

文章编号:0253-9993(2008)10-1168-05

内蒙古准格尔燃煤电厂高铝粉煤灰的矿物组成与特征

赵 蕾^{1,2}, 代世峰^{1,2}, 张 勇^{1,2}, 王西勃^{1,2}, 李 丹^{1,2},
逯雁峰^{1,2}, 朱兴伟^{1,2}, 孙莹莹^{1,2}, 马玉文^{1,3}

(1. 中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系, 北京 100083; 3. 中国矿业大学(北京)矿物加工系, 北京 100083)

摘 要: 运用 X 射线衍射分析 (XRD) 和带能谱仪的扫描电镜 (SEM-EDX) 等方法研究了内蒙古准格尔燃煤电厂高铝粉煤灰的矿物学特征。结果表明, 飞灰和底灰均由玻璃体、矿物和未燃炭组成。燃煤产物中的矿物有莫来石、刚玉、石英, 以及少量方解石和钾长石。莫来石在飞灰中的含量高达 37.4%。刚玉可能是高铝粉煤灰中典型的次生矿物。随着飞灰粒径的减小, 刚玉含量上升, 玻璃体和莫来石含量总体上分别呈减少和略微上升的趋势。莫来石含量在粒径 300~360 目的飞灰中达到最高值, 可能是由于颗粒较小的飞灰虽然在炉膛内停留时间较短, 但局部受热温度更高, 更有利于莫来石的结晶。

关键词: 准格尔电厂; 高铝粉煤灰; 矿物; 莫来石; 刚玉

中图分类号: TQ536.4 **文献标识码:** A

Mineral abundances of high-alumina fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China

ZHAO Lei^{1,2}, DAI Shi-feng^{1,2}, ZHANG Yong^{1,2}, WANG Xi-bo^{1,2}, LI Dan^{1,2},
LU Yan-feng^{1,2}, ZHU Xing-wei^{1,2}, SUN Ying-ying^{1,2}, MA Yu-wen^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Resources and Earth Science, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Department of Mineral Processing Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The mineralogy of the high-alumina fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia was studied using X-ray diffraction analysis (XRD) and a scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). The fly and bottom ashes are both composed of amorphous glass, minerals and unburnt coal particles. Minerals in the residues including mullite, corundum, quartz, and a trace amount of calcite and K-feldspar. The mullite content reaches 37.4% in the fly ash. Corundum may be the typical secondary minerals in the high-alumina fly ash. The corundum content increases along with the particle size of fly ashes decreasing. Moreover, in general, the content of amorphous glass and mullite decreases and slightly increases, respectively. The 300~360 mesh fraction is highest in mullite content. The fly ash with smaller particle size stayed in the boiler with a relatively short time interval and probably influenced by partial high-temperature which favored the mullite formation.

Key words: the Jungar Power Plant; high-alumina fly ash; corundum; mullite; minerals

收稿日期: 2007-11-18 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家重点基础研究(973)基金资助项目(2003CB214607, 2006CB202201); 国家自然科学基金资助项目(40672102)

作者简介: 赵蕾(1982—), 女, 江苏盱眙人, 博士研究生。Tel: 010-62341868, E-mail: zhaoleicumtb@vip.163.com

煤炭在开采、运输、存储和利用过程中可能会对周围的环境产生影响, 其中煤燃烧对环境的影响最大. 燃煤过程中释放的有害微量元素, 在一些国家和地区已严重影响动植物生长和人体健康. 燃煤产物中的矿物是元素的主要载体, Vassilev 等 (2007) 认为元素的存在形式往往比元素的化学组成在粉煤灰利用中起到更加重要的作用^[1]. 根据成因, 飞灰矿物可分为原生、次生和新生的 3 种^[2]. 另一方面, 矿物质在锅炉内的转化过程和行为能影响到锅炉的结渣程度, 对锅炉运行的安全性和经济性有重要影响.

内蒙古准格尔黑岱沟煤中超常富集铝和镓^[3-5], 并且燃煤电厂粉煤灰中高度富集铝和镓^[6-7]. 因此对该电厂燃煤产物的矿物组成研究, 不仅对燃煤产物的环境影响研究具有重要的理论价值, 而且对铝和镓的回收利用研究具有重要的现实意义.

1 研究区概况

准格尔黑岱沟矿 6 号煤层为一巨厚煤层, 平均厚度为 30 m. 准格尔电厂炉前煤主要来自准格尔黑岱沟矿 6 号煤层的下分层. 该矿区 6 号煤层的煤岩学和地球化学已经有了详细的研究^[8-9]. 准格尔电厂装机容量为 2×100 MW, 锅炉年发电量为 12 亿 kW·h 左右. 飞灰采用水膜除尘器收集, 包括飞灰和底灰在内的灰渣年排放量为 38 万 t, 其中飞灰占 90% 左右. 收集的灰渣通过管道输送到距电厂东南方向约 3 km 的小纳林沟灰场堆放储存.

2 样品采集和实验方法

同时采集了省煤器飞灰、除尘器飞灰、底灰以及连续 5 d 的炉前煤样品, 其中除尘器飞灰为水膜除尘器出口的固液混合物经过自然沉淀后得到的固体样品. 利用 120, 160, 300, 360 和 500 目的分级筛将省煤器飞灰分离为 6 个粒径级别的飞灰.

粒度分级选取省煤器飞灰而不是除尘器飞灰, 是考虑到飞灰具有火山灰活性, 经过水膜除尘器的作用, 会表现出胶凝性质; 即使经过干燥后, 可能还有较多的颗粒相互黏连; 此外, 除尘器飞灰经过水膜除尘器后, 与水发生反应, 一些成分可能会发生变化, 例如石灰可转变为方解石, 硬石膏可转变为石膏等, 会影响实验结果的准确性.

烧失量测试条件为 750 °C 下灼烧 4 h. 在装有石墨单色器的铜靶的 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行矿物组成分析, 用 40 kV 和 40 mA 功率全谱扫描记录 X 射线衍射谱, 扫描范围 2θ 从 20 ~ 70°. 利用 VEGA II. LMU 型带能谱仪的扫描电镜 (SEM-EDX) 对燃煤产物进行了形貌观察和成分测定, SEM-EDX 的加速电压为 20 kV, 标样为 Co 标, 电流为 10^{-10} A.

3 结果与讨论

3.1 准格尔矿区和电厂炉前煤的矿物组成

表 1 为准格尔电厂连续 5 d 所采炉前煤和黑岱沟矿区煤的工业分析结果. 矿区和电厂炉前煤均为低硫煤 (<1.0%), 炉前煤的灰分与矿区的原煤相比显著增高, 主要是因为只有矿区煤质相对较差的 6 号煤层下分层的煤进入选煤厂洗选, 并且电厂用煤为选煤厂洗选所得的中煤, 而不是精煤.

根据 Dai 等^[4]的研究结果, 准格尔矿区主采煤层中的矿物主要有高岭石、勃姆石、石英和方解石, 其中勃姆石占矿物总量的 33.7%, 高含量的勃姆石是其区别于其它矿区煤的显著特点^[8]. 显微镜下观察发现准格尔电厂炉前煤中的矿物组成非常单一, 主要的矿物是高岭石和勃姆石. 尽管电厂用煤

表 1 准格尔电厂炉前煤的工业分析
Table 1 Proximate analysis of feed coal from the Jungar Power Plant

工业分析	样品编号					炉前煤均值	黑岱沟矿区 ^[8]
	C20	C21	C22	C23	C24		
M_{ad}	3.62	3.51	3.35	3.13	2.91	3.30	5.19
A_d	36.89	34.11	33.21	30.48	30.24	32.99	17.72
$w(S_{t,d})$	0.33	0.41	0.42	0.43	0.39	0.40	0.73

主要来自矿区的 6 号煤层下分层, 而富集勃姆石的 6 号煤层中分层的煤没有进入电厂, 但勃姆石在炉前煤的矿物组成中仍然占矿物总量的 21.1%, 高岭石、石膏、方解石和石英分别占 71.1%, 3.0%, 2.5% 和 1.9%^[6].

3.2 燃煤产物中的玻璃体和矿物

利用扫描电镜对准格尔电厂的飞灰进行整体和单个颗粒进行形貌观察(图 1). 粉煤灰由大小、形状不一的颗粒组成, 部分颗粒接近球状, 颗粒之间有不同程度的黏连, 部分大颗粒表面有破碎的痕迹, 有的粒径较大的微珠表面黏附着细小颗粒的微珠.

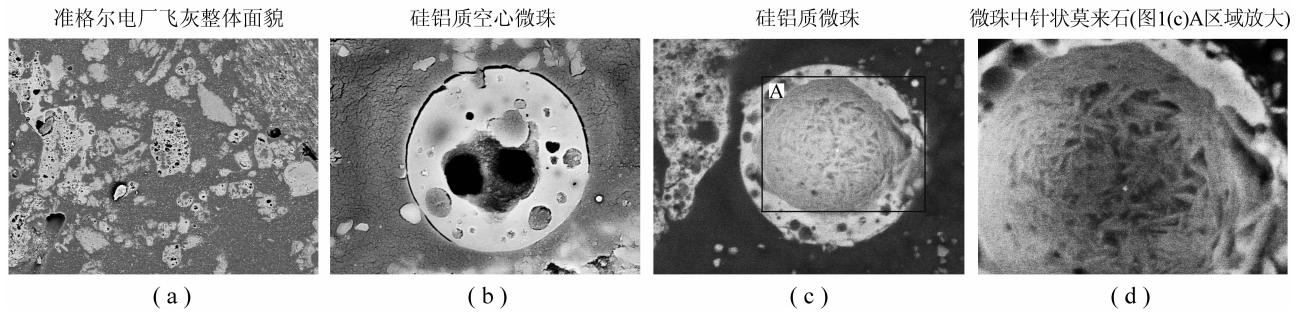


图 1 准格尔电厂的飞灰(扫描电镜背散射电子像)

Fig. 1 Images of fly ash from the Jungar Power Plant (SEM, back-scattering electrons image)

能被粉末 X 射线衍射检测出来的矿物种类较为单一, 有莫来石、刚玉、石英、方解石和钾长石(表 2), 这主要是由炉前煤比较单一的矿物组成决定的. 不同燃煤产物中能测定的物相种类基本相同, 只有含量上的差别.

3.2.1 莫来石

燃煤产物中的莫来石是次生矿物, 主要由高岭石、伊利石等黏土矿物分解转化而来. 煤中高岭石在燃烧过程中主要转化为莫来石^[10].

准格尔炉前煤的矿物中高达 71.1% 的高岭石^[6]决定了飞灰中高含量的莫来石(37.4% ~ 34.9%) 明显高于首钢电厂飞灰中莫来石的含量(3.95% ~ 15.52%)^[11].

准格尔电厂莫来石在底灰、省煤器飞灰、除尘器飞灰中含量有明显增加的趋势, 这表明莫来石含量与灰粒停留在高温区的时间呈正相关关系. 莫来石是由煤中矿物燃烧过程中转变为玻璃体冷却后析出的, 而不是原有矿物直接发生相变生成的. 粉煤灰中的莫来石保持了球状的外形, 说明它们在燃烧过程中经历了黏性的液相过程^[12]. 图 1(c), (d) 为准格尔电厂硅铝质飞灰中的针状莫来石. 不同方向的莫来石提供了飞灰表面的张力^[13].

3.2.2 刚玉

准格尔炉前煤中未检测出刚玉, 刚玉主要是燃煤产物中的次生矿物. 刚玉的熔融温度高达 2 050 °C, 是黏土矿物熔融后经重新结晶而成的. 刚玉在 3 种燃烧产物中的含量和莫来石有相似的变化趋势, 只是在省煤器飞灰和除尘器飞灰中差别不大. 这也说明了刚玉是由玻璃体充分结晶形成的. 在已报道的文献中, 刚玉在燃煤产物飞灰和底灰中几乎都不能检测出或者含量极低. 因此, 刚玉很可能是高铝粉煤灰中典型的矿物成分.

3.2.3 其它矿物

其余的矿物如石英、方解石和钾长石含量非常少, 它们在底灰和飞灰中的含量不具有明显的变化规律. 一般认为方解石和钾长石是原煤中的未发生变化的矿物, 即原生矿物. 一些学者认为石英在燃烧过程

表 2 准格尔电厂燃煤产物的物相组成

Table 2 Phase composition of coal combustion products from the Jungar Power Plant

样 品	矿 物					玻璃体	烧失量
	莫来石	刚 玉	石 英	方解石	钾长石		
除尘器飞灰	37.4	3.9	2.0	0.2	0.2	52.6	3.7
省煤器飞灰	34.9	4.0	1.6	0.3	0.2	54.8	4.1
底 灰	27.2	3.2	2.0	0.5	0.3	54.4	12.4

中并不熔融,但也有一些学者认为石英在燃烧过程中可以发生部分熔融^[10, 14]. 煤粉炉的高温区温度一般在 1 500 ~ 1 600 °C, 并且由于焦炭在燃烧过程是放热反应, 局部的实际温度可能高于炉膛的温度. 石英的熔融温度在 1 400 °C, 因此存在部分熔融的可能性. 准格尔电厂除尘器飞灰中石英含量比省煤器飞灰中有所升高(表 2), 推测石英可能是先熔融转化为了玻璃相, 部分又重新结晶.

3.2.4 玻璃体

玻璃体的含量在省煤器飞灰和底灰中的含量差别不大, 除尘器飞灰中玻璃体含量低于在省煤器飞灰和底灰中的含量. Mardon 和 Hower 研究燃用美国肯塔基东部亚烟煤的电厂飞灰时发现, 在飞灰从省煤器、机械除尘器到电除尘器的过程中, 其玻璃体含量是增加的^[15]. 而准格尔电厂省煤器飞灰中玻璃体含量较除尘器飞灰有轻微的降低, 这可能是由准格尔电厂飞灰中有较高含量的莫来石决定的.

3.3 不同粒度级别飞灰的矿物组成

不同粒度级别飞灰的产率见表 3. 由表 3 可以看出, 大部分飞灰粒径小于 160 目, 这部分飞灰的体积占全部飞灰体积的 81.2%.

不同粒径飞灰的 X 射线衍射定量分析见表 4. 由表 4 看出: 随着飞灰粒径减小, 刚玉含量增多, 玻璃体含量则总体呈减少的趋势, 进一步验证了刚玉是玻璃相结晶形成的. 莫来石的含量则随飞灰粒径减小总体上呈略微上升的趋势. 而一些已有的研究成果^[15-16]认为, 小颗粒的粉煤灰比大颗粒的粉煤灰含有更多的玻璃相. 陈江峰进行粉煤灰合成莫来石实验时发现, 提高温度和延长受热时间都利于莫来石的形成, 但高温下缩短恒温时间相对低温下延长恒温时间更有利于莫来石的形成^[6]. 颗粒较小的飞灰虽然可能在炉膛内停留时间较短, 但局部受热温度更高, 更有利于莫来石的结晶, 因此莫来石含量越高, 同时玻璃体含量则越少. 而莫来石含量在粒径 300 ~ 360 目的飞灰中达到最高值后又开始随着粒径减小而降低, 这可能是由于小于 360 目的飞灰在炉膛中停留的时间极短造成的.

表 3 准格尔电厂飞灰颗粒粒径分布

粒径(目)	>120	120 ~ 160	160 ~ 300	300 ~ 360	360 ~ 500	<500
比例	8.7	10.1	40.5	9.0	16.0	15.7

表 4 准格尔电厂 6 个粒径级别的飞灰样品的物相组成

粒径(目)	矿 物						玻璃体	烧失量
	莫来石	刚玉	石英	钾长石	方解石	黏土矿物		
>120	32.3	3.5	1.4	0.1	0	0	51.5	11.2
120 ~ 160	35.4	4.5	1.1	0	0	0	53.4	5.6
160 ~ 300	35.3	4.8	1.5	0.1	0.2	2	49.4	6.7
300 ~ 360	37.5	6.4	0	0.1	0	0	49.7	6.3
360 ~ 500	35.9	7.9	1.5	0.3	0.3	2.6	45.9	5.7
<500	35.6	10.9	0.9	0.1	0	1.3	45.0	6.2

石英在各粒径级别飞灰中的含量都很低, 并且含量与飞灰的粒径没有明显的关系. 黏土矿物主要存在于粒径相对较小的飞灰中.

4 结 论

燃煤产物的矿物组成主要由炉前煤的矿物组成决定, 准格尔电厂炉前煤中高含量的高岭石和勃姆石决定了燃煤产物中高含量的莫来石. 准格尔电厂燃煤产物中的莫来石和刚玉属于次生矿物, 大部分钾长石、方解石和黏土矿物属于原生矿物, 部分原生的石英可能发生了熔融作用. 随着飞灰粒径的减小, 刚玉含量增多, 玻璃体和莫来石的含量总体上分别呈减少和略微上升的趋势.

参考文献:

- [1] Vassilev S V, Vassileva C G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour [J]. *Fuel*, 2007, 86 (10-11): 1 490-1 512.
- [2] Vassilev S V, Vassileva C G. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations [J]. *Fuel Processing Technology*, 1996, 47 (3): 261-280.
- [3] 代世峰, 任德贻, 李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现 [J]. *科学通报*, 2006, 51 (2): 177-185.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Jungar, Inner Mongolia, North China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51 (2): 177-185.
- [4] 代世峰, 任德贻, 李生盛, 等. 鄂尔多斯盆地东北缘准格尔煤田煤中超常富集勃姆石的发现 [J]. *地质学报*, 2006, 80 (2): 294-300.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng, et al. A discovery of extremely-enriched boehmite from coal in the Jungar Coalfield, the northeastern Ordos Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80 (2): 294-300.
- [5] 代世峰, 任德贻, 李生盛, 等. 内蒙古准格尔黑岱沟主采煤层的煤相接替特征 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37 (SI): 119-126.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng, et al. Coal facies evolution of the main minable coal-bed in the Heidaigou Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, northern China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 37 (SI): 119-126.
- [6] 陈江峰. 准格尔电厂高铝粉煤灰特征及其合成莫来石的试验研究 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2005.
Chen Jiangfeng. Characteristics of high-alumina fly ash and its use in synthesis of mullite; a case from the Jungar Power Plant in Inner Mongolia, North China [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2005.
- [7] 张占军, 孙俊民, 赫英, 等. 高铝粉煤灰中部分微量元素的分布规律研究 [J]. *地球化学*, 2006, 35 (6): 660-666.
Zhang Zhanjun, Sun Junmin, He Ying, et al. Distribution of some major and trace elements in high aluminum fly ash [J]. *Geochemica*, 2006, 35 (6): 660-666.
- [8] Dai S F, Ren d Y, Chou C L, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 coal (pennsylvanian) in the Jungar Coalfield, Ordos Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66: 253-270.
- [9] 李生盛. 鄂尔多斯盆地东缘晚古生代煤中微量元素地球化学研究 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2005.
Li Shengsheng. Trace elemental geochemistry of the Late Paleozoic coals from the eastern Ordos Basin [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2005.
- [10] Spears D A. Role of clay minerals in UK coal combustion [J]. *Applied Clay Science*, 2000, 16: 87-95.
- [11] 邵龙义, 陈江峰, 吕劲, 等. 燃煤电厂粉煤灰的矿物学研究 [J]. *煤炭学报*, 2004, 29 (4): 449-452.
Shao Longyi, Chen Jiangfeng, Lü Jin, et al. Mineralogy study of coal ashes in the coal-fired power plant [J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29 (4): 449-452.
- [12] Henry J, Towler M R, Stanton K T, et al. Characterisation of the glass fraction of a selection of European coal fly ashes [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004, 79 (5): 540-546.
- [13] Sokol E V, Maksimova N V, Volkova N I, et al. Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals (South Urals, Russia) [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 67: 35-52.
- [14] Demir I, Hughes R E, Demaris P J. Formation and use of coal combustion residues from three types of power plants burning Illinois coals [J]. *Fuel*, 2001, 80: 1 659-1 673.
- [15] Mardon S M, Hower J C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 59: 153-169.
- [16] Matsunaga T, Kim J K, Hardcastle S, et al. Crystallinity and selected properties of fly ash particles [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 325 (1-2): 333-343.