粉煤灰综合利用研究进展

徐硕，杨金林，马少健

广西大学 资源环境与材料学院，广西 南宁 530004

中图分类号：X752　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)03－0104－08
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.03.015

摘要　粉煤灰主要来自于火力发电、金属冶炼和和供热取暖等消耗煤炭的环节，不能有效利用会对人类生活和生产带来危害。我国粉煤灰产量巨大，地区分布不均衡，且有季节性差异，导致粉煤灰利用率低，且地区性差异大。总结了粉煤灰在建筑建材、环保、农业、化工和冶金等领域综合利用研究进展情况，分析了粉煤灰的应用前景，为后续粉煤灰利用研究提供了思路。

关键词　粉煤灰；煤炭；综合利用；建材；环保；农业；化工；冶金

粉煤灰主要来自于火力发电、金属冶炼和供热取暖等消耗煤炭的环节，不加以有效利用会对人类生活和生产带来危害。例如，粉煤灰的堆放需要大量土地，露天堆放会引起扬灰，污染大气，破坏土壤结构和污染水体等。20 世纪 20 年代，国外已经开展对粉煤灰的综合利用研究，到 20 世纪 90 年代，许多国家都拥有比较成熟的粉煤灰综合利用技术。不过，因各国的科技水平、经济水平、自然条件和粉煤灰性质的不同，导致各国对粉煤灰的利用率差异较大[1]。我国粉煤灰产量巨大，但地区分布不均衡且有季节性差异，导致粉煤灰利用率低且地区性差异大。2017 年，我国的粉煤灰产量达到 6.86 亿 t，综合利用率为 75.35%；根据灰色模型估计，2020 年中国粉煤灰的产量将达到 7.81 亿 t，2024 年将达到 9.25 亿 t[2]。为了有效监督和管理推动粉煤灰综合利用的发展，我国相继出台《固废法》《粉煤灰综合利用管理办法》和《关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知》等相关法规，并且一些省份也制定了《粉煤灰综合利用规定和管理办法》等政策法规。国内外粉煤灰综合利用研究主要集中在建筑建材、环保、冶金、农业、化工和冶金等多个领域。实现粉煤灰的全组分利用，不仅能解决其堆存导致的环境污染，还可满足生态文明建设与保障资源安全供给的国家重大战略需求。

1　粉煤灰的性质

粉煤灰主要收集于电厂高温燃烧煤炭排放的烟气中，其性质与火山灰相似，又称飞灰[3]。按照煤炭燃烧方式的不同，粉煤灰大致分为两种：一种是煤炭经粉煤炉 1 300 ℃以上高温产生的飞灰，主要由结构紧密且化学性质稳定的莫来石和刚玉等矿物质组成[4]；另一种是煤炭经 1 000 ℃以下温度产生的飞灰，主要由未燃炭和无定形的偏高岭石和石英等晶态物质组成[5]。按照含钙量的不同，可分为三类：即低钙粉煤灰、高钙粉煤灰和增钙粉煤灰。按照收集和排放方式的不同，可分为五类，即干灰、湿灰、脱水灰、调湿灰和细粉煤灰[6]。按照粉煤灰颗粒组成可分为四类：Ⅰ类即含球形颗粒粉煤灰，因其颗粒堆积比较紧密、流动性好，故可作为良好的建筑材料；Ⅱ类即除含球形颗粒外还有少量熔融玻璃体，其与Ⅰ类相比，减水作用较差；Ⅲ类即主要为熔融玻璃体和多孔疏松熔融玻璃体，经研磨处理后可作为建筑凝胶材料；Ⅳ类即疏松熔融玻璃体和炭粒，其结构疏松、密实度很小，故不能配混凝土[7]。在国外，通常以 CaO 的含量作为标准，将粉煤灰分为 C 类和 F 类，CaO 含量高于 10% 的为 C 类，CaO 含量低于

收稿日期：2021－04－20
基金项目：国家重点研发计划(2018YFC1901901，2018YFC1901905)资助项目
作者简介：徐硕(1994－)，男，黑龙江海伦人，在读硕士研究生，从事矿物加工方面研究，E－mail：2218975776@qq.com。
通信作者：杨金林(1975－)，副教授，博士，主要从事矿物加工及复杂难选矿产资源高效处理方面研究，E－mail：492300968@qq.com。
马少健(1969—)，男，湖南湘潭人，教授，博士生导师，主要从事矿物加工工程专业教学与科研工作，E－mail：2764385904@qq.com。

10% 的为 F 类。粉煤灰颜色呈灰白至黑色,如高钙粉煤灰颜色偏黄,低钙粉煤灰颜色偏灰,其颗粒较细、粒径不均,约在 0.5 ~ 400 μm。小颗粒粉煤灰表面光滑、多呈球形,统称为“微珠”;大颗粒粉煤灰则多为不规则形状[8]。粉煤灰多由石英、莫来石等矿物晶体和玻璃体,以及少量未燃烧炭组成[9]。粉煤灰化学成分因煤源、煤种、燃烧方式不同而有所差异,主要化学成分为 SiO_2、Al_2O_3 约占 80%,含少量 Fe_2O_3、CaO、MgO、SO、TiO_2、P_2O_5、MnO_2 和 Na_2O 等常量元素[10],以及 Li、Ga、Ge、V 和 U 等微量元素,具有较高的经济价值[11,12]。

2　粉煤灰综合利用

2.1　建筑建材领域中的应用

2.1.1　制砖

粉煤灰化学性质与红黏土和高岭土基本接近,但其所含 Al_2O_3 较高,耐火性能更加优良,能有效避免烧结过程中坯体开裂,从而增加烧结成功率。因此,粉煤灰可代替部分红黏土和高岭土作为制砖原料。

粉煤灰砖有拱壳空心砖、楼板空心砖、檩条空心砖、空心砖梁、花格空心砖、砖墙板和吸声砖等 10 余种[13]。烧结粉煤灰砖具有成本低、质量轻和,质量好等优点。周美容等[14]利用煤矸石与粉煤灰制作空心砖,当煤矸石与粉煤灰质量比为 1∶1 时,原料塑性指标可达 8,吸水率达 19.4%,总线收缩率达 4.65%,抗压强度达 14.7 MPa。周忠华[15]利用 50% 以上的无烟煤粉煤灰为主要原料,掺入有机和无机质增塑材,可使粉煤灰最高掺量达 90%,而且烧成的砖抗压强度提高到 75MPa。魏相华[16]研究利用粉煤灰与黏土烧结粉煤灰砖,结果表明,随着粉煤灰掺量含量的升高,烧结砖抗压强度也增加,当粉煤灰掺量含量达到 80%,焙烧温度 1 050 ℃,保温 8 h 后,可得到物理性能最好的粉煤灰烧结砖。杜漫亚[17]在改进传统黏土烧砖工艺基础上,按照 m(粉煤灰)∶m(黏土)∶m(激发剂) = 70∶20∶10 的比例烧制粉煤灰承重砖,烧制的粉煤灰承重砖与传统黏土砖相比,外观相似、砖坯更加便于储存,所需燃料少,质量轻,生产速度快。

与传统黏土砖相比,粉煤灰砖的耐久性能和抗压性能有显著提高,且烧结过程中能耗减少。此外,可减少天然原料用量,可省去干燥窑的干燥工序,粉碎工序由二次变为一次,生产流程简化,进一步降低生产成本。目前的问题是企业投资大,又由于对产品的生产工艺技术、原料和市场等方面的复杂性认识不足,存在产量、合格率、掺灰率和效益较低的现象,需要后期进行改造或提高原料品质和降低粉煤灰用量,失去了大量消纳粉煤灰的意义[15]。

2.1.2　制混凝土

粉煤灰具有活性、形态和微集料效应,能改善新搅拌的水泥砂浆与再生粗骨料间的薄弱界面,从而提高再生骨料混凝土的力学性能[18]。此外,粉煤灰含有的玻璃微珠具有匀质和减水作用,可改善混凝土流变性和硬化后的抗渗性[19]。

混凝土掺入粉煤灰后可以有效抑制碱 - 骨料反应,减少混凝土的开裂风险,再就是粉煤灰在混凝土中的二次水化作用,可提升混凝土的密实度以提高混凝土的抗渗性和抗硫酸盐的侵蚀性。赵志方等[20]采用绝热和 TEC(温度匹配模式)两种温度历程护养模式,进行 FA(参照混凝土)和 UHVFA(超高掺粉煤灰)混凝土的温度 - 应力试验研究,结果表明,随着粉煤灰掺量的增加,混凝土热膨胀系数减小,有助于提高混凝土的抗裂性能。A. Fuzail Hashmi 等[21]对钢筋混凝土梁板进行素混凝土和超高掺量粉煤灰混凝土的受弯性能研究时,发现超高掺量粉煤灰混凝土梁板的开裂力矩和承载能力提高明显,且其极限挠度与有限元模型预测的挠度吻合性较好。姚大立等[22]对粉煤灰掺量与再生骨料特性等因素进行研究,发现当粉煤灰掺量为 25% 时,自密实再生混凝土的立方体抗压强度和轴心抗压强度最大;当粉煤灰掺量低于 50% 时,再生骨料的原生混凝土强度对自密实再生混凝土的立方体抗压强度几乎无影响。张建[19]研究表明,粉煤灰掺入混凝土内部会产生二次水化反应,使得混凝土路基防水性能有了显著提高,当掺量达到 40% 时混凝土的防水性能达到最佳。

在混凝土中加入粉煤灰,可以降低成本,减少水泥用量,使结构更加致密,提高粘结强度,增强抗裂性能,增加耐久度等。粉煤灰的吸水性能和球形颗粒可改善混凝土的流动性,延长凝固时间,增强混凝土的输送距离和喷射性能。与普通混凝土相比,其早期强度明显降低,对钢架的腐蚀保护有限且抗冻盐侵蚀能力有所下降。

2.1.3　制水泥

粉煤灰主要化学成分 SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等能与水泥水化过程中析出的氢氧化钙缓慢进行“二次反应”,逐渐发生火山灰反应,生成类似水泥水化的 C - S - H 凝胶,替代黏土用作水泥生料配料[23]。

粉煤灰固有的火山灰质特性,能与水泥中析出的 $Ca(OH)_2$ 缓慢反应,火山灰质生成物与水泥硬化体晶格结合,增强了水泥的后期强度、抗渗性和耐久性[8]。段思雨等[24]研究利用 CFB(循环流化床)粉煤灰超细

微粉等量替代水泥,制备粉煤灰水泥胶砂,研究表明,当 CFB 粉煤灰替代量达 20% 时,抗压强度达到最高,较原样高出 14.1%,抗冻融性和耐腐蚀性也有显著增强。陈爱玖等[25]对不同细度和不同掺量粉煤灰的水泥胶砂进行研究,发现粉煤灰水泥胶砂抗压强度在粉煤灰磨细 10 min 时强度最大,掺量达 10% 时强度最高。陈传明等[26]利用 P · Ⅱ52.5、P · O 42.5 水泥和国际Ⅱ级粉煤灰,研究不同掺量粉煤灰对水泥强度的影响,结果表明,当 P · Ⅱ52.5 水泥掺入 20% 粉煤灰时,其 28 d 抗压强度与 P · O 42.5 水泥接近,但具有更高的性价比。

掺入粉煤灰的水泥孔隙率减小,具有良好的密实度,紧密的结构使其抗压和抗渗性能优越,抗冻性也随之增强。同时,能够降低生产成本、节约资源和保护环境,可应用于寒冷地区和多水地区混凝土工程。粉煤灰中含有碳,也可用于特殊要求的碳化工程。普通粉煤灰活性较低,用于水泥生产时,随着掺入量的增大,水泥的强度尤其是早期强度会明显降低,进而影响到水泥的质量[8]。

2.1.4 铺路

粉煤灰含有骨料,容易结成坚硬的板块,可代替黏土应用于铺路。它是良好的铺路材料,其结成硬板块作为地基不易下沉,施工方便,且节约黏土资源,工程成本低,并有利于环境保护[27]。研究表明,当 m(胶粉) : m(粉煤灰) : m(药剂) = 100 : 25 : 10 时,粉煤灰铺路板材硬度较高,其余性能也符合塑胶跑道 GB/T 14833—1993 标准[28]。山西省曾研制用粉煤灰加固化剂、骨料和早强剂等压制抗压强度达到 10 MPa 左右的铺路转,其具有投资小、生产方便和效率高等优点[29]。

与传统黏土铺路相比,应用粉煤灰铺路路基坚实、施工不受天气影响,原料来源广泛且价格低廉。但是,粉煤灰不能直接应用于铺路,需要添加适当的添加剂生成颗粒物质,且制作粉煤灰铺路材料时过高压力成型会使材料产生肉眼看不见的微观隐伤,进而降低产品强度。

2.1.5 制陶瓷

粉煤灰含有莫来石、铝硅矿物和漂珠,其中漂珠密度低,隔热性良好。它与陶瓷化学成分接近,具有空心特质,是制备陶瓷的良好材料。

耿欣辉等[30]以酸洗粉煤灰为原料,烧结制备成莫来石陶瓷,在酸洗粉煤灰中加入 17.7% 的铝溶胶经 1 200 ℃烧结后,可得到体积密度达 2.67 g/cm^3、结晶度为 83.4%、抗弯性能达到 137.6 MPa、硬度达到 7.97 GPa 的莫来石陶瓷。安红娜等[31]对已有坯料掺入不同比例的粉煤灰,研究对陶瓷坯体工艺的影响,结果表明,在坯体中掺入 30% 的粉煤灰可降低坯体烧成温度,掺入 20% 的粉煤灰时吸水率最低。陈芳等[32]以粉煤灰、玻璃粉和陶瓷粉为原料制备泡沫陶瓷,发现当 m(粉煤灰) : m(玻璃粉) : m(陶瓷粉) = 47.5 : 42.5 : 10 时,可制备出抗压强度良好、气孔率高、吸水率优良的泡沫陶瓷。

粉煤灰中的莫来石成分,可提高陶瓷的抗压能力和韧性,进而有效改善陶瓷制品的脆性,不易损坏。在现代的室内墙体及地面装修中,应用粉煤灰陶瓷不仅美观,还可以起到隔音隔热作用。不过,应用粉煤灰制备陶瓷也存在制备工艺流程复杂、投资大、掺入量小等问题。

2.2 环保领域的应用

2.2.1 处理废水

由于粉煤灰质地疏松、内部多孔、比表面积大、含有大量微珠和吸附性能良好,使其在重金属污染、水污染和烟气处理等方面应用前景广阔。

伊元荣等[33]用粉煤灰作吸附材料对含铅废水进行吸附试验研究,发现离子浓度、吸附时间和投灰量对吸附效果有显著影响,粉煤灰对含 Pb^{2+} 废水吸附率可达到 98.5% ~99.0%。高宏[34]用硫酸改性后的粉煤灰微珠对铅锌选矿废水进行吸附研究,在 pH 值为 9 时,硫酸改性粉煤灰微珠可除去废水中 90% 的有机成分,60% 左右的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}。缑星等[35]利用硫酸、$Al(NO_3)_3$ 和 $Fe(NO_3)_3$ 改性粉煤灰制作吸附剂,在最佳条件下可除去含镍废水中 90.29% 的镍;利用粉煤灰为原料制备的壳聚糖交联改性粉煤灰吸附剂,在最佳条件下可除废水中 98.7% 的 Mn^{2+}。龚真萍[36]利用沸石粉煤灰进行染料废水处理研究,当沸石粉煤灰加入量 10 g/L、pH 2 时,对浓度为 0.06 g/L 的亚甲基蓝废水脱色率和 COD 去除率最佳。某废水处理厂利用自制粉煤灰陶粒对造纸废水进行处理,处理后的废水 COD_{Cr} 和氨氮指标均符合 GB 3838—2002 地表水Ⅳ类标准,与应用活性炭颗粒相比,处理成本降低了 85.7%,经济效果明显[37]。

利用粉煤灰处理污水具有原料廉价、工序简单和变废为宝等优势,在工厂重金属废水处理领域应用广泛,在生活污水处理中较少。因此,可应用粉煤灰进行生活污水中的除味除渣试验研究,降低生活污水处理成本。此外,负载重金属等污染物粉煤灰需要进行适当处理,防止造成二次污染,浪费可回收的物质资源。

2.2.2 改性粉煤灰处理烟气

煤不充分燃烧时生成的粉煤灰含有大量多孔碳

粒,充分燃烧后煤粉颗粒变成多孔性玻璃体,碳粒和玻璃体的比表面积大。因此,粉煤灰具有较强的吸附性能,可应用于对烟气的处理。

文献研究表明[39-41],改性后的粉煤灰可以吸附烟气中的一些有害物质,如粉煤灰中的碱性物质可以吸附烟气中的 CO_2,且吸附后的粉煤灰 pH 值接近中性,可以用来改良土壤。利用粉煤灰和蒸馏水配置的吸附液,在适当环境中对烟气中 SO_2 的脱除率可达 91%。改性后的燃煤粉煤灰可以去除燃煤烟气中的 Hg,其中以 CaO 溶液改性后的粉煤灰对 Hg 的吸附效果最佳。此外,粉煤灰还可以用于 NO_X、沥青烟气等有害气体的吸附。

因此,用粉煤灰处理烟气可以节约资源,实现以废制废和变废为宝。普通粉煤灰不可直接用于处理烟气,需要经过必要的加工处理,目前还不能实现大规模工业应用。

2.3　农业领域的应用

2.3.1　磁化肥

粉煤灰中除含有一定量的氮、磷和钾元素外,还含有锰、铁和钠等金属元素,可作为磁性载体负载一定量的氮肥、磷肥和钾肥等,经一定处理后可制成磁化肥。

利用粉煤灰生产的磁化肥,可以补充土壤中的微量元素,促进有效成分的生成,有助于疏松土壤,促进农作物的生长[42]。孙联合等[43]研究粉煤灰磁化肥对夏芝麻的增产效应,发现施用粉煤灰磁化肥后其增产效应最佳,与传统化肥相比,施用粉煤灰磁化肥的芝麻植株高,每株平均粒数多 10 粒左右,颗粒饱满,产量平均高 149.95 kg/hm^2,同时可以有效改良土壤的物理性状。孙克刚等[44]在不同土壤中利用粉煤灰磁化肥、等量氮肥、有磷和钾化肥,研究粉煤灰磁化肥对小麦、玉米和水稻的增产效应,结果表明,对不同土壤施肥,粉煤灰磁化肥与等量氮肥、磷肥和钾化肥相比,小麦产量平均增产 10%,玉米产量平均增长 5.2% 和水稻产量平均增长 10.3%,增产效果明显。

粉煤灰还含有硼、锰、铜、锌、钼、钴和硫等大量可作为农作物生长的微量元素,能溶解于植物生长中根系分泌的有机酸中,从而被植物吸收利用。粉煤灰应用于化肥产业可以大幅减少化肥用量,节约成本,为农业肥源提供新的途径[45]。不过,磁化肥所具剩磁对土壤和作物的作用机理,目前仅有定性的预测和假设,未能得到共识。

2.3.2　改良土壤

研究表明,粉煤灰中速效磷和钾参照土壤养分分级标准可达三级水平,有机质含量丰富达到四级水平,铜等 5 种重金属元素较为稳定不会造成土壤重金属污染。其重金属内梅罗综合污染指数为 1.39,潜在生态危害指数 RI 值为 85.45,为轻微危害水平。粉煤灰的养分含量较为丰富,作为改良剂可以有效改善土壤,促进动植物生长[46]。

粉煤灰作为一种资源,在对矿区土壤、盐碱化土壤、沙化土壤和耕地土壤等的改良及修复方面具有巨大的应用潜力[47]。研究表明[48-51],粉煤灰粒度与土壤相似适量施加,可以改变土壤的密度和孔隙度,增强土壤中微生物活性,有利于土壤中营养成分的转化;同时,粉煤灰中含有丰富的矿物质元素,有害元素少的粉煤灰还可以为土壤提供 N、P 和 K 等营养元素肥沃土壤;此外,粉煤灰还可以促进土壤中有机物的分解,提高土壤中部分微生物的活性,并抑制真菌细菌的活性;另外,粉煤灰可以调节土壤的酸碱度,以改良盐碱地,再者,粉煤灰也可以吸附固化土壤中重金属离子,阻止重金属离子迁移向生命体。因此,利用粉煤灰改良土壤,可以减少自身对土地的浪费,还可以改良土壤,提高作物的产量。不过,粉煤灰中的重金属元素对土壤存在一定的污染,应用粉煤灰改良土壤还需采取无害化处理措施,对此应加深研究。

2.4　化工领域的应用

粉煤灰中含有大量的 Si 和 Al 元素,是合成分子筛的主要原料,而且粉煤灰中无定形硅铝酸盐玻璃含量高,与沸石分子筛形成中涉及的主要反应相同,因此,利用粉煤灰制备沸石分子筛效率更高,性能更加优越[52]。目前,利用粉煤灰合成分子筛的主要方法有:水热法、超声/微声波辅助法、干凝胶合成法和碱熔融法等[53]。利用粉煤灰制备分子筛的合成工艺比较成熟,其主要过程是:首先,采用物理化学方法对粉煤灰进行前期除杂;然后,采用碱熔方法对粉煤灰中的 SiO_2 和 Al_2O_3 进行活化处理;再根据所要制备的分子筛类型添加导向剂;最后,将制备好的原料进行晶化反应得到初产品,再经过一系列物理加工后就可以得到最终产品。

2.5　冶金领域的应用

从粉煤灰中提取其中含有的金属元素是粉煤灰回收利用的重要方面之一。近年来,回收粉煤灰中铝、镓、铁、锗、银、镉和锌等有价值金属的相关研究如下。

2.5.1　铝回收

回收粉煤灰中的铝不仅实现粉煤灰再利用,也是铝资源的来源之一。对于粉煤灰中铝的回收工艺方法

主要包括烧结法、浸出法、微波助溶法以及热水溶解法等。

烧结法主要有石灰石烧结法、碱石灰烧结法和硫酸铵烧结法。石灰石烧结法是粉煤灰加入石灰石进行高温烧结,得到的熟料应用纯碱溶液溶出铝,再通过脱硅酸化处理以沉淀出氢氧化铝,煅烧后形成三氧化二铝[54-57]。碱石灰烧结法是在石灰石烧结法基础上添加碳酸钠进行高温烧结,煅烧温度较石灰石烧结法降低 200 ~ 300 ℃,但需要外供二氧化碳以沉淀出氢氧化铝,成本较高[58,59]。硫酸铵烧结法是活化粉煤灰与硫酸铵按比例混合烧结,通过硫酸浸取重结晶得到 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,煅烧后得到三氧化二铝[60]。石灰石烧结法与碱石灰烧结法所需粉煤灰原料中的铝硅比较大,要防止生成大量的硅钙渣。与硫酸铵烧结法相比,这两种方法排渣量大,工业实施困难。硫酸铵烧结法对铝浸出率更高,但处理时间长,热能耗费多,成本要高于以上两种方法。此外,亚熔盐法是在石灰石烧结法基础上为解决烧结温度高而开发出的提取氧化铝技术,在非常规介质氢氧化钠溶液加入一定量的氧化钙升温到 260 ~ 300 ℃形成氯酸钠溶液[61]。与石灰石烧结法相比,亚熔盐法能耗有所降低,但并未解决石灰石与碱石灰烧结法渣量大的问题。

浸出法主要有酸浸法、碱浸法以及酸碱联合法。酸浸法主要应用于含有较高化学活性的无定型铝硅酸盐的粉煤灰,通过强酸破坏铝硅结构浸出铝离子,然后通过过滤、浓缩结晶和热分解等工序来获得三氧化二铝[62]。它有直接酸浸法、加压酸浸法和活化 - 酸浸法,三种方法对粉煤灰中的铝提取率由低到高顺序为:直接酸浸法 < 加压酸浸法 < 活化 - 酸浸法。直接酸浸法是应用盐酸和硫酸等在常压下浸出铝等有价金属元素[63,64];加压酸浸法是在直接酸浸法基础上升温140 ~ 270 ℃加高压,可以有效提高铝的提取率,但对设备腐蚀性以及耗能也随之增强[65];活化 - 酸浸法是先将粉煤灰与碳酸钠和氢氧化钠等活化助剂混合煅烧,将粉煤灰中稳定的铝矿物活化为易溶于稀酸的铝矿物,通过稀酸浸出铝,此种方法对铝的提取率更高,对设备的腐蚀性小于以上两种方法,但需要大量的活化助剂和高温能耗,导致成本高于以上两种方法[66-69]。碱浸法对粉煤灰的酸碱度可溶性范围大,利用碱液将铝浸出制备三氧化二铝,耗能较小,但在浸出铝的同时会伴随着大量的硅,需要进一步纯化处理,且碱液对设备腐蚀性大,导致提取铝投资成本高[70]。酸碱联合法是先将助剂与粉煤灰混合焙烧,在经过酸浸、碱溶、除杂得到三氧化二铝,与单一酸浸和碱浸法相比酸碱联合法对铝提取率高、能耗低和成本低等优点,但在除杂阶段存在一定技术问题,目前未能实现工业化生产[71,72]。

微波助溶法是通过微波降低反应活化能,加快三氧化二铝的溶出速度以提高溶出率,但其工艺复杂,成本较高。

热水溶解法是溶解粉煤灰中的可溶物与不溶物分离,并对溶解物进一步通过离子交换、结晶、沉淀等方法提纯,使铝化物及其它金属从粉煤灰中提取出来[73]。此方法仅适用于碱性较大的粉煤灰,具有一定的局限性。

2.5.2 镓回收

镓作为稀散金属在我国储量居世界首位,但并没有单独矿产,主要分布于铝土矿和铅锌矿以及四川磁铁矿中[74]。粉煤灰中的镓以三种形式存在:一是吸附在粉煤灰表面,二是赋存在粉煤灰非晶体中,三是赋存在粉煤灰晶体中。从粉煤灰中回收镓有利于缓解我国镓资源紧缺的现状[75,76]。

直接酸浸和碱浸法适用于赋存在非晶相和活性较高晶相中的镓,通过盐酸或硫酸与氧化镓反应生成氯化镓或硫酸镓。研究表明,通过微波加热可提高酸对镓的浸出率,通过氢氧化钠等碱性溶液与镓反应生成镓酸钠,提高碱浸温度对镓浸出有利,但温度过高会生成副产物从而降低镓的浸出率[75,77,78]。对于赋存在化学性能稳定晶相中的镓,需要添加钙助剂和钠助剂等助活剂,在活化过程中打破稳定晶相,重组为活性较高的晶相,再通过酸浸和碱浸法提取镓,加入助活剂后对镓的浸出酸浸要高于碱浸[70]。

对于浸出液中镓的分离富集,目前应用最广泛的是电沉积法,但电沉积法无法分离低浓度镓浸取液,针对此种情况可先采用碳酸化沉积法再通过膜电解法选择性回收镓金属[79]。常用的方法还有沉淀法、溶剂萃取法和吸附法。沉淀法适用于碱浸溶液,控制溶液 pH 值在 2.9 ~ 9.4 范围内可选择性沉淀出氢氧化镓,常用的沉淀剂有氢氧化钠和氧化钙等[80]。目前沉淀法提取碱浸液中的镓已有成熟技术应用于工业中,但此种方法对浸出液中镓含量要求较高,可通过循环浸出液先富集镓再使用沉淀法提取镓。溶剂萃取法主要应用于酸性浸取液中镓的提取,应用两种互不相容的溶剂选择性溶解浸取液中的元素,实现镓与其他元素的分离,与沉淀法相比,该方法工艺操作简单,但萃取过程中受酸液酸度影响较大[75],且目前只能从模拟溶液分离镓,对成分复杂的粉煤灰浸取液不能实现镓的有效富集。吸附法主要适用于碱性浸取液,主要吸附材料为偕胺肟树脂[81]、聚氨酯泡塑[82]、碳基、硅基、树脂材料[75]等。其中使用偕胺肟树脂材料吸附浸取液中的镓技术比较成熟,已在工业中应用。

2.5.3　其他金属回收

粉煤灰中还含有铁、锗、银、镉和锌等金属,综合回收利用潜力较大。铁回收有湿式与干式磁选工艺,目前我国普遍采用湿式磁选工艺回收铁,该方法操作简单,投资小,具有较高的经济效益[70]。佟志芳[83]等采用 KF 为助剂,通过正交试验对粉煤灰中浸出铝铁的条件进行了研究,在最佳条件下粉煤灰的铝铁浸出率可达到96.92%。目前回收锗的方法有沉淀法、萃取法和还原法三种。沉淀法操作简单,具有富集效果好等优点,但容易产生二次污染,且设备投资大。萃取法萃取率高,但萃取剂用量大,增加回收成本。还原法工艺简单,可减少沉淀法与萃取法中试剂对锗回收过程的影响,但容易产生有毒气体造成环境污染。目前锗的回收还处于研究阶段[70,84]。李样生[85]等采用相比 1.3 ~ 1.4,水相 pH 值为 1.00 ~ 1.25,在室温下利用二酰异羟肟酸萃取法提取粉煤灰中的锗,回收率可达到 99%,纯度在 99.8% 以上。银、镉和锌等微量元素可通过粉煤灰与熔融碱金属卤化物和氯化铝混合反应,使微量元素转化为卤化物析出,再通过挥发和沉淀等方式分离出各种卤化物,进一步通过电解回收金属[73]。此外,原苏联人研究从粉煤灰中一次性地回收多种金属如银、镉和锌等元素[86]。

3　结论

粉煤灰的综合利用已经引起学者们的高度关注,前人已经做了大量的试验研究工作,有的已经应用在建筑建材、环保、农业、化工及冶金等领域。但是,由于我国特殊国情,粉煤灰产量巨大,地区分布不均衡且有季节性差异,导致粉煤灰利用率低,且地区性差异大。因此,应该继续加大对粉煤灰的研究力度,拓宽粉煤灰的应用范围,将粉煤灰作为资源最大限度的综合利用,实现以废制废、变废为宝之目的,为加快我国粉煤灰资源可持续健康发展和支撑生态文明建设提供科技保障。

参考文献:

[1] 王向锋. 国内外粉煤灰综合利用现状综述[J]. 电力环境保护,1990(4):49 - 53.

[2] 张祥成,孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业,2020,52(2):1 - 5.

[3] 黄根,王宾,徐宏祥,等. 粉煤灰综合利用与提质技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):32 - 37.

[4] YANG QC, MA SH, ZHENG SL, et al. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al - rich fly ash using mild hydrochemical process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 (4), 1187 - 1195

[5] XU H, LI Q, SHEN LF, et al. Low - reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis [J]. Waste Management, 2010, 30(1): 57 - 62.

[6] 张强,梁杰,石玉桥,等. 粉煤灰综合利用现状[J]. 广州化工,2013,41(14):6 - 8.

[7] 孙抱真,贾传玖,水翠娟. 粉煤灰的颗粒形貌及其物理性质[J]. 硅酸盐学报,1982(1):64 - 69 + 129 - 134.

[8] 代义磊,孙思文,刘玉亭,等. 粉煤灰在水泥工业中综合利用的研究现状[J]. 安徽建筑,2019,26(10):198 - 201.

[9] 张祥成,孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业,2020,52(2):1 - 5.

[10] DAI SF, ZHAO L, PENG SP, et al. Abundances and distribution of minerals and elements in high - alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(4): 320 - 332.

[11] LI J, ZHUANG XG, QUEROL X, et al. Environmental geochemistry of the feed coals and their combustion by - products from two coal - fired power plants in Xinjiang Province, Northwest China[J]. Fuel, 2012, 95: 446 - 456.

[12] MORENO N, QUEROL X, ANDRéS JM, et al. Physico - chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes[J]. Fuel, 2005, 84(11): 1351 - 1363.

[13] 汪多仁. 粉煤灰砖的开发与应用[J]. 砖瓦世界,2010(3):14 - 19.

[14] 周美荣. 利用粉煤灰、煤矸石烧结节能空心砖参数优化研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2013.

[15] 周忠华. 高掺量无烟煤粉煤灰烧结砖的研究[J]. 砖瓦,2020(5):21 - 23.

[16] 魏相华. 粉煤灰烧结砖正交试验分析[J]. 科技视界,2013(6):149 + 190.

[17] 林漫亚. 高掺量粉煤灰烧结轻质承重普通砖的生产工艺[J]. 粉煤灰,2016,28(5):8 - 9.

[18] 王绎景,李珠,秦渊,等. 再生骨料替代率对混凝土抗压强度影响的研究[J]. 混凝土,2018(12):27 - 30,33.

[19] 张建. 不同粉煤灰掺量对混凝土路基防水性能的影响研究[J]. 中国建筑防水,2021(4):13 - 18.

[20] 赵志方,张广博,施韬. 超高掺量粉煤灰大体积混凝土早龄期热膨胀系数[J]. 水力发电学报,2019,38(6):41 - 48.

[21] HASHMI AF, SHARIQ M, BAQI A. Flexural performance of high volume fly ash reinforced concrete beams and slabs[J]. Structures, 2020, 25: 868 - 880.

[22] 姚大立,迟金龙,余芳,等. 粉煤灰与再生骨料对自密实再生混凝土的影响[J]. 沈阳工业大学学报,2020,42(2):236 - 240.

[23] 袁春林,张金明,段玖祥,等. 我国火电厂粉煤灰的化学成分特征[J]. 电力环境保护,1998(1):9 - 14.

[24] 段思宇,李溪,廖洪强,等. 掺 CFB 粉煤灰超微粉水泥性能研究[J]. 混凝土,2020(2):94 - 97,100.

[25] 陈爱玖,李超,段爱萍,等. 磨细粉煤灰制备粉煤灰水泥的强度分析[J]. 混凝土,2020(1):64 - 68.

[26] 陈传明,刘玉亭,代义磊. 粉煤灰掺量对硅酸盐水泥胶砂强度的影响研究[J]. 商品混凝土,2019(8):46 - 48.

[27] 李士杰,张广义. 粉煤灰综合利用——灰渣铺路[J]. 黑龙江科技信息,1999(5):13.

[28] 武卫莉. 胶粉/粉煤灰铺路板材的研制[J]. 橡胶工业,2004(11):701 - 702.

[29] 姚启均. 粉煤灰铺路砖[J]. 建材工业信息,1994(24):13 - 15.

[30] 耿欣辉,卢金山,李映德. 酸洗粉煤灰烧结莫来石陶瓷及其力学性能

[J]. 材料热处理学报,2020,41(2):147 – 152.
[31] 安红娜,李林学,杨芳晖. 浅析不同掺量粉煤灰对建筑陶瓷坯体工艺性能的影响[J]. 价值工程,2020,39(4):280 – 281.
[32] 陈芳. 粉煤灰质泡沫陶瓷的研制[J]. 江苏陶瓷,2018,51(3):31 – 33,36.
[33] 伊元荣,郑曼迪,杜昀聪. 粉煤灰吸附净化含铅废水试验研究[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(2):20 – 24.
[34] 高宏. 粉煤灰微珠的硫酸改性及铅锌选矿废水吸附研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2018.
[35] 猴星. 改性粉煤灰复合吸附剂的制备及对重金属离子吸附特性研究[D]. 信阳:信阳师范学院,2013.
[36] 龚真萍. 沸石化粉煤灰对染色废水处理效果研究[J]. 山东纺织科技,2020,61(1):22 – 25.
[37] 谢士兵,李猛,王友成. 免烧粉煤灰陶粒的制备及在造纸废水处理中的应用[J]. 中国造纸,2019,38(11):85 – 89.
[38] 孙佩石,宁平,吴晓明. 粉煤灰净化低浓度 SO_2 烟气试验研究[J]. 环境科学研究,1990(4):17 – 22.
[39] 苏佳纯,孙洋洲. 粉煤灰吸附二氧化碳在节能减排领域的应用[J]. 煤炭转化,2012,35(1):90 – 93.
[40] 孟素丽,段钰锋,黄治军,等. 烟气成分对燃煤飞灰汞吸附的影响[J]. 中国电机工程学报,2009,29(20):66 – 73.
[41] 张德见,魏先勋,曾光明,等. 粉煤灰改性吸附材料处理沥青烟气[J]. 环境保护科学,2003(3):4 – 5.
[42] 李炳军,王光军. 用粉煤灰生产磁化肥[J]. 粉煤灰综合利用,1997(3):98 – 99.
[43] 孙联合,郭中义,孔子明. 砂姜黑土区夏芝麻施用粉煤灰磁化肥增产效应研究[J]. 现代农业科技,2010(6):289 + 294.
[44] 孙克刚,王守刚,杨稚娟,等. 粉煤灰磁化肥对小麦玉米水稻的增产效益研究[J]. 粉煤灰综合利用,2004(3):31 – 32.
[45] 武艳菊,刘振学. 利用粉煤灰生产农用肥[J]. 中国资源综合利用,2004(10):17 – 19.
[46] 武琳,郑永红,张治国,等. 粉煤灰用作土壤改良剂的养分和污染风险评价[J]. 环境科学与技术,2020,43(9):219 – 227.
[47] 赵吉,康振中,韩勤勤, 等. 粉煤灰在土壤改良及修复中的应用与展望[J]. 江苏农业科学,2017,45(2):1 – 6.
[48] 李雷,姜振泉. 粉煤灰的理化特征及其综合利用[J]. 环境科学研究,1998(3):65 – 67.
[49] 汪海珍,徐建民,谢正苗,等. 粉煤灰对土壤和作物生长的影响[J]. 土壤与环境,1999(4):305 – 308.
[50] 关红飞,张雷,张瑞庆. 粉煤灰在土壤改良和土地整治中的作用[J]. 农业工程,2017,7(5):86 – 89.
[51] 蒋廷惠,胡蔼堂,秦怀英. 土壤中锌、铜、铁、锰的形态与有效性的关系[J]. 土壤通报,1989(5):228 – 231,207.
[52] QUEROL X, MORENO N, UMA JC, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1): 413 – 423.
[53] 刘爽,杨立荣,郝瑞瑞,等. 粉煤灰分子筛的制备及其研究[J]. 应用化工,2019,48(12):2978 – 2982.
[54] 崔子文,曹桂萍,黄萍. 从粉煤灰中回收氧化铝[J]. 化工环保,1995(6):360 – 363.
[55] 桂强,方荣利,阳勇福. 生态化利用粉煤灰制备纳米氢氧化铝[J]. 粉煤灰,2004(2):20 – 22.
[56] 周海龙,蒋覃,刘克,等. 从粉煤灰中提取氧化铝的试验研究[J]. 轻金属,1994(8):19 – 20.
[57] MATJIE RH, BUNT JR, HEERDEN JHPV. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(3): 299 – 310.
[58] 刘小波,肖秋国,付勇坚. 从粉煤灰中提取氧化铝无“三废”清洁工艺[J]. 环境科学研究,1996(3):34 – 38.
[59] 薛金根,唐锦霞,王翠平. 粉煤灰碱石灰烧结法提取氧化铝的研究[J]. 粉煤灰综合利用,1992(1):20 – 23.
[60] 曾丹林,张崎,刘胜兰,等. 粉煤灰中有价元素的回收利用研究[J]. 安徽农业科学,2013,41(36):14006 – 14008.
[61] 汪泽华. 亚熔盐法粉煤灰提铝渣资源化利用应用基础研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2019.
[62] 石振武. 酸浸法提取粉煤灰中氧化铝的研究新进展[J]. 广东化工,2013,40(5):62 – 63.
[63] YAO ZT, XIA MS, SARKER PK, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. Fuel, 2014, 134: 698 – 698
[64] SHEMI A, MPANA RN, NDLOVU S, et al. Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash[J]. Minerals Engineering, 2012, 34(7): 30 – 37.
[65] 王小芳. 基于 CFB 粉煤灰提铝的铁杂质分离基础研究[D]. 太原:山西大学,2020.
[66] 吴笑笑. 钠助剂对粉煤灰活化提取氧化铝的影响[D]. 太原:山西大学,2016.
[67] 赵倩. Na_2CO_3 活化粉煤灰/煤矸石提取 Al_2O_3 的工艺优化及机理[D]. 太原:山西大学,2016.
[68] 孙秀君. 活化 – 酸浸法提取粉煤灰中的氧化铝[J]. 轻金属,2014(11):15 – 18.
[69] 王苗,郭彦霞,程芳琴. 粉煤灰活化提取铝铁的研究[J]. 科技创新与生产力,2012(1):91 – 94.
[70] 张瑛华,雷震. 从粉煤灰酸浸液中浮选回收金属[J]. 宁夏石油化工,2000(2):14.
[71] 邬国栋. 粉煤灰资源化利用中碱溶法溶出硅铝研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2005.
[72] 袁福龙,王淑霞. 粉煤灰的综合利用——金属元素的提取[J]. 化学工程师,1995(1):41 – 42.
[73] 李长江. 中国金属镓生产现状及前景展望[J]. 轻金属,2013(8):9 – 11.
[74] 赵泽森,崔莉,郭彦霞,等. 粉煤灰中战略金属镓的提取与回收研究进展[J/OL]. 化工学报:1 – 25[2021 – 06 – 23]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1946.TQ.20210329.1805.006.html.
[75] DAI S, REN D, TANG Y, et al. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61(1): 119 – 137.
[76] FANG Z, GESSER HD. Recovery of gallium from coal fly ash[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2/3): 187 – 200.
[77] 柳丹丹. 粉煤灰酸法提铝过程 SiO_2 强化分离及硅基材料制备研究[D]. 太原:山西大学,2019.
[78] HUANG J, WANG Y, ZHOU G, et al. Exploring a promising technology for the extraction of gallium from coal fly ash[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2020: 1 – 12.
[79] WANG MY, LIU L, WANG Z, et al. Direct electrodeposition of Ga and the simultaneous production of NaOH and $NaHCO_3$ from carbonated spent liquor by membrane electrolysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018,57(37),12583 – 12589
[80] 李婷. 从高铝粉煤灰中提取氧化镓和氧化铝的混合物[D]. 马鞍山:安徽工业大学,2015.

[81] LIU JS, CHEN H, ChEN XY, et al. Extraction and separation of In (III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin [J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 137 – 143.
[82] 王莉平,刘建,崔玉卉. 聚氨酯泡沫塑料法从粉煤灰中回收镓研究[J]. 应用化工,2014,43(5):868 – 870,873.
[83] 佟志芳,邹燕飞,李英杰. 从粉煤灰提取铝铁新工艺研究[J]. 轻金属,2009(1):13 – 16.
[84] 李样生,李璠,刘光华. 国内外从粉煤灰提锗现状[J]. 江苏化工,2000(12):23 – 24.
[85] 李样生,刘蓓,李璠,等. 二酰异羟肟酸萃取法从粉煤灰中提取锗[J]. 现代化工,2000(8):34 – 36,39.

Research Progress in the Comprehensive Utilization of Fly Ash

XU Shuo, YANG Jinlin, MA Shaojian

College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract: Fly ash mainly comes from thermal power generation, metal smelting, heating and other coal consumption links. if can not be effectively used will bring harm to human life and production. In China. The fly ash yield is huge, and the regional distribution is uneven and seasonal, which leads to the low utilization rate of fly ash and large regional differences. This paper summarizes the research progress of comprehensive utilization of fly ash in the fields of building materials, environmental protection, agriculture, chemical industry and metallurgy, analyzes the application prospect of fly ash, and provides a train of thought for the subsequent utilization research of fly ash.

Key words: fly ash; coal; comprehensive utilization; building materials; environmental protection; agriculture; chemical industry; metallurgy

引用格式:徐硕,杨金林,马少健. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):104 – 111.
Xu S, Yang JL, and Ma SJ. Research progress in the comprehensive utilization of fly ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 104 – 111.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn