

粉煤灰脱炭研究进展及展望

朱广利¹,王浩宇²,李海龙¹,姚远¹,滕睿¹

(1. 中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221008;2. 微山县第一中学,山东 微山 277600)

摘要:为了提高粉煤灰质量,实现粉煤灰的高效脱炭技术发展,促进粉煤灰资源可回收利用,介绍了粉煤灰脱炭的3种方法,即浮选法、重选法和电选法,其中,浮选法主要依据矿物的表面性质对粉煤灰进行脱炭;重选法依据矿物密度性质的差异对粉煤灰进行脱炭分离;电选法则依据矿物摩擦带电性质的不同进行分选。同时,对粉煤灰脱炭方法的发展趋势进行了展望,建议未来应深入研究粉煤灰性质,将脱炭方法与新型选矿设备相结合进行工业化生产,创新结合方式,如采取活性油泡与旋流静态微泡浮选柱结合的方式对粉煤灰进行脱炭处理。

关键词:粉煤灰;脱炭;浮选;重选;电选

中图分类号:TQ536.4

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)01-0110-05

Methods of fly ash decarbonization

ZHU Guangli¹, WANG Haoyu², LI Hailong¹, YAO Yuan¹, TENG Rui¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;

2. Weishan Number One Middle School, Weishan 277600, China)

Abstract: In order to improve the quality of fly ash, realize the high efficient decarbonization technology development of fly ash, promote recyclable resources of fly ash, fly ash decarbonization were introduced in three methods, namely the flotation and gravity separation method and electric separation method. The flotation process was mainly based on the surface properties of minerals to take off the carbon from fly ash. Gravity separation method was based on the differences in mineral density properties of fly ash decarbonization separation. Electric separation method separated the minerals according to the different nature of friction charged. The development trend of decarbonization method of fly ash was discussed, the properties of fly ash were the focus of the research. The decarbonization method combined with a new type of mineral processing equipment for industrialized production and the innovation of combining ways should be researched.

Key words: fly ash; decarbonization; flotation; gravity separation; electric separation

0 引言

粉煤灰是火力发电厂排放的固体废弃物,是煤粉在锅炉中燃烧后,由烟道气带出并经除尘器收集到的粉尘。目前,我国使用的60%以上的能源为煤炭。而随着我国经济的高速发展,能源消耗也随之增加。随着社会发展,粉煤灰排放量逐年递增。经国内外专家学者研究发现,影响粉煤灰使用价值的主要因素是粉煤灰的含炭量。对粉煤灰进行高效脱炭处理,并合理使用,不仅能有效减少由粉煤灰堆

放所引起的空气扬尘污染、水污染及次生地质灾害,也会降低粉煤灰对环境 and 公众健康构成的威胁。因此,对粉煤灰进行高效脱炭处理,实现废弃资源的再利用已迫在眉睫。

1 粉煤灰的物理化学性质

1.1 粉煤灰的产生

粉煤灰变为颗粒较细、不均匀、外观相似复杂多变的多相物质的过程可以归结为3个时期^[1]:第1时期,在刚开始燃烧时,煤粉由矿物质与固定连接的

收稿日期:2016-08-28;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.021

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20150192);国家级大学生创新训练计划资助项目(201510290063)

作者简介:朱广利(1995—),男,山东济宁人,从事粉煤灰浮选脱炭研究。E-mail:565939239@qq.com

引用格式:朱广利,王浩宇,李海龙,等.粉煤灰脱炭研究进展及展望[J].洁净煤技术,2017,23(1):110-114.

ZHU Guangli, WANG Haoyu, LI Hailong, et al. Methods of fly ash decarbonization[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 110-114.

缝隙间排出,多孔性碳粒逐渐形成;第2时期,温度的升高和多孔性碳粒中的有机质燃烧,其中的矿物质也将完成脱水、分解、氧化变成无机氧化物的过程,煤灰颗粒形成多孔玻璃体状结构,其比表面积小于多孔碳粒;第3时期,随着燃烧的不断进行,由于多孔玻璃体逐步熔融收缩,形成颗粒,其孔隙率随之降低,圆度提高,粒径变小,经过一系列变化后,煤粒由多孔玻璃体转变为密实球体,密度较高、粒径较小,颗粒比表面积也下降为最小。

1.2 粉煤灰的组成和结构

粉煤灰的主要组成元素有:O、Si、Al、Fe、Ca、K、Mg、Ti、S等,其基本化学组成见表1。粉煤灰是由非晶体矿物和晶体矿物组成的混合物。其矿物组成波动很大^[2]。晶体矿物一般有磁铁矿、氧化镁、石英、莫来石及无水石膏等,非晶体矿物一般有玻璃体、无定型碳和次生褐铁矿,其中有50%以上为玻璃体。通过显微镜观察,粉煤灰是由玻璃体、结晶体以及少量未燃炭组成的复合结构的混合体。这三者的比例在混合体中随煤操作手法及燃烧技术的不同而不同^[3]。

表1 粉煤灰的基本化学组成

Table 1 Basic chemical composition of fly ash

化学物质	质量分数/%
SiO ₂	38~54
Al ₂ O ₃	23~38
Fe ₂ O ₃	4~6
CaO	3~10
MgO	0.5~4.0
SO ₃	0.1~1.2

1.3 粉煤灰的性质、形态与活性

粉煤灰的物理和化学性质取决于煤的地质起源、燃烧条件、颗粒去除效率以及最终处理前的风化程度。实际上,粉煤灰的组成波动范围大,物理性质见表2。以粉状及有水存在的粉煤灰,可以在常温,尤其是水热处理(整齐养护)条件下,与Ca(OH)₂以及其他碱土金属氢氧化物等发生化学反应。生成的化合物具有水硬凝胶性能,可作为增加耐久性和强度的材料。

Valković等^[4]通过X射线研究粉煤灰形态发现,粉煤灰以颗粒形态存在,其按形状分为珠状颗粒和渣状颗粒两大类。其中珠状颗粒包括漂珠、空心沉珠、密实沉珠和富铁玻璃微珠等五大品种;渣状颗

粒中有:碳粒、钝角颗粒、海绵状渣粒、碎屑和黏聚颗粒等五大品种。物理活性和化学活性为粉煤灰的两大活性。粉煤灰颗粒效应、微集料效应等的总和为其物理活性;而化学活性指在常温下,其中的可溶性SiO₂、Al₂O₃等成分能与水和石灰发生化合反应,生成不溶的、安定的硅铝酸钙盐的性质。

表2 粉煤灰的物理性质

Table 2 Physical properties of fly ash

项目	数值	均值
密度/(g·cm ⁻³)	1.9~2.9	2.1
堆积密度/(g·cm ⁻³)	0.531~1.261	780
密实度/%	25.6~47.0	36.5
比表面积(氧吸附法)/(cm ² ·g ⁻¹)	800~19 500	3 400
比表面积(透气法)/(cm ² ·g ⁻¹)	1180~6 530	3 300
原灰标准稠度/%	27.3~66.7	48
需水量/%	89~130	106
28 d 抗压强度比/%	37~85	66

2 粉煤灰脱炭研究现状

含炭量越低,粉煤灰的等级越高,其相应的制品质量就越高,经济价值也越高,因此,如何高效率将粉煤灰中的炭分选出来,提高粉煤灰的等级已成为研究热点。各国学者采用各种不同方法脱除粉煤灰中碳粒。

2.1 粉煤灰浮选脱炭

2.1.1 粉煤灰浮选脱炭原理

粉煤灰浮选脱炭原理与粉煤灰的物理化学性质有关。张国胜等^[5]通过对粉煤灰中碳粒的浮选研究发现:粉煤灰中的未燃尽的碳粒大部分以单体形式存在于粉煤灰中,碳粒表面疏水亲油,具有良好的表面活性。因此,利用碳粒与粉煤灰中其他单体颗粒这种表面物理化学性质即润湿性的差异,可采用浮选机对粉煤灰进行浮选脱炭的方法将碳粒从粉煤灰中分离出来。

2.1.2 粉煤灰浮选脱炭过程

粉煤灰的各组分在浮选过程中对气泡黏附的选择性由固体颗粒、水、气泡组成的三相界面的物理化学性质所决定。李国胜^[6]通过对粉煤灰的三相泡沫的显微结构进行研究,揭示了在泡沫排液中,疏水性颗粒和亲水性颗粒的行为。研究表明:泡沫内的疏水性矿物颗粒存在于泡沫结构内时,主要以黏附在气泡表面的形式存在。而亲水性矿物颗粒则主要以水流夹带的形式分布在 Plateau 通道和节点内,并

随着泡沫的重力排液过程而随水流排出。经浮选药剂作用后的碳粒,其原来的疏水表面面积增加,疏水性增强。

浮选过程中主要分为4个阶段。第1阶段为接触阶段,粉煤灰颗粒在流动的矿浆中以一定的速度与矿浆中的气泡颗粒接近直到完全接触。第2阶段为黏着阶段,碳粒与气泡相互接触后,由于碳粒表面疏水而使其与气泡间的水化层慢慢变薄并破裂,在气、液、固三相之间形成三相接触周边,完成碳粒与气泡的固着。第3阶段为浮起阶段,已经附着的气泡和碳粒相互之间形成结合体,在气泡升提升力的作用下,进入泡沫层。第4阶段形成稳定的泡沫层,并及时从浮选机中分离出来。

2.1.3 粉煤灰浮选脱炭药剂

粉煤灰浮选脱炭药剂选择决定了浮选脱炭效果的好坏。Kurose等^[7]研究发现:起泡剂极性基同性电相互排斥减缓了气泡的兼并,增强气泡的机械强度,延长了气泡在矿浆中的停留时间。翟雪^[8]在研究粉煤灰浮选脱炭药剂试验中,其浮选捕收剂主要以10号柴油为主,浮选起泡剂主要采用KD1。研究发现不同的浮选药剂用量对粉煤灰浮选脱炭效果影响显著,10号柴油捕收剂的最佳用量为1 200 g/t, KD1起泡剂的最佳用量为640 g/t。

依据薛芳斌等^[9]对粉煤灰浮选药剂及其条件的研究可知:MR-1型乳化剂较OP-10型乳化剂乳化煤油效果更好,最佳捕收剂为煤油,最佳用量为2 g/kg,起泡剂2号油最佳用量为2 g/kg。此外,有些粉煤灰浮选脱炭试验还采用复合药剂对粉煤灰中碳粒进行改性处理,极大简化了浮选的药剂制度,但相比原有药剂制度,其试验效果较差,因此,利用复合药剂浮选的方法在未来浮选工艺发展中的应用价值还有待开发。

2.1.4 粉煤灰浮选脱炭设备

针对粉煤灰浮选脱炭试验的现有浮选设备主要有浮选机和浮选柱2种。试验条件相同的情况下,应用不同的浮选设备进行浮选试验,效果不同。根据翟雪^[8]对浮选机和浮选柱浮选脱炭试验研究可知,浮选柱的浮选完善指标高于浮选机的浮选完善指标7%。也就是说,浮选柱相比于浮选机对于粉煤灰的浮选脱炭效率更高,更具优势。因此浮选柱在未来的粉煤灰脱炭研究中将会被广泛应用。

2.2 粉煤灰重选脱炭

重选是利用粉煤灰的各个组成部分的密度差

异而进行的分选。分选过程通常在一定的介质中实现,所用介质主要包括水、空气、重液或重悬浮液等。矿物在分选设备中由于受到自身重力、表面张力和介质浮力等的作用而实现不同密度之间物料的相互分离。较重的留于设备中,较轻的浮于表面,在经过反复多次的重选处理之后,最终实现物料的分选。

2.2.1 粉煤灰重选脱炭介质

自来水法^[10]是以自来水作为分选介质的分选方法。将粉煤灰物料置于一定的容器中并加适量自来水混合、搅拌、沉降,捞取悬浮物,即粗微珠,然后将沉降到容器底部的尾灰除去,将选出的粗珠进行干燥,最后分析其各粒度范围内的容重与回收率。乙醇法与石油醚法的操作过程与自来水法类似,乙醇法是将筛分好的水选粗珠用工业乙醇进行再次分选,石油醚法的分选介质为石油醚。分选介质不同,粉煤灰重选脱炭的效果也不同,相比较而言,以工业乙醇为重选介质的分选效果要优于以自来水和石油醚为重选介质的分选效果。

2.2.2 粉煤灰重选脱炭设备

张金山等^[11]认为:分选粉煤灰时,通常会用旋流器进行分级处理,旋流器也可用于粉煤灰的脱炭。根据粉煤灰中炭的密度较轻的特性,采用旋流器脱炭,但研究发现:粉煤灰脱炭时,一部分细灰会随炭而溢出,使粉煤灰的质量下降,不易利用。

流化床分层分选是根据未燃炭与微珠之间密度的差异利用气流分选。杨玉芬等^[12]通过对粉煤灰进行流化床试验发现分选流化床内被分选物料的分层状况良好,床层顶部和底部的物料含炭量及物料密度有明显的差异。因此,采用流态化分离选相技术去除粗粒级中的炭含量是可行的。

2.3 粉煤灰电选脱炭

粉煤灰材料的表面电性是有差异的,电选就是以这种差异性为基础进行矿物分选^[13]。在静电或电晕电场的作用下,粉煤灰中的矿粒由于自身电性质差异,导致矿粒表面电位不同,进而在电场中运动时与电场之间的相互作用效果也不同,导致不同矿粒有不同的运动路径,从而实现不同矿粒之间的分选。实际分选过程中主要以圆筒形电选机分选设备为主,当组成不同粉煤灰颗粒进入电场时,带不同的电,并承受电场力、重力、镜像力、惯性离心力和静电力等综合作用,致使不同导电性能的物料按不同轨迹运动,从而实现分离。

电选分选脱炭^[14]如图1所示。

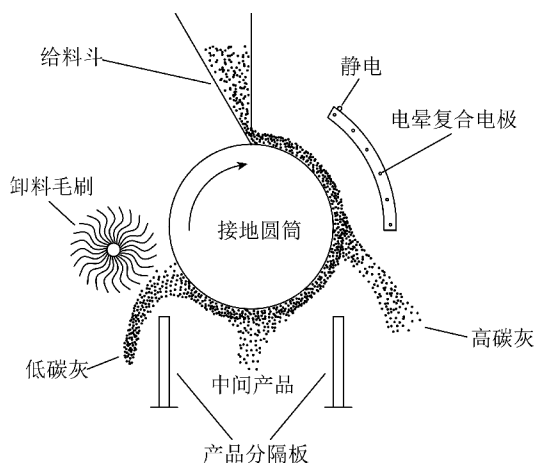


图1 电选分选脱炭

Fig. 1 Electric separation separation decarbonization

粉煤灰电选脱炭较多的是摩擦电选。其中,李海生等^[15]通过对粉煤灰电选脱炭摩擦器气固两相流场数值模拟进行粉煤灰电选脱炭研究。通过研究发现:物料不同,则表面功函数不同,粉煤灰摩擦带电过程中,表面功函数对其摩擦带电的符号和带电量起决定性的作用。粉煤灰中未燃尽的炭粒和灰颗粒会在气流作用下被夹带,在通过摩擦器时,一方面,颗粒会与摩擦器壁相互碰撞摩擦;另一方面,颗粒与颗粒之间也会发生碰撞摩擦,经过碰撞摩擦后,炭粒和灰颗粒上的极性和电量产生差异,通过喷嘴将荷电颗粒群喷入高压静电场后,由于电场力和重力的作用,炭粒和灰颗粒的运动轨迹不同,从而对炭粒与矿物质进行分离。摩擦电选^[15]原理如图2所示。研究在求解连续气相流场计算收敛的基础上引入离散相,通过相间耦合计算得到不同粒径的喷射源颗粒以速度20 m/s、质量流量0.005 kg/s进入摩擦器后的运动轨迹、速度场及浓度场的分布情况。通过研究摩擦器内气固两相流场的分布情况,为摩擦器优化设计及摩擦电选研究奠定了理论基础。

另外,吴开波等^[16]通过研究摩擦棒的分布规律对粉煤灰电选脱炭进行研究。建立粉煤灰摩擦电选脱炭试验系统,以37~74 μm粉煤灰颗粒为介质,在不同风量条件下,对摩擦棒3种不同分布特征的摩擦带电器进行了摩擦电选脱炭试验对比研究,以正、负极板上烧失量和脱炭率的分布情况为评价依据,获得了脱炭效果较好的摩擦带电器。Tao等^[17]通过研究粉煤灰的带电特性及其脱炭的静电布局发现:不同粒度的粉煤灰的介电常数随粒径的减少而

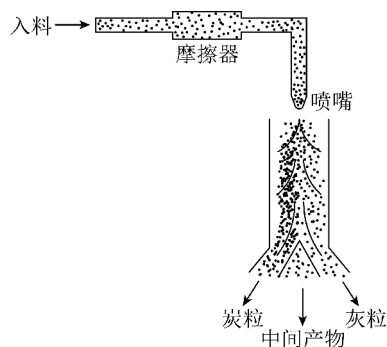


图2 摩擦电选原理

Fig. 2 Friction electric separation principle

降低,介电常数降低导致粉煤灰的导电性减弱,粒度越细,越有利于摩擦生电并产生分离。

Mainpetrecek等^[18]认为:电选设备的基础是施加到临时带电颗粒上的静电力。电选机的设计以矿物带电机理为依据,电选机包括4个部分:①充放电系统:充电方法不同,颗粒带电性质不同,可使颗粒带正电或负电。充电机理有离子轰击带电、摩擦带电和传导感应带电。②外电场:外电场是外部高压电源产生的电场,外电场由等电位边界线分布决定。③颗粒运动轨道调节装置:通过调节作用在颗粒上的力和力作用的时间,不同颗粒在预定时刻的运动轨道不同,从而分选不同的颗粒。④给料和产品收集系统:分选过程是将给料运输到分选区中以及将颗粒流分成所需要的产品,将具有不同性质的颗粒收集起来,运输到下一分选段和产品仓中。

3 粉煤灰脱炭利用展望

我国是煤炭资源十分丰富的大国,约70%的煤用于火力发电,火电仍在电力工业发展格局中占据主要地位^[19],这说明粉煤灰的排放量还会继续增加^[20]。所以,对粉煤灰进行高效脱炭并进行资源化回收使用是粉煤灰的主要处理方式。目前,脱炭后的粉煤灰已经被广泛应用。比如,在建筑业方面,Cristelo等^[20]将具有流变特性的碱性活化粉煤灰用于喷射灌浆的应用程序,促进了建筑业的发展。Solis等^[21]认为,增加脱炭后的粉煤灰在混凝土中使用,能有效促进城市环境的可持续发展。

展望未来粉煤灰脱炭方法,可以从探究粉煤灰物理化学性质入手,探索粉煤灰浮选脱炭与旋流静态微泡浮选柱等新式浮选设备相结合,通过添加特殊药剂改善液固界面性质等创新结合方式,开展粉煤灰脱炭技术的研究。例如,可以采取活性油泡与

旋流静态微泡浮选柱结合的方式对粉煤灰进行脱炭处理。另外,将粉煤灰脱炭方法应用于实际生产迫在眉睫,政府机构应积极采取措施鼓励并支持粉煤灰脱炭工业化生产,以减少地区粉煤灰积聚造成的空气扬尘污染和水污染等环境问题,降低对公众健康的威胁。

4 结 语

粉煤灰是煤燃烧后产生的多相物质,由非晶体矿物和晶体矿物组成,物理和化学性质取决于煤的地质起源等因素。浮选法、重选法和电选法是现今粉煤灰脱炭的3种主要方法,其分别依据矿物的表面性质、密度及其摩擦带电性质差异进行分选,方法各有不同。目前,脱炭粉煤灰已被广泛应用,展望未来,深入研究粉煤灰性质,将脱炭方法与新型选矿设备相结合进行工业化生产是其发展趋势。

参考文献 (References):

[1] 王福元,吴正严.粉煤灰利用手册[M].北京:中国电力出版社,1997:46.

[2] 韩怀强,蒋挺大,粉煤灰利用技术[M].北京:化学工业出版社,2001.12.

[3] 边炳鑫,李哲,何京东.泡沫浮选粉煤灰中碳粒的研究[J].矿产综合利用,1997(2):45-47.
Bian Bingxin, Li Zhe, He Jingdong. Study of froth flotation carbon in fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1997(2):45-47.

[4] Valkovic V, Makjanic J, Jaksic M, et al. Analysis of fly ash by X-ray emission spectroscopy and proton microbeam analysis[J]. Therapie, 2002, 63(10):595-597.

[5] 张国胜,边炳鑫.粉煤灰中炭粒的浮选实验研究[J].选煤技术,2003(4):8-10.
Zhang Guosheng, Bian Bingxin. Carbon granule flotation experiment research in fly ash[J]. Preparation Technology, 2003(4):8-10.

[6] 李国胜.浮选泡沫的稳定性调控及粉煤灰脱炭研究[D].徐州:中国矿业大学,2013.

[7] Kurose R, Iakino M. Combustion characteristics of high ash in a pulverized coal combustion[J]. Fuel, 2001, 80(10):1447-1455.

[8] 翟雪.粉煤灰浮选脱炭研究[D].徐州:中国矿业大学,2011:42-44.

[9] 薛芳斌,纪莹璐,宋慧平,等.粉煤灰浮选脱炭实验研究[J].粉煤灰综合利用,2013(4):14-20.
Xue Fangbin, Ji Yinglu, Song Huiping, et al. Decarburization experimental research of flotation of fly ash[J]. Ash Comprehensive Utilization, 2013(4):14-20.

[10] 何志宏,郝玉良,吴秀珍.从粉煤灰中分选玻璃微珠[J].粉煤

灰综合利用,1998,12(2):24-27.

He Zhihong, Hao Yuliang, Wu Xiuzhen. Sorting glass beads from fly ash[J]. Ash Comprehensive Utilization, 1998, 12(2):24-27.

- [11] 张金山,冯俊生,杨泽林,等.粉煤灰分级、脱炭及其综合利用[J].内蒙古电力技术,1996(1):36-39.
Zhang Jinshan, Feng Junsheng, Yang Zelin, et al. Grading, decarburization of fly ash and its comprehensive utilization[J]. Inner Mongolia Electric Power, 1996(1):36-39.
- [12] 杨玉芬,盖国胜.粉煤灰中未燃碳分离分选实验研究;国际粉煤灰、脱硫石膏及其它工业固废综合利用高峰论坛暨2011年中国新型墙体材料、外墙保温与建筑节能技术交流会议论文集[C].石家庄:粉煤灰综合利用网,2011.
- [13] 王常任.磁电选矿[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- [14] 张全国,杨群发,刘圣勇,等.粉煤灰静电脱炭方法及装置:CN01133503[P].2005-01-19.
- [15] 李海生,章新喜,陈英华,等.粉煤灰电选脱炭摩擦器气固两相流场数值模拟[J].煤炭技术,2012,31(11):140-142.
Li Haisheng, Zhang Xinxi, Chen Yinghua, et al. Decarburization friction device of electric separation of fly ash gas-solid two-phase flow field numerical simulation[J]. Coal Technology, 2012, 31(11):140-142.
- [16] 吴开波,李海生,章新喜,等.摩擦棒分布规律对粉煤灰电选脱炭的影响[J].煤炭技术,2014,33(7):243-245.
Wu Kaibo, Li Haisheng, Zhang Xinxi, et al. Friction rods the influence of the distribution of electric separation of fly ash carbon[J]. Coal Technology, 2014, 33(7):243-245.
- [17] Tao Youjun. Electrical properties of fly ash and its decarburization by electrostatic separation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(4):629-633.
- [18] Mainpetrcech H R, 崔洪山,李长根.电选基础理论评述[J].国外金属矿选矿,2002(7):4-16.
Mainpetrcech H R, Cui Hongshan, Li Changgen. Reviewed of electric separation theory[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2002(7):4-16.
- [19] 郝福海,郭清禄.提高认识,抓好粉煤灰综合利用[J].粉煤灰综合利用,1997(1):53.
Hao Fuhai, Guo Qinglu. Raise awareness, pays special attention to the comprehensive utilization of fly ash[J]. Ash Comprehensive Utilization, 1997(1):53.
- [20] Cristelo N, Soares E, Rosa I. Rheological properties of alkaline activated fly ash used in jet grouting applications[J]. Construction & Building Materials, 2013, 48(11):925-933.
- [21] Solis A V, Durham S A, Rens K L, et al. Sustainable concrete for the urban environment; a proposal to increase fly ash use in concrete; American Society of Civil Engineers. Green Streets and Highways Conference[C]. Denver: [s. n.], 2010:401-407.