

# 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望

李博琦<sup>1,2,3</sup>, 谢贤<sup>1,2,3</sup>, 吕晋芳<sup>1,2,3</sup>, 朱辉<sup>1,2,3</sup>, 黎洁<sup>1,2,3</sup>, 康博文<sup>1,2,3</sup>, 宋强<sup>1,4</sup>

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093;
4. 云南缘矿科技开发有限公司, 云南 昆明 650093

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0153-08  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.021

**摘要** 粉煤灰是煤炭燃烧后产生的一种固体废弃物, 经长期大量堆积, 占用大量土地资源且造成了严重的环境污染问题, 粉煤灰资源综合利用越发至关重要。论文介绍了我国粉煤灰的物化性质及其分类, 详细总结了我国粉煤灰有用组分回收和高附加值应用的方法及研究现状, 简要叙述了粉煤灰在建筑工程、农业和环境保护领域的应用现状, 分析了我国粉煤灰资源化利用存在的问题, 并对其了发展前景进行了展望。

**关键词** 粉煤灰; 固体废弃物; 综合利用

## 1 引言

中国是世界煤炭资源大国, 也是世界最大的煤炭产出国和消费国, 2019年我国煤炭总产量为37.5亿t, 同比增长4.2%, 占全球煤炭总产量的47.3%, 进口量为3亿t, 消耗量占全球的51.7%。目前, 我国仍以煤炭为主要能源, 且在未来长时间内能源结构不会发生改变, 每年一半以上的煤炭资源用于燃煤发电, 煤炭燃烧过程中会排放大量粉尘和有害气体, 对人体健康和生态环境造成严重的危害<sup>[1,2]</sup>。而粉煤灰作为燃煤后产生的主要固体废弃物因长期堆积占用了大量的土地资源, 2020年我国粉煤灰的预计累积堆积量将达30亿t<sup>[3]</sup>, 且粉煤灰的有害元素经雨水冲刷会对周围水资源和土壤环境造成严重的影响, 其扬尘也会对大气造成严重污染。

近年来, 随着我国社会主要矛盾的转化, 人民赖以生存的生态环境问题备受关注。2019年, 习总书记提出了生态文明思想的六项原则, 要贯彻新发展理念, 统筹好经济发展和生态环境保护建设的关系。因此, 粉煤灰环境污染问题的重视程度也日益提高。由于粉煤灰具有独特的物化性质且富含多种有价金属元素, 是

一种可综合利用的二次资源。粉煤灰的综合利用不仅可创造可观的经济效益, 也缓解了环境污染问题, 实现煤炭产业可持续发展。目前我国粉煤灰主要应用于建筑、环保和农业领域, 在提取有用组分及高附加值利用领域的利用率不足5%<sup>[2]</sup>, 整体综合利用率较低。本论文针对我国粉煤灰的物化性质和综合利用现状进行了综合论述, 分析了我国粉煤灰资源化利用的前景及存在的问题, 对推动我国粉煤灰高效综合利用和矿产资源的可持续发展具有重大意义。

## 2 粉煤灰物化性质及分类

### 2.1 粉煤灰的物理性质

粉煤灰是煤在高温燃烧后产生的一种银灰色或灰色的粉状颗粒物, 由细小实心或空心无定型玻璃微珠及少量炭组成。不同种类的燃煤及不同的燃烧方式会得到具有不同物理性质的粉煤灰。粉煤灰的粒度从1微米至数百微米不等, 我国粉煤灰的平均粒度小于20 $\mu\text{m}$ <sup>[4]</sup>, 比表面积范围在1500~3600 $\text{cm}^2/\text{g}$ , 平均比重约2.1 $\text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[5-6]</sup>。粉煤灰的共同特点: 球形多孔结构, 具有较好的渗透性, 毛细现象强烈。

收稿日期: 2020-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(51764025)

作者简介: 李博琦(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源综合利用、浮选理论与工艺。E-mail: 393455368@qq.com。

通信作者: 谢贤, 博士, 副教授。E-mail: kgxianxie@126.com。

## 2.2 粉煤灰的化学性质

粉煤灰主要由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等氧化物组成,并含有少量未燃炭残渣<sup>[7]</sup>。由于燃煤种类及燃烧条件的差异,粉煤灰中主要氧化物的含量变化范围

表1 粉煤灰主要氧化物含量范围

Table 1 Main oxide content range of fly ash

Main ingredient	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	Ignition loss
content	15% ~ 60%	22% ~ 65%	4% ~ 40%	1% ~ 40%	0.7% ~ 1.9%	0.7% ~ 2.9%	0.7% ~ 30%

## 2.3 粉煤灰的分类

依据粉煤灰化学组成的差异性,粉煤灰可被分为多种类型。我国依据粉煤灰中氧化铝含量的不同将粉煤灰分为高铝粉煤灰和普通粉煤灰。高铝粉煤灰中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量占 45% ~ 65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  总含量在 80% 左右;普通粉煤灰中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量通常低于 27%,  $\text{SiO}_2$  含量在 50% 左右<sup>[10]</sup>。美国材料与试验协会 (ASTM) 根据粉煤灰中氧化物及烧失量差异将粉煤灰划分为 C 型和 F 型粉煤灰, F 型粉煤灰中的  $\text{CaO}$  含量一般介于 1% ~ 12%, 原料主要为烟煤或无烟煤, 而 C 型粉煤灰中的  $\text{CaO}$  含量高达 30% ~ 40%, 原料主要为褐煤或亚烟煤<sup>[9-11]</sup>。保加利亚学者 Vassilev 依据粉煤灰中氧化物含量及应用途径将粉煤灰分为硅铝质、钙硅铝质、铁硅铝质及铁钙硅铝质 4 种类型的粉煤灰<sup>[12]</sup>。

## 3 粉煤灰综合利用现状

近年来,粉煤灰的综合利用越发备受关注,不仅可以减少占地,也缓解了其对生态环境造成的污染,同时还可以创造可观的经济效益。由于粉煤灰具有特殊的物化性质以及富含多种有用组分,被广泛应用于有用组分提取、高附加值利用、建筑材料、农业和环保等领域。目前我国粉煤灰主要应用于建筑材料、农业和环保领域,工艺简单,技术较为成熟,且消耗量大。在有用组分提取和高附加值利用领域仍处于起步阶段,存在着技术不成熟、工艺复杂且无法实现工业化等问题。

### 3.1 有用组分提取

粉煤灰中富含空心微珠、磁珠、残炭、氧化铝和稀有金属元素等有用组分,是一种可综合利用的二次资源。根据其物化性质差异,利用选矿分离技术,可以有效地将粉煤灰中有用组分提取出来。提取质后的粉煤灰可以用于建筑领域,工程效果更佳。

很大,主要氧化物的含量见表 1<sup>[8]</sup>。通常烟煤和无烟煤燃烧产生的粉煤灰中的  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SO}_3$  含量相比褐煤和亚烟煤所产生的要低,但  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量及烧失量较高<sup>[9]</sup>。

#### 3.1.1 提取空心微珠

空心微珠主要由二氧化硅和金属氧化物组成,具有质轻高强、耐高温、绝缘性好等特性,广泛应用于航空航天、耐火保温和绝缘材料制造等领域<sup>[13]</sup>。燃煤种类、煤质、燃烧温度及燃烧方式等因素直接影响空心微珠的形成。K、Na、S、P 含量低且发热量高的烟煤,空心微珠的产出量较大,无烟煤形成的空心微珠量较少。由于空心微珠的质轻且比重小于 1,通常采用湿选法利用空心微珠的可浮性从粉煤灰排放池的表面漂浮物中提取,李云凯<sup>[7]</sup>等首先对电厂粉煤灰进行高压冲洗预处理,使灰珠分离,然后利用空心微珠较好的可浮性进行浮选,进一步提纯,得到优质产品。近年来,越来越多的电厂采用干排以保证粉煤灰的活性,干选法是一种提取粉煤灰中空心微珠的有效手段,风力选矿作为干选法可以有效地将粉煤灰的空心微珠分离出来<sup>[7]</sup>。根据电厂排放粉煤灰的方式,可以选择不同的分选方法对其进行有效回收。

#### 3.1.2 提取磁珠

煤炭中的硅铝组分在高温燃烧过程中,成熔融状态,与磁性铁矿物结合,冷却后形成玻璃相磁珠,其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量相对较高。磁珠在工业上应用较为广泛,在重介质选煤中被用作新型加重质,因其球体结构流动性好,在悬浮液中具有较大的容积浓度<sup>[17]</sup>,也可对磁珠表面进行改性制备吸附剂的复合材料<sup>[18]</sup>。Jiang 等利用  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  与  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  作为交联剂,通过对磁珠表面改性,合成一种具有选择性的复合材料,用于去除废水中的重金属离子<sup>[19]</sup>。目前我国多采用干式磁选对粉煤灰中的磁珠进行回收,该方法高效、节能并且环保,但磁珠产品中常常夹杂脉石矿物。湿式磁选虽能有效回收粉煤灰中的磁珠,但该方法耗水量大,且 90% 的粉煤灰作为尾矿被湿排,回收困难,同时会产生废水<sup>[15-16]</sup>。可以考虑先干式磁选后湿式磁选对其进行回收,先采用干式磁选可以避免湿式磁选尾矿湿排

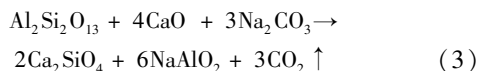
难回收和产生废水等问题发生,后湿式磁选可以很好地解决脉石夹带问题,进而提高磁珠产品的品质。

### 3.1.3 提取炭

火力发电厂煤燃烧较为充分,产出的粉煤灰中残炭含量一般较低。但部分煤锅炉因运行条件和煤种的不同导致煤燃烧不充分,残炭含量可达10%~30%。残炭含量的高低直接影响粉煤灰在建筑、陶瓷等领域的应用。从粉煤灰中回收残炭可提高粉煤灰综合利用效率,且残炭具有吸附性可用于处理废水,也可以用于脱硫脱氮<sup>[20]</sup>。提取粉煤灰中的残炭通常使用浮选法和电选法。任琳珠等<sup>[21]</sup>用浮选从粉煤灰中提取出了优质精炭,浮选后的粉煤灰中含碳量仅为2.41%,大大提高了粉煤灰品质。电选法是利用残炭和粉煤灰在高压电场中导电性能差异进行分离和富集<sup>[22]</sup>,粉煤灰作为非导体物质在电晕电场中获得电荷,但释放较慢,被吸在圆筒表面。而残炭的导电性较好,在电场中获得电荷后很快得到释放,受重力和离心力的共同作用被抛出,进而回收残炭<sup>[23-24]</sup>。

### 3.1.4 提取氧化铝

近年来,我国氧化铝市场需求量逐年递增,高品位铝土矿资源短缺,人们纷纷将目光转向了价格低廉的高铝型粉煤灰,其 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量高达45%~65%。目前,多采用烧结法或湿法回收粉煤灰中的氧化铝。烧结法主要有石灰石烧结法、碱石灰烧结法和纯碱烧结法,石灰石烧结法主要以石灰作烧结剂,孙培梅等<sup>[25]</sup>利用该方法回收了粉煤灰中的氧化铝,首先将粉煤灰与石灰石混合,在1300~1400℃高温下焙烧,然后在其熟料中加入碳酸钠溶液,将碳酸钙和硅酸钙分离,所得液相再经脱硅除炭和焙烧处理,最终获得氧化铝。石灰石烧结法技术较为成熟,工业化应用早,但工艺复杂,能耗高,烧结过程中添加大量的石灰会产生大量废渣,对于铝硅比较低的原料,渣量更多,严重限制其推广。碱石灰烧结法<sup>[26]</sup>主要以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和石灰的混合物作烧结剂,烧结温度较前者低,且产品纯度高,其主要反应式如式(1)~(3)。碱石灰烧结法一定程度上降低了烧结温度,渣量较少,钠盐可溶性更高,除杂更容易,有利于保证产品纯度。纯碱烧结法<sup>[26]</sup>使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作烧结添加剂,在900℃以下进行焙烧,所得熟料中 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 经酸处理形成硅胶,滤液使用氨水和氢氧化钠沉淀除铁,再次添加适量酸将偏铝酸钠转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,沉淀烘干焙烧即可得到纳米级氧化铝。纯碱烧结法可以实现粉煤灰中多种金属的综合回收,但大量的硅胶导致过程中酸耗大且过滤困难,铁铝硅分离难度大,目前仍未实现工业化。



湿法常使用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{HCl}$ 浸出粉煤灰中的氧化铝,Valeev等<sup>[27]</sup>对粉煤灰酸浸提取氧化铝做了研究,在温度200℃、 $\text{HCl}$ 浓度345g/L、固液比1:5的最佳条件下,氧化铝的浸出率高达90%~95%。2004年我国学者研发了“一步酸溶法”<sup>[28]</sup>,并于2012年实现工业化生产,氧化铝产品质量超过国家冶金级氧化铝一级品标准,属国际首创,其工艺流程如图1所示。该法工艺能耗较低、成本低、实现了酸的循环利用、环境友好,具有较好的经济、社会及环境效益。

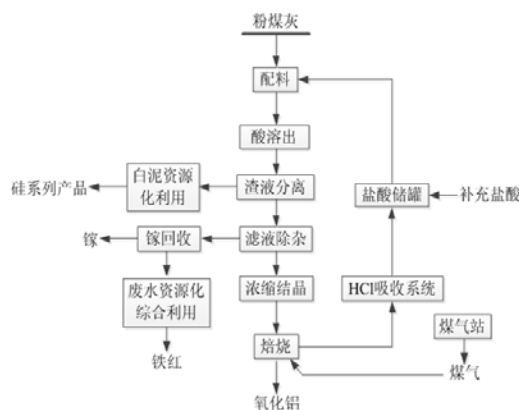


图1 “一步酸溶法”工艺流程

Fig. 1 Extraction of alumina from fly ash by one-step hydrochloric acid dissolution

### 3.1.5 提取稀有金属元素

粉煤灰中除含有Al、Fe外,还含有少量的Ge、Ga、U等稀有金属元素。目前,国内外针对煤灰中稀有金属元素的研究重点主要是其赋存情况,稀有金属元素的浸出和萃取以及酸浸液中稀有金属元素的分离。学者们利用萃取、酸浸等方法成功从粉煤灰中提取出了稀有金属元素。Kamran等<sup>[29]</sup>使用甲基三辛基氯化铵萃取剂从粉煤灰浸出液中萃取得到Ge,我国某公司也成功地从粉煤灰中提取出了高纯度的Ge<sup>[30]</sup>。Josiane<sup>[31]</sup>等使用浓 $\text{HCl}$ 浸出回收稀有金属元素,研究了在不同酸浓度下稀有金属元素的溶解度,当 $\text{HCl}$ 浓度为2.5mol/L时,稀有金属元素的浸出率最高。李超等<sup>[32]</sup>总结了在盐酸体系下Ga的提取技术,主要包括萃取法、吸附法、分子印记法,利用TBP为萃取剂提Ga, Ga的回收率达到85.74%。Gidwani等<sup>[33]</sup>制备了异羟肟酸类杯芳烃螯合树脂用于吸附盐酸体系中的Ga,镓的回收率达到98.9%。目前,从粉煤灰中提取

稀有金属元素还难以大规模地应用到工业中,仍存在稀有金属元素含量低难富集、相关技术不成熟、现有技术成本过高和富集率低等问题。

### 3.2 高附加值的应用

粉煤灰高附加值应用是未来综合利用的主要发展途径,随着科技发展,技术逐步趋向成熟。高附加值应用才是粉煤灰综合利用程度的最好体现。目前我国粉煤灰高附加值应用技术尚不完善,主要应用于合成沸石分子筛、地质聚合物、催化剂载体、陶瓷和橡胶等领域。

#### 3.2.1 合成沸石分子筛

沸石分子筛是一种被广泛应用于催化、吸附、过滤、离子交换等领域的硅铝酸盐多孔材料。由于粉煤灰的化学成分与合成天然沸石的火山原料相似,且粉煤灰本身具有多孔结构,孔径小,因此,国内外研究人员纷纷选择廉价且富含硅铝的粉煤灰作为原料,进行了大量粉煤灰合成沸石分子筛的研究。目前合成沸石主要方法有碱熔融水热合成法、微波辅助合成法和酸蚀合成法。Hyland等<sup>[34]</sup>采用碱熔水热法制备了4A分子筛,呈立方体结构,孔径均匀且分布窄,比表面积高达605.6 m<sup>2</sup>/g。Bukhari等<sup>[35]</sup>采用微波辅助法成功将粉煤灰合成了沸石分子筛,比表面积相对较高。李辰晨<sup>[36]</sup>利用酸蚀法制备了MS-C分子筛,具有较好的热稳定性,且工艺简单易操作。合成沸石分子筛是综合利用粉煤灰的有效途径,该过程工艺简单、能耗低、污染小,具有广泛的应用前景。

#### 3.2.2 合成地质聚合物

地质聚合物是一种由无机四面体[AlO<sub>4</sub>]和[SiO<sub>4</sub>]为基本结构的新型碱激发胶凝材料<sup>[37]</sup>,富含硅铝的粉煤灰是生产地质聚合物的原料来源之一。地质聚合物的生产能耗仅约为水泥(OPC)生产能耗的60%,CO<sub>2</sub>的排放量仅为OPC的1/6,被认为是硅酸盐水泥的理想替代品,广泛应用于高强建材和建筑材料<sup>[38]</sup>。具有较好的耐久性、抗渗性、抗侵蚀性和抗风性。相比普通硅酸盐水泥,由于具有较细的孔结构,粉煤灰基地聚物对氯离子渗透有很好的抑制作用。但由于地聚物呈碱性,容易与空气中CO<sub>2</sub>发生反应生成盐,存在风化现象。学者们对其抗风化进行了大量研究,发现加入富铝添加剂和纳米SiO<sub>2</sub>,提高固化温度,延长固化时间,降低含水量,可以很好地避免风化现象的发生<sup>[39,40]</sup>。

#### 3.2.3 合成陶瓷材料

粉煤灰与黏土和长石等陶瓷原料化学成分相似,

且在形成过程中,原煤中黏土类物质经燃烧向玻璃质转变。因此,粉煤灰被认为是替代黏土制备陶瓷的优良原料。我国粉煤灰主要用于制备传统陶瓷、泡沫陶瓷和陶瓷玻璃。传统陶瓷常采用粉末压实烧结技术进行生产,通过调节粉煤灰、黏土和长石的掺量配比,再经高温焙烧得到合格产品。制备泡沫陶瓷须进行发泡处理,严格控制工艺条件。陈芳<sup>[41]</sup>以硼酸和硫酸作为发泡剂,通过调节粉煤灰、玻璃粉和瓷粉的掺量配比,制得抗压强度达到8.01 MPa的优质泡沫陶瓷,且气孔率大、耐高温和耐腐蚀。Kniess等<sup>[42]</sup>利用粉煤灰合成Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>三元体系的陶瓷玻璃,不仅成本低,而且形成的纳米晶体结构,具有优良的机械性能。

#### 3.2.4 合成催化剂载体

粉煤灰主要由SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物组成,具有多孔结构、比表面积大和热稳定性好等特性,常用作合成多相催化的催化剂载体。王臣等<sup>[43]</sup>以粉煤灰为载体,采用溶胶-凝胶法一步合成负载型TiO<sub>2</sub>光催化剂,并进行了可见光催化降解亚甲基蓝试验,亚甲基蓝溶液脱色率达到95%。还有学者研究发现粉煤灰中的Fe<sup>3+</sup>可以加快光催化反应,对非光催化降解也有促进作用<sup>[44]</sup>。负载Fe<sup>3+</sup>的改性粉煤灰催化剂有机物催化降解性能优良,在一定条件下,对活性蓝181的催化降解具有较好的效果<sup>[45]</sup>。施云芬等<sup>[46]</sup>通过在由粉煤灰和膨润土混合制成的载体上负载钒氧化物制备出了烟气脱硝催化剂,脱硝率高达89%。目前粉煤灰有机合成催化剂成为了热门研究,利用化学方法制备具有较好选择性的有机催化剂。Mazumder等<sup>[47]</sup>用KOH对F型粉煤灰进行活化,制备出富含羟基活性位的固体碱催化剂,二亚苄基丙酮的转化率得到了提高。

#### 3.2.5 橡胶填料

粉煤灰中富含氧化铝、氧化硅和氧化钙等氧化物,具有密度小、强度高等特性。近年来研究人员开辟了一种粉煤灰综合利用的新途径,将粉煤灰充填于橡胶材料中,提高橡胶材料整体的性能。大量研究表明:改性粉煤灰中的硅铝酸盐替代了黏土,SiO<sub>2</sub>可替代白炭黑起增量补强的作用,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CaO可替代碳酸钙在橡胶中起增量作用<sup>[48]</sup>。Alkadasi等<sup>[49]</sup>首先使用硅烷偶联剂对粉煤灰进行改性,处理后填充天然橡胶,大大提高了橡胶拉伸强度和硬度。魏雅娟等<sup>[50]</sup>研究了不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的影响,发现固硫粉煤灰补强丁苯橡胶复合材料的定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度性能优于普通粉煤灰。

### 3.3 在建筑工程领域的应用

粉煤灰除了在提质和高附加值利用领域的应用

外,我国最主要的应用途径是用于建筑工程领域,例如:水泥生产、混凝土添加剂和路基建设等方面。由于粉煤灰具有特殊的物化性质,掺杂粉煤灰的建筑材料抗压、抗折强度和耐久性都有所提高。

### 3.3.1 水泥生产

目前,我国粉煤灰综合利用最大的途径就是应用于水泥工业。粉煤灰中富含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  等活性物质,与黏土的化学成分相似,主要以生料配料和混合材料的途径应用于水泥生产。粉煤灰替代黏土与石灰石和铁粉混合制备水泥生料,再经焙烧处理生产水泥熟料,在该过程中能耗低且活性氧化钙更易生成<sup>[51]</sup>。在普通硅酸盐水泥中加入粉煤灰,有助磨作用,且细磨后的粉煤灰活性增强,更容易与水生成胶凝物质,使其生产出的水泥强度高,抗折、抗压能力强<sup>[52]</sup>。董玉萍等<sup>[53]</sup>在水泥土中掺入高钙粉煤灰,通过正交试验发现粉煤灰的最佳掺量为 20%,NaOH 的激发效果最好,最佳用量为 1%~1.5%,水泥前期强度得到了提高。崔靖俞等<sup>[54]</sup>研究了粉煤灰用量对水泥渗透性的影响,首先使用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  对粉煤灰预处理,激发其活性,在水泥土中加入激发粉煤灰大大提高抗渗透性能。而水泥土掺量低,严重影响水泥产品的抗渗性能,水泥掺量至少在 60% 以上。利用粉煤灰生产水泥在创造较高经济效益的同时也缓解了环境问题,降低了水泥生产成本并且提高了水泥的整体性能。

### 3.3.2 混凝土添加剂

粉煤灰因具有火山灰活性常用于与砂石和水泥混合制备混凝土。研究表明,在混凝土配料中加入一定比例的粉煤灰制备的混凝土强度高,抗渗性和耐腐蚀性都有所提高<sup>[55]</sup>。另外粉煤灰主要以球形微珠的形式存在,遍布在混凝土的空隙中,有效改善混凝土的和易性,增加了其密实度。杨静静等<sup>[56]</sup>研究了粉煤灰掺量对 C50 自密实混凝土的性能影响,粉煤灰掺量 30%~40% 可以有效改善混凝土的流动性,工作性能有所提高。当掺量超过 40%,强度以及耐久性较差。Shi 等<sup>[57]</sup>研究了在粉煤灰混凝土中加入硫酸钠和氯化钙等活化剂,加快了粉煤灰与石灰间反应,缩短了混凝土固化时间,增强了粉煤灰混凝土的强度。Ankur 等<sup>[58]</sup>研究了粉煤灰碱活化混凝土,结果表明钙基水合产物 CSH 凝胶和 CASH 与聚合产物 NASH 并存,从而使碱活化黏合剂的基质更加致密,裂缝和孔隙空间较小,压缩强度增加了约 52%,吸水性和氯离子渗透率分别减少了 35% 和 78%。

## 3.4 在农业领域的应用

粉煤灰在农业方面也得到了广泛应用。由于粉煤

灰具有多孔结构和较大的比表面积,常被用于土壤改良;还因富含多种植物生长所需的营养元素,被用于生产肥料,大大降低了肥料的生产成本,且肥效好。

### 3.4.1 改良土壤

因粉煤灰具有多孔结构、粒度小和比表面积大等特性,且富含多种微量元素,在农业中常用于改良土壤。适量掺杂在黏土性质的土壤中,具有良好的透气性。掺杂在砂石性质的土壤中,具有固水保湿的作用。粉煤灰呈碱性,可用于酸雨地区或酸性土地调节土壤的酸碱度。粉煤灰中也富含 B、Zn、Mn、Fe、Cu、Mo 等微量元素,可以补充土壤的营养成分,为农作物提供营养物质,促进农作物生长和提高作物产量<sup>[59]</sup>。在重金属污染地区,粉煤灰的钝化效果显著,通过对粉煤灰改性,改变其表面结构,释放活性,生成具有较强离子交换性能的硅酸盐或铝硅酸盐,与土壤中 Pb、Cu、Cd 等重金属离子发生不可逆的离子交换吸附<sup>[60]</sup>,进而改良土壤。

### 3.4.2 生产肥料

粉煤灰中含有含有 P、N、K 等植物生长所必需的营养元素和 B、Zn、Mn 和 Fe 等促进作物增产的微量元素,可替代肥料中部分添加剂,通过加工制作成促进农作物生长的复合化肥。目前,由粉煤灰加工而成的化肥主要有磁化肥、硅钾肥、硅钙肥和氮磷肥<sup>[3]</sup>。磁化肥通过在粉煤灰中添加适量的氮磷钾肥料,在磁场场作用下成型的一种新型肥料,营养物质丰富,该肥料因有剩磁,可改善土壤结构,维持土壤中水分稳定,促进植物根系对营养物质的吸收<sup>[61]</sup>。硅钙肥作为一种碱性肥料常用于酸性土壤农作物种植。胡兆平等<sup>[62]</sup>将粉煤灰和磷尾矿或低品位磷矿混合,高温熔融合成磷肥,且具有较高的 Ca、Si 含量。粉煤灰肥料与传统肥料相比,成本低、肥效好、肥效长、改良土壤且环保,具有较高的经济效益。

## 3.5 在环境保护领域的应用

粉煤灰在环境保护领域也有应用。利用粉煤灰的物化特性,常用于处理废水和废气,可通过改性大大提高其物理、化学吸附能力,对废水中的重金属离子有较好的吸附效果,对烟气脱硫、脱氮能力较强。也常被用于矿井回填,避免了地质灾害的发生。

### 3.5.1 废水处理

粉煤灰的比表面积较大、松散多孔,且内部含有大量的硅铝钙活性基团,具有较好的物理、化学吸附能力。通过改性处理,也具有絮凝和过滤作用。因此,粉

煤灰被广泛应用于废水处理。对废水中无机物、有机物、染料和  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等重金属离子都有较好的吸附效果,在处理含油废水也有较好的除油效果<sup>[63-64]</sup>。对于处理富含磷酸盐的废水常使用高钙粉煤灰,磷酸盐在溶液与高钙粉煤灰界面发生多层吸附<sup>[65]</sup>,具有较好的吸附效果。胡红勇<sup>[66]</sup>等以粉煤灰为原料制备了针对废水中  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附剂, $\text{Pb}^{2+}$  的去除率可达到 99% 以上。经碱改性后的粉煤灰<sup>[67]</sup>对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率可高达 99%。而经酸改性后的粉煤灰对废水中 COD 的吸附率达 80% 以上,磷的去除率达到 95%<sup>[68]</sup>。

### 3.5.2 废气处理

近年来,研究人员对粉煤灰在烟气中脱硫、脱氮进行了大量试验探索。粉煤灰富含  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等碱性物质,可用于净化酸性废气。同时粉煤灰具有多孔结构,比表面积较大,增大固气接触面积,大大提高了反应速率,可作为烟气脱硫和脱硝的吸附剂,且高钙粉煤灰自身具有脱硫效果。加入粉煤灰的脱硫剂脱硫效果优于传统纯石灰脱硫剂,这是因为气-固反应中吸附剂比表面积的大小是反应速率的主要决定因素。干式粉煤灰脱硫技术通过在石灰和石膏或用过的脱硫剂中加入一定比例的粉煤灰进行混合搅拌、挤压成形、蒸汽活化,制成圆柱状颗粒脱硫剂,脱硫率达到了 90% 以上<sup>[69]</sup>。粉煤灰中残留碳经过活化或改性对烟气中  $\text{NO}_x$  也有较强的吸附效果<sup>[70]</sup>,该吸附剂孔隙率高且强度高,可以去除工业废气中 82% 的  $\text{NO}$ <sup>[71]</sup>。Pinoso<sup>[72]</sup>等研究了粉煤灰对甲苯气体的吸附作用,热活化后的粉煤灰具有较好的吸附效果。

### 3.5.3 矿井回填

在矿产资源开采过程中,矿井坍塌等环境地质问题时有发生,对人们的生命财产造成巨大的威胁。粉煤灰作为一种固废可替代传统充填材料进行地下矿井回填。由于粉煤灰粒度较细,常与鹅卵石或地表废石混合后填充矿井,增强了采空区硬度且具有防水效果。还可用于回填煤矿坍塌区域,也可以灌浆废弃的地下矿点<sup>[73]</sup>。在采煤矿井回填中,常使用粉煤灰和煤矸石作为充填骨料,煤矸石经破碎后,向其内加入粉煤灰、减水剂和胶凝剂,合成胶结料浆进行井下充填,避免了地质灾害的发生<sup>[74]</sup>。粉煤灰在矿井密闭方面也有应用,由于粉煤灰遇水易与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生反应<sup>[75]</sup>,生成一种强度高、耐久且具有水硬胶凝性能的化合物,在矿井内形成密封墙体,具有较好的稳定性、密封性和耐久性。

## 4 结论与展望

我国是以煤炭为主要能源的国家,粉煤灰作为燃煤产物经长期堆积,现积存量巨大,占用大量土地资源并对自然生态环境产生严重的影响。粉煤灰资源化利用至关重要,创造经济效益的同时环境问题得以解决。目前我国粉煤灰主要广泛应用于建筑建材、农业和陶瓷等低附加值的领域。而在回收粉煤灰中磁珠、氧化铝及稀有元素等有价值组分和制备沸石分子筛、催化剂载体等高附加值利用领域仍处于实验室研究阶段,资源综合利用率较低。未来粉煤灰利用开发仍需要注意以下几点:

(1) 粉煤灰细化分类,加大对不同煤种和不同燃烧条件产出的粉煤灰特性的研究,根据粉煤灰的物化性质进行细化分类,为日后粉煤灰综合利用提供科学依据。

(2) 我国经济发展已经入新常态,经济已从高速发展向中低速转化,建筑行业将面临巨大挑战,而国内粉煤灰主要应用于建筑材料,会导致粉煤灰在建筑行业中的需求放缓。

(3) 我国粉煤灰仍处于低附加值利用阶段,粉煤灰中含有丰富的有价值元素,是很好的二次资源,回收粉煤灰中的有价值组分是实现矿产可持续发展的必要途径,分离后的粉煤灰综合性能更佳。

(4) 目前,我国粉煤灰高附加值利用领域仍处于试验探索阶段,仍存在技术问题,应加大深入研究力度,逐步向工业化应用迈进。

(5) 未来粉煤灰的综合利用应突破固有的应用结构和途径,在此基础上开发更精细化、高端化和高附加值的综合利用新途径,优化产业结构,形成粉煤灰综合利用产业链,实现其最大限度的开发和利用。

### 参考文献:

- [1] 梁慧婷. 中国煤炭产业现状分析[J]. 农村经济与科技, 2019, 30(14): 113-114.
- [2] 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, 37(12): 3834-3841.
- [3] 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.
- [4] YAO Z, JI X, SARKER P, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. Earth-Science Reviews, 2015, 141: 105-121.
- [5] 张汉鑫, 李慧, 谢珊珊, 等. 粉煤灰处理及资源利用[J]. 矿产综合利用, 2018, (5): 25-27.
- [6] SONG H, ZHAI F, ZHANG L. Comprehensive utilization of coal ash in China[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology), 2006, 31(5): 71-77.
- [7] BLISSETT R, ROWSON N. A review of the multicomponent utilisation of coal fly ash[J]. Fuel, 2012(97): 17-23.

- [8] 冯婷婷. 改性粉煤灰钝化城市污泥中的重金属及其在农业上的应用研究[D]. 成都:成都理工大学,2009.
- [9] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 327–363.
- [10] 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.
- [11] WANG S. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis[J]. *Environmental science & technology*, 2008, 42: 7055–7063.
- [12] VASSILEVA 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.
- [13] LIANG J Z. Toughening and reinforcing in rigid inorganic par-ticulate filled poly(propylene): A review [J]. *Appl Polym Sci*, 2002, 8(3): 1547–1555.
- [14] 李云凯,王勇,高勇,等. 粉煤灰空心微珠性能的测试研究[J]. *硅酸盐通报*,2002,30(5):664–667.
- [15] 江擒虎,鄒富强,黄康. 粉煤灰铁磁性物质回收方法与设备[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*,2009,32(7):959–961.
- [16] 陈铁军,庄骏,展礼仁,等. 粉煤灰干湿联合磁选提铁试验研究[J]. *矿冶工程*,2017,37(2):61–63.
- [17] FAN M, LUO Z, ZHAO Y, et al. Effects of magnetic field on fluidization properties of magnetic pearls [J]. *China Particology*, 2007, 5(1): 151–155.
- [18] SINGH S, BARICK K C, BAHADUR D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens [J]. *J Hazardous Mater*, 2011, 192(3): 1539–1545.
- [19] JIANG L, LIU P. Covalently crosslinked fly ash/Poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite microgels as novel magnetic selective adsorbent for  $Pb^{2+}$  ion [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 426: 64–70.
- [20] 成志英. 热电厂粉煤灰回收碳的探讨[J]. *大氮肥*,2000,23(5):316–318.
- [21] 任琳琳,王永田,李国胜. 某粉煤灰浮选脱炭试验研究[J]. *矿山机械*,2013,41(1):80–83.
- [22] 邓庆德,姬海宏,胡鑫,等. 燃煤电厂飞灰脱炭技术研究进展[J]. *华电技术*,2018,40(10):56–58.
- [23] 孔波,祥祯,邵园园,等. 电厂粉煤灰降炭提质技术工艺系统研究[J]. *煤炭加工与综合利用*,2012(4):44–47.
- [24] HOWER J C, GROppo J G, GRAHAM U M, et al. Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review [J]. *International journal of coal geology*, 2017, 179: 11–27.
- [25] 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*,2010,41(5):1698–1702.
- [26] 饶兵,戴惠新,高利坤. 粉煤灰提取氧化铝技术研究进展[J]. *硅酸盐通报*,2017,36(9):3003–3007.
- [27] VALEEV D, KUNILOVA I, ALPATOV A, et al. Complex utilization of ekitabuz brown coal fly ash: Iron & carbon separation and aluminum extraction [J]. *Journal of cleaner production*, 2019, 218: 192–201.
- [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*,2015,47(7):5–8.
- [29] KAMRAN H H, IRANNAJAD M, FORTUNY A, et al. Recovery of germanium from leach solutions of fly ash using solvent extraction with various extractants [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 164–169.
- [30] 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*,2014,39(8):1707–1715.
- [31] JOSIANE P, GJERGJ D, JI W A, et al. Selective recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from coal power plant ash [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016(4): 3761–3766.
- [32] 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*,2019,47(1):6–10.
- [33] GIDWANI M S, MENON S K, AGRAWAL Y K. Chelating polixarene for the chromatographic separation of Ga(III), In(III) and Ti(III) [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 53(2/3): 143–156.
- [34] HYLAND M. Preparation of zeolite 4A by using high aluminacoal fly ash [M]. John Wiley & Sons, Inc, 2015(6): 119–126.
- [35] BUKHARI S S, BEHIN J, KAZEMIAN H, et al. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review [J]. *Fuel*, 2015, 140: 250–266.
- [36] 李辰晨. 燃煤固体废物制备介孔硅基材料[D]. 上海:华东理工大学,2016.
- [37] 赵人达,杨世玉,贾文涛,等. 粉煤灰基地聚物的耐久性研究新进展[J]. *西南交通大学学报(网络首发)*,2020.
- [38] THOMAS R, ARIYACHANDRA E, LEZAMA D, et al. Comparison of chloride permeability methods for alkali activated concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 165: 104–111.
- [39] KIM B, HEO Y E, CHON C M, et al. Influence of Na/Al ratio and curing temperature of geopolymers on efflorescence reduction [J]. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 2018, 27(6): 59–67.
- [40] WANG J, ZHOU T, XU D, et al. Effect of nanosilica on the efflorescence of waste based alkali-activated inorganic binder [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167: 381–390.
- [41] 陈芳. 粉煤灰质泡沫陶瓷的研制[J]. *江苏陶瓷*,2018,51(3):31–33.
- [42] KNISS C T, DELIMA J C, PRATES P B, et al. Dilithium dialuminium trisilicate phase obtained using coal bottom ash [J]. *Journal of noncrystalline solids*, 2007, 353(54): 4819–4822.
- [43] 王臣,费乾锋,杨本宏. 粉煤灰负载  $TiO_2$  光催化剂制备及降解亚甲基蓝研究[J]. *佳木斯大学学报(自然科学版)*,2019,27(1):94–97.
- [44] MENG F Q, MA W, ZONG P P, et al. Synthesis of a novel catalyst based on Fe(II)/Fe(III) oxide and high alumina coal fly ash for the degradation of o-methyl phenol [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 133: 986–993.
- [45] DUC D S. Degradation of reactive blue 181 dye by heterogeneous fenton technique using modified fly ash [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(7): 4083–4086.
- [46] 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*,2015,35(3):59–63.
- [47] MAZUMDER N A, RANO R. An efficient solid base catalyst from coal combustion fly ash for green synthesis of dibenzylideneacetone [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, 29: 359–365.
- [48] 钱运华,金叶玲. 改性粉煤灰填充橡胶的研究 [J]. *矿产综合利用*, 2014(6):44–47.
- [49] ALKADASI, N. A. N. Effect of silane coupling agent on the mechanical properties of fly ash-filled natural rubber [J]. *Journal of Rubber Research*. 2006(3): 96–107.
- [50] 魏雅娟,王群英,李小江. 不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的研究[J]. *矿产综合利用*,2019(1):88–91
- [51] 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.
- [52] 陆小黑, 刘煥成, 王彩萍, 等. 机械活化对粉煤灰作为水泥混合材使用性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2013, (6): 28-29.
- [53] 董玉萍, 张玉佩. 高钙粉煤灰水泥土早期强度试验[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(10): 3248-3251.
- [54] 崔靖俞, 解邦龙, 季港澳, 等. 粉煤灰水泥土渗透性能的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(34): 323-329.
- [55] 余峰, 夏燕. 超细粉煤灰高强混凝土的综合性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(5): 32-34.
- [56] 杨静静. 不同粉煤灰掺量下配制 C50 自密实混凝土试验研究[J]. 福建建材, 2020(5): 25-26.
- [57] SHI C, QIAN J. Increasing coal fly ash use in cement and concrete through chemical activation of reactivity of fly ash[J]. Energy Sources, 2003(25): 617-628.
- [58] ANKUR M, RAFAT S, TOGAY O, et al. Fly ash and ground granulated blast furnace slag - based alkali - activated concrete: Mechanical, transport and microstructural properties[J]. Construction and Building Materials, 2020(257): 523-531.
- [59] Manisha B, Manish P, et al. Potential fly ash utilization in agriculture: A global review[J]. Progress in natural science, 2009(10): 1173-1186.
- [60] 冯婷婷. 改性粉煤灰钝化城市污泥中的重金属及其在农业上的应用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- [61] 陈大睿. 粉煤灰生产磁化肥在农业上的应用[J]. 煤矿环境保护, 1995, 10(1): 41-43.
- [62] 胡兆平, 李兴平, 刘阳, 等. 粉煤灰与低品位磷矿制含磷肥料的研究[J]. 山东化工, 2016(45): 20-21.
- [63] 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.
- [64] 袁宏涛, 刘羽, 安璐, 等. 改性粉煤灰吸附剂的制备及对石油烃的吸附研究[J]. 山东化工, 2018, 47(10): 180-183.
- [65] VORDONIS L, KOUTSOUKOS P G, TZANNINI A, et al. Uptake of inorganic orthophosphate by Greek fly ashes characterized using various techniques. Colloids Surf 1988(34): 55-68.
- [66] 胡红勇, 付江波, 赵文信. 粉煤灰处理  $Pb^{2+}$  废水的吸附性能研究[J]. 水利科技与经济, 2019, 25(3): 66-71.
- [67] 范思思, 万洪, 善张浩. 改性粉煤灰处理含铜废水的研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(2): 62-64.
- [68] 丁佳栋, 陈迤岳, 陈晓飞, 等. 不同改性粉煤灰处理含磷废水效果比较研究[J]. 杭州师范大学学报, 2018, 17(3): 264-268.
- [69] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004.
- [70] RUBIO B, IZQUIERDO M T, MAYORAL M C, et al. Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of activated carbon for nitric oxide removal[J]. J Hazard Mater, 2007, 143: 561-566.
- [71] 孙霞. 粉煤灰夹芯陶粒的制备及其在生物滴滤塔反硝化法净化 NO 废气的应用研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2010.
- [72] ROVATTI M, PELOSO A, FERRAILOLO G. Susceptibility to regeneration of fly ash as an adsorbent material. Resour Conserv Recycl, 1988(1): 137-143.
- [73] 古德生, 胡家国. 粉煤灰应用研究现状[J]. 采矿技术, 2002, 2(2): 1-4.
- [74] 孟宪彬. 燃煤电厂粉煤灰在矿井回填中的综合利用分析[J]. 电力科技与环保, 2017, 33(1): 40-42.
- [75] 李浩. 粉煤灰在矿井密闭中的应用[J]. 山西焦煤科技, 2020(1): 46-48.

## Progress and Prospect of Research on Comprehensive Utilization of Fly Ash

LI Boqi<sup>1,2,3</sup>, XIE Xian<sup>1,2,3</sup>, LÜ Jinfang<sup>1,2,3</sup>, ZHU Hui<sup>1,2,3</sup>, LI Jie<sup>1,2,3</sup>, KANG Bowen<sup>1,2,3</sup>, SONG Qiang<sup>1,4</sup>

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean, Utilization, Kunming 650093, China;
3. Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming 650093, China;
4. Yunnan Yuankuang Technology Development Co., Ltd., Kunming 650093, China

**Abstract:** Fly ash is a kind of solid waste produced after coal combustion. After a long period of accumulation, it takes up a lot of land resources and causes serious environmental pollution problems. The comprehensive utilization of fly ash resources is becoming more and more important. The paper introduces the physicochemical properties and classification of fly ash in China, summarizes in detail the methods and research status of the recovery and high value-added application of useful components of fly ash in China. And briefly describes the current status of the application of fly ash in the fields of construction engineering, agriculture and environmental protection, accurately analyzes the problems in the utilization of fly ash in China, and prospects its development prospect. It has promoted the rapid development of efficient and comprehensive utilization of fly ash in China and promoted the sustainable development of mineral resources.

**Key words:** fly ash; solid waste; comprehensive utilization

引用格式: 李博琦, 谢贤, 吕晋芳, 朱辉, 黎洁, 康博文, 宋强. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 153-160.

Li BQ, Xie X, Lü JF, Zhu H, Li J, Kang BW, and Song Q. Progress and prospect of research on comprehensive utilization of fly ash [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 153-160.