

粉煤灰资源化研究与实用技术

FENMEIHUI ZIYUANHUA YANJIU YU SHIYONG JISHU

梁 杰 等 ◇ 编著



贵州大学出版社
Guizhou University Press

粉煤灰资源化研究与实用技术

FENMEIHUI ZIYUANHUA YANJIU YU SHIYONG JISHU

梁 杰 等 ◇ 编著



贵州大学出版社
Guizhou University Press

图书在版编目 (CIP) 数据

粉煤灰资源化研究与实用技术 / 梁杰等编著. — 贵阳:
贵州大学出版社, 2016.12
ISBN 978-7-81126-959-8

I. ①粉… II. ①梁… III. ①粉煤灰—固体废物利用—研究 IV. ①X773.05

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 319185 号

粉煤灰资源化研究与实用技术

作 者: 梁 杰

出 版 人: 闵 军

责任编辑: 但明天

装帧设计: 方国进 但明天

出版发行: 贵州大学出版社

印 刷: 贵州思捷华彩印刷有限公司

成品尺寸: 170 毫米×240 毫米

印 张: 17.5

字 数: 319 千字

版 次: 2016 年 12 月 第 1 版

印 次: 2017 年 8 月 第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-81126-959-8

定 价: 35.00 元

版权所有 侵权必究

本书若出现印装质量问题, 请与本社联系调换。

电话: 0851-85981027

前言

西电东送是西部大开发的标志性工程之一，在西部开发三大标志性工程中，西电东送投资最大，工程量最大。从 2001 年到 2010 年，西电东送项目的总投资在 5265 亿以上。贵州是中国南方煤炭资源最为丰富的省区，勘查探明的资源储量达 535 亿吨，经长年开采消耗后保有储量 529 亿吨。为把煤炭资源优势转化为经济优势，贵州相继建起了一座座火电站，但随之产生了大量的粉煤灰。

粉煤灰资源化一直是循环经济和环境保护的重要课题。本书主要介绍了粉煤灰资源化现状与发展趋势、贵州火电厂和煤炭资源简况、贵州粉煤灰利用现状、粉煤灰资源化技术、粉煤灰资源化研究与综合利用建议与对策。

本书可供大专院校师生教学参考使用，也可供政府管理部门、热电厂、粉煤灰利用企业从事固体废弃物资源化、环境保护的管理人员和工程技术人员阅读参考。

全书共分 6 章，由贵州理工学院梁杰教授主编。参加编写的人员有：蒲维（第 1 章）、梁杰（第 2、第 6 章）、张权笠（第 3 章）、雷泽明（第 4 章）和李昌伟（第 5 章）等，由梁杰教授统稿。

本书的出版得到了贵州工程应用技术学院高层次人才基金资助、其中涉及的研究内容得到贵州省固体废弃物综合利用科技创新人才团队、贵州省特色重点学科应用化学、贵州省应用化学特色重点实验室、贵州省高校煤基新材料工程研究中心黔教合 KY（2012）026 号以及贵州省教育厅黔教合 KY（2012）057 号等项目的资助。本书编写过程中，得到了贵州理工学院、贵州

大学等单位的支持和帮助，得到了贵州工程应用技术学院李黔柱、杨玉琼、涂红川等同志的帮助，在此表示衷心的感谢。

本书的部分资料参考了相关网络，在此谨向原作者表示感谢。由于编著者水平有限，书中谬误在所难免，敬请有关专家和广大读者批评指正。

编 者

目 录

第1章 粉煤灰资源化概论	1
1.1 粉煤灰的形成过程及危害	1
1.1.1 粉煤灰的形成过程	1
1.1.2 粉煤灰的危害	3
1.2 粉煤灰的组成、性质和分类	5
1.2.1 粉煤灰的矿物来源	5
1.2.2 粉煤灰矿物组成及形成方式	6
1.2.3 粉煤灰的矿物相图	7
1.2.4 粉煤灰的矿物性质	9
1.3 粉煤灰综合利用的发展历程及研究现状	17
1.3.1 粉煤灰综合利用的发展历程	17
1.3.2 粉煤灰综合利用研究现状	18
1.4 粉煤灰资源综合利用潜力评价方法	21
主要经济技术指标计算方法	22
1.5 粉煤灰综合利用对策研究	25
1.5.1 建立完善的市场营销体系	25
1.5.2 加大设备投资和研发投入	25
1.5.3 执行严格的法规政策	26
1.6 粉煤灰资源综合利用展望	27
1.7 国家关于粉煤灰资源化的规划与政策	28

1.7.1	《管理办法》总则	28
1.7.2	《管理办法》综合管理	29
1.7.3	《管理办法》鼓励措施	30
1.7.4	《管理办法》法律责任	31
1.7.5	《管理办法》附则	32
第2章	贵州煤炭资源	33
2.1	六盘水煤田	34
2.2	织金、纳雍煤田	34
2.3	黔西北优质无烟煤产区	35
2.3.1	大方电厂	36
2.3.2	纳雍发电总厂	38
2.3.3	黔北电厂	38
2.3.4	黔西电厂	39
2.3.5	织金电厂	40
2.3.6	发耳电厂	40
2.3.7	盘南发电厂	41
2.3.8	安顺发电厂	42
第3章	贵州粉煤灰利用概况	45
3.1	贵州粉煤灰简介	45
3.1.1	贵州粉煤灰堆放现状	45
3.1.2	贵州粉煤灰理化性质分析	46
3.2	贵州粉煤灰利用情况	51
3.2.1	粉煤灰在建材制品中的应用	53
3.2.2	粉煤灰在建筑工程中的应用	59
3.2.3	粉煤灰的商品化应用	60
3.2.4	粉煤灰在环境保护中的应用	60
3.2.5	粉煤灰在农林牧业方面的应用	62

3.2.6 粉煤灰空心微珠的综合利用	63
3.3 贵州火电厂简介	65
3.3.1 大方电厂	65
3.3.2 纳雍发电总厂	67
3.3.3 黔北电厂	68
3.3.4 黔西电厂	69
第4章 粉煤灰资源化技术	71
4.1 火山活特性利用情况	71
4.2 粉煤灰综合利用研究的主要领域	72
4.3 粉煤灰资源化粗放型利用技术	73
4.3.1 粉煤灰混凝土技术	73
4.3.2 粉煤灰水泥技术	78
4.3.3 粉煤灰砖技术	86
4.3.4 粉煤灰陶粒	92
4.3.5 粉煤灰生产人工轻质板材技术	102
4.3.6 粉煤灰发泡保温材料	109
4.4 粉煤灰资源化精细化利用技术	110
4.4.1 粉煤灰脱碳技术	110
4.4.2 氧化铝提取技术	119
4.4.3 空心微珠的提取	125
第5章 粉煤灰资源化研究	131
5.1 综合	131
5.1.1 国内粉煤灰资源综合利用的研究趋势	134
5.1.2 贵州省粉煤灰资源综合利用的研究现状	137
5.2 粉煤灰中金属元素的精细化回收利用实验研究	139
5.2.1 粉煤灰选矿技术的研究	139
5.2.2 粉煤灰中铝元素的回收利用实验研究	142

5.2.3	粉煤灰中硅元素的回收利用实验研究	150
5.2.4	粉煤灰中铁元素的回收利用实验研究	154
5.2.5	粉煤灰中钛元素的回收利用实验研究	156
5.2.6	粉煤灰中锆元素的回收利用实验研究	159
5.2.7	粉煤灰中镓元素的回收利用实验研究	161
5.2.8	粉煤灰中磷、钾元素和钙元素的回收利用实验研究	163
5.2.9	粉煤灰其他方面的利用研究	164
5.3	粉煤灰的利用研究及其发展方向	168
第6章 贵州粉煤灰利用研究		171
6.1	从电厂粉煤灰中提取镓	171
6.1.1	无添加剂焙烧及浸出实验	173
6.1.2	添加碳酸钙焙烧浸出试验	178
6.1.3	添加碳酸钠焙烧及浸出实验	180
6.2	从清镇电厂粉煤灰中提取钛	187
6.2.1	粉煤灰的化学组成	187
6.2.2	粉煤灰微观形貌分析及能谱分析	188
6.2.3	粉煤灰物相分析	189
6.2.4	实验流程	190
6.2.5	微波焙烧对粉煤灰中钛浸出率的影响	191
6.2.6	不同焙烧种类下钛的浸出率	193
6.2.7	粉煤灰中钛的常压浸出实验	198
6.3	从大方电厂粉煤灰中制取活性硅酸钙	207
6.3.1	实验内容与方法	207
6.3.2	粉煤灰矿样的特性研究	208
6.3.3	碱溶粉煤灰理论分析	210
6.3.4	碱溶粉煤灰碱浓度对硅铝溶出率的影响	210
6.3.5	碱溶粉煤灰时间对硅铝溶出率的影响	212

6.3.6 碱溶粉煤灰液固比对硅铝溶出率的影响	213
6.3.7 碱溶粉煤灰温度对硅铝溶出率的影响	215
6.3.8 碱溶粉煤灰正交实验	216
6.3.9 脱硅粉煤灰渣的表征	219
6.3.10 硅酸钙制备的影响因素研究	221
6.3.11 硅酸钙粉体的性能表征	223
6.4 硅酸钙粉体的表面改性及其对 PP 填充性能的影响	226
6.4.1 引言	226
6.4.2 实验部分	227
6.4.3 实验结果与讨论	231
6.5 聚丙烯/硅酸钙复合材料的发泡行为	240
6.5.1 引言	240
6.5.2 实验部分	241
6.5.3 实验结果与讨论	245
6.6 粉煤灰资源化研究	255
6.6.1 大方电厂粉煤灰提取 Al_2O_3 的研究	255
6.6.2 从粉煤灰浸出液中富集镓的工艺研究	256
6.6.3 粉煤灰集成处理技术研究	257
参考文献	261

第 1 章 粉煤灰资源化概论

1.1 粉煤灰的形成过程及危害

粉煤灰是指煤燃烧所得粉状灰渣，燃煤获得热能后所剩副产品。火电厂燃煤反应炉产生的粉煤灰是其主要来源。高速气流将煤粉喷入反应炉中，可燃物形成火球释放出能量后，烟道将飞灰带出并通过集尘器收集。

1.1.1 粉煤灰的形成过程

煤粉在燃烧过程中，铁、铝和硅的氧化物首先造渣形成熔化物，出炉后磁铁矿先结晶，故基体为硅铝酸盐玻璃物，磁铁矿晶粒在其间分布。凡有硅存在的地方均含有铝和少量铁。粉煤灰中的磁铁矿均在 1100℃ 以下结晶，晶体不完整，最大晶粒为 0.02mm 左右。同样，由于各电厂燃烧的煤种、煤质、锅炉的炉型、燃烧制度以及除尘方式等各异，粉煤灰中磁珠性质、粒度组成、含量等也不同。

对粉煤灰形成过程的研究，一般以黏土质矿物到硅酸盐玻璃体的转变为主要对象。黏土质矿物在受热到 300℃ 时开始脱去表面的吸附水，到 650℃ 时开始脱去结晶水，到 1100℃ 时矿物晶格开始破坏。当受热温度继续升高时，

灰粒就从软化表面开始熔融。在矿物杂质中还有另一些含水矿物，如石膏等，当达到相当的脱水温度时，也产生脱水的变化。碳酸盐矿物等在高温下排出 CO_2 ，硫化物和硫酸盐排出 SO_2 和 SO_3 ；碱性物质在高温下则部分挥发。煤在燃烧过程中的加热速度非常快，即使很小的颗粒也存在温度梯度和时间间歇，因此，反应和转变并不总是必然的结果。

灰粒在高温和空气的湍流中，可燃物烧失，灰分聚集、分裂、熔融，在表面张力和外部压力等作用下形成水滴状物质飘出锅炉后骤冷，就固结成玻璃微珠。有些微珠是壁薄中空的微珠，密度比水小而浮于水面上，成为漂珠，而壁厚及无中空的微珠密度比水大而形成沉珠。漂珠壳内封闭气体主要是 CO 和 CO_2 。 CO 的来源可能是碳酸盐的分解和含碳物质的燃烧所致。在生成漂珠及气体时，需要含碳物质和硅物质接触，并且氧化铁的含量必不可少，一般氧化铁的含量不能小于 5%，当小于 5% 时生成的漂珠很少，氧化铁含量超过 8% 时微珠的含量显著增加。但大部分粉煤灰中漂珠的含量相对于粉煤灰的量都很少，一般不足 1%；沉珠相对于粉煤灰的含量较大，一般占粉煤灰的 20%—60%。

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来看，粉煤灰的产生包括煤粉的燃烧、灰渣的烧结/碎裂、颗粒熔融、骤冷成珠等。煤粉由高速气流喷入锅炉炉膛，有机物成分立即燃烧形成细颗粒火团，充分释放热量。

粉煤灰形成的过程，即是煤粉颗粒中矿物杂质的物质转变的过程，也是化学反应过程。当温度超过 1000°C 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°C 将开始挥发。在 400°C 时，高岭土开始失水形成偏高岭土。当温度超过 900°C 后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、钠的熟土矿物，当温度超过 400°C 时开始分解形成铝硅酸盐。

在锅炉燃烧过程中，煤中大部分含铁矿物质在碳及一氧化碳的作用下，

形成氧化铁、四氧化三铁，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，形成球状或似球形的铁质微珠。当煤在锅炉内燃烧时，由于炉内温度很高，使硅铝等氧化物处在高温熔融状态，炉内的湍流作用使这些物质悬浮在气流中，而过高的温度和过大的湍流速度使熔融的物质迅速膨胀。当温度下降时，外界的气压从四面八方均匀压向这种物质，使其表面以最大张力来承受。湍流作用使这些物质在冷凝过程中处于悬浮旋转状态，因而形成球状体。

煤粉燃烧及粉煤灰形成过程如图 1-1 所示。

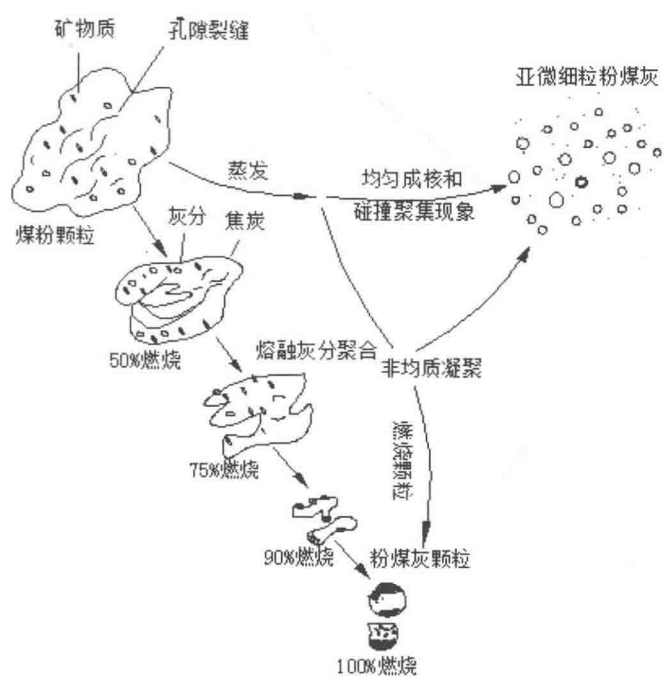


图 1-1 煤粉燃烧及粉煤灰形成过程

1.1.2 粉煤灰的危害

我国是产煤大国，全国煤炭资源储量达到 3.95 万亿吨。到 2014 年我国煤炭消耗量已占全球煤炭需求量的 50%以上，中国煤炭工业协会会长王显政预

计, 2020 年全国煤炭消费总量约 48 亿—53 亿吨。1 吨煤粉平均产生 150kg 粉煤灰。粉煤灰作为一种工业固体废弃物, 如果不及及时处理或处理不当, 就会对环境甚至人类的生存造成严重的危害。大量堆积的粉煤灰会对环境造成以下几方面的危害和影响。

- 占用土地, 浪费资源。储存或者堆放粉煤灰需要占据大量的土地或农田, 并浪费大量的人力、物力和财力。据统计, 每掩埋或储存一吨粉煤灰, 处理费在 15—20 元不等。
- 污染空气。储存于灰场的干燥粉煤灰, 只要有四级以上风力, 便可将表层灰粒剥层扬起, 扬灰高度可达 50 米。悬浮于大气中的粉煤灰不仅影响能见度, 而且会造成空气质量严重恶化, 在潮湿环境中还会腐蚀建筑物、工程设施等的表面。
- 污染水体。对水体的污染主要是电厂湿法排灰将大量粉煤灰直接排入江、河、湖、海而造成的。粉煤灰进入水体, 让水体浊度增加, 形成的沉积物会堵塞河床, 使湖泊变浅, 悬浮物和可溶物会恶化水质。此外, 一般湿排 1 吨粉煤灰需要消耗水 20m³, 造成水资源的极大浪费, 而粉煤灰中的 Pb、Hg、Cr、Cd、Cs 等有毒有害元素的淋滤液也会造成地下水污染, 造成土质碱化及其它影响, 影响农作物、植物生长及养殖业、畜牧业生产。
- 污染土壤。储存于灰场及漂浮于大气中的粉煤灰降落到地面都会造成土壤污染, 造成土质碱化及其它影响, 影响农作物、植物生长及养殖业、畜牧业生产。
- 放射性污染。部分粉煤灰中含有一定量的 U、Th 等放射性元素, 这些放射性元素会造成粉煤灰储存地及附近发生明显的放射性污染。
- 影响人类健康。粉煤灰中所含的重金属元素、有毒物质、放射性质等有害物若通过污染空气、水体、土壤及农作物后进入人体, 会对人类的各个系统产生严重影响, 危害人体健康。

1.2 粉煤灰的组成、性质和分类

1.2.1 粉煤灰的矿物来源

煤燃烧后所得无机物是粉煤灰的来源。纯净的煤不含任何无机物，但是实际上所有的煤都或多或少有无机物成分，这些不可燃成分在煤燃烧后形成粉煤灰或渣。煤中多数矿物形态是晶体，主要是简单化合物或复杂化合物，还有一些以无定形形态存在，煤的矿物尺寸和结合形式是不固定的。钾、钠、钙等元素可以与煤中的有机物结合存在于煤中，这种情况主要出现在低级别煤种中，另外还有少量无机盐溶解于煤的空隙及表面。一般认为除煤中的水及直接与有机物结合的元素外，其它所有无机物都是煤中的矿物。

煤中的主要矿物包括碳酸盐、氧化物、亚硫酸盐、硫酸盐、盐酸盐等。在煤炭的矿物杂质中，最多的是黏土质矿物和石英，两者占矿物杂质总质量的60%以上。但是，煤种不同所含矿物杂质也不一样。根据一般分类，煤炭按生成的年代远近，可分为无烟煤、烟煤、次烟煤和褐煤，其中次烟煤和褐煤，因为生成年代相对较短，矿物杂质含量较多，碳酸盐的含量较高。

煤中无机物的主要来源：①形成煤的植物中的无机物。木质组织中无机物含量为1.2%，树叶、树皮中无机物含量为10%—20%。②地下水中结晶析出的物质。主要是铁、钙、镁和氯等化合物的矿物。

煤经过磨粉后的矿物成分主要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，如果矿物单体足够大，那么磨粉之后这些矿物游离出来，但仍有些黏附于可燃物上面，如果矿物以比较细的颗粒镶嵌于煤粉中则不会影响矿物分布。

1.2.2 粉煤灰矿物组成及形成方式

粉煤灰中的重要物质都是玻璃体，但晶体的含量也比较高，范围在 10%—50%之间。主要晶体相物质为莫来石、石英、赤铁矿⁺、磁铁矿和黄长石等，其中莫来石含量占比例最大。此外，粉煤灰中还含有大量未燃尽炭粒。表 1-1 是粉煤灰中的晶体矿物相。莫来石的形成在煤灰开始冷却的过程中，其主要来自于煤中的高岭土、伊利石及其它黏土矿的分解。莫来石含有很高比例的 Al_2O_3 ，这种 Al_2O_3 不会参与凝胶反应。

表 1-1 粉煤灰中的晶体矿物

矿物	组成	矿物	组成
莫来石	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	磁铁矿 ⁺	Fe_3O_4
石英	SiO_2	无水石膏	CaSO_4
磁铁矿-铁酸盐	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4$	方镁石	MgO
硅酸三钙	Ca_3SiO_5	钙铝、镁黄长石	$\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
铝酸三钙	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	铁酸盐-尖晶石	$(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4$
无水石膏	CaSO_4		

粉煤灰中 Al_2O_3 主要是莫来石晶体相。石英主要来源于煤燃烧过程中未来得及与其它化合物结合的石英颗粒，不同种类粉煤灰中的石英含量差异不大。一些粉煤灰中 SiO_2 分析值有一半以上属于非活性石英，因此通过粉煤灰中 SiO_2 含量来估算粉煤灰的火山灰活性是不准确的。粉煤灰中磁铁矿是以 Fe_3O_4 纯形式存在，如果是尖晶石铁酸盐，则 Al、Mg 和 Ti 可能会取代 Fe。赤铁矿通常在低钙粉煤灰中较多，高钙粉煤灰则较低。硬石膏是高钙粉煤灰的特征相，但在其它种类的粉煤灰中也可以发现 CaO 通过炉内或烟气中的 SO_2 、 O_2 反应生成 CaSO_4 ，粉煤灰中一半左右的 SO_2 可以生成 CaSO_4 ，其它硫酸盐主要为 $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 。硬石膏可以与可溶性的铝酸盐反生成应钙矾石，因此粉煤灰中的硬石膏是比较重要的矿物相，将影响粉煤灰的自硬性特征。

铝酸三钙是粉煤灰中重要的矿物相，根据粉煤灰中铝酸三钙的量可以区

分或定量判断钙矾石的形成是有利的自硬性反应，还是有害的铝酸盐膨胀反应。所有高钙粉煤灰中都能发现铝酸三钙矿物相，很多中钙粉煤灰中也能发现铝酸三钙。但是因为铝酸三钙的 XRD 峰与莫来石等的峰交叠，所以很难定量确定其在粉煤灰中的含量。黄长石、方镁石的出现通常都与粉煤灰中的 MgO 的含量有关，以前常常会忽略黄长石等的存在，这是因为黄长石的 XRD 与硬石膏铝酸三钙的 XRD 峰交叠所致。方镁石是高钙粉煤灰的基本矿物相，在中钙粉煤灰中也普遍存在的矿物相，但低钙粉煤灰中也存在方镁石。

粉煤灰中的晶体矿物含量在不同地区差异较大，这种差异使得不同粉煤灰使用效果、资源化程度差异较大，应该说根据粉煤灰中的矿物相在确定粉煤灰的品质方面更为确切，而粉煤灰的化学成分只能作为一种参考。表 1-2 中列出了我国粉煤灰矿物组成的情况。

表 1-2 我国粉煤灰矿物组成范围

矿物 名称	低温型 石英	莫来石	高铁玻 璃珠	低铁玻 璃珠	含碳量	%	
						玻璃态 SiO ₂	玻璃态 Al ₂ O ₃
范围	1.1— 15.9	11.3—29.2	0—21.1	42.2— 70.1	1.0—23.5	26.3—47.5	4.8—21.5
均值	6.4	20.4	5.2	59.8	8.2	38.5	12.4

工业中主要将粉煤灰的组分划分为元素分析组分和工业分析组分两种。元素分析是用化学分析的方法测定去除外部水分的粉煤灰中主要组分 O、Si、Al、Fe 和 Ca 等元素的含量。另外还有一些稀有、分散和放射性元素，例如 Ge、Ga、Cd 和 Se 等元素，它们以不同的形态存在于粉煤灰中。工业分析是用工业分析法测定粉煤灰中的莫来石、白云石、石英、磁铁矿、水分和碳粒等，是评价工业用粉煤灰的主要指标。

1.2.3 粉煤灰的矿物相图

研究各种无机物相对的转化过程相图是经常采用的。燃煤副产品的矿物相图通常采用 FeO-SiO₂-Al₂O₃、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 和 K₂O-SiO₂-Al₂O₃ 三元相图