

粉煤灰中钙的结晶相及其随粒径的分布关系

李 俏,董 阳,冯 波,巩思宇,左然芳,贾建慧
(国家能源投资集团北京低碳清洁能源研究院,北京 102211)

摘 要:粉煤灰中的含钙相结晶形式多样,粉煤灰的活性状态也相应受到含钙相及含量的影响。粉煤灰用于水泥、混凝土等建筑材料中时,其含钙结晶相也会严重影响安定性、凝结时间等。通过对 4 种不同粉煤灰的粒径分布、结晶相,以及每种灰的含钙结晶相随粒径变化的研究,初步确定粉煤灰中含钙结晶相的分布规律为:对累积粒径基本相当的粉煤灰而言,循环流化床灰的粒径呈单峰分布,煤粉炉灰的粒径呈双峰分布。含钙结晶相中的硫酸钙结晶只存在于循环流化床灰中,在煤粉炉灰中几乎不存在。结合粒径来看,煤粉炉灰的含钙结晶相主要为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、少量碳酸钙等,均集中在粒径 $<0.106\text{ mm}$ 的细灰中。循环流化床灰的含钙结晶相主要包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、硫酸钙、碳酸钙等,炉内脱硫的灰中还有钙黄长石、铁酸钙。炉外脱硫的循环流化床灰, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 只存在于粒径 $<0.044\text{ mm}$ 的灰中,粒径 $\geq 0.106\text{ mm}$ 的灰中只有碳酸钙。炉内脱硫的循环流化床灰,粒径 $\geq 0.044\text{ mm}$ 的灰中出现钙黄长石、铁酸钙等矿物。

关键词:粉煤灰;氧化钙;含钙结晶相;粒径

中图分类号:TM621 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2024)S2-0441-05

Crystal phase and distribution of calcium in fly ash with particle size

LI Qiao,DONG Yang,BO Feng,GONG Siyu,ZUO Ranfang,JIA Jianhui

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy of CHN Energy,Beijing 102211,China)

Abstract:The crystalline forms of calcium-containing phase in fly ash are diverse, and the active state of fly ash is correspondingly affected by the crystal phases containing calcium and their contents. When fly ash is used in cement, concrete and other building materials, its calcium-containing crystalline phases will also seriously affect stability, setting time, etc. In this paper, through the study of the particle size distribution and crystalline phases of four different fly ashes, as well as the changes of calcium-containing crystal phase of each ash with particle size, it is preliminary determined that the distribution law of calcium-containing crystalline phase in fly ash is as follows: for fly ash with basically the same cumulative particle size, the particle size of circulating fluidized bed ash is single-peak distribution, and the particle size of pulverized coal furnace ash is bimodal distribution. Calcium sulfate crystals in calcium-containing crystalline phases are only present in circulating fluidized bed ash and are almost absent in pulverized coal furnace ash. Combined with the particle size, the calcium-containing crystalline phases of pulverized coal furnace ash are mainly $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , and a small amount of calcium carbonate, all of which are concentrated in fine ash with a particle size of $<0.106\text{ mm}$. The calcium-containing crystal phase of circulating fluidized bed ash mainly includes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , calcium sulfate, calcium carbonate, and there are also calcium yellow feldspar and calcium ferrite in the ash desulfurized in the furnace. Circulating fluidized bed ash for desulfurization outside the furnace, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO only exists in ash with a particle size of $<0.044\text{ mm}$, and only calcium carbonate in ash with a particle size of $\geq 0.106\text{ mm}$. The circulating fluidized bed ash of desulfurization in the furnace, the ash with particle size $\geq 0.044\text{ mm}$ appeared calcium yellow feldspar, calcium ferrite and other minerals.

Key words:fly ash;calcium oxide;crystal phase containing calcium;particle size

0 引 言

我国是世界上最大的燃煤废弃物产出国^[1],粉

煤灰在所有燃煤废弃物中所占比重最大,约占 67%~90%^[2]。截止至 2021 年,我国粉煤灰产量达到 7.90 亿 t^[3-4],预计 2024 年将达到 9.25 亿 t^[5]。

收稿日期:2023-10-09;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.23100905

作者简介:李 俏(1982—),女,山东泰安人,高级工程师,硕士。E-mail:546180473@qq.com

引用格式:李俏,董阳,冯波,等.粉煤灰中钙的结晶相及其随粒径的分布关系[J].洁净煤技术,2024,31(S2):441-445.

LI Qiao,DONG Yang,BO Feng,et al.Crystal phase and distribution of calcium in fly ash with particle size[J].Clean Coal Technology,2024,31(S2):441-445.

粉煤灰虽然产生量巨大,但总体利用率并不高。2016 年全球粉煤灰产量约为 11.43 亿 t,平均利用率为 60%。其中中国约 6 亿 t,利用率为 68%~70% (综合利用量为 4.08 亿 t)^[6]。目前最为成熟最主要的粉煤灰的利用方式是生产建筑材料,包括粉煤灰水泥、混凝土、烧结砖、砖砌块等产品^[7]。据报道,目前我国粉煤灰主要用于传统的建筑领域,其中约 41%用于水泥行业,26%用于砖瓦制造业,19%用于混凝土行业^[8]。

粉煤灰在建筑材料中主要是利用其反应活性,而活性与其化学成分息息相关。由于燃料煤来源及电厂燃烧条件等的差异,粉煤灰中各成分的含量变化范围很大^[9],但总体而言,粉煤灰的主要成分以氧化物形式表示为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 和 SO₃ 等,其中 CaO 含量的高低与灰渣的矿物组成和活性有很大关系。煤燃烧过程中钙质材料分解产生的 CaO 不仅具有固硫作用,而且会与原煤中的粘土矿物成分在高温下发生固相反应 生成一些较为复杂的矿物相,对粉煤灰活性产生很大的影响^[10]。与烟煤和无烟煤产生的粉煤灰相比,褐煤和亚烟煤产生的粉煤灰中 CaO、MgO、SO₃ 含量较高,而 SiO₂、Al₂O₃ 含量及烧失量较低^[11-12]。

美国材料与试验协会(ASTM)将粉煤灰划分为 C 型和 F 型。C 型和 F 型粉煤灰的主要区别在于其中 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe_xO_y 的含量,F 型粉煤灰 CaO 含量一般为 1%~12%,而 C 型粉煤灰中 CaO 含量高达 30%~40%。低阶褐煤或亚烟煤燃烧通常形成高钙 C 型粉煤灰,而高阶烟煤或无烟煤燃烧通常形成低钙 F 型粉煤灰^[13]。C 型粉煤灰具有胶凝特性(遇水自硬化),而 F 型粉煤灰具有火山灰特性(遇氢氧化钙和水硬化)。但粉煤灰中的含钙相,其结晶形

式多样,不仅以氧化钙的形式存在,而且有多种结晶状态,其活性状态也相应受到结晶相及含量的影响。同时,粉煤灰用于水泥、混凝土等建筑材料中时,其含钙结晶相类型及含量也会严重影响安定性、凝结时间等。因此,本文主要研究不同类型粉煤灰中钙的结晶相及其随粒径分布的关系,从而初步确定不同类型、不同粒径的粉煤灰中含钙结晶相的分布规律。

1 试验原料与试验方法

1.1 试验原材料

试验中所采用的粉煤灰原灰分别来自三河热电厂(SH)、国电上湾热电厂(SW)、煤制油自备电厂(MZY)、及锦界热电厂(JJ),其化学成分及粒径分布见下文所述。

将粉煤灰原灰分别用 0.044 mm、0.106 mm 目筛进行筛分,将原灰筛分成<0.044 mm、≥0.044 mm 且<0.106 mm、≥0.106 mm 的 3 段,从而每种原灰筛分出 3 种不同粒径的筛分灰。

1.2 试验方法

粉煤灰的化学成分采用 Rigaku ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)进行分析。

粉煤灰的矿物相组成采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析。

粉煤灰的粒径分布采用马尔文激光粒度仪 Mastersizer 2000 进行测定。

2 粉煤灰的成分及粒径分布

2.1 粉煤灰的化学成分

试验中采用的 4 种粉煤灰的化学成分如表 1 所示。

表 1 4 种粉煤灰的化学成分

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
SW/%	1.84	2.88	9.79	19.12	0.01	10.68	0.53	44.40	0.41	0.01	0.28	9.36
MZY/%	1.34	1.34	18.37	45.36	0.08	3.40	2.36	18.51	1.01	0.02	0.20	7.55
JJ/%	1.51	1.31	18.77	51.58	0.12	1.28	3.28	14.03	0.96	0.01	0.17	5.22
SH/%	1.06	0.72	29.88	43.78	0.24	1.50	1.34	12.84	1.37	0.02	0.17	6.52

从燃煤锅炉的炉型来看,上湾电厂粉煤灰(SW)、煤制油粉煤灰(MZY)为循环流化床灰,锦界粉煤灰(JJ)、三河粉煤灰(SH)为煤粉炉灰。由化学成分结果可知,4 种粉煤灰的 CaO 含量均在 12.00% 以上,其中 SW 粉煤灰的含钙量为 44.40%,远高于其他 3 种粉煤灰。由于 XRF 测试的钙元素是以氧化物的形式给出,实际钙元素在粉煤灰中的分布可

能会以钙的结晶矿物相形式存在,也可能与铝硅等形成固溶体存在于玻璃相中。

2.2 粉煤灰的粒径分布

循环硫化床粉煤灰 SW 和 MZY 呈单峰分布(图 1),而 JJ 和 SH 2 种煤粉炉粉煤灰基本上呈双峰分布。从累积分布可以看出,锦界和三河(JJ 和 SH)2 种煤粉炉粉煤灰的 10 μm 以下细灰较多,但总体而言,

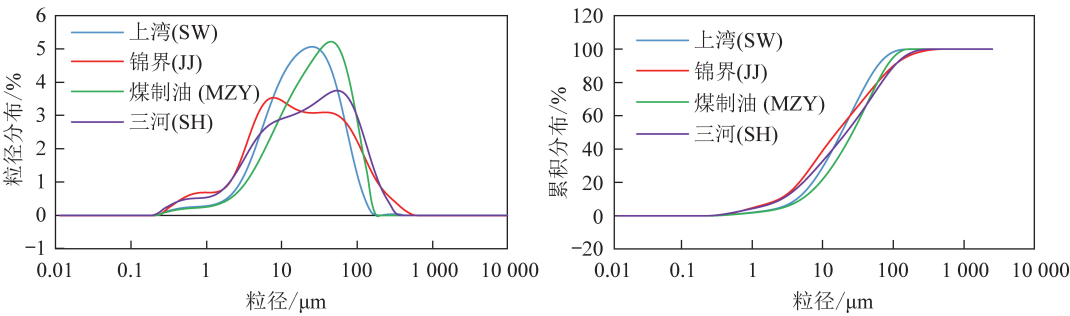


图 1 4 种粉煤灰的粒径分布和累积分布

4 种粉煤灰的分布范围和累积情况相似, D_{50} 都在 25 μm 以下, D_{90} 在 100 μm 以下, 因此, 4 种粉煤灰的粒径分布情况总体而言是基本相当的。

3 不同粉煤灰原灰的钙结晶相及其分布规律

不同粉煤灰原灰的结晶度和结晶相如表 2 所示。对于 SW 和 MZY 2 种循环流化床粉煤灰而言, 整体结晶度都在 60% 以上, 明显高于 2 种煤粉炉粉

煤灰(JJ 和 SH)。说明循环流化床粉煤灰中大部分矿物都呈结晶态, 具有潜在活性的玻璃态物质较少。对循环流化床粉煤灰而言, 其活性更多地来自其中的含钙结晶相。具体结晶相来看, SW 和 MZY 2 种循环流化床灰的结晶相均以石英为主, JJ 和 SH 2 种煤粉炉灰的结晶相分别以石英和莫来石为主。原因是循环流化床的炉温较低, 一般在 800~900 $^{\circ}\text{C}$ 而煤粉炉成灰温度多为 1 200~1 400 $^{\circ}\text{C}$ 或更高^[14], 循环流化床成灰温度下, 还未达到莫来石相的结晶温度。

表 2 粉煤灰的结晶度和结晶相

项目	结晶度	结晶相及含量
SW/%	75.9	石英(40.7%)、CaO(3.3%)、CaCO ₃ (8.8%)、Na _{6,8} (Al _{6,3} Si _{9,7} O ₃₂)(5.4%)、Ca(OH) ₂ (5.0%)、Fe ₂ O ₃ (5.8%)、CaSO ₄ (31.1%)
MZY/%	63.8	石英(61.6%)、CaO(1.2%)、CaCO ₃ (4.9%)、NaAlSi ₃ O ₈ (20.0%)、Ca(OH) ₂ (1.3%)、Fe ₂ O ₃ (2.1%)、CaSO ₄ (8.9%)
JJ/%	32.8	石英(58.5%)、CaO(6.4%)、CaCO ₃ (3.8%)、莫来石 Al(Al ₈₃ Si _{1.08} O _{4.85})(18.9%)、Ca(OH) ₂ (5.7%)、FeTi ₂ O ₅ (6.8%)
SH/%	43.5	石英(28.6%)、CaO(2.1%)、CaCO ₃ (4.4%)、莫来石(Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74})48.7%、Ca(OH) ₂ 6.4%、Al ₂ O ₃ (9.7%)

从图 1 和表 3 中 4 种粉煤灰的含钙结晶相可以看出, 对循环流化床粉煤灰 SW 和 MZY 而言, 含钙的结晶相主要包括 Ca(OH)₂、CaO、硫酸钙、碳酸钙; 而对煤粉炉灰 JJ 和 SH 而言, 钙的结晶相主要有 Ca(OH)₂、CaO、碳酸钙。表明硫酸钙在煤粉炉粉煤灰中几乎不存在, 而只存在于循环流化床灰中。结合循环流化床的燃烧条件来看, 流化床锅炉燃料一般为劣质煤, 其中大多含有可燃碳质及少部分无机硫成分^[14], SW 和 MZY 分别采用了循环流化床炉内喷钙脱硫和炉外石灰石-石膏湿法脱硫的脱硫方式。不论炉内脱硫还是炉外脱硫, 外加的氧化钙都会与无机硫成分生成硫酸钙, 部分硫酸钙随烟气进入收尘系统, 从而在循环流化床粉煤灰中出现硫酸钙结晶。

从表 3 的钙结晶相的含量来看, CaSO₄和 CaCO₃是循环流化床粉煤灰 SW 和 MZY 的主要含钙结晶相, 约为全部钙结晶相的 83%; 而煤粉炉中 Ca(OH)₂、CaO、CaCO₃的含量几乎相当。这说明循环流化床中 Ca(OH)₂、CaO 绝大部分与硫化物发生反应, 形成硫酸钙, 从而实现脱硫。

表 3 粉煤灰原灰中的含钙结晶相及其含量				
项目	Ca(OH) ₂	CaO	CaSO ₄	CaCO ₃
SW/%	3.80	2.50	23.60	6.68
MZY/%	0.83	0.77	5.68	3.13
JJ/%	1.87	2.10	0	1.25
SH/%	2.78	0.91	0	1.91

4 粉煤灰中钙结晶相随粒径的分布

将 4 种粉煤灰原灰, 采用筛分法筛分为 3 段: 粒径 < 0.044 mm、0.044 mm ≤ 粒径 < 0.106 mm、粒径 ≥ 0.106 mm。采用 XRD 法分别对 3 种粒径粉煤灰中的含钙结晶相进行分析, 得到结果见表 4。

由表 4 的结果可知, SW 和 MZY 2 种循环流化床灰的含钙结晶相在各粒径中均有分布, 但结晶相有较大差异。JJ 和 SH 2 种煤粉炉灰的含钙结晶相集中在 0.106 mm 以下粒径的细灰中, 0.106 mm 以上的灰中没有含钙结晶相的存在, 特别是 SH 的粉煤灰, 含钙的结晶相只存在于粒径 < 0.044 mm 的灰中。

表 4 不同粒径粉煤灰中的含钙结晶相及其含量

项目	粒径/mm	Ca(OH) ₂	CaO	硫酸钙	碳酸钙	钙铝黄长石	铁酸钙
上湾 (SW)/%	<0.044	5.50	2.64	23.07	3.77	0	0
	0.044~0.106	2.42	2.64	20.64	1.32	5.56	0
	≥0.106	3.75	2.16	6.78	1.51	4.54	2.67
煤制油 (MZY)/%	<0.044	1.67	2.18	6.86	1.09	0	0
	0.044~0.106	0	0	1.54	0.87	0	0
	≥0.106	0	0	0	12.86	0	0
锦界 (JJ)/%	<0.044	1.73	2.26	0	1.39	0	0
	0.044~0.106	0.88	0	0	0.80	0	0
	≥0.106	0	0	0	0	0	0
三河 (SH)/%	<0.044	3.94	1.10	0	0	0	0
	0.044~0.106	0	0	0	0	0	0
	≥0.106	0	0	0	0	0	0

从含钙结晶相的具体组成来看,JJ 和 SH 2 种煤粉炉灰的含钙结晶相种类较少,主要为 Ca(OH)₂、CaO,对于 JJ 粉煤灰而言,还有少量碳酸钙。对于 SW 和 MZY 2 种循环流化床粉煤灰而言,含钙的结晶相主要包括 Ca(OH)₂、CaO、硫酸钙、碳酸钙,SW 粉煤灰中还有钙黄长石、铁酸钙等。

结合粒径来看,SW 和 MZY 灰的含钙结晶相虽然在各粒径中都有分布,但各结晶相的分布有很大差异。SW 灰的结晶相较于复杂,粒径<0.044 mm 的粉煤灰中主要为 Ca(OH)₂、CaO、硫酸钙、碳酸钙;0.044 mm≤粒径<0.106 mm 的粉煤灰中出现了钙黄长石的结晶;粒径≥0.106 mm 的粉煤灰中除钙黄长石外,还有铁酸钙的结晶。对于 MZY 粉煤灰而言,结晶相包括 Ca(OH)₂、CaO、硫酸钙、碳酸钙 4 项,分布规律为:粒径<0.044 mm 的灰中,4 种含钙相都有;0.044 mm≤粒径<0.106 mm 的粉煤灰中,Ca(OH)₂、CaO 已完全反应,只有硫酸钙和碳酸钙的结晶;粒径≥0.106 mm 的粉煤灰中则只有碳酸钙。SW 和 MZY 的含钙结晶相之间差异较大,主要原因是,SW 粉煤灰采用循环流化床炉内脱硫工艺,而 MZY 粉煤灰则采用炉外脱硫工艺。炉内脱硫采用掺烧石灰石进行炉内脱硫,而炉外脱硫则是直接对烟气进行脱硫^[15]。因此,SW 粉煤灰中会同时存在石灰石分解产生的 Ca(OH)₂、CaO,以及脱硫产生的硫酸钙、碳酸钙。同时,煤中原有的铝硅相及铁相,也在炉内高温下与石灰石反应生成长石、铁酸钙,随着烟气进入粒径≥0.044 mm 的较粗颗粒中。

5 结 论

1)循环流化床粉煤灰的粒径呈单峰分布,煤粉

炉粉煤灰的粒径基本上呈双峰分布。但从累积粒径来看,循环流化床粉煤灰和煤粉炉粉煤灰的分布范围和分布情况基本相当,*D*₅₀都在 25 μm 以下,*D*₉₀在 100 μm 以下。

2)循环流化床灰的结晶相均以石英为主,煤粉炉灰则以石英和莫来石为主,原因是 2 种炉型的煅烧温度差异。同时,硫酸钙的结晶只存在于循环流化床粉煤灰中,在煤粉炉粉煤灰中几乎不存在。

3)结合不同粉煤灰的粒径来看,煤粉炉粉煤灰的含钙结晶相主要为 Ca(OH)₂、CaO、少量碳酸钙,含钙结晶相集中在 0.106 mm 以下粒径的细灰中。循环流化床粉煤灰而言,含钙的结晶相主要包括 Ca(OH)₂、CaO、硫酸钙、碳酸钙,炉内脱硫的粉煤灰中,还含有钙黄长石、铁酸钙。对于炉外脱硫的循环流化床粉煤灰而言,Ca(OH)₂、CaO 只存在于粒径<0.044 mm 的灰中,粒径≥0.106 mm 的粉煤灰中则只有碳酸钙。对于炉内脱硫的循环流化床粉煤灰,粒径≥0.044 mm 的灰中出现钙黄长石、铁酸钙等矿物。

参考文献:

[1] HEIDRICH C,FEUERBORN H,WEIR A. Coal combustion products-A global perspective. VGB Power Tech[J/OL]. <http://www.circainfo.ca/documents/VGBPowerTech2013-12pp46-52> HEIDRICHAutorenexemplar.2013.

[2] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3): 327-363.

[3] 徐硕,杨金林,马少健.粉煤灰综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 104-111.

[4] 李海生,温晓龙,陈英华,等.粉煤灰电选脱炭技术的研究现状及展望[J]. 选煤技术, 2018(6): 1-7.

[5]

张祥成, 孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 1-5.

[6]

姜龙. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 31-39.

[7]

王建新, 李晶, 赵仕宝, 等. 中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3833-3841.

[8]

YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. Earth-Science Reviews, 2015, 141: 105-121.

[9]

LI J, ZHUANG X G, QUEROL X, et al. A review on the applications of coal combustion products in China[J]. International Geology Review, 2018, 60(5-6): 671-716.

[10]

钱觉时, 纪宪坤, 范英儒, 等. 粉煤灰中的含钙矿物及其影响[J]. 重庆建筑大学学报, 2008, 30(5): 148-152.

[11]

AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36 (3): 327-363.

[12]

BLISSETT R S, ROWSON N A. A review of the multi-componentutilisation of coal fly ash[J]. Fuel, 2012, 97: 1-23.

[13]

WANG S B. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7055-7063.

[14]

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.

[15]

尤俊. 循环流化床锅炉炉内脱硫与炉外脱硫比较分析[J]. 能源与环境, 2012(4): 105-106.