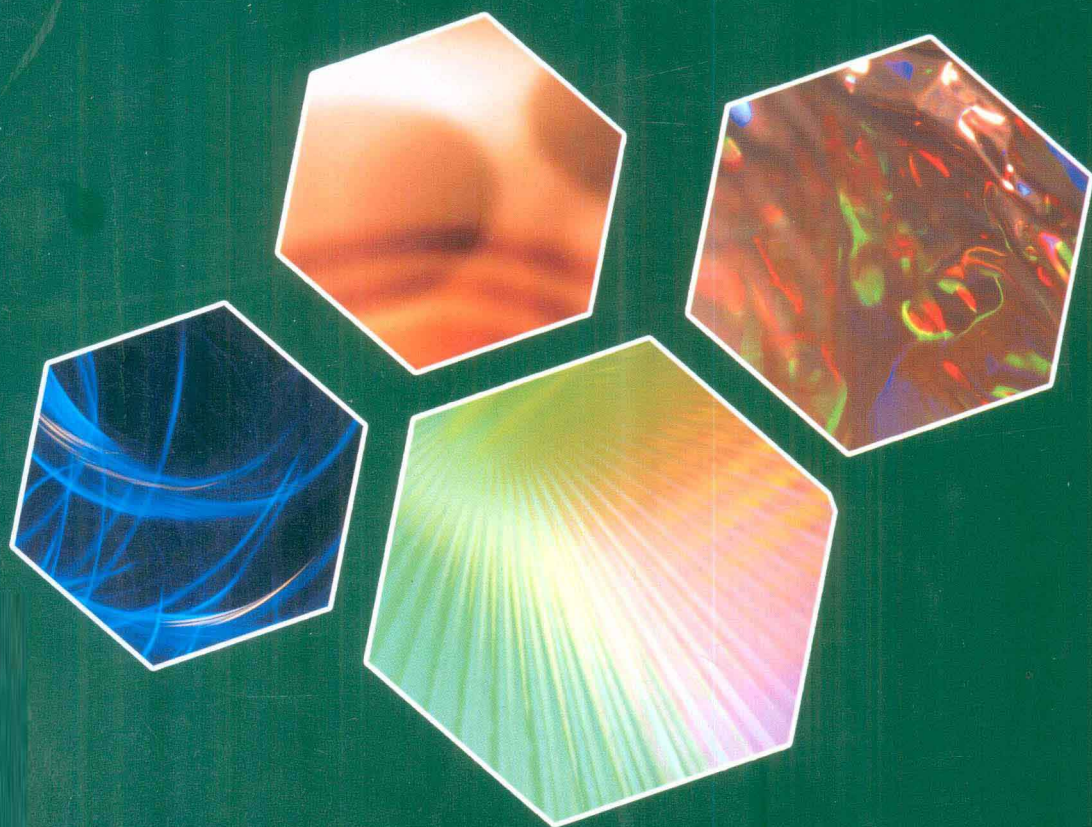


高铝粉煤灰特性及其在合成 莫来石和堇青石中的应用

陈江峰 邵龙义 著



地质出版社

内 容 提 要

本书以我国内蒙古准格尔电厂高铝粉煤灰为例,采用多学科理论和综合研究方法,系统介绍了准格尔电厂燃煤来源及煤的物质组成;详细研究了高铝粉煤灰的成因、物理和化学特征;高铝粉煤灰的物相组成,特别是高铝粉煤灰的矿物组成、玻璃体类型及含量。在上述研究的基础上,利用准格尔电厂高铝粉煤灰分别与工业氧化铝和滑石粉混合,采用固相反应烧结法合成了莫来石和堇青石系列产品,优化了合成工艺,并对高铝粉煤灰合成莫来石和堇青石的经济可行性和技术可行性进行了评价,其研究成果为这一特殊类型粉煤灰的高附加值利用奠定了科学基础。

本书可供从事环境矿物学、耐火材料科学和粉煤灰综合利用等领域的工程技术人员、科研人员及高等院校师生参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

高铝粉煤灰特性及其在合成莫来石和堇青石中的应用/
陈江峰等著. —北京:地质出版社, 2009. 12

ISBN 978 - 7 - 116 - 06407 - 2

I. ①高… II. ①陈… III. ①粉煤灰-特性②粉煤灰-应用-莫来石砖-人工合成③粉煤灰-应用-堇青石-人工合成 IV. ①TQ170.4②TQ175.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 226536 号

责任编辑:孙亚芸

责任校对:李 玫

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324569 (编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@ gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京地质印刷厂

开 本:787 mm × 1092 mm^{1/16}

印 张:9.5

字 数:230 千字

版 次:2009 年 12 月北京第 1 版·第 1 次印刷

定 价:28.00 元

书 号:ISBN 978 - 7 - 116 - 06407 - 2

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前言

煤炭是世界上最为丰富的一次性能源，截至 2008 年底，世界煤炭资源探明储量 $8260 \times 10^8 \text{t}$ ，其中排列前 3 位的是美国、俄罗斯和中国，分别为 $2383 \times 10^8 \text{t}$ 、 $1570 \times 10^8 \text{t}$ 和 $1145 \times 10^8 \text{t}$ ，占世界煤炭总量的 28.9%、19.0% 和 13.9% (B. P., 2009)。随着上一轮全球经济景气周期和新型经济体的快速崛起，2000 ~ 2007 年间世界能源消费快速增长，煤炭消费增长了 35.8%，天然气增长了 19.0%，石油增长了 13.5%。根据美国能源信息署预计 (EIA, 2009)，由于石油供给受限，从 2006 年到 2030 年，世界煤炭消费量将上升 49%，在能源总消费中的比例也将从 27% 提高到 28%。我国是一个以煤炭为主导型能源的国家，2008 年，规模以上企业原煤产量 $26.2 \times 10^8 \text{t}$ ，比上年增长 12.8%。在今后相当长的时间里，煤炭仍然是主要能源，根据原能源部 1990 ~ 1997 年的能源发展战略研究、1997 ~ 1998 年中国工程院“中国可持续发展能源战略研究”等的研究，中国到 2050 年一次能源消费中煤炭的比例仍然在 50% 左右。长期以来，我国火电装机占总装机容量的 75% 以上，燃煤发电量占 80% 左右，电煤用量占全国煤炭总产量的 50% 以上，为此，全国燃煤电厂和低热值电厂年排放的粉煤灰高达 $3.3 \times 10^8 \text{t}$ 以上，占全国固体废弃物的 40%。一方面，粉煤灰的堆放压占大量土地，而且还污染环境；另一方面，粉煤灰又是一种利用价值很高的再生资源，被广泛应用于水泥和混凝土等建材和建筑领域。

高铝粉煤灰是粉煤灰大家庭中的一员，由于其特殊的物理、化学特性和物相组成使之有别于普通粉煤灰，其中高铝低硅的物质组成已逐渐成为大家关注的对象和研究的热点。目前高铝粉煤灰尚未在美国煤灰协会 (ACCA) 粉煤灰术语中出现，也就是说尚未有其确切的定义，也缺乏系统的研究，但高铝粉煤灰的利用已有较多文献发表。我国内蒙古一带的高铝粉煤灰是这一粉煤灰类型的典型代表，对其进行系统研究具有重要理论和实际意义。作者在国家自然科学基金 (编号：40275040, 40672103)、教育部科技创新工程重大项目培育资金 (编号：705022) 和河南理工大学博士基金 (编号：B2009-4) 项目资助下，系统采集了准格尔电厂的炉前煤样和粉煤灰样品，采用光学显微镜对电厂燃煤的显微组分、矿物组成进行了系统研究；并采用激光粒度分析、湿化学分析、ICP-AES、SEM、FESEM-EDX 和 XRD 技术对粉煤灰的物理特性、化学组成、矿物组成、玻璃体含量等进行了分析测定，查明了高铝粉煤灰的成因和特有的物相组成，即粉煤灰中高含量的氧化铝来源于煤中丰富的高岭石和勃姆石矿物；粉煤灰中的莫来石矿物来源于煤中高岭石矿物在电厂锅炉高温下的分解和转化产物；粉煤灰中特有的刚玉相来源于煤中勃姆石矿物高温下失水产生的相变。同时，作者还对高铝粉煤灰中的玻璃体类型和含量进行了分类统计，查明了高铝粉煤灰与普通粉煤灰的共性与特性，为这一特殊类型粉煤灰的综合利用奠定了科学依据。

本着“学以致用”的原则，将粉煤灰中的主组分 SiO_2 和 Al_2O_3 加以混合利用，即采用固相反应烧结法分别将高铝粉煤灰与工业氧化铝和滑石粉混合，制备了系列莫来石和堇

青石产品，以替代常规天然原料烧结合成莫来石和堇青石，得出了合成莫来石和堇青石的最佳匹配条件，优化了合成工艺，所得产品物理性能可以与常规原料烧结产品指标相媲美，这为高铝粉煤灰的高附加值利用开辟了一条新途径。

本书主要内容是陈江峰在攻读博士学位和做博士后研究阶段在导师邵龙义教授潜心指导与精诚合作下的共同研究成果，也就是说作者博士学位论文和博士后研究工作报告的综合。样品采集过程中得到了准格尔电厂张立军总工，技术科吕瑞峰、赵迷锁，黑岱沟露天矿生产技术部郝志东高工的热情帮助与支持；样品测试分析过程中得到了中国矿业大学（北京）资源与地球科学系侯慧敏高工，北京石油勘探开发研究院郑乃萱高工，首钢技术研究院吕劲研究员，焦作振德窑业有限责任公司刘先明总工程师，河南省地质矿产局第二地质队欧阳结华工程师的热情帮助；激光粒度分析过程中，得到了河南理工大学材料科学与工程学院朱伶俐老师和硕士研究生单玉香同学的热情帮助；模具加工过程中，得到了焦作贝格耐火材料有限责任公司邹吉成总经理、路龙海副总经理和河南理工大学机械厂王爱国工程师的热情帮助；试样成型和力学性能测试过程中得到了河南理工大学力学实验中心申义青高工、能源学院苏承东高工的热情帮助；烧结实验过程中得到了河南理工大学材料科学与工程学院张义顺教授、李小雷副教授、王海娟老师、硕士研究生廖建国同学，以及物理化学系高温实验室毕文燕老师和本科生刘超卫同学的热心帮助；堇青石样品的 XRD 实验和 SEM 实验，得到了河南理工大学资源环境学院宋党育副教授和王娟老师的热情帮助；资源环境学院李凯奇教授在原料加工和合成莫来石方法上给予了建设性的建议，在此作者一并表示诚挚的谢意。感谢英国 Cardiff 大学 Rod Gayer 和 Tim Jones 对粉煤灰 FESEM-EDX 分析工作的指导和澳大利亚 New South Wales 大学 Colin Ward 在煤中矿物 XRD 分析方面的帮助。作者在撰写本书过程中引用了国内外大量参考文献，借此机会对这些文献的著、编、译者表示衷心的感谢。本书出版的部分费用得益于河南理工大学地质资源与地质工程省级重点学科资金资助，在此表示感谢。

本次对高铝粉煤灰的研究仅采集了内蒙古准格尔电厂，尚未采集全国其他地区的样品加以对比研究，所以对高铝粉煤灰的认识只是初步的和局限的，在合成莫来石和堇青石方面的研究涉及耐火材料学、矿物学、矿物高温固相反应机理等方面的众多学科领域，受作者学识所限，书中不免存在不足之处，恳请各位专家和读者批评指正。

作 者

2009 年 8 月 1 日

目 次

前 言

1 粉煤灰生产利用概况	(1)
1.1 粉煤灰的定义	(1)
1.2 粉煤灰生产利用状况	(2)
1.2.1 世界各国粉煤灰利用情况	(2)
1.2.2 我国粉煤灰利用情况	(2)
1.2.3 粉煤灰的高附加值利用	(5)
1.3 我国高铝粉煤灰生产概况	(9)
2 准格尔电厂燃煤来源及煤质概况	(11)
2.1 准格尔电厂燃煤来源	(11)
2.2 煤岩、煤质特征	(13)
2.3 煤中矿物组成	(17)
3 准格尔电厂高铝粉煤灰的物理和化学特性	(21)
3.1 粉煤灰的产生	(21)
3.2 粉煤灰的物理特性	(22)
3.2.1 粉煤灰的粒度	(22)
3.2.2 粉煤灰的颗粒形貌	(23)
3.3 粉煤灰的化学特性	(30)
3.3.1 主要化学成分及分类	(30)
3.3.2 微量元素组成	(35)
3.3.3 粉煤灰颗粒的化学组成及分类	(37)
4 准格尔电厂高铝粉煤灰的物相组成	(52)
4.1 粉煤灰中的晶体矿物	(52)
4.2 粉煤灰中的玻璃体	(63)
5 高铝粉煤灰合成莫来石实验	(67)
5.1 粉煤灰合成莫来石的实验设计及流程	(67)
5.1.1 正交实验设计方法	(67)
5.1.2 正交实验结果分析	(70)
5.1.3 实验因素与水平的选择	(72)
5.1.4 合成莫来石的实验流程	(74)
5.2 合成莫来石样品的实验测试	(77)
5.2.1 线收缩率计算	(77)

5.2.2	物理性能测试	(77)
5.2.3	力学性能测试	(78)
5.2.4	XRD 实验	(78)
5.2.5	SEM 实验	(78)
5.3	合成莫来石的实验结果及讨论	(78)
5.3.1	粉煤灰的预处理效果	(78)
5.3.2	合成莫来石的物理性能	(82)
5.3.3	合成样品的正交实验结果分析	(91)
5.3.4	合成样品的抗压强度	(97)
5.3.5	合成样品的显微结构	(97)
5.4	合成莫来石的经济效益分析	(100)
6	高铝粉煤灰合成堇青石实验	(104)
6.1	高铝粉煤灰的预处理	(104)
6.1.1	除碳与除铁	(104)
6.1.2	细磨与除钙	(105)
6.1.3	混料	(105)
6.1.4	成型	(106)
6.1.5	烧结	(107)
6.2	合成堇青石样品的实验测试	(108)
6.2.1	物理性能测试	(108)
6.2.2	力学性能测试	(108)
6.2.3	XRD 实验	(108)
6.2.4	SEM 实验	(108)
6.3	合成堇青石样品的实验结果与讨论	(108)
6.3.1	高铝粉煤灰预处理效果及合成堇青石原料配比	(109)
6.3.2	合成堇青石的实验结果及讨论	(113)
6.4	高铝粉煤灰合成堇青石的可行性评价	(129)
6.4.1	滑石矿概述	(129)
6.4.2	高铝粉煤灰合成堇青石的技术可行性	(130)
6.4.3	高铝粉煤灰合成堇青石的经济可行性	(131)
7	结语	(134)
7.1	取得的主要成果与认识	(134)
7.2	存在问题及建议	(137)
7.3	未来展望	(137)
	参考文献及资料	(139)

1 粉煤灰生产利用概况

煤炭是地球上极为丰富的能源矿产。截至 2002 年,世界煤炭探明储量约有 $9850 \times 10^8 \text{t}$,可供人类继续使用 200 年以上。世界范围内,超过 23% 的能源依赖于煤炭,大约 38% 的电力供应依靠煤炭。在可预见的将来,煤炭依然是电厂发电的主要燃料。电力用煤所占百分比排在前 10 位的国家依次为波兰、南非、印度、澳大利亚、中国、捷克、希腊、德国、美国和丹麦,分别占 95%、93%、78%、77%、76%、67%、62%、52%、50% 和 47%。粉煤灰是燃煤电厂排放的工业废弃物,2000 年全世界排放粉煤灰约 $4.8 \times 10^8 \text{t}$,位居前 7 位的国家和地区从高到低依次是中国、北美、印度、俄罗斯、欧盟、东欧和南非 (Barnes 等, 2006)。2007 年我国粉煤灰排放量已超过 $3 \times 10^8 \text{t}$,至 2008 年累计堆存量已达 $27 \times 10^8 \text{t}$ 。据不完全统计,全国粉煤灰利用率只有年排放量的 35% ~ 40%,尚有 60% ~ 65% 的粉煤灰没有得到充分利用。大量堆积的粉煤灰不仅占用土地资源,而且严重污染当地的生态环境。因此,加大粉煤灰资源化利用,特别是高附加值利用,是我国发展循环经济,建立节约型社会的必经之路。

1.1 粉煤灰的定义

粉煤灰 (fly ash) 是燃煤电厂排放的工业副产品,根据中华人民共和国国家标准《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2005) 和《粉煤灰混凝土应用技术规范》(GBJ 146—90)、《硅酸盐建筑制品用粉煤灰》(JC/T 409—2001),以及中华人民共和国城乡建设环境保护部部颁标准《粉煤灰在混凝土和砂浆中应用技术规程》(JGJ28—86) 对粉煤灰的定义,是指从煤粉炉烟道气体中收集到的细颗粒粉末。

美国 ACAA (American Coal Ash Association) 协会于 2003 年 4 月新修订的粉煤灰定义也指出:粉煤灰是指在烟道气体中被静电除尘器、布袋除尘器或湿法除尘等除尘设备捕获的存在于燃烧室的煤灰 (ACAA, 2003)。欧洲标准 EN450 将粉煤灰定义为粉煤燃烧过程中产生的主要由球形玻璃质颗粒组成的细颗粒粉末,它具有火山灰特性,主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成,产生于粉煤炉的烟道气体中,是由静电或机械除尘设备捕获的似尘状颗粒 (www. ecoba. com)。上述定义说明粉煤灰是针对除尘设备捕获的细颗粒粉末而言,也就是国外常称的飞灰 (fly ash)。这一定义既不包括燃煤副产品 (CCBs) 或燃煤产物 (CCPs) 中的底灰 (bottom ash) 和结渣 (boiler slag),也不包括烟气脱硫产物 (FGD byproducts)。

近年来,也有不少学者将飞灰和底灰合称为粉煤灰 (王运泉等, 1998)。但作者认为,由于飞灰在电厂燃煤副产品中所占比例通常为 60% ~ 88% (Vassilev 等, 2007),而且飞灰与底灰之间的物质组成和物理、化学性能存在较大差异,为便于粉煤灰的分类利用,粉煤灰定义中还是以不包括底灰为宜,这与美国和欧洲等西方先进国家对粉煤灰的定义相一致。1998 年美国燃煤副产品 74.9 Mt 中有 60% 的飞灰、15% 的底灰、1% 的结渣和

24% 的 FGD 产物 (www. acaa-usa. org); 欧洲 1999 年燃煤副产品 55 Mt 中有 70% 的飞灰、11% 的底灰、4% 的结渣和 15% 的 FGD 产物 (www. ecoba. com)。

1.2 粉煤灰生产利用状况

1.2.1 世界各国粉煤灰利用情况

世界上几个主要国家的粉煤灰排放量如表 1.1 所示，其中粉煤灰排放量以中国、印度、俄罗斯和美国最为突出。粉煤灰利用率最高的是日本和英国，最低的是印度。近年来，随着各国经济增长和电力需求的加大，粉煤灰排放量与日俱增，印度 2000 年的粉煤灰排放量高达 $9000 \times 10^4 \text{t}$ ，仅少量用于制砖、混凝土砌块和水泥混合料 (Chandra 等, 2005)。美国 2001 年的排放量为 $6200 \times 10^4 \text{t}$ ，利用量 $2000 \times 10^4 \text{t}$ ，利用率为 32% (ACAA, 2003); 2003 年粉煤灰排放量 $1.22 \times 10^8 \text{t}$ ，利用量 $0.46 \times 10^8 \text{t}$ ，利用率增至 38% (EPA, 2005)。

表 1.1 世界各国煤灰排放量与利用率 (1998 年)

类别	中国	印度	俄罗斯	美国	德国	南非	英国	澳大利亚	西班牙	日本
排放量/Mt	>100	>80	62	60	28	28	10	9	8	5
利用量/Mt	14	2	5	8	12	—	6	<1	1	3
百分比/%	<14	<2.5	8.1	13.3	42.9	—	60	<11.1	12.5	60

我国 2000 年粉煤灰的利用量为 $7000 \times 10^4 \text{t}$ ，利用率为 58% (江怀等, 2004)，但 2007 年我国的粉煤灰排放量已突破 $3 \times 10^8 \text{t}$ ，利用率亟待提高。我国粉煤灰利用率最高的是上海，2008 年粉煤灰排放量 $603.52 \times 10^4 \text{t}$ ，利用量 $576.94 \times 10^4 \text{t}$ ，利用率 95.6%；烟气脱硫产物 $31.62 \times 10^4 \text{t}$ ，利用量 $25.54 \times 10^4 \text{t}$ ，利用率 80.77%。但国内大多数地方粉煤灰的利用率不超过 50%。

最早对粉煤灰加以研究的是美国人 Anon，他于 1914 年发表了“煤灰火山特性的研究”一文，并首先发现粉煤灰中的氧化物具有火山灰特性。而对粉煤灰在混凝土中的应用进行比较系统的研究是由美国伯克利加州理工学院的 R. E. 维斯在 1933 年后开始的。目前，粉煤灰利用量最大、利用技术最为成熟的依然是在水泥和混凝土方面，应用领域主要是建材、建筑工程、路基、坝基和矿井回填材料等。表 1.2 是美国 2001 年和 2003 年粉煤灰在各领域的利用情况，可以看出，超过 50% 的粉煤灰用于水泥和混凝土之中，其他国家的情况亦基本如此。

1.2.2 我国粉煤灰利用情况

我国是全球第一煤炭消费大国，2004 年全国煤炭消耗量为 $18.45 \times 10^8 \text{t}$ (不包括出口 $0.87 \times 10^8 \text{t}$)，其中电煤消耗量超过 $9.86 \times 10^8 \text{t}$ ，比 2003 年增加 $1.36 \times 10^8 \text{t}$ 左右，或增长 16% 左右，电煤的需求量已经占到了煤炭总耗量的 53%，由此产生的粉煤灰排放量高达 $2 \times 10^8 \text{t}$ 。目前粉煤灰的利用领域主要是交通、建材、矿山、水利、冶金等行业，粉煤灰的

表 1.2 美国粉煤灰应用领域及其所占比例

2001 年应用领域	数量/Mt	百分比/%	2003 年应用领域	数量/Mt	百分比/%
水泥/混凝土	12.16	60.9	水泥/混凝土及制品	15.29	56.3
结构填充/筑堤	2.91	14.6	结构填充/筑堤	5.50	20.3
流动填充	0.73	3.7	流动填充	0.14	0.5
道路基础/底部基础	0.93	4.7	路基/底部基础/公路	0.49	1.8
土壤改良	0.67	3.4	土壤改良	0.52	1.9
矿物填充料	0.10	0.5	沥青中的矿物填充料	0.05	0.2
采矿业	0.74	3.7	采矿业	0.68	2.5
废物稳定/固化	1.31	6.3	废物稳定/固化	3.92	14.4
农业	0.02	0.1	轻集料	0.14	0.5
其他	0.41	2.1	其他	0.41	1.5
合计	19.98	100	合计	27.14	100

(据 ACAA, 2003; EPA, 2005)

平均利用率在 45% ~ 50%，所以每年尚有未利用的粉煤灰大量堆积。截至 2000 年底，我国粉煤灰的累计堆存量高达 $12.5 \times 10^8 \text{ t}$ ，根据统计数据，每万吨粉煤灰需堆灰场 4 ~ 5 亩^①，共需堆灰场 50 万 ~ 62.5 万亩，以灰场储灰每吨灰渣需综合处理费 20 ~ 40 元计，则每年的综合处理费就需 30 亿 ~ 60 亿元（林介东等，2002）。此外，粉煤灰的排放与堆积还会造成严重的环境和生态污染，如何快速、高效地利用或处置粉煤灰，特别是高附加值利用粉煤灰，是摆在我们面前的一项十分紧迫而艰巨的任务。

我国粉煤灰的综合利用一直受到国家的高度重视。早在 20 世纪 50 年代，粉煤灰已在建筑工程中用作混凝土、砂浆的掺和料，在建材工业中用来生产砖，在道路工程中用作道路基础材料等。从 60 年代开始，粉煤灰利用重点转向墙体材料，研制生产了粉煤灰密实砌块、墙板，粉煤灰烧结陶粒和粉煤灰黏土烧结砖等。70 年代，国家为建材工业中粉煤灰的利用投资了 5.7 亿元，总设计用灰量为 $1064.89 \times 10^4 \text{ t}$ ，设计生产线 261 条。80 年代以来，随着我国改革开放的不断深入，国家把资源综合利用列为经济建设中的一项重大决策。对粉煤灰的处置和利用在指导思想上不断深化，从“以储为主”改为“储用结合，积极利用”，再进一步明确为“以用为主”，使粉煤灰综合利用得到蓬勃发展。我国在 1987 年创办了《粉煤灰综合利用》专业杂志，其后又有《粉煤灰》、《粉煤灰人》等杂志陆续创办，并建立了粉煤灰综合利用网站 www.flyingash.com，类似于美国的粉煤灰网站 www.flyash.com 和煤灰协会网站 www.acaa-usa.org，刊载粉煤灰理论研究与应用方面的大量信息，为粉煤灰的研究和资源化利用提供了信息平台。

我国粉煤灰在不同领域的应用情况如表 1.3 所示（奚新国和许钟梓，2003）。尽管表中的应用分类不甚严密，但我们仍然可以看出，我国粉煤灰的利用领域也主要集中于水泥、混凝土和填筑材料等方面，高附加值利用水平依然很低。

① 1 亩 = 666.6 m²。

表 1.3 我国粉煤灰应用情况

应用领域	百分比/%	备 注
建材制品	35	粉煤灰水泥, 掺加粉煤灰的混凝土砌块、板材、各类砖, 烧结陶粒等
建设工程	10	混凝土、灌浆材料等
道路工程	20	稳定路基、粉煤灰沥青混凝土, 护坡、护堤工程, 筑坝等
填筑材料	15	矿井回填, 小坝和码头的填筑等
农业应用	15	改良土壤, 制作磁化肥、微生物复合肥、农药等
高附加值利用	5	提取微珠、炭粒、金属元素, 冶炼三元或四元合金, 制作耐火砖、耐火泥浆, 用作塑料、橡胶填料, 制作保温材料和涂料等

(据奚新国和许钟梓, 2003)

粉煤灰在水泥、混凝土以及公路建设中的应用的主要技术论著, 可以参见美国 ACAA 协会 2003 年出版的《Fly Ash Facts for Highway Engineers》技术报告, 该报告自 1986 年出版以来经过多次修改, 并以 10 个章节的内容系统地描述了粉煤灰在公路建设中应用的技术信息。

我国在这一领域比较著名的技术论著有 1989 年沈旦申编写的《粉煤灰混凝土》和 2002 年钱觉时所著的《粉煤灰特性与粉煤灰混凝土》, 后者参阅了大量国内、外粉煤灰研究文献和技术成果, 特别是美国方面的最新研究成果, 全面系统地论述了粉煤灰的形成与分类, 粉煤灰的物理、化学性质、矿物组成、环境特性, 以及粉煤灰在混凝土中应用等方面的内容。从国内、外粉煤灰利用研究情况看, 有 3 个方面值得关注。

(1) 大灰量直接利用

粉煤灰作为填筑材料(如修路、筑坝、回填等)在工程中的使用, 是粉煤灰大用量、直接利用的一种重要途径。粉煤灰填筑工程的特点, 首先是投资少、上马快, 不像粉煤灰在建材产品中的利用那样, 要花费较多的投资兴建工厂。填筑路堤或工程回填, 只要提供运灰工具和摊铺、碾压机械, 就可以进行施工。其次是用灰量大, 如上海沪嘉高速公路, 按路堤高 27 m, 路幅 26 m 计, 每千米可用湿灰约 $10 \times 10^4 \text{t}$ 。这个用量相当于一个年产加气混凝土 $10 \times 10^4 \text{t}$ 工厂的用灰量, 或相当于年产 15 亿块粉煤灰黏土烧结砖的用灰量。再次, 对灰的质量不像使用在水泥、混凝土中那样严格, 干灰、湿灰都可使用。

(2) 中级别利用

主要指粉煤灰在水泥、混凝土及其建筑制品方面的应用。此类应用通常需要对粉煤灰进行加工处理, 如需要分选和细磨等。粉煤灰在混凝土中的应用技术开发始于 20 世纪 50 年代初期, 至今一直都是很活跃的研究课题。通过粉煤灰在混凝土中的应用基础研究、性能研究、工程研究等, 进一步认识到对粉煤灰的“形态效应”、“活性效应”、“微集效应”等必须在应用技术中充分注意才能控制和保证粉煤灰混凝土的质量, 同时也证实了粉煤灰在混凝土的应用中存在着一定的“负因素”和“变易性”。只有开发粉煤灰产品和选用符合质量要求的粉煤灰, 并在混凝土中合理使用, 才能符合各种类别和不同等级的混凝土的质量要求。

粉煤灰建筑制品可分为非烧制型和烧制型两种, 非烧制型粉煤灰建筑制品的诸多产品

中,最先得得到开发的是蒸养制品,如硅酸盐砌块、蒸养粉煤灰砖、大型硅酸盐墙板等。20世纪80年代后期,随着各种外加剂技术的发展,自然养护的产品得以发展。粉煤灰烧制型建筑制品,主要是利用粉煤灰代替部分黏土制作烧结砖、空心砖、墙地砖以及粉煤灰烧结陶粒等,掺加粉煤灰生产陶质制品,是很有发展前途的新型建筑材料。

近年来,粉煤灰在农业方面的利用快速增加。根据卡庆斯基土壤质地分类制标准,按照颗粒组成,粉煤灰相当于紫砂土、砂壤土和轻壤土,持水特性与类似质地土壤相一致。保持水分除靠颗粒之间的毛细管孔隙外,还在颗粒破碎球体的洞穴和蜂窝状孔隙内蓄水。粉煤灰的颗粒结构决定了与土壤水分相比,粉煤灰水分更易被植物利用。这一特性在农业中得到了充分肯定。此外,粉煤灰在改良土壤、育秧、覆盖越冬作物,用粉煤灰制作硅钙肥、磁化粉煤灰、与腐殖酸混合的堆积肥,灰场覆土造田,用粉煤灰回填坑洼地和矿区塌陷区复垦造地等方面收效显著。

(3) 高级别利用

粉煤灰是空心玻璃体等组分的混合物,其中玻璃微珠系硅铝质玻璃体,碳以多孔状炭粒和碎屑状炭粒出现在富铁玻璃珠中。颗粒的形态、密度和成分均有差异,利用途径和经济价值也不尽相同。因此,通过一定的化学或物理方法将它们从粉煤灰中分选或提取出来,做到物尽其用,如分选出的空心微珠可以作为塑料、橡胶、金属的填充剂等。这一方面,虽然粉煤灰消耗量不大,但粉煤灰的利用价值较高,故称为高级别利用,或称之为精细利用。

粉煤灰是包含多种元素的重要资源。因此,粉煤灰高级别利用项目甚多,国外研制的项目也不少,但真正能够形成生产力,又能坚持下来的不多。我国已研究开发的项目有:粉煤灰漂珠、沉珠的分选和利用,粉煤灰中炭粒的分选和利用,粉煤灰中富铁玻璃微珠的分选和利用,以及粉煤灰中铝、铁、镓的提取等等。

1.2.3 粉煤灰的高附加值利用

目前,粉煤灰的主要利用方向之一是逐步由粗放型、低级别利用向高技术、高附加值利用方向发展,这也是近几年来国内、外众多学者致力研究的热点问题之一。

Iyer 和 Scott (2001) 对粉煤灰的高附加值利用做过甚为全面的总结,包括利用粉煤灰制备沸石、合成莫来石、生产玻璃质材料、制作复合材料、用作废物处理的吸附剂、废物固化、回收有用金属及矿物材料以及粉煤灰在农业方面的应用等。但是,正如他们在结论中所指出的:这些重要开发领域的多数研究成果仍然处于实验室阶段,要实现工业化生产还需要大量的工作要做。Querol 等 (2002) 对利用粉煤灰制备沸石的研究进展作过专门评述,并且指出:尽管利用粉煤灰合成沸石所占比例较小,但由于沸石的环境效益,这一研究备受关注。

我国在粉煤灰利用方面也做出了杰出贡献,涌现了大量的专利技术(魏荣森,2004)。在粉煤灰的高附加值利用领域,主要有合成莫来石(邵刚勤等,1997)、制备沸石(王德举等,2002)、制作复合材料(王明珠等,2005)、提取氧化铝(赵剑宇等,2003)、生产复合肥(孙克刚等,2002)等,但目前能够实现工业化生产的实例少之又少(Iyer 等,2001; Querol 等,2002; Chandra 等,2005; Rohatgi 等,2006)。

下面重点对利用粉煤灰烧结合成莫来石和合成堇青石的情况做一详细介绍。

(1) 合成莫来石

莫来石 (Mullite) 是一种矿物, 因产于苏格兰北部的 Mull 岛而得名。莫来石具有高熔点 (约 1890℃)、高剪切模量和良好的抗蠕变、抗热震、抗侵蚀等性能, 被广泛应用于耐火材料和陶瓷工业。Schneider 等 1994 年在《Mullite and Mullite Ceramics》专著中对莫来石的化学成分、晶体结构及物理、化学特性, 以及莫来石产品的工业合成与利用进行过详细的论述; 2008 年又结合近期研究成果对莫来石的结构和特性进行了评述 (Schneider 等, 2008)。表 1.4 列出了莫来石及其他高级氧化物陶瓷的热-力学性能。

表 1.4 莫来石及其他高级氧化物陶瓷的热-力学性能

化合物	铝钽钛矿 (Tieillite)	堇青石 (Cordierite)	尖晶石 (Spinel)	α -氧化铝 (α -Alumina)	氧化锆 (Zirconia)	莫来石 (Mullite)
化学组成	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	ZrO_2	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
熔点/℃	1860	1465	2135	2050	2600	约 1830
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.68	2.2	3.56	3.96	5.60	约 3.2
线膨胀系数/($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) (20 ~ 1400℃)	约 1	约 0	9	8	10	约 4.5
热导率/($\text{kcal}^\bullet \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) (20℃; 1400℃)	1.5 ~ 2; 2.5	约 10 ~ 15; —	13; 4	26; 4	1.5; 2	6; 3
强度/MPa	30	120	180	500	200	约 200
断裂韧性 K_{Ic} /MPa $\cdot \text{m}^{0.5}$	—	约 1.5	—	约 4.5	约 2.4	约 2.5

(据 Schneider 等, 2008)

目前, 世界上电熔莫来石的消耗量为 $(1 \sim 2) \times 10^4 \text{ t/a}$, 烧结莫来石的消耗量为 $(50 \sim 60) \times 10^4 \text{ t/a}$ (张秀勤等, 2002)。由于莫来石是高温、低压特殊条件下形成的产物, 在自然界中极其罕见, 至今未发现具有工业性价值的矿床。工业上利用的莫来石全部来自人工合成, 包括烧结莫来石、电熔莫来石和化学莫来石, 采用的原料主要有硅石、高岭石、高铝矾土或工业氧化铝等, 按照莫来石的理论配比进行合成。其中天然原料烧结合成莫来石, 占莫来石工业化生产的绝大部分。

国内、外用粉煤灰烧结合成莫来石的文献并不多, 其中最早的研究见于 Ohtake 等 (1991) 的文献, 其方法是处理过的粉煤灰与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按 1:1 比例混合加热到 1400℃, 获得了 80% 含量的莫来石, 其性能几乎可以与商业性莫来石相比较。Hwang 等 (1994) 和 Huang 等 (1995) 用 F 类处理粉煤灰与 Al_2O_3 按近似 1:1 比例混合在 1400 ~ 1600℃ 合成了 85% 以上的莫来石, 并且得出 C 类灰不能合成莫来石的结论。Jung 等 (2001) 用含 8.27% Fe_2O_3 和 3.57% CaO 的粉煤灰和 Al_2O_3 以化学计量的莫来石 (71.8% Al_2O_3 , 28.2% SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比为 2.55) 配比也合成出了高质量的莫来石。

① $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ J}$ 。

国内利用粉煤灰合成莫来石的文献出现于 1994 年, 主要研究莫来石含量与烧成温度以及化学成分之间的关系 (陈震宙等, 1994), 利用处理过的粉煤灰和工业氧化铝同样可以合成出 M50、M60 和 M70 系列的莫来石产品, 某些理化性能甚至能达到国家一级莫来石标准 (孙俊民等, 1999)。利用粉煤灰和氧化铝为原料合成的莫来石比用高岭土和氧化铝反应制取的莫来石生产成本要低 20% ~ 30% (周忠华, 2003)。

用粉煤灰合成莫来石在理论和实践上都是可行的, 存在的主要问题有 3 个:

第一个问题是粉煤灰中杂质含量较高, 特别是 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 , 而且 K_2O 、 Na_2O 含量也往往高于常规原料, 所以用粉煤灰合成莫来石基本上都要进行去杂质处理, 清除的程度取决于合成莫来石的质量要求和经济上的可行性。从国家行业标准《全天然料烧结莫来石》(YB/T5267—1999) 来看, 有些指标要达到要求是很难的, 如 Fe_2O_3 含量小于 1.0%, TiO_2 含量小于 2.0%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 含量小于 0.3%。对莫来石质量指标的制定是针对铝矾土为原料烧结而言的, 而粉煤灰是电厂燃煤排放的工业废物, 用来合成莫来石尚没有国家标准。可喜的是 2005 年 12 月 1 日开始实施的国家行业新标准《烧结莫来石》(YB/T5267—2005) 已经颁布, 新标准中将 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 的最大允许量分别放宽到 1.5%、3.5% 和 2.5% (其中 $\text{Na}_2\text{O} \leq 0.3\%$), 以利于资源的综合和合理利用。根据实验情况, 含 8.27% Fe_2O_3 (Jung 等, 2001), 或含 2.22% TiO_2 (陈江峰等, 2007), 或含 2.8% K_2O (Huang 等, 1995), 或含 0.64% Na_2O (孙俊民等, 1999) 含量的粉煤灰与工业氧化铝混合, 仍然能够合成出含量大于 70% 的莫来石。而含 60% 以上莫来石的材料就有良好的高温热稳定性能 (陈震宙等, 1994)。所以, 利用粉煤灰合成的莫来石, 同样可以广泛用于耐火材料或陶瓷工业。

第二个问题是加入的工业氧化铝数量, 因为粉煤灰中 Al_2O_3 含量一般在 15.2% ~ 36.1%, 平均 26.1% (陈江峰等, 2005), 要合成 M50、M60 和 M70 的莫来石必需添加大量的工业氧化铝, 而 2005 年 10 月 13 日公布的工业氧化铝市场价格为 4660 元/吨, 这势必增加合成成本。因此, 必须采用 Al_2O_3 含量较高的粉煤灰或经处理后提高了铝硅比的粉煤灰, 在经济可行性条件下才能获得高附加值的莫来石产品。

第三个问题是合成条件, 不同研究者在利用粉煤灰合成莫来石时采用的成型压力、合成温度和恒温时间不尽相同, 这是因为不同电厂粉煤灰的化学成分不同, 甚至同一电厂因燃煤来源不同其粉煤灰的化学成分也会发生变化, 导致在配料中加入的工业氧化铝数量不尽相同, 所以至今没有得出一个既经济又实用的结论。粉煤灰化学成分的变化直接影响着合成莫来石原料的配比问题。

(2) 合成堇青石

堇青石 (Cordierite) 也是一种被广泛应用的陶瓷和耐火矿物原料, 它是 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系中一个低熔点 (约 1470℃) 相, 其优点是在莫来石及其他高级氧化物陶瓷中具有极低的热膨胀系数和极好的抗热震性能 (Chowdhury 等, 2007)。由于堇青石还具有高的电阻率和低的介电常数 (表 1.5), 所以常常被制作为陶瓷基片替代刚玉基片广泛应用于微电子工业 (Camerucci 等, 2001, 2003)。

工业用堇青石的合成原料主要有两种: 一种是“黏土 + 滑石 + (氧化铝或氧化硅)”, 另一种是“黏土 + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ + 少量添加剂” (Yalamac 等, 2006)。由于粉煤灰的化学成分与黏土矿物的化学成分相似, 所以可以用粉煤灰替代黏土矿物合成堇青石。

表 1.5 堇青石与刚玉基片性能比较

物理性质	堇青石	刚玉
电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	$3 \pm 1 \times 10^{15}$	$10^{11} \sim 10^{14}$
介电常数	5.35 ± 0.15	$10 \pm$
热膨胀系数/ ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	1.55 ± 0.15	$6.5 \sim 7.0$
热导率/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.9 ± 0.4	$29 \pm$
抗折强度/MPa	133 ± 10	$150 \pm$
密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.548	$3.96 \pm$

(据倪文等, 1995)

与合成莫来石情况相似, 利用粉煤灰合成堇青石的文献虽有报道, 但数量极少。1995年, Sampathkumar 等在《Materials Research Bulletin》上首次发表了“利用粉煤灰合成 α -堇青石 (印度石)”一文。他们采用的原料为“粉煤灰 + 滑石 + 氧化铝”, 按照堇青石的化学计量配比 (MgO 13.8%, Al_2O_3 34.8%, SiO_2 51.4%), 在 1370°C 下合成了理想的堇青石矿物, 经 XRD 分析只有堇青石相存在。合成样品的材料性能 (包括热膨胀系数) 可与常规原料合成的堇青石相媲美。

Kumar 等 (2000) 采用“原始粉煤灰 + 滑石 + 氧化铝”和“处理后粉煤灰 + 滑石 + 氧化铝”在 $1350^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件下获得了较纯的堇青石原料。粉煤灰的处理工艺选取了浮选除炭和磁选除铁两种方法。获得的堇青石样品中主晶相为 α -堇青石 (印度石), 次晶相为 β -堇青石和莫来石。另外, 在利用原始粉煤灰合成的样品中还发现有衍射峰强度较低的铁堇青石相。 1350°C 合成样品的密度达到最大值。实验还表明, 在 $915^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 合成条件下, 出现莫来石、尖晶石 (Mg 、 Al) 和 α - Al_2O_3 ; 在 $1200^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件下出现 β -堇青石、莫来石、尖晶石 (Mg 、 Al) 和 α - Al_2O_3 ; 至 $1315^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件尖晶石相消失, 新出现 α -堇青石相, 与 β -堇青石和莫来石相伴生。粉煤灰除炭、除铁后合成的堇青石样品密度低于原始粉煤灰合成的堇青石样品, 其物理特性均可与工业堇青石相媲美, 而且随着温度升高, 其断裂模数优于工业堇青石。

Goren 等 (2006) 利用“粉煤灰 + 滑石 + 熔融氧化铝和二氧化硅”在 $1350^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ 和 $1375^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 条件下合成了只有一种晶相的 α -堇青石, 并且表明烧结温度与烧结时间对堇青石再结晶具有同等重要的作用。如果采用 $1300^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ 条件烧结, 得到的堇青石样品除了主晶相 α -堇青石外, 尚有 MgAl_2O_4 尖晶石和方石英次晶相存在。

国内尚未见到利用粉煤灰合成堇青石的报道, 仅有的几篇文献是利用粉煤灰在 1000°C 左右温度下制备堇青石质玻璃陶瓷 (Shao 等, 2004; He 等, 2005; 刘浩等, 2006), 采用的原料除粉煤灰外, 还有氧化铝、碱式碳酸镁和石英砂, 以弥补粉煤灰中 Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 的不足。此法制备堇青石玻璃陶瓷的优点是取其堇青石的低介电常数、低热膨胀性能和较高的强度, 获得性能优异的玻璃陶瓷; 缺点是首先需要 $1500^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件熔制基础玻璃或母体玻璃, 然后淬冷、粉碎、再熔融, 至少 3 次以确保均质性, 成型后在 $800 \pm ^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件核化, $1000 \pm ^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件晶化。烧结法制备微晶玻璃的一般工艺流程为: 配料 $\rightarrow$ 熔制 $\rightarrow$ 淬冷 $\rightarrow$ 粉碎 $\rightarrow$ 成型 $\rightarrow$ 烧结, 工艺相对复杂, 能耗较高。张学斌等 (2006) 用 Al_2O_3 含量为 32.99% 的粉煤灰, 在 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 添加 40% 造孔剂 (淀粉) 试制堇青石

多孔陶瓷,优化的烧结条件为 $1300^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h}$ 。

利用高铝粉煤灰制备堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 与制备莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 相比,其最大的优点在于,以我国盛产的优质低价滑石(或滑石粉)为原料,替代莫来石制备中添加的价格昂贵的工业氧化铝(或铝土矿),以降低制备成本。因为莫来石矿物中 Al_2O_3 的含量高达 71.8%,而堇青石矿物中 Al_2O_3 含量仅为 34.8%。利用高铝粉煤灰合成堇青石与合成莫来石生产工艺相似,存在的问题同样是粉煤灰中杂质的预处理。但对高铝粉煤灰合成堇青石而言,粉煤灰中 MgO 为有利成分,因为堇青石中 MgO 的理论值为 13.8%。

1.3 我国高铝粉煤灰生产概况

高铝粉煤灰(High-alumina fly ash)是一种独特的粉煤灰类型,尽管在美国煤炭协会(ACAA)“煤燃烧产物管理与应用术语表”(www. acaa-usa. org)和欧洲标准 EN450 (www. ecoba. com)以及我国有关粉煤灰利用标准(GB1596—91, GBJ146—90, JGJ28—86)中尚没有这一定义,但这一术语早已见诸于某些研究文献(Mattias 等, 1989; 张徵, 2001)。顾名思义,高铝粉煤灰指粉煤灰中 Al_2O_3 含量较高的粉煤灰,但 Al_2O_3 含量的划分界限尚未得到统一认识,有人主张以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 30\%$ 进行划分(张徵, 1986),也有人主张以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 35\%$ 进行划分(陈江峰, 2005)。

据统计,普通粉煤灰中 Al_2O_3 的含量在 16.5% ~ 35.1% 之间,平均 27.1% (刘巽伯等, 1995), Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比在 0.5 左右(邵龙义等, 2004)。而高铝粉煤灰中 Al_2O_3 含量可达 50% 左右, Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比可高达 1.5,是普通粉煤灰的 3 倍左右(Chen 等, 2006)。按照 1986 年的统计资料,若以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 30\%$ 划分高铝粉煤灰,其所占比例为 18.3%,约有 $800 \times 10^4\text{t}$ (张徵, 2001)。

我国 2004 年粉煤灰的年排放量已达 $2 \times 10^8\text{t}$,照此比例计算,我国高铝粉煤灰的数量将达 $3660 \times 10^4\text{t}$,按照最低 Al_2O_3 含量 30% 计算,其中的 Al_2O_3 总量可达 $1098 \times 10^4\text{t}$,这是一个巨大的潜在氧化铝资源。内蒙古南部电厂,包括大唐、神华、国华等,是我国特殊高铝粉煤灰的重要生产地,其中粉煤灰中 Al_2O_3 含量高达 50% 左右,且杂质含量较低,是生产莫来石和堇青石的理想原料。

与普通粉煤灰(包括高钙粉煤灰)形成鲜明对照的是,对高铝粉煤灰的研究则少之又少。一方面是因为这类粉煤灰所占比例较低(从已有的资料看,仅中国、美国、法国 3 国有高铝粉煤灰),另一方面是在粉煤灰分类中一直没有给出其独立的地位,致使这一具有重要资源意义的特殊粉煤灰没有受到普遍的重视。这几年随着铝土矿资源的短缺(2006 年我国进口氧化铝 $691.1 \times 10^4\text{t}$,价值 30.2 亿美元,虽然数量比 2005 年下降 1.5%,但价格却增长 16.5%),对高铝粉煤灰的认识才逐渐引起人们的关注。

表 1.6 是我国部分火力发电厂燃煤产生的高铝粉煤灰中的 Al_2O_3 含量,从中可以看出 Al_2O_3 最高可达 52.72%,它们是合成莫来石和堇青石的理想原料。

内蒙古自治区是我国高铝粉煤灰的重要生产地,2006 年,全区火电企业运行的大型燃煤锅炉年耗煤 $8097.86 \times 10^4\text{t}$,总装机容量为 $2885.95 \times 10^4\text{kW}$,粉煤灰排放量为 $2308.76 \times 10^4\text{t}$ 。按内蒙古自治区电力工业“十一五”规划目标,到 2010 年,全区火电机

表 1.6 我国部分火力发电厂产生的高铝粉煤灰中的 Al_2O_3 含量

电厂名称	神华准格尔电厂	大唐托克托电厂	南宁电厂	石景山电厂	淮海电厂	唐山陡河电厂
Al_2O_3 含量/%	52.72	48.5	40.26	39.03	38.10	36.10

组总装机容量将达到 $5500 \times 10^4 \text{kW}$ ，届时粉煤灰排放量也将达到 $4400 \times 10^4 \text{t}$ 。2006 年全区粉煤灰利用量达到 $1000.15 \times 10^4 \text{t}$ ，利用率为 43.3%，其中包头市 112%，鄂尔多斯市 55%，巴也彦淖尔市 48.3%，呼伦贝尔市 44%，呼和浩特市 41.3%，乌兰察布市 36.7%，赤峰市 25%，乌海市 20%，通辽市 16%。粉煤灰的利用途径主要以建材工业为主，其他如土地平整、筑路（坝）、回填、农业等所占份额较少。在建材工业领域，由于生产规模、技术水平等原因，对粉煤灰的利用程度不够。特别是能够大量利用粉煤灰的砖瓦行业，多数在生产过程中不掺入或仅掺入少量粉煤灰，粉煤灰综合利用的问题远远没有得到解决。因此，内蒙古自治区对粉煤灰的利用仍然是“以储为主”，呈现“存储量高，利用量低”的特点。“十一五”国家资源综合利用规划目标中，到 2010 年，粉煤灰综合利用率目标为 75%。以内蒙古目前的利用水平来看，与上述目标存在较大差距。因此，推进内蒙古高铝粉煤灰综合利用工作势在必行。

据专家预测，到 2010 年，我国将有 60% ~ 70% 的铝土矿资源依赖进口。而据内蒙古大唐托电工业园建设规则，预计五期工程全部建成投产后，每年将产高铝粉煤灰约 $(900 \sim 1000) \times 10^4 \text{t}$ ，几乎相当于目前我国铝土矿的年产量。大唐托克托电厂拥有 8 台 600 MW 机组，每年耗煤约为 $1400 \times 10^4 \text{t}$ ，产生粉煤灰超过 $200 \times 10^4 \text{t}$ 。该电厂主要使用准格尔煤，其粉煤灰中 50% 左右是氧化铝。

内蒙古准格尔电厂现产高铝粉煤灰 $38 \times 10^4 \text{t/a}$ ，国华电厂年产高铝粉煤灰 $120 \times 10^4 \text{t/a}$ 。因此，大力开展高铝粉煤灰资源化利用，替代天然铝土矿进行铝基材料的研制和生产，对缓解我国铝土矿资源短缺具有重要战略意义。利用高铝粉煤灰中的主组分氧化铝和二氧化硅，生产铝硅酸盐耐火材料或陶瓷原料，是高铝粉煤灰高附加值利用的一条重要途径。它比单一提取某一组分，工艺上更加简单，经济上更加可行。

准格尔电厂粉煤灰中的 Al_2O_3 含量达到 52.72%，根据高铝矾土原料中 Al_2O_3 含量为 45% ~ 80%、煅烧后波动于 48% ~ 90% 之间，Ⅲ 等高铝质耐火材料要求 Al_2O_3 含量达 48% ~ 65%，可以看出，准格尔电厂粉煤灰即使不做任何处理，其 Al_2O_3 含量也已经达到高铝质耐火材料的要求，显然属于高铝粉煤灰。因此，利用准格尔电厂高铝粉煤灰合成莫来石可以大大降低合成成本。以高铝粉煤灰与我国丰富的滑石（或滑石粉）混合配料，替代常规原料（滑石 + 铝土矿或氧化铝）合成堇青石，同样可以达到降低生产成本、节约天然资源的目的。

2 准格尔电厂燃煤来源及煤质概况

煤是由有机和无机组分构成的可燃固体矿产，也是自然界中几乎所有元素的载体，迄今在煤中已发现 84 种元素、125 种矿物（Finkelman, 1994）。煤中有机组分主要是由碳、氢、氧、氮、硫元素组成的，这些物质在充分燃烧时将全部变为气体。煤中无机组分主要是硅、铝、铁、钙、镁、钛和钾、钠等常量元素，并且还包含有其他的微量元素。这些元素是煤中矿物的主要构成部分，也是煤燃烧产物的主要物质来源，其分布赋存特征对燃烧产物的显微结构、物相组成、化学成分等具有明显的控制作用。因此，对燃煤来源和矿物组成的研究是对其燃烧产物研究的基础。

2.1 准格尔电厂燃煤来源

准格尔电厂属神华集团准格尔能源公司，位于内蒙古自治区伊克昭盟（现称鄂尔多斯市）准格尔旗薛家湾镇东 2 km，北距呼和浩特市 127 km。地区工业主要有煤炭、建材行业、化工行业，地区经济除准格尔煤矿外，总体水平欠发达，但交通便利。准格尔电厂现装机容量为 2×100 MW，采用文丘里水膜除尘，灰渣年排放量 38×10^4 t，相邻的内蒙古国华公司电厂二期工程装机容量为 2×300 MW，灰渣年排放量为 120×10^4 t，两电厂的灰渣都是通过管道输送至距电厂东南约 3 km 的小纳林沟灰厂堆积，灰场库容 3290×10^4 m³。

准格尔电厂燃煤全部来自准格尔煤田中部的黑岱沟露天矿 6 号煤层（图 2.1），该矿 1996 年试生产，1999 年正式投产，年生产能力设计为 1200×10^4 t，2003 年 7 月投资 10 亿元实施的改扩建工程使该矿的年生产能力在 2006 年达到 2000×10^4 t。准格尔煤田位于准格尔旗东部，地处华北晚古生代聚煤盆地的北缘，含煤地层属晚古生代上石炭统太原组和下二叠统山西组。Sr/Ba 和 B/Ga 比分析表明下伏本溪组形成于海相咸水环境，太原组整体形成于海相咸水—半咸水环境，其下段和中段属海相，上段属海陆过渡相沉积，山西组以陆相沉积为主。主采煤层为太原组上部 6 号煤，形成于堡岛体系的古地理格局之上，成

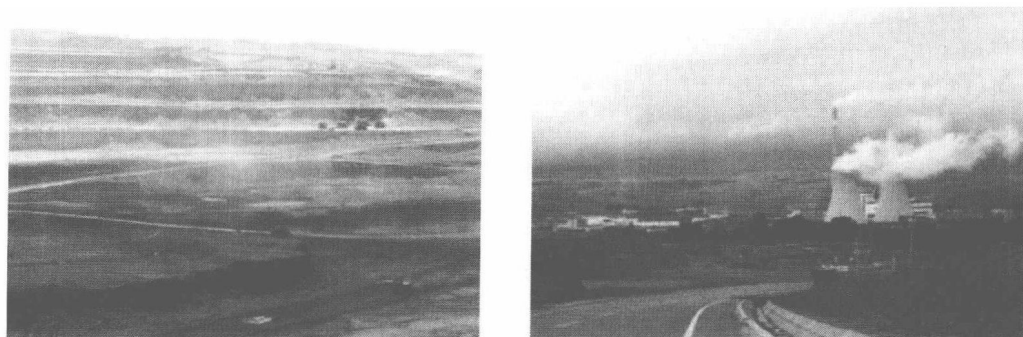


图 2.1 黑岱沟露天矿（左）及准格尔电厂（右）