

住房和城乡建设部项目(2013-K4-27)资助

徐州工程学院学术著作出版基金资助

# 脱硫粉煤灰释放动力学特征与 资源化利用研究

Release Kinetics and Resource Utilization of Desulfurized Fly Ash

项 玮 著

中国矿业大学出版社  
China University of Mining and Technology Press

非外借

住房和城乡建设部项目(2013-K4-27)资助  
徐州工程学院学术著作出版基金资助

# 脱硫粉煤灰释放动力学特征与 资源化利用研究

项 玮 著



中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书介绍了不同类型燃煤电厂脱硫粉煤灰的微观特征、元素组成及释放动力学特征、稳定化处理研究、资源化利用研究,基于已有的测试结果,总结了脱硫粉煤灰的颗粒物及其所含元素的排放因子,并对所含元素进行了环境风险评价。本书可供从事固体废弃物处理与处置的研究人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

脱硫粉煤灰释放动力学特征与资源化利用研究/项  
玮著. —徐州:中国矿业大学出版社,2018.12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4293 - 8

I. ①脱… II. ①项… III. ①脱硫—粉煤灰—污染源—环境空气动力学—研究②脱硫—粉煤灰—废物综合利用—研究 IV. ①X773.05

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 298829 号

书 名 脱硫粉煤灰释放动力学特征与资源化利用研究

著 者 项 玮

责任编辑 陈 慧

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83884103 83885105

出版服务 (0516)83995789 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 9.75 字数 175 千字

版次印次 2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷

定 价 39.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰,是燃煤电厂排出的主要固体废物。脱硫粉煤灰是采用石灰水或石灰粉,通过高雾化喷头喷入除硫塔,与进入密封塔内的 150℃ 高温烟气接触,中和烟气中的二氧化硫,再经过除尘器从烟气中收捕下来的细灰。随着电力工业的发展,脱硫是电厂必不可少的步骤,燃煤电厂的脱硫粉煤灰排放量逐年增加,成为我国当前排量较大的工业废渣之一。

长期以来,脱硫粉煤灰作为燃煤电厂的主要污染源,大量的脱硫粉煤灰不加处理,就会产生扬尘,污染大气;若排入水系会造成河流淤塞,而其中的有毒化学物质还会对人体和生物造成危害,严重影响燃煤电厂周围居民的日常生活。同时,它对周边的自然环境也有一定的影响。我国每年直接处理这种工业“废渣”就耗资达数十亿元。随着对脱硫粉煤灰研究的日益深入,人们正逐步认识到脱硫粉煤灰不再是一种工业“废渣”,而是一种资源。但目前,相比其他工业废渣,脱硫粉煤灰的利用率与利用水平都不高,尤其是在我国,利用率比较低,大约占年排放量的 40%。

脱硫粉煤灰作为一种资源,其价值主要体现在火山灰活性,脱硫粉煤灰的利用主要也是对其活性的利用,特别是作为建筑材料的原材料。当然,从脱硫粉煤灰中还可以提取很多非常有价值的物质,这也是粉煤灰资源价值的体现之一,但是这些资源化利用在目前条件下经济效益不是十分显著,另外,这种方式利用粉煤灰的量很小,在我国只占总利用量的千分之几。粉煤灰在环境保护领域、农业领域、建工建材领域、材料学领域等方面都有相应的研究应用,如用于污水处理、改良土壤、生产肥料、生产烧结粉煤灰砖制品、提取工业原料等。尽管对脱硫粉煤灰的利用人们提出了种种方案,使脱硫粉煤灰得到部分利用,取得一定成效,

但如何大量甚至全部利用脱硫粉煤灰,创造更高的经济价值,直到目前仍然没有更好的方法。因此,加大对脱硫粉煤灰的妥善处理和综合利用的研究与开发显得日益重要。

全书共分8章,包括脱硫粉煤灰的研究背景和意义,不同类型燃煤电厂脱硫粉煤灰理化特征研究、脱硫粉煤灰元素释放动力学研究、脱硫粉煤灰稳定化处理研究、脱硫粉煤灰资源化利用研究等内容。脱硫粉煤灰的资源化利用是涉及多个领域的复杂问题,由于专业知识和条件有限,以及作者能力有限,若有疏漏及不当之处,恳请各位同行及专家指正。

本书的出版得到了住房和城乡建设部项目(2013-K4-27)和徐州工程学院学术著作出版基金的资助,在此一并表示感谢。

本书所引用的文献资料在参考文献中尽可能列出,若有疏忽遗漏,敬请有关原作者谅解,在此一并表示感谢。

著 者

2018年7月

## 目 录

第 1 章 脱硫粉煤灰的研究意义与研究内容	1
1.1 脱硫粉煤灰的研究背景和意义	1
1.2 脱硫粉煤灰的研究现状	2
1.3 脱硫粉煤灰释放动力学特征与资源化利用的研究内容	16
第 2 章 脱硫粉煤灰的采样和分析方法	18
2.1 采样电厂燃煤工艺和脱硫工艺	18
2.2 样品采集与处理	20
2.3 实验分析方法	21
第 3 章 脱硫粉煤灰的微观特征研究	22
3.1 脱硫粉煤灰颗粒粒径分布	22
3.2 脱硫粉煤灰的微观形态	24
3.3 灰渣颗粒物的矿物组成	34
3.4 脱硫粉煤灰的颗粒物排放因子	42
3.5 小结	43
第 4 章 脱硫粉煤灰的元素组成及排放特征研究	45
4.1 脱硫粉煤灰的元素组成	45
4.2 元素在脱硫粉煤灰上的相对富集因子	48
4.3 煤中元素在燃烧产物中的分配	51
4.4 燃煤颗粒物中元素的排放因子	54
4.5 小结	57

<b>第 5 章 脱硫粉煤灰中元素释放动力学特征研究</b> .....	59
5.1 静态浸出实验 .....	59
5.2 动态淋滤实验 .....	66
5.3 静态浸出实验结果与动态淋滤实验结果对比分析 .....	77
5.4 元素释放动力学模型的建立 .....	78
5.5 释放实验对脱硫粉煤灰颗粒特征的影响 .....	83
5.6 小结 .....	91
<b>第 6 章 脱硫粉煤灰中元素环境风险评价</b> .....	93
6.1 浸出毒性评价 .....	93
6.2 风险评价 .....	94
6.3 元素释放的环境效应研究 .....	99
6.4 小结 .....	100
<b>第 7 章 脱硫粉煤灰中元素稳定化处理研究</b> .....	102
7.1 实验方法 .....	102
7.2 稳定化实验影响因子 .....	103
7.3 稳定化实验结果与讨论 .....	106
7.4 稳定化动力学模型 .....	116
7.5 小结 .....	121
<b>第 8 章 脱硫粉煤灰资源化利用研究</b> .....	123
8.1 脱硫粉煤灰活性激发研究 .....	123
8.2 脱硫粉煤灰和激发剂配比研究 .....	129
8.3 脱硫粉煤灰建材资源化研究 .....	130
8.4 小结 .....	133
<b>参考文献</b> .....	134

# 第 1 章 脱硫粉煤灰的研究意义与研究内容

## 1.1 脱硫粉煤灰的研究背景和意义

我国是以煤炭消耗为主的能源国家,2017 年我国原煤产量达 34.45 亿 t。火电、钢铁、水泥和化工四大行业是我国原煤消耗量最大的行业,并以电力行业消耗原煤最多,占到我国原煤产量的 58%。到 2020 年,我国煤炭年消费量将超过 62 亿 t。

电力行业持续增长的煤炭消耗,导致我国脱硫粉煤灰的年排放量急速增长,我国的火电装机容量从 2002 年起呈现出爆炸式的增长,因此,脱硫粉煤灰排放也呈现出爆炸式的增长<sup>[1,2]</sup>。每消耗 4 t 煤就会产生 1 t 脱硫粉煤灰,2017 年我国的脱硫粉煤灰排放量已经达到了 6.00 亿 t。火电厂贮灰场的随意排放不仅污染规模巨大,同时还产生了脱硫粉煤灰(含重金属、放射性物质)污染、空气污染、水污染、土壤污染、人体健康危害以及地质灾害等多个方面的环境破坏和社会影响。脱硫粉煤灰的物理化学性质随着煤的品种、锅炉类型、燃烧温度、燃烧工艺有所不同,以煤粉炉锅炉燃烧高热值煤产出的脱硫粉煤灰(简称煤粉炉脱硫粉煤灰),循环流化床锅炉燃用低热值燃料产出的流化床粉煤灰(简称流化床脱硫粉煤灰)<sup>[3]</sup>。

电厂燃煤同时产生大量废气,废气成分众多,会造成大气污染,这也主要和煤的组分有关,其中如  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等成分,它们是造成酸雨的重要因素。脱硫技术的发展为电厂控制  $\text{SO}_2$  排放提供了服务<sup>[4]</sup>,现在新建电厂必须建设脱硫设施,老电厂也陆续开展脱硫设施改造计划,电厂脱硫成为电厂运行的重要组成部分。目前世界范围内控制电厂  $\text{SO}_2$  排放的途径主要有 3 种,即燃烧前脱硫、燃烧过程中脱硫(炉内脱硫)、燃烧后脱硫(烟气脱硫)<sup>[5]</sup>。燃烧前脱硫技术主要是使进入炉内燃烧的煤含硫量降低,首先可以通过选择含硫量低于标准规定的

原煤进行燃烧;也可以选用两种煤掺混,使煤的含硫量达到规定的标准;还可以通过各种选煤技术达到低硫的目的,包括物理选煤法、化学选煤法、煤的气化和液化<sup>[6,7]</sup>。燃烧中脱硫,一种方法是向炉内加入固硫剂,如  $\text{CaCO}_3$  等,使燃烧过程中产生的  $\text{SO}_2$  与固硫剂发生反应,形成硫酸盐,随炉渣排出;另一种方法是采用固硫型煤,在煤中添加固硫剂及胶黏剂制成型煤。燃烧中脱硫主要采用第一种方法,主要的脱硫工艺有炉内喷钙、常压流化床、增压流化床等<sup>[8-12]</sup>。燃烧后脱硫主要是指锅炉燃烧后尾部烟气脱硫技术(FGD),该技术是当前应用最广、效率最高的脱硫技术。根据脱硫剂和脱硫产物的干湿状态,烟气脱硫分为干法、湿法和半干法脱硫<sup>[13-19]</sup>。

资源的日益短缺促使国内外开始对粉煤灰的相关特性进行研究,寻求更好更安全的利用途径,使其利用达到最大化。而燃煤电厂不同的燃煤工艺和脱硫技术也会对粉煤灰特性产生影响,因此对于脱硫粉煤灰的特性和资源化利用的安全性研究具有较大的意义。

## 1.2 脱硫粉煤灰的研究现状

对于脱硫粉煤灰的相关研究是伴随着脱硫粉煤灰的综合利用展开的。国外发达国家对粉煤灰的研究比较早,时间可以追溯到 1920 年后的电厂大型锅炉革新,煤粉作为燃料开始在电厂应用,当时关于粉煤灰利用的研究便已开始。美国国家灰渣协会等单位,自 1967 年以来已连续主持召开了多届国际粉煤灰利用会议,并在 1974 年就把粉煤灰列为美国最丰富的第七位固体矿物资源。

我国燃煤电厂数量众多,随着对电力的需求的增加,脱硫粉煤灰排放量也急剧增长,对于燃煤脱硫粉煤灰的研究和综合利用刻不容缓。

### 1.2.1 粉煤灰理化特征研究现状

自美国 Anon 在 1914 年首次发现粉煤灰中的氧化物具有火山灰的特性以后,苏联、英国、美国、荷兰、日本等国家相继开始对粉煤灰的物理化学特性、实践应用等课题进行了研究和开发<sup>[2]</sup>。我国对粉煤灰的研究起步比较晚,从 20 世纪 50 年代起,在一定的研究基础上才开始利用粉煤灰。对普通未脱硫粉煤灰的研究已经比较深入,而对脱硫粉煤灰的相关研究还相对较少。现阶段粉煤灰的物理化学特征研究主要集中在颗粒微观形态、化学组成、矿物组成、元素组成等方面<sup>[20-26]</sup>。

#### 1.2.1.1 颗粒微观形态

粉煤灰颗粒的微观形态常见的有球形颗粒、柱状晶体以及不规则形状的颗

粒。煤粉经锅炉完全燃烧,在熔融的状态下迅速冷却为球形颗粒,这一形态颗粒多见于使用煤粉炉燃煤的电厂产生的粉煤灰中[图 1-1(a)]。不规则形状的颗粒通常是一些未完全燃烧的炭粒,并呈多孔状[图 1-1(b)];此外还可能是由于电厂设备的磨损引入的金属碎片,如铁碎片[图 1-1(c)]。煤中的矿物成分,如石英和长石,即使在高温燃烧的条件下仍然保留其原有的形态[图 1-1(d)],

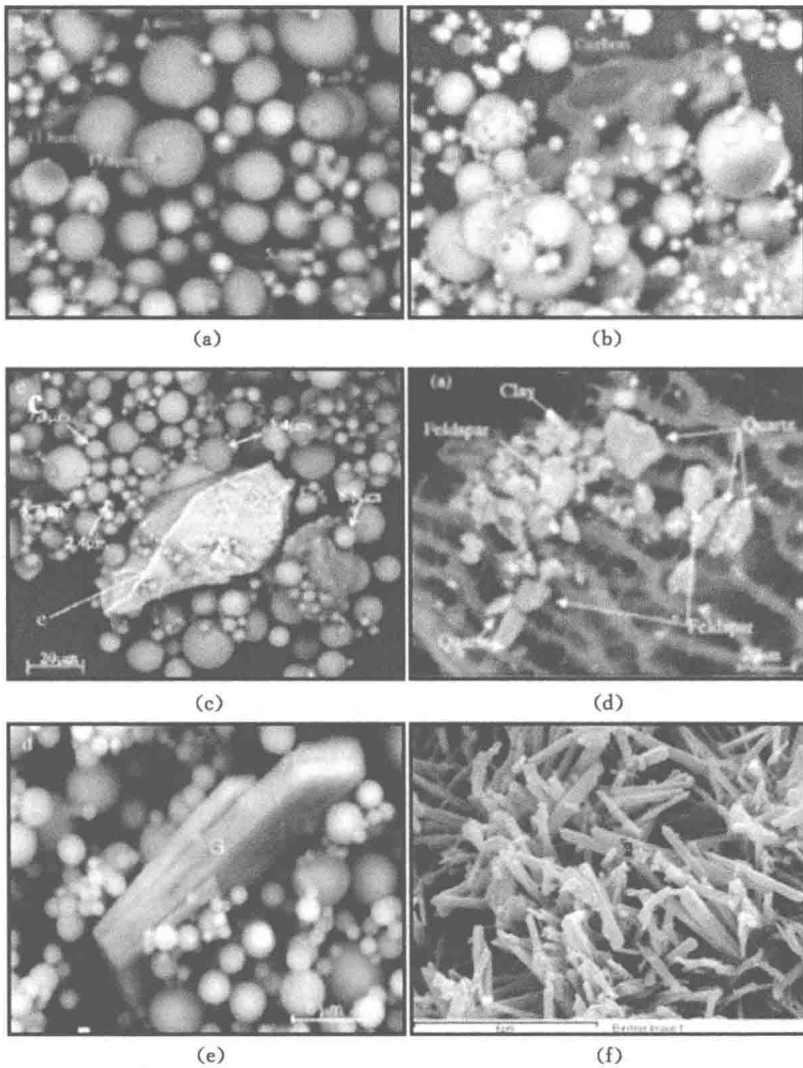


图 1-1 不同粉煤灰颗粒形态扫描电镜图<sup>[27]</sup>

(a) 球形颗粒;(b) 残炭;(c) 金属碎片;(d) 石英和长石;(e)(f) 石膏晶体

此外还有煤中黏土、碳酸盐、硫化物和硫酸盐等成分分裂分馏而形成的晶体,其中一种就是石膏晶体[图 1-1(e)和图 1-1(f)]。

粉煤灰颗粒的粒径大小不一,与锅炉类型、燃烧情况、矿物组成、除尘装置等因素有关,但基本上在 0.001~0.1 mm 之间。煤粉燃烧不完全时,因为未燃烧炭粒和多孔玻璃体相对多些,粒径会少许向偏大的方向波动。另外,布袋除尘装置与电除尘装置相比更能捕获较小的颗粒<sup>[28]</sup>。Meg M. Iannacone 等研究了烟气脱硫得到的颗粒物的粒度分布和颗粒物类型,粉煤灰粒径均小于 80  $\mu\text{m}$ ,光滑球形颗粒粒径多在 10~50  $\mu\text{m}$ ,应用扫描电镜,获得了不同类型颗粒物的微观形态图片<sup>[29]</sup>。刘锦子等用激光衍射粒度分析仪测试了粉煤灰的粒度分布,结果在小于 40  $\mu\text{m}$  的范围内分布曲线的变化最快,表明颗粒粒径多集中在小于 40  $\mu\text{m}$  的范围内<sup>[30]</sup>。Alper Baba 经过煤粉燃烧试验证实,煤中镜质组和稳定组在快速加热时,挥发分大量逸出,体积迅速膨胀,形成空心炭,燃烧在外部与内部同时进行。随着有机质的燃尽,煤粒中各处的小灰球黏结在一起,形成熔融包壳,并在液体表面张力作用下成球,形成空心微珠<sup>[31]</sup>,之后的研究使人们对粉煤灰的认识更加清楚。Akhmad Zaeni 等通过颜色测定研究了粉煤灰颗粒物的粒径分布和化学组成,来确定粉煤灰是否能够应用到建筑领域<sup>[32]</sup>。

#### 1.2.1.2 化学组成

粉煤灰的化学组成是由燃煤中所含的灰分的类型和相对含量决定的,组成极其复杂<sup>[33]</sup>。绝大多数粉煤灰 85% 以上是由硅、钙、铁、铝和镁所形成的化合物和玻璃体组成,这些化合物除以氧化物形式存在外,还可能以硅酸盐、硅铝酸盐和硫酸盐等形式存在<sup>[34]</sup>。通常情况下燃烧次烟煤所形成的粉煤灰与燃烧烟煤所形成的粉煤灰相比钙含量高、铁含量低,且未完全燃烧炭的含量少。一般用来应对用电高峰期才发电的燃煤电厂,燃烧次烟煤,产生的粉煤灰中未完全燃烧炭的比例高。当前各种脱硫技术大多都使用钙基脱硫剂,燃煤电厂锅炉脱硫后产生的粉煤灰与不脱硫的粉煤灰相比,硫酸钙或亚硫酸钙的含量要高得多,因为石灰石在炉膛内受热分解生成 CaO,或直接用生石灰与 SO<sub>2</sub> 反应,生成硫酸钙或亚硫酸钙,从而使 SO<sub>2</sub> 得以稳定化,随粉煤灰排出。

#### 1.2.1.3 矿物组成

粉煤灰中的矿物与原煤中的矿物有关。原煤所含矿物主要是铝硅酸盐矿物、氧化硅、黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐和氯化物等,煤在燃烧过程中,原生矿物发生化学反应,形成各种矿物和玻璃体。因此,粉煤灰主要是由玻璃微珠、海绵状玻璃体、石英、炭粒、硫酸盐等矿物组成,其他晶体矿物还有云母、长石、石膏等。晶体相和玻璃相矿物的相对含量多少与电厂具体的燃烧和玻璃相化过程有关。当最高燃烧温度在 1 200 °C 以上且冷却时间短时,

粉煤灰以玻璃相为主。粉煤灰烟气颗粒经逐步冷却时就形成晶体相钙化合物。粉煤灰的矿物组成可以说是以玻璃体为主的,以质量百分比来计最多可以达到85%以上,而矿物结晶体则较少<sup>[35,36]</sup>。

影响粉煤灰矿物特性的主要因素包括煤的化学组成、燃烧工艺(包括煤的粉碎、燃烧、烟气净化和除尘方式)和燃烧过程中的添加物。

脱硫技术在燃煤电厂的应用,使脱硫粉煤灰的矿物组成与普通的粉煤灰有所不同。脱硫粉煤灰除含有莫来石、石英、方解石和赤铁矿外,与普通粉煤灰的区别主要在于含有一定量的 $\text{CaSO}_4$ <sup>[37]</sup>。研究表明脱硫粉煤灰烧失量大, $\text{CaO}$ 含量高,其主要晶体相为石英、方解石和硬石膏,还有少量莫来石,玻璃相含量较少,而普通粉煤灰的主要晶体相为莫来石和石英相<sup>[38]</sup>。

#### 1.2.1.4 元素组成及排放特征

煤中含有众多元素,煤经高温燃烧后烟气经后续冷却,元素经浓缩被截留到玻璃相体内或通过一系列过程被吸附到粉煤灰颗粒上。粉煤灰中除了含Si、Al、Ca等常量元素外,还含有As、Cd、Hg、Mo、Ni和Pb等微量元素,其中多种为有毒、有害和放射性元素。微量元素的含量跟许多因素有关,不仅与煤矿形成的地质环境、矿物成分组成有关,还与煤的燃烧过程有关。研究发现其中一些易挥发微量元素更易富集于较小粒径的粉煤灰上,可能与小粒径粉煤灰比表面积大有关<sup>[39]</sup>。Fariborz Goodarzi在研究粉煤灰化学特性时,得到的样品粉煤灰实验数据表明,高硫烟煤粉煤灰微量元素含量比低硫次烟煤粉煤灰微量元素多,认为粉煤灰微量元素的含量与煤中的含硫矿物多少有关<sup>[39]</sup>。

元素在粉煤灰和底渣的分配并不很明确,V. Stanislav等对所研究的某电厂粉煤灰实验结果显示,Al、K、Ti、Na、Zn、高岭石、含钾长石、莫来石、铁矿和石灰相对富集于灰中,Fe、Ca、Mg、Cr、Mn、Cu、石英、伊利石、白云母、方解石、焦炭和玻璃则相对富集于渣中<sup>[39,40]</sup>。

粉煤灰元素的含量特性与粉煤灰的综合利用有着密切的联系,因此其含量的测定一直是粉煤灰再利用研究不可或缺的部分,测量方法也在不断地发展。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)由于简单的分析步骤和快速准确的结果,是测定粉煤灰微量元素应用最多的方法<sup>[40]</sup>。祝建国等用原子荧光光谱法测定粉煤灰中的有害元素砷和汞,测试结果显示了此方法较高的可应用性<sup>[41]</sup>。另外,原子吸收光谱法也经常用于环境样品元素含量测定。戴世峰等研究了含高铝的粉煤灰中元素的含量,分析元素在不同粒径粉煤灰上的分布情况,测试结果显示多数元素不受颗粒粒径的影响,Hg元素含量随着颗粒粒径的减小而增加<sup>[42]</sup>。

## 1.2.2 脱硫粉煤灰元素释放特征研究现状

当脱硫粉煤灰与水环境接触时,一些成分将释放出来。灰水接触的产物就是析出液,其中的有毒、有害元素,会造成土壤、地表水和地下水污染,具有潜在的危险性。虽然脱硫粉煤灰的综合利用率在不断地提高,但脱硫粉煤灰堆积现象依然存在。而无论脱硫粉煤灰作为成分或脱硫粉煤灰的直接利用,都存在毒物浸出的潜在环境风险。

### 1.2.2.1 元素释放机理

煤炭燃烧过程中发生的物理化学反应极其复杂。脱硫粉煤灰中元素的释放与脱硫粉煤灰颗粒的构造特点有关。元素在脱硫粉煤灰颗粒上的分布取决于它们的挥发性。如图 1-2 所示,脱硫粉煤灰颗粒的表层厚度只有几微米,却含有可以浸出的重金属等微量元素,它们浓缩富集在脱硫粉煤灰颗粒的表层。无机盐表层与玻璃体基质相比更能使颗粒表面具有反应性。那些能够浸出的元素(如 As、B、Ca、Cr、Mg 和 Sr)在煤炭燃烧时更易被浓缩隔离在玻璃晶体外层,其他的元素(如 Al、Si、K 和 Pb)则分布在灰颗粒各处,并没有被明显富集<sup>[43]</sup>。

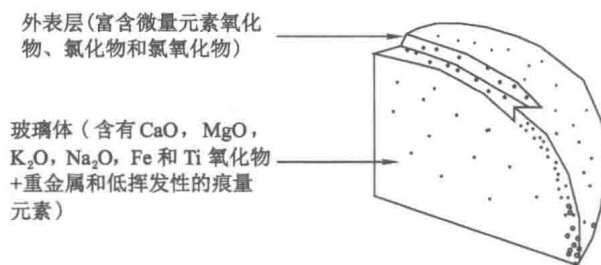


图 1-2 粉煤灰颗粒示意图<sup>[43]</sup>

元素的释放过程可以概括为以下几个步骤:① 液体介质中的反应成分向固液界面扩散;② 液体介质反应成分吸附在固体介质反应表面;③ 与固体表面发生化学反应;④ 反应产物从固体表面解吸附;⑤ 反应产物向液体介质扩散。

### 1.2.2.2 元素浸出方法

模拟粉煤灰元素释放常用的实验方法有两大类:① 翻转法/振荡法(间歇式)。将一定量的固体样品和浸取剂充分混合搅拌一段时间后,得到的混合液即为浸出物溶液,浸出液经过滤后保存,对元素种类和含量待测分析。该法假设实验体系在实验过程中是处于稳定的状态(平衡态),不会加入新的浸取剂。② 动态淋滤柱法(连续式)。淋滤液连续地流过置于敞开容器中的固体样品,得到的浸出液进行过滤、保存,对元素种类和含量待测分析。以上两种方法的

研究侧重点不同,前种方法适合于在特定的灰水比下评价经历一次灰水接触,粉煤灰释放的元素浓度,研究溶出机理,确定元素最大浸出量;后一种方法通过更新浸取剂来保持浸出的趋势,可以提供污染物迁移的动力学信息,用来表明污染物如何被释出,也可以用来模拟现场实际溶出情况,进而评价对土壤和地下水产生的影响。前一种方法操作更简单,可重复性强,费用相对较低<sup>[43]</sup>,而动态淋滤法能更好地模拟自然条件下粉煤灰的毒物释放规律。

各个国家相继对材料中的重金属离子和其他有害组分的浸出特性进行研究,并出台了固体物成分浸出标准方法<sup>[44]</sup>,如荷兰 NEN7341、NEN7343 和 NEN7345 方法,德国 DEV-S4 方法,美国 TCLP 方法,法国 X31-210 溶出实验法,瑞士 TVA 方法及日本环境省第 13 和 46 号告示等方法。这些方法虽然在试验方式、试验时间、样品准备和溶媒类型等方面有所不同,但是都属于实验室中进行的快速溶出试验方法,都可以被应用于粉煤灰元素释放特性的研究。我国固体废物浸出毒性浸出方法有翻转法(GB 5086.1—1997)和水平振荡法(HJ 557—2010),另外还有醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300—2007)和硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)。

#### 1.2.2.3 粉煤灰元素释放影响因素

粉煤灰中的元素在一定的条件下会释放到环境中去,这一行为受粉煤灰中元素特性和自然因子等因素的影响。

粉煤灰中元素特性影响因子主要有以下 3 点:

##### (1) 元素的溶解性

粉煤灰中元素众多,元素释放能力的大小与其自身的溶解性大小有关,较易溶解的元素在与液体介质接触时会表现出较大的释放性。而元素溶解性大小与灰中有机和无机配位体、配位化学、水解作用和接触液体介质的 pH 值有关<sup>[45]</sup>。

##### (2) 元素的挥发性

元素的挥发性越大,其在燃烧过程中更易吸附在粉煤灰颗粒的表面,表层更易与液体介质反应,因此一般高挥发性的元素更易在灰水接触的过程中释放出来。J. F. Llorens 等研究了粉煤灰和煤渣中 Ba、Ce、Pb、Sb 等 36 种微量元素的浸出特性,在 36 种所研究的元素中 Ba、Ce 等 20 种元素可移动性差,浸出能力弱,认为与它们的低挥发性有关,As、B、Be、Cd 等 15 种元素因挥发性相对高,比较容易浸出<sup>[46]</sup>。

##### (3) 元素的分布特性

元素在固相中的分布特点是影响元素释放的一个重要的因素。粉煤灰中元素的释放受粉煤灰元素总含量和元素在粉煤灰玻璃相与晶体相的相对含量

的影响。玻璃相中的元素只有经过长期的侵蚀才能释放,而在燃烧过程中沉积在粉煤灰颗粒表面的元素及其化合物则具有较大的化学活性<sup>[43]</sup>。

自然影响因子主要有以下 3 点:

### (1) pH 值

湿法排灰、粉煤灰在灰场的堆放和粉煤灰的再利用,不可避免地会接触到液体介质(如雨水),液体介质的 pH 值对元素的释放具有重要的影响作用。pH 值直接影响到灰中元素及化合物的溶解性。Alper Baba 等研究了粉煤灰中重金属元素在 pH 值分别为 3、5 和 7 条件下的元素释放规律,结果显示随着酸度的升高,元素释放量有所增大<sup>[31]</sup>。宋党育和王运泉同样研究了煤炭及其燃烧产物在不同 pH 值淋滤液条件下微量元素淋滤特性,结果都显示淋滤液酸性越强,淋滤强度越大<sup>[47,48]</sup>。Lal C. Ram 等应用翻转法和淋滤柱试验方法,研究了粉煤灰在以去离子水(pH 值为 7)和缓冲液(pH 值为 4.9)为浸滤液时金属元素的释放情况,结果显示淋滤柱试验以缓冲液比以去离子水为浸滤液金属释放浓度大,翻转试验恰好相反,并对实验结果进行统计分析,认为 pH 值为最重要的影响因素<sup>[49]</sup>。

### (2) 温度

温度对化学反应在某种程度上具有一定的影响。Alper Baba 等分别在 10℃、20℃、30℃、40℃、50℃ 五个温度水平研究了粉煤灰中重金属的释放特性,认为释放量随温度的升高有增大趋势,所研究的目标重金属元素大多数在 30℃ 左右出现最大释放量<sup>[31]</sup>。

### (3) 时间

在实验室模拟自然条件进行长时间的淋滤试验比较困难,但元素的淋滤效应主要发生在整个淋滤过程的初期,由元素初期的淋滤规律可以推测整个淋滤过程。宋党育等人研究了煤炭及其燃烧产物中有害痕量元素淋出率随时间的变化特征,结果表明元素的淋出率随时间的延长呈规律性递增,大部分元素在淋滤初期淋出率增大较快,随着淋滤时间的增加淋出率增大变缓,即淋出率曲线呈“ $\curvearrowright$ ”形<sup>[48]</sup>。

另外,粉煤灰颗粒大小也会对元素的释放产生影响。一般情况下,固体颗粒越小,其比表面积越大,与外界接触参加反应的接触面越大,因此可能更有利于其中元素的释放。

#### 1.2.2.4 元素释放实验对粉煤灰颗粒形态的影响

粉煤灰经淋溶,其中的元素被淋释。元素存在于各种组成颗粒的晶体和矿物质中,因此伴随元素的释放,粉煤灰颗粒在外观形态上发生变化,淋滤液在一定程度上对颗粒起到了水力冲刷和腐蚀的作用。

T. Praharaj 等通过用扫描电子显微镜观察对比电厂粉煤灰浸出前后的颗粒形态变化,发现经历元素释放的粉煤灰虽然颗粒总体上保持球形外观,但是粉煤灰颗粒表面已经不像未进行元素释放前那样光滑,而是出现凹痕和腐蚀现象<sup>[50]</sup>。在粉煤灰颗粒表面的硫氧化物与水中的成分通过一定的反应生成硫酸,进一步腐蚀其他离子氧化物甚至硅铝酸盐矿物,引起粉煤灰颗粒表面凹痕和腐蚀现象发生。

#### 1.2.2.5 元素释放实验动力学模型

粉煤灰淋滤实验中元素浓度随时间的变化规律需要进行长期的淋滤实验才能获得,但是淋滤初期表现出的特征在一定程度上也具有一定的参考价值,因此建立淋滤实验初期的动力学模型可以模拟元素在淋滤实验过程中的动力学变化规律,所以简单的扩散模型就可以很好地描述粉煤灰中元素短期的释放行为<sup>[51]</sup>。

##### (1) 扩散模型边界条件

Hinsenveld 和 Bishop 总结了在淋滤实验过程中,扩散模型的边界条件<sup>[51]</sup>:

- ① 仅在扩散机理的作用下,假设参与模型建立的固体污染物表现为非活性的固体物质,污染物质从这一不具有活性的固体物质中淋滤出来;
- ② 污染物从固体基质中分离或固定都被包含在基质的组成中,但是模型对沉淀污染物是无效的,所以对于稳定化过程并不适用这一模型;
- ③ 在淋滤过程中假设没有溶解或沉淀,固体基质是完整的,所以有效扩散系数是常数;
- ④ 模型预测了污染物累积淋出量和时间的平方根之间的关系;
- ⑤ 淋滤液可以是任何介质,只要污染物可以在淋滤液中溶解或者被淋出液所带走,就可以给定零浓度边界条件;
- ⑥ 增强淋滤液的酸性,淋滤机理不会发生改变。

##### (2) 扩散模型

最早的淋滤实验模型是根据 Fick 第二定律提出的:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \quad (1-1)$$

式中  $c_1$ ——给定距离  $z$  和时间  $t$  的情况下,淋滤液中元素的浓度,mg/L;

$D_e$ ——有效扩散系数,cm<sup>2</sup>/s。

如果淋滤液流速足够快,则可以获得零表面浓度,根据 Fick 定律,溶液淋出率可以表示为:

$$L(t) = C_t \cdot \left[ \frac{D_e}{\pi t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

式中  $L(t)$ ——淋出率;

$C_i$ ——固体基质中污染物初始浓度, mg/g。

累积淋出分数的扩散模型为:

$$F(t) = 2 \cdot \frac{S}{V} \cdot \left[ \frac{D_c \cdot t}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-3)$$

式中  $F(t)$ ——累积淋出分数;

$S$ ——固体物质表面积,  $m^2$ ;

$V$ ——固体物质体积,  $m^3$ 。

但是该方程仅适用于规则形状的固体物质, 并且淋出物的比率要小于 20%。

所以为了获得多种淋滤实验或者是柱淋滤实验中金属元素随时间变化的淋出浓度规律, 溶液的累积淋出扩散模型可以表示为:

$$\left( \frac{\Delta a_i}{A_0} \right) \cdot \left( \frac{V_s}{S} \right) \cdot \frac{1}{\Delta t_i} = \left( \frac{D_c}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{[(t_i - \Delta t_i)/2]^{\frac{1}{2}}} \quad (1-4)$$

式中  $\Delta a_i$ ——在淋滤时间段  $i$  的污染物损失量, mg;

$A_0$ ——固体样品中污染物的初始含量, mg;

$V_s$ ——固体样品体积,  $m^3$ ;

$t_i$ ——截止到淋滤时间段  $i$  的时间, s;

$\Delta t_i$ ——时间段  $i$  的淋滤持续时间, s。

综上所述, 众多学者应用以下经验模型来表示元素的释放量随时间的变化规律:

$$y = at^b \quad (1-5)$$

式中  $y$ ——累积元素损失量, mg;

$a, b$ ——常数。

### 1.2.3 脱硫粉煤灰资源化利用研究现状

欧美发达国家对脱硫粉煤灰的资源化利用率可以达到 50% 以上<sup>[52]</sup>, 而我国则有 50% 的脱硫粉煤灰堆存在灰厂, 10% 的脱硫粉煤灰被直接排入江河湖泊, 综合利用率与西方发达国家相比较低。国外脱硫粉煤灰主要用于建材工业、建筑工程、筑坝以及造地、造田等农业领域<sup>[53]</sup>。我国自 20 世纪 50 年代起开展对粉煤灰的研究, 已在许多领域大规模应用。根据利用量与技术水平, 可将脱硫粉煤灰综合利用的项目分为以下 3 类: ① 高容量低技术利用, 如脱硫粉煤灰回填、筑堤、灌浆等; ② 中容量中等技术利用, 主要是在建筑材料方面的利用,