

煤净化燃烧及伴生物产品化

朱雪芳

(中国科学院, 北京 100864)

[摘要] 煤净化燃烧及伴生物产品化新工艺, 是在电厂燃煤中加特制的掺烧剂共同粉磨产生亲合颗粒, 喷入锅炉内进行亲合煅烧。保证供热发电的同时实现降低残炭、提高粉煤灰活性、固结脱硫、降低 NO_x 、 CO_2 , 并将全部固态伴生物在具有速烧速冷的燃煤锅炉内直接生成优质水泥熟料; 实现基本消除燃烧的全部污染(气体和固体污染), 且不产生二次污染, 从而达到清洁生产的目的。

[关键词] 净化燃烧; 伴生物产品化; 速烧速冷; 固结脱硫; 亲合颗粒; 亲合煅烧

1 引言

包括一些发达国家在内的世界各国, 煤炭在一次能源结构中仍占有不小的比重。煤的燃烧, 在为人类提供热能或转换成其它能源的同时, 也带来日益为世人关注的环境污染, 包括煤灰烟尘污染, SO_2 、 NO_x 、 CO_2 以及酸雨污染, 即所谓煤烟型污染。尤其水泥工业是用煤大户, 窑炉的热效率低、能耗高、污染严重, 至今尚未找到一种理想的煅烧工艺; 而燃煤电力工业, 排放着越来越多的废渣、废气, 废渣已成为公害, 废气中含有大量的有害气体, 成为大气的主要污染源。彻底治理煤烟型污染源, 是解决大气污染问题的治本措施之一, 是人类共同面临的紧迫任务。

但是, 要治理煤烟型污染源并不容易。最简单的办法是使用低硫煤(含硫量 $<0.5\%$), 但受资源限制, 只能在部分地区实施。采用清洁煤技术固然很好, 然而洗煤工艺显著增加了燃料成本, 洗煤的废水亦带来污染, 要增加庞大的污水处理系统。目前发达国家普遍采用的湿法脱硫技术, 一是投资太

大, 约占燃煤电厂建设总投资的 $15\% \sim 20\%$, 并且运行费用也很高; 二是脱硫副产品 CaSO_4 和不稳定的 CaSO_3 并含有其他杂质不能被充分利用, 引起二次污染。上述治理方法, 可以归结为燃烧前对煤的处理和燃烧后对废气、废渣的治理两类, 在实际应用中都遇到了难以解决的问题。

煤净化燃烧及伴生物产品化新工艺是针对燃煤电厂和水泥厂生产及排污的特点进行技术创新。其基本原理是采用特制的掺烧剂在煤燃烧时将伴生物产生的过程直接转化为产品的生产过程, 且不产生二次污染, 又充分利用了再生资源 and 再生能源, 保护了环境和生态平衡, 从而也提高了煤的资源价值。

2 理论基础简述

笔者在长期研究煤的燃烧过程和粉煤灰的形成过程以及水泥熟料的煅烧过程中, 根据燃烧学、三传学、硅酸盐物理化学、气体力学的理论, 创立了煤加掺烧剂的亲合燃烧—传热—煅烧新理论。根据传热距离无限缩小, 热阻也无限减小, 而传热速

[收稿日期] 1999-06-25

[作者简介] 朱雪芳(1937-), 女, 辽宁沈阳市人, 中国科学院研究员

率达最大值的原理,提出“燃烧物与反应物亲合煨烧”的理论,为加快参与反应的物质反应速度,各反应物之间应形成紧密接触的一体化吸附颗粒,燃烧物与反应物之间也形成紧密接触的一体化吸附颗粒,这两个一体化的吸附颗粒在气固液悬浮反应状态下进行亲合煨烧。理论证明这个过程的质量传递、热量传递和动量传递效率最高,反应速度也最快。从而实现了速烧速冷的工艺过程,即实现烘干、预热、分解、化合,吸热与放热反应同时进行,可使刚分解的新生态氧化物迅速形成高活性的矿物。

在煤的燃烧过程中,如何降低粉煤灰含炭量同时又提高粉煤灰的活性,是把粉煤灰这类废弃物转变为产品的技术关键。笔者根据上述理论得出:煤在燃烧时由于煤灰组份的分解要吸收大量的热,此时若加入某种特制的掺烧剂,使之与煤灰分解的氧化物化合形成矿物,此过程是放热反应,以及时补充热源,实现稳定并加深燃烧和完全燃烧,从而达到即降低粉煤灰含炭量又提高活性的目的。上述建立的理论和提出的生产工艺就成为煤净化燃烧及伴生物产品化的基础。

3 新工艺及其实践

用上述理论来观察燃煤电厂的煤粉炉和旋风炉的热工条件及燃烧过程,不难发现,煤粉实际上是燃烧物与反应物(即可燃物与煤灰)一体化的亲合颗粒,这种亲合颗粒是在炉膛内气固液悬浮反应状态下实现了亲合煨烧;煤粉炉和旋风炉提供了适当的温度、高发热能力(是水泥窑烧成带的8倍),热效率达90%以上(水泥窑热效率28%~55%),尤其有比较均匀的温度场;煤粉燃烧过程是烘干、预热、燃烧放热、煤灰组份分解吸热及化合等各阶段重叠,在瞬间(3~5 s)内同时完成;煤在燃烧后,炉渣经水淬急冷出炉,飞灰随烟气离开炉膛后快速冷却。因此,煤粉炉、旋风炉实质上就是一种速烧速冷的燃煨烧装置。

燃煤电厂的煤粉炉和旋风炉完全可以满足笔者所提出的理论要求,因此,如何以电厂煤粉炉和旋风炉为载体,既保证正常供热和发电,又要实现煤净化燃烧并完成煨烧水泥熟料的功能。首先要添加掺烧剂,而掺烧剂的加入必须解决热平衡中的关键

问题,要带给锅炉反应热,降低产品的残炭,又能反应生成贝利特(C_2S)为主的硅酸盐矿物,还能固结脱去煤中的硫,并能降低 NO_x 和 CO_2 ;同时还要考虑便于操作,减少结焦,减少腐蚀和磨损。在满足上述这些要求的前提下,按贝利特水泥熟料要求的率值如KH(饱和比)、IM(铝率)、SM(硅率)来调整煤灰四种氧化物的比例,这就是配制掺烧剂的原则。

通过大量的实验室和工业试验以及工业生产实践证明,按照上述原则配制的掺烧剂与煤一起共同粉磨产生的亲合颗粒,喷入煤粉炉内在气固液悬浮反应状态下,进行亲合煨烧实现降低残炭、固结脱硫、又生产出贝利特硅酸盐水泥熟料,同时降低 NO_x 、 CO_2 ,并达到用化学方法引发预期的放热反应之目的。在煤粉炉内这一全部反应过程,符合笔者提出的新理论,这个过程质量、热量、动量三者传递效率最高,其反应速度最快,达到了“三传一反”最佳状态,实现了煤净化燃烧及伴生物产品化的速烧工艺。

这一速烧过程充分利用了各氧化物新生态的活性,不仅生成以贝利特为主的硅酸盐矿物,而且矿物形成是放热反应。根据实验室的测试数据,加掺烧剂的提高了燃烬速率,不仅降低了残炭,也缩短了烧成时间。一般回转窑煨烧出水泥熟料的全过程,从入料到出料约1.5~2 h,先进的窑外分解窑也要40 min~1 h,而加入掺烧剂的煤粉炉和旋风炉的煨烧工艺过程仅需3~5 s。

速烧好的产物又实现了快速冷却,粉料随烟气离开炉膛而迅速冷却,渣料落入炉底,经水淬急冷,其冷却速度均在1000 K/min以上,属于速冷的过程,使矿物结晶细小而均匀,表面有较多缺陷,从而进一步提高了活性。

迄今为止,各国的燃烧专家、学者、设计者为了实现完全燃烧做了大量的工作,主要是从四个方面着手,如选择适当的过剩空气系数以保证合适的空气量;适当的炉温以保证燃烧完全;为了风煤混合的充分采取了各种形式的火嘴;为了使煤燃烧完全要让煤在炉内有足够的停留时间等。上述这些措施,促进了锅炉内的完全燃烧。然而,目前实际情况是所有锅炉的灰渣都有较高的残炭,烧烟煤的灰渣残炭在3%~15%的范围,烧无烟煤的灰渣残炭

在20%~35%的范围,当然个别的也有比这个数字更高或更低的。残炭高不仅浪费了能源,而且这些残炭留在灰渣中,粉煤灰就不能有效利用;作者提出的方法,烧烟煤的煤粉炉和旋风炉产品的残炭可由现在的3%~15%降至2%以下,烧无烟煤的可由20%~35%降至3%以下。

煤燃烧时,煤灰组份分解时吸热,掺烧剂与其反应是放热,这一再生能源的产生恰到好处,不仅使燃烧完全降低残炭,也加快了燃烧速度,使接触水冷壁的烟气温度增高,从而提高了水冷壁的吸热效率;掺烧剂也提高了燃煤锅炉的火焰黑度使辐射传热效率提高,这些因素使整个锅炉系统的热效率大为提高,实施的锅炉可节煤6%~10%。

上述传热效率提高,不仅提高炉壁的吸热效率,而且炉中火点温度降低,炉内各点的温度更加均匀,从炉膛出口烟气温度测量表看出可降低100~150℃,由此可减少NO_x的生成量,这一生产实践的结果与实验室的数据相吻合。根据实验室的测试数据,图1是未加掺烧剂的煤炭燃烧特性热分析曲线,只有一个放热峰,而图2是煤中加掺烧剂的燃烧特性热分析曲线有三个放热峰,其中一个放热峰与未加掺烧剂的热峰一样,而增加的两个热峰是500~600℃和800~900℃时,正是固硫和硅酸盐矿物形成的放热峰。速烧的工艺过程,实现氧化物在最低温度下分解活性高,矿物在最低温度下形成活性高的目标,水泥熟料矿物形成温度显著降低,由1450℃降至900℃以下。因此,新设计燃煤电厂采用本技术时,设计锅炉的燃烧温度可在1100℃左右,减少NO_x的产生(因为产生NO_x的燃烧温度在1100℃以上,并随温度的升高而迅速增加),从而证明本技术的实施对绿色锅炉的开发将有重要意义。

关于减少CO₂的排放量,用电厂煤粉炉做载体生产贝利特水泥熟料,不仅生产水泥窑的烟气排放没有了,而且贝利特水泥熟料比现有阿利特(C₃S)少消耗1/3的CaCO₃,又减少1/3CO₂的排放。

固结增湿脱硫率高,在整个亲合煅烧工艺过程中有三次脱硫的过程:直接固结脱硫;一旦固结脱硫不完全,亲合颗粒还有第二次烟气脱硫;以及第三次增湿脱硫,因此脱硫率高,有效地净化了烟

气。

4 推广应用与效益

4.1 可实现粉煤灰的全部高效利用

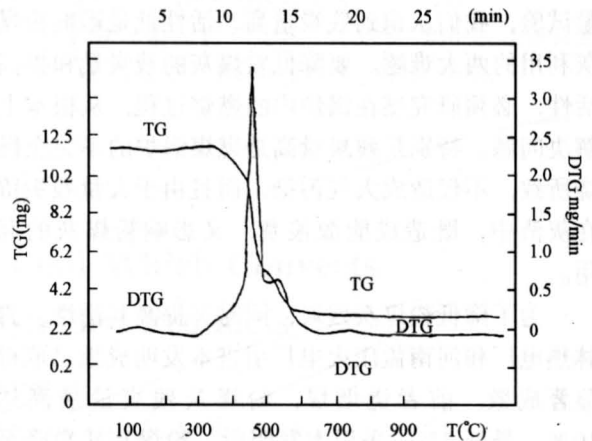


图1 煤炭燃烧特性分析曲线(无掺烧剂)

Fig. 1 Heat analysis curve of characteristics of burning of coal (without admixture)

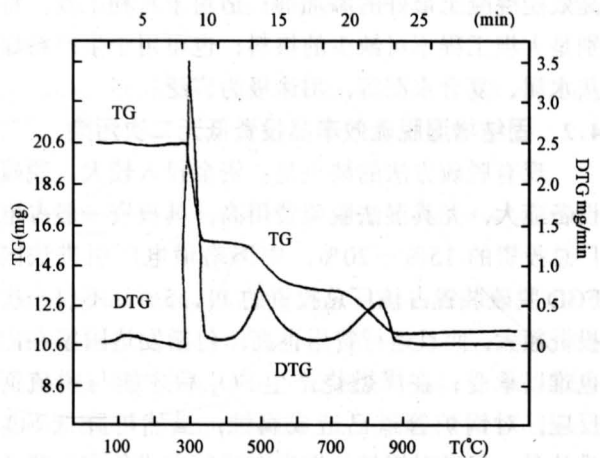


图2 煤炭燃烧特性分析曲线(有掺烧剂)

Fig. 2 Heat analysis curve of characteristics of burning of coal (with admixture)

粉煤灰渣是燃煤电厂的必然产物,综合利用这部分废渣一直是各国着力研究的课题。随着研究开发和利用领域的不断扩大,利用的数量逐渐增加。

然而直到目前为止,利用的量不大,仍然处于消积治理,即排出灰渣,占用农田造成长期污染再治理阶段。

30多年来,我们从研究粉煤灰性能入手,用激发其潜在活性的方法,寻求利用的途径。通过大量试验,我们认识到残炭量高、活性低是影响粉煤灰利用的两大难题。要降低粉煤灰的残炭量和提高活性,必须研究煤在锅炉内的燃烧过程,从根本上解决问题。特别是残炭量高是燃煤锅炉的不完全燃烧所致,不仅造成大气污染,而且由于大量残炭留在灰渣中,既造成能源浪费,又影响粉煤灰的利用。

为了降低粉煤灰残炭,同时又提高其活性,吉林热电厂和河南孟庄火电厂引进本发明成果已取得显著成效。前者烧烟煤,粉煤灰残炭量最高达10%,最低3%,采用本发明后,粉煤灰残炭降至1%左右,节煤6%~7%;后者用无烟煤,粉煤灰残炭量最高39.99%,日平均22.61%,采用本发明后降至3%以下,节煤8%~10%。降炭后活性高的粉煤灰可直接利用,速烧速冷的粉煤灰易磨性好,超细粉磨后可做增强剂,尤其是高技术水泥和高效能混凝土最好的添加剂;适用于水利工程,特别是大坝工程不可缺少的掺料;也可用于生产粉煤灰水泥、复合水泥等,用途极为广泛。

4.2 固结增湿脱硫效率高投资低无二次污染

现有脱硫方法的缺点是:资金投入较大,脱硫设备庞大,尤其湿法脱硫费用高,其投资一般占电厂总投资的15%~20%,中国珞璜电厂引进法国FGD脱硫装置占该厂总投资的11.15%,不仅一次投资额大,而且运行费用也高,包括发达国家在内也难以承受;在煤燃烧产生 SO_2 后才能与脱硫剂反应,对锅炉管道已造成腐蚀,虽然可降低 SO_2 排放量,但已对锅炉长期安全运行造成危害;脱硫后产生的废渣,即新生成的二次污染物难以利用,造成二次污染,而且由于新增的脱硫剂加上原有污染物比原污染量增大,给工厂带来更大的负担;浪费资源和再生资源。

本发明脱硫的特点是:

(1) 固结增湿脱硫投资甚微,由于各燃煤电厂条件不同,规模不同,总投资也不同,一般1~3年(含建设期)内可回收本利,并可为企业长期创

造效益,脱硫的同时还有显著的降炭和提高粉煤灰活性的作用,从而使粉煤灰渣得到全部高效利用,创造高效益。

(2) 煤燃烧时掺烧剂进行固结煤中硫的反应,直接形成硫酸盐和硫铝酸盐等早强矿物。并且在生产过程中有固结脱硫、烟气脱硫以及增湿脱硫三次脱硫的工艺过程,仅固结脱硫率根据锅炉系统不同可达70%以上,经测定,吉林热电厂固结脱硫率72.8%,孟庄火电厂固结脱硫率达86.7%;试验结果表明,固结增湿脱硫率提高到90%以上是有把握的。

(3) 不产生二次污染,有效地利用了再生能源和再生资源,使之成为高附加值产品。

4.3 保证燃煤锅炉正常供热发电同时生产优质水泥熟料

根据煤灰的化学成分,调整掺烧剂的配方和掺量,可以生产以贝利特为主的水泥。各国专家公认这是一种节能型水泥,其性能优于现有以阿利特为主的水泥。但目前尚未研制出能烧成贝利特水泥熟料的窑炉。通过大量的实验室及工业试验,尤其通过实施的生产实践证明,在电厂的煤粉炉和旋风炉的燃煤中添加掺烧剂,在实施煤净化燃烧的同时就可生产优质的贝利特水泥熟料,吉林热电厂孟庄火电厂均可生产425号水泥。随着本发明的不断完善和发展,尤其在大型锅炉上实施,其质量会进一步提高。

这一新产品的问世,克服了现有硅酸盐水泥水化热高、收缩性大等缺点,解决了大型混凝土构件及大坝工程开裂等问题,并将推动高技术水泥和高效能混凝土的发展。因为现有水泥窑生产的熟料煅烧不均匀,过烧、生烧同时存在,过烧料难磨,不易水化,成为长期稳定性差和耐久性不良的根源,影响了高技术水泥的发展;而本发明生产的水泥熟料煅烧均匀,易磨性好,为新材料工业提供了最好的基料。

本发明的掺烧剂的配制原料较易获得,价格低廉,为这一技术的实施提供了有利的前提条件。

本发明的建设期短,一般半年到一年,投资低,收回本利因电厂的情况不同为1~3年(包括建设期)。通过30多个电厂可行性研究报告的技术经济分析,盈利较高,要高于现有燃煤电厂的盈

利；而且实用性强、投资省、效益高，即根治了两个行业的污染，调整了产业结构，保护环境和生态平衡，并将推动燃煤电力、水泥、新材料、煤炭、建筑、环保等行业的发展，可以说本发明开辟了生态效益型的经济增长之路。

参 考 文 献

[1] Phillip O, Schrader R. 第六届国际水泥化学会议论

- 文集 [C]: 第一卷. 北京: 中国建工出版社, 1980
- [2] 硅酸盐岩相学 [M]. 北京: 中国建工出版社, 1997. 298, 300
- [3] Альбац В С, Лебедева Е Г. 水泥, 1985, (10): 16 ~ 18
- [4] 朱雪芳. 水泥熟料速烧技术 [M]. 1987
- [5] 国家环境保护“九五”计划和 2010 年远景目标 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996

Clean Burning Process of Coal Which Converts Pollutants into Value-added Products

Zhu Xuefang

(Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

[Abstract] The new technology of clean burning of coal and simultaneously converting the resultants into value-added products is to add a special admixture in coal and grind them together to form affinity granules, which are sprayed into the boiler of the power plant for affinity calcination. The technology, while ensuring power and heat supply, decreases the contents of carbon residue, NO_x and CO_2 raises the activity of pulverized coal ashes, conducts solid desulfurization, and turns all the solid resultants into quality cement clinkers in the quick burning and quick cooling boiler, thus eliminating gas and solid pollution without producing secondary pollution, and realizing clean production.

[Key words] clean burning; turning resultants into value-added products; quick burning and quick cooling; solid desulfurization; affinity granules; affinity calcination

(cont. from. p. 42) low titer of antibody, whereas, immunization using HBsAg-anti-HBs complex, B10.S mice responded by producing similar level of anti-HBs as that induced in the B10 mice. When the complex was used to immunize HBsAg positive transgenic mice (TgE), after four injections, in the female mice, 72% cleared HBsAg and developed anti-HBs (mean titer 1:1070 by EIA); while in the male mice, 54% cleared HBsAg and developed anti-HBs (mean titer 1:455 by EIA). Though some of non-immunized mice lost their HBsAg spontaneously during the experiment, none developed anti-HBs. Data showed that this immunogenic complex has promising potential to be used for the treatment of hepatitis B patients. For human use, a therapeutic vaccine composed of yeast-derived recombinant HBsAg complexed to human high-titer anti-HBs immunoglobulin (HBIG) has been developed. Standard procedure for manufacturing this complex, as well as in vitro assay for monitoring its effect were also established. This complex will be further optimized for mass production and application for clinical trial will be submitted.

[Key words] hepatitis B; therapeutic vaccine; antigen-antibody complex; immune responses