煤	1 级	S_1	$S_{t,d} \leq 1\%$	
	中高硫煤	2 级	S_2	$1\% < S_{t,d} \leq 3\%$	
	(超高硫煤)		(S_3)	$S_{t,d} > 3\%$	
灰熔融性 ST	不易结渣煤 易结渣煤	1 级	ST_1	$ST > 1350^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{net,ar}} > 12.5 \text{ MJ/kg}$
				ST 不限	$Q_{\text{net,ar}} > 12.5 \text{ MJ/kg}$
			(ST_2)	$ST \leq 1350^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{net,ar}} > 12.5 \text{ MJ/kg}$
① 燃煤的 $Q_{\text{net,ar}}$ 低于相应数值时, 则该煤种应归入 V_{daf} 低一级的等级内。					
注: 括号内的内容都是 GB 7562—87 标准未列入的					

当前,我国燃煤电厂主要用烟煤为最多,约占发电用煤量的 85% 以上,燃用无烟煤和褐煤的火电厂较少,而采用低质煤的火电厂更少。

一般来说,采用煤粉炉用烟煤在燃烧过程生成的漂珠居多,大致可占粉煤灰数量的 1% ~ 5% (按体积为 4% ~ 20%),尤其是国内燃用鸡西焦煤的电厂,在粉煤灰中发现漂珠的数量最多;用无烟煤的火电厂生成漂珠数量为 0.1% ~ 1%;用褐煤的火电厂,当灰中 $\text{CaO} > 30\%$,几乎没有漂珠。

这里值得指出的是,烟煤之所以能在燃烧过程生成较多的漂珠,这主要是烟煤在炉内温度达到软化熔融形成的胶质体,具有粘接性、塑性、流动性和膨胀性。对于颗粒大的熔滴,容易形成大直径、壁薄、表观密度小的漂珠。

3. 煤粉细度的影响

发电用煤一般是根据煤的挥发分、灰分来确定合理的煤粉细度。严格控制煤粉细度,对燃烧过程有着直接的影响。尤其是对采用无烟和贫煤的提前着火有很大的影响。另外,还考虑各种煤的软硬程度不同,与各种煤在同样的细度下,燃烧时所产生的机械不完全燃烧损失也有所不同,挥发分多,煤容易燃烧,机械不完全燃烧损失小,煤粉一般磨得较粗,而挥发分少的煤需将煤粉磨得细一些,并且要求颗粒均匀。因此,对每一种煤的经济细度都是有差异的,一般发电用煤,对于每个火电厂都有具体的推荐数值。

20 世纪 70 年代末,我国为了进一步推动火电厂粉煤灰的利用,原电力工业部对 160 个大、中型火电厂的粉煤灰,作了一次较全面系统的普查,其中与煤粉细度有关的烧失量测试结果表明。烧失量 $< 5\%$ 的有 55 个火电厂,烧失量 $< 8\%$

的有70个火电厂,烧失量 $<12\%$ 的有104个火电厂,烧失量 $<15\%$ 的有37个火电厂,烧失量 $<30\%$ 的有10个火电厂。

粉煤灰中的烧失量与含碳量的区分:烧失量包括碳及其挥发分两部分,大于实际含碳量。但碳中挥发分含量极低,烧失量与含碳量数值相差甚微,故将粉煤灰烧失量可视同含碳量。

从上述烧失量的测试数据充分说明,大多数火电厂粉煤灰中的含碳量偏高,同时也说明煤粉细度偏粗,这是煤粉在炉内燃烧不完全所造成的结果。这不仅不利于粉煤灰的综合利用,更不利于各种空心微珠的生成。为了实现全国粉煤灰的大量利用,与进一步提高粉煤灰的活性,又不得不将大量的粗灰进行加工磨细,于是在国内开展了曾盛行十多年的“磨细灰热”。据统计,每磨细1t粗灰需耗电 $20\text{kW}\cdot\text{h}$ 左右,其耗电量之大不亚于煤粉磨细的耗电量,而且还需要另建细灰车间,以及运灰、储灰等工序。例如,曾在20世纪70年代末,首先在北京石景山电厂,当时为满足国内外一些混凝土工程建设的需要,开始按日本粉煤灰JISA6201—1977《工业规格》标准,建成了小规模的生产车间提供磨细灰产品。上海则从1979年开始,先借用当地小水泥厂粉磨设备进行生产磨细灰,同时还开展了磨细灰用混凝土的效应研究等。并于20世纪80年代初至80年代末,先后在上海闵行电厂附近建了年产10万t规模的生产厂,以及分别在宝钢自备电厂和石洞口电厂附近建成了年产4万t及3万t磨细灰车间。实际上,经过磨细加工粉煤灰细度,一般也只能达到 $80\mu\text{m}$ 的剩余8%以下,符合国家II级灰的细度要求。

再从国际上一些国家用于混凝土,对粉煤灰的最大含碳量的规定:日本为5%,朝鲜为5%,奥地利为5%,英国为7%,土耳其为10%,德国为10%,美国为2%~6%,加拿大为12%,印度为12%,澳大利亚细灰为4%、中灰为6%、粗灰为12%,中国I级为5%、II级为8%、III级为15%。

从上述国内外规定粉煤灰中烧失量的数值,可以明显地看出:这些国家在制定煤粉细度都属偏粗,燃烧不完全是造成粉煤灰品质差的原因。

我们认为,在确保电站锅炉安全运行的前提下,宜将粉煤灰中的烧失量控制在 $\leq 2\%$ 时,作为“最佳煤粉细度”,取代传统所谓的煤粉经济细度的时代已经到来。如近年我国已投产运行的亚临界和超临界锅炉电厂,已实现在粉煤灰中的烧失量 $\leq 1\%$ 的新局面。这样不仅为煤粉在炉内燃烧过程中生成数量多的优质空心微珠创造了极为有利的条件,而且还可以彻底改变我国长期以来粉煤灰细度粗、含碳量高和活性差的特点,这些不足严重制约了粉煤灰的大量利用。

4. 煤灰组成的影响

煤粉在电站锅炉内燃烧后,剩下的粉状灰分,通常称它为粉煤灰。我国发电