

粉煤灰资源化技术开发与利用研究进展*

王丽萍, 李超

(神华准能资源综合开发有限公司 研发中心, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要:针对我国粉煤灰堆积造成的日益突出的土地和环境污染问题, 论文综述了我国粉煤灰资源开发与应用现状; 简要介绍了粉煤灰在大掺杂量方面的应用, 如建材领域、农业领域、矿山领域和环保领域; 详细介绍了粉煤灰在高附加值领域的应用现状, 如粉煤灰的深度分离、氧化铝提取、稀有金属提取和高附加值产品合成等方面。最后, 探讨了粉煤灰资源化利用存在的问题, 并提出了未来粉煤灰资源化开发利用的发展趋势。

关键词:粉煤灰; 综合利用; 高掺杂量; 高附加值

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)04-0038-08

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.007

Research Progress on Development and Utilization of Fly Ash Resource Technology

WANG Liping, LI Chao

(Shenhua Zhunneng Resources Comprehensive Development Company Limited, Erdos 010300, China)

Abstract: With the increasingly outstanding problems of land and environmental pollution caused by the accumulation of fly ash in China. This paper summarizes the present situation of development and application of fly ash resources. This paper briefly introduces the application of fly ash in large amount of doping, such as building materials, agriculture, mining and environmental protection. Moreover, the application status of fly ash in high value-added field is introduced in detail, such as deep separation of fly ash, extraction of alumina, extraction of rare metals and synthesis of high value-added products. Finally, the paper proposes the existing problems and the development trend of fly ash resource utilization in future.

Key words: fly ash; comprehensive utilization; high doping amount; high added value

1 引言

中国是以煤炭为主要能源的国家, 2017年中国煤炭产量和消耗量分别占全球的47.7%和50.0%^[1]; 其中, 76%煤炭用于火力发电, 粉煤灰总堆存量已超过10亿t, 而且还在以每年0.8亿~1亿t的速度增加^[2]; 预计到2020年我国粉煤灰的累积堆存量将达30亿t^[3-4]。粉煤灰长期自然堆积不

仅占用大量耕地, 还会造成严重的环境污染; 而且粉煤灰的有害微量元素可通过雨水淋洗发生内部扩散和表面迁移, 对周围水体、土壤环境造成严重威胁; 粉煤灰扬尘更是大气污染物的重要来源。

我国对粉煤灰综合利用重视程度日益提高, 粉煤灰利用领域不断拓宽。为规范和引导粉煤灰综合利用方式和促进粉煤灰综合利用健康发展, 由国家发改委联合科技部、工信部、财政部等10部门对

* 收稿日期: 2019-05-12

基金项目: 国家科技部“十二五”科技计划支撑项目(2011BAA04B05)

作者简介: 王丽萍(1984-), 女, 山东青岛人, 博士, 高级工程师, 主要从事粉煤灰综合利用。

通信作者: 李超(1983-), 男, 内蒙古赤峰市人, 博士, 高级工程师, Email: lichao_1122@163.com。

《粉煤灰综合利用管理办法》进行了修订并予以发布,自2013年3月1日起施行。原《管理办法》发布实施以来,在国家产业政策引导和相关优惠政策以及科技创新资金的扶持下,极大推动了我国粉煤灰综合利用事业的发展。

“十一五”期间《管理办法》中更加强调了对于粉煤灰高附加值和大掺杂量的利用,并将高铝粉煤灰制氧化铝技术列入“国家‘十一五’科技支撑计划”;“十二五”期间对《管理办法》再次修订,明确提出了粉煤灰利用技术重点;新建和扩建燃煤电厂项目必须包含粉煤灰综合利用方案,并对新建电厂中粉煤灰的综合利用能力进行限制;此外,新《管理办法》明确提出支持发展高铝粉煤灰提取氧化铝及相关产品;支持发展技术成熟的大掺量粉煤灰新型墙体材料;鼓励利用粉煤灰作为水泥混合材并在生料中替代黏土进行配料和鼓励利用粉煤灰作商品混凝土掺合料等。

目前,粉煤灰在混凝土、砂浆的掺合料使用、粉煤灰砖、墙板、陶粒、路基材料等领域有成熟的技术应用;并随着国外粉煤灰先进开发利用技术的引进、消化、吸收与自我创新,使得我国在生产建材产品领域达到国际先进水平。

高铝粉煤灰比普通的粉煤灰中氧化铝含量近高一倍,接近于传统铝土矿(一般在55%~65%)的含量,是一种十分重要的非传统铝资源^[5]。目前,高铝粉煤灰提取氧化铝产业化示范工程已经取得积极进展;在高附加值利用方面,我国在粉煤灰提取矿物等高附加值利用率较低,不足5%;在大掺杂量利用上面,我国粉煤灰利用率达到70%;与欧、美国家粉煤灰综合利用率相比仍存在差距:如荷兰达到100%,意大利达到92%,丹麦为90%,比利时为73%,美国也接近70%^[1]。

本论文将综合论述国内外粉煤灰资源化利用现状及技术开发最新进展,探索粉煤灰资源化利用的前景与存在问题,为我国粉煤灰在精细化工领域的高附加值资源一体化技术开发与应用提供重要的理论支持和技术指导。

2 粉煤灰的分类、组成、特点

粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物,由煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰(飞灰)和锅炉底渣两部分组成,二者排放质量比约为3:1。目前,

燃煤装置有两种类型,分别是循环流化床燃烧炉和煤粉炉,二者是依据煅烧原料不同分别设计的燃煤锅炉,其中煤粉炉装置的市场占有率为90%。循环流化床燃烧炉的原料为煤矸石和劣质煤,焙烧温度控制在850~950℃,对应的粉煤灰称之为循环流化床粉煤灰^[6];煤粉炉的原料为优质煤粉,焙烧温度为1300℃,对应的粉煤灰为煤粉炉粉煤灰^[7]。焙烧装置的温度差异使得焙烧产物的物相组成差异较大;循环流化床粉煤灰主要由无定型氧化硅、少量莫来石、石英、可溶解的硅铝酸盐及石膏组成,微观结构呈碎片状;而煤粉炉粉煤灰主要由莫来石、石英、赤铁矿、磁铁矿组成,微观结构呈球状颗粒。

依据粉煤灰的化学组成差异,美国材料与试验协会(ASTM)将粉煤灰划分为C型和F型粉煤灰^[8]。二者主要区别在于CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe_xO_y的含量,并将粉煤灰中CaO含量介于1%~12%之间定义为F型^[9],具有火山灰特性;而CaO含量高达30%~40%时定义为C型粉煤灰,具有胶凝特性。此外,C型粉煤灰原料主要为褐煤或亚烟煤,而F型粉煤灰的原料主要为烟煤或无烟煤。

依据粉煤灰中氧化铝含量不同,我国将粉煤灰又分为高铝粉煤灰和普通粉煤灰两类^[5]。当粉煤灰中的氧化铝和氧化硅含量之和在80%左右时,氧化铝含量占45%~65%之间,称之为高铝粉煤灰;而氧化铝含量低于27%左右时,称之为普通粉煤灰。二者形成差异在于煤形成过程中是否伴随着海水冲刷铝土矿,使得铝发生迁移而造成燃煤富铝现状。

依据粉煤灰中的SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + TiO₂ + P₂O₅总含量、CaO + MgO + SO₃ + Na₂O + MnO总含量以及Fe₂O₃含量的不同,保加利亚学者Vassilev等将粉煤灰分为硅铝质、钙硅铝质、铁硅铝质及铁钙硅铝质4种类型^[10];同时,依据粉煤灰中的玻璃相、石英+莫来石、氢氧化物+硫酸盐+碳酸盐+硅酸盐等含量的不同,粉煤灰又分为火山灰、惰性、活性和混合型四种类型。

针对粉煤灰粒度、需水量、烧失量、水分及SO₃含量的不同,混凝土行业又将粉煤灰分为I级、II级、III级,详见国家标准GB 1596-1991^[11]。粉煤灰的分类、化学组成和粒度标准参见表1。

3 粉煤灰资源化开发与利用研究进展

粉煤灰资源化利用途径可分为两类:“大掺杂

表 1 粉煤灰分类依据燃煤锅炉类型、ASTM C618、化学组成、物相组成、国标 1596 - 1911

Table 1 Classification for fly ashes based on Types of combustion boilers, ASTM C618, chemical composition, Phase composition and GB1569.

Classification for fly ashes based on types of Coal - fired Boilers					
Class	Calcination temperature(°C)	Morphology	LOI(%)	Market share(%)	
Circulating fluidized bed	850 ~ 950	Flake	1 ~ 3	10	
Pulverized coal fired boiler	1 300	spherical	10 ~ 13	90	
Classification for fly ashes based on ASTM C618					
Class	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Moisture(%)	LOI(%)	
C	>50, <70	<5	<3	<6	
F	>70			<12	
Classification of fly ash based on chemical composition					
Class	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)		
High alumina fly ash	~ 80	45 ~ 65	< 35		
Fly Ash	~ 80	<27	> 50		
Classification of fly ash based on chemical composition					
Class	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + K ₂ O + TiO ₂ + P ₂ O ₅ (%)	CaO + MgO + SO ₃ + Na ₂ O + MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)		
Sialic	>77	< 11.5	< 11.5		
Calsialic	<89	> 11.5	< 11.5		
Ferrisialic	<89	< 11.5	> 11.5		
Ferricalcialic	>77	> 11.5	> 11.5		
Classification of fly ash based on Phase composition					
Class	Quartz + Mullite(%), Glass(%), Oxyhydroxides + Carbonates + Sulphates + Other Silicates(%)				
Pozzolanic	Glass > 82, Quartz + Mullite < 17.5				
Inert	Quartz + Mullite > 17.5, Oxyhydroxides + Carbonates + Sulphates + Other Silicates < 17.5				
Active	Oxyhydroxides + Carbonates + Sulphates + Other Silicates > 52.5, Glass < 82				
Mixed	Quartz + Mullite > 17.5, Oxyhydroxides + Carbonates + Sulphates + Other Silicates > 17.5				
Classification for fly ashes based on GB1596 - 1991					
Class	Fineness(amount retained on 0.045 mm sieve, %) ≤	Water requirement ratio(%) ≤	LOI(%) ≤	Moisture(%) ≤	SO ₂ (%) ≤
I	12	95	5	1	3
II	20	105	8	1	3
III	45	115	15	-	3

量的应用”和“高附加值的应用”。“掺杂型”的应用具有消耗量大、工艺简单、技术成熟,易于工业化的特点,主要用于建材领域、农业领域、矿山领域和环保领域,是我国目前粉煤灰利用的主要途径。“高附加值型”的应用具有工艺繁琐、技术复杂和难实现工业化的特点,主要包含粉煤灰中有价元素的分离、提取及利用粉煤灰合成高附加值产品;如:粉煤灰的深度分离、氧化铝的提取、稀有金属的提取和高附加值产品的合成,如陶瓷、泡沫玻璃、催化剂、地质聚合物、橡胶、涂料、膜、沸石等纳米材料领域。

3.1 粉煤灰掺杂型的应用

3.1.1 建材领域

粉煤灰能够在建材领域应用广泛是因为具有火山灰特性,即粉煤灰中含有硅铝酸盐在碱性物质的激发下发生溶解、聚合等化学反应,最终形成以硅氧四面体、铝氧四面体为基本单元的具有网络结构的高分子聚合物,易于在空气、水中硬化,能够显著提

高建筑材料的抗收缩性能和防渗性能;其次,粉煤灰经过高温焙烧后形成多种钙盐,具有凝胶性能,显著提高建筑材料的硬度。

(1) 水泥生产

在建筑材料领域水泥生产是粉煤灰利用的重要途径,粉煤灰的掺杂能够增强水泥材料的透水性能和抗收缩性能;更重要的是能够利用未燃烧碳,在水泥熟料焙烧过程中替代燃料达到降低能耗的目的。目前,水泥行业中,粉煤灰在硅酸盐水泥中掺杂量接近 15%,而在无熟料水泥中的粉煤灰含量达到 20% ~ 40%。

(2) 混凝土

粉煤灰混凝土是以水泥、砂石为主体掺入部分粉煤灰配制而成的,具有优良的抗渗性能、耐磨蚀和耐腐蚀性能;粉煤灰中的球状微珠、磁珠具有表面光滑、结构致密的特点,可显著增强混凝土的流动性;粉煤灰的掺杂有效降低混凝土中水泥用量和水量,有效延缓了水泥水化热反应时间,对混凝土的物理性能,如干燥收缩性、硬化强度有明显改善效果。

(3) 墙体材料

传统粉煤灰基墙体材料主要包括烧结粉煤灰砖、蒸压粉煤灰砖和粉煤灰砌块等。粉煤灰烧结砖粉煤灰掺杂量达到 30% ~ 70%, 具有质轻、节能、抗冻融、耐久、强度高优点; 粉煤灰砌块具有密度低、强度高、耐久性好的特点; 而蒸压粉煤灰砖则具有优良的抗压性能、抗折性能、耐久性能和抗收缩性能。硅酸钙板(生态板)是一种相对较新型的墙体材料, 主要由粉煤灰、水泥、石英砂、纤维等几种材料按照一定配合比例复合而成, 粉煤灰占到 55% 以上^[12]; 具有防水、防火、隔音和保暖等特点, 还有强度高、重量轻和易加工性能, 被广泛地使用于船舶的隔舱板、吊顶、建筑非承重的墙体和防火场所。

3.1.2 农业领域

粉煤灰在农业领域应用广泛, 主要包含土壤改良和肥料制作两方面。粉煤灰中含有丰富的元素, 如 Si、Al、Ca、Mg、K、Na、Fe、Ti、B、Zn、V、Mn、Cu、Co、Mo 元素及硝酸盐、硫酸根、磷酸根和碳酸根等阴离子; 粉煤灰的掺杂可明显改良土壤结构、降低堆密度、酸碱度、增强储水及输送能力; 还能够为植物提供营养物质, 如氮肥、磷肥、钾肥及促进植物生长和提高作物产量的稀有元素 B、Zn、Mn、Fe、Cu、Mo 等^[13]。

在肥料制造方面, 粉煤灰主要用来制备硅肥和磁化肥; 磁化肥是指在粉煤灰中添加一定量的氮磷钾肥料, 经过强磁场处理后造粒成型, 最终形成带磁性并富含各种营养物质的新型集化学、物理、生物一体化肥料。硅肥分为硅钾肥和硅钙肥: 硅钾肥是利用粉煤灰中的硅(70%)和外加钾盐(30%)经高温焙烧而成, 具有能耗高、推广难的缺点; 硅钙肥是电厂直接外排的富含多种微量元素以硅酸钙为主的碱性肥料, 适合酸性土壤。

3.1.3 矿山领域

采矿完成后遗留大量的采矿坑和废弃的地下井巷, 及时回填可有效避免山体滑坡、地面塌陷, 以及对农田、水库、道路、工业和民用建设设施的破坏。土地复垦前必需经过回填, 而填料主要成分是电厂粉煤灰和矿山尾矿, 在添加剂或胶结剂的作用下, 能够形成大量的硅酸盐及硅铝酸盐胶体, 具有凝胶性和水硬性特性, 是矿山复垦中强度指标要求的可靠保证。

3.1.4 环保领域

粉煤灰在环保领域的应用主要包括: 废水处理、

烟气处理和二氧化碳封存等方面。废水处理主要利用粉煤灰的多孔结构、大比表面积及大量的硅铝活性位; 基于上述因素, 其对废水中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 离子有较强的吸附作用^[14-16]; 粉煤灰内部大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 可有效去除溶液中的磷酸根离子^[17], 而酸改性粉煤灰对磷酸根的去除效果显著增强^[18]; 值得注意的是氧化钙^[19]、氯化铁^[20]等金属盐改性的粉煤灰对废水中的 Cl^{-} 和 F^{-} 离子的去除效果更佳。

烟气处理主要利用粉煤灰中的活性炭对烟气中 NO_x 氧化物进行吸附, 达到的去除氮化物目的^[21]; 而熟石灰改性粉煤灰后, 可有效脱出烟气中的二氧化硫^[22]; 在二氧化碳气体封存方面, 二氧化碳封存效率的高低主要取决于粉煤灰中的氧化钙存在状态、温度及压力等组合条件的影响^[23]。

3.2 粉煤灰高附加值的应用

3.2.1 深度分离领域

(1) 提取空心微珠与磁珠

粉煤灰空心微球是煤粉经急速短暂的高温(1 350 ~ 1 600 °C)热动力作用而发生挥发、脱水、膨胀、排气、氧化、相变和熔化等复杂变化, 形成了一些包含氮气和二氧化碳等气体的空心微球, 分为漂珠和沉珠两种^[24]。空心微珠由二氧化硅和金属氧化物组成, 具有轻质、高强、耐高温、绝缘等特性, 广泛应用于航空航天、隔热保温和复合材料^[25]等领域; 粉煤灰磁珠是指粉煤灰中 Fe_2O_3 含量较高, 能够通过磁选技术分离出来的微珠; 碱改性磁珠具有多孔结构, 可制备磁珠吸附剂; 而通过凝固凝结法与反相悬浮法技术, 制备的天然高分子改性磁珠吸附剂的复合材料, 对废水中重金属 Cu^{2+} 的去除效果更好^[26]。

(2) 回收碳

粉煤灰中碳含量受燃煤锅炉运行条件和煤种的影响较大, 如煤粉燃烧不充分碳含量会高达 10% ~ 30%; 粉煤灰中残炭回收是粉煤灰资源化利用的首要解决的问题, 也是粉煤灰高效开发利用的可靠保证; 回收残碳不仅可作为燃料, 还能作为活性炭吸附剂, 在燃料、废水处理和烟气脱硫(脱硝)领域应用广泛。

3.2.2 氧化铝提取领域

粉煤灰中提取氧化铝的技术主要有酸法、碱法和酸碱联合法。在前期的工作中已对粉煤灰提取氧

化铝技术进行了部分梳理^[27],酸法包含硫酸焙烧法和盐酸浸出法;碱法主要包含碳酸钠烧结法、石灰石烧结法、碳酸钠与硫酸铵烧结法等。

(1) 盐酸浸出法

粉煤灰与盐酸反应的原理:利用粉煤灰中可溶的硅铝酸盐与盐酸发生反应,该过程中氧化硅、莫来石与盐酸均不发生反应,氧化钛反应缓慢;而粉煤灰中的K、Na、Ca、Mg、Ga、Li等元素均随着盐酸浸出而进入氯化铝溶液。神华集团自主研发的“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝工艺中,循环流化床粉煤灰中氧化铝的溶出率达到85%以上;经过配料、溶出、渣液分离、滤液除杂、蒸发结晶和煅烧工艺后,生产的氧化铝纯度达到冶金级品位^[28]。

(2) 石灰石烧结法

石灰石烧结法技术最为成熟^[29],先将粉煤灰与石灰石混合,并在1300~1400℃高温下烧制成熟料,利用熟料中的铝酸钙和硅酸钙在碳酸钠溶液的溶解性将碳酸钙和硅酸钙分离;液相中加入氧化钙脱硅,获得精制液经碳分后获得氢氧化铝产品,高温焙烧获得氧化铝。内蒙古蒙西集团利用新石灰石烧结法,在2006年建设年产40万t粉煤灰提铝并联产水泥的项目,于2014年建成投入试生产^[30]。

(3) 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法是利用纯碱、石灰石(碱石灰)和粉煤灰按比例混合,并在1200℃进行煅烧,烧结熟料再经稀碱浸出、两段脱硅、碳分、高温煅烧工艺获得氧化铝^[31]。优点是工艺简单、应用广泛;缺点是能耗高、碱耗量大和排渣量大。针对存在问题,中国大唐集团在2004年与清华同方合作开发了预脱硅—碱石灰烧结法技术,降低了能耗和排渣量,2012年建成年产20万t氧化铝示范生产线。

3.2.3 稀有金属提取领域

粉煤灰富含大量的稀有金属和稀土金属元素,如Ge、Ga、U、V、Li、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等元素;稀有元素广泛应用于催化领域、军工领域、交通领域和通讯领域。目前,云南铝业公司成功的从煤中提取出高纯Ge,并实现商业化生产^[32];神华集团的科研人员成功从粉煤灰中提取出Ga^[33]和Li等元素^[27];美国学者Taggart等^[34]对粉煤灰提取稀土元素的影响因素(烧结助剂种类、焙烧温度和浸出液酸度)做了详细试验研究,结果表明:氢氧化钠作为烧结助剂(碱/灰比=1:

1),焙烧温度为450℃,硝酸摩尔浓度为1~2 mol/L范围时,粉煤灰中稀土元素提取率达到70%以上。

3.2.4 陶瓷领域

(1) 多孔陶瓷

多孔陶瓷是理想的过滤材料,具有性能稳定、耐磨、耐高温、耐腐蚀、抗冲击和比表面积大等优良性能,广泛应用于固、液、气分离领域。利用粉煤灰为原料制备多孔陶瓷,显著提高了粉煤灰资源利用率,还能降低多孔陶瓷的生产成本。

太原科技大学Li等^[35]以粉煤灰和氧化铝为原料,以AlF₃为助剂,制备了莫来石晶须陶瓷。研究表明:以酸洗粉煤灰为原料、助剂AlF₃用量为6%、烧结温度为在1200℃时,获得的陶瓷抗弯强度为59.1 Mpa,体积密度为1.32 g/cm³,孔隙率为26.8%。在该条件下制备的多孔陶瓷能够作为非常规油气资源的陶瓷支撑剂。

中国科学技术大学Luo等^[36]成功合成了一种新型泡沫陶瓷,预先采用碱液对粉煤灰表面进行预处理,使其覆盖一层羟基方钠石,在烧结温度为1200℃时,活化过的粉煤灰会发生自发泡反应,并能够形成孔隙率为83.6%、表观密度为0.41 g/cm³、抗压强度为8.3 Mpa和热电导率为0.098 3 W/mk的性能较佳的发泡陶瓷。

(2) 多孔陶瓷膜

粉煤灰中氧化铝和氧化硅含量占粉煤灰总量的80%左右,是制备无机陶瓷膜的廉价原料。粉煤灰合成的无机陶瓷膜具有耐高温、耐酸/碱腐蚀、膜通量大和易清洗的特性,在医药、环保和化工行业应用广泛。

南京科技大学的Zou等^[37]采用热喷涂技术“一步法”合成了以大孔粉煤灰为载体的高性能不对称陶瓷膜,新涂层工艺有效防止了渗透和中间层需求,节约了制作时间和成本;实验结果表明:最优条件下合成的粉煤灰/氧化铝复合膜,孔径为100 nm,渗透率为445 L/(m²·h·bar);在处理含油乳状液和废锡废水过程中,有机碳(TOC)截留率高达99%,对锡酸的截留率高达99.9%。

3.2.5 催化领域

粉煤灰主要组分是氧化硅和氧化铝,具有多孔性结构和较大的比表面积,可作为处理烟气的脱硝催化剂、降解染料的光催化剂和载体使用。

东北电力大学施云芬等^[38]先将粉煤灰和膨润

土混合制成的复合材料载体,并通过负载钒氧化物制成 $V_2O_5/FA-BT$ 催化剂。实验结果表明:低温下催化剂脱硝效果更好,当反应温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时,活性组分 V_2O_5 质量分数为 11% 时,催化剂 $V_2O_5/FA-BT$ 的脱硝率达到 89% 。

Jain 等^[39]考察了不同质量分数的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷热活化 F-型粉煤灰,对氰乙酸乙酯与环己酮缩合生成氰乙酸乙酯(环己烷)的反应活性,结果表明:反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、质量分数为 10% 的氨基丙基对氰乙酸乙酯热活化的粉煤灰,具有较好的催化性能,环己烷的收率达到 92% 。

3.2.6 橡胶领域

橡胶中的填料-聚合物之间存在范德华力、化学键或两者的混合的分子键;因而,能够提高橡胶的力学性能、加工性能及特定功能的阻燃、导电和耐热性能;粉煤灰中的颗粒为球形、粒径小、比表面积大是优质的填料,可替代黏土、白炭黑等,应用中有明显的竞争优势。

Yang 等^[40]考察了羧基丁腈橡胶与粉煤灰之间的羧酸盐化反应的模拟试验,实验结果表明:橡胶中的羧基与粉煤灰中的金属氧化物的发生反应,能够在粉煤灰粒子表面形成橡胶层;当粉煤灰掺杂量为 20 份时,合成复合材料的拉伸强度达到 23.19 MPa ,较未改性羧基丁腈橡胶高出 44.0% ;当粉煤灰掺入量为 40 份时,合成复合材料的拉伸强度达到 20.60 MPa ,较未改性羧基丁腈橡胶的拉伸强度高出 28.0% 。

Yang 等^[41]开展了丁苯橡胶/粉煤灰/山梨酸复合材料合成过程中发生的原位嫁接和中和反应的模拟试验,结果表明:山梨酸的羧基与粉煤灰的金属氧化物能够发生中和反应,而且山梨酸的双键在 DCP 的作用下与丁苯橡胶的主链发生嫁接反应;该复合材料的拉伸强度为 9.64 MPa ,较丁苯橡胶与粉煤灰复合材料的拉伸强度高出 215% 。

3.2.7 地质聚合物

地质聚合物是一种由硅氧四面体、铝氧四面体为基本单元的三维网络聚合物,具有良好的耐腐蚀性、耐久性、早强性、抗渗性、阻燃性、低收缩率和低渗透率;其生产能耗仅为水泥能耗的 30% ,广泛应用于建筑材料、高强材料和密封材料领域^[42]。

Wang 等^[43]以粉煤灰漂珠和粒化高炉渣为原料, Na_2SiO_3 为碱活化剂,分别配以有机改性剂和成

膜剂,并采用溶胶-凝胶法制备了两种高热稳定性和耐腐蚀性的新型阻燃涂料。实验结果表明:在涂料制备过程中,地聚物能够转化为硅质层,阻碍了热质传递,两种新型涂料的放热速率和火焰生长指数较未改性的涂料分别下降了 45.5% 和 39.0% ;粉煤灰或矿渣掺量为 25% 时,获得的地聚物涂层阻燃效果较好。

3.2.8 沸石

沸石分子筛是一种硅铝酸盐材料,具有多孔结构和高比表面积,在催化领域、气体吸附/分离领域、废水中重金属处理^[44-45]、硬水软化和海水淡化等方面有着广泛的应用。粉煤灰中的硅铝酸盐或粉煤灰提铝后残渣可替代传统化工原料合成不同硅铝比的分子筛,能够显著降低分子筛生产成本,促进了分子筛的工业化推广与应用。

Hyland 等^[46]以高铝粉煤灰为原料,采用碱熔-水热法合制备了 4A 分子筛。实验结果表明:煅烧温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、原料硅铝比 0.8 、 $NaOH$ 碱度 2.5 mol/L 、老化时间 6 h 、晶化温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 24 h 的最佳工艺条件下时,合成的 4A 分子筛具有立方体结构,孔径分布窄,粒径均匀,比表面积高达到 $605.6\text{ m}^2/\text{g}$ 。

3.2.9 泡沫玻璃

粉煤灰泡沫玻璃是利用粉煤灰中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、未燃炭、莫来石和石英等成分,在高温下烧结能够形成玻璃体及其易粉末化的特性;并在发泡剂的作用下进行二次焙烧工艺制备而成。粉煤灰泡沫玻璃具有强度高、密度小、化学稳定性好、吸水率低、吃灰量大、易切割成型的优点,可作为保温、防水、绝热和吸声材料^[47]。

西安交通大学的 Bai 等^[48]以粉煤灰和废玻璃为原料、碳化硅为发泡剂,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下焙烧 20 min ,成功制备了具有封闭孔结构的粉煤灰泡沫玻璃;其体积密度为 267.2 kg/m^3 ,抗压强度为 0.9829 MPa ,气孔率 81.55% ,合成的粉煤灰泡沫玻璃的膨胀体积为原始体积的 5.81 倍。

4 粉煤灰资源化开发利用存在的问题与发展前景

目前,粉煤灰的工业化应用主要体现在大掺杂量的应用,而粉煤灰在高附加值产品的开发方面虽

研究报道较多,但大部分处于实验室研究阶段,仅少量的实现了工业化应用。普遍存在粉煤灰资源利用率低和粉煤灰资源化一体化开发利用体系仍不完备的问题,因此未来粉煤灰在综合开发利用方面需要注重以下几点:

(1)粉煤灰产业之间的协同发展,如在火力发电厂直接开深度分离工艺,高效分离出空心微珠、铁磁珠和未燃炭,用于后续高附加值产品的制备。

(2)粉煤灰中氧化铝的提取,经过深度分离的粉煤灰进行铝元素提取工艺:总体上分为酸法和碱法两种工艺。酸法工艺具有减量化、再利用、零排放的特点,但是对设备材质要求较高;碱法技术成熟、工艺简单,但存在排渣量大、难消化的特点,限制了它的推广应用。

(3)从循环经济发展层面来看,粉煤灰酸法提取有价元素更具有推广应用前景;这就要求我们对粉煤灰中的元素存在形态,对粉煤灰中有价元素溶出规律进行深入研究,并掌握元素的走向,进而开发适合于酸法体系下的有价元素提取技术来提高粉煤灰高附加值利用效率。

(4)针对酸法体系下粉煤灰提取有价元素尾渣的组成、存在形态及特点;我们可开发高附加值的分子筛、晶体硅等产品;在制备过程中,可有效分离重金属,完成对重金属回收和利用;在低附加值产品方面,可直接加工成为橡胶填料、塑料填料;制备硅铝酸盐玻璃和地质聚合物等产品。

总体上来看,粉煤灰资源化一体化技术开发与应用将是未来研究重点,这符合循环经济发展理念,符合国家倡导的可持续发展理念,更符合粉煤灰资源精细化、高端化和高附加值化的应用的市场需求。

参考文献:

[1] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J].硅酸盐通报,2018(12):3833-3841.

[2] 郭新亮.燃煤电厂粉煤灰综合利用技术研究[D].西安:长安大学,2009.

[3] 张灿强.不同种类粉煤灰特性的实验研究[D].南京:东南大学,2017.

[4] Selic E, Herbell J D. Utilization of fly ash from coal-fired power plants in China[J]. Journal of Zhejiang University - Science A (Applied Physics & Engineering), 2008, 9(5): 681-687.

[5] 孙俊民,王秉军,张占军.高铝粉煤灰资源化利用与循环经济[J].轻金属,2012(10):1-5.

[6] Yang Q C, Ma S H, Zheng S L, et al. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al-rich fly ash u-

sing mild hydro-chemical process[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2014, 24(4): 1187-1195.

[7] Xu H, Li Q, Shen L F, et al. Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymersynthesis[J]. Waste management, 2010, 30(1): 57-62.

[8] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in energy and combustion science, 2010, 36(3): 327-363.

[9] Wang S. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis[J]. Environmental science & technology, 2008, 42: 7055-7063.

[10] Vassilev S V, Vassileva C G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties and behavior[J]. Fuel, 2007, 86: 1490-1512.

[11] Li J, Zhuang X, Querol X, et al. A review on the applications of coal combustion products in China[J]. International geology review, 2018, 60(5-6): 671-716.

[12] 佚名.内蒙古首条利用粉煤灰制作的绿色“生态板”下线[J].粉煤灰综合利用,2018(5):139.

[13] Manisha Basua, b, Manish Pande, et al. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review[J]. Progress in natural science, 2009, (10): 1173-1186.

[14] Banerjee S S. Removal of nickel(II) and zinc(II) from waste water using fly ash and impregnated fly ash[J]. Separation science and technology, 2003, 38(5): 1015-1032.

[15] 曾经,刘春华.火电厂粉煤灰改性物对Cu(II)的吸附性能及应用研究[J].材料保护,2007(6):55-57.

[16] Tomasz K, Anna K, Ryszard C. Effective adsorption of lead ions using fly ash obtained in the novel circulating fluidized bed combustion technology[J]. Microchemical journal, 2019, 145: 1011-1025.

[17] Hermassi M, Valderrama C, Moreno N. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2017, 5(1): 160-169.

[18] 彭喜花,马喜君,刘雪梅,等.改性粉煤灰处理低浓度含磷废水的研究[J].环境污染与防治,2012(1):52-55.

[19] 邹鹏,郁海华.采用改性粉煤灰对电厂脱硫废水中Cl⁻的去除[J].工业水处理,2019,39(3):50-53.

[20] 张罡,熊青山.金属盐改性粉煤灰处理含氟废水及吸附热力学研究[J].当代化工,2018,47(12):2588-2597.

[21] Rubel A, Andrews R, Gonzalez R, et al. Adsorption of Hg and NO_x on coal by-products[J]. Fuel, 2005, 84(7-8): 911-916.

[22] Rathnayake M, Julnipayawong P, Tangtermsirikul S, et al. Utilization of coal fly ash and bottom ash as solid sorbents for sulfur dioxide reduction from coal fired power plant: Life cycle assessment and applications[J]. Journal of cleaner production, 2018, 202(20): 934-945.

[23] Ji L, Yu H, Wang X L. CO₂ sequestration by direct mineralisation using fly ash from Chinese Shenfu coal[J]. Fuel processing technology, 2017, 156: 429-437.

[24] 宋晓睿,杨辉.空心玻璃微球制备技术研究进展[J].硅酸盐学报,2012,40(3):450-457.

[25] LIANG J Z. Toughening and reinforcing in rigid inorganic par-

- ticulate filled poly(propylene): A review [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 8(3): 1547 - 1555.
- [26] 郭新亮. 基于粉煤灰磁珠的磁性吸附剂制备及铜吸附研究[D]. 合肥:安徽理工大学, 2016.
- [27] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 粉煤灰中锂提取技术研究进展[J]. *有色金属:冶炼部分*, 2018(4): 46 - 50.
- [28] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. *煤炭工程*, 2015(7): 5 - 8.
- [29] 孙培梅, 童军武, 徐红艳, 等. 从粉煤灰中提取氧化铝熟料溶出过程工艺研究[J]. *中南大学学报:自然科学版*, 2010(5): 1698 - 1702.
- [30] 王腾飞, 张金山, 李侠. 碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2019(1): 16 - 20.
- [31] 唐云, 陈福林, 刘安荣. 燃煤电厂粉煤灰提取氧化铝研究[J]. *煤炭学报*, 2009(1): 105 - 110.
- [32] 代世峰, 任德怡, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床:成因类型、赋存状态和利用评价[J]. *煤炭学报*, 2014(8): 1707 - 1715.
- [33] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 盐酸体系下镓的提取技术研究进展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2019(1): 6 - 10.
- [34] Taggart R K, Hower J C, Hsu - Kim H. Effects of roasting additives and leaching parameters on the extraction of rare earth elements from coal fly ash[J]. *International Journal of coal geology*, 2018, 196: 106 - 114.
- [35] Li C X, Zhou Y, Tian Y M. Preparation and characterization of mullite whisker reinforced ceramics made from coal fly ash, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.021>.
- [36] Luo Y, Zheng S L, Preparation of sintered foamed ceramics derived entirely from coal fly ash[J]. *Construction and building materials*, 2018, 163: 529 - 538.
- [37] Zou D, Xu J R, Chen X F, A novel thermal spraying technique to fabricate fly ash/alumina composite membranes for oily emulsion and spent tin wastewater treatment [J]. *Separation and purification technology*, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.051>.
- [38] 施云芬, 陈媛, 张益维, 等. 粉煤灰负载钒氧化物低温 SCR 催化剂脱硝性能研究[J]. *东北电力大学学报*, 2015(3): 59 - 63.
- [39] Jain D, Mishra M, Synthesis and characterization of novel aminopropylated fly ash catalyst and its beneficial application in base catalyzed Knoevenagel condensation reaction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 95: 119 - 126.
- [40] Yang S Y, Liang P, Hua K H. Preparation of carboxylated nitrile butadiene rubber/fly ash composites by in - situ carboxylate reaction [J]. *Composites science and technology*, 2018, 167: 294 - 300.
- [41] Yang S Y, Liang P, Peng X K. Improvement in mechanical properties of SBR/fly ash composites by in - situ grafting - neutralization reaction [J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 354: 849 - 855.
- [42] 冯泽平, 高钙粉煤灰地质聚合物的制备及耐久性研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(2): 107 - 110.
- [43] Wang Y C, Zhao J P, Facile preparation of slag or fly ash geopolymer composite coatings with flame resistance[J]. *Construction and building materials*, 2019, 203: 655 - 661.
- [44] 贾敏, 池君洲, 王永旺, 等. 粉煤灰酸法提取氧化铝的残渣制备 4A 分子筛[J]. *矿产保护与利用*, 2017(1): 77 - 83.
- [45] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 粉煤灰提铝后尾渣合成 13X 分子筛及其对 Pb^{2+} 吸附性能的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(6): 98 - 102.
- [46] Hyland M. Preparation of zeolite 4A by using high - alumina coal fly ash[M]. *John Wiley & Sons, Inc*, 2015, 119 - 126.
- [47] 谢建忠. 利用粉煤灰制备泡沫玻璃[J]. *矿产保护与利用*, 1999(3): 53 - 54.
- [48] Bai J G, Yang X H, Xu S C. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash [J]. *Materials Letters*, 2014, 136: 52 - 54.

引用格式:王丽萍,李超.粉煤灰资源化技术开发与利用研究进展[J].*矿产保护与利用*,2019,39(4):38-45.

WANG Liping, LI Chao. Research progress on development and utilization of fly ash resource technology[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2019, 39(4): 38 - 45.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail:kcbh@chinajournal.net.cn