

Separation and Utilization Technology of Fly Ash

粉煤灰分选与利用技术

边炳鑫 李 哲 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

粉煤灰分选与利用技术

边炳鑫 李 哲 著

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

粉煤灰分选与利用技术/边炳鑫,李哲著. —徐州:
中国矿业大学出版社,2005.9
ISBN 7-81107-202-5

I. 粉… II. ①边…②李… III. ①粉煤灰—分选
②粉煤灰—综合利用 IV. TD849

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 030624 号

书 名 粉煤灰分选与利用技术
著 者 边炳鑫 李 哲
责任编辑 褚建萍
责任校对 齐 畅
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 江苏徐州新华印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 11 字数 268 千字
版次印次 2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷
定 价 45.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

作者简介



边炳鑫, 1962年10月生, 博士, 教授。中国煤炭学会选煤专业委员会委员, 全国煤炭标准化技术委员会选煤分技术委员会委员。2002年7月在中国矿业大学(北京校区)获工学博士学位, 同年到同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室从事博士后研究工作。自1983年以来主要从事矿物加工和固体废物处理与资源化技术的教学和科研工作。曾主编高等学校规划教材《选煤工业数理统计方法及应用》, 副主编普通高等教育“九五”国家重点教材《选矿学》, 合作出版学术专著《固体废物预处理与分选技术》、《煤系固体废物资源化技术》、《农业固体废物的处理与综合利用》、《矿物分离过程动力学》等。在《煤炭学报》等学术期刊上发表学术论文六十余篇, 其中有多篇被Ei和CA收录。主持国家自然科学基金、中国博士后基金和黑龙江省自然科学基金等省、部级课题十余项; 此外, 还参加了国家高技术研究发展计划(863计划)项目等国家级课题。获第十一届全国优秀科技图书三等奖、黑龙江省科技进步二等奖、黑龙江省教学成果二等奖、鸡西市科技进步一等奖等科研成果奖多项和实用新型专利三项。



李哲, 1964年7月生, 副教授。1988年7月毕业于黑龙江矿业学院, 获工学学士学位; 2002年3月就读于中国矿业大学(北京校区), 攻读工学博士学位。自1988年以来主要从事矿物加工工程和工业固体废弃物处理技术的教学和研究工作。曾参编高等学校规划教材《选煤工业数理统计方法及应用》, 发表学术论文近十篇; 承担黑龙江省教育厅科研项目, 作为主要参加人参加国家、省自然科学基金项目, 参加了省科技攻关重点项目的研究工作, 获实用新型专利一项及省教学成果二等奖、省科技二等奖等成果奖多项。

序

废弃物的资源化是当代我国经济与社会发展中面临的重大课题。探索废弃物资源化的新方法、新途径和新技术,将会有力地推动该领域的技术创新和科学技术进步,推动生产力的发展。粉煤灰是火力发电厂煤粉在锅炉内燃烧后产生的一种粉状灰粒。目前我国电厂每年排放的粉煤灰约 1.2 亿 t,属国内八大固体废弃物之一,排量居世界第二位。我国粉煤灰的利用率只有 40% 左右,应用领域窄,附加值低。粉煤灰通过微珠分选可以获得被国内外专家公认的由漂珠、沉珠、磁珠和炭粒加工制成的新型复合材料,可以应用于塑料、涂料、航空、环保等高新技术领域。因此,从粉煤灰中分选出微珠和炭粒是实现粉煤灰综合利用的前提和基础。

边炳鑫博士、教授领导的课题组自 20 世纪 80 年代初就开展粉煤灰中微珠分选理论、工艺和设备的研究工作。他们在对粉煤灰及微珠理化性质研究的基础上,创造性地研究了粉煤灰在分选介质中的相互作用机理和运动规律,研究了粉煤灰微珠及炭粒的分选原理、分选方法和分选工艺,发表论文三十余篇,并得到该学术领域科技工作者的一致好评。

《粉煤灰分选与利用技术》一书正是在上述研究基础上完成的。该书不仅对推动粉煤灰综合利用技术的发展有益,而且对矿物加工工程专业的学科建设做出了重要贡献。

粉煤灰综合利用是一项复杂的、跨学科的研究课题,它的基础研究和技术开发已成为世界上工业发达国家开展的重点研究与开发项目。边炳鑫教授与李哲副教授合作撰写的《粉煤灰分选与利用技术》一书系统地介绍了粉煤灰及其空心微珠的理化性质,粉煤灰微珠的分选原理、分选工艺和分选试验研究,粉煤灰及其微珠的综合利用,这是一本值得推荐给读者的有关粉煤灰分选技术的论著。

该书的出版对提高粉煤灰综合利用的技术水平和促进粉煤灰综合利用向更广、更高、更新的方向发展具有重要意义。

中国工程院院士



前 言

粉煤灰是火力发电厂煤粉在锅炉内燃烧后产生的一种工业废弃物。

我国是世界主要产煤国之一,煤炭是我国当前和今后相当长时间内的主要能源。目前,我国电厂年燃煤 4 亿 t 左右,电力系统火力发电厂年排放的粉煤灰约 1.2 亿 t,列国内八大固体废弃物之首,排量居世界第二位。这不仅侵占大量土地、造成严重的环境污染,而且也是一种资源的浪费。

近年来在世界范围内,已将粉煤灰灰渣的处置与利用作为一个带有全球性的重大科技课题。约在 20 世纪 70 年代,国内外许多研究机构在探索粉煤灰利用新途径的研究中先后发现空心或实心微珠和少量的磁珠。通过对我国六大行政区七十余个火力发电厂的调查分析表明,我国火力发电厂粉煤灰中的微珠资源是相当丰富的。由于各地区火力发电厂的炉型、燃烧制度、燃用煤种、煤质以及燃烧状况不同,粉煤灰中所含微珠的数量、质量、成分、粒度及外观颜色等均有较大差别。由于微珠具有颗粒微小、质轻、绝缘(磁珠除外)、耐磨、抗压强度大、热稳定性好和耐酸、耐碱、化学性能稳定等独特优点,国内外许多学者公认微珠是一种很有潜力的复合材料工业的新型优质原料和填充料。它已应用于建材、塑料、涂料、化学冶金、航空、环保等高新技术领域,并且应用效果展现了十分可喜的前景。

从粉煤灰中分选出微珠和炭粒是实现粉煤灰及其微珠综合利用、变废为宝、实现资源化的前提和基础。本书是在系统总结作者多年来从事粉煤灰微珠分选和综合利用技术方面研究成果以及粉煤灰在各行各业的应用成熟技术的基础上写成的。书中系统介绍了粉煤灰及微珠的理化性质,粉煤灰微珠及炭粒的分选原理、分选方法和分选工艺,以及粉煤灰及微珠综合利用的主要技术领域,既有理论深度,又有实用价值。作者希望本书对推动我国粉煤灰综合利用向更广、更高、更新方向发展有所裨益。

本书第一、三、五、六、八、九、十章由边炳鑫执笔,第二、四、七、十一、十二章由李哲执笔;全书由边炳鑫统稿。

作者要特别感谢中国工程院院士陈清如教授对本书提出许多有益的建议,并为本书作序。

在本书研究和编写过程中得到了赵凤林、何京东、艾淑艳、康文泽、杨毅的大力支持,在此表示衷心的感谢。

作 者

2005 年 2 月

目 录

前言	1
1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 国内外粉煤灰微珠分选工艺研究概况	3
1.3 粉煤灰综合利用概述	5
2 粉煤灰的形成、来源、组成及影响因素	8
2.1 粉煤灰的形成过程	8
2.2 粉煤灰的矿物来源	10
2.3 粉煤灰的矿物组成	12
2.4 形成条件对粉煤灰性能的影响	17
3 粉煤灰及其微珠的理化性质研究	24
3.1 粉煤灰的理化性质	25
3.2 漂珠的理化性质	44
3.3 沉珠的理化性质	46
3.4 磁珠的理化性质	47
3.5 粉煤灰中炭粒的理化性质	50
3.6 粉煤灰中各类颗粒理化性质对比	52
4 干法分级与细化	54
4.1 干法分级原理与设备结构形式	54
4.2 粉煤灰细化原理与作用	61
5 漂珠分选及试验研究	64
5.1 重力分选原理	64
5.2 粉煤灰在水中的沉浮试验与沉浮曲线	68
5.3 漂珠分选设备及试验研究	70
6 磁珠分选及试验研究	77
6.1 磁选原理	77
6.2 磁选机的磁场	77
6.3 磁珠受力和动力学分析	78
6.4 磁珠磁选效果的评价	80
6.5 磁珠分选试验研究	81
7 炭粒泡沫浮选及试验研究	84
7.1 炭粒可浮性研究	84
7.2 浮选药剂	85

7.3	浮选过程及影响因素	87
7.4	浮选工艺中的主要设备	88
7.5	炭粒浮选试验研究	92
8	电选脱炭	96
8.1	电选分离过程与条件	96
8.2	颗粒在电场中的带电方法	97
8.3	电选过程颗粒受力分析	100
8.4	电选设备及应用	102
8.5	电选脱炭试验研究	104
9	沉珠分选机理和分选试验研究	106
9.1	沉珠分选机理	106
9.2	沉珠分选试验研究	109
10	粉煤灰分选工艺与实践	116
10.1	湿法分选工艺原则流程的确定	116
10.2	湿法分选工艺流程的结构	117
10.3	粉煤灰空心微珠湿法分选工艺研究	119
11	粉煤灰综合利用	123
11.1	粉煤灰利用的沿革	123
11.2	粉煤灰应用领域、技术及分类	124
11.3	中国粉煤灰利用主要成就	126
11.4	欧美国家粉煤灰综合利用	136
11.5	粉煤灰在农业方面的利用	139
11.6	粉煤灰在处理废水中的应用	146
11.7	粉煤灰综合利用发展方向	151
12	粉煤灰空心微珠的综合利用	153
12.1	漂珠的综合利用	153
12.2	沉珠的综合利用	157
12.3	磁珠的综合利用	158
12.4	炭粒的综合利用	161
12.5	粉煤灰纳米颗粒的发现与应用	164

1 绪 论

1.1 概 述

现代火力发电厂的锅炉,都在用磨细的煤粉作为燃料。当煤粉喷入炉膛中,就以细颗粒火团的形式进行燃烧,充分释放热能。燃烧后的灰渣,因原煤灰分含量不同,一般占原煤质量的15%~40%。普通煤粉锅炉的灰渣有两种形态:一种是从排烟系统中用收尘设施收集下来的细粒灰尘,叫做粉煤灰或飞灰,约为灰渣总质量的70%~85%,其中包括一些极细的颗粒,这些颗粒经烟囱口排入大气中,集尘设备效率越低,飞逸的极细颗粒越多;另一种是在炉膛粘结起来的粒状灰渣,叫做炉底灰或灰渣,这些灰渣落入锅炉底部,有的结成大块,经破碎从炉底排出,约占灰渣总质量的15%~30%。此外,还有一些燃烧煤粉的锅炉,如液态排渣炉,由于其炉膛燃烧温度较高,使部分灰渣熔融成液体状态的熔渣,下落到炉底,被水骤冷,结成玻璃态的渣粒,叫做液态渣。液态炉的液态渣和粉煤灰分别为40%~60%,平均各占一半。另外,还有一种“旋风炉”,其炉膛燃烧温度比液态炉设计要高,所以熔融的液态渣的比例可以高达75%~85%,而粉煤灰仅有15%~25%。火电厂的粉煤灰、炉底灰、液态渣,再加上老式锅炉如链条炉等炉排上收集下来的煤渣,统称为“电厂灰渣”,如果再包括其他工厂的煤炭灰渣,则统称为“燃煤灰渣”,其中粉煤灰是一种自然界所不存在的而由人工过程产生的粉状矿物质资源,或者说是“再生矿产粉状资源”。

当前,许多国家都已从历史的发展进程中认识到必须重视“工业废渣”资源的开发利用,它可以起到有效缓解自然资源、能源危机的作用,同时带来较大的环境效益。尤其是20世纪70年代中期世界性能源危机后,许多国家发电厂的燃料结构发生了变化,都加快转向以煤炭为主要燃料的进程。据资料介绍,1979年各国电力系统用煤量占全国煤耗总量比例为:苏联50%、英国45%、美国70%。随着燃料油以及天然气效率的降低和核动力的缓慢发展,用于电力系统的煤炭量将逐年增长。1985年,美国电力系统用煤量在7亿t以上。根据联合国教科文组织的预测:燃煤发电仍将在21世纪中占重要地位,而且在21世纪中燃煤发电的绝对量可能还会增加。为此下一个100年中粉煤灰仍然会源源不断地排放,利用粉煤灰仍然是人类的一个重要任务。由于科技进步,1974年美国首先在内政部编辑的矿物年报中,将粉煤灰作为一种矿物资源,并列为国家最丰富的第七位固体矿物。

我国是世界主要产煤国之一,煤炭是我国当前和今后相当长时间内的主要能源,在一次能源探明总量中煤炭占90%。虽然国家大力发展水电、核电,但是燃煤发电仍占主要地位。我国有1000多座燃煤发电厂,而且每年还要新增发电机组400万~600万kW。全国电厂年燃煤约3.6亿t,1994年电力系统火力发电厂粉煤灰排放量为9114万t。根据电力发展规划,近期火力发电厂排出的灰渣每年净增600万t以上。20世纪末的年排灰量高达1.2亿t,排灰量已居世界第二位,数量之大十分惊人。如此大量的灰渣全靠占地储存是不可能的,也

是一种资源的浪费,若不加以利用,不仅占用了大量耕地,还会污染环境,危害生存环境,制约我国国民经济的可持续发展。

我国自 20 世纪 50 年代开始利用粉煤灰,经历了几个发展阶段,从 80 年代以来,粉煤灰综合利用事业获得了较大的进展,尤其是 1985 年国务院批转国家经委《关于开展资源综合利用若干问题的暂行规定》文件后,对全国粉煤灰综合利用工作起到积极的推动作用。随后 1987 年召开了“第二次全国资源综合利用工作会议”,又确定了把粉煤灰综合利用列为资源综合利用的突破口。国家计委 1991 年又出台了《中国粉煤灰综合利用技术政策及其实施要点》,提出粉煤灰综合利用技术政策总的原则是:认真贯彻“突出重点,因地制宜”和“巩固、完善、推广、提高”的方针,把大批量用灰技术作为重点,把提高粉煤灰综合利用经济效益、社会效益有机的结合作为主攻方向;巩固已有的技术成果,逐步完善比较成熟的利用技术,大力推广成熟的粉煤灰综合利用技术,积极采用国际先进技术和装备,不断提高我国的粉煤灰利用技术水平,赶上和超过国际先进水平。中国洁净煤技术“九五”发展规划也把粉煤灰综合利用列为重点研究的内容之一。可见粉煤灰综合利用已成为我国经济建设中一项重大的经济技术政策与战略措施。

在国外,20 世纪 80 年代前夕曾召开以粉煤灰灰渣的挑战为主题的国际性讨论会。所谓粉煤灰灰渣挑战的实质,就是如何行之有效大量利用粉煤灰的问题。近年来在世界范围内,又把粉煤灰灰渣的处置与利用作为一个带有全球性的重大课题。

1978 年水利电力部电力建设研究所,在研究探索粉煤灰利用新途径中发现,粉煤灰中含有一种微小、质轻、空心而呈圆球形的颗粒,在光学显微镜下观察,好像一颗颗晶莹的银白色珍珠,光彩夺目。它的粒径小至微米级,又系空心,所以,称之为“空心微珠”,见图 1-1。

粉煤灰空心微珠,约在 20 世纪 70 年代,最初源于英国火力发电厂的贮灰池水面上的漂浮物(漂珠)。经分析化验测得,漂珠与粉煤灰在化学成分上是不完全一样的,而且漂珠的密度、粒度与粉煤灰也存在着差异。1976 年美国北方各州电力公司又在检查灰渣池时发现了实心微珠和少量的磁性微珠。

几年来,为了查明我国火力发电厂粉煤灰空心微珠资源的分布情况,水利部某研究所已对国内六个行政区七十余个火电厂,做了实地调查分析工作。初步调查结果表明,我国火力发电厂粉煤灰中的空心微珠资源是相当丰富的。由于各地区火电厂炉型、燃烧制度、燃用煤种、煤质以及燃烧状况等不同,粉煤灰中所含空心微珠的数量、质量、成分、粒度及外观颜色等均有较大差别。

由于空心微珠具有颗粒微小、质轻、绝缘(除磁珠外)、耐磨、抗压强度大、热稳定性好和耐酸、耐碱、化学性能稳定等独特优点,国内外许多学者公认空心微珠是一种很有潜力的复合材料工业的新型优质原料和填充料。尽管它被发现的时间还不算太长,但它在国内外已应用到建材、塑料、涂料、化学冶金、航空等领域,并且它的应用效果已展现了十分可喜的光辉前景。

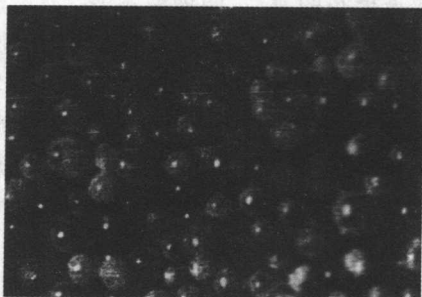


图 1-1 空心微珠($\times 80$)

从粉煤灰中分选出空心微珠和炭粒是实现粉煤灰及其空心微珠综合利用、变废为宝的前提和基础。

1.2 国内外粉煤灰微珠分选工艺研究概况

近几年,随着粉煤灰空心微珠的发现,从粉煤灰中分选以空心微珠为主的分选工艺的研究有了比较大的进展。

粉煤灰空心微珠的分选,按分选介质的不同,目前,可分为以空气为介质的干法分选工艺(一般适用于干法排灰的电厂)和以水为介质的湿法分选工艺(一般适用于湿法排灰的电厂),从分选效果来看湿法分选工艺优于干法分选工艺,从电厂的排灰方式看干法分选工艺较湿法有许多优点。

1.2.1 国外研究概况

近几年来,英国、美国、日本、波兰、捷克、俄罗斯、加拿大等国都十分重视从粉煤灰中分选空心微珠的试验研究工作。英国早已成立了专门的公司,从粉煤灰中分选密度为 0.35 g/cm^3 的空心微珠,并向国外销售。美国北方各州电力公司与明尼苏达州微珠研究所(有限公司)合作进行研究,于 1974 年秋建成了第一座小型干法分选空心微珠的试验厂,日处理粉煤灰 15 t,此项粉煤灰空心微珠分选方法于 1978 年获得专利。日本近几年来成功研制了干法机械分选工艺。美国和西欧一些国家除进行干法分选工艺研究外,还进行湿法分选工艺的研究,其分选方法有重选、浮选和磁选。

据有关资料介绍,俄罗斯、美国、波兰、捷克、比利时、加拿大等国均进行过磁选法回收粉煤灰中铁粉(磁珠)的试验。俄罗斯已在国立第聂伯地区发电厂建立了 10 t/h 的浮选法回收粉煤灰中炭粒的工业试验厂。在波兰,粉煤灰的分选研究已以回收铝和“人造磁铁矿”(磁珠)为目标。1983 年,美国电力研究所报道了一种新型酸浸过程,可经济回收粉煤灰中铝、铁,并计划为期三年的扩大研究,目标准备先回收磁铁矿(磁珠),然后提取铝,最后将残渣送回水泥厂。预计,粉煤灰的堆存处理问题可随之得到彻底解决。世界上惟一从总体综合利用角度建立的工业企业,是加拿大 Enercon 有限公司。该公司从粉煤灰中回收氧化铁(磁珠)、炭、白榴火山灰和轻集料,它可视为今后解决粉煤灰污染和资源化的重要方向。图 1-2 为俄罗斯国立第聂伯地区发电厂粉煤灰选炭工艺流程。通过该分选工艺可获得灰分 $40\% \sim 45\%$ 、发热量 15488 kJ/kg 的精炭,作为锅炉燃料的补充,精选尾矿的灰分为 $95\% \sim 97\%$,可作生产建筑材料的原材料。

1.2.2 国内研究现状

1.2.2.1 干法分选工艺的研究

我国粉煤灰干法分选技术始于 20 世纪 80 年代,90 年代初开始出现以蜗轮式分选机为代表的工业型装置,并在国内一些电厂投入使用;90 年代中期,以蜗壳式分选机为主导的分选技术得到发展,并开始为三峡工程建设提供分选灰;到 90 年代后期,受三峡等水利工程建设和城市建筑业发展的拖动,出现了粉煤灰产品生产和应用市场两旺的喜人景象。

20 世纪 80 年代初,国内电力系统就开始进行粉煤灰分选技术的研究和开发,到 1983

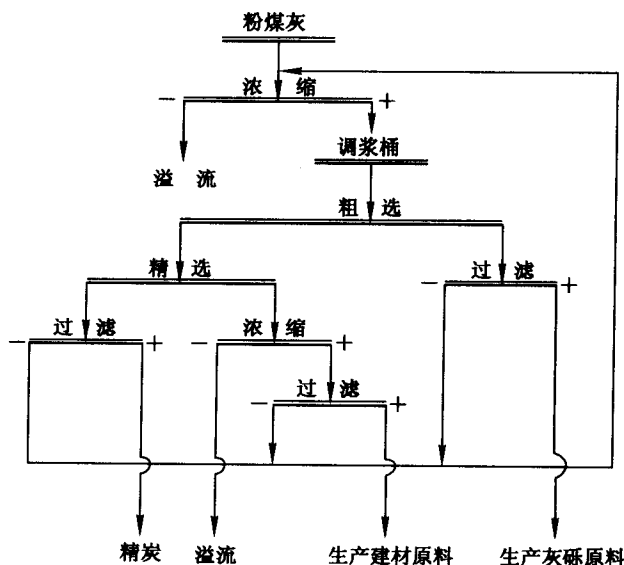


图 1-2 俄罗斯国立第聂伯地区发电厂粉煤灰选炭工艺流程

年底,西安热工院根据美国北方电力公司的专利技术在國內建成了第一套粉煤灰分选试验台;1985 年左右,株洲电厂根据芬兰技术研制出第一台用于粉煤灰分选的内循环叶轮式分选机,处理能力 2 t/h,这类分选机后来得到一定的发展,单机处理能力一度达到 16 t/h。国内此类设备主要生产单位有宁波江北机械厂、国家环境保护总局南京环境科学研究所、国家电力公司西安热工院技术产业有限公司(西安热工院)、杭州高达机械有限公司、湖南省电力粉煤灰开发有限公司、哈尔滨华美电力环保技术开发有限公司等 9 家单位,主要生产外循环叶轮式分选机和涡壳式分选机,其分选原理为按粒度分级,生产国家品级灰。

近年来国内对粉煤灰微珠进行干法分选技术、工艺和设备的研究取得丰富的成果,其中锦州粉煤灰综合利用公司在水电部电力建设所的密切协助下,研制成功了日处理粉煤灰 30 t 的 JGX—1 干法分选机械。这套分选设备不仅包括分选空心微珠,而且还可以选铁、选炭,以及进行空心微珠的多种粒径分级,这套干法分选设备,经太原第二热电厂试生产表明,分选效果良好,分选产品中微珠含量(纯度)为 70%~95%。该分选设备主要由分选装置、分离器、分级机、高压电选机、磁选机组成。此外,平顶山市杜伯超业余研究小组研究成功一套可获得微珠纯度 80% 以上并可进行四个粒度级分级的干法分选机械和工艺。株洲电厂还研制了串流式选粉机和两级流态化分选方法,该工艺可获得微珠纯度 80% 的产品,其最细分级粒度可达到 25 μm 左右;而且该厂对脱炭粉煤灰进行了风选分级试验,先后使用了低速气流分级机、风力旋流器和串流式离心分级机进行粉煤灰分级试验。试验结果可获得粒度 200 网目含量为 98.8% 的空心微珠。

1.2.2.2 湿法分选工艺的研究

国内长沙矿冶研究院、北京石景山电厂、株洲电厂、北京科技大学(原北京钢铁学院)矿业研究所、核工业部北京第五研究所等单位都不同程度地开展了湿法分选方法和工艺的研究。

长沙矿冶研究院在对永安电厂粉煤灰性质分析的基础上,经过粗—扫—精浮选流程,可得到可燃体为 85% 以上的高级精炭,用来制造活性炭。脱炭后的尾灰的可燃物含量由原灰的 36% 降到 0.5% 左右。同时采用浮选—脱泥流程,得到产率为 30%、微珠纯度达 94% 的高档微珠及一定数量的中、低档微珠。

北京石景山电厂采用漂洗—磁选—分级工艺流程处理本厂粉煤灰得到了纯度分别为 98%、95%、86% 的厚壁微珠,总回收率达 72.73%。北京科技大学(原北京钢铁学院)对北京石景山电厂粉煤灰研究表明,在选炭和微珠之前,采用常规磁选设备进行磁选,再经摇床精选,可得到纯度为 96%、84% 的高、中档磁珠产品。

株洲电厂在对本厂粉煤灰进行干法电选脱炭试验的同时,还利用粉煤灰与炭粒表面性质的差异对水膜除尘器收集的粉煤灰进行了湿法浮选脱炭的试验,获得了发热量 23 023 kJ/kg 以上的精炭。其工艺流程见图 1-3。

核工业部北京第五研究所针对某厂粉煤灰及其空心微珠的特性,采用图 1-4 所示工艺流程进行分选试验,获得了较高品位的玻璃微珠、精炭、磁性微珠和尾灰四种产品,其中高档沉珠产品的纯度为 90%,中档沉珠产品的纯度为 80% 左右,低档沉珠产品的纯度为 70%,漂珠的纯度为 90% 左右。

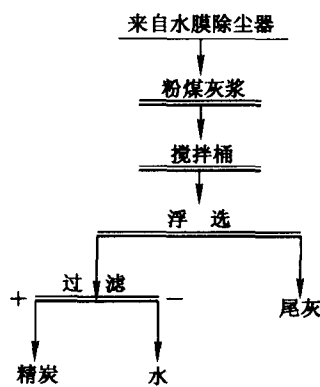


图 1-3 株洲电厂
浮选脱炭工艺流程

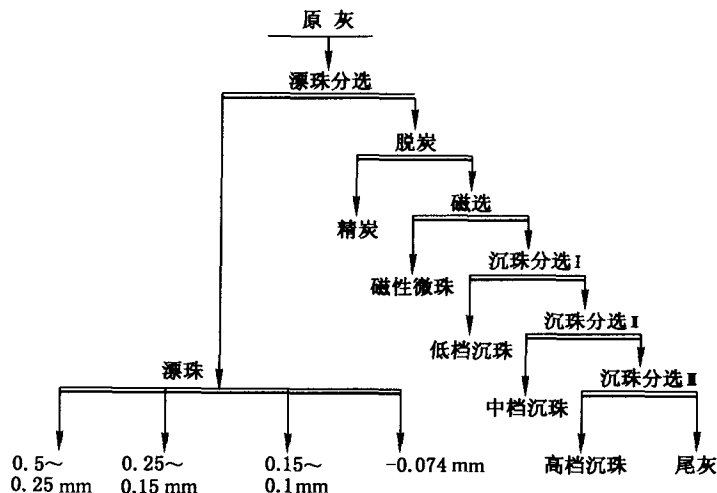


图 1-4 微珠分选试验工艺流程

1.3 粉煤灰综合利用概述

当前,人口、资源与环境是各国面临的全球性问题。我国人口众多,资源日趋紧张,环境不断恶化,对工业废渣中最大排放量的粉煤灰进行综合利用是一项具有重大经济、环境与社

会效益的工作,也是造福于子孙后代的具有长远战略性的课题。

1.3.1 粉煤灰综合利用具有现时的和长远的意义

粉煤灰的综合利用,可以变废为宝,化害为利。用可持续发展战略的观点去看待这个问题,其意义更加重大。原因之一是粉煤灰排放目前大多是湿排,需耗用大量的水;堆放需占用大量的土地。据有关资料统计分析和预测,21世纪我国年粉煤灰排放量将达到1.6亿t,按目前排灰状况和利用水平,排灰用水达10多亿t;贮灰占地约达50多万亩。

随着电力工业装机容量增加,排灰量、用水量、占地量还要相应增加,这对于水资源和土地资源都很缺乏的我国来说,不论从现实还是从长远来讲,都是一个很大的压力和威胁。根据多年研究和实践,将粉煤灰湿排改为干排,并磨细或原状进行综合利用,可以节约由于湿排所需要的大量水,同时还可以减少粉煤灰在混排过程中的活性损失,从而提高粉煤灰的使用质量。另外,粉煤灰在综合利用后,不需要贮灰占地,可节约大量土地;同时还由于粉煤灰制品的代用,达到间接节约土地和其他矿产资源的目。如粉煤灰烧结砖、粉煤灰加气砌块代用粘土砖后,可以减少粘土砖的用量,从而达到节约土地的目的。

原因之二是粉煤灰露天堆放,刮风天灰尘污染空气,下雨天渗水污染地下水。根据国内外试验研究发现,粉煤灰渗水使地下水产生不同程度的污染,比较明显的是使pH值升高,有毒有害的铬、砷等元素含量增加。再加上粉煤灰贮灰场大多位于江、河、湖及城市水源保护区域,水源保护问题也十分迫切。

由此可见,粉煤灰综合利用不论是从节约土地、保护环境的基本国策角度,还是从节约用水、坚持可持续发展战略的角度,都是十分必要的,都具有现时的和长远的意义。

1.3.2 粉煤灰综合利用具有广阔的途径

经过几十年国内外的大量试验研究,粉煤灰综合利用已具有较为成熟的技术,并具有多种途径。目前,粉煤灰综合利用主要是在建材、建工、道路、填筑、农业(种植)和其他等方面。在建材方面,主要用作水泥原料、水泥混合料、建筑砌块、加气混凝土制品、烧结粉煤灰砖、烧制陶粒、蒸养法陶粒等;在建工方面,主要用于混凝土和砂浆,其中包括大体积混凝土、泵送混凝土、高标号混凝土、低标号混凝土、砌筑砂浆、抹灰砂浆等;在道路建设方面,主要用于路面基层、路堤、路面等;在填筑方面,主要用作回填、水坝填筑、矿井回填等;在农业(种植)方面,主要用于改良土壤、制作农肥、农药载体等;在其他方面,主要用于提取有用物质,如提取漂(微)珠、炭、铁、铝、锗等,以及利用粉煤灰表面积大、孔隙多、吸附性能好的特点,处理各种工业污染。

1.3.3 粉煤灰综合利用存在问题

我国粉煤灰综合利用也取得了比较成熟的经验,利用较好的有上海、南京、河南、辽宁、黑龙江等省市。目前,粉煤灰综合利用存在如下问题:①粉煤灰各种成分都是可以单独利用的资源或能源财富,但由于建材、建工行业对选矿不了解,目前利用的灰大部分为原灰,致使原灰中各种有用的成分互相混杂,不但发挥不出各自的作用,而且互相危害与互相影响。虽然有些电厂如株洲电厂、永安电厂、本溪电厂等进行粉煤灰分选炭与漂珠,但粉煤灰经过分选利用的比例是非常小的。②由于粉煤灰各种成分的混杂,使粉煤灰用量比例很小,一般低

于30%,从而限制了粉煤灰的利用率。为了解决这些问题,需要对粉煤灰分选后进行综合利用研究。

1.3.4 粉煤灰微珠综合利用概述

目前,对粉煤灰微珠综合利用的研究得到各方面广泛的重视,成果多集中在微珠在建材或建工领域的利用,特别是粉煤灰纳米空心球的发现及其性能的研究进一步拓宽了粉煤灰微珠的研究领域。

作者于1985年在国内首次进行了粉煤灰微珠湿法分选工艺的研究,开辟了将选矿理论和工艺应用于粉煤灰分选研究的先河。在进行粉煤灰中漂珠、磁珠、沉珠和炭粒的分选原理及工艺研究的基础上,提出了根据粉煤灰中各颗粒的物理、化学性质差异,实现分离的思想和方法。其主要内容包括:①粉煤灰及其空心微珠的理化性质研究;②分选原理和分选试验研究;③湿法分选工艺流程的研究;④粉煤灰空心微珠湿法分选工艺试验研究;⑤粉煤灰及空心微珠的综合利用的研究。近年来,在粉煤灰综合利用研究领域发表学术论文32篇,其中在核心期刊上发表论文15篇,国际会议发表论文4篇,有3篇被EI检索,1篇被CA收录,研制的“漂珠精选机”获得国家实用新型专利。2001年“粉煤灰微珠分选工艺研究”通过成果鉴定,专家认为“该项技术在国内处于领先水平”,为粉煤灰综合利用做出了贡献。2003年,该成果获得黑龙江省科技进步二等奖。

参考文献

- [1] 边炳鑫. 粉煤灰空心微珠分选及其综合利用的研究:[硕士学位论文]. 徐州:中国矿业大学,1996
- [2] 王福元等. 粉煤灰利用手册. 北京:中国电力出版社,1997
- [3] 韩怀强等. 粉煤灰利用技术. 北京:化学工业出版社,2001
- [4] 边炳鑫. 粉煤灰空心微珠的分选工艺. 粉煤灰综合利用,1990,(4):30
- [5] 边炳鑫. 粉煤灰中空微珠的分选和综合利用的研究. 中国矿业大学学报,1993,(2)
- [6] 边炳鑫. 粉煤灰微珠湿法分选工艺. 中国矿业,2000,6(1):55
- [7] 陶恩中. 粉煤灰资源化中的几个问题. 粉煤灰综合利用,1996,(1):55
- [8] Bian Bingxin. The Separation Performance Fly Ash in Water Media. 中国矿业大学学报(英文版),2001,(7)
- [9] 边炳鑫. 粉煤灰微珠湿法分选工艺. 中国矿业,2000,(4)

2 粉煤灰的形成、来源、组成及影响因素

2.1 粉煤灰的形成过程

根据热力学第一定律和第二定律,粉煤灰的形成是煤粉能量守恒、灰渣总熵不断增加、从热能到粉煤灰潜能的能量转化过程,粉煤灰的产生包括煤粉的燃烧,灰渣的烧结,碎裂,颗粒熔融,骤冷成珠等。电厂燃烧煤粉的锅炉实质上是粉煤灰产生的反应炉。

煤粉由高速气流喷入锅炉炉膛,有机物成分立即燃烧形成细颗粒火团,充分释放热量。粉煤灰形成的过程,既是煤粉颗粒中矿物杂质的物质转变的过程,也是化学反应过程。

当温度超过 1 000 ℃时,石英如果没有与粘土矿物结合,将溶解于熔融的铝硅酸盐中,再随温度升高大约达到 1 650 ℃将开始挥发。

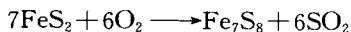
在 400 ℃时,高岭土开始失水形成偏高岭土。当温度超过 900 ℃时,偏高岭土将形成莫来石和其他无定形石英。伊利石是典型的富铁、镁、钾、钠的粘土矿物,当温度超过 400 ℃时开始分解形成铝硅酸盐。

大约在 800 ℃时,碳酸盐开始分解放出 CO_2 生成石灰(CaO),其他碳酸盐也会分解放出 CO_2 然后生成相应的氧化物,但分解的温度不同,如天蓝石为 500 ℃,白云石为 750 ℃。

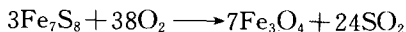
铁是影响煤灰中矿物相比较重要的元素。在实验室条件下,黄铁矿(FeS_2)300 ℃开始分解,失去硫后生成 Fe_{1-x}S ,然后在 500 ℃时氧化生成赤铁矿(Fe_2O_3)和磁铁矿(Fe_3O_4)。硫氧化后生成 SO_2 。煤中绝大部分铁都是以 FeS_2 形式存在的,特别是在烟煤中更是如此。因为硫氧化速度很慢, FeS_2 在火焰中也只是部分氧化,形成熔点较低、密度较大的 FeS/FeO 共晶体,甚至温度高达 1 100 ℃时仍有 Fe_{1-x}S 存在。

在锅炉燃烧过程中,煤中大部分含铁矿物质在与碳及 CO 的作用下,形成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ,新生成的铁氧化物再与新生的硅、铝、钙质玻璃体连生在一起,形成球状或似球状的铁质微珠。

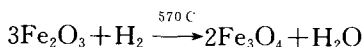
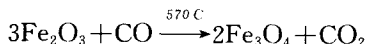
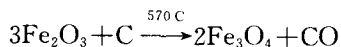
黄铁矿在氧化气氛中短时间燃烧时形成磁黄铁矿,其化学反应为:



燃烧时间长时,磁黄铁矿则按下列反应变成磁铁矿:



赤铁矿(Fe_2O_3)在与粉煤燃烧时的化学反应如下:



褐铁矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)在燃烧时,先排出化合水,变成不含水的赤铁矿,然后按上述反应

也被还原成磁铁矿。

经燃烧后粉煤灰中的铁主要以磁铁矿和赤铁矿的形态存在,有少量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,还有在高温下还原而成的少量金属铁,这是过还原现象。煤粉在燃烧过程中,铁、铝和硅的氧化物首先造渣形成熔化物,出炉后磁铁矿先结晶,故基体为硅铝酸盐玻璃物,磁铁矿晶粒在其间分布。凡有硅存在的地方均含有铝和少量铁。粉煤灰中的磁铁矿均在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 以下结晶,晶体不完整,最大晶粒为 $0.02\ \text{mm}$ 左右。同样由于各电厂燃烧的煤种、煤质和锅炉的炉型、燃烧制度以及除尘方式等各异,粉煤灰中磁珠性质、粒度组成、含量等也不同。

对粉煤灰形成过程的研究一般是以粘土质矿物到硅酸盐玻璃体的转变为主要对象。粘土质矿物在受热到 $300\ ^\circ\text{C}$ 时开始脱去表面的吸附水,到 $650\ ^\circ\text{C}$ 时开始脱去结晶水, $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时矿物晶格开始破坏。当受热温度继续升高时,灰粒就从软化表面开始熔融。在矿物杂质中还有另一些含水矿物,如石膏等,达到相当的脱水温度时,也产生脱水的变化,碳酸盐矿物等在高温下排出 CO_2 ;硫化物和硫酸盐在高温下排出 SO_3 和 SO_2 ;碱性物质在高温下则部分挥发。煤在燃烧过程中的加热速度非常快,即使很小的颗粒也会存在温度梯度和时间间歇,因此,反应和转变并不总是必然的结果。

灰粒在高温和空气的湍流中,可燃物烧失,灰分聚集,分裂,熔融,在表面张力和外部压力等作用下形成水滴状物质飘出锅炉后骤冷,就固结成玻璃微珠。有些微珠是壁薄中空 of 的微珠,密度比水小而浮于水面上,成为漂珠,而壁厚及无空的微珠,密度比水大而形成沉珠。漂珠壳内封闭气体主要是 CO 和 CO_2 。 CO 的来源可能是碳酸盐的分解和含碳物质的燃烧所致。在生成漂珠及气体时,需要含碳物质和硅物质接触,并且氧化铁的含量必不可少,一般氧化铁的含量不能小于 5% ,当氧化铁的含量小于 5% 时生成的漂珠很少,氧化铁的含量超过 8% 时微珠的含量显著增加。但大部分粉煤灰中漂珠的含量相对粉煤灰的量都很少,一般不足 1% ,沉珠相对粉煤灰的含量较大,一般占粉煤灰的 $20\% \sim 60\%$ 。

煤粉燃烧及粉煤灰形成过程如图 2-1 所示。当煤在锅炉内燃烧时,由于炉内温度很高(漂珠形成的最佳温度约 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$)使硅铝等氧化物处在高温熔融状态,而炉内的湍流作用使这些物质悬浮在气流中,而过高的温度和过大的湍流速度使熔融的物质迅速膨胀,当温度

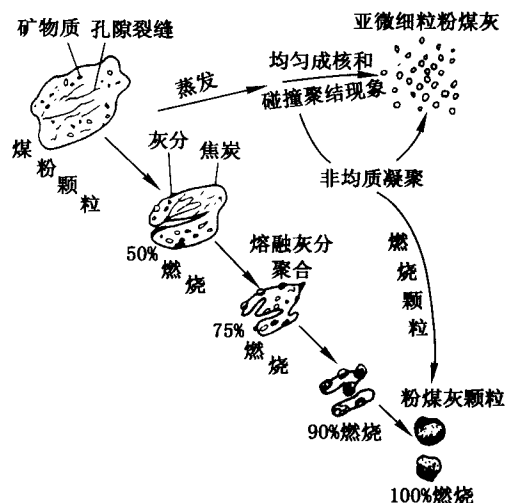


图 2-1 煤粉燃烧及粉煤灰形成过程示意图