

# 流化床锅炉飞灰活性激发与建材利用的试验研究

赵 鸣 吴广芬

(烟台大学环境与材料工程学院,烟台 264005)

**摘 要** 流化床锅炉飞灰活性较差,常规的粉煤灰活性激发方法对该飞灰效果不佳。本研究采用了加入适当激发剂的方法激发其活性,结果表明,加入激发剂后水泥胶砂的早期抗折、抗压强度均有 100% 的增长,后期抗折强度提高约 100%、抗压强度提高 60% 以上,凝结时间和安定性均符合要求。水泥中飞灰掺量达 40% 时,其胶砂各龄期强度均达到甚至超过了 42.5R 水泥的强度;飞灰掺量 65% ~ 75% 时,胶砂强度显示仍可生产一些低强度要求的建材产品,如砌筑水泥、建筑砂浆等。采用 XRD、SEM 等微观测试手段对飞灰活性激发机理进行了探讨。

**关键词** 流化床飞灰 活性激发 资源化利用 微观测试

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)05-0109-05

## Study on the activation of activity of CFB boiler fly ash and utilization in building materials

Zhao Ming Wu Guangfen

(Environment and Material Engineering Institute, Yantai University, Yantai 264005)

**Abstract** As the activity of CFB fly ash is lower, the routine methods of activation of activity of fly ash are not appropriate for CFB fly ash. The methods of activation of activity of CFB fly ash were studied. The results show that if addition of activator is proper, early strength of cement tensile is increased by 100% and later strength of cement tensile is increased by 60%. The setting time and soundness of samples accord with request. As addition of ash is 40%, the strength of all age surpass the tensile strength of 42.5R cement. As addition of ash is 65% ~ 75%, the building materials of lower strength, for example masonry cement and building mortar, can be produced. The activation mechanism of activity of CFB fly ashes is analyzed by XRD and SEM.

**Key words** CFB fly ash; activation of activity; utilization in building materials; microstructure test

近年来循环流化床锅炉燃烧技术在火力发电厂得到迅速推广。流化床燃烧技术对煤种适应性强,燃烧效率高,脱硫率达 85% ~ 90%, $\text{NO}_x$  的排放量比常规煤粉锅炉可减少 50%,是一种先进的清洁燃烧技术<sup>[1]</sup>。但流化床燃煤锅炉产生的大量飞灰是一种亟待处理的工业固废。在当前大力发展循环经济的形势下,将废弃物作为再生资源加以利用,是我们义不容辞的责任。流化床飞灰由于其组成与建材原料相近,在某种意义上讲对生产建材是一种资源。由于该飞灰在炉内停留时间较短,燃烧不完全,故含碳量较高,煤灰分中的粘土矿物有的还未来得及分解,所以水硬活性和火山灰活性都较差,常规的粉煤灰活性激发方法对该飞灰效果不佳。探讨流化床锅炉飞灰的活性激发方法,对其建材利用具有重要意义。

## 1 原材料和试验方法

### 1.1 原材料

流化床飞灰:试验采用白杨河电力实业总公司热电厂流化床锅炉飞灰,其主要化学成分为: $\text{SiO}_2$  38.55%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.10%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  19.00%,  $\text{CaO}$  2.33%,  $\text{MgO}$  1.67%,  $\text{K}_2\text{O}$  1.00%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.58%, 烧失量 16.55%。

该飞灰物理性能:细度(0.08 mm 方孔筛筛余) 4.2%,抗压强度比 64%,需水量比 110%,颜色:该飞灰因  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高,且为低温煅烧,故为棕红色。

收稿日期:2006-03-07; 修订日期:2006-12-29

作者简介:赵鸣(1957~),女,硕士,副教授。主要从事固体废物处理与利用方面的教学与科研工作。

Email:zhming57@126.com

水泥:烟台三菱水泥有限公司生产的 42.5R 普通硅酸盐水泥,其主要性能如表 1 所示。

细集料:国产 ISO 标准砂。

减水剂:改良型木质素磺酸钙高效减水剂。

激发剂:市售化学试剂及工业试剂由试验室配制而得。

表 1 42.5R 普通硅酸盐水泥主要性能

Table 1 Main performances of 42.5R ordinary Portland cement sample

细度 (%)	凝结时间		安定性	抗折强度 (MPa)		抗压强度 (MPa)	
	初凝	终凝		3 d	28 d	3 d	28 d
6.5	1:45	3:40	合格	6.1	8.6	27.5	55.6

注:细度为 0.08 mm 方孔筛筛余量

## 1.2 试验方法

采用“流化床飞灰-水泥”体系作为基本载体进行试验。

表 2 激发剂种类与试样强度的关系

Table 2 Relation between kinds of activators and strength of samples

试样编号	试样配比 (飞灰:水泥)	激发剂-1 掺量 (%)	激发剂-2 掺量 (%)	水灰比	抗折强度 (MPa)			抗压强度 (MPa)		
					3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
1-1	65:35			0.5	1.79	2.75	3.97	5.8	11.1	17.1
1-2	65:35	3.25		0.5	3.56	5.39	6.05	10.8	16.6	24.4
1-3	65:35		3.25	0.5	1.69	3.05	4.78	7.5	12.7	29.7
1-4	65:35	3.25	3.25	0.5	3.95	6.02	7.15	11.3	19.4	33.1
2-1	75:25			0.5	1.42	1.87	3.23	5.1	9.8	13.8
2-2	75:25	3.75		0.5	2.95	4.52	5.16	9.6	16.4	21.0
2-3	75:25		3.75	0.5	1.59	2.65	4.05	6.1	11.3	22.3

表 2 结果表明,试验所选用的激发剂能够有效地激发飞灰的活性,在相同的飞灰掺量下,加入激发剂-1 的试样,3 d 强度增加了 1 倍,28 d 强度增加了 60% 以上,尤其是抗折强度更为明显。而加入激发剂-2 的试样,早期强度不高,但 28 d 抗压强度增进较大,强度绝对值也较高。2 种激发剂复掺,既提高了早期强度,又增加了后期强度,各龄期的强度值较单掺均有 10% ~ 15% 的增长。

## 2.2 激发剂最佳掺量的确定

本组试样激发剂为 2 种复掺,为了取得优化效果,试验采用正交设计方法设计各试样的配合比(3

胶砂强度:按 GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行,因为飞灰的需水量大且掺量大,为了使胶砂成型时的流动度满足规定,试验表明水灰比需 0.64(质量比),考虑到水灰比太高会影响其结果的可比性,加入减水剂将水灰比降至 0.5。试样成型后 24 ~ 48 h 拆模,放入 20℃ 水中养护,按不同龄期测其强度。

XRD 和 SEM 测试:选择合适的配比制成净浆,标准养护至规定龄期,终止水化,进行 XRD 和 SEM 测试。

## 2 强度试验结果

### 2.1 不同激发剂的活性激发效果

选用不同的激发剂<sup>[2,3]</sup>进行单掺和复掺试验,激发剂为外掺,其掺量为飞灰量的 5%。胶砂试样的配合比及强度试验结果如表 2 所示。

因素、3 水平):飞灰掺量分别为 50%、40% 和 30%,激发剂-1 的掺量分别为飞灰的 4%、5% 和 6%,激发剂-2 的掺量分别为飞灰的 6%、8% 和 10%。胶砂试样配合比及强度试验结果见表 3 中 Z-1 ~ Z-9 数据。

表 3 中的数据可见,在飞灰掺量达到 30% ~ 50% 的情况下,Z-1 ~ Z-9 9 个试样 28 d 抗折强度全部超过了所用水泥(42.5R 普通水泥)的强度,而抗压强度早期也高于水泥,说明激发剂的活性激发效果是明显的。其中的 Z-6、Z-7、Z-8 和 Z-9 试样,3 d、28 d 的抗折和抗压强度均超过了所用水泥的强度,这几个试样飞灰的掺量分别为 40% 和 30%。

表 3 激发剂掺量与试样强度的关系

Table 3 Relation between addition of activators and strength of samples

试样编号	试样配比 (飞灰:水泥)	激发剂-1 掺量 (%)	激发剂-2 掺量 (%)	水灰比	抗折强度(MPa)			抗压强度(MPa)		
					3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
Z-1	50:45	2	3	0.45	5.35	7.97	9.05	24.34	36.39	50.54
Z-2	50:43.5	2.5	4	0.45	5.05	7.58	8.85	21.74	33.73	50.92
Z-3	50:42	3	5	0.45	4.68	8.29	9.37	20.25	33.94	49.51
Z-4	40:55.6	2	2.4	0.45	6.95	8.38	9.63	29.17	37.77	52.49
Z-5	40:54.4	2.4	3.2	0.45	6.63	8.10	9.66	26.83	41.03	49.25
Z-6	40:54.4	1.6	4	0.45	7.00	8.36	9.81	29.28	42.04	57.22
Z-7	30:66.4	1.8	1.8	0.45	7.50	9.31	10.18	32.68	41.29	55.73
Z-8	30:66.4	1.2	2.4	0.45	7.15	8.95	10.02	35.06	45.31	60.59
Z-9	30:65.5	1.5	3	0.45	7.47	8.32	10.20	33.16	43.44	58.84
B-1	30:65.8	1.2(为飞灰 4%)	3(为飞灰 10%)	0.45	7.15	8.95	10.20	35.06	45.31	60.59
B-2	30:66.1	0.9(为飞灰 3%)	3	0.45	7.45	9.12	9.93	36.79	48.42	65.56
B-3	30:66.4	0.6(为飞灰 2%)	3	0.45	6.28	8.65	9.48	31.65	44.29	61.13
B-4	40:54.4	1.6(为飞灰 4%)	4(为飞灰 10%)	0.45	7.00	8.36	9.81	29.28	42.04	57.22
B-5	40:54.8	1.2(为飞灰 3%)	4	0.45	7.39	8.63	10.75	34.63	44.47	65.98
B-6	40:55.2	0.8(为飞灰 2%)	4	0.45	6.37	8.10	10.47	28.14	42.55	57.13

分析各因素的影响得到如下结果:飞灰掺量对试样强度的影响最为明显,掺量越少,试样强度越高;其次是激发剂-1 的影响,激发剂-1 的掺量适当低一些试样的强度较高;而激发剂-2 在掺量范围内对强度的影响最小,但掺量高一些试样的强度较高。根据上述分析,补充优化条件试验,考虑到试验的实用性,飞灰掺量不再降低,而激发剂-2 的掺量除了对强度稍有影响外,还会影响到水泥的安定性,所以也不宜再提高,但激发剂-1 的量还可以再降低。补充试验结果见表 3 中 B-1 ~ B-6 的数据。可见,激发剂-1 用量为飞灰的 3% 时效果最好,2% 时早期强度降低较大。

综合试验结果确定:激发剂-1 的掺量为飞灰量的 3% ~ 4%、激发剂-2 为飞灰量的 8% ~ 10% 为宜。

### 3 凝结时间及安定性测试

加入飞灰和激发剂的水泥的凝结时间和安定性,按 GB/T1346 的规定进行测试,结果如表 4 所示。

表 4 凝结时间及安定性测试结果

Table 4 Testing results of setting time and soundness of samples

试样编号	凝结时间(min)		安定性
	初凝	终凝	
1-1	635	867	合格
1-2	95	357	合格
1-4	214	518	合格
B-1	113	315	合格
B-2	125	350	合格
B-4	132	375	合格
B-5	157	412	合格

测试结果可知,由于飞灰掺量较大,水泥的凝结时间均较长,且随着掺量的增加而延长,但激发剂-1 能够促进水泥凝结,对缩短凝结时间有一定的作用。安定性检测均合格。

### 4 微观测试分析

为了便于比较,选择了未掺激发剂的 1-1 试样、单掺激发剂-1 的 1-2 试样和复掺激发剂的 1-4 试样,进行 XRD 和 SEM 测试分析,从而讨论活性激发机理。

#### 4.1 X 射线衍射(XRD)分析

X 射线衍射图谱见图 1 ~ 图 3。在激发剂作用下飞灰-水泥净浆体系的水化产物主要有:水化硅酸钙(C)、水化铝酸钙(L)、莫来石(M)、钙矾石(A),还出现了较强的 SiO<sub>2</sub>(O)衍射峰,另外在多处出现弥散峰,表明有无定形产物生成。

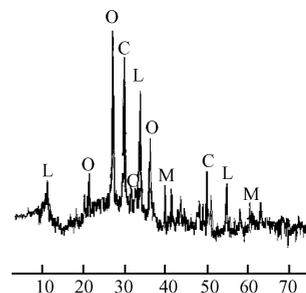


图 1 1-1 试样水化 28 d XRD 图

Fig.1 XRD chart of 1-1 sample for 28 days

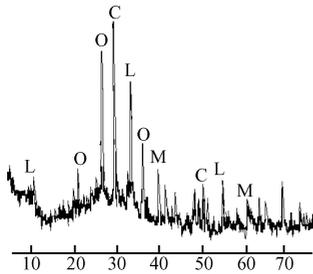


图2 1-2 试样水化 28 d XRD 图  
Fig.2 XRD chart of 1-2 sample for 28 days

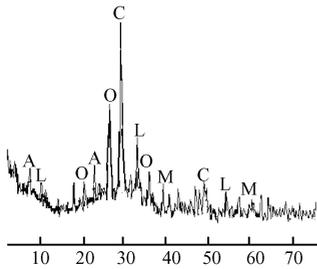


图3 1-4 试样水化 28 d XRD 图  
Fig.3 XRD chart of 1-4 sample for 28 days

比较图 1 与图 2,在水化晶体产物的种类上,掺与不掺激发剂-1 并没有明显的区别,但从峰值强度的比较可以看出,加入激发剂-1 的试样,C - S - H 凝胶的数量明显增多,特征峰 0.302 纳米强度为 114 cps(而未加入激发剂-1 该峰值强度为 64 cps);同样水化铝酸钙也多于未掺激发剂-1 的试样,特征峰 0.269 纳米强度分别为 63 cps 和 41 cps。这说明激发剂-1 使得系统的碱度增加,有效地打断了聚合度较高的 Si - O、Al - O 键,活性 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的火山灰活性得到了更为充分的发挥<sup>[4,5]</sup>,从而促进了水化硅酸钙和水化铝酸钙的生成,因此胶砂强度也得到提高。从理论上分析,采用激发剂-1 后,水化产物体系中应存在类沸石类矿物<sup>[4,5]</sup>,但在图 2 中没有发现沸石类晶体明显的特征峰,然而有多处弥散峰与图 1 不同,说明 1-2 试样的水化产物中有较多的无定形体,结合材料的化学成分与文献<sup>[6,7]</sup>的分析,应是类似沸石成分的无定形的碱-硅铝凝胶 [Na<sub>6</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O]。这些无定形体填充在已形成的 C - S - H 结构骨架中,彼此交叉搭接,使较疏松、脆弱的网络逐渐密实与强化。从图 3 可见,2 种激发剂复掺的试样,有较为明显的钙矾石(A)衍射峰,同时水化铝酸钙(L)的量较其他试样减少很多,表现在特征峰强度为 35 cps,而其他试样分别为 63 cps 和 41 cps,这说明一部分水化铝酸钙生成了钙

矾石,减少了可能引起后期强度降低的组分,所以有效提高了胶砂的后期强度。

4.2 扫描电镜(SEM)分析

扫描电镜照片见图 4 ~ 图 6。图 4 和图 5 为未掺激发剂的 1-1 试样水化 28 d 的 SEM 图,可见颗粒与颗粒之间由一些细小的晶体搭接,能够较为清晰地看到未水化的颗粒,表明飞灰很少参与水化反应,试样整体结构较为松散。由图 6 ~ 图 9 可以看出,在激发剂的作用下,系统的水化反应进行速度快,水化程度较深,棉絮状的水化产物已连成一体,试样整体结构均匀致密,基本看不到轮廓清晰的飞灰颗粒,水化完全程度明显高于未掺激发剂的试样,这与其较高的强度相一致。复掺激发剂的 1-4 试样,能够看到较为明显的钙矾石针状晶体。SEM 检测结果与 XRD 的分析结果是吻合的。

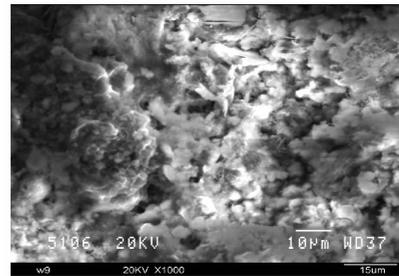


图4 1-1 试样水化 28 d SEM 照片(×1000)  
Fig.4 SEM picture of 1-1 sample for 28 days(×1000)

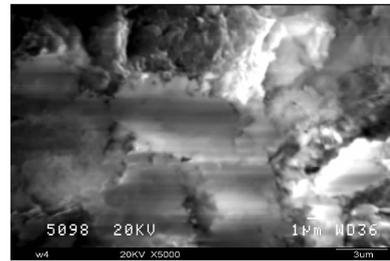


图5 1-1 试样水化 28 d SEM 照片(×5000)  
Fig.5 SEM picture of 1-1 sample for 28 days(×5000)

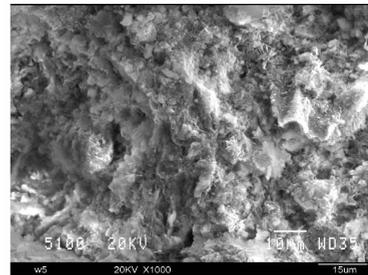


图6 1-2 试样水化 28 d SEM 照片(×1000)  
Fig.6 SEM picture of 1-2 sample for 28 days(×1000)

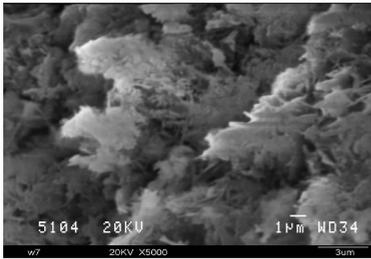


图7 1-2 试样水化 28 d SEM 照片(×5000)

Fig.7 SEM picture of 1-2 sample for 28 days(×5000)

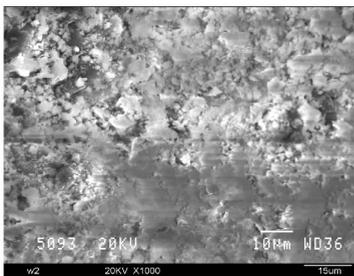


图8 1-4 试样水化 28 d SEM 照片(×1000)

Fig.8 SEM picture of 1-4 sample for 28 days(×1000)

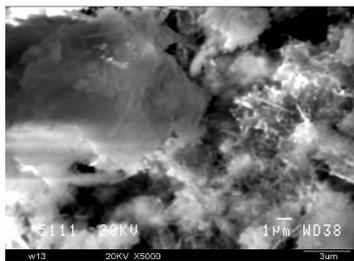


图9 1-4 试样水化 28 d SEM 照片(×5000)

Fig.9 SEM picture of 1-4 sample for 28 days(×5000)

## 5 结 论

(1) 流化床锅炉飞灰活性较差, 但用适当的活性激发方法, 能够使其性能达到建材资源化利用的目的。在本试验所用的复合激发剂的作用下, 胶砂的强度明显提高, 早期抗折、抗压强度均有 100% 的增长, 后期抗折强度提高约 100%、抗压强度提高 60% 以上, 凝结时间及安定性符合要求。水泥中飞灰掺量达 40% 时, 其各龄期强度均达到甚至超过了所用 42.5 水泥的强度; 飞灰掺量 65% ~ 75% 时, 胶砂强度显示仍可生产一些低强度要求的建材产品, 如砌筑水泥、建筑砂浆等。

(2) XRD 和 SEM 分析结果说明, 激发剂的主要作用一是有效地促进了体系的水化, 表现在水化硅酸钙和水化铝酸钙比不加激发剂的试样明显增多; 二是生成了部分微观结构接近于沸石结构的无定形体; 三是复掺激发剂的试样, 还有一定量的钙矾石。这些水化产物的增多对体系的强度提高贡献很大, 因此能有效地提高飞灰-水泥胶砂的早期强度和后期强度。

## 参 考 文 献

- [1] 成玉琪. 中国洁净煤技术“九五”发展的思路与框架. 中国煤炭, **1996**, (2): 5 ~ 13
- [2] Davidovits J. Early high-strength mineral polymer. USP, April 9, **1985**, No. 4, 509, 985
- [3] Della M. Roy. New strong cement materials: Chemically bonded ceramics. Science, **1987**, (235): 651 ~ 658
- [4] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(1). 硅酸盐学报, **1996**, (2): 209 ~ 215
- [5] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(2). 硅酸盐学报, **1996**, (4): 459 ~ 464
- [6] 张长森, 房利梅. 碱激发烧煤矸石胶凝材料的硬化机理研究. 材料科学与工艺, **2004**, 12(6): 597 ~ 601
- [7] 曹德光, 陈益兰, 欧绍权. 烧粘土的碱胶凝性研究. 中国非金属矿工业导刊, **2000**, (2): 21 ~ 22