

中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景

王建新¹, 李 晶², 赵仕宝³, 何云龙², 闫馨友², 吴 鹏²

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 构造与油气资源教育部重点实验室, 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074; 3. 内蒙古自治区地质矿产勘查开发局, 呼和浩特 010011)

摘要:针对我国燃煤电厂逐年增加的粉煤灰堆积造成的日益突出的土地和环境污染问题, 论文总结了我国粉煤灰的物理化学性质、矿物学及环境地球化学特征, 综合论述了我国粉煤灰在建筑工程(水泥、混凝土、筑路、建筑物建造)、农业(生产肥料、改良土壤等)、环境保护(废水、废气治理)、陶瓷生产、深度分离等低附加值应用以及沸石合成、稀有金属提取、地质聚合物合成、泡沫玻璃制备等高附加值应用领域的综合利用现状及研究进展, 探讨了粉煤灰资源化利用存在的问题与发展前景。未来我国粉煤灰的资源化利用在聚焦于高附加值利用技术的突破和推广应用的同时, 应高度重视粉煤灰的环境污染问题。

关键词:粉煤灰; 理化性质; 环境地球化学; 综合利用; 高附加值

中图分类号: TU522

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2018)12-3833-09

Research Progress and Prospect of Resource Utilization of Fly Ash in China

WANG Jian-xin¹, LI Jing², ZHAO Shi-bao³, HE Yun-long², YAN Xin-you², WU Peng²

(1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China; 3. Inner Mongolia Autonomous Region Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Hohhot 010011, China)

Abstract: Regarding to the outstanding land and environmental problems caused by the increasing accumulation of fly ash generated from coal-fired power plants in China, the present review paper first summarizes the physicochemical, mineralogical and environmental geochemical properties of fly ash. Then the authors focus on the state of art and research progress of comprehensive utilization of fly ash, including low added value applications in the fields of construction engineering (cement, concrete, roadway construction, building construction), agriculture (fertilizer production, soil amelioration), environmental protection (treatment for waste water/gas), ceramics production, deep separation, as well as high added value applications in the fields of zeolite synthesis, rare metal extraction, geopolymer synthesis, foam glass production, etc. The paper finally proposes the existing problems and future prospects of fly ash utilization in China. New directions for the future utilization prospects of fly ash in China will focus on the breakthroughs and large-scale popularized application of those high-value-added utilization technologies for fly ash. Furthermore, high attention should also be paid to the environment effect of the fly ash.

Key words: coal fly ash; physicochemical property; environmental geochemistry; comprehensive utilization; high added value

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,2017 年中国煤炭产量和消耗量分别占全球的 47.7% 和 50.0%^[1]。我国富煤贫油少气的能源特点和煤炭使用成本较低的实际情况决定了在未来很长时间内,煤炭仍将继续充当第一能源的角色,在中国经济快速增长中发挥着核心作用。然而,在保障

基金项目:国家自然科学基金(41402141);国家重点研发计划(2018YFF0215400)

作者简介:王建新(1973-),男,博士研究生.主要从事资源产业经济方向的研究。

通讯作者:李晶,博士,副教授。

经济迅速增长的同时,煤炭消耗也造成局地性环境污染与生态破坏。目前,中国的电力用煤约占总煤炭消费量的 50% 以上,电厂燃煤过程中会有大量的悬浮颗粒物、烟尘、有害气体排入大气,对环境及人体健康造成严重的危害;燃煤后产生大量的粉煤灰、炉渣、烟道气脱硫石膏等燃煤废弃物。我国已成为世界上最大的燃煤废弃物产出国^[2],粉煤灰在所有燃煤废弃物中所占比重最大(67% ~ 90%)^[3]。目前粉煤灰已成为中国最大的单一固体污染源,年产量逐年增加,已由十一五末的 4.8 亿吨增加至十二五末的 6.2 亿吨,预计到 2020 年我国粉煤灰的累积堆积量将达 30 亿吨^[4-5]。

粉煤灰的长期自然堆积不仅占用大面积的耕地,而且其中的有害微量元素可能通过淋滤和表生迁移对周围水体或土壤环境造成威胁;粉煤灰扬尘也是大气污染物气溶胶的主要来源之一。为此,必须正视粉煤灰对生态环境产生的负面影响,解决粉煤灰的环境污染问题迫在眉睫。另一方面,粉煤灰具有独特的凝胶性能及特有的球形结构和粒度分布等特征,使得粉煤灰具有多种潜在的综合利用价值^[3,5-8]。因此,粉煤灰的资源化利用不仅释放了粉煤灰的堆放空间,降低了堆置引起的环境风险,而且粉煤灰的高值利用势必带来可观的经济利益。

目前,国内外对粉煤灰均有不同程度的综合利用。如美国的粉煤灰综合利用率达 70% 以上,欧洲国家粉煤灰的平均利用率约 44%;而且粉煤灰主要应用于水泥、混凝土、砌块、建筑充填、矿井回填、路基稳定剂、土壤改良,工业废料固化和土壤固化等领域。

我国对粉煤灰综合利用重视程度日益提高,根据《2015-2020 年中国固体废弃物处理设备市场调研与投资战略研究报告》,2011 年我国粉煤灰综合利用率约 69.96%,2014 年波动增长到 70.07%,每年仍有约 30% 的粉煤灰被倒入灰池或堆置于耕地、山沟、坡地。根据中国循环经济协会的统计,2006 年至 2014 年我国粉煤灰主要应用于建筑建材工业、农业领域,用于提取矿物等高附加值利用的粉煤灰利用率不足 5%。本论文将综合论述中国粉煤灰的理化性质以及其资源化利用现状及最新进展,探讨粉煤灰资源化利用的前景与存在问题,为我国粉煤灰的高附加值资源化利用提供重要的理论支持和技术指导。

2 中国粉煤灰的理化性质

2.1 粉煤灰的物理性质

粉煤灰是煤在 1100 ℃ 到 1400 ℃ 燃烧后,在燃烧炉的烟道气中通过静电或机械沉淀等方式捕获的类似灰尘的粉状颗粒(图 1a)。粉煤灰通常由细粉末状的实心或空心无定型球形玻璃微珠以及少量残炭组成(图 1b)。粉煤灰中残炭及 Fe 的占比影响粉煤灰的色泽由灰白-灰-黄至黑或由橙至深红的变化^[9]。

大部分粉煤灰的粒度分布类似于粉砂,粒度从 1 μm 至数百微米不等,但通常小于 75 μm^[3,5,10,11];Yao 等报道中国粉煤灰的平均粒度小于 20 μm^[12]。粉煤灰的粒度分布以对数正态分布为特征,具有一个或多个粗颗粒(微米级)及细颗粒(亚微米级)峰值^[13]。

全球粉煤灰的比表面积和比重分别介于 170 ~ 1000 m²/kg 及 2.1 ~ 3.0 g/cm³^[3]。相比之下,我国粉煤灰一般具有较大的比表面积(300 ~ 500 m²/kg)和较小的比重,平均比重约 2.1 g/cm³^[10,12]。

2.2 粉煤灰的化学性质

化学成分上,粉煤灰主要由 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O 等金属氧化物组成,并含有一定比例的未燃尽的残炭^[6]。由于燃料煤来源及电厂燃烧条件等的差异,粉煤灰中各金属氧化物的含量变化范围很大,但整体上,粉煤灰中金属氧化物的含量呈 SiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > CaO > MgO > Fe₂O₃ > Na₂O > TiO₂ 的序列递减^[8]。与烟煤和无烟煤产生的粉煤灰相比,通常褐煤和亚烟煤产生的粉煤灰中 CaO、MgO、SO₃ 含量较高,而 SiO₂、Al₂O₃ 含量及烧失量较低^[3,6]。

依据粉煤灰的化学组成特征的差异性,可将粉煤灰分为不同的类型。Li 等(2018)总结了目前国内外粉煤灰的 3 种分类方法^[8]。美国材料与试验协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)根据粉煤灰中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SO₃ 含量以及烧失量、水分含量将粉煤灰划分为 C 型和 F 型粉煤灰。C 型和 F 型粉煤灰的主要区别在于其中 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe_xO_y 的含量^[3],F 型粉煤灰中,CaO 含量一般介于 1% ~ 12%,

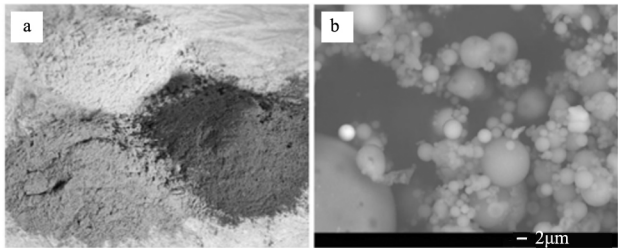


图 1 粉煤灰的宏观形貌(a)和扫描电镜下微观形貌(b)
Fig.1 Macroscopic and microscopic morphology of fly ash

而 C 型粉煤灰中 CaO 含量高达 30% ~ 40%。低阶褐煤或亚烟煤燃烧通常形成高钙 C 型粉煤灰,而高阶烟煤或无烟煤燃烧多形成低钙 F 型粉煤灰^[14]。C 型粉煤灰具有胶凝特性(遇水自硬化),而 F 型粉煤灰具有火山灰特性(与氢氧化钙和水硬化)^[3]。

为评价粉煤灰除水泥外的其他应用途径,Vassilev and Vassileva (2007) 依据粉煤灰中 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ 总含量、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{MnO}$ 总含量以及 Fe_2O_3 含量,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^[15]。针对粉煤灰在水泥混凝土中的应用,依据粉煤灰的细度、需水量、烧失量、水分及 SO_3 含量,我国将粉煤灰分为 I 级、II 级、III 级(GB 1596-1991)。

粉煤灰的烧失量是其另一个重要的化学特征参数,烧失量的高低取决于不同的燃烧条件和燃烧效率,高的烧失量常表明粉煤灰中存在较多的残炭颗粒^[13]。此外,燃料煤中无机组分(硫酸盐及碳酸盐结晶相)的分解挥发也影响粉煤灰烧失量的高低。随着锅炉燃烧效率的提高,燃料煤燃烧充分,产生的粉煤灰的烧失量较低,适合用作一种纯净的建筑材料^[10]。另一方面,燃料煤燃烧不充分形成的残炭在高温烧结过程中燃烧可释放一定热量节约能量,因此烧失量较高的粉煤灰在砖体制备应用领域中具有一定的优势。

2.3 粉煤灰的矿物学特征

从矿物组成角度,粉煤灰主要有富 Si-Al 的无定形玻璃基质组成,含有一定的结晶矿物相以及少量的残炭等有机组分。粉煤灰中玻璃基质主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 以及不定比例的 Ca、Fe、K、S、Ti 等金属氧化物组成^[13,16]。粉煤灰中常见的结晶矿物相为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、石英和赤铁矿^[14,17,18],一些粉煤灰中还可可见少量的磁铁矿、硬石膏、长石、生石灰、方石英-鳞石英、方解石-铁白云石、刚玉等矿物^[15]。

粉煤灰的矿物组成受燃料煤形成及沉积的地质条件燃料煤中无机成分的组成特征以及电厂的燃烧技术和运行条件等因素的综合影响^[13,19-21]。例如,莫来石的形成归因于在高于 1200 °C 高温燃烧条件下,燃料煤中粘土矿物及其他 Al-Si 质矿物的熔融结晶;石英部分来源于硅酸盐熔体的结晶,部分为燃料煤中的残余矿物;赤铁矿主要由燃料煤中黄铁矿、含 Fe 碳酸盐相的分解形成;生石灰主要由燃料煤中的方解石在 900 °C 左右分解形成;而粉煤灰中的方解石和白云石可能为燃料煤中的残留矿物,也可能由生石灰的碳酸盐化形成^[13]。钙长石可能形成于 Ca-Si-Al 溶体的结晶或非熔融状态下的固态反应^[22]。

2.4 粉煤灰的环境地球化学特征

除 Si、Al、Ca、Mg、Fe 等常量元素外,粉煤灰中还含有许多微量元素。其中一些微量元素(如 Li、Ga、Ge、V、U 等)具有重要的经济价值,而其中的 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Zn、Hg、Cl、F 等微量元素则具有潜在的环境风险。粉煤灰中微量元素的含量很大程度上取决于其在燃料煤中的含量高低。通常情况下,粉煤灰中微量元素的含量是其在原煤中含量的 4 ~ 10 倍^[12]。例如,云南临沧高锗煤燃烧产生的粉煤灰中 Ge 含量也较高(374 mg/kg)^[23,24];内蒙古准格尔富 Al-Li 煤产生的粉煤灰中也具有高的 Li 含量(453 mg/kg)^[20]。此外,微量元素在粉煤灰中的含量和分异富集还受粉煤灰粒度的影响。由于细粒粉煤灰具有较大的比表面积,大部分微量元素在细粒粉煤灰较粗粒粉煤灰中更加富集^[20]。

为了评估潜在有害元素对环境的影响,一些学者开展了粉煤灰的迁移淋滤实验研究。粉煤灰滤液的 pH 值介于 1.2 ~ 12.5^[25],但绝大部分中国粉煤灰的 pH 值呈碱性^[13]。粉煤灰的 pH 值主要取决于粉煤灰中 Ca/S 的摩尔比,其他一些微量碱金属/碱土金属对 pH 值也有一定的影响^[26,27]。Hung 等(2009)研究表明粉煤灰的大规模填埋淋滤出的 Pb 和 Cr 会诱发严重的人类健康风险^[28]。Li 等(2012)报道了一些中国粉煤灰的 pH 及滤液中环境敏感元素的含量,参照欧盟理事会 2003/33/EC (EULFD) 决议以及我国有害废物安全填埋污染控制国家标准(GB 18598-2001)的限定,这些粉煤灰中有害元素的淋滤含量远低于限定排放标准,属无害堆积材料^[13]。粉煤灰中微量元素的淋滤性与其在粉煤灰中的赋存状态、淋滤条件、粉煤灰的粒度以及微量元素在粉煤灰中的初始含量等因素密切相关^[29]。

粉煤灰的辐射暴露是其对人类和环境的另一个严重的潜在污染问题。在燃煤过程中,煤中的 U、Th 及其衰变产物从煤中释放并分布于固态燃煤废弃物及废气中。尤其是我国华南、华北地区,如贵州贵定、云南砚山、广西扶绥、合山、新疆伊犁等地晚二叠世煤中高度富集 U^[30-32],由于粉煤灰中微量元素含量通常为燃料煤中的 4 ~ 10 倍,因此这些高 U 煤燃烧产生的粉煤灰具有严重的辐射暴露风险,然而目前对这些煤燃烧产物的放射性尚未进行过研究^[24]。

3 中国粉煤灰的资源化利用途径

我国粉煤灰的资源化利用途径可分为“工程应用型”和“产品型”两种类型^[33]。“工程型”的应用包括粉

煤灰在建筑、农业、环境等领域的应用,生产建筑材料是目前最为成熟最主要的粉煤灰利用的方式,包括粉煤灰水泥、混凝土、烧结砖、砖砌块、陶粒、微晶玻璃等产品的制备。粉煤灰在农业中主要用于生产化肥、改良土壤,在环保领域则用于废气/废水的处理^[34-35]。粉煤灰“工程型”应用技术发展相对成熟,对粉煤灰利用更为充分,需求量更大,成为目前粉煤灰利用的主要途径^[18]。据报道,目前我国粉煤灰主要用于传统的建筑工程和农业领域,其中约41%用于水泥行业,26%用于砖瓦制造业,19%用于混凝土行业^[12]。而对于粉煤灰“产品型”的利用正在快速发展,从粉煤灰提取氧化铝、氧化铁、残炭颗粒等成分进行再利用成为粉煤灰综合利用的一个发展方向。

3.1 在建筑工程中的应用

3.1.1 水泥生产

由于与粘土化学成分的相似性,粉煤灰可代替天然富粘土材料用作水泥生产的原材料^[36]。我国许多学者先后开展了粉煤灰生产水泥的研究报道^[5,10,12,37]。

如前所述,根据粉煤灰中CaO含量的高低,粉煤灰可表现出火山灰特性或胶凝特性。由于粉煤灰的火山灰特性,粉煤灰生产的水泥常具有较高的保水性。同时,利用粉煤灰代替粘土不仅可提高水泥窑的产量,而且粉煤灰中未燃尽的残炭有助于降低水泥生产中的燃料消耗^[12,37]。另一方面,粉煤灰水泥的后期强度随粉煤灰掺加量的增加而增强,甚至可以超过硅酸盐水泥的强度^[36]。

3.1.2 混凝土添加剂

混凝土通常由砂石粒料、水泥和水的混合物组成。粉煤灰由于体积稳定性好、耐久性好的特点,可作为混凝土生产中一种优质的活性掺和料,代替一定比例的水泥从而降低水泥的消耗量;或者用作部分粒料提高砂石粒料的粒度分布。粉煤灰在混凝土中的添加比例一般介于15wt%~35wt%,在道路、墙体、停车场建筑工程用混凝土中粉煤灰的掺比可达70%,而在蒸压加气混凝土中粉煤灰的掺比甚至可高达80%^[38]。

粉煤灰被用作混凝土掺料有一定的减水效果,可有效改善混凝土的和易性、提高其抗弯、抗压强度以及抗化学侵蚀能力和抗渗性^[12,39]。在大体积混凝土中,在原料级配合理的情况下掺入尽可能多的粉煤灰在取代大量水泥降低成本,保护环境的同时,不仅减小了水泥水化热反应对筑体的影响,而且提高了筑体的抗渗性和后期强度^[40]。此外,在原材料中同时加入粉煤灰和Na₂SO₄或CaCl₂等化学活化剂可进一步提高粉煤灰的反应性,加剧粉煤灰与石灰间的火山灰反应,降低混凝土固化时间,大大增强粉煤灰混凝土的强度^[41]。

3.1.3 道路建设

粉煤灰的便利性及良好的物理性能使其可代替一些基底材料填充路基制成粉煤灰沥青混凝土,广泛应用于高速公路建设,桥梁修建,护坡护堤工程建设,公路和机场跑道建设等道路工程建设(如厦门黄海大桥、上海黄浦江隧道、北京五环高速公路等)。粉煤灰的火山灰特性使其与有一定级配的砂砾或碎石结合可形成类似混凝土或碾压混凝土的半钢性板体结构,是路面良好的承重层^[37]。粉煤灰用于道路建设不仅可提高路面基层的稳定性,具有巨大的经济效益^[8,10,36],而且从环保的角度,粉煤灰在应用于道路建设过程中几乎不产生环境污染问题^[3]。

3.1.4 建筑物建造

我国粉煤灰还广泛应用于粉煤灰砖体、粉煤灰砌块等墙体材料、粉煤灰板基、框架混凝土结构、微晶玻璃、矿物棉等建筑材料的生产,在大型建筑和高层建筑项目中广泛使用^[10]。与普通黏土砖相比,粉煤灰烧结砖不仅成本较低、节约土地和能耗、保护环境、减轻建筑负荷,而且隔热性能较好。粉煤灰空心砌块质轻且强度大、隔音和保温效果良好。与传统钢筋混凝土板基相比,粉煤灰板基的生产成本较低,且具有较低密度、增强的承载能力、凝固性、强度和耐久性。相较于钢筋混凝土框架,粉煤灰框架混凝土结构由于优良的延展性结构而具有较高的抗震性。此外,由高温烧结的粉煤灰陶粒生产的轻型隔墙板具有良好的隔音和阻燃效果。

3.2 在农业中的应用

由于低成本、高消耗量等优势,粉煤灰在农业中主要应用于改良土壤、生产化肥和矿井回填。粉煤灰和碱渣还可以代替水泥用于人工鱼礁建设,促进渔业资源的生长^[42]。

3.2.1 改良土壤

粉煤灰的颗粒结构决定了粉煤灰水分比土壤水分更易被植物利用。粉煤灰中含大量的Ca、Fe、Mg、Cu、Zn等微量元素,可以改良粘质土、生土、酸性土以及盐碱土,调节土壤温度和pH值,补充土壤的营养成分,为作物生长提供良好的土壤环境。一些碱性粉煤灰,尤其是C型高钙粉煤灰具有良好的增强pH值的能力,其

提高土壤 pH 值的效果等同于 20% 试剂等级的 CaCO_3 ; 而酸性粉煤灰可用于改良碱性土壤,降低土壤 pH 值^[12]。

3.2.2 生产肥料

粉煤灰中有含 P、N、K 的化合物使其可通用于加工制作化肥,促进农作物生长^[36]。粉煤灰中含有一定量的 Fe_2O_3 使其还可用于生产粉煤灰磁化肥,增加土壤磁性,改善土壤结构和空隙,提高土壤的通气、通水和保水能力。此外,利用粉煤灰、粪便和生活垃圾可加工无害微生物复合肥,有效解决土壤碱化问题^[10]。相比传统肥料,粉煤灰肥料不仅肥效好,肥效作用时间长,而且解决了有机肥肥效低、造成环境污染等问题。

3.2.3 矿井回填

代替传统砂子用于地下矿井回填是粉煤灰的在农业上的另一应用,尤其在砂子稀有的地区具有广泛的应用前景^[3],回填后土地可用作耕地。粉煤灰与鹅卵石混合后填充矿井增强了空地的硬度,而且具有一定的隔音和防水效果;还可用于回填煤矿坍塌区域和砖厂空地。粉煤灰泥浆液灌浆被用于废弃的地下矿点,灌浆过程可降低酸性矿井排水^[36]。

3.3 在环境保护中的应用

粉煤灰组成成分中有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等活性成分以及一定量的残炭,使其具有很高的物理和化学吸附性。目前,粉煤灰在我国已被广泛用于家庭、工业废水及 SO_x 、 NO_x 、Hg 等工业废气的吸附处理等环境保护领域^[43]。

3.3.1 废水处理

废水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 等重金属污染物可产生严重的公共健康问题,可采用化学沉淀、溶剂萃取、离子交换、反相渗透或吸附等方法脱除^[3]。粉煤灰良好的吸附性能使其可作为一种低成本的吸附剂吸附并脱除废水中的重金属离子^[8,10]。

除重金属外,废水中通常还含有 P、F、B 等无机质及 2-二氯酚、2,4-二氯苯酚、五氯苯酚等有机化合物等污染物,粉煤灰对这些有机和无机化合物具有较好的吸附性能,具有良好的脱除效果^[44-45]。此外,粉煤灰还可以用于染料废水的初级处理,有效吸附染料工业和织物加工工业废水中的亚甲基蓝、偶氮染料、噻嗪等染料和颜料^[43]。

废水中污染物的脱除效果取决于粉煤灰的物化性质、重金属的初始浓度及溶解度、脱除时间、温度等实验条件。通常情况下,粉煤灰的物理吸附和化学吸附同时存在,但在不同条件下体现出不同的优势。

3.3.2 废气处理

粉煤灰可以通过化学反应和物理吸附的方式用于烟道气脱硫,且粉煤灰脱硫剂的脱硫效率要高于纯的石灰脱硫剂^[46]。一方面,粉煤灰的化学组成使其在有水的情况下与碱金属发生反应,生成比表面积很大的多孔结晶体,促进 Ca^{2+} 和 SO_2 反应,起到脱硫作用^[17];另一方面,在干式脱硫装置中,粉煤灰可以作为良好的吸附剂来吸附脱除废气中的 SO_2 。

此外,粉煤灰中含有的残炭在一定条件下可吸附废气中的 NO_x 、Hg 蒸气以及甲苯、二甲苯、芳香烃等有机成分^[43-47]。

3.4 在陶瓷工业中的应用

由于与粘土化学成分的相似性,粉煤灰可直接代替天然粘土制备陶瓷,不仅降低了天然粘土的消耗,节约了生产成本;而且粉煤灰形成过程中,原料煤中粘土类矿物向玻璃质的转变使得粉煤灰成为优越的陶瓷生产原料^[7]。我国利用粉煤灰在陶瓷制造中的应用主要集中在传统陶瓷、玻璃以及玻璃陶瓷的生产方面^[12]。

粉煤灰陶瓷生产采用传统的粉末压实烧结技术。Ji 等(2006)利用粉煤灰为原料制备陶瓷砖,粉煤灰掺量可达 50% ~ 70%,最佳烧结温度在 1150 ~ 1200 °C,制备的陶瓷砖的性能远高于瓷砖类的标准性能要求,其中断裂模数高于标准的 47%^[48]。

粉煤灰基玻璃的生产采用熔融及后退火的方法^[6]。Sheng 等(2003)以 Na_2O 为助熔剂利用粉煤灰在 1200 °C 合成了玻璃,相比于商业用玻璃,粉煤灰基合成玻璃具有良好的耐久性(质量损失 $\leq 110 \text{ g/m}^2$)和适宜的黏性($< 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)^[49]。同时,粉煤灰中潜在的重金属元素在合成过程中被固定在玻璃结构中而避免了污染。

粉煤灰基玻璃陶瓷的生产通常利用退火玻璃采用一步热处理方法制备^[6]。目前基于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 及 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三元体系的玻璃陶瓷已成功利用粉煤灰合成,粉煤灰玻璃陶瓷的合成不仅节约了生产成本,而且常形成纳米晶体结构,因此具有优良的机械性能。此外,粉煤灰玻璃陶瓷合成过程中,粉煤灰中有害成分被固定于玻璃基质中,因此为一种无害产品,可安全用作新型建筑装饰材料或红外加热干燥材料^[50]。

3.5 在催化剂中的应用

目前粉煤灰在多相催化中的应用受到了极大的关注。Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、MgO 是常用的催化剂载体,而粉煤灰中含有大量的 Al₂O₃ 和 SiO₂,且在高温燃烧后具有较强的热稳定性,因此粉煤灰可作为优质的催化剂载体^[14]。

粉煤灰基载体催化剂具有良好的催化活性,可广泛用于多种气相、固相、液相介质中的反应,如脱硫、脱硝、制氢、加氢裂化、烃类氧化、挥发份有机污染物的气相氧化、有机质的水相氧化、固体塑料热解等^[12,14]。此外,活化或预处理后的粉煤灰具有更强的催化效果,例如,过渡金属元素预处理加载后的粉煤灰可用作选择性催化还原催化剂载体,对烟道气中 NO 的脱除效果可达 95%;硝酸活化后的粉煤灰作为类芬顿试剂的多相催化剂处理废水中对硝基酚的脱除效果高达 98%^[51]。

3.6 在分离回收中的应用

粉煤灰含有一定比例的空心微珠、磁珠及未燃残炭,通过一定的分离技术,可以分别从粉煤灰中提取利用^[12]。

3.6.1 提取空心微珠

从粉煤灰中提取空心微珠通常采用干选法和湿选法 2 种方法,风力筛选是一种从粉煤灰中分离空心微珠的干选技术。利用粉煤灰中空心微珠的比重小于 1 的物理特性,目前我国大多采取湿选法在粉煤灰排放池的表面漂浮物中提取空心微珠^[6]。

空心微珠轻质高强、耐高温、绝缘性高等特性使其可广泛应用于耐火保温材料的制造,橡胶塑料制品的合成,建材、涂料的生产,污染物吸附材料的制造以及石油、航空等工业生产。

3.6.2 提取磁珠

我国粉煤灰中 Fe₂O₃ 的含量变化较大(1.5% ~ 19.3%)^[8],粉煤灰中包含的铁含量较高的磁性微珠可磁选从粉煤灰中分离提取。粉煤灰磁珠回收成本低廉,且具有粉煤灰特有的多孔结构,经处理后具有良好的资源化利用前景。同时,提取磁珠后的粉煤灰由于铁含量的降低而更有利于其在水泥、陶瓷、树脂填充、复合材料等领域的应用^[52]。

目前我国对粉煤灰磁珠多采用湿式磁选法或干式磁选法 2 种方法进行提取^[53]。湿式磁选法通常会产生带有酸碱盐类的工业废水,易造成 2 次污染,而且需对废水进行净化处理,增加了成本。因此,粉煤灰磁珠的提取首选干式磁选法,在提高磁珠分选效率的同时,节约了水资源、避免 2 次污染。

3.6.3 回收炭

我国火力发电厂煤燃烧一般比较充分,产生的粉煤灰中未燃残炭含量较低(3% ~ 5%);部分燃煤锅炉受运行条件、煤种的影响,煤炭燃烧不充分致使粉煤灰中残炭含量高达 10% ~ 30%。从粉煤灰中回收高含量的残炭不仅可再次资源化利用,提高粉煤灰综合利用效率,而且降低了灰渣的大量堆置引起的环境污染。

粉煤灰中的残炭可通过浮选法和电选法提取分离,浮选法适用于湿排灰,电选法适用于干排灰^[54,55]。提取的残炭用途广泛,可掺入原煤中返回锅炉再燃烧,可用于制造铁合金炉的电极和电石炉的电极,可用作冶金工业中的焦炭。粉煤灰中提取的残炭因经过锅炉燃烧而具有活性碳性能,表面多孔,可代替活性炭作吸附剂处理含油废水、含重金属废水,脱除烟气中的 NO_x 和 SO₂^[56]。

3.7 高附加值的应用

粉煤灰除了在传统建筑工程、农业、环境、陶瓷等领域中的应用外,还有一些高附加值的应用,如沸石合成、稀有金属的提取、泡沫玻璃的制备,地质聚合物的合成等。

3.7.1 合成沸石

粉煤灰与天然沸石合成原料火山物质组成的相似性使得粉煤灰代替天然火山物质合成沸石具有广阔的应用前景^[57]。国内外许多学者先后对粉煤灰合成沸石技术做了实验室规模和中试规模的研究报道,取得了大量代表性的研究成果和发表专利。目前用飞灰合成沸石主要有直接转化法、碱性熔融法、两步合成法三种方法^[58]。所有这些方法都是基于碱性热液活动,用碱性溶液(NaOH 或 KOH)溶解粉煤灰中硅铝基质,硅铝

酸盐凝胶在碱性溶液中缩合,随后沸石材料从硅铝酸盐凝胶中结晶^[59]。直接转化方法是通过不同剂量的碱性溶液与粉煤灰混合,在不同温度下不同反应时间内活化,一般会生成 NaP1 和方沸石^[60]。在碱熔法中,不同比例的碱性固体试剂与飞灰混合物在高温下进行不同时间的碱熔(550 ~ 600 ℃),一般会合成强离子交换能的 A 型沸石和 X 型沸石^[61]。两步合成法是从高硅试剂中合成纯度 >99% 的沸石产品^[59]。

不同的合成方法得到的沸石具有不同的应用价值,如,A 型、X 型、P 型沸石(NaP1)可用于矿井水、工业污水的净化和土壤修复^[62],而含钾型沸石可用作良好的土壤肥料^[63]。

3.7.2 提取稀有金属

我国一些粉煤灰中含有 Ge、Ga、U、V、Li 等稀有金属元素,所以一些学者开展了从粉煤灰中提取这些贵金属产品的实验研究。云南临沧的云南铝业公司和内蒙古乌兰图嘎煤炭公司目前均成功的从煤中提取出高纯 Ge,实现商业化生产^[64]。神华准格尔能源公司 2013 年采用酸法提镓工艺成功的生产出第一批金属镓,实现了煤伴生 Ga 的商业化生产。一些学者采用酸式浸出法进行了从粉煤灰中提取 U 的实验研究^[65];俄罗斯学者从 Pavlovka 煤灰中提取出纯的 REY^[66]。

除了 Ge、Ga、U、REY 等稀有金属外,由于粉煤灰的主要组成成分为硅和铝的氧化物,所以也可以从粉煤灰中提取 Si 和 Al。目前大唐国际和中煤平朔集团有限公司已从高铝粉煤灰中提取出铝,实现了大宗商业化生产。

3.7.3 合成地质聚合物

粉煤灰中大量活性无定形硅铝基质的存在使其成为合成地质聚合物的良好材料,粉煤灰合成地质聚合物通常采用与沸石合成类似的碱性活化解-缩聚法^[67]。合成的地质聚合物具有优于普通硅酸盐水泥的高强度和低渗性,可代替硅酸盐水泥广泛应用于建筑领域,而且可以有效地吸附固定有害重金属元素^[68]。

3.7.4 制备泡沫玻璃

以适当比例混合的粉煤灰和废玻璃粉末为主要原料,配以适量发泡剂和助熔剂,可烧结出粉煤灰泡沫玻璃^[69]。大量实验研究表明,粉煤灰泡沫玻璃不仅具有良好的隔热性和机械强度,而且具有良好的安全性、可靠性以及稳定性,在低温隔热吸音、防潮防火等各种工程领域有了越来越重要的地位^[49,70]。

4 前景与问题

目前我国粉煤灰的资源化利用已经取得了巨大进展,但是对其利用现状和前景仍存在一些问题。

(1)粉煤灰积存量惊人,综合利用区域发展不平衡

我国粉煤灰的年产量逐年增加,累积堆存量也逐年持续增加。全国不同地区资源贫富、经济实力、基本建设规模等差异导致粉煤灰的产量、堆存量及综合利用情况地区差异明显。山西、内蒙古、陕西等地区粉煤灰产量和堆存量大,但综合利用率低;而北京、上海和东部沿海地区粉煤灰产量和堆存量较低,但综合利用率达 95% 以上。

(2)粉煤灰环境污染问题突出,环境地球化学研究不足

粉煤灰中含有多种微量元素,长期大规模堆置可能通过淋滤和表生迁移进入水体和土壤,不仅造成严峻的土地和环境污染问题,而且环境污染治理将对社会产生严重的经济负担。然而,我国目前虽然针对粉煤灰的化学组成和物理性质等开展了一些研究,但对于粉煤灰等燃煤废弃物的环境地球化学特征的研究报道很少。

(3)粉煤灰亟待高附加值利用技术突破

目前,我国粉煤灰的资源化利用主要集中于生产水泥、混凝土、墙体材料、路面基层、坡体修护、堤坝修筑、煤矿采空区及沉陷区生态回填等低附加值的产业,而粉煤灰在制备泡沫玻璃、合成沸石、稀有金属提取等高值利用领域的利用量占比较低。而且,粉煤灰高附加值利用领域尚处于起步探索阶段,目前粉煤灰高值利用大都局限于实验或中试规模的实验研究,许多高附加值利用领域尚存在技术瓶颈,缺乏大规模、高附加值利用的重大技术和装备。

5 结 论

我国是燃煤大国,电厂产生的粉煤灰积存量惊人,但对粉煤灰的环境污染问题重视程度不够,且粉煤灰的综合利用区域发展不平衡。目前我国粉煤灰已广泛应用于建筑工程、农业、环境保护、陶瓷生产、化工生产等领域,但大都属于低附加值的粗放形式利用粉煤灰。在沸石合成、贵重金属的提取、泡沫玻璃的制备、地质

聚合物的合成等高附加值的领域也有不同程度的应用研究,但在这些高附加值的精细利用方面还处于实验室探索和研究开发阶段,急需继续深入研究,开发新的综合利用方案,优化工艺流程,使其能够进入工业化生产中。未来我国粉煤灰的资源化利用应在加强其环境地球化学研究的同时,聚焦于粉煤灰高附加值综合利用技术的研究和示范。

参 考 文 献

[1] BP, Statistical Review of World Energy[J/OL]. [https://www. bp. com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report. pdf](https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf), 2018.

[2] Heidrich C, Feuerborn H, Weir A. Coal combustion products-A global perspective. VGB Power Tech [J/OL]. [http://www. circainfo. ca/documents/VGBPowerTech2013-12pp46-52-HEIDRICHAutorenexemplar. pdf](http://www.circainfo.ca/documents/VGBPowerTech2013-12pp46-52-HEIDRICHAutorenexemplar.pdf), 2013.

[3] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3):327-363.

[4] 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.

[5] Cao D Z, Selic E, Herbell. Utilization of fly ash from coal-fired power plants in China[J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2008, 9:681-687.

[6] Blissett R, Rowson N. A review of the multicomponent utilisation of coal fly ash[J]. Fuel, 2012, 97:1-23.

[7] Cox M, Nugteren H, Janssen J. Combustion residues-current, novel and renewable applications[M]. England: Wiley, 2008.

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

[9] Fisher G, Prentice B, Silberman D, et al. Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash [J]. Environmental Science & Technology, 1978, 12:447-451.

[10] 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.

[11] 刘转年. 粉煤灰成型吸附剂的制备及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.

[12] 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.

[13] Li J, Zhuang X, 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, 9:446-456.

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

[15] 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.

[16] Moreno N, Querol X, Andres J, et al. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes[J]. Fuel, 2005, 84:1351-1363.

[17] Wang S, Wu H. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136:482-501.

[18] 钱觉时, 王 智, 吴传明. 粉煤灰的矿物组成[J]. 粉煤灰综合利用, 2001, 2:37-41.

[19] Chinchón J, Querol X, Fernández-Turiel, et al. A. Environmental impact of mineral transformations undergone during coal combustion [J]. Environmental Geology and Water Sciences, 1991, 18:11-15.

[20] Dai S, Zhao L, Peng S, 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, 81:320-332.

[21] Van Dyk J, Benson S, Laumb M, et al. Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation[J]. Fuel, 2009, 88:1057-1063.

[22] Creelman R A, Ward C R, Schumacher G, et al. Relation between coal mineral matter and deposit mineralogy in pulverized fuel furnaces[J]. Energy and Fuels, 2013, 27:5714-5724.

[23] Dai S, Seredin V V, Ward C R, et al. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121:79-97.

[24] Sun Y, Qi G, Lei X, et al. Extraction of uranium in bottom ash derived from high-germanium coals[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31:589-597.

[25] Kolbe J L, Lee L S, Jafvert C T, et al. Use of alkaline coal ash for reclamation of a former strip mine, in the World of Coal Ash (WOCA) Conference[R]. Denver: Ash library, University of Kentucky, Lexington, Kentucky, 2011.

[26] Izquierdo M, Querol X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94:54-66.

[27] Ward C R, French D, Jankowski J, et al. Element mobility from fresh and long-stored acidic fly ashes associated with an Australian power station [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 80:224-236.

[28] Hung M L, Wu S Y, Chen Y C, et al. The health risk assessment of Pb and Cr leached from fly ash monolith landfill[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172:316-323.

[29] Jankowski J, Ward C R, French D, et al. Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems [J]. Fuel, 2006, 85:243-256.

[30] Dai S, Ren D, Zhou Y, et al. Mineralogy and geochemistry of a super-high-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China Evidence for a

volcanic ash component and influence by submarine exhalation[J]. Chemical Geology,2008,255:182-194.

[31] Dai S,Seredin V V,Ward C R,et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions[J]. Geochemical and Mineralogical Data from the Late Permian Guiding Coalfield,Guizhou,China. Mineralium Deposita,2015a,50:159-186.

[32] Dai S,Yang J,Ward C R,et al. Geochemical and mineralogical evidence for a coal-hosted uranium deposit in the Yili Basin,Xinjiang,northwestern China[J]. Ore Geology Reviews,2015b,70:1-30.

[33] 姚 哲. 粉煤灰特性及其浮选法脱碳的实验研究[D]. 西安:西安科技大学,2010.

[34] 刘金荣,杜黎明. 粉煤灰特性及高附加值综合利用概述[J]. 粉煤灰,2006,4:46-48.

[35] 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.

[36] 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.

[37] 孙建卫,刘海增,闵凡飞. 粉煤灰综合利用现状[J]. 洁净煤技术,2011,1:101-104.

[38] Dilmore R M,Neufeld R D. Autoclaved aerated concrete produced with low-NO_x burner/selective catalytic reduction fly ash[J]. Journal of Energy Engineering,2001,127:37-50.

[39] 王观鹏,晋腾超. 粉煤灰的综合利用现状[J]. 环境保护与循环经济,2014,12:25-29.

[40] 张金山,李彦鑫,曹永丹. 煤灰的综合利用现状及存在问题浅析[J]. 矿产综合利用,2017,5:22-26.

[41] 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.

[42] 刘秀民,张怀慧,罗迈威. 利用粉煤灰和碱渣制作人工鱼礁的研究[J]. 建筑材料学报,2007,10(5):622-626.

[43] Sun D,Zhang X,Wu Y,et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,181:335-342.

[44] Kao P,Tzeng J,Huang T. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,2000,76:237-249.

[45] 贾艳萍,姜修平,姜 成,等. 改性粉煤灰的制备及其在含磷废水处理中的应用进展[J]. 硅酸盐通报,2015,34(7):1921-1925.

[46] 魏先勋,楚凯锋,翟云波,等. 改性粉煤灰脱除二氧化硫的实验研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2004,31(4):78-80.

[47] 唐 冰,李 坚,王艳磊,等. 应用粉煤灰制作脱氮吸附剂的探讨[J]. 环境工程,2006,24(3):45-48.

[48] Ji R,Zhang Z,Yan C,et al. Preparation of novel ceramic tiles with high Al₂O₃ content derived from coal fly ash[J]. Construction and Building Materials,2006,114:888-895.

[49] Sheng J,Huang B,Zhang J,et al. Production of glass from coal fly ash[J]. Fuel,2003,82:181-185.

[50] Wang S,Zhang C,Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances[J]. Journal of Materials Science & Technology,2014,30:1208-1212.

[51] Zhang A,Wang N,Zhou J,et al. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,2012,201-202:68-73.

[52] 吴先锋,李建军,朱金波,等. 粉煤灰磁珠资源化利用研究进展[J]. 材料导报:综述,2015,29(12):103-107.

[53] 江擒虎,郝富强,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.

[54] 龚文勇,张 华. 电选粉煤灰脱碳技术的研究[J]. 粉煤灰,2005,3:33-36.

[55] 刘 亮,吕鑫磊,安小强,等. 粉煤灰脱碳的浮选试验研究[J]. 选煤技术,2009,1:10-12.

[56] 成志英. 热电厂粉煤灰回收碳的探讨[J]. 大氮肥,2000:316-318.

[57] Höller H,Wirsching U. Zeolites formation from fly ash[J]. Fortschr Mineral,1985,63:21-43.

[58] Querol X,Moreno N,Umana J C,et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash:an overview[J]. International Journal of Coal Geology,2002,50:413-423.

[59] Hollman G G,Steenbruggen G,Janssen-Jurkovicova M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash[J]. Fuel,1999,78:1225-1230.

[60] Murayama N,Yamamoto H,Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction[J]. International Journal of Mineral Processing,2002,64:1-17.

[61] Shigemoto N,Hayashi H,Miyaura K. Selective formation of Na-X,zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction[J]. Journal of Material Science,1993,28:4781-4786.

[62] Moreno N,Querol X,Ayora C. Utilisation of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of acid mine waters[J]. Environmental Science and Technology,2001,35:3526-3534.

[63] Li J,Zhuang X,Font O,et al. Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer[J]. Journal of Hazardous Materials,2014,265:242-252.

[64] 代世峰,任德胎,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.

[65] 马民理,谢访友. 从煤灰中强化浸出铈、锆的研究[J]. 铈矿冶,2003,22(1):40-44.

[66] Seredin V V,Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology,2012,94:67-93.

[67] 仇秀梅. 粉煤灰地质聚合物固封重金属及原位转化分子筛的研究[D]. 武汉:中国地质大学(武汉),2015.

[68] 贾屹海. Na-粉煤灰地质聚合物制备与性能研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2009.

[69] 方荣利,刘 敏,周元林. 利用粉煤灰研制泡沫玻璃[J]. 新型建筑材料,2003,6:38-40.

[70] Li J,Zhuang X,Monfort E,et al. Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: implications of physical,mechanical properties and environmental features[J]. Construction and Building Materials,2018b,175:64-76.