

脱碳粉煤灰在新型建筑材料中的应用*

Application of De-carbon Fly Ash to New Types of Construction Materials

张 覃

(贵州工业大学资源与环境学院, 贵州 贵阳 550003)

Zhang Qin

(College of Resources and Environment, GUT, Guiyang 550003, Guizhou, China)

摘 要 在阐述粉煤灰的脱碳方法和脱碳尾灰性质的基础上, 评述了脱碳尾灰在配制高性能的粉煤灰收缩补偿绿色混凝土、生产墙体材料和轻质、高强、耐磨、保温材料、防水隔热粉、混凝土彩瓦等新型建筑材料中的应用途径。

关键词 粉煤灰 脱碳 新型建筑材料 利用途径

我国能源结构以燃煤为主, 粉煤灰渣年排放量约 1.5 亿吨, 现积存粉煤灰总量达 30 亿吨以上, 粉煤灰的堆放能造成环境污染, 而粉煤灰更是一种具有潜在技术经济性的资源。粉煤灰资源化过程所遇到的主要问题是含碳超过标准而影响其制品的强度, 造成大量灰渣堆存和资源浪费, 它制约着粉煤灰在许多领域的应用。目前我国 50% 的燃煤电厂排放的粉煤灰含碳量超过 8%, 25% 电厂粉煤灰的含碳量超过 15%, 即超过了国家标准对三级灰的含碳量要求, 个别电厂粉煤灰的含碳量高达 30%, 这是巨大的能源浪费。从建材资源化角度考虑, 粉煤灰的含碳量越低, 资源化程度越高, 价值也越大。将粉煤灰的含碳量降低至某一限度以下, 脱碳尾灰可替代或节约建材资源, 土地资源也得到了充分利用, 因此, 经济合理的脱碳技术就成为粉煤灰能否综合利用的关键 (张覃等, 2001)。

1 粉煤灰的脱碳方法

通常粉煤灰的脱碳有电选和浮选两种方法, 它们有各自的适用范围和优缺点^[2]。干法电选是基于组成物料中各单个物种的电性差异而进行的分选方法, 在粉煤灰物料中, 碳是导电性良好的导体, 而其他矿物为导电性不好的非导体, 这种电性差异给粉煤灰的电选提供了前提条件。电选在粉煤灰中的应用得到广泛的研究, 也取得了一批令人满意的试验结果: 使含碳量较低的粉煤灰能够分选出合格的国家标准一级灰。电选法适宜处理的粒度范围是中粗粒 (粒径 $>45\ \mu\text{m}$), 其优点是无需干燥、成本低, 但由于现在分选粉煤灰的电选机就是分选金属矿的电选机, 使得电选在粉煤灰中的应用受到限制, 对处理含碳量高 (尤其是 $-45\ \mu\text{m}$ 粒级的含碳量高) 的粉煤灰, 尾灰含碳量较高, 不能取得预期效果, 故只适于处理含碳较低的干灰。浮选是基于组成物料中各物种的表面性质的差异而进行的分选方法, 在矿物加工领域得到普遍的应用。粉煤灰中碳的天然疏水性差, 却有着良好的诱导疏水性, 只需加入煤油、柴油等中性油作捕收剂, 松醇油等为起泡剂, 就能将碳浮出, 浮选适宜处理中细粒 ($<100\ \mu\text{m}$), 其优点是尾灰碳含量低, 适于处理各种粉煤灰, 但是需干燥, 流程较复杂。

粉煤灰中, 粒度越粗, 碳含量越高。对电选而言, 分级入选无疑是必需的。由于粗粒碳质量大, 与气泡碰撞后, 容易脱附, 浮选速率低, 预先筛除这部分粗粒, 对浮选是十分有利的。而这部分粗粒级物料, 通过适当的分选方法可提纯至含碳量达 95% 以上的产品, 可制成高质量的活性炭或电极糊等, 提高了产品的附加值。

随着技术进步, 电厂排出粉煤灰的碳含量逐年降低; 干法电积除尘已占主导地位, 可收集的干灰量已占总灰量的 50% 以上。由于电选具有运行成本低、分选后的产品无需过滤干燥、产品活性好等优点, 要开展粉煤灰用电选机的研制及分选工艺开发。可以预计, 在不久的将来, 电选等干式分选法在粉煤灰的脱碳中会得到广泛的应用。与此同时, 粉煤灰中含有多种

*本文得到粉煤灰浮选实验室试验研究项目的资助。资助单位: 贵州铝厂。

作者简介 张 覃, 女, 1967 年生, 博士, 副教授 (硕士生导师), 从事矿物材料加工与利用的教学和科研工作。

可利用的元素，这些元素的回收都要用湿法冶金技术；而浮选-冶金技术组合，可为这种利用提供最佳工艺。几十年来，我国堆放的粉煤灰，也只能用浮选法来处理，预计浮选法在粉煤灰的分选中还将发挥应有的作用。

2 脱碳尾灰的性质

在粉煤的燃烧过程中，由于燃烧温度、燃煤种类、冷却和收尘方式等不同，使得粉煤灰在物质组成、微观结构和显微成分等方面有所不同，然而它们都含有可利用的多功能珍贵材料—微珠、未燃尽的固定碳、磁性铁、活性氧化硅、活性氧化铝和少量稀有和分散元素等。

粉煤灰的物理化学性质主要是：①粉煤灰中的碳活性高，碳经过高温，表面及内部的有机质挥发从而使粉煤灰中的碳具有海绵状，疏松多孔，比表面积大，因此具有很高的表面活性。②碳在各粒级中分布不均匀，表 1 是 3 个不同产地的粉煤灰中碳的分布情况，从表中可以看出，3 种不同的粉煤灰（张覃等，2001；邵广全，2000），随粒度变细，碳含量变低，这是由于燃烧状况改善，珠体中燃烧完全而残碳变少，透明的微珠增加；较粗级别+43 μm 部分中含碳量较高，而-43 μm 粒级部分含碳量与原灰相比较低，产出率占原灰的 42.28%~63.37%，碳的分布率则为 29.43%~51.51%。

对上述 3 种粉煤灰进行资源化的分选，采用浮选法脱碳分选后产品中的碳和沉珠的分布情况结果列于表 2，由表可看出，分选后的尾灰活性物质含量相对提高，产自山东的粉煤灰脱碳尾灰中的含珠率由原灰中的 29.03%提高到 42.54%，产自贵州的粉煤灰脱碳尾灰中的含珠率分别由原灰中的 32.00%和 36.00%提高到 62.42%和 54.72%。

由脱碳尾灰在显微镜下可见，沉珠粒度不均匀，部分可达 50~60 μm ，小者只有几微米，大粒多因存在碳和铁质而不透明，含珠率达 50%以上。

脱碳尾灰的粒度组成见表 3，多元素分析见表 4。

表 1 粉煤灰中碳在不同粒度中的含量及分布

粒级/ μm	粉煤灰 1（产地山东，据邵广全，2001）			粉煤灰 2（产地贵州，据张覃等，2001）			粉煤灰 3（产地贵州，据张覃等，2001）		
	产率/%	碳含量/%	碳分布率/%	产率/%	碳含量/%	碳分布率/%	产率/%	碳含量/%	碳分布率/%
-200~+150	22.80	31.29	32.70	4.52	21.75	4.53	2.55	53.82	4.65
-150~+74	15.07	25.77	17.80	26.49	25.01	30.54	15.71	42.08	22.43
-74~+48	19.85	22.06	20.07	20.63	22.43	21.32	18.37	34.19	21.31
-48~+30	42.28	15.19	29.43	48.36	19.57	43.61	63.37	24.00	51.61
合计	100.00	21.82	100.00	100.00	21.70	100.00	100.00	29.47	100.00

表 2 脱碳分选产品中碳和沉珠的分布

产品名称	粉煤灰（产地山东，据邵广全，2001）			粉煤灰（产地贵州，据张覃等，2001）			粉煤灰（产地贵州，据张覃等，2001）		
	产率/%	含珠率/%	含碳率/%	产率/%	含珠率/%	含碳率/%	产率/%	含珠率/%	含碳率/%
精煤	31.09	0.25	68.35	50.34	1.99	41.53	52.93	19.35	51.73
脱碳尾灰	64.91	42.54	2.02	49.66	62.42	1.6	47.07	54.72	4.44
粉煤灰	100.0	29.03	22.64	100.00	32.00	21.70	100.00	36.00	29.47

表 3 脱碳尾灰的筛析结果（%）

样 品	+200 μm	-200~+150 μm	-150~+74 μm	-74~+48 μm	-48 μm	合 计
粉煤灰（产地山东，据邵广全，2001）	3.63	12.73	12.73	21.83	49.09	100.00
粉煤灰（产地贵州，据张覃等，2001）	6.65	4.79	23.94	17.82	46.80	100.00
粉煤灰（产地贵州，据张覃等，2001）	1.50	1.50	18.20	16.70	62.10	100.00

表 4 脱碳尾灰的多元素分析结果

试 样 名 称	w(B)/%				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	烧失量
粉煤灰 (产地山东, 据邵广全, 2001)	33.88	53.33	6.13	0.42	2.02
粉煤灰 (产地贵州, 据张覃等, 2001)	18.21	43.30	21.41	2.43	2.70
粉煤灰 (产地贵州, 据张覃等, 2001)	21.46	49.23	14.07	1.46	3.00

3 脱碳尾灰的利用途径

由于脱碳后的尾灰中碳的含量大为降低, 活性物质含量相对提高, 目前, 我国脱碳尾灰主要是用于开发研制新型建筑材料, 能使制品性能及灰灰掺量大为提高, 粉煤灰综合利用开发的产品粗分为 60 个品种, 细分为 100 多个品种, 利用领域已扩展到建筑、冶金、交通、化工、水利、矿山、农业等 14 个行业。

(1) 配制高性能的粉煤灰收缩补偿绿色混凝土。混凝土作为当前最大宗的人造材料, 对资源能源的消耗和对环境的影响都是十分巨大的。混凝土能否长期维持作为最主要的建筑材料, 关键在于能否成为绿色材料。所以, 绿色混凝土是混凝土今后的发展方向。在混凝土中掺加大量粉煤灰具有良好的经济效益和社会效益。粉煤灰绿色高强补偿收缩混凝土的配置是通过掺加水泥、经过脱碳和细磨的粉煤灰 (烧失量 3.32%~7.34%)、外加剂 (膨胀剂、高效减水剂), 配制大掺量粉煤灰的混凝土, 不仅温度收缩因温度降低可以减小, 而且由于粉煤灰的初期水化缓慢, 可以使低水胶比混凝土开始硬化时的实际水灰比增大, 水泥以及膨胀剂具有良好的水化环境, 它们较充分地水化, 是大掺量粉煤灰混凝土强度和其他性能得以发展的必要前提 (覃维祖, 2001)。粉煤灰可以较大幅度取代水泥, 高掺量粉煤灰混凝土如果试配得当, 不仅工作性可以保证, 后期强度的大幅度增长趋势也会十分明显, 大幅度提高抗渗、抗硫酸盐侵蚀及抗冻性能, 并能有效消除碱-骨料反应的危害。

(2) 生产墙体材料。在砂浆混合料中掺入一定量的粉煤灰 (烧失量 7.8%), 辅以少量促进剂 (水泥分散剂、聚合物乳液), 试制出高性能、廉价的承重墙体材料。用该材料制作实心砖、空心砖、实心小型砌块或空心小型砌块由于具有节土、节能、利废、建筑适应性好等诸多优势, 已成为替代粘土实心砖的最具竞争力的产品之一, 具有明显的社会、经济效益, 粉煤灰渣掺量可达 85%~90%, 是粉煤灰综合利用的重要途径。由于掺入的脱碳粉煤灰是由大小不等的光滑致密的球状玻璃体组成, 掺入到砂浆混合料中起滚珠润滑和分散剂作用, 可降低砂浆的水用量, 能显著降低砂浆的泌水率, 同时它还具有微集料的作用及火山灰活性, 可使得砂浆混合料的堆聚结构得到改善, 水化后期还能对砂浆的强度做一定的贡献。此外, 当采用大掺量粉煤灰配制生产干拌高性能建筑砂浆时, 应采用干排粉煤灰, 最好采用 I 级灰, 也可采用 II 级灰, 若对于烧失量超过 8% 的粉煤灰, 就需要脱碳后方可应用。

(3) 脱碳尾灰进一步分选出的微珠产品可生产出轻质、高强、保温的新型建材, 应用前景良好, 空心玻璃微珠具有质轻、耐高温、绝缘、耐腐蚀、热稳定性好等特性, 分别用于塑料、石油工业、橡胶、油漆、涂料的充填料, 电器、电缆的绝缘材料, 各种耐磨、耐腐蚀器件, 以及用于潜艇、航天飞机、宇宙飞船轻质物件与火箭喷射筒隔热材料等, 广泛用来作轻质耐火砖, 纯净的玻璃微珠可作为陶瓷和建筑中的流变加速剂。在树脂基、塑料基、橡胶基、金属基及隔热隔音减振防磨等材料中, 加入微珠添加剂后, 或者使它们的许多性能得到重要改善, 或者使某些产品成本大幅度下降, 或者出现一些有特殊用途的复合材料。磁珠耐磨、耐氧化、配制悬浮液允许容积浓度大, 悬浮液稳定性好, 是一种较理想的选煤加重质, 同时采用磁珠作磁种对污水进行磁种磁分离处理在技术上也是可行的, 国内外的火力发电厂已将粉煤灰微珠视为除了电和热以外的第三大财富。总之, 微珠性能优良, 用途极广, 应因地制宜开辟微珠的合理利用新途径, 开发其应用的新产品, 并尽快实现工业化。

(4) 以脱碳尾灰为“载体”生产防水隔热粉, 其防水性能不亚于以轻质碳酸钙为原料生产的防水隔热材料; 同时, 由于粉煤灰中含有轻质、空心玻璃微球, 其隔热性能优于其它粉状防水材料。由于粉煤灰属于工业废弃物, 原料来源广, 无需增加生产成本, 因此用粉煤灰生产防水隔热材料比用其它原料更具竞争力。其研制过程为: 将脱碳后的尾灰和水按 1:1 的比例混合, 一次或分批加入改性剂, 在充分搅拌条件下, 反应 20~30 min, 经充分造膜反应后, 就在粉煤灰的表面形成憎水薄膜, 再经烘干、粉碎就可得到粉煤灰粉状防水材料。该产品为灰白色粉末, 具有无毒、无味、不燃烧、绝缘等特点, 由于本品以粉末状态存在, 与传统的防水材料相比, 具有不会因建筑结构变形、外力震动等原因所产生的裂缝而发生渗漏的优良特

性(孙春宝, 1998)。

(5) 生产混凝土彩瓦。将烧失量为 3.35% 的Ⅱ级粉煤灰、液态渣、石屑(−5 mm)、磷石膏、水泥和集料以合适的配比生产混凝土彩瓦, 粉煤灰利用率可占瓦质量的 30%~70%, 其各项性能指标均达到 JC746-1999《混凝土瓦》标准优等品的技术要求。产品与传统的瓦片及琉璃瓦相比, 具有强度高、价格低、防水防火、抗风隔热、抗冻抗渗、色彩鲜艳持久、安装简便、滴水不漏的优点, 是一种理想的屋面建筑材料, 可打破国内外红瓦、青瓦的单调色彩, 用新颖、廉价、多彩的装饰瓦, 为制瓦业开创一条新路, 其生产工艺如图 1 所示(周志宏等, 2001)。

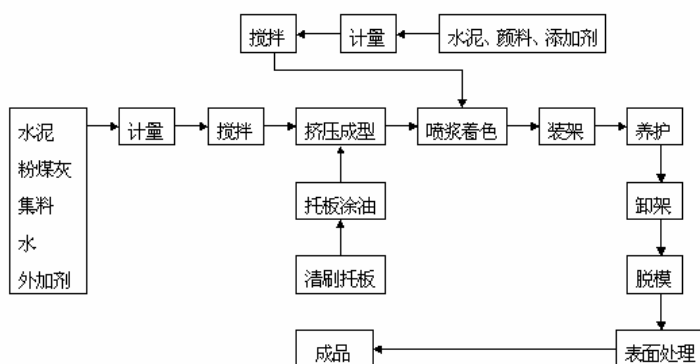


图 1 混凝土彩瓦生产工艺流程图

4 结 语

(1) 粉煤灰中的碳制约着粉煤灰的利用, 脱碳势在必行。电选法脱碳的技术由于工艺简单, 运行成本低等优点, 在将来会得到发展。浮选法系列技术由于能综合回收粉煤灰中的多种元素, 特别是适于处理多年堆存的粉煤灰, 在粉煤灰的分选中的应用将日益扩大。

(2) 由于脱碳尾灰中碳含量大为降低, 活性物质含量相对提高, 利用脱碳尾灰配制高性能的粉煤灰收缩补偿绿色混凝土以及生产墙体材料和轻质、高强、耐磨、保温材料、防水隔热粉、混凝土彩瓦等新型建筑材料, 可以实现粉煤灰的无尾利用, 脱碳尾灰实质上是一项人为的巨大矿产资源与能源财富, 它的综合利用可以化害为利, 变废为宝, 是经济、社会、资源和环境协调发展的重大举措。

参 考 文 献

- 邵广全. 2000. 粉煤灰综合利用分选工艺研究. 有色金属, (2): 41~45.
- 石云良, 等. 1992. 粉煤灰的脱炭技术. 矿产综合利用, 32(2): 5~7.
- 孙春宝. 1998. 用粉煤灰研制粉状防水材料. 中国非金属矿工业导刊, (3): 12~14.
- 覃维祖. 2001. 低水灰比混凝土的收缩及其补偿. 见: 中国城乡建设粉煤灰利用技术开发中心, 编. 全国粉煤灰利用技术交流会论文集. 全国粉煤灰利用技术交流会论文集. 南宁. 32~38.
- 张 覃, 唐 云, 邱跃琴, 等. 2001. 从粉煤灰中分选精煤的研究. 煤炭科学技术, 29(5): 39~42.
- 周志宏, 等. 2001. 利用粉煤灰及其它工业废渣生产混凝土彩瓦试验研究. 见: 中国城乡建设粉煤灰利用技术开发中心, 编. 全国粉煤灰利用技术交流会论文集. 全国粉煤灰利用技术交流会. 南宁. 101~108.