

X 射线衍射测定经各种处理后粉煤灰物相组成的研究

程 群

(北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100081)

摘 要 将粉煤灰分别经如下条件处理:115℃烘干,700℃焙烧,700℃焙烧加硫酸(1+3)活化处理,700℃焙烧加入一定量碳酸钠(2+1),700℃焙烧加入一定量碳酸钠(2+1)后经1000℃煅烧再加入硫酸(1+3)。将经处理后的粉煤灰进行X射线衍射(XRD)分析,分析其物相组成,了解经不同条件处理后粉煤灰的组成变化,从而防止粉煤灰资源的浪费,减少粉煤灰对环境的污染。

关键词 X射线衍射仪 粉煤灰 物相组成

引言

粉煤灰主要来自以煤粉为燃料的发电厂和城市集中供热锅炉的除尘器,粉煤灰的存在会增加大气颗粒物(TSP)污染,尤其在北方干燥地区粉煤灰是大气环境的主要污染源。因此,对粉煤灰的妥善处理 and 综合利用显得日益重要。

任何结晶物质都具有特定的晶体结构类型,由于它们的晶胞大小、晶体中原子、离子或分子数目以及所处的位置不同,在X射线的照射下,存在不同的衍射花样。一种多晶物质,无论是单一相态还是多相态,XRD都能给出每一相态所特定的X射线衍射花样。根据X射线衍射花样可以对晶体和非晶体的结构进行测定,研究物质结构及其结构变化的机制^[1,2]。

前人已利用XRD对粉煤灰原料的矿物组成进行系统的研究^[3~7],而对粉煤灰经高温、酸和碱处理后XRD的系统研究还有待进一步研究。本文在前人基础上,研究XRD测定经处理后粉煤灰的物相组成,为粉煤灰的妥善处理 and 综合利用提供有效的理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XD-2型X射线粉末衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司),粉煤灰来自于某电厂,碳酸钠、硫酸均为分析纯(北京化工厂),水为去离子水。

1.2 实验方法

将粉煤灰原料分别经如下处理:115℃烘干;700℃焙烧;700℃焙烧后加硫酸(1+3)活化处理;700℃焙烧后加入一定量碳酸钠(2+1);700℃焙烧后加入一定量碳酸钠(2+1)后经1000℃煅烧再加入

硫酸(1+3)活化处理。

处理后的粉煤灰为粉末样品,于X射线衍射仪上进行测定。测定条件:Cu靶,管压:40kV,管流:40mA,扫描速度:4°/min,步宽(相对于2θ):0.02°,发散狭缝(DS):1°,接收狭缝(RS):0.3mm,防散射狭缝(SS):1°,石墨单色器,2θ扫描范围:5~65°。

2 结果与讨论

2.1 115℃烘干处理

将原粉煤灰样品115℃烘干,进行XRD分析(见图1)。

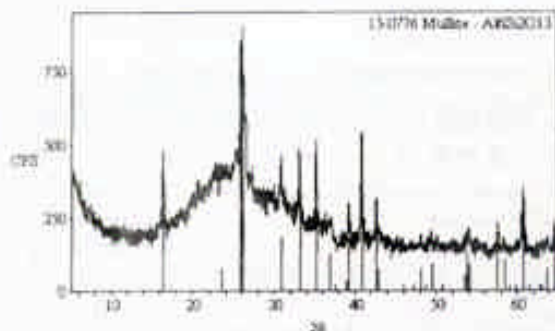


图1 115℃烘干后粉煤灰的XRD谱图

(图中竖线表示标准卡片中莫来石($Al_2Si_2O_7$,标准卡片PDF号15-0776)对应的直视图)

经计算机检索标准PDF卡片库,图1中 $2\theta = 16.42^\circ, 25.99^\circ, 26.18^\circ, 33.20^\circ, 35.22^\circ, 40.81^\circ$ 等均为莫来石($Al_2Si_2O_7$,标准卡片PDF号15-0776)的特征峰,可知经115℃烘干的粉煤灰中主要组分是莫来石。莫来石主要来自煤中的高岭土、伊利石以及其它粘土矿物的分解物,尤其伊利石是典型的富铁、钾、钠、镁的粘土矿物,当温度稍高时开始分解形成铝硅酸盐。 $2\theta = 26.60^\circ$ 是石英(SiO_2 ,标准卡片PDF

号 46-1045) 的主要特征峰; $2\theta = 20.78^\circ$ 和 $2\theta = 50.11^\circ$ 的两个小峰也是石英的特征峰, 由此可知, 经处理后的产物中主要成分是莫来石, 还含有少量石英。此外, $20 \sim 35^\circ$ 区域出现比较宽大的衍射特征峰, 这表明经此处理的粉煤灰中存在玻璃体。

2.2 700℃焙烧处理

将原粉煤灰样品 700℃ 焙烧, 然后进行 XRD 分析 (见图 2)。图 2 与图 1 很相似, 可知经 700℃ 烘干的粉煤灰中主要组分为莫来石; 而 $2\theta = 26.60^\circ$ 为石英 (SiO_2) 明显的特征峰, 以及 $2\theta = 20.86^\circ$ 和 $2\theta = 50.12^\circ$ 的两个小峰也是石英的特征峰, 由此可知还含有少量石英。此外, $20 \sim 35^\circ$ 区域出现比较宽衍射特征峰, 这表明经此处理的粉煤灰中存在玻璃体。

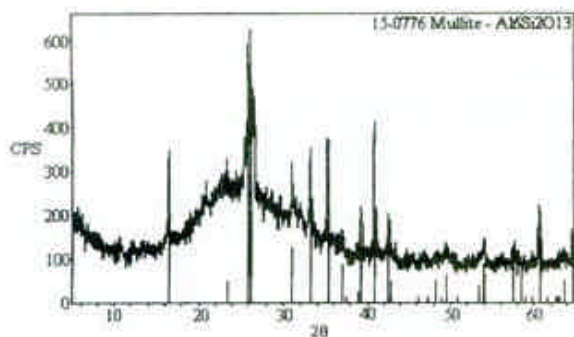


图 2 经 700℃ 焙烧后粉煤灰 XRD 谱图

图中竖线表示标准卡片中莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, 标准卡片 PDF 号 15-0776) 对应的直棍图

2.3 700℃焙烧加硫酸(1+3)活化处理

将原粉煤灰样品 700℃ 焙烧, 然后加入硫酸 (1+3) 活化处理, 进行 XRD 分析 (见图 3)。

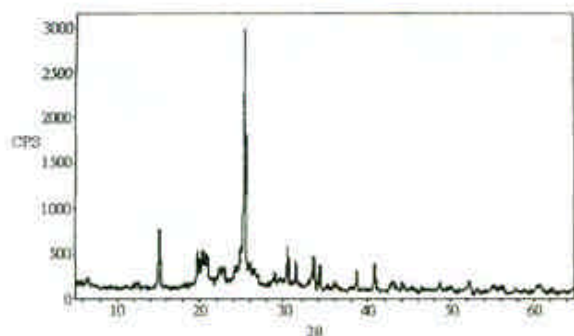


图 3 经 700℃ 焙烧后加硫酸(1:3)活化处理后粉煤灰 XRD 谱图

经计算机检索标准 PDF 卡片库, 图 3 中 $2\theta = 19.75^\circ, 20.20^\circ, 20.50^\circ, 22.39^\circ$ 等均为毛矾石 ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, 标准卡片 PDF 号 26-1010) 的特征峰, $2\theta = 15.14^\circ, 25.36^\circ$ 等均为紫铁铝矾 ($[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_2[\text{SO}_4]_3$, 标准卡片 PDF 号 30-0043) 的特征峰, $2\theta =$

$25.44^\circ, 31.34^\circ, 38.61^\circ, 40.77^\circ$ 等均为硬石膏 (CaSO_4 , 标准卡片 PDF 号 37-1496) 的特征峰。可见, 处理后粉煤灰所含主要物相为毛矾石 ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), 紫铁铝矾 ($[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_2[\text{SO}_4]_3$) 和硬石膏 (CaSO_4); 粉煤灰中 Ca 等元素的存在由于其可以与煤中的有机物结合而存在于煤中。此外, 由检索结果可知, 处理后样品中还含有微量高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 标准卡片 PDF 号 16-0606), 长石 (KAlSi_3O_8 , 标准卡片 PDF 号 19-0926), 莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, 标准卡片 PDF 号 15-0776); 此外, $20 \sim 35^\circ$ 区域宽大衍射特征峰明显减弱, 这表明大部分玻璃体已经转化为晶态物质。

2.4 700℃焙烧加入一定量碳酸钠处理

将原粉煤灰样品 700℃ 焙烧加入一定量碳酸钠处理得到粉末样品, 进行 XRD 分析 (见图 4)。

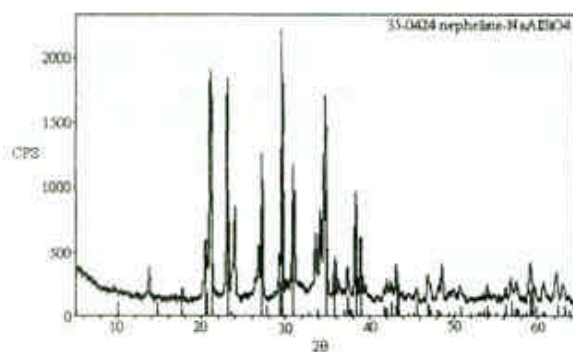


图 4 经 700℃ 焙烧加入一定量碳酸钠处理后粉煤灰 XRD 谱图

图中竖线表示霞石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$, 标准卡片 PDF 号 35-0424) 所对应的直棍图

经计算机检索标准 PDF 卡片库, 图 4 中 $2\theta = 21.10^\circ, 23.10^\circ, 27.22^\circ, 29.66^\circ, 34.72^\circ$ 等均为霞石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$, 标准卡片 PDF 号 35-0424) 的特征峰, 霞石其它小的特征峰均出现于图 4 中, 可知此粉煤灰所含主要物相为霞石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$), 并由检索结果可知, 处理后样品中还含有少量长石 (KAlSi_3O_8 , 标准卡片 PDF 号 19-0926), 斜矽帘石 ($\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, 标准卡片 PDF 号 44-1400)。此外, $20 \sim 35^\circ$ 区域宽大衍射特征峰几乎消失, 可见玻璃体几乎完全转化为晶态物质, 图 4 中不存在碳酸盐的峰, 这是因为碳酸盐在高温下分解以二氧化碳的形式挥发。

2.5 700℃焙烧加入一定量碳酸钠(2+1)后, 经 1000℃煅烧后加入硫酸(1+3)活化处理

将原粉煤灰样品 700℃ 焙烧加入一定量碳酸钠 (2+1) 后, 经 1000℃ 煅烧再加入硫酸 (1+3) 活化处理得到粉末样品, 然后进行 XRD 分析 (见图 5)。

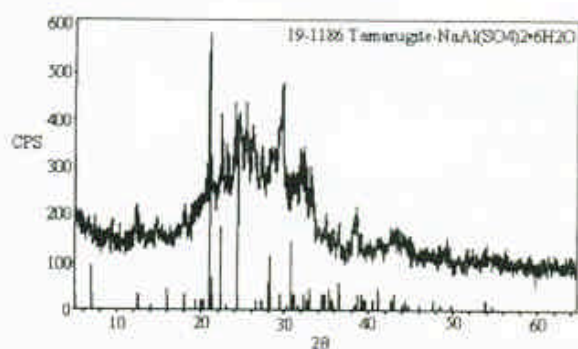


图5 粉煤灰 XRD 谱图

图中竖线表示斜钠明矾($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 标准卡片 PDF 号 19-1186)所对应的衍射图

经计算机检索标准 PDF 卡片库, 图 5 中 $2\theta = 21.00^\circ, 21.10^\circ, 24.36^\circ, 28.30^\circ, 30.80^\circ$ 等均为斜钠明矾($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 标准卡片 PDF 号 19-1186)的显著特征峰, 斜钠明矾其它小峰在图 5 中均有出现, 可知处理后粉煤灰所含主要物相为斜钠明矾($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 由检索结果可知还含有少量硬石膏

(CaSO_4 , 标准卡片 PDF 号 37-1496), 莫来石(Al_2SiO_5 , 标准卡片 PDF 号 15-0776), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (标准卡片 PDF 号 42-0229), Na_2SO_4 (标准卡片 PDF 号 37-1465)。此外, $20 \sim 35^\circ$ 区域也出现比较宽大的衍射特征峰, 表明经此处理后的粉煤灰中存在玻璃体。

3 结论

考察粉煤灰经各种条件处理后其物相主要组成(见表 1), 粉煤灰经烘干和焙烧处理后物相组成变化不大, 主要成分是莫来石; 经加入一定量碳酸钠(2+1)处理后可以得到霞石(NaAlSiO_4), 霞石可以改善玻璃和陶瓷性能, 故可以应用于玻璃和陶瓷生产中; 粉煤灰原料经硫酸(1+3)活化处理后, 可以得到硫酸铝, 硫酸铝可大量应用于工业用水、工业废水及生活用水、城市生活污水的处理中, 带来很好的经济效益和社会效益, 而斜钠明矾也可以用来净水, 使粉煤灰变废为宝, 化害为利, 使大量固体废物得以合理的应用。

表 1 经各种条件处理后粉煤灰的主要物相组成及条件

处理条件	115℃烘干处理	700℃焙烧处理	700℃焙烧加硫酸(1+3)活化处理	700℃焙烧加入一定量碳酸钠处理	700℃焙烧加入一定量碳酸钠(2+1)后, 经 1000℃焙烧后加入硫酸(1+3)活化处理
主要物相组成	莫来石 (Al_2SiO_5)	莫来石 (Al_2SiO_5)	毛矾石 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) 、紫铁铝矾 ($[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_2(\text{SO}_4)_3$) 和硬石膏(CaSO_4)	霞石 (NaAlSiO_4)	斜钠明矾($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

参考文献

- 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射 - 实验技术与数据分析, 北京: 化学工业出版社, 2004
- 江超华. X 射线粉末衍射实验技术基础, www.nsal.net
- 钱觉时, 吴传明, 王智. 粉煤灰的矿物组成(上), 粉煤灰综合利用, 2001, (1): 26-31
- 钱觉时, 王智, 张玉奇. 粉煤灰的矿物组成(下), 粉煤灰综合利用, 2001, (4): 24-28
- S.S. Rayalu, J.S. Udhoji, K.N. Murshi, M.Z. Hasan,

Highly crystalline zeolite - a from flyash of bituminous and lignite coal combustion, Journal of Hazardous Materials B88, 2001: 107-121

6 S. Rayalu, S.U. Meshram, M.Z. Hasan, Highly crystalline faujasitic zeolites from flyash, Journal of Hazardous Materials B77:2000, 123-131

7 张俊琴. 粉煤灰化学活性激发及应用, 甘肃冶金, 2004, 26(3): 65-67

非常感谢清华大学陶琨教授和北京大学江超华教授的热心指导!

Study on determining mineral composition of treated flyash by X-ray diffractometer

Cheng Qun

(Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd Beijing 100081)

Abstract In this paper, flyash was treated, such as: dried at 115℃, roasted at 700℃, roasted at 700℃ and treated by sulfuric acid (1+3), roasted at 700℃ and treated by sodium carbonate(2+1), roasted at 700℃ and treated by sodium carbonate(2+1) then roasted at 1000℃ and treated by sulfuric acid (1+3). The treated flyash was determined by X-ray diffractometer, the mineral composition of flyash was analyzed. The changes of composition of treated flyash were obtained. Waste of flyash resources was prevented and pollution of flyash was reduced.

Key words X-ray diffractometer Flyash Mineral composition