

古交飞灰不同粒径颗粒的 XRD 及 FTIR 研究

刘云霞^{1,2}, 曾凡桂^{1,2*}, 孙蓓蓓^{1,2}, 贾鹏^{1,2}

1. 太原理工大学地球科学与工程系, 山西 太原 030024

2. 煤与煤系气地质山西省重点实验室, 山西 太原 030024

摘要 我国每年产生大量的粉煤灰, 不同粒径的粉煤灰在处置利用方面存在较大差异。为探究不同粒径粉煤灰物质组成及结构的差异, 选取古交飞灰为研究对象, 将其筛分成 8 个粒度级别, 运用 X 射线衍射 (XRD) 及傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征。结果表明: XRD 图谱显示古交飞灰主要物质组成为非晶相玻璃体 (61.93%~74.76%), 莫来石 (20.45%~29.59%) 与少量石英 (1.23%~5.64%)。随着粒径的增加, 莫来石含量降低, 石英含量先增加后降低, 而玻璃体呈现整体上升的趋势。FTIR 图谱显示 Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动峰为主要化学键 (58.86%~67.39%), 其次为 Si—O—(Si) 弯曲振动 (15.28%~21.40%), Si—O—Si 对称伸缩振动 (6.18%~9.67%), Si—O—(Al) 对称伸缩振动 (0.79%~4.02%)。随着粒径的增加, Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动相对增加, Si—O—(Si) 弯曲振动降低, 而 Si—O—Si 对称伸缩振动与 Si—O—(Al) 对称伸缩振动波有明显变化规律。FTIR 中 Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动峰主要为飞灰中的玻璃体的吸收峰, 其相对含量随着粒度的增加而增加与 XRD 定量所得玻璃体含量变化趋势整体一致。464 cm⁻¹ 附近石英的 Si—O—(Si) 弯曲振动, 1 090 cm⁻¹ 附近石英的 Si—O—Si 反对称伸缩振动相对含量的变化趋势与 XRD 定量所得石英百分含量的结果基本一致。不同粒飞灰中莫来石 556 cm⁻¹ 处强吸收峰的相对含量 (y) 与 XRD 计算所得莫来石含量 (x%) 呈线性关系: $y = 0.396x - 1.997$, $R^2 = 0.868$ 。

关键词 飞灰; 粒径; XRD; FTIR

中图分类号: TQ536.4

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1452-05

引言

2018 年, 全球 41% 的用电由电厂燃煤获得^[1], 由于粉煤灰年产量大, 带来较多处置与环境问题^[2]。理清煤灰物质组成及结构特征是粉煤灰后续加工利用的基础。电厂利用袋式除尘器及静电除尘器捕获分级出不同粒径的粉煤灰颗粒, 然而这些颗粒的利用则存在较大差异, 细粒径粉煤灰可用于制砖及制水泥, 而粗粒径的粉煤灰只能做填埋处理。不同粒径的粉煤灰中物质组成及结构差异导致了其开发利用方式的不同。

通常 X 射线衍射 (XRD) 仪及带能谱的扫描电镜 (SEM-EDS) 是研究矿物质组成的常用方法^[3]。此外, 红外光谱被广泛用于铝硅酸盐物质的分析^[4]。如 Hahn 等^[5]认为每一种矿物在红外中频区都存在其独特的吸收峰, 并用 FTIR 检测了

200 件沉积岩样品中的碳酸盐和硅酸盐等物质。尹艳山等^[6]通过 FTIR 的二阶导数图, 分析重叠峰的峰位, 鉴定出飞灰中多种矿物质。

前人注重用 FTIR 的方法对混合原灰做矿物质的鉴定, 缺乏对分级煤灰组分的成分及结构对比分析。本工作选取古交坑口电厂粉煤灰为研究对象, 通过筛分将粉煤灰分成不同粒径级别的颗粒, 采用 XRD 半定量分析不同粒径颗粒中的物质组成, 重点关注主要物质玻璃体、莫来石、石英的含量变化, 同时借助 FTIR 关注主要硅铝化学键在不同粒径煤灰颗粒中的分布及相对含量变化, 包括 Si—O—(Si) 弯曲振动, Si—O—(Al) 对称伸缩振动, Si—O—Si 对称伸缩振动, Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动四种类型。最后将 XRD 定量所得莫来石、石英含量的变化与 FTIR 所得强吸收峰的相对含量变化综合分析, 探究二者之间的联系。

收稿日期: 2019-04-13, 修订日期: 2019-07-30

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0603101), 山西省煤基低碳科技重大专项 (MC2016-05), 国家自然科学基金青年科学基金项目 (41602178), 山西省煤基低碳联合基金项目 (U1810202), 山西省优秀研究生创新项目 (2019BY040) 资助

作者简介: 刘云霞, 1991 年生, 太原理工大学矿业工程学院博士研究生 e-mail: liuyunxiatyut@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zengfangui@tyut.edu.cn

1 试验部分

1.1 样品选取与分析

飞灰样品来自山西省太原市古交发电厂，它是全国最大的燃用洗中煤坑口电厂，其入料煤来自附近煤矿的原煤、洗煤厂洗选后的中煤与煤泥，入料煤处理量为 $137.2 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ ，锅炉燃烧方式为四角切圆燃烧方式，温度约为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ，飞灰用于附近水泥厂使用。飞灰成分分析表如表 1 所示，主要成分为 SiO_2 与 Al_2O_3 。

表 1 古交飞灰的化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of Gujiao fly ash

Composition	Content/%	Composition	Content/%	Composition	Content/%
SiO_2	70.30	CaO	1.79	MnO	0.03
Al_2O_3	17.04	MgO	0.32	Fe_2O_3	3.23
Na_2O	0.17	P_2O_5	0.19	LOI	4.61
K_2O	0.93	TiO_2	1.39		

1.2 试验过程

筛分过程通过机械振动筛进行，振动筛由一系列标准目数的筛子组成，将样品置于套筛顶层，振动 20 分钟，将样品分为不同的粒度级别，分别为 35 目 ($500\ \mu\text{m}$)，40 目 ($450\ \mu\text{m}$)，42 目 ($400\ \mu\text{m}$)，45 目 ($350\ \mu\text{m}$)，50 目 ($300\ \mu\text{m}$)，60 目 ($250\ \mu\text{m}$)，80 目 ($200\ \mu\text{m}$)，100 目 ($150\ \mu\text{m}$)，140 目 ($104\ \mu\text{m}$)，300 目 ($50\ \mu\text{m}$)，其中为了统一描述将 $104\ \mu\text{m}$ 记作 $100\ \mu\text{m}$ 。

1.3 样品表征

XRD 测试使用 Rigaku MiniFlex600 型 X 射线衍射仪，加速电压为 $40\ \text{kV}$ ，电流为 $15\ \text{mA}$ 。采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射，步长为 0.02° ，测试范围为 $5^\circ \sim 85^\circ$ 。

煤样的红外光谱测试仪器为德国 BEUKER 公司生产的 VERTEX70 红外光谱仪。测试步骤：按照 1:100 的比例取溴化钾与不同粒径的煤灰样品于玛瑙研钵中，其中溴化钾载体约为 $100\ \text{mg}$ ，后经过充分混合、磨细、混匀、装模后，将模具置于压片机上并真空加压至 $100\ 000\ \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，受压 $1\ \text{min}$ ，制成 $0.1 \sim 1.0\ \text{mm}$ 厚的透明圆形薄片。用样品架固定圆形薄片，置于红外光谱仪的样品室中进行测试。仪器的分辨率设定为 $2.0\ \text{cm}^{-1}$ ，累加扫描 16 次，最后得到不同粒径古交飞灰样品的红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径飞灰的 XRD 图谱分析

由图 1 可得古交飞灰中主要矿物质为石英与莫来石。随着粒径的增大，位于 26.267° 处的莫来石最强峰峰强度逐渐降低，而位于 26.670° 的石英最强峰峰强度逐渐升高。位于 16.432° 处的莫来石的次强峰随着粒径的增大，峰强度稍有降低，而 20.900° 处的石英次强峰峰强度则呈现先增加后降低的趋势。采用文献[7]所用方法，用 XRD 图谱计算了石英

与莫来石的相对含量。

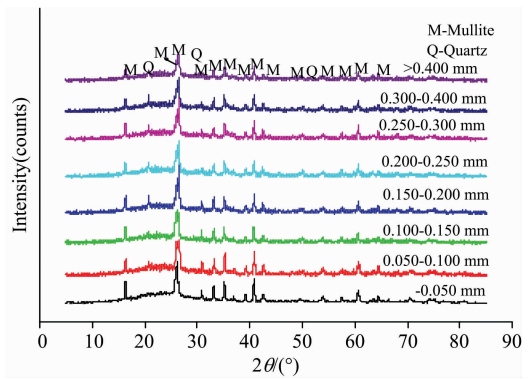


图 1 古交飞灰不同尺寸颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Gujiao fly ash in different size fractions

表 2 古交飞灰不同颗粒尺寸的物质组成 (%)

Fig. 2 Composition of Gujiao fly ash in different size fractions (%)

Size fractions/mm	Mullite	Quartz	Glass	LOI
<0.05	29.59	1.23	64.49	4.68
0.05~0.10	27.54	4.41	61.93	6.11
0.10~0.15	26.28	4.10	63.41	6.20
0.15~0.20	26.72	5.64	63.53	4.10
0.20~0.25	25.23	5.08	64.74	4.94
0.25~0.30	23.80	2.02	70.22	3.95
0.30~0.40	24.86	2.01	68.53	4.59
>0.40	20.45	2.85	74.76	1.93

经计算结晶度、莫来石与石英的相对含量后，得到不同颗粒尺寸的物质组成如表 2 所示。用烧失量 (loss on ignition, LOD) 的方法表征飞灰样品的含炭量，可以看出粒径小的颗粒在锅炉中停留时间较短较快从炉中飞出，燃烧不完全导致较高的烧失量。大颗粒的停留时间相对较长，燃烧较为完全，烧失量值较低，高温熔融冷却后主要存在的物质为玻璃体。莫来石是由煤中粘土矿物在高温下熔融冷却结晶形成的，其含量随着颗粒粒径增加逐渐减少^[8]，在 $<0.05\ \text{mm}$ 粒度级别中达到含量最大值 29.59% ，在 $>0.400\ \text{mm}$ 粒度级别中含量达到最低值 20.45% 。如图 2(a) 所示为针簇状莫来石，及附着于球形玻璃体上的针状莫来石图 2(b)。石英在燃烧过程中通常不发生熔融，但在煤粉炉中局部区域温度高于 $1\ 500 \sim 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 时，可以发生部分熔融。古交飞灰煤粉炉锅炉中温度控制在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ，其石英形态完整呈棱角状未经过熔融，其光学显微镜下的形貌如图 2(c) 所示。

玻璃体是各个粒度级别颗粒的主要组成物质，玻璃体的主要成分为含有硅、铝、氧元素的铝硅酸盐如图 3 所示。同时石英 (SiO_2) 为硅的氧化物，莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 为铝硅酸盐，因此古交飞灰中的主要组成物质为硅的氧化物及铝硅酸盐。接着运用红外光谱从分子振动的角度，来研究 $\text{Si}-\text{O}-(\text{Si})$ ， $\text{Si}-\text{O}-(\text{Al})$ ， $\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}, \text{Al})$ ， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 在不同粒径飞灰颗粒中的分布情况。

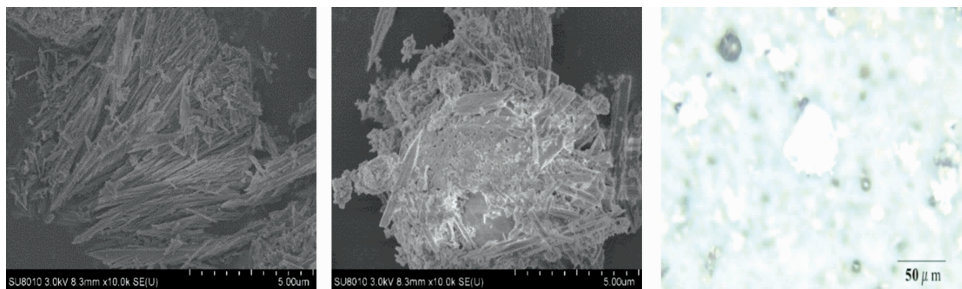


图 2 (a) 针簇状莫来石; (b) 赋存于玻璃体上的莫来石; (c) 结晶完好的石英

Fig. 2 (a) Needle-like mullite; (b) mullite existed in glass; (c) quartz

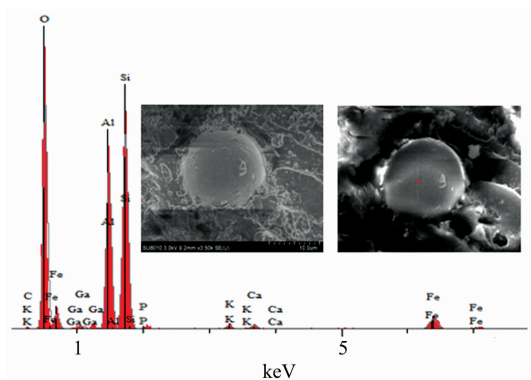


图 3 玻璃体 SEM 形貌及 EDS 能谱分析

Fig. 3 SEM and EDS spectra of glass

2.2 不同粒径飞灰的 FTIR 光谱分析

由于矿物质及铝硅酸盐的吸收峰多集中分布在中低频区 ($1\ 300\sim 400\text{ cm}^{-1}$)^[9], 因此重点对该区域不同粒径颗粒的 FTIR 图谱进行对比分析。如图 4 所示, 随着颗粒尺寸的增大, 位于 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 附近处的振动峰强度逐渐增强, 这一强吸收峰与玻璃体有关^[10], $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 附近的振动峰强度逐渐减弱, 460 与 560 cm^{-1} 附近的振动峰强度逐渐增强。Piotr Rozek 等^[11]总结了飞灰地质样品的红外振动峰的峰位归属, 其中 $600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—(Si) 弯曲振动, 726 cm^{-1} 为

Si—O—(Al) 对称伸缩振动, $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—Si 对称伸缩振动, $1\ 300\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 则为 Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动。

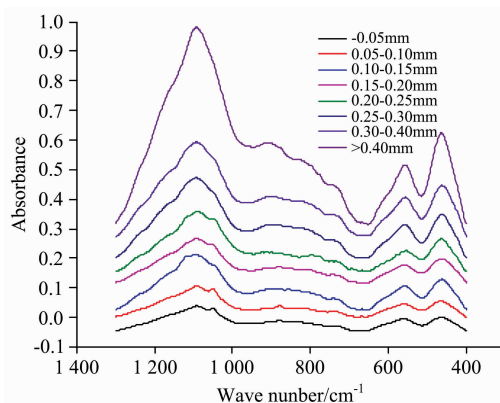


图 4 不同粒径飞灰 FTIR $1\ 300\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 对比图

Fig. 4 FTIR spectra of fly ash in different size fractions

为对比各波数范围内的分子振动信息, 用 Origin7.5 对不同粒径飞灰颗粒的红外光谱 $1\ 300\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数段进行分峰拟合, 拟合图谱如图 5 所示。进而统计出三个峰位段及 726 cm^{-1} 处化学键的相对含量的分布情况如图 6 所示。对于不同粒度级别的颗粒, $1\ 300\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si—O(Si, Al)

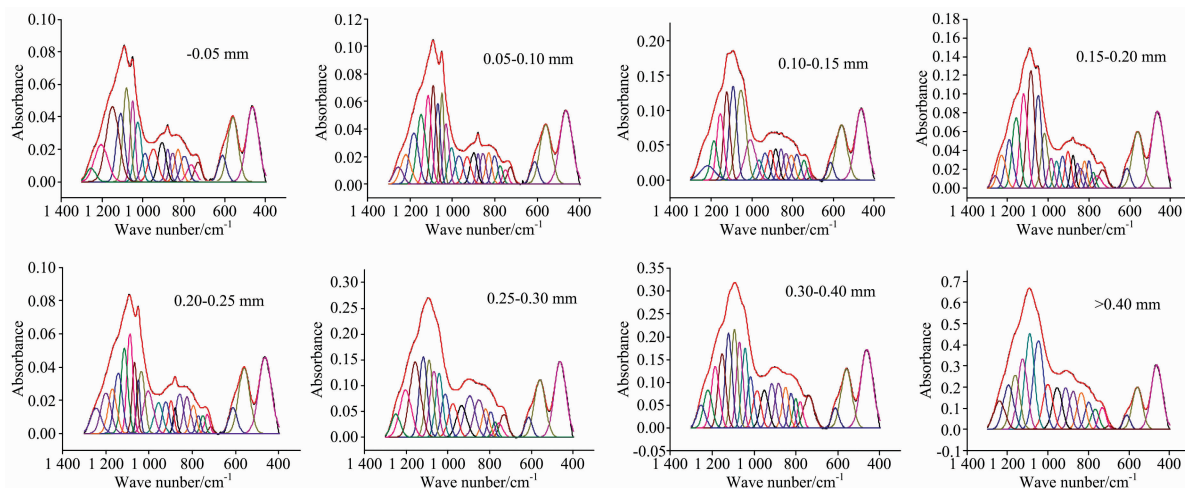


图 5 不同粒径飞灰 FTIR 分峰拟合图

Fig. 5 FTIR peak fitting results of fly ash in different size fractions

反对称伸缩振动为主导振动峰, 相对含量为 58.86%~67.29%, 其次为 600~400 cm^{-1} 处的 Si—O—(Si) 弯曲振动, 相对含量为 15.28%~21.40%, 800~600 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 对称伸缩振动, 相对含量较低为 6.18%~9.67%, 726 cm^{-1} 处的 Si—O—(Al) 对称伸缩振动含量最低仅为 0.79%~4.02%。

其次, 同一化学键相对百分含量随粒径变化而变化。Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动相对含量随着粒径的增大, 呈现整体上升的趋势, 这与粉煤灰颗粒中玻璃体含量的升高有关, 在 >0.40 mm 范围内达到含量最高值 67.29%; Si—O—(Si) 弯曲振动相对含量随着粒径的增加逐渐降低, 在 >0.40 mm 达到最低值 15.28%; Si—O—Si 对称伸缩振动与 Si—O—(Al) 对称伸缩振动含量较低且呈现波动变化, 没有明显变化规律。

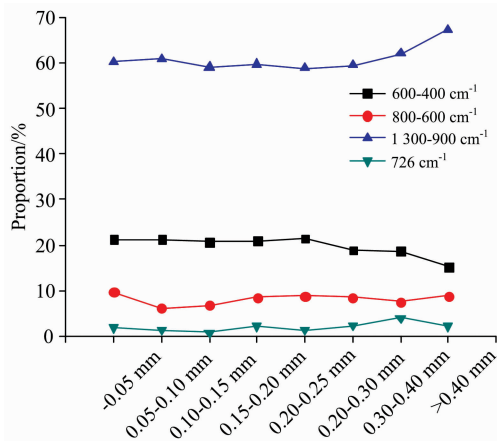


图 6 不同粒度飞灰中化学键相对含量分布

Fig. 6 Distribution of chemical bonds of fly ash in different sizes fractions

2.3 XRD 所得物质含量与 FTIR 化学键含量的联系

1 300~900 cm^{-1} 处的 Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动主要为飞灰中的玻璃体的吸收峰, 同时可以看出, 1 300~900 cm^{-1} 相对含量随着粒度的增加而增加, 该变化趋势与 XRD 定量所得玻璃体含量整体一致。位于 600~400 cm^{-1} 范围内, 464 cm^{-1} 附近的振动峰来自石英的 Si—O—Si 弯曲振动^[8], 该振动峰的相对含量在 <0.05 mm 粒径范围中为 12.06%, 在 0.15~0.20 mm 粒径范围时达到含量最大值 12.56%, 之后随着颗粒尺寸的增加, 相对含量逐渐降低, 在 >0.4 mm 时达最小值 9.59%, 该振动峰相对含量的变化趋势与 XRD 定量分析石英百分含量的结果相一致。同时在 1 090 cm^{-1} 附近存在石英的 Si—O—Si 反对称伸缩振动, 该吸收峰较强, 颗粒尺寸从小到大该峰的相对含量分别为 7.35%, 7.66%, 9.75%, 11.93%, 7.41, 7.18%, 7.67, 9.05%, 在 0.15~0.20 mm 粒径范围时达到含量最大值 11.93%, 同样呈现先增加后减小的趋势, 与 XRD 定量分析石英百分含量的结果相一致。

556 cm^{-1} 为莫来石的吸收峰, 分峰拟合结果显示随颗粒

尺寸的增大, 该吸收峰的相对含量分别为 9.25%, 9.11%, 8.85%, 8.42%, 8.32%, 7.89%, 7.60%, 5.68%, 呈现逐渐降低的趋势, 该趋势与 XRD 计算所得莫来石的相对含量变化趋势一致。对于古交飞灰, 石英红外光谱 464 及 1 090 cm^{-1} 吸收峰的相对含量变化趋势, 及莫来石 556 cm^{-1} 吸收峰的相对含量变化趋势, 均与 XRD 计算所得石英、莫来石相对含量变化趋势相同, 说明飞灰中矿物质红外光谱的强峰相对含量的变化趋势可以反映该矿物质相对含量的变化。将莫来石 556 cm^{-1} 处吸收峰的相对含量与 XRD 定量所得莫来石含量进行统计分析, 得到如图 7 所示的线性关系, 两者相关性较高, 相关性系数为 0.868。与莫来石不同, 石英在 464 与 1 090 cm^{-1} 均存在强吸收峰, 强吸收峰不唯一, 不再探究石英含量与吸收峰相对含量的相关性。

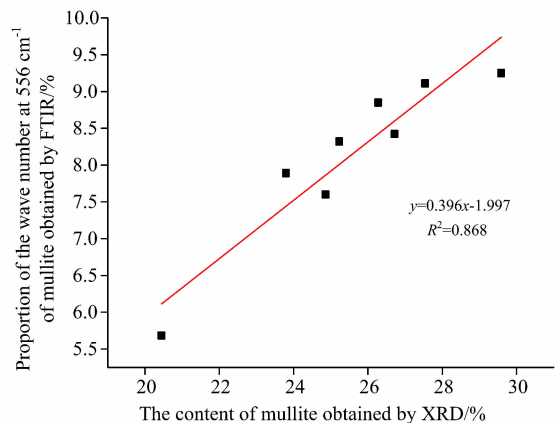


图 7 XRD 所得莫来石含量与莫来石 FTIR 吸收峰相对含量的相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis between mullite contents obtained by XRD FTIR

3 结 论

(1) 对于古交飞灰, 随着颗粒粒径的增加, 莫来石含量降低, 石英含量先增加后降低, 而玻璃体呈现整体上升的趋势。Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动峰为主要特征峰, 其次为 Si—O—(Si) 弯曲振动, 次之为 Si—O—Si 对称伸缩振动, 最少的为 Si—O—(Al) 对称伸缩振动。随着粒径的增加, Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动相对含量增加, Si—O—(Si) 弯曲振动降低, 而 Si—O—Si 对称伸缩振动与 Si—O—(Al) 对称伸缩振动不具有明显变化规律。

(2) Si—O(Si, Al) 反对称伸缩振动峰主要为飞灰中的玻璃体的吸收峰, 相对含量随着粒度的增加而增加, 该变化趋势与 XRD 定量所得玻璃体含量整体一致。石英的 464 cm^{-1} 附近的 Si—O—(Si) 弯曲振动, 1 090 cm^{-1} 附近的 Si—O—Si 反对称伸缩振动相对含量的变化趋势与 XRD 定量所得石英百分含量的结果相一致。莫来石 556 cm^{-1} 处强吸收峰相对含量与 XRD 所得莫来石含量呈线性关系。XRD 测得矿物质的含量与矿物质红外强吸收峰之间存在密切关系。

References

- [1] Dai Shifeng, Finkelman R B. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 155.
- [2] Gideon B, Amrika D, Johnson T M, et al. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 2092.
- [3] ZHOU Jia, SHAO Qun, MA Xiao-cheng, et al(周 佳, 邵 群, 马晓程, 等). *Clean Coal Technology(洁净煤技术)*, 2012, 18(6): 91.
- [4] Mozgawa W, Krol M, Dyczek J, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 132(21): 889.
- [5] Hahn A, Vogel H, Ando S, et al. *Sedimentary Geology*, 2018, 375: 27.
- [6] YIN Yan-shan, YIN Jie, ZHANG Wei, et al(尹艳山, 尹 杰, 张 巍, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(3): 789.
- [7] Matsunaga T, Kim J K, Hardcastle S, et al. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 325(1-2): 333.
- [8] Dai Shifeng, Zhao Lei, Peng Suping, et al. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(4): 320.
- [9] YIN Yan-shan, ZHANG Yi, CHEN Hou-tao, et al(尹艳山, 张 轶, 陈厚涛, 等). *Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)*, 2015, 43(10): 1167.
- [10] Shoal S, Nathan Y. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2011, 105(3): 883.
- [11] Rożek P, Krol M, Mozgawa W. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 2018, 198(2): 165.

Research on XRD and FTIR Spectra of Fly Ash in Different Particle Size from Gujiao Power Plant

LIU Yun-xia^{1, 2}, ZENG Fan-gui^{1, 2*}, SUN Bei-lei^{1, 2}, JIA Peng^{1, 2}

1. Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. Shanxi Key Laboratory of Coal and Coal-Measure Gas Geology, Taiyuan 030024, China

Abstract A large amount of fly ash is produced every year in China, and there are big differences in the disposal and utilization of fly ash with different particle size. In order to explore the differences in the composition and structure of fly ash with different particle size, Gujiao fly ash was selected as the research object, and sieved into 8 size fractions. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the samples. XRD pattern shows that the dominant phase is amorphous glass (61.93%~74.76%), mullite (20.45%~29.59%) and a small amount of quartz (1.23%~5.64%). As the particle size increases, the mullite content decreases, the quartz content increases first and then decreases, and the glass exhibits an overall upward trend. FTIR shows that Si—O (Si, Al) asymmetric stretching vibration is main chemical bond (58.86%~67.39%), which is mainly provided by aluminosilicate in glass, followed by Si—O—(Si) bending vibration (15.28%~21.49%), Si—O—Si symmetric stretching vibration (6.18%~9.67%), and Si—O—(Al) symmetric stretching vibration (0.79%~4.02%). With the increase of particle size, the relative content of Si—O(Si, Al) asymmetric stretching vibration increases, Si—O—(Si) bending vibration decreases, while Si—O—Si symmetric stretching vibration and Si—O—(Al) symmetric stretching vibration does not show an obvious change trend. The relationship between XRD content and FTIR chemical bond content shows as Si—O (Si, Al) asymmetric stretching vibration is the main absorption peak of glass, and the content of this band increase with particle size is consistent with the increase of glass obtained by XRD. For quartz, the content got by XRD quantification in different size fractions are also same with the changing trend of the Si—O—(Si) bending vibration near 464 cm^{-1} and Si—O—Si asymmetric stretching vibration near 1 090 cm^{-1} . The relative content of the strong absorption peak at 556 cm^{-1} of mullite (y) obtained by FTIR and the mullite content ($x\%$) obtained by XRD shows a linear relationship as $y=0.396x-1.997$ with 0.868 for R^2 .

Keywords Fly ash; Particle size; XRD; FTIR

(Received Apr. 13, 2019; accepted Jul. 30, 2019)

* Corresponding author