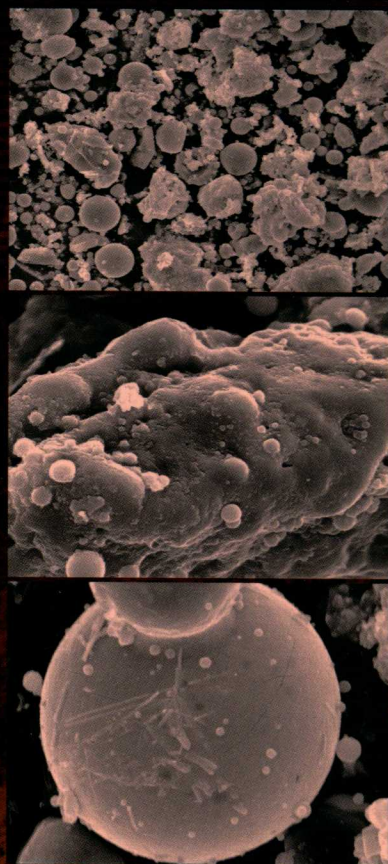


聂轶苗 刘 颖 编著

粉煤灰 在 矿物聚合材料中的应用

FENMEIHUI
ZAI KUANGWU JUHE CAILIAO
ZHONG DE YINGYONG

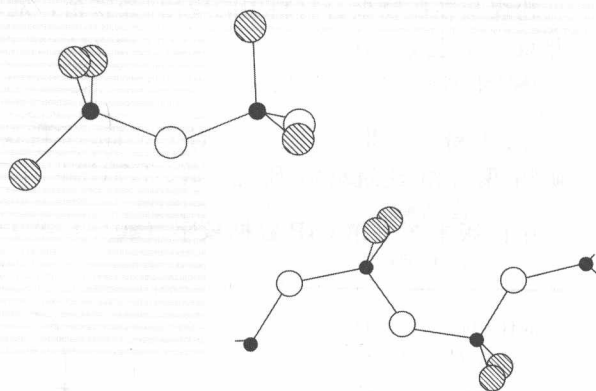


化学工业出版社

聂轶苗 刘 颖 编著

粉煤灰在 矿物聚合材料中的应用

FENMEIHUI
ZAI KUANGWU JUHE CAILIAO
ZHONG DE YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

《粉煤灰在矿物聚合材料中的应用》概述了粉煤灰资源化利用和矿物聚合材料的基础知识。从胶凝材料、高强材料、轻质保温材料三个产品角度,系统阐述了粉煤灰基矿物聚合材料的制备工艺、影响因素及制品的相应性能,利用 X 射线、扫描电镜、电子探针、红外测试、核磁共振等测试分析方法,研究了粉煤灰基矿物聚合材料的形成过程,最后运用 LCA 方法对粉煤灰基矿物聚合材料进行了环境影响评价,并与普通硅酸盐水泥的环境影响评价进行了简单对比。

本书可供从事矿物聚合材料研究的专业人员参考,也可供高等院校矿物加工、无机非金属材料专业的本科生或研究生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

粉煤灰在矿物聚合材料中的应用/聂轶苗,刘颖编著.

北京:化学工业出版社,2015.9

ISBN 978-7-122-24818-3

I. ①粉… II. ①聂… ②刘… III. ①粉煤灰-应用-矿物-聚合物-建筑材料-研究 IV. ①TU56

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 179499 号

责任编辑:袁海燕
责任校对:边涛

文字编辑:颜克俭
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 410 千字 2015 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

随着我国经济的快速发展,能源消耗量逐年增加,以燃煤为主的能源结构,导致了大量工业固体废弃物的形成和堆放,产生了严重的环境问题。作为固体废弃物之一的粉煤灰,同时也是一种可利用的二次资源,如从粉煤灰中提碳、铁、硅、铝等元素;将粉煤灰添加在水泥制品中,提高性能并减低其成本等,这些应用在保护环境的同时,提高了粉煤灰的资源化利用率。

矿物聚合材料是一种新型胶凝材料,具有强度高、硬化快、耐酸碱腐蚀、收缩率和膨胀率低、渗透率低、导热率低且耐高温等特点,使得其应用广泛。利用粉煤灰制备矿物聚合材料,是粉煤灰高效利用的途径之一,我国在这方面的研究晚于国际方面。

作者有幸于 2003~2006 年师从中国地质大学(北京)马鸿文教授,进行博士研究生学习。此书系根据自己的博士研究内容,以及 2006 年工作之后至今一直从事此方面科学研究的积累,同时基于国内外有关的研究进展,在机理部分,参考了马鸿文教授课题组的部分研究成果,编写而成。在此对马鸿文教授课题组表示诚挚感谢。

书中介绍了粉煤灰的综合利用和矿物聚合材料的基本知识,着重叙述了矿物聚合材料的制备工艺及其影响因素的规律研究,并对其形成机理进行了探讨,对其环境影响进行了分析。

《粉煤灰在矿物聚合材料中的应用》的主要内容 by 华北理工大学矿业工程学院聂轶苗编著,华北理工大学外国语学院刘颖对引用的英文文献内容进行编译,矿业工程学院王玲博士负责全书的图表编辑修改。全书由聂轶苗定稿。

本书参考和引用的有关文献,已全部列在参考文献中,谨向这些文献的作者致以真诚的谢意。

由于作者水平有限,书中不足之处,敬请各位专家和读者批评指正。

编著者

2015 年 6 月

目录

CONTENTS

第1章 概述

1

1.1 粉煤灰简介	1
1.2 粉煤灰的来源	1
1.3 粉煤灰的形成过程与影响因素	3
1.3.1 原煤的矿物组成	3
1.3.2 煤的燃烧阶段	4
1.3.3 煤燃烧中各主要矿物变化	5
1.3.4 煤燃烧的其他条件对粉煤灰的影响	6
1.3.5 煤灰中的矿物相图	9
1.3.6 煤中一些元素对煤灰中矿物形成的影响	10
1.4 粉煤灰的排放	10
1.4.1 排放方式	10
1.4.2 排放量	11
1.5 粉煤灰对环境的影响	12

第2章 粉煤灰的理化性能

15

2.1 粉煤灰的结构组成	15
2.1.1 粉煤灰的矿物组成	16
2.1.2 粉煤灰的玻璃体	19
2.1.3 粉煤灰中玻璃体的性质研究	25
2.2 粉煤灰的活性	31
2.2.1 粉煤灰的活性来源	32
2.2.2 粉煤灰的活性测试	32
2.2.3 粉煤灰的活性激发研究	41

第3章 粉煤灰的资源化利用

50

3.1 粉煤灰的分类	50
3.2 有价值元素的提取	52
3.2.1 从粉煤灰中分离碳、铁的研究	52

3.2.2 从粉煤灰中提取硅和铝的研究	55
3.2.3 选别漂珠	61
3.3 粉煤灰制作建材	61
3.4 其他方面	62

第4章 利用粉煤灰制备矿物聚合材料的工艺及影响因素 64

4.1 矿物聚合材料的简介	64
4.1.1 矿物聚合材料的研究历史	64
4.1.2 矿物聚合材料的研究现状	65
4.1.3 矿物聚合材料的研究意义	68
4.1.4 矿物聚合材料的应用	72
4.1.5 聚合反应机理研究现状	73
4.2 利用粉煤灰制备矿物聚合材料的工艺	77
4.2.1 粉煤灰基胶凝材料试验研究	77
4.2.2 粉煤灰基发泡保温材料	86
4.2.3 粉煤灰基高强建筑材料	89
4.2.4 粉煤灰基轻质混凝土	98
4.3 粉煤灰基矿物聚合材料的主要影响因素研究	102
4.3.1 粉煤灰基矿物聚合材料的主要影响因素研究	102
4.3.2 粉煤灰基保温材料的主要影响因素研究	107
4.3.3 粉煤灰基高强矿物聚合材料的主要影响因素研究	117
4.3.4 粉煤灰基轻质混凝土	121
4.3.5 粉煤灰基铁尾矿砖体材料的制备影响因素	122
4.3.6 粉煤灰基铁尾矿免烧砖的制备影响因素	128

第5章 粉煤灰基矿物聚合材料的结构与性能 143

5.1 微区结构与可溶性成分测试分析方法	143
5.1.1 微区结构和成分测试的基本原理	143
5.1.2 矿物聚合材料微区结构与可溶性成分的测试方法	147
5.2 矿物聚合材料微区结构分析	171
5.3 性能表征	181
5.3.1 理化性能	181
5.3.2 热稳定性	187
5.4 矿物聚合材料微区成分分析	195

第6章 粉煤灰基矿物聚合材料的形成机理研究 202

6.1 粉煤灰基矿物聚合材料的组分变化研究	202
-----------------------------	-----

6.2 物相分析	209
6.3 微区结构变化	223

第7章 粉煤灰基矿物聚合材料的可行性及环境影响评价 244

7.1 技术可行性分析	244
7.1.1 工艺流程评价	244
7.1.2 材料性能评价	244
7.2 经济可行性分析	245
7.3 环境影响分析	245
7.3.1 资源消耗	246
7.3.2 能源消耗	246
7.3.3 废物排放	246
7.3.4 生产过程及制品的环境影响评价	248

参考文献

250

第1章

概述

1.1 粉煤灰简介

粉煤灰实质上是煤燃烧的非挥发物残渣。

粉煤灰是从烧煤粉的锅炉烟气中收集的粉状灰粒，国外文献中称为“飞灰”（fly ash）或者“磨细燃料灰”，是由热电站烟囱收集的灰尘，属于火山灰性质的混合材料，其主要成分是硅、铝、铁、钙、镁的氧化物，它极少有胶凝性，具有潜在的化学活性，即粉煤灰单独与水拌合不具有水硬活性，但其粉末状态在有水存在时，能与碱在常温下发生化学反应，生成类似于水泥凝胶体的具有胶凝性的组分。磨细的煤粉在锅炉内燃烧时，其中的灰分熔融，熔融的灰分在表面作用下团缩成球形，当它排出炉外时又受急冷作用，因此粉煤灰是富含玻璃体的球状物料。其玻璃体的含量可达 50%~70%，晶体部分主要为莫来石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）和方石英。

1.2 粉煤灰的来源

火力发电是我国主要的发电方式，按所用燃料分，主要有燃煤发电、燃油发电、燃气（天然气）发电、垃圾发电、沼气发电以及利用工业锅炉余热发电等。火力发电所使用的煤占工业用煤的 50%以上。

火电厂主要生产系统包括汽水系统、燃烧系统和电气系统，其中燃烧系统是由输煤、磨煤、粗细分离、排粉、给粉、锅炉、除尘、脱硫等组成。输煤是由皮带输送机从煤场，通过电磁铁、碎煤机然后送到煤仓间的煤斗内，再经过给煤机进入磨煤机进行磨粉，磨好的煤粉通过空气预热器来的热风，将煤粉打至粗细分离器，粗细分离器将合格的煤粉（不合格的煤粉送回磨煤机）经过排粉机送至粉仓，给粉机将煤粉打入喷燃器送到锅炉进行燃烧。

煤粉炉燃烧用的煤粉是由磨煤机将煤炭磨成的不规则的细小煤炭颗粒，其颗粒平均在 $0.05 \sim 0.01\text{mm}$ ，其中 $20 \sim 50\mu\text{m}$ 以下的颗粒占绝大多数。由于煤粉颗粒很小，表面很大，故能吸附大量的空气，且具有一般固体所未有的性质——流动性。煤粉的粒度越小，含湿量越小，其流动性也越好，但煤粉的颗粒过于细小或过于干燥，则会产生煤粉自流现象，使给

煤机工作特性不稳,给锅炉运行的调整操作造成困难。另外煤粉与 O_2 接触而氧化,在一定条件下可能发生煤粉自燃。在制粉系统中,煤粉是由气体来输送的,气体和煤粉的混合物一遇到火花就会使火源扩大而产生较大压力,从而造成煤粉的爆炸。锅炉燃烧方面希望煤粉磨得细些,这样可以适当减少送风量;从制粉系统方面希望煤粉磨得粗些,从而降低磨煤电耗和金属消耗。煤粉磨得越细,在炉内易于点火、燃烧,机械未完全燃烧热损失就会下降。但要获得较细的煤粉,制粉系统要消耗较多的电能,金属磨损量也要增大。如果用较粗的煤粉,结果恰与上述情况相反。锅炉运行中,应综合考虑确定煤粉细度,把机械未完全燃烧热损失、磨煤电耗及金属磨损都核算成统一的经济指标,它们之和为最小时所对应的煤粉细度称为经济细度或最佳细度。由此可见,对挥发分较高且易燃的煤种,或对于磨制煤粉颗粒比较均匀的制粉设备,以及某些强化燃烧的锅炉,煤粉细度可适当大些,以节省磨煤能耗。由于各种煤的软硬程度不同,其抗磨能力也不同,因此每种煤的经济细度也不同。

由煤粉制备系统制成的煤粉经煤粉燃烧器进入炉内。燃烧器是煤粉炉的主要燃烧设备。燃烧器的作用有三:一是保证煤粉气流喷入炉膛后迅速着火;二是使一、二次风能够强烈混合以保证煤粉充分燃烧;三是让火焰充满炉膛而减少死滞区。煤粉气流经燃烧器进入炉膛后,便开始了煤的燃烧过程。燃烧过程的三个阶段与其他炉型大体相同。所不同的是,这种炉型燃烧前的准备阶段和燃烧阶段时间很短,而燃尽阶段时间相对很长。

煤粉在锅炉内燃烧产生的烟气经过电除尘脱出粉尘再将烟气送至脱硫装置,通过石灰浆喷淋脱出流的气体经过吸风机送到烟囱排入大气。图 1-1 为火电厂燃烧系统各环节示意。

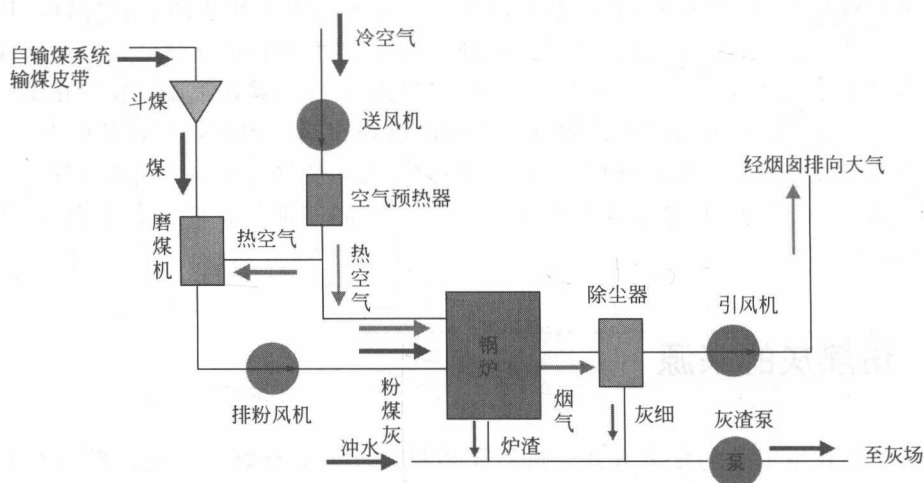


图 1-1 火电厂燃烧系统各环节示意

从火电厂燃烧系统各环节示意图可以看出,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,约占灰渣总重量的70%~85%,其中含有一些极细的颗粒,这些颗粒经烟囱排入大气中,其排入大气的量随着集尘设备效率的降低而增多;另一种是在炉膛内黏结在一起的粒状灰渣,一般称为炉底灰或灰渣,这种灰渣落入锅炉底部,有的结成大块,经过破碎从炉底排出,约占灰渣总重量的15%~30%。也有的学者将一般所讲粉煤灰分为三类:一是漂灰,即从烟囱中漂出来的细灰,其粒径 $<10\mu\text{m}$;二是称为飞灰的粉煤灰,即从烟道气体中收集的细灰;三是从炉底中排出的炉渣中的细灰,也叫炉底灰。

然而,由于燃烧设备(即燃烧炉类型)和燃烧温度等不同,还有一些别的不同燃烧煤粉

的产物产生,如液态排渣炉,因其炉膛燃烧温度较高,使部分灰渣熔融成液体状态的溶渣,下落到炉底,在水的作用下骤冷,快速降温,结成玻璃态的渣粒,称作液态渣,这种液态炉的液态渣和粉煤灰平均各占一半。又如旋风炉,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高达75%~85%,而粉煤灰仅有15%~25%。

而电厂灰渣就是指火电厂的粉煤灰、炉底渣、液态渣以及从老式锅炉如链条炉排等炉上收集下来的煤渣,燃煤灰渣是在电厂灰渣的基础上,再加上火电工厂有关的其他工厂的煤炭灰渣。

1.3 粉煤灰的形成过程与影响因素

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、破裂、颗粒熔融、骤冷成珠等过程,从这个意义上讲,电厂粉煤灰的锅炉实质上是粉煤灰产生的反应炉。从化学反应的角度来看,而粉煤灰中各主要矿物的种类、含量及其结构与原煤的矿物来源、矿物组成、煤的加工、燃烧方式(燃烧过程)等密切相关,现分述如下。

1.3.1 原煤的矿物组成

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

(1) 煤的矿物来源 纯净的煤应该是不含任何无机物的,但实际上任何一种类型的煤或多或少都含有无机物成分,通常将这些无机物称为煤中的矿物。煤中大部分矿物的形态为晶体,既可能为简单化合物,也可能是混合物,有些矿物以无定形形式存在,煤中矿物的尺寸与结合形式都是可变的,并非完全一致。Na、K和Ca等元素可以与煤中的有机物结合存在于煤中,这种情况通常出现在低级别的煤种中,另外还有少量的无机盐溶解于煤的孔隙以及表面水中。一般认为除煤中的水以及直接与有机物结合的元素外,其他所有无机物都是煤中的矿物。

煤中无机物的来源主要有两种:一种是形成于煤的植物中的无机物,木质组织中无机物含量1%~2%,树叶、树皮中无机物含量为10%~20%;另一种是地下水中结晶析出的物质,主要有铁、钙、镁和氯等化合物的矿物。

在煤形成的初期,通过风和水带入的岩屑矿物主要是硅酸盐,包括黏土矿物和石英,这些矿物是煤中最为丰富的,也是粉煤灰中主要矿物的来源;在煤形成的下一阶段所累积的矿物主要为碳酸盐、亚硫酸盐、氧化物和磷酸盐;在煤的最后形成阶段所产生的矿物主要是碳酸盐、亚硫酸盐、氧化物,这些矿物可能在煤块中的缝隙、夹层和空洞中生长,这类矿物的形成方式可以使得这些矿物能在煤的有机物中以比较细的颗粒分散。

(2) 煤的主要矿物种类 Couch通过对各种煤低温燃烧后得到的灰状物质进行X射线衍射分析,认为煤中的主要矿物有硅酸盐(主要是石英和黏土矿物:高岭石、伊利石、绿泥石)、碳酸盐(方解石、白云石、铁白云石和天蓝石)和二硫化物(黄铁矿和白铁矿),次要矿物有长石(斜长石和正长石)、硫酸盐(针绿矾、水铁矾、石膏、烧石膏、硬石膏、黄钾铁矾)、硫化物(闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿)和氧化物(金红石)。可能存在的矿物有碳酸钡矿、钾石盐、岩盐、石榴石、角闪石、磷灰石、锆石、绿帘石、黑云母、斜辉石、铁斜绿泥石、硬羟铝石、纤铁矿、磁铁矿、蓝晶石、十字石、黄玉、电气石、赤铁矿、叶绿泥石等。

(3) 煤的加工 煤经过粉磨后的矿物分布在很大程度上取决于与煤中有机物结合的无机

物含量、矿物的尺寸和分布，如果矿物足够大，那么粉磨之后这些矿物游离出来，当然有些仍黏附一些可燃性物质，如果矿物以比较细的颗粒分散则粉磨不会影响矿物的分布。

在年代比较久远的煤中，与有机物结合的无机物可能有一些被氧化，并在煤的缝隙中沉淀，这些矿物可能在粉磨之后分离。

较高等级煤的外来矿物颗粒表现是很不同的，因为矿物与煤的密度相差很大，游离的矿物颗粒和矿物含量比较高等的颗粒将会比其他颗粒更易磨细，这是由于比较重的颗粒在磨机中循环次数较高的缘故。

煤的分选将减少煤中比较重成分的比重，主要是矿物质的比例，洗煤可能除去煤中一些钙、镁和钠盐等可溶性物质，如果采用重介质分离技术将会明显降低煤中磁性物质的含量。

1.3.2 煤的燃烧阶段

煤粉在燃烧过程中，在不同温度阶段，各矿物均会发生物理或化学变化。煤从进入炉膛到燃烧完毕，一般经历四个阶段。

第一阶段为水分蒸发阶段，当温度达到 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 左右时，水分全部被蒸发，煤被完全烘干，这是个吸热过程，需要从炉膛吸收热量，煤的水分越多，干燥所损耗热量就越多，因此，提高送入炉内的空气温度，可以加速煤的干燥过程，缩短干燥阶段所需时间，有利于煤的燃烧和燃尽。这个热量供给情况是影响煤炭着火的首要因素。

第二阶段为挥发分析出与着火阶段，烘干后的煤在炉内不断吸收热量后，温度继续上升，受热升温到一定值后，煤中的挥发物随之析出，同时生成焦炭（剩余的固态部分），它除了灰分以外几乎全部是固定碳。不同的煤，开始析出挥发分的温度是不同的。挥发分析出温度随煤的碳化程度加深而升高，褐煤在 130°C 开始挥发挥发分，高挥发分的烟煤在 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，低挥发分烟煤在 $180\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，贫煤在 300°C 以上，而无烟煤需达到 400°C 才开始析出挥发分。加热温度和加热时间对煤的挥发分产量有明显影响。同一种煤，加热温度越高，加热时间越长，其挥发分的产量就越大。挥发分的主要成分是各种烃类化合物，均是很容易着火的气体。当它们与空气混合达到一定浓度并被加热到一定温度时，就会着火燃烧；此时的温度称为煤的着火温度。不同煤的着火温度不同。当温度达到着火点时，挥发物开始燃烧。挥发物燃烧速度快，一般只占煤整个燃烧时间的 $1/10$ 左右。

第三阶段为焦炭燃烧阶段，煤中的挥发物着火燃烧后，余下的碳和灰组成的固体物便是焦炭，此时焦炭温度上升很快，一般温度升至 700°C 以上，焦炭才开始进行剧烈的氧化反应，固定碳剧烈燃烧，放出大量的热量，发出白色或蓝色的火焰。煤中挥发分析出后，焦炭中形成了许多的孔隙，大大扩展了焦炭与氧气接触燃烧的面积，加快了焦炭燃烧速度，促进煤的完全燃烧。一般，焦炭的燃烧速度缓慢，燃尽所需时间也较长，特别是当煤的颗粒较大时，需要的燃尽时间则更长，所以要保证燃煤在炉膛内应有足够的停留时间。煤的燃烧速度和燃尽程度主要取决于这个阶段。

第四阶段为燃尽阶段，是焦炭燃烧阶段的继续。煤中的可燃物全部燃烧完毕后，剩下的灰渣温度仍然很高，为了充分利用或回收其中一部分热量，应尽可能使灰渣在炉内停留一段时间。灰渣中也可能还有少量大颗粒的残存焦炭，仍需一段时间继续燃烧燃尽。灰渣经过一段时间的停留再排出炉外的过程称为燃尽阶段。这个阶段使灰渣中的焦炭尽量烧完，以降低不完全燃烧热损失，提高效率。由于该阶段所需要的空气量较少，对链条炉分段送风的风室可以基本关闭。

也有学者将第一阶段和第二阶段合并，称为着火前准备阶段。

1.3.3 煤燃烧中各主要矿物变化

煤在燃烧过程中,各种主要矿物均发生不同程度的物理化学变化,在不同温度下,其物相转变不同,见图1-2所示。

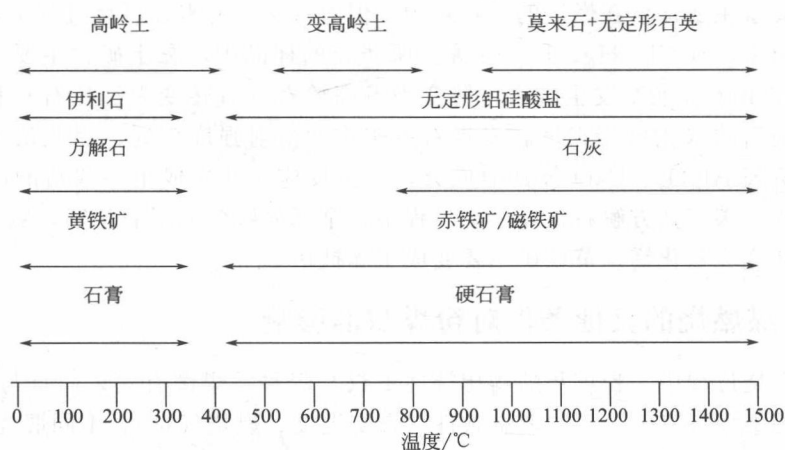


图1-2 煤中矿物在不同温度下的转化

煤粉在 300℃ 时,黏土矿物受热开始脱去表面的吸附水,650℃ 时开始脱去结晶水,1100℃ 时矿物晶格开始破坏。当受热温度继续上升时,矿物颗粒表面就开始熔融。

当温度达到 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、钠的黏土矿物,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℃。

在温度超过 1000℃ 时,石英如果没有与黏土矿物结合,将溶解于熔融的铝硅酸盐中,再随温度升高大约达到 1650℃ 时将开始挥发。

铁是影响粉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 1100℃ 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 和 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 (FeS_2) 在氧化气氛中短时间燃烧时形成磁黄铁矿,放出 SO_2 ,燃烧时间长时,磁黄铁矿与 O_2 作用,反应生成磁铁矿,放出 SO_2 ,赤铁矿在与粉煤燃烧时,也生成磁铁矿,褐铁矿在燃烧时,先排出化合水,变成不含水的赤铁矿,然后反应,也生成磁铁矿。

以上是国内外很对学者采用多种手段,对煤燃烧过程和产物中的各主要成分变化和矿物转化进行研究的结果。但由于原煤中常含有颗粒很细的且在煤中广泛分散的矿物质,再加上每一种煤的原矿性质不同,对燃煤炉体、炉渣和生成粉煤灰的性质不同,因此,煤中矿物质在煅烧过程中的具体变化及影响研究一直在进行,如刘桂建等利用中子活化法、化学方法、X 射线衍射及扫描电镜等方法对淮北煤田的煤样品进行了矿物质、微量元素分析,并研究了

样品中主要矿物的种类及其形成时的影响因素，对比了其在燃烧前后的主要变化，结果表明，样品中含有高岭石、石英、方解石和黄铁矿以及多种微量元素，在燃烧过程中，微量元素的含量以及矿物的种类发生了变化，并形成高温稳定的矿物种类。As、Ba、Cr、Mn、Mo、Sb、Th、U、V 这几种微量元素在 815℃ 燃烧情况下，其挥发性较小，在煤燃烧过程中，这些微量元素主要保留在燃烧的产物灰中，但有些微量元素在燃烧过程中，以气态或烟尘的形式释放出来，如 Cl、Hg、F、Se 等。所研究的样品中，黏土矿物主要为高岭石和伊利石，高岭石在 400~500℃ 发生脱水，转变为偏高岭石（后转变为红柱石）和莫来石，通过对比煤燃烧前后的 X 射线衍射图，发现石英矿物的衍射强度变弱，因此认为在煤燃烧过程中，少量石英与 Al₂O₃、CaO 等其他成分，发生反应，并生成了一些新的矿物质或非晶质的玻璃体物质。碳酸盐方解石在煤燃烧过程中，全部分解变成了氧化钙，磁铁矿转变为赤铁矿，菱镁矿转变为氧化镁。黄铁矿主要变成了赤铁矿。

1.3.4 煤燃烧的其他条件对粉煤灰的影响

在实际煤燃烧过程中，粉煤灰的物相特性不仅与煤种、煤源有关，而且与锅炉的类型、燃烧条件、煤的类型等有关，不同燃烧条件（燃烧温度、燃烧气氛）、不同煅烧炉或煅烧窑，形成的粉煤灰矿物也不同。

（1）煅烧炉类型的影响 如常见的沸腾炉和煤粉炉，前者又称为流化床锅炉，对燃料的适应性很强，可燃煤矸石（煤炭开采产生的煤层夹矸和顶底板含碳较高的岩石）、煤泥（煤炭洗选产生的含有大量有机碳的洗矸）等劣质燃料，工作温度通常在 800~900℃。煤粉炉是煤悬浮燃烧的锅炉，要求燃料粒径一般在 1mm 以下，过滤的温度很高，在 1400℃ 以上，这个温度都达到或超过了煤中大部分矿物的熔点。

煤燃烧时的煤粒是由水分、原煤、焦炭和灰分（矿物质）四部分组成，当原煤在氧化环境中加热时，煤的燃烧就开始了。煤粒可能变软（变得具有可塑性），内部结构也在发生转变，当温度上升时，煤中的水分最先释放出来，温度继续升高，气体和焦油物质开始释放，这一热解过程可以使煤的总质量下降到 70%~80%，经历的时间主要由煤粒的大小、煤种和温度等条件决定，这时，挥发分可以在炉膛内燃烧起来，脱失了挥发分的部分是焦炭和矿物质，在足够高的温度下，残余的焦炭可以直接与氧发生反应，该氧化反应是一个非均相反应，比挥发分的析出过程要慢很多，其反应速率与煤种、温度、压力、焦炭颗粒的特性（大小、比表面积）及氧化剂的含量等因素有关。

试验样品中，都或多或少含有石英、高岭石、伊利石、莫来石、长石、黄铁矿等本身性质不同的矿物，主要它们的相转变温度和熔点都不同，表 1-1 为这几种矿物的相转变温度和熔点。表中虽列出了各种矿物的熔点，但在锅炉中多种矿物共同存在，还会发生固相反应，因而会不同程度地影响矿物的熔点，使其发生变化。在温度缓慢上升的情况下，煤中这些矿物的相转变、熔化作用都是分别进行的，但是，如果温度上升的速度非常快，矿物质的相转变及其熔化的作用就会同时或近于同时发生。

表 1-1 部分矿物质的相转变温度和熔点 单位：℃

矿 物	相转变温度	熔 点
石 英	573,1470	1610
高岭石	450~600,950~1000,1000~1050	
伊利石	850,900,900~1000,1100~1400	
莫来石		1920

续表

矿 物	相转变温度	熔 点
黄铁矿	600~700,700~800,800~900	1171
长石	950~1100	

在煤粉炉中，煤中的大部分矿物质在非常短的时间内达到了熔点以上的温度，变成了熔体，即熔融状态的液体颗粒，由于表明张力的作用，熔融的颗粒呈圆珠状，这些液体小珠在烟气流的吹动下，处于分散状态，有的甚至变得更小，这些呈熔融状态的小圆珠体大部分被烟气流送到炉膛外的烟道中，随着温度的迅速下降，熔融的液态珠体快速冷却，形成不同形状的玻璃体，构成了粉煤灰的珠体，少量沉降到炉膛底部，并有一定程度的聚集，也没能转变成玻璃体，仍保留原来的矿物学结构特征，有时只是外部形态发生了一定的变化，分散在粉煤灰和底灰中。此外，粉煤灰中的少量有机质（碳），也没有来得及燃烧，而随烟气流排出，被静电除尘器收集，主要集中在飞灰中。

刘芳等探讨了燃料中的矿物质在沸腾炉和煤粉炉中的相转变过程，并利用 X 射线衍射仪分析了燃煤电厂和矽石、煤泥电厂所用燃料及所排粉煤灰的物相特征，经分析发现，燃煤电厂产生的粉煤灰中物相组分以非晶质的玻璃体为主，另外还有石英、莫来石及少量长石等；而煤泥电厂与矽石电厂产生的粉煤灰中虽也含有玻璃体，但数量相对较少，矿物质是以石英为主，此外还含有长石、赤铁矿及少量莫来石。

(2) 煤质对粉煤灰的影响 不同的煤类型，在相同的燃烧条件下，所生成的粉煤灰性质亦不相同，如常用的褐煤、烟煤、无烟煤，褐煤由于煤化度较低，含碳 60%~77%，挥发分含量较高，>40%，在燃烧过程中，易冒烟，所以生成的粉煤灰较多，灰分含量大于 50%；烟煤由于煤化度高，含碳值高，为 75%~90%，所以灰分含量一般小于 25%；无烟煤的煤化程度最高，含碳量最高，一般大于 90%，挥发分含量最少，小于 10%，即其灰分含量很低。

一般电厂煤粉炉对煤种的适用范围较广，它既可以设计成燃用高挥发分的褐煤，也可设计成燃用低挥发分的无烟煤。但对一台已安装使用的锅炉来讲，不可能燃用各种挥发分的煤炭，因为它受到喷燃器形式和炉膛结构的限制。发电用煤质量指标如下。

① 挥发分 是判明煤炭着火特性的首要指标。挥发分含量越高，着火越容易。根据锅炉设计要求，供煤挥发分的值变化不宜太大，否则会影响锅炉的正常运行。如原设计燃用低挥发分的煤而改烧高挥发分的煤后，因火焰中心逼近喷燃器出口，可能因烧坏喷燃器而停炉；若原设计燃用高挥发分的煤种而改烧低挥发分的煤，则会因着火过迟使燃烧不完全，甚至造成熄火事故。因此供煤时要尽量按原设计的挥发分煤种或相近的煤种供应。

② 灰分 灰分含量会使火焰传播速度下降，着火时间推迟，燃烧不稳定，炉温下降。

③ 水分 水分是燃烧过程中的有害物质之一，它在燃烧过程中吸收大量的热，对燃烧的影响比灰分大得多。

④ 发热量 为的发热量是锅炉设计的一个重要依据。由于电厂煤粉对煤种适应性较强，因此只要煤的发热量与锅炉设计要求大体相符即可。

⑤ 灰熔点 由于煤粉炉炉膛火焰中心温度多在 1500℃ 以上，在这样高温下，煤灰大多呈软化或流体状态。

⑥ 煤的硫分 硫是煤中有害杂质，虽对燃烧本身没有影响，但它的含量太高，对设备的腐蚀和环境的污染都相当严重。因此，电厂燃用煤的硫分不能太高，一般要求最高不能超过 2.5%。

(3) 燃烧过程有关的影响 王泉海采用化学热力平衡分析方法研究了在煤燃烧和气化过程中,产生的烟气里,矿物质元素 Na、Fe、Si 在氧化气氛和还原气氛下的化学形态和分布。结果表明,矿物质在还原气氛下的蒸发量要大于氧化气氛下的蒸发量,尤其是铁元素和硅元素,在还原气氛下的蒸发量要远远大于氧化气氛下的蒸发量,不同环境下,粉煤灰中的矿物质的化合和迁移特性也不同,导致最后的产物也不同。

氧化气氛下,煤灰中主要的含铁矿物质主要转变成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和少量 Fe_2SiO_4 、 MgFe_2O_4 、 FeSO_4 。随着温度的升高,煤灰中的 Fe_2O_3 逐渐分解减少,而 Fe_3O_4 含量逐渐增加,还原气氛下,煤灰中 FeO 将与无定形的 SiO_2 生成 Fe_2SiO_4 。另外,还有少量 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgFe_2O_4 。这些矿物质在加热过程中,含量变化的总趋势是逐渐减少的。

矿物质硅也是锅炉对流受热面上沉积物形成及增长的主要因素之一,特别是当气相 Si 与碱金属蒸气反应,会在硅粒子表面上生成一层薄的硅化物,这些物质在 800K 时就可附着在金属表面,形成受热面上初始沉积的黏性粒子。在化学热平衡计算中,氧化环境下,由于含硅元素与其他矿物质反应生成稳定的化合物,因此,在气相中并未发现含硅气相成分存在。在还原环境下,由于硫、碳或碳氢化合物的存在,石英和其他硅化合物被还原成气态中间产物,如 SiO 等。因此,受热蒸发的含硅物质主要有 SiO 和 SiO_2 ,随着环境温度的升高,气态 SiO_2 含量迅速增加,当温度达到 2200K, Si 蒸发总量为 3.8568%。

氧化气氛下,煤灰中含硅矿物质主要有 CaSiO_3 和少量 SiO_2 、 FeSiO_4 、 Na_2SiO_4 、 NaAlSiO_4 、 K_2SiO_3 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 MgSiO_3 。各种组分含量在加热过程中变化量不大。还原气氛下,煤灰中含硅矿物质主要有 SiO_2 、 FeSiO_4 、 NaAlSiO_4 、 KAlSi_3O_8 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、 CaSiO_3 和少量 NaSiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 、 K_2SiO_3 、 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 MgSiO_3 、 Mg_2SiO_4 ,其中随着温度的升高, SiO_4 含量大量增加,此外, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 MgSiO_3 略有增加,而其他含硅矿物质在不断减少。

化学热平衡计算结果表明,碱金属 Na 元素在炉内高温环境下极易蒸发,还原气氛下,Na 元素比氧化气氛下更易于蒸发。随着温度的升高,矿物质中 Na 迅速蒸发,温度 2200K 下,Na 元素在还原/氧化环境下的蒸发量分别达到 83.43% 和 79.78%,大部分蒸发出的 Na 与水蒸气等反应,最后以 NaOH 的形式存在。此外,气相成分主要还有单质 Na 和少量 NaCl 和 NaO ,在还原气氛下,气相成分中以单质 Na 形式存在的 Na 元素含量要比氧化气氛下更高。

当环境中含有硫、氧、二氧化碳和蒸气时,煤中 Na 元素将与之反应形成硫酸钠和碳酸钠等。氧化气氛中,煤灰中主要含有 Na_2SO_4 、 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 NaAlSiO_4 、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 、 NaCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 等物质。在 1600K 下,煤灰中主要含钠矿物质为 Na_2SO_4 ,随着温度的升高, Na_2SO_4 逐渐分解,而 NaAlO_2 含量随着温度的升高而升高,当温度高于 1800K 时, NaAlO_2 含量逐渐减少,温度达到 2200K 时,所有含钠矿物质大部分分解、蒸发,还原气氛下,煤灰中主要含钠矿物质有 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 NaAlO_2 、 NaAlSiO_4 、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$,随着温度的升高,这些含钠矿物质大部分分解、蒸发。

一般来说,燃烧过程如升温速度,燃烧时间等可以影响粉煤灰的形成,其中由燃烧过程决定的冷却速度更是深刻影响了粉煤灰的形成。当冷却速度较快时,玻璃体含量较多;反之,冷却速度慢时,玻璃体容易析晶。同时,不同成分的煤粉在燃烧过程中形成的粉煤灰在排出的冷却过程中,形成了不同的物相,组成了晶体和非晶体的混合物,且波动范围较大。一般晶体为石英、莫来石、磁铁矿、氧化镁、生石灰及无水石膏等,非晶体矿物为玻璃体、无定形碳和此生褐铁矿,其中玻璃体含量占 50% 以上。

1.3.5 煤灰中的矿物相图

研究各种无机物相对的转化过程，经常采用相图进行理论分析和解释。燃煤副产品的矿物相图通常采用 $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图来表示。

图 1-3 是 Huffman 对美国 18 种煤灰的高温特性进行研究，在还原条件下得出的 $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平衡相图，可定性的认识煤灰的矿物组成。整体上，煤灰的矿物组成落在莫来石区域，在富铁区域首先发生熔融，液相也可能是在富铁共熔区域首先形成。

图 1-4 为煤灰的主要矿物百分比随温度的变化曲线，实际上，矿物的百分比是随含铁矿

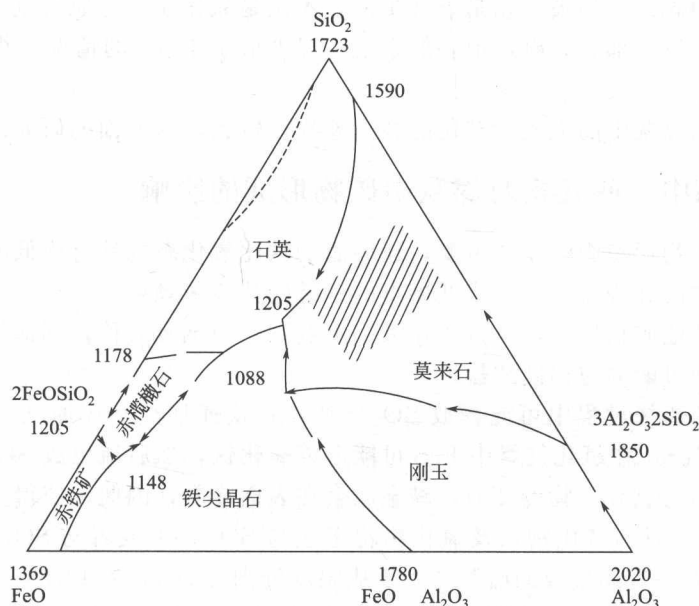


图 1-3 煤灰的 $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平衡相图

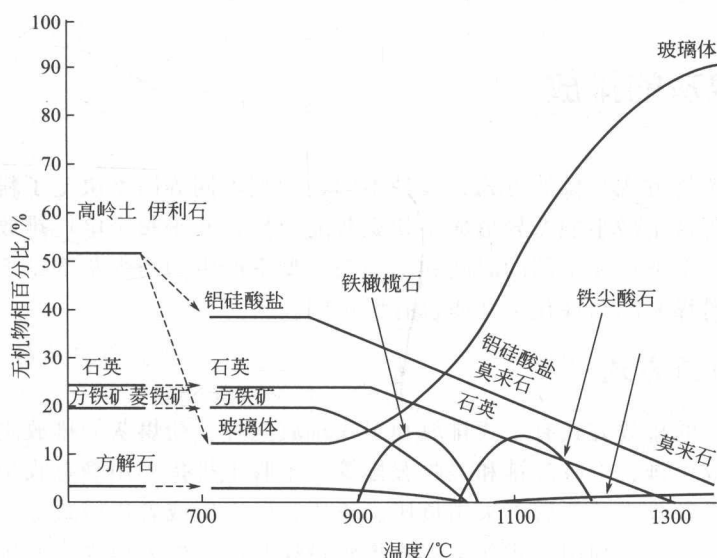


图 1-4 煤灰矿物含量随温度的变化曲线

物相的变化而变化的, 这些结果是在相对比较低的加热速度的平衡条件下得到的, 如果要将这些结果应用于锅炉内加热速度非常快的情況務必谨慎。

研究中所采用的样品为 15 种烟煤, 分析时样品经过急冷处理。大约在 900°C 下, 样品中所观察到的矿物基本上都能与煤中的矿物对应。方铁矿和富铁的铁酸盐相主要来自富铁矿物, 如黄铁矿、菱铁矿和硫酸铁等。 900°C 下, 玻璃体中的铁含量正比于含钾黏土矿物和煤中伊利石中铁的含量, 通常认为这是由于在 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图中有很多低熔点的共熔区域。在 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间, 方铁矿和其他富铁氧化物将会与石英、高岭土发生反应而熔融。在 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间, 由于铁尖晶石和铝酸铁等到形成使得铁的熔融反应停止, 超过 1200°C 所有的铁将会与液态的硅酸盐结合。

在氧化气氛中观察到的玻璃相是非常少的, 不论是氧化还是还原气氛, 即使温度未达到理论熔点时就可能发生部分熔融, 但一般来说, 温度低于 400°C 的情况下煤灰中的玻璃体不太可能超过 50%。

对于高钙煤的煤灰中的无机物转化的特点差异比较大, 这方面的研究还比较少。

1.3.6 煤中一些元素对煤灰中矿物形成的影响

铁对煤灰的矿物形态影响非常重要, 还原态的铁比氧化态的铁有更低的熔点, 铁的化合物可能会与煤灰中的硅酸盐反应生成低熔点的铁硅酸盐飞灰颗粒。

钠既可能同其他矿物反应, 也可能在火焰中蒸发, 当钠蒸气移动到锅炉内较冷的区域后会凝结, 大部分钾可能会与铝硅酸盐结合。

有机硫在煤的燃烧过程中可能释放 SO_2 气体, 在快速加热和还原气氛中, 黄铁矿将会熔化然后分解成 FeS , 在氧化气氛中 FeS 可能形成氧化铁, 然后硫生成 SO_2 气体。

当熔化的碱-硅酸盐化合物冷却时, 碱金属会在表面冷凝, 因此, 使得煤灰颗粒很黏, 在 1100°C 以下时, 碱金属的氧化物以及氯化物将迅速与 SO_2 、 O_2 或者与 SO_3 反应生成硫酸盐。 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 是最容易生成的硫酸盐, 生成温度分别为 800°C 和 1075°C 。硫酸盐混合物的最低熔化温度为 830°C , 如果局部的 SO_3 含量足够高时, 焦硫酸盐 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 也会形成, 这两种硫酸盐分别在 400°C 和 300°C 时开始融化。

1.4 粉煤灰的排放

由于粉煤灰燃烧方式、排放方式、煤种不同、炉型不同等因素决定了粉煤灰产生了微小差异化, 但就因为这个微小的差异形成了粉煤灰的个性, 几乎每个电厂排放的粉煤灰化学成分都不同, 甚至一个电厂在不同的时间和不同的炉型下产生的粉煤灰都是不同的。根据其排放方式的不同, 粉煤灰的物理化学性质也有所不同。

1.4.1 排放方式

常见的粉煤灰的排放方式有干式排放和湿式排放两种。粉煤灰的排放主要按照其收尘方式不同, 分为干收干排、干收湿排和湿收湿排等。干收干排指采用静电收尘器、机械收尘或者布袋收尘器等设备收尘, 然后再采用负压、正压、微正压或者机械式等干除灰系统将粉煤灰排放出来; 干收湿排是利用干式除尘器收集到粉煤灰后, 再采用水力冲排; 湿收湿排是利用湿式除尘器收集到粉煤灰后, 直接将粉煤灰以灰浆的形式排放到储灰池。因此称采用干收