

# 超细固硫灰的制备与性能分析

李 鹏<sup>1,2</sup>, 武建芳<sup>1</sup>, 吴璟菲<sup>1</sup>, 石龙龙<sup>1</sup>, 程芳琴<sup>3</sup>

(1. 山西平朔煤矸石发电有限责任公司, 山西 朔州 036800; 2. 朔州市巨光建材开发有限公司, 山西 朔州 036800;  
3. 煤电污染物控制与资源化利用山西省重点实验室, 山西 朔州 036800)

**摘要:**为改善固硫灰性能,用蒸汽动能磨对其进行超细粉碎,并通过对比分析超细固硫灰和原灰的性能,初步探索了超细固硫灰的应用方向。分析发现,采用蒸汽动能磨制备的超细固硫灰,其粒径可调控,粒径分布范围窄,颗粒分散程度高,比表面积增大。与采用固硫灰原灰制备的胶砂相比,采用中位径为 $3.7\ \mu\text{m}$ 的超细固硫灰制备的胶砂,需水量比降低至95%,28 d活性指数提高至101%。超细固硫灰因其性能优异,故可作为水泥混合材和混凝土掺和料应用于建材领域中,但其利用率及利用途径有待进一步研究,以期加大固硫灰消纳力度,提高固硫灰附加值。

**关键词:**循环流化床;固硫灰;超细固硫灰;蒸汽动能磨

中图分类号: TU528.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2016)04-0006-05

## Preparation and performance analysis of ultrafine desulphurization ash

LI Peng<sup>1,2</sup>, WU Jianfang<sup>1</sup>, WU Jingfei<sup>1</sup>, SHI Longlong<sup>1</sup>, CHEN Fangqin<sup>3</sup>

(1. Shanxi Pingshuo Gangue-fired Generation Co., Ltd., Shuozhou 036800, China; 2. Shuozhou Juguang Building Materials Development Co., Ltd., Shuozhou 036800, China; 3. Key Laboratory of Coal Power Pollution Control and Resource Utilization, Shuozhou 036800, China)

**Abstract:** To improve the performance of desulfurization ash, the ultrafine ash was prepared by kinetic energy mill with steam. The applied direction of ultrafine desulfurization ash was preliminary explored through analyzing the performance of ultrafine desulfurization ash and original ash. The results showed that the grain size of the ultrafine desulfurization ash which was prepared by kinetic energy mill with steam could be controlled. The dispersion degree of particle of the ultrafine ash with narrow grain size distribution was high and the specific surface area was larger. Compared to the cement mortar with original ash, the water ratio of cement mortar with ultrafine desulfurization ash which median diameter was  $3.7\ \mu\text{m}$  was reduced to 95% and 28 days activity index increased to 101%. The ultrafine desulfurization ash could applied to the field of building materials as cement admixture and concrete admixture due to its excellent performance. In order to enhance the utilization level and added value of desulfurization ash, the utilization and utilization way of ultrafine desulfurization need further study.

**Key words:** circulating fluidized bed; desulphurization ash; ultrafine desulphurization ash; kinetic energy mill with steam

## 0 引 言

粉煤灰是燃煤电厂以及煤矸石、煤泥资源综合利用电厂锅炉烟气经除尘器收集后获得的细小飞灰和炉底渣。粉煤灰既是一种固体废弃物,也是可以利用的资源。通常将循环流化床锅炉中含硫煤与脱硫剂在炉内燃烧脱硫后产生的飞灰称为固硫灰<sup>[1]</sup>。

对于粉煤灰这类排放量巨大的固体废弃物,最适宜的应用领域是建材行业,特别是水泥混凝土领域。粉煤灰应用于混凝土中的效应,已经有较为系统的研究,其效应主要为形态效应、活性效应和微集料效应<sup>[2]</sup>。粉煤灰特别是平均粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 或比表面积大于 $600\ \text{m}^2/\text{kg}$ 的超细粉煤灰,在低水胶比(水胶比小于0.35)混凝土中表现出一系列独特的效

收稿日期: 2016-05-09; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.002

基金项目: 2014年度山西省煤基重点科技攻关资助项目(MC2014-04)

作者简介: 李 鹏(1983—),男,内蒙古呼和浩特人,工程师,硕士,从事固废综合利用及自动控制工作。E-mail: 18034929066@163.com

引用格式: 李 鹏,武建芳,吴璟菲,等.超细固硫灰的制备与性能分析[J].洁净煤技术,2016,22(4):6-10.

LI Peng, WU Jianfang, WU Jingfei, et al. Preparation and performance analysis of ultrafine desulphurization ash[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 6-10.

应:如超细粉煤灰的密实填充增密作用对混凝土早期强度的贡献增大<sup>[3-5]</sup>;对新拌混凝土的坍落度损失抑制作用<sup>[6]</sup>,火山灰效应能够改善水化产物的微观结构,从而使混凝土具有优异的力学性能和耐久性<sup>[7]</sup>。然而循环流化床锅炉产生的固硫灰(CFB灰)与普通煤粉炉粉煤灰(PC灰)矿物组成、显微结构差异较大<sup>[8]</sup>,导致二者的性能差异也较大。CFB灰中SO<sub>3</sub>含量和游离氧化钙含量过高<sup>[9]</sup>,具有自硬性、吸水率大及后期膨胀性等缺点,在建材领域中的应用受到限制,不宜直接应用在水泥、混凝土中。与普通粉煤灰相比,超细粉煤灰在混凝土中的应用具有独特的效应,同样地,将CFB灰进行超细处理,可以将其中的氧化钙表层、硫酸钙表层破坏和超细化<sup>[10-11]</sup>,加快火山灰反应,满足在水泥、混凝土等建材领域中的应用要求。我国是世界上循环流化床锅炉数量最多和总容量最大的国家,同时又是发展速度最快的国家<sup>[12]</sup>,CFB灰已经成为我国大宗工业固体废物之一。要实现电厂灰渣的零排放,关键是实现灰渣的高效低成本超细粉碎。因此,本文主要研究超细固硫灰的制备、性质及其应用,以推动固硫灰的利用进程。

## 1 超细固硫灰的制备

### 1.1 超细粉体制备方法

超细粉体加工技术是二次世界大战以后伴随着现代科技革命而发展起来的。超细粉体的粉碎设备包括机械粉碎机、液流粉碎机、气流粉碎机等<sup>[13]</sup>。机械粉碎机在粉碎超细粉体时存在着效率低,能耗高,易引入杂质等问题;液流粉碎机则存在着产品需要烘干,增加能耗等问题。气流粉碎机是目前公认的能有效获得最小微粒的机械粉碎方法之一,产品具有粒度分布窄、颗粒表面光滑、颗粒形状规则、纯度高、活性大、分散性好等特点<sup>[14]</sup>。

采用压缩空气为气源的气流磨需要对压缩空气进行净化处理,去除气体中的水分、油雾、尘埃,该种气流磨的能耗高。陈海焱等<sup>[15-17]</sup>研究发现,以过热蒸汽作动力的粉磨设备,在降低能耗和加大粉碎强度上是非常显著的。同时,由于在整个粉碎、分级、收集系统中,将蒸汽保持在过热状态,避免了湿法生产超细粉收集的脱水、干燥的物料易固结等缺点。因此,本试验采用的固硫灰超细化方法为:抽取电厂蒸汽,并以此为气源,采用蒸汽动能磨对固硫灰原灰进行超细粉碎。

### 1.2 超细固硫灰的制备

本试验以电厂过热蒸汽为气源,利用蒸汽动能磨制备超细固硫灰,工艺流程如图1所示。设备开启时,首先要利用经蒸汽-空气换热器换热后的高温空气对过热蒸汽粉碎分级机和袋式除尘器进行预热,待系统预热温度达到100℃后,开启蒸汽动能磨粉碎室的蒸汽进口阀门。蒸汽进口阀门开启后,来源于电厂的压力为0.5~0.7 MPa、温度为300℃的过热蒸汽通过超音速喷嘴喷出形成超音速气流,同时经密闭气力输送管道进入原料仓的固硫灰原灰(粒度不大于3 mm)由螺旋给料装置送入粉碎室。

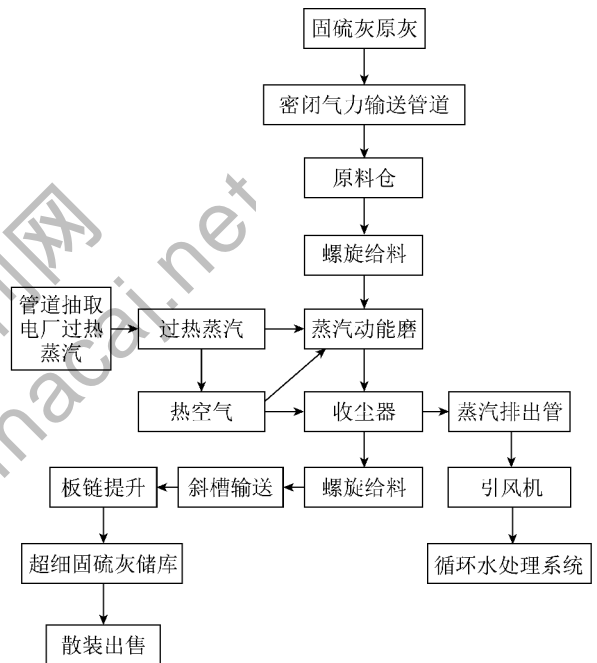


图1 利用蒸汽动能磨制备超细固硫灰的工艺流程

Fig. 1 The process flow of preparation of ultrafine desulfurization ash by using kinetic energy mill with steam

固硫灰在粉碎室被高速气流加速并在碰撞、摩擦和剪切力的作用下进行粉碎,粒度合格的固硫灰在负压气流带动下,经除尘器收集,并通过螺旋给料装置、斜槽输送装置后经板链提升装置运送到超细固硫灰储库。不合格的固硫灰则返回粉碎室继续粉碎,直至粉碎得到符合粒度的超细固硫灰。高速气流在负压带动下排出,经回收后进入循环水处理系统再利用。

## 2 超细固硫灰的性能分析

本试验所采用的固硫灰原灰来源于电厂发电所产生的固硫灰,其经过气力输灰管道直接输送至蒸汽动能磨的原料仓,通过调节蒸汽动能磨工艺参数,

可以有效地调节超细固硫灰的粒径,以中位径  $d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$  的超细固硫灰为研究对象,研究其成分、粒径分布、活性、显微结构等性质。

## 2.1 超细固硫灰成分分析

本实验从电厂储灰库中选取固硫灰原灰,从超细固硫灰灰库中选取超细固硫灰,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)对所选取的样品进行成分分析,并按 DL/T 498—1992《粉煤灰游离氧化钙测定方法》测定固硫灰和超细固硫灰中的游离氧化钙

(f-CaO)含量,结果见表1。

蒸汽动能磨原料仓中的物料来源于电厂气力输灰,即固硫灰在压缩空气的带动下从电厂储灰库直接进入原料仓中,因此,本试验从电厂储灰库中选取固硫灰原灰。采用蒸汽动能磨粉碎物料时,一般不会改变物料的化学组成。表1中的固硫灰原灰和超细固硫灰的成分有些许差异,表明固硫灰的成分相对稳定。固硫灰原灰中的 f-CaO 和  $\text{SO}_3$  含量较高,直接制约了其在建材领域中的应用。

表1 超细固硫灰成分分析

Table 1 Composition analysis of ultrafine desulphurization ash

样品	$\text{Cl}^-$	LOSS	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	f-CaO
固硫灰原灰	0.018	4.25	39.95	32.71	4.99	10.35	2.01	2.24	2.51
超细固硫灰	0.019	4.21	39.78	32.76	5.02	10.19	1.73	2.15	2.46

注:LOSS 为烧失量。

## 2.2 超细固硫灰粒径分布

本实验采用 BT-2001 型激光粒度分析仪对固硫灰原灰和超细固硫灰的粒径进行分析,结果如图2所示。

分布均匀,粒径分布范围窄。

本实验采用蒸汽动能磨对固硫灰原灰进行超细粉碎,所得到的超细固硫灰粒度分布均匀。经过测算发现,该系统在制备  $1 \text{ t } d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$  超细固硫灰时,消耗蒸汽量为  $1 \text{ t}$ ,电耗为  $60 \text{ kWh}$ (主要为螺旋给料机、斗提机、引风机等辅助设备运转等消耗),能耗较低。

## 2.3 超细固硫灰活性

按 GB 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》附录 B 的要求测定固硫灰及超细固硫灰的需水量比,按附录 D 活性指数试验方法的要求测定固硫灰和超细固硫灰的活性指数。其中,基准样依照 GSB 14—1510《强度检验用水泥标准样品》制备。利用全自动比表面积与孔隙率测定仪测定固硫灰与超细固硫灰的比表面积。测试结果见表2。

由表2可知,固硫灰超细粉碎后,比表面积显著增大,需水量比降低,胶砂的早期强度和活性指数均有所提高。由于固硫灰经超细粉碎后,不仅可以加快熟料颗粒的水化速度,还可以提前破坏固硫灰密实的表层,加快火山灰反应,从而提高水泥早期强度。超细固硫灰因其粒度分布均匀,粒径分布范围窄,能在水泥胶砂中更好地发挥微集料效应,从而显著提高胶砂强度,提高活性指数。

## 2.4 显微结构分析

利用扫描电子显微镜对固硫灰原灰和超细固硫灰进行显微结构分析,结果如图3所示。

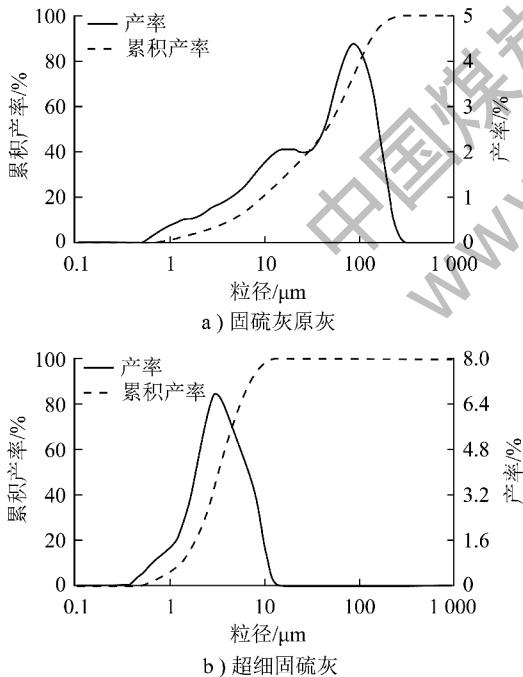


图2 粒径分布图

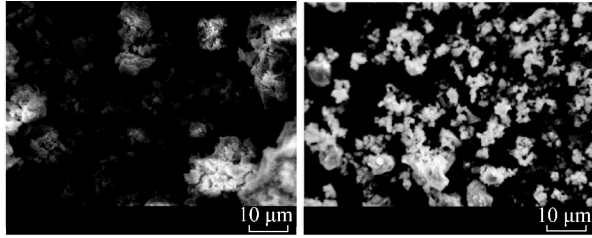
Fig. 2 The diagram of grain size distribution

通过测定固硫灰原灰与超细固硫灰的粒径分布,可以发现固硫灰原灰中位径约为  $44.3 \mu\text{m}$ ,粒度分布不均匀,粒径分布范围宽;经超细化后,其粒度显著减小,超细固硫灰的中位径约为  $3.7 \mu\text{m}$ ,粒度

表2 不同胶砂活性对比

Table 2 The comparison of different cement mortar

试样	需水量比/%	7 d 抗压强度/MPa	28 d 抗压强度/MPa	28 d 活性指数/%	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
基准样	—	39.0	50.5	—	—
固硫灰原灰制备的胶砂	112	29.2	45.0	89	451
超细固硫灰制备的胶砂	95	32.0	51.0	101	723



a) 固硫灰原灰

b) 超细固硫灰

图3 显微结构

Fig. 3 The diagram of microscopic structure

从图3中可看出,固硫灰原灰颗粒较大,分布不均匀,且大颗粒的表面被大量的小颗粒所包裹,活性较低。经蒸汽动能磨超细粉碎后,固硫灰的粒径明显变小,颗粒大小比较均匀,而且分散性大幅提高,比表面积增大,活性提高。

### 3 超细固硫灰的应用探索

固硫灰经超细化后,性能得到改善,可将其作为水泥混合材料制备粉煤灰水泥,也可将其作为混凝土掺和料制备混凝土,从而提高固硫灰的利用率,降低水泥、混凝土的生产成本。

固硫灰原灰用作水泥混合材料时,可制备32.5粉煤灰水泥,但因其需水量比大,早期强度低,故掺量很低,一般最多可达5%,当原灰添加量超出5%后水泥的性能大大降低。超细固硫灰用作水泥混合材料时,可制备32.5粉煤灰水泥和42.5粉煤灰水泥,可降低熟料用量,从而降低水泥生产成本,降低污染与能耗,同时消化固硫灰,有利于环境保护。朔州某公司生产的42.5粉煤灰水泥中超细固硫灰的掺量可达20%,掺量过多会导致水泥早期强度下降,水泥质量降低。因此,有待于进一步研究高掺量粉煤灰水泥。

超细固硫灰用作混凝土掺和料时,可等量替代部分水泥生产不同标号的混凝土,但产品的用量与混凝土的标号、配比有关。莫兆庭研究表明,利用超细固硫灰作矿物掺和料制备混凝土,其掺量在一定范围内对改善混凝土性能具有一定的积极作用<sup>[18]</sup>。

超细固硫灰有优异的微集料效应,可进一步探索其在高性能混凝土、特种混凝土中的应用。

利用蒸汽动能磨制备的超细固硫灰中位径低,粒径分布范围窄,比表面积大,因此可以探索其在改性吸附、橡胶填充材料中的应用,提高其附加值和利用率。

### 4 结 论

1) 采用蒸汽动能磨设备制备的超细固硫灰粒度可调控,粒度分布均匀,粒径分布范围窄。

2) 固硫灰超细化后,分散性提高,比表面积增大,活性显著提高,需水量比有所降低,其性能得到改善。

3) 超细固硫灰可用作水泥混合材和混凝土掺和料,降低水泥和混凝土的生产成本,使得固硫灰的利用途径和方向得到拓展,有利于提升固硫灰综合利用水平。

4) 超细固硫灰性能稳定,但需进一步开发利用,以提高附加值和利用率。

#### 参考文献(References):

- [1] 朱文尚,颜碧兰,江丽珍. 循环流化床燃煤固硫灰研究利用现状[J]. 粉煤灰,2011(3):25-26,33.  
Zhu Wenshang, Yan Bilan, Jiang Lizhen. Current situation on utilization of circulated fluidized bed combustion (CFBC) ashes[J]. Coal Ash, 2011(3):25-26,33.
- [2] 沈旦申. 粉煤灰混凝土[M]. 北京:中国铁道出版社,1989:120-135.
- [3] 谢友均,刘宝举,龙广成. 水泥基复合胶凝材料体系密实填充性能研究[J]. 硅酸盐学报,2001,29(6):512-517.  
Xie Youjun, Liu Baoju, Long Guangcheng. Study on dense packing properties of cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(6):512-517.
- [4] 石明霞,谢友均,刘宝举. 水泥-粉煤灰复合胶凝材料的水化性能研究[J]. 建筑材料学报,2002,5(2):114-119.  
Shi Mingxia, Xie Youjun, Liu Baoju. Study of hydration characteristics of cement pastes containing fly ash[J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(2):114-119.
- [5] 刘宝举,谢友均,李 建. 蒸养超细粉煤灰混凝土早期强度影

- 响因素研究[J]. 混凝土, 2003(1):13-15.
- Liu Baoju, Xie Youjun, Li Jian. An elastoplastic coupling fatigue constitutive model for plain concrete [J]. Concrete, 2003(1):13-15.
- [6] 刘宝举, 周士琼, 谢友均, 等. 掺粉煤灰复合超细粉高性能混凝土的性能[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(2):124-128.
- Liu Baoju, Zhou Shiqiong, Xie Youjun, *et al.* Properties of HPC with pulverized fly ash composite [J]. Journal of Building Materials, 2000, 3(2):124-128.
- [7] 谢友均. 超细粉煤灰高性能混凝土的研究与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [8] 武建芳, 张国良, 赵耀芳, 等. 朔州固硫灰特性研究及应用现状[J]. 粉煤灰, 2015(4):23-26.
- Wu Jianfang, Zhang Guoliang, Zhao Yaofang, *et al.* The characteristics research and application status of desulphurization ash of Shuozhou [J]. Coal Ash, 2015(4):23-26.
- [9] 武存喜. 粉煤灰对石油污染土壤修复的试验研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4):95-98.
- Wu Cunxi. Remediation of petroleum contaminated soil by fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4):95-98.
- [10] 姚妮娜, 张平, 宋丽贤, 等. 改性固硫灰对PP/EVA复合材料性能的影响[J]. 西南科技大学学报, 2013, 28(2):17-20.
- Yao Nina, Zhang Ping, Song Lixian, *et al.* Effect of MCFA on properties of MCFA/PP/EVA composites [J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2013, 28(2):17-20.
- [11] 霍琳, 李军, 卢忠远, 等. 粉磨超细化对循环流化床固硫灰水化特性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(1):27-33.
- Huo Lin, Li Jun, Lu Zhongyuan, *et al.* Influence on hydration property of the superfine grinding circulating fluidized bed combustion Fly Ash [J]. Journal of Wuhhan University of Technology, 2013, 35(1):27-33.
- [12] 纪宪坤. 流化床燃煤固硫灰渣四种特性利用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [13] 卞景娟. 超细粉体设备的原理及分类[J]. 机电信息, 2006(23):13-15.
- Bian Jingjuan. The principle and classification of ultrafine powder equipment [J]. Mechanical and Electrical Information, 2006(23):13-15.
- [14] Picot A, Laxroix C. Effect of micronization on viability and thermotolerance of probiotic freeze-dried cultures [J]. International Daily Journal, 2003, 13(6):455-462.
- [15] 陈海焱, 胥海伦. 用电厂过热蒸汽制备微细粉煤灰的实验研究[J]. 现代电力, 2003, 20(5):6-9.
- Chen Haiyan, Xu Hailun. Experimental studies of the fly ash ultrafine process by superheated steam from heat power station [J]. Modern Electric Power, 2003, 20(5):6-9.
- [16] 王雅萍, 陈海焱, 朱目成. 过热蒸汽气流磨粉碎实验研究[J]. 西南科技大学学报, 2008, 23(3):62-66.
- Wang Yaping, Chen Haiyan, Zhu Mucheng. Experimental studies on the jet mill with superheated steam [J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2008, 23(3):62-66.
- [17] 余博, 陈海焱, 舒朗, 等. 用电厂低品位过热蒸汽制备超细粉煤灰[J]. 金属矿山, 2008(2):146-148, 151.
- Yu Bo, Chen Haiyan, Shu Lang, *et al.* Preparation of ultrafine coal fly ash by low-grade superheated steam of power plant [J]. Metal Mine, 2008(2):146-148, 151.
- [18] 莫兆庭. 固硫灰作矿物掺和料制备混凝土研究[J]. 四川水泥, 2015(9):130-132.
- Mo Zhaoting. Circulating fluidized bed combustion fly ash based mineral admixture used in concrete [J]. Sichuan Cement, 2015(9):130-132.

## (上接第5页)

- [6] 侯云芬, 王栋民, 李俏, 等. 水玻璃性能对粉煤灰基矿物聚合物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1):61-68.
- Hou Yunfen, Wang Dongmin, Li Qiao, *et al.* Effect of water glass performance on fly ash-based geopolymers [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2008, 36(1):61-68.
- [7] Kovalchuk G, Fernández Jiménez A, Palomo A. Alkali activated fly ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development Part II [J]. Fuel, 2007, 86(3):315-322.
- [8] 侯云芬, 王栋民, 周文娟, 等. 粉煤灰基矿物聚合物制备及其性能研究[J]. 粉煤灰, 2009(5):3-5.
- Hou Yunfen, Wang Dongmin, Zhou Wenjuan, *et al.* Study of preparation of fly ash-based polymer and its performance [J]. Coal Ash, 2009(5):3-5.
- [9] 贾屹海. Na-粉煤灰地质聚合物制备与性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2009.
- [10] 曹德光, 苏达根, 宋国胜. 低模数硅酸钠溶液的结构及其键合反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8):1036-1039.
- Cao Deguang, Su Dagen, Song Guosheng. Geopolymeric behavior and structure of low modulus sodium silicate solutions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(8):1036-1039.
- [11] 赵永彬. 粉煤灰的矿物学性质研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4):124-129.
- Zhao Yongbin. Mineralogical properties of fly ash in Shenhua power plant [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4):124-129.
- [12] Fernández-Jiménez A, Torre A G, Palomo A, *et al.* Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. part I: potential ash reactivity [J]. Fuel, 2006, 85(5):625-634.
- [13] Temuujin J, Williams A V R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pasters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3):82-88.
- [14] 施惠生. 生态水泥与废弃物资源化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [15] 赵永彬, 卓锦德, 董阳, 等. 地质聚合物组合物及地质聚合物材料: 201410037859. X [P]. 2014-01-27.
- [16] 赵永彬, 卓锦德, 董阳, 等. 地质聚合物组合物及地质聚合物材料: 201410037871. 0 [P]. 2014-01-27.