

煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较

王 恩^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 安全分院,北京 100013;2. 煤炭资源高效开采和洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘要:为了提高粉煤灰的利用率,通过化学成分分析、扫描电子显微镜(SEM)分析、X射线衍射光谱(XRD)分析和核磁共振分析,对煤粉炉和流化床2种粉煤灰的形貌、物相组成和活性进行了表征,研究了2种粉煤灰矿物学性质的差别。试验结果表明:2种粉煤灰在形貌和物相上存在较大的区别。形貌上,煤粉炉粉煤灰中存在大量的玻璃微珠,而流化床粉煤灰由于成灰温度低不存在玻璃微珠;物相上,煤粉炉粉煤灰中存在较大量的结晶类矿物,而流化床粉煤灰多为非晶玻璃态物质。通过核磁共振分析发现煤粉炉粉煤灰中硅氧结构和铝氧结构的聚合度较高,不利于活性组分溶出。

关键词:煤粉炉粉煤灰;流化床粉煤灰;形貌分析;物相分析;核磁共振

中图分类号:O643.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)04-0026-04

Mineralogy properties comparison of PC fly ash and CFB fly ash

WANG En^{1,2}

(1. Mine Safety Technology Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. National Key Lab of Coal Resource High Efficient Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve the utilization of fly ash, the chemical composition analysis, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction spectrum (XRD) analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) were carried out to characterize the morphology, phase composition and activity of fly ash. The mineralogy properties between pulverized coal furnace (PC) fly ash and circulating fluidized bed (CFB) boiler fly ash were compared. The two fly ash showed big differences in morphology and phase composition. There were large amount of glass beads and crystalline mineral in PC fly ash while amorphous glassy substance was the main component in CFB fly ash. There was no glass beads in CFB fly ash due to lower fly ash formation temperature. The NMR analysis showed that the polymerization degree of silica and alumina structure was high in PC fly ash which had a blocking effect on active component dissolution.

Key words: PC fly ash; CFB fly ash; morphology analysis; phase composition; NMR

0 引 言

粉煤灰是指燃煤电厂以及煤矸石、煤泥资源综合利用电厂锅炉烟气经过除尘器收集后获得的细小飞灰和炉渣,其物理化学性能与燃料、煅烧的炉型和形成过程密切相关。根据我国目前发电厂的锅炉类型,可将粉煤灰分为煤粉炉粉煤灰和循环流化床粉煤灰。煤粉炉粉煤灰指以优质煤粉为燃料的锅炉产生的灰渣。这种炉型成灰温度多为1 200~1 400℃或更高。煤粉炉粉煤灰比表面积通常>400 m²/kg,电除尘回收的粉煤灰颗粒很细,

比表面积>600 m²/kg,活性较高,目前利用率也较高,主要用于配制高性能混凝土、路基材料、粉煤灰水泥和制品^[1-3]。循环流化床粉煤灰是循环流化床锅炉燃烧时产生的灰渣。该炉型燃烧的不是煤粉,多为煤矸石、选煤厂煤泥、中煤等劣质颗粒状的煤(灰分≥30%)。造渣的温度也较低,为800~900℃。该种锅炉的粉煤灰颗粒很粗,多数为0.5~2 mm,比表面积≤300 m²/kg。在能源危机和严格的环保法规形势下,为了能更好的合理利用粉煤灰,变废为宝,笔者对2种粉煤灰的化学成分、形貌、物相等进行了研究。

收稿日期:2016-05-10;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.006

作者简介:王 恩(1977—),女,河北辛集人,副研究员,博士,主要从事煤矿安全方面的科研工作。E-mail:wang_en77@eyou.com

引用格式:王 恩.煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较[J].洁净煤技术,2016,22(4):26-29.

WANG En. Mineralogy properties comparison of PC fly ash and CFB fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 26-29.

1 试 验

1.1 试验材料

煤粉炉粉煤灰采用了北京高井电厂的二级粉煤灰。循环流化床粉煤灰选用大同煤业有限公司坑口发电厂的粉煤灰。

1.2 试验方法

粉煤灰的化学全分析主要采用 721 分光光度仪和 EDTA 溶解法测定。形貌利用电子扫描电镜 (SEM) 进行观察,扫描电镜为英国剑桥公司生产的 8250 型扫描电镜,加速电压为 20 kV,所配备能谱为英国 Link 公司 Link NA1000 型能谱仪,工作电压为 20 kV。矿物学性质利用 X 射线衍射分析,使用日本理学 Rigaku D/Max-RC 粉晶 X 射线衍射仪。使

用工作条件是 Cu 靶,50 kV。 2θ 范围 $0 \sim 80^\circ$ 连续扫描。结构聚合度利用核磁共振 (NMR) 图谱分析,由石油化工科学研究院分析研究室完成。

2 结果与讨论

2.1 2 种粉煤灰的化学成分分析

经分析,2 种粉煤灰的主要化学成分见表 1。

由表 1 可以看出,粉煤灰中主要成分有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 等,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 含量占到 80% 左右。 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量取决于煤种, R_2O 主要来源于黏土类矿物。流化床粉煤灰烧失量为 9.10%,煤粉炉粉煤灰烧失量为 1.24%,流化床粉煤灰烧失量较大,表明流化床粉煤灰中未燃碳含量较高。

表 1 粉煤灰的主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of fly ash samples

样品	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{SO}_3)$	%
煤粉炉粉煤灰	50.60	31.34	5.35	7.22	3.62	0.38	0.11	0.14	
流化床粉煤灰	44.94	37.01	3.82	1.86	1.70	0.26	0.051	1.26	

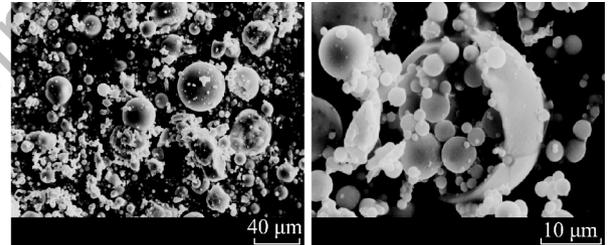
文献[4-6]叙述流化床粉煤灰 CaO 含量较高,甚至含有一定的 $f\text{-CaO}$,易造成膨胀破坏。分析原因认为,以往循环流化床锅炉直接加入钙质脱硫剂脱硫,经除尘器收集获得的灰为钙和硫含量较高的脱硫灰。近年来,循环流化床燃煤锅炉多采用了湿法脱硫。因此,流化床粉煤灰中的 CaO 、 SO_3 含量也就相应降低了。

2.2 2 种粉煤灰的形貌分析

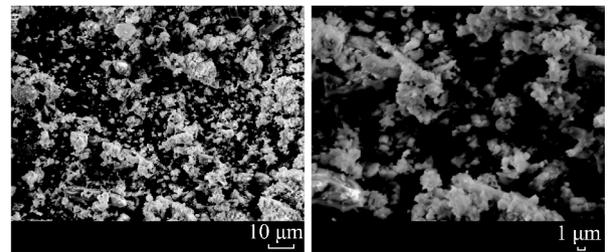
为了研究 2 种粉煤灰的形貌差别,利用电子扫描电镜对 2 种粉煤灰进行了观察分析,结果如图 1 所示。

在 SEM 观察下发现,流化床粉煤灰与煤粉炉粉煤灰形貌上最大的区别是不含活性的玻璃球,而且颗粒外形基本保持原煤颗粒的形状。由图 1a 可以看出,煤粉炉粉煤灰含有较多的球形颗粒。而流化床粉煤灰颗粒形状不规则,主要为不定型和蜂窝状的块状颗粒,不存在球形颗粒,且颗粒粒径较小,试样中的不规则颗粒是由不定形细小颗粒聚集而成的疏松集体,这些小颗粒的粒径大多小于 $10 \mu\text{m}$ 。

煤粉炉粉煤灰的球形颗粒是粉煤灰在熔融状态下,由于表面张力的作用使得其表面能达到最小而形成球形。这种球形玻璃体颗粒具有光滑而致密的



a) 煤粉炉粉煤灰



b) 流化床粉煤灰

图 1 粉煤灰 SEM 图

Fig. 1 The SEM Analysis of fly ash samples

外壳,外壳表面光滑程度取决于煤燃烧时温度的高低,空腔是由于粉煤灰在燃烧过程中产生挥发物和某些矿物的分解而形成。这层坚硬的“外壳”结构致密,表面稳定,主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,导致对水的吸附能力较小,活性组分溶出度低,溶出速度缓慢,阻碍了粉煤灰活性的发挥^[7-10]。因此,煤粉炉粉

煤灰用在混凝土中常表现出“滚珠效应”,具有减水的效果。流化床粉煤灰不具有球形玻璃珠,因此吸水率要高于煤粉炉粉煤灰^[11-12]。

2.3 2种粉煤灰的物相分析

为了研究2种粉煤灰的物相差别,分别对2种粉煤进行了XRD分析,分析结果如图2所示。

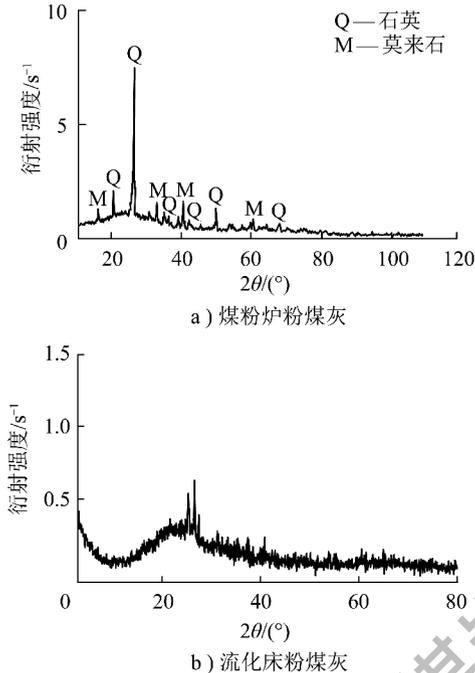


图2 粉煤灰试样衍射曲线

Fig. 2 The xrd patterns of fly ash samples

由图2可以看出,流化床粉煤灰在物相组成上与煤粉炉灰也存在较大的区别。流化床粉煤灰的XRD图中,在 $\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 存在着宽散的非晶散射峰,而尖锐的结晶衍射峰很少,说明流化床粉煤灰多为非晶玻璃态物质。煤粉炉粉煤灰的XRD图中一般尖锐的结晶峰较多,宽散的非晶散射峰较少,存在较大的结晶类矿物,如石英、莫来石等矿物。

煤粉炉粉煤灰成灰温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 左右,该温度区域为黏土类矿物的结晶区,因此,煤粉炉粉煤灰中存在大量的结晶类矿物,而流化床锅炉燃料一般为劣质煤,其中除部分可燃碳质及少部分无机硫成分外,主要是黏土类的碎屑。流化床锅炉内,燃烧温度在 $850\ ^\circ\text{C}$ 左右,此温度为黏土类矿物的中温活性区,高岭石在这个温度范围内将转变成偏高岭石,其他黏土类矿物如水云母、绿泥石、蒙脱石分解产生活性的区域。因此,这种组分的燃料在燃烧中释放一定热量后,没有达到熔融状态,无法形成无定形的玻璃体,但在此温度下黏土

矿物脱水分解,其结构中的 OH^- 脱出,而新的稳定相(莫来石)又没有形成,活性硅(SiO_2),活性铝的溶出量较大,且这些活性的硅与铝在常温下与 CaO 生成水化硅酸钙和水化铝酸钙的能力也很强。因此,流化床粉煤灰中的非晶态物质,应多为偏高岭石或是其他黏土类矿物的脱水形态。

2.4 煤粉炉粉煤灰核磁共振分析

粉煤灰的活性包括物理活性和化学活性两方面。物理活性是粉煤灰颗粒滚珠效应、微集料效应等的总和,它是粉煤灰能够直接充分利用的最有实用价值的活性,是早期活性的主要来源。化学活性是指其火山灰活性,决定因素是玻璃体含量、玻璃体中可溶性的 SiO_2 、 Al_2O_3 含量及玻璃体解聚能力^[13-14]。

粉煤灰中的玻璃体由硅氧四面体、铝氧多面体等作为结构单元,相互之间由桥氧离子通过 $\text{Si}-\text{O}$ 键、 $\text{Al}-\text{O}$ 键在顶角结合成空间网络,而处于网络中间的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子主要以离子键与有自由顶点的硅氧、铝氧四面体结合。为了研究粉煤灰中硅氧、铝氧多面体结构,对煤粉炉粉煤灰进行了核磁共振分析。分析结果如图3所示。由图3可以看出: ^{29}Si NMR谱图在化学位移 $\delta=-67.515\times 10^{-6}$ 、 $\delta=-86.792\times 10^{-6}$ 和 $\delta=-109.178\times 10^{-6}$ 三个位置出峰,分别属于 Q^0 、 Q^2 和 Q^4 ,说明粉煤灰中的硅

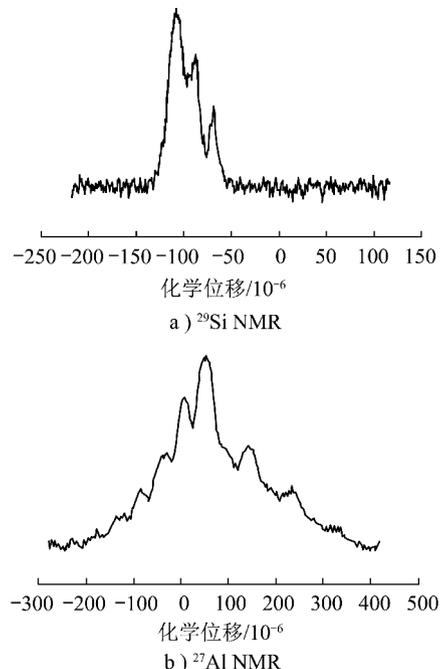


图3 煤粉炉粉煤灰中 ^{29}Si NMR和 ^{27}Al NMR图谱

Fig. 3 The NMR in ^{29}Si and ^{27}Al of pulverized coal furnace fly ash sample

氧四面体结构比较复杂,聚合度比较高。²⁷Al NMR 谱图在化学位移 $\delta = 5.325 \times 10^{-6}$ 、 $\delta = 47.732 \times 10^{-6}$ 两个位置出峰,说明粉煤灰中铝氧多面体结构以 6 配位和 4 配位形式存在^[15],它们的宽峰形式表示这 2 种配位形式的铝结构以分子不对称网络形式出现,这种网络结构形式使得分子在磁场中的振动变得不容易。由此可见,煤粉炉粉煤灰中硅氧结构,铝氧结构的聚合度较高,不易被破坏, SiO₂、Al₂O₃ 较难溶出,因此活性较低。

3 结 论

1) 煤粉炉粉煤灰和流化床粉煤灰无论在形貌上还是物相成分上均存在很大的区别,造成这种区别的主要原因在于燃料种类、成灰温度等。

2) 即使粉煤灰的颗粒形貌、化学组成、矿物相组成等均大致相同,但其活性仍然存在着一定的差别,这主要是由于粉煤灰玻璃体还存在着结构上的差异,而正是由于结构上的差异导致了颗粒表面溶出特性的不同,造成了水化活性的差别。

3) 粉煤灰的铝硅玻璃体结构具有较高的聚合度,加上冷却过程中经历的缓冷过程,因此,粉煤灰中的玻璃体颗粒一般结构致密,表面稳定,导致对水的吸附能力较小,活性组分溶出度低,溶出速度缓慢。

参考文献 (References):

[1] 雷 瑞,付东升,李国法,等. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 洁净煤技术,2013,19(3):106-109.
Lei Rui, Fu Dongsheng, Li Guofa, *et al.* Research progress of fly ash comprehensive utilization[J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(3):106-109.

[2] 吴元锋,仪桂云,刘全润,等. 粉煤灰综合利用现状[J]. 洁净煤技术,2013,19(6):100-104.
Wu Yuanfeng, Yi Guiyun, Liu Quanrun, *et al.* Current situation of comprehensive utilization of fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(6):100-104.

[3] 高晓云,陈 萍. 粉煤灰的基本性质与综合利用现状及发展方向[J]. 能源环境保护,2012,26(4):5-7.
Gao Xiaoyun, Chen Ping. The basic properties and comprehensive utilization of fly ash status[J]. Energy Environmental Protection, 2012, 26(4):5-7.

[4] 钱觉时,郑洪伟,宋远明,等. 流化床燃煤固硫灰渣的特性[J]. 硅酸盐学报,2008,36(10):1396-1400.
Qian Jueshi, Zheng Hongwei, Song Yuanming, *et al.* Special properties of fly ash and slag of fluidized bed coal combustion[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(10):1396-1400.

[5] 纪宪坤,周永祥,冷发光. 流化床(FBC)燃煤固硫灰渣研究综述[J]. 粉煤灰,2009(6):41-45.
Ji Xiankun, Zhou Yongxiang, Leng Faguang. An overview of study of fluidized bed combustion(FBC) ash residue[J]. Fly ash, 2009(6):41-45.

[6] 王 智,钱觉时,彭朝晖. 流化床燃煤固硫渣中 f-CaO 存在状态的研究[C]//中国硅酸盐学会第八届水泥化学学术会议. 重庆:中国硅酸盐学会,2001:241-245.

[7] 赵永彬. 粉煤灰的矿物学性质研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(4):112-116,121.
Zhao Yongbin. Research on mineralogical properties of fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4):112-116,121.

[8] 冯国瑞,任亚峰,张绪言,等. 塔山矿充填开采的粉煤灰活性激发实验研究[J]. 煤炭学报,2011,36(5):732-737.
Feng Guorui, Ren Yafeng, Zhang Xuyan, *et al.* The activating experimental research of fly ash for mining filling material in Tashan Mine[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5):732-737.

[9] 栾晓风,潘志华,王冬冬. 粉煤灰水泥体系中粉煤灰活性的化学激发[J]. 硅酸盐通报,2009,29(4):757-761.
Luan Xiaofeng, Pan Zhihua, Wang Dongdong. Study on the chemical activation of fly ash in fly ash blended portland cement system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 29(4):757-761.

[10] 顾强康,李宜峰,李 宁. 粉煤灰活性激发及应用[J]. 四川建筑科学研究,2007,33(6):147-151.
Gu Qiangkang, Li Yifeng, Li Ning. The dispensing of the fly ash composite activation and study on its application[J]. Sichuan Building Science, 2007, 33(6):147-151.

[11] 宋远明,钱觉时,王 智,等. 固硫灰渣的微观结构与火山灰反应特性[J]. 硅酸盐学报,2006,34(12):1542-1546.
Song Yuanming, Qian Jueshi, Wang Zhi, *et al.* Microstructure and Pozzolanic reactivity of fluidized combustion ashes[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2006, 34(12):1542-1546.

[12] 党 辉,王洪升,黄 红,等. 循环流化床脱硫灰渣的特性及应用初探[J]. 环保技术,2004(6):55-58.
Dang Hui, Wang Hongsheng, Huang Hong, *et al.* Properties of CFB ash & slag and its applications[J]. Environmental Protection, 2004(6):55-58.

[13] 李萃斌,苏达根. 循环流化床粉煤灰的组成形貌与性能研究[J]. 水泥,2010(3):29-30.
Li Cuibin, Su Dagen. Formation and Property of Fly Ash Produced from Recycle Fluid Bed[J]. Cement Technology, 2010(3):29-30.

[14] 王 恩. 低钙粉煤灰改性实验研究[J]. 煤炭科学技术,2008,36(12):99-101.
Wang En. Test and research on modification of low calcium fly ash[J]. Coal Science and Technology, 2008, 36(12):99-101.

[15] Swaddle T W, Saleno J, Tregloan P A. Aqueous aluminates, silicates and aluminosilicates[J]. Chemical Society Review, 1994, 23(5):319-325.