

生物质电厂飞灰作混凝土掺合料的分析与评价

许鹏, 王正君, 宫滢

(黑龙江大学水利电力学院, 哈尔滨150080)

摘要:为研究生物质电厂炉排飞灰在混凝土掺合料方面的应用潜力和可能产生的相关问题。本次试验参考中国与其他国家的标准,对生物质飞灰的基础特性(颗粒粒度、烧失量、水分、灰分、总体有机碳(TOC)、pH值和电导率)与化学组成进行分析与评价。同时,对比研究生物质飞灰与普通粉煤灰的基础特性的差异,对比分析飞灰的应用可能。结果表明:生物质飞灰 $\text{pH} > 12$,呈强碱性;有较高的TOC(9.79%)和烧失量(8.32%),有较高的活性成分($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$);飞灰的颗粒形状不规则,粒径较大,有较为明显的纤维状颗粒,不具备粉煤灰的微集料效应。经过研究发现,生物质飞灰可以作为掺合料应用在普通强度混凝土的制备,最佳掺量为5%;但无法直接应用于高性能混凝土中,需要对生物质飞灰进行二次加工(研磨、灼烧等)才可以作为超细粉体应用于高性能混凝土。

0引言

生物质能是一种可再生碳源,广泛应用于发电、油气生产等方面,它在全球能源利用排名中名列第四,是一种优秀的可再生能源[1]。我国是传统的农业大国,粮食总产量自2013年起每年都在6亿t以上[2]。通过经济系数对每年产生的秸秆资源进行简单估计,结果显示每年秸秆总量约为5.6亿t。由此可见,我国生物质能源所蕴含的巨大潜力。国家能源局发布《能源发展战略行动计划(2014-2020年)》,将能源转型作为今后一段时期工作的重中之重,这表明生物质能循环利用进入黄金时代。生物质直燃发电是利用生物质能较为经济实用的一种方法,而我国生物质电厂发电量根据计划将达到1500万 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 。与此同时,生物质电厂发电产生的副产物生物质灰的产量也将大幅增加。根据计算,一台25MV的生物质直燃排炉型发电机组,一年消耗农业和林业的副产物约为 2×10^5 [3],按照7%的产灰率计算,该机组每年大约可以产生1.4万t灰[4]。截止到2016年底,全国生物质发电并网装机容量1214万 kW ,全国生物质发电量达647亿 $\text{kW} \cdot \text{h}$ [5],据此可以估算出每年产生的生物质电厂灰约为430万t。由此,电厂灰的处置及综合利用循环利用成为了生物质电厂新的问题。现在全国对于生物质电厂灰渣的利用仍然是十分粗放的方式,一般用于筑路、填埋等初级处理,甚至随意堆放废弃。

据研究显示,生物质灰还具有许多潜在的利用途径,如农业、林业、建筑材料、土工填筑以及材料合成等行业[6-8]。而生物质灰应用于建筑材料方面,主要因为生物质灰有更好的保温隔热特性,因此可以用作建筑保温层或者制备隔热砖[9-10]。同时,由于生物质灰与粉煤灰等掺合料的化学成分极为相似,可用于混凝土外加剂。

目前,中国生物质发电应用最广泛、最成熟的生物质直燃发电[11],产生的灰渣分为底灰和飞灰。燃料燃烧后炉排残余的产物为底灰,其占总量的60%~90%,主要元素为K、Na、Si、Ca等,还含有少量金属元素[12]。因为底灰含有较多的营养元素,颗粒较大,所以其一般直接应用于农林方面或者作为原料制备化肥。飞灰为其颗粒细小,含有较多的硅铝元素,在建材、混凝土掺合料等方面有着更加广泛的应用潜力。

本次通过对电厂灰的分析与研究,探究黑龙江省生物质电厂灰作为混凝土掺合料利用的方法与途径。为黑龙江省生物质电厂灰的再利用,提供相应的理论依据与评价分析依据。本文以望奎生物质电厂的飞灰作为研究对象研究,研究其理化特性的同时,对其作为掺和料进行系统的分析与评价,以探究飞灰在掺合料方面的应用前景。

1试验材料与方法

1.1试验材料

试验所用样品取自国能望奎生物质直燃电厂。国能望奎使用振动排炉的方式燃烧燃料。燃料为混合式燃料,以60%的玉米秸秆混合树皮、板材和稻谷壳等配置相应热值的燃料。试验选用由旋风分离器采集的飞灰。

1.2试验设计

针对生物质排炉电厂飞灰在掺合料方面的应用,现在尚无相对应国家标准以及相应的行业标准对其进行规范要求。因此,本次试验对飞灰进行了系统而全面的试验检测,包括粒径分布、水分、灰分、总有机碳(TOC)、pH值、元素组成、晶体结构和烧失量(LOI)等,逐项研究各自不同特性对飞灰的影响。本次还制备混凝土从宏观角度验证试

验分析结果。

1.3 试验方法

1.3.1 基础特性试验方法

马尔文公司生产的MS-3000型激光粒度仪为本次试验仪器之一，用于检测飞灰的颗粒粒径及其体积分布。干燥器和烘干箱用于水分的测量，方法为：在105℃的烘干箱中烘干飞灰2h，取出后置于干燥器中，冷却至室温后称其质量，而后计算飞灰的水分含量。灰分和TOC含量的检测依据欧盟《EN13039:2000》，其方法为：取5.00g飞灰烘干后，置于450±5℃的马沸炉中，灼烧至飞灰质量不在发生变化，燃烧损失即为有机碳含量，剩余的飞灰量为灰分含量。用荧光光谱分析X-ray Fluorescence检测飞灰的化学元素组成。用马沸炉和干燥器检测烧失量，其具体方法为：取1.000g飞灰，置于恒温马沸炉（950±5℃）中15min，取出放在真空干燥器，冷却至室温，称量，多次重复试验步骤，直至飞灰质量恒定，最后计算烧失量。

1.3.2 pH值和电导率的检测方法

pH值和电导率的检测采用欧盟生物质检测的标准和方法《EN13037-2000》，方法为：在23±2℃的温度下，以1:5的比例混合飞灰和蒸馏水，将混合样置于振动台震动1h左右，检测液体pH值；以0.45 μm的滤膜过滤混合液，而后以电导仪检测滤液电导率。

1.3.3 混凝土抗压强度检测

本次试验以5%和10%的生物质电厂飞灰作为掺和料制备标准尺寸的混凝土，以不掺加电厂飞灰的混凝土试件作为对照组。根据国家标准，本次试验使用万能压力机对经过标准养护的试件进行早期强度（7d和28d）检测。

2 结果与讨论

2.1 电厂飞灰基础特性

2.1.1 粒度分析

电厂飞灰的粒度分布曲线如图1所示，其中纵坐标为累积体积密度（%），横坐标为粒度分级（μm）。由图1可知，飞灰粒度较为均匀，粒度较小。其中，可以观察到飞灰样品积累粒径DV（10）、DV（50）、DV（90）分别为12.9、76.4、261 μm。虽然粒径较小且分布较为均匀，但根据美国ASTM C-618的标准规定[13]，作为火山灰材料的粒径，电厂飞灰的颗粒稍大。这严重影响了飞灰作为掺合料的使用。

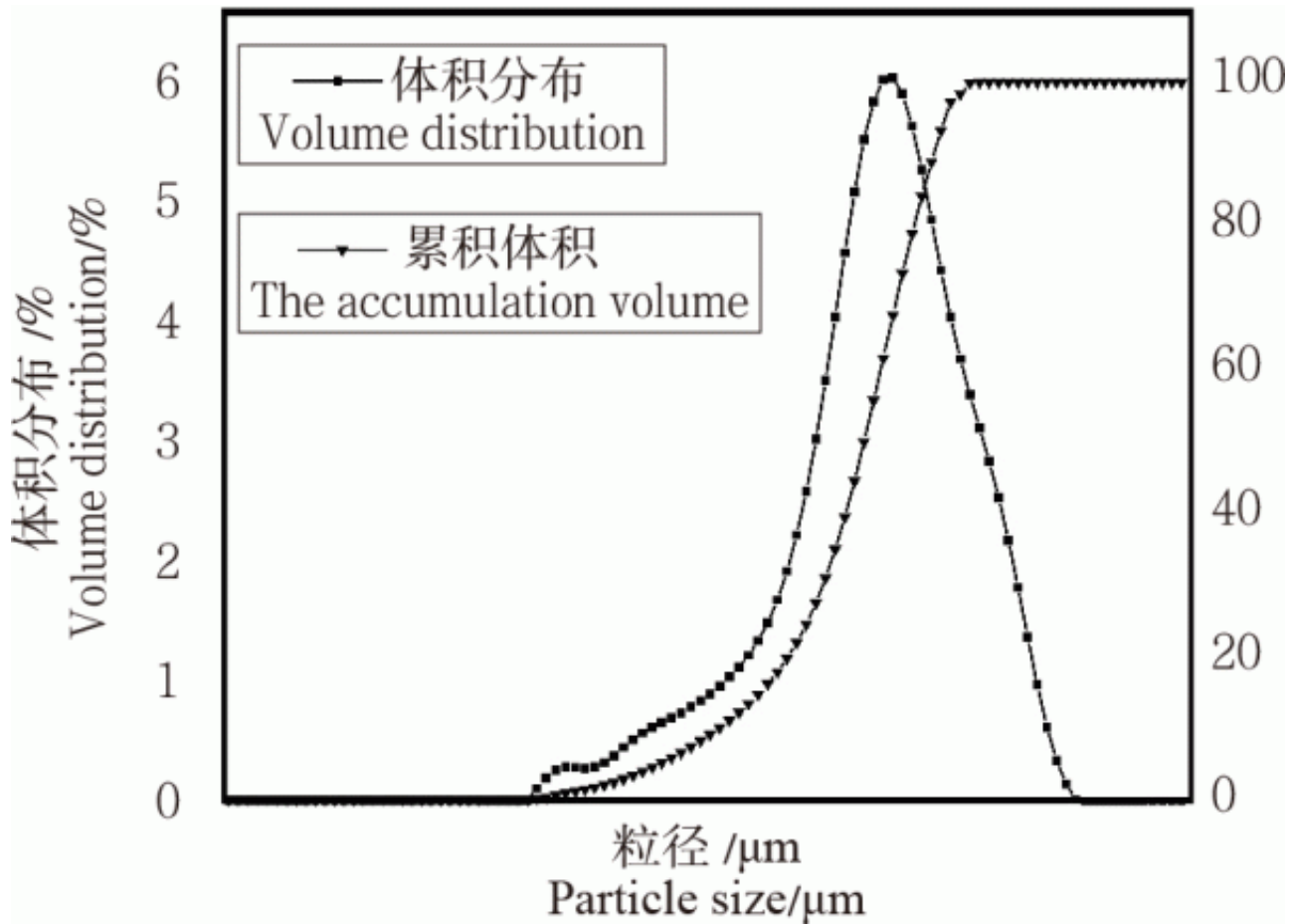


图 1 累积粒度分布曲线

Fig.1 Cumulative particle distribution curves

2.1.2 飞灰的其他特性分析

飞灰检测到的pH值和电导率等基础特性，见表1。飞灰中pH值能反映酸碱离子浓度，而电导率则反应了金属阳离子和相应阴离子团的浓度。飞灰中含盐量越大，则飞灰的电导率值越高。而过高的pH值和碱金属含量，可能会对混凝土后期影响较大，产生一系列的不良影响。

表 1 飞灰特性

Tab.1 Properties of biomass ash

样品 Sample	水分 / % a.r. Moisture	灰分 / % d.b. Ash	总有机碳 / % d.b. TOC	pH	电导 / (mS · cm) Conductivity	LOI / %	比表面积 / (m ² · kg) Specific surface area
飞灰 Biomass ash	2.56	90.21	9.79	12.21	15.67	8.32	276.3

从表1中可以看出，望奎电厂燃料在锅炉中的燃烧效率比较高。其中，TOC的主要成分是残余碳，若其含量较高时可采用分离TOC的方法提高飞灰的附加值[6]。但当飞灰应用于混凝土拌和料中时，残余碳是不利影响因素，对混凝土强度等有一定危害。美国ASTM规定，火山灰材料的烧失量不得高于6%[13]。虽然中国尚未对烧失量采取严格而明确的要求，但根据TOC的不利影响和混凝土使用的安全角度，飞灰在充当掺合料时需要进行二次加热处理。

本次试验飞灰比表面积为276.3m²/kg，需水量比为104，而一般的一级粉煤灰比表面积在384m²/kg左右，需水量比为86左右。以黑龙江省出产的天鹅牌水泥为例，水泥材料的比表面积为346m²

/kg。由此可知，如果直接将生物质飞灰与水泥等混合制备混凝土，其无法制备令人满意的高性能混凝土。因为其颗粒粒径过大、比表面积过小，无法作为粉体填充料填充混凝土中细小的空隙，更加有效的提升混凝土强度性能。所以，想要制备高性能混凝土需要对生物质飞灰进行球磨处理，使其颗粒更加细小。如果制备一般强度的混凝土，生物质飞灰也可以直接使用。

2.2 飞灰的化学组成

将飞灰进行XRF检测，检测灰样中的化学元素组成及含量。由于XRF的检测结果包含了碳元素的含量，为了便于数据的分析和处理，有必要将碳含量除去转化为纯灰基。检测得到飞灰元素含量见表2。

表 2 飞灰的元素含量

Tab.2 Element content of biomass ash

元素 Element	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	others
含量 Content	45.5	1.60	1.42	0.27	33.4	0.42	2.60	9.38	3.00	0.60	0.40	0.13

将表2中化学元素转化为相应的氧化物含量，使用相关软件中的校正公式，即为公式（1），并且进行归一化换算，见表3。根据相应的资料，可以获知我国粉煤灰化学组成范围，见表4。

表 3 飞灰折算后氧化物含量

Tab.3 Converted oxide content of biomass ash XRF

化合物 Compounds	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Cl	others
含量 Content	2.16	2.35	0.52	71.42	2.94	1.05	11.30	4.20	0.77	0.57	2.60	0.12

表 4 中国粉煤灰的化学组成成分

Tab.4 Chemical constituents of fly ash from China

成分 Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOI
变化范围 Variation range	20-62	10-40	3-19	1-45	0.2-5	0.02-4	0.6-51

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j \neq i}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{if} C_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k) \quad (1)$$

式中： C_i 为校准样品中第 i 元素的含量； L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的干扰校正系数； Z_m 为元素 m 的含量； E_i 为元素 i 校准曲线的斜率； R_i 为元素 i 的计数率； Z_i 、 Z_k 为共存元素的含量； N 为共存元素的数目； δ_{if} 为校正基体效应的因子； i 为分析元素； α 、 β 、 γ 为共存元素； m 为干扰元素。

对比表3和表4可以发现，生物质电厂飞灰的主要化学组成，与粉煤灰的化学组成相类似。由此可知，从化学组成的角度来说，飞灰

可以用作混凝土掺合料，且其符合美国ASTM协会对火山灰材料的要求标准，即SiO₂和Al₂O₃的综合大于50%即为C级火山灰材料，大于70%为A级材料[13]。而望奎国能电厂飞灰的主要化合物含量图分布，如图2所示。由图2可知，飞灰符合ASTM对火山灰材料的规定，且达到了Class A的标准，是一种优良的火山灰材料，可以应用在掺合料中，部分替代水泥或粉煤灰等细骨料。

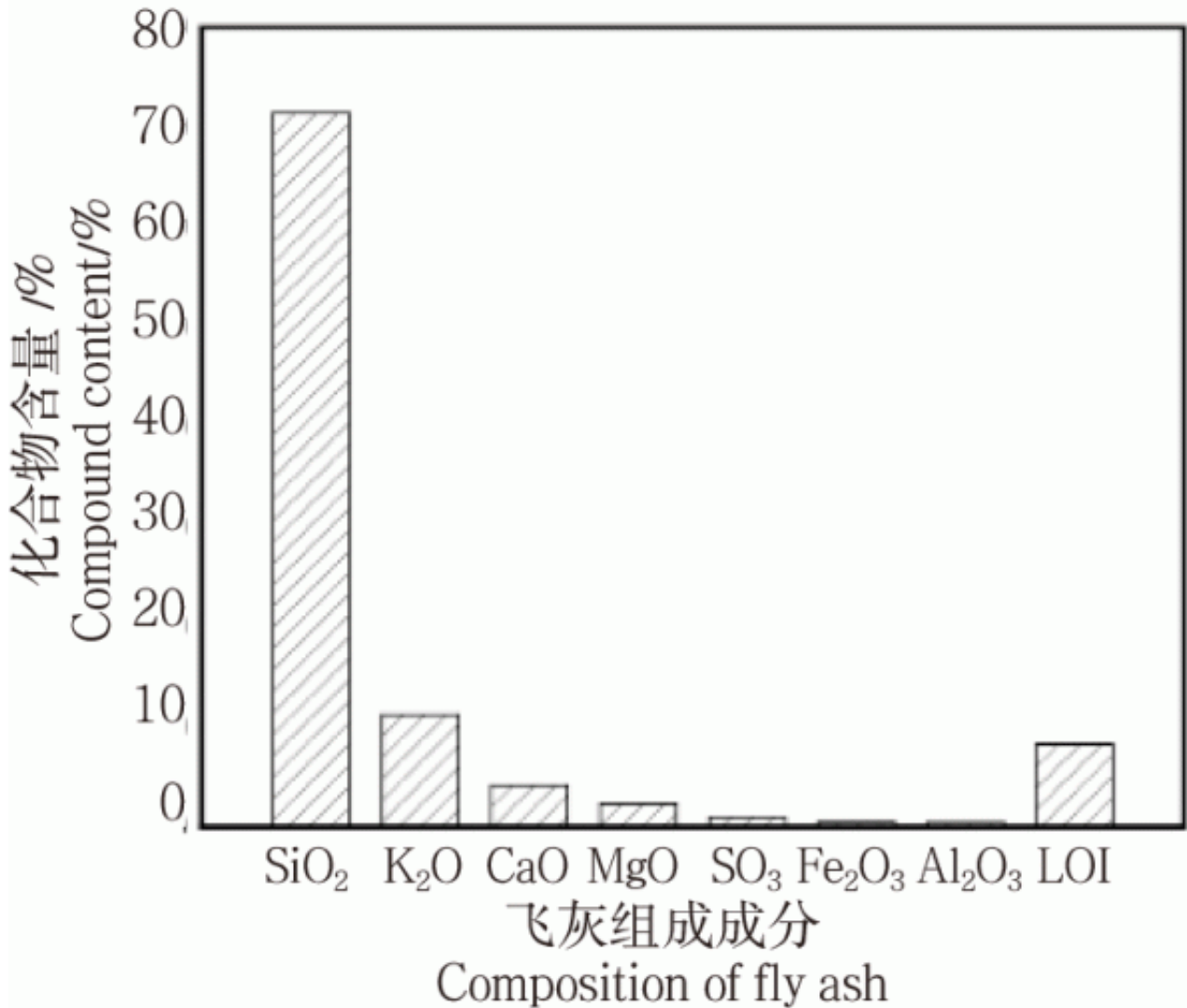


图 2 飞灰化合物排序图

Fig.2 Biomass ash compound sorting diagram

由表3可观察到，Na₂O+0.66K₂O的含量远远高于0.6%，即其发生碱—骨料反应的潜在可能性加剧，用于高性能和超高性能混凝土中，有着严重的危害和破坏。因此，未经处理的生物质电厂飞灰不能作为掺合料应用于高性能和超高性能混凝土。

2.3粉煤灰与电厂飞灰的微观比较

相关研究表明，普通粉煤灰颗粒大多为圆球形，大小基本类似[4,9]；而生物质电厂飞灰其颗粒形状各异，且形状及其不规范，颗粒有很大的差别，孔隙较多，一些飞灰颗粒的纤维结构仍然存在，并且清晰可见[14-18]，如图3、图4所示。再比较飞灰、粉煤灰与水泥的表面积和粒径分布，可以看出生物质飞灰的平均颗粒粒径明显大于粉煤灰和水泥。通过对比他们的差异，可以获知生物质飞灰颗粒不具有粉煤灰的微集料效应。

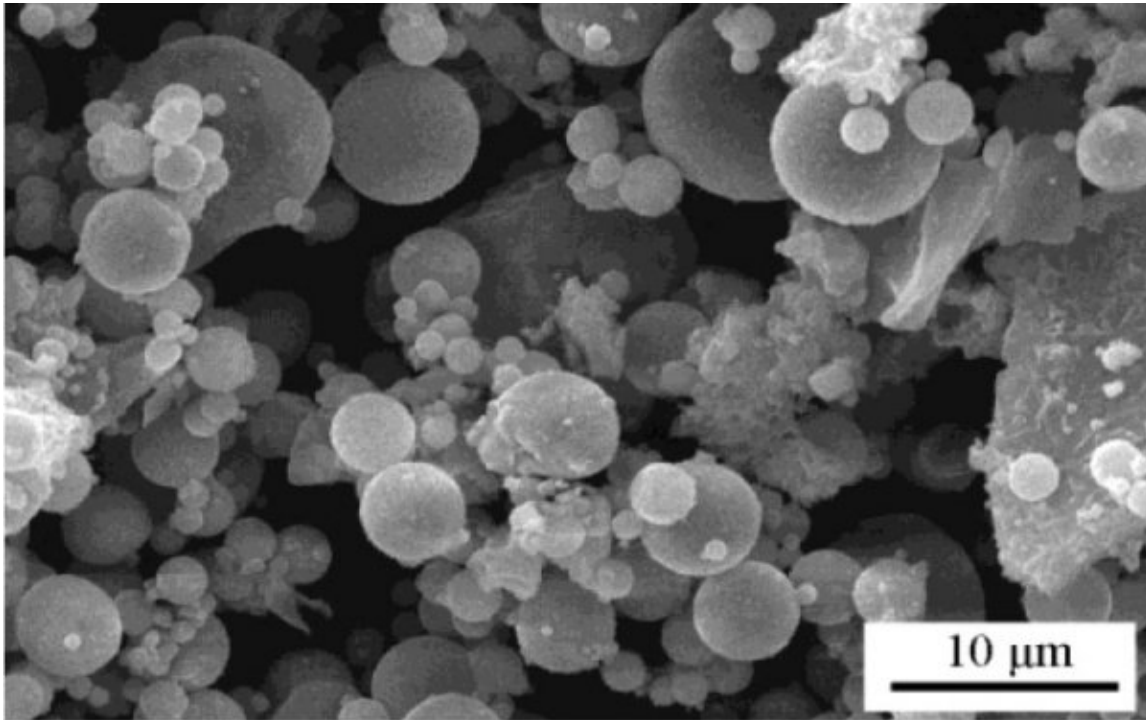


图 3 生物质飞灰的微观形态

Fig.3 Micro-structure of biomass ash

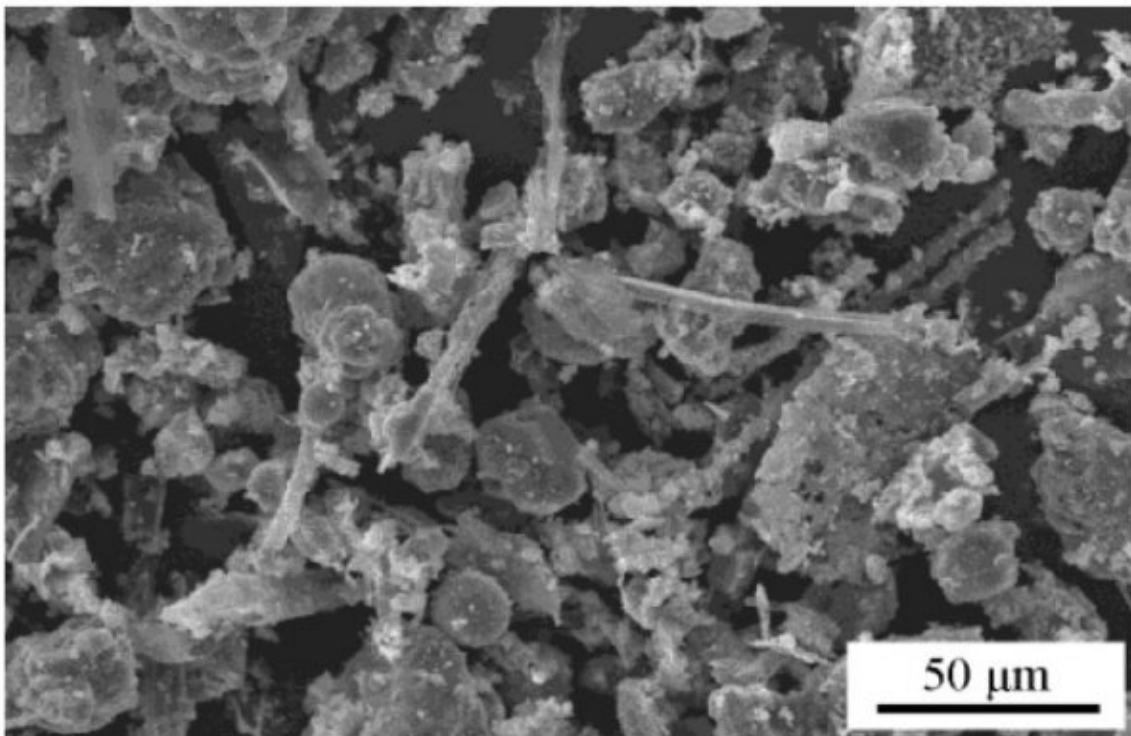


图 4 普通粉煤灰的微观形态

Fig.4 Micro-structure of fly ash

2.4 飞灰的晶体结构

有相关研究证明，自然条件下直燃秸秆产生的灰分主要结构为晶体结构，含有一定量的无定型二氧化硅和氧化铝，以及部分游离态原子和离子[19-20]。从晶体结构的角度来说，生物质飞灰是一种十分优良掺合料材料。因望奎国能的燃料为60%的玉米，混掺40%的板材、稻壳等。本次试验对电厂飞灰进行了XRD检测，结果如图5所示。由图5可观察到，飞灰的主要峰为 SiO_2 、 KCl 和 Al_2O_3 ，且其具有一定的游离态非晶体结构。因排炉的温度为950、空气系数1.2、热风温度190~200左右，经计算生物质飞灰的晶体含有更多非晶体成分和游离态物质，其具有更好活性指标。因此，生物质飞灰可以直接应用在混凝土掺合料中，替代水泥减少水泥用量，对环境保护起到积极作用。

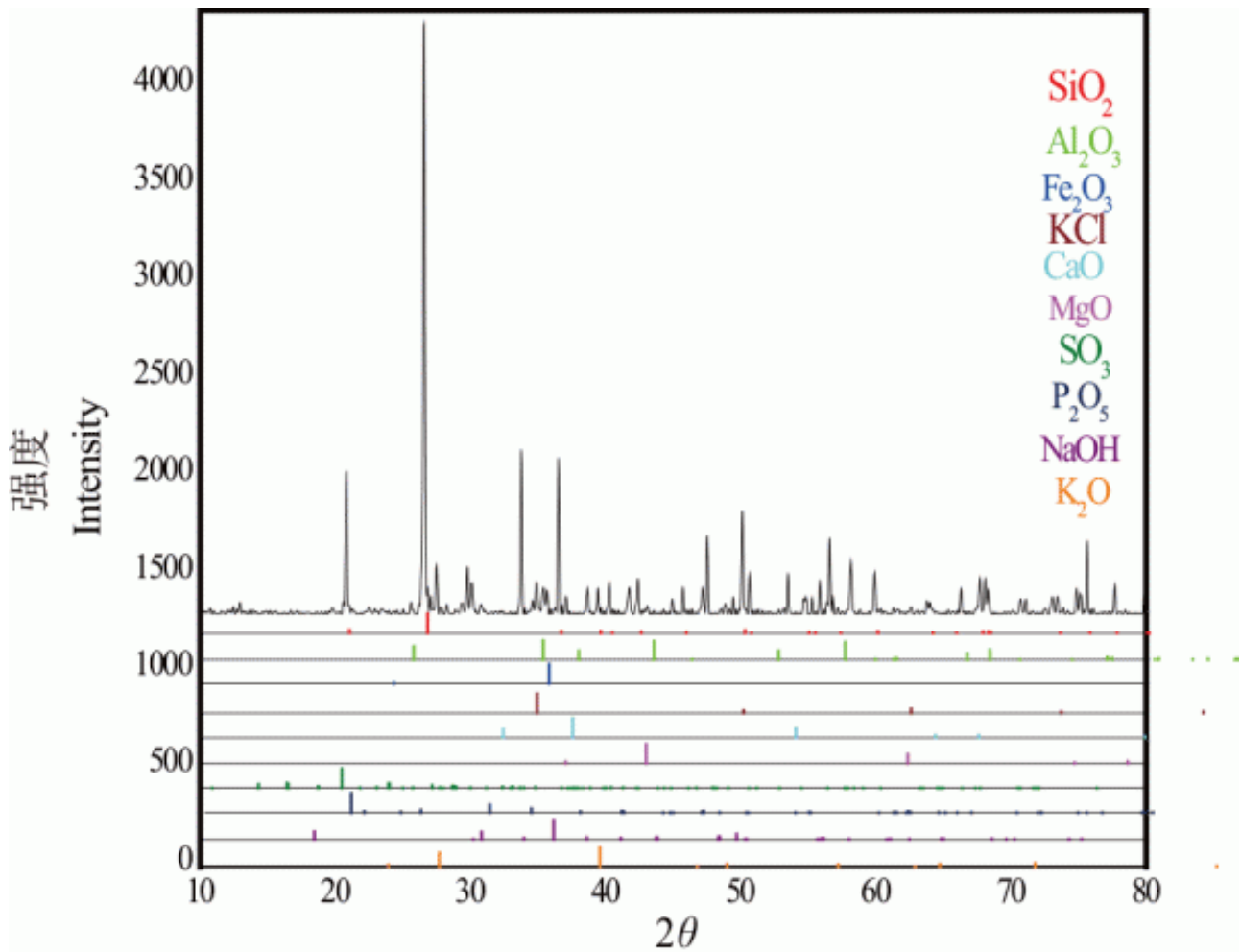


图5 电厂飞灰的 XRD 图

Fig.5 XRD pattern of ash of power plant

2.5 混凝土抗压强度

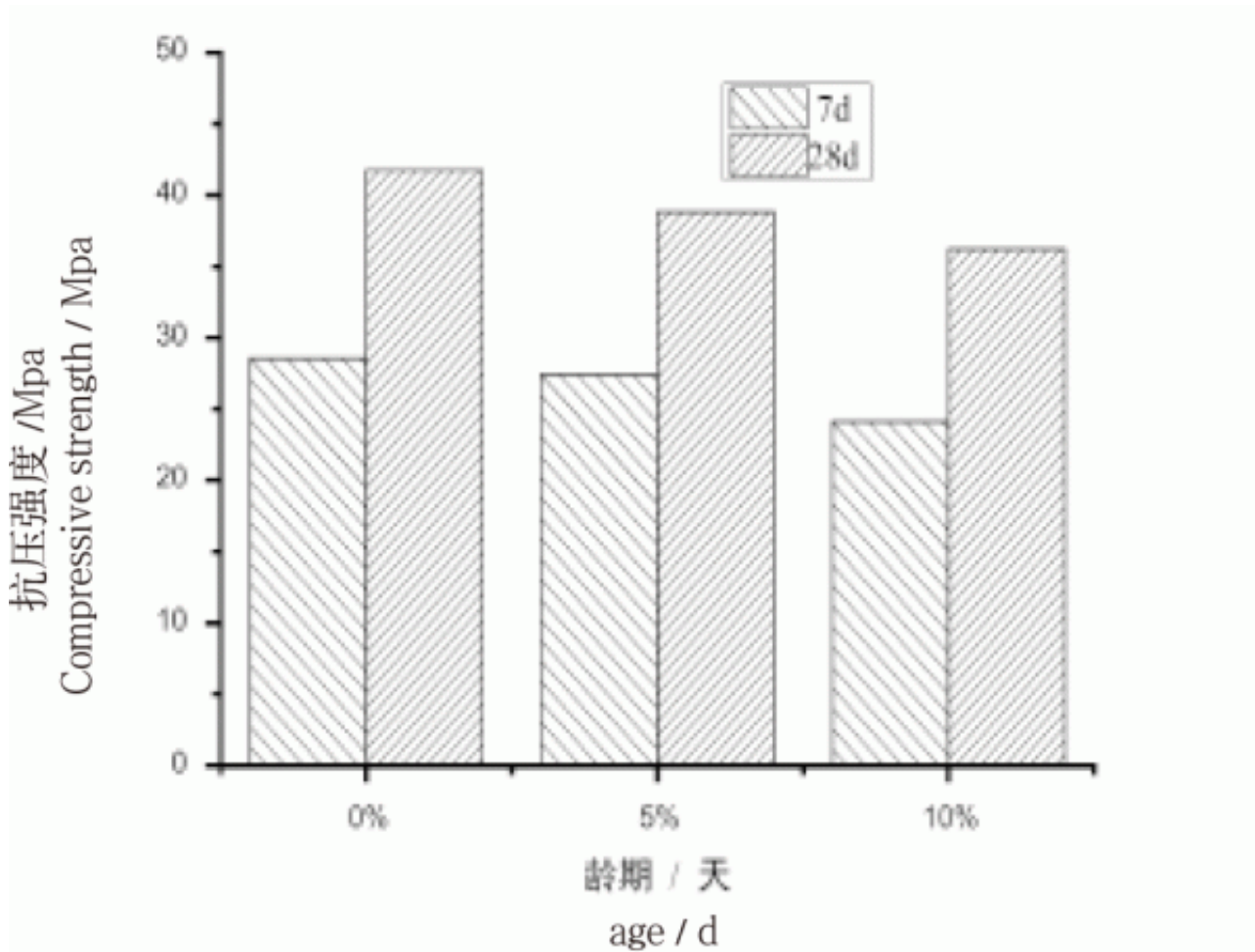


图 6 混凝土抗压强度

Fig.6 Compressive strength of concrete

经过强度试验得到数据，如图6所示。试验结果表明，生物质飞灰的掺量与混凝土抗压强度呈现负相关关系，即随着飞灰的掺量增大，而混凝土的抗压强度减小。试验结果与之前的分析相吻合，试验结果也证明了由于生物质飞灰的颗粒粒径较大、含有一定的杂质，直接作为掺和料影响了混凝土的早期强度。当掺量为5%时，混凝土的抗压强度变化不大，仍有较好的性能，可以直接作为混凝土的掺和料使用。但电厂飞灰不可直接作为高性能混凝土的掺和料。

3结论

本文对望奎国能生物质电厂飞灰的特性进行了系统而全面的分析，并对比了粉煤灰相关特性，现得出如下结论：

- (1) 生物质飞灰有较高的火山灰活性成分，较低的烧失量以及较好的颗粒级配，其可以作为掺和料制备混凝土。
- (2) 虽然生物质飞灰的活性成分含量高于粉煤灰，但飞灰受颗粒粒径较大、比表面积较小、颗粒微观形状不规则等因素影响，导致生物质飞灰不具有微集料效应，活性指标较低。
- (3) 未处理的电厂飞灰掺量为5%时，混凝土仍有较好的性能表现，可以满足一般工程。若将飞灰作为高性能混凝土的掺和料，需要对其进行二次处理（高温灼烧、球磨机球磨等）。

【参 考 文 献】

- [1] 吕指臣. 我国主要农作物生物质能开发潜力与策略研究 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.
LV Z C. Research on biomass energy development potential and strategy of main crops in China[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2016.
- [2] 中华人民共和国. 中国统计年鉴 2016 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2016.
People's Republic of China. China statistical yearbook 2016[M]. Beijing: China Statistics Press, 2016.
- [3] 张铁柱. 我国生物质发电行业现状及前景分析 [J]. 农村电气化, 2011 (8): 56-58.
ZHANG T Z. Analysis of status quo and prospect of China's biomass power generation industry[J]. Rural Electrification, 2011(8):50-52.
- [4] 张振, 韩宗娜, 盛昌栋. 生物质电厂飞灰用作肥料的可行性评价 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(7): 200-205.
ZHANG Z, HAN Z N, SHENG C D. Feasibility evaluation of biomass fly ashes from power station using as fertilizer[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(7): 200-205.

- [5] 王俊. 生物质发电装机达 1214 万千瓦 [N]. 中国电力报, 2017-07-15(002).
WANG J. Biomass power generation capacity of 12.14 million kilowatts[N]. China Electric Power News, 2017-07-15(002).
- [6] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash: part 2. potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges[J]. Fuel, 2013,105(2):19-39.
- [7] BRAIS S, BÉLANGER N, GUILLEMETTE T. Wood ash and N fertilization in the Canadian boreal forest: soil properties and response of jack pine and black spruce[J]. Forest Ecology and Management, 2015,348:1-14.
- [8] PÉREZ-VILLAREJO L, ELICHE-QUESADA D, IGLESIAS-GODINO F J, et al. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks[J]. Journal of Environmental Management, 2012,95:S349-S354.
- [9] MODOLO R C E, FERREIRA V M, TARELHO L A, et al. Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion [J]. Construction and Building Materials, 2013,45:275-281.
- [10] RIBBING C. Environmentally friendly use of non-coal ashes in Sweden[J]. Waste Management, 2007,27(10):1428-1435.
- [11] 李廉明, 余春江, 柏继松. 中国秸秆直燃发电技术现状 [J]. 化工进展, 2010,29(s1):84-90.
LI L M, YU C J, BAI J S. Current status of straw direct-fired power generation technology in China[J]. Chemical Progress, 2010,29(s1):84-90.
- [12] PICCO D. Technical assistance for the development and improvement of technologies, methodologies and tools for enhanced use of agricultural biomass residues[J]. Energy Plant Report, Central European Initiative, Italy, 2010:53.
- [13] ASTM. ASTM-C 618:standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete[M]. ASTM International, 2005.
- [14] 刘勇. 生物质灰对水泥基复合胶凝材料水化硬化性能的影响研究 [D]. 济南: 山东农业大学, 2017.
LIU Y. Influence of the biomass ash during the hydration and hardening process of complex binders[D]. Jinan: Shandong Agricultural University, 2017.
- [15] 裴进, 罗晓辉, 涂平晖, 等. 粉煤灰混凝土的抗压强度试验 [J]. 公路工程, 2010,35(4):137-141.
PEI J, LUO X H, TU P H, et al. Compressive strength test of fly-ash concrete[J]. Highway Engineering, 2010,35(4):137-141.
- [16] 钟含, 王昂. 寒冷地区不同掺量 II 类粉煤灰混凝土的力学特性研究 [J]. 公路工程, 2017,42(3):292-296.
ZHONG H, WANG A. Research of mechanical properties of concrete with different proportion of II fly ash in cold region[J]. Highway Engineering, 2017,42(3):292-296.
- [17] 刘勇, 冯竟竟, 于雷, 等. 生物质灰对水泥硬化浆体抗压强度影响的试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(5): 1718-1722.
LIU Y, FENG J J, YU L, et al. Experimental study on influence of biomass ash on compressive strength of hardened cement paste[J]. Silicate notifications, 2017,36 (5):1718-1722.
- [18] 张波. 不同形态硅灰在高强混凝土中的作用机理 [D]. 北京: 清华大学, 2015.
ZHANG B. The function of silica fume with different densities in high strength concrete[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [19] BIRICIK H, AKOZ F, BERKTAY I, et al. Study of pozzolanic properties of wheat straw ash[J]. Cement and Concrete Research, 1999,29(5):637-643.
- [20] ALAKHRAS N M, ABUALFOUL B A. Effect of wheat straw ash on mechanical properties of autoclaved mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2002,32(6):859-863.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/177055.html>