

文章编号: 1673-9469(2015)01-0079-04

doi: 10.3969/j.issn.1673-9469.2015.01.021

不同种类 CFB 粉煤灰的特性对比研究

赵少鹏, 王彩萍, 陈岩, 周明凯

(武汉理工大学 硅酸盐建材材料国家重点实验室 湖北 武汉 430070)

摘要: 以山西昱光电厂不同机组的 CFB 粉煤灰为研究对象, 根据 CFB 锅炉热工制度及脱硫工艺的不同, 将 CFB 粉煤灰分为高温高钙型(F1)、低温低钙型(F2)和低温高钙型(XF2)。通过 X 射线衍射、需水性、活性和减水剂的相容性试验, 对比分析了各种 CFB 粉煤灰的性能。结果表明: F1 的晶体矿物种类最多, 但是无定型态矿物含量最低; 未经粉磨的三种 CFB 粉煤灰需水性强, 活性低, 当比表面积达到 $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, 需水量比接近 100%; 三种灰各凝期活性指数大小顺序为 $\text{XF2} > \text{F2} > \text{F1}$, 且 F2 与 XF2 的 28 天活性指数能达到 95% 以上; 各种 CFB 粉煤灰与聚羧酸减水剂的相容性好, 与萘系减水剂的相容性差。

关键词: CFB 粉煤灰; 需水量比; 活性指数; 相容性

中图分类号: TQ172.44

文献标识码: A

Research of different kinds of CFB fly ashes

ZHAO Shao-peng, WANG Cai-ping, CHEN Yan, ZHOU Ming-kai

(State Key Laboratory for Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430070, China)

Abstract: The different kinds of circulating fluid bed (CFB) fly ashes from Yuguang gangue-fired power plant in Shanxi Province were studied. According to the different thermal systems and methods of desulfurization of CFB boiler, CFB fly ashes could be divided into 3 types: high temperature and high calcium type (F1), low temperature and low calcium type (F2) and low temperature and high calcium type (XF2). The properties of different kinds of CFB ashes were investigated based on X-ray diffraction, water demand ratio, activity index and compatibility with admixtures. The results show that the number of crystal species of F1 is the most, but the content of amorphous state is the least; Three types of CFB fly ashes that have not been grinded have high water demand ratio and low activity index, the water demand ratio can be 100% when the specific surface area of fly ash is $600 \text{ m}^2/\text{kg}$; The order of activity index is: $\text{XF2} > \text{F2} > \text{F1}$, and the activity index of F2 and XF2 can be higher than 95%. The conformability between 3 types CFB fly ashes and super plasticizers is well, but the conformability is bad with naphthalene water reducer.

Key words: CFB fly ashes; water demand ratio; activity index; compatibility

矽石电厂粉煤灰指含有部分煤矽石颗粒的入炉煤在流化床(CFB)锅炉内经 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度燃烧固硫后排出的粉煤灰, 简称“CFB 粉煤灰”。CFB 粉煤灰由于生成温度低, 烧失量大, 以不规则的颗粒形貌为主, 几乎无球形玻璃体, 且大掺量 CFB 粉煤灰复合胶凝材料的标准稠度较大^[1], 经机械活化后的 CFB 粉煤灰火山灰活性高, 可以作为水泥混合材应用^[2]。但是根据 CFB 锅炉热工制

度及脱硫方式的不同, 产生的粉煤灰的化学组成与性能会有较大的差异。以往的研究大多集中在炉内喷钙固硫所生的高硫高钙 CFB 粉煤灰^[2-4], 而对炉外湿法烟气脱硫及不同炉温的 CFB 粉煤灰缺少系统的对比研究。为了更好地对山西当地 CFB 粉煤灰进行综合利用, 本文系统地分析了当地不同种类的 CFB 的特性, 并从化学矿物组成、需水性、活性及与减水剂的相容性各方面进行了对

收稿日期: 2014-10-23

作者简介: 赵少鹏(1990-), 男, 湖北当阳人, 硕士, 从事水泥混凝土方面的研究。

表1 矽石电厂灰渣的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of coal ashes							w / %
样本	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Loss	SO ₃
F1	45.77	28.79	3.03	13.28	0.94	5.67	2.33
F2	47.98	34.90	4.06	2.61	1.00	7.87	1.67
XF2	40.14	30.26	5.49	8.54	1.12	7.47	3.48

比研究。

1 实验

1.1 原材料

(1) 水泥: 山阴金洪涛山牌 P. 042.5 水泥。

(2) 外加剂: 上海宏韵聚羧酸减水剂, 山阴中宇萘系减水剂。

(3) CFB 粉煤灰。

表1中的样品为在矽石电厂中几种典型的 CFB 粉煤灰。根据 CFB 锅炉温度的差异及脱硫工艺的不同, 将其归纳为三类。其中 F1 的 CaO 含量大于 10%, 来自于采用炉内喷钙脱硫工艺的高温 CFB 炉型(1 000℃), 将其分类为高温高钙型粉煤灰; F2 为低温(920℃) 炉外湿法脱硫 CFB 锅炉粉煤灰, CaO 与 SO₃ 含量均较低, 属于为低温低钙型粉煤灰; XF2 也为低温型 CFB 粉煤灰, 但该 CFB 锅炉同时进行炉内喷钙与炉外烟气湿法脱硫, 产生的粉煤灰中 CaO 在 8% 以上, 我们将其分为低温高钙型。

1.2 实验方法

通过采用日本 RIGAKU 公司的 D/MAX - RB 转靶 X 射线衍射仪对 CFB 粉煤灰进行矿物组成分析; 通过 50 × 50 小型球磨机将各种 CFB 粉煤灰粉磨不同时间, 通过勃氏比表面积测定仪测定比表面积; 按照《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/1596 - 2005) 测定各种细度灰渣的需水量比和活性指数; 按照《水泥与减水剂的相容性试验方法》(JC/T 1083 - 2008) 的净浆流动度法测试 CFB 粉煤灰与减水剂的相容性, 将各种 CFB 粉煤灰(比表面积约为 600 m²/kg) 以 15% 的比例掺入 P. 042.5 水泥中进行流动度试验。

2 结果与讨论

2.1 矿物组成

由图1可以看出, F1 的晶体矿物种类最多, 不仅含有石英(SiO₂)、CaO、CaSO₄, 还有高温型矿物

莫来石(3Al₂O₃ · 2SiO₂) 与硅酸钙矿物(Ca₃SiO₃、Ca₂SiO₄) 生成; 低温低钙型粉煤灰 F2 的矿物种类最少, 由于没有经过喷石粉脱硫, 且生成温度低, 晶体矿物仅含有石英(SiO₂) 与少量 CaSO₄、Fe₂O₃; 低温高钙型粉煤灰 XF2 中没能像 F1 中生成莫来石和硅酸钙矿物(Ca₃SiO₃、Ca₂SiO₄) 等高温矿物, 但是相比于 F2, 由于喷入了石灰石粉, XF2 中还含有 CaO 与 CaSO₃ 晶体, XF2 中的钾长石(CaAl₂Si₂O₈) 为未分解的矽石晶体矿物, 对粉煤灰的活性影响小。

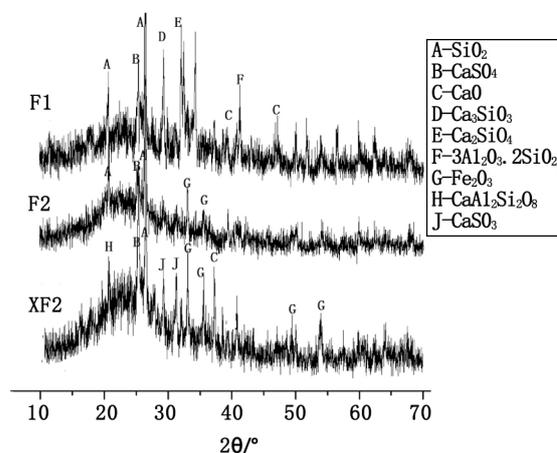


图1 样品F1、F2、XF2的XRD图谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of samples F1, F2 and XF2

以上 CFB 灰渣的 XRD 图谱在 20° ~ 40° 均呈弥散的馒头状, 表明其矿物组成多为非晶态的无定型状态^[4], 从 20° ~ 40° 之间各峰弥散的程度来看, XF2 中无定型态矿物的含量最高, 其次为 F2, 高温高钙型粉煤灰 F1 的无定型态的含量最低。CFB 粉煤灰为矽石颗粒经热活化后收集而得, 对比 F1 与 XF2 的无定型态含量, 说明在温度 850 ~ 950℃ 的范围内, 随着锅炉温度的提高, CFB 粉煤灰的无定型含量降低。

2.2 需水性

三种粉煤灰在未经粉磨时, F1、F2、XF2 各自的比表面积分别为: 400、450、500 m²/kg。由图2可见, 三类原状灰的需水量均很大, 超过 120%, 且灰越粗需水量越大。粉煤灰需水量比的排序为 F1

> F2 > XF2。粉煤灰在经粉磨后, 随着比表面积的增加, 需水量显著降低, 当比表面积超过 $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时, 基本在 100% 左右波动。比表面积继续增加, 需水量比均不再降低, 不能起到减水效果。这一方面是由于部分粉煤灰过细, 细颗粒比增加, 使需水性增加; 而另一方面粉磨过程中打碎了粗颗粒的粉煤灰的多孔结构, 导致需水量降低, 达到了一个平衡状态。

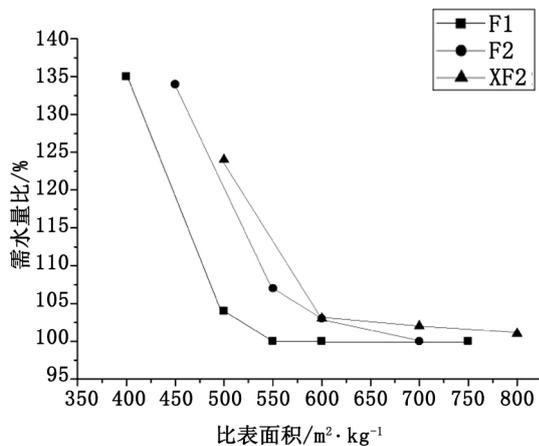


图2 CFB粉煤灰的比表面积与需水量比的关系

Fig. 2 Relationship between specific surface area and water demand ratio

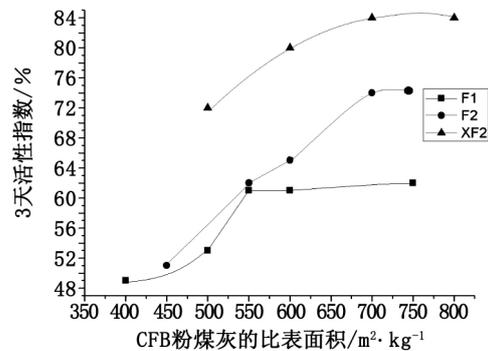
2.3 活性

由图 3(a) 可见, 随着 CFB 粉煤灰比表面积的提高, 灰渣的 3 天活性指数逐渐上升, 其中低温高钙型 (XF2) > 低温低钙型 (F2) > 高温低钙型 (F1)。相比于原状粉煤灰, F1 的三天活性指数从 50% 提高到了 60%, F2 从 50% 提高到了 70%, XF2 从 70% 提高到了 84%。当粉煤灰超过一定的比表面积时, 活性便不再上升, F1 为 $550 \text{ m}^2/\text{kg}$, F2 与 XF2 均为 $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

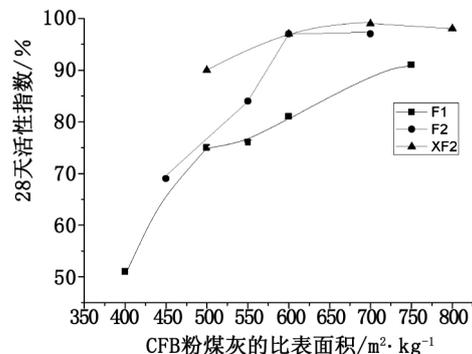
由图 3(b) 可得, 粉煤灰的 28 天活性指数在经过粉磨后会有很大幅度的提高, F1 从原状粉煤灰的 50% 提高到了 75%, F2 由 70% 提高到了 95%, XF2 的活性指数最高, 未经粉磨的原灰就能达到 90%, 粉磨之后的活性指数能达到 100%。

由此可见, 粉磨之后改变粉煤灰的微观形貌, 破坏粉煤灰疏松贯通的内部结构, 使得活性硅铝氧化物更易溶出, 活性大大提高。对比 F1 与 XF2, 可以看出 CFB 炉温的差别对粉煤灰的活性影响大, 原因是粉煤灰的活性来源于有序结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转变为无序结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和无定形的 SiO_2 和 Al_2O_3 [5]。而经煤矸石

煅烧活化, 700°C 是矸石的最佳活化温度点 [6], 温度继续升高, 活性反而下降, 故高温型粉煤灰的活性较低。且由 CFB 粉煤灰的矿物组成分析中得出, 低温型粉煤灰 XF2 的无定型态含量最多, F1 含量最低, 所以低温型粉煤灰的活性指数高。对比 F2 与 XF2, 增钙与否对 3 天早期活性影响较大, 相同比表面积下, 活性指数能高出 10% 以上。这是因为 XF2 中 CaO 含量高, 早期释放较多的 Ca^{2+} 、 OH^- , 激发了 CFB 粉煤灰的火山灰活性, 早期活性增强, 但是对 28 天的活性指数影响较小。



(a) 3天的活性指数与比表面积关系



(b) 28天的活性指数与比表面积关系

图3 矸石电厂灰渣的活性指数与比表面积关系

Fig. 3 Relationship between specific surface area and activity index of coal ashes

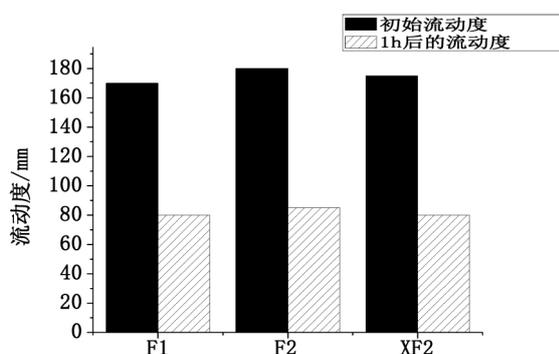
(注: 3天活性指数为掺灰渣水泥与空白组水泥砂浆的3天抗压强度比)

2.4 与外加剂的相容性

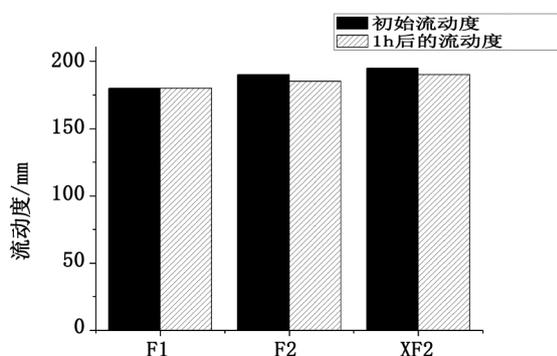
CFB 与减水剂的相容性的好坏依据 CFB 粉煤灰作为水泥混合材掺入水泥后与减水剂的适应性来评价。水泥的减水剂饱和掺量点低, 经时损失低, 不出现泌水现象则相容性好, 反之则差。由图 4(b) 可见, 三种 CFB 粉煤灰与聚羧酸减水剂的相容性都非常好, 初始与 1 h 后的流动度均在 200 mm 左右, 几乎没有流动度损失。由图 4(a) 可见, CFB 粉煤灰与萘系减水剂的相容性则很差,

1 h之后流动度损失很大,几乎丧失了流动性。

三种类型 CFB 粉煤灰与萘系减水剂相容性没有因为矿物组成、形成温度的差异有较大的差别,这主要是由于 CFB 粉煤灰的疏松多孔的形貌特征已经决定了它对萘系减水剂的电荷强烈的吸附力,其他的因素都变为次要的了,故 CFB 粉煤灰与萘系减水剂的经时损失均较大。CFB 粉煤灰与聚羧酸的相容性好,这是由于聚羧酸减水剂主要是靠空间位阻作用来起到减水的效果^[7],CFB 粉煤灰的微观孔隙对它的吸附较小。



(a) 与萘系减水剂的初始流动度及1h后的流动度



(b) 与聚羧酸减水剂的初始流动度及1h后的流动度

图4 CFB粉煤灰与聚羧酸和萘系减水剂的相容性
Fig. 4 The compatibility with polycarboxylate superplasticizer and naphthalene water reducer

3 结论

1) 高温高钙型粉煤灰 F1 的矿物种类最多,还

生成了少量高温型矿物莫来石和硅酸盐矿物,但是无定型态矿物含量最低。F2 的晶体矿物最少,无定型态含量高。CFB 锅炉在 850 ~ 950℃ 范围内,温度越高,无定形态含量越低。

2) CFB 粉煤灰在未经粉磨时需水量比过大,均超过 120%,且粉煤灰越粗,需水性越强, $F1 > F2 > XF2$ 。当粉磨至比面积为 $600 \text{ m}^2/\text{kg}$,需水量比均接近 100%。

3) 经过粉磨之后的 CFB 粉煤灰的 3 天与 28 天活性指数显著提高,活性指数大小顺序为 $XF2 > F2 > F1$ 。CFB 炉温的高低对粉煤灰活性指数影响较大,低温型粉煤灰的 28 天活性指数能达到 95% 以上,增钙与否对 CFB 粉煤灰的早期活性的影响大。

4) 三种 CFB 粉煤灰与减水剂的相容性相似:与聚羧酸系减水剂的相容性好,经时损失小;与萘系减水剂的相容性差,1 小时后几乎都丧失了流动性。

参考文献:

- [1] 陈杰,黄庆享. 矽石电厂粉煤灰理化特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1282 - 1285.
- [2] 宋远明,钱觉时. 固硫灰渣的微观结构与火山灰反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(12): 1542 - 1546.
- [3] 赵少鹏,周明凯. 矽石电厂粉煤灰作水泥混合材的试验研究[J]. 新世纪水泥导报, 2014(5): 9 - 13.
- [4] 钱觉时,郑洪伟. 流化床燃煤固硫灰渣活性评定方法[J]. 煤炭学报, 2006, 31(4): 506 - 510.
- [5] LI D, CHEN Y, SHEN J. The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash[J]. Cem Concr Res 2000(30): 881 - 886.
- [6] 李永峰,王万绪,杨效益. 煤矽石热活化及相变分析[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1258 - 1263.
- [7] 曹恩祥. 聚羧酸减水剂对水泥净浆体系流变性能的作用机理研究[D]. 北京:清华大学, 2011.

(责任编辑 王利君)