

粉煤灰高附加值利用的研究现状*

尹月¹, 马北越^{1*}, 张战², 于凯¹

1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081

摘要: 综述了粉煤灰在处理污水、废气, 提取氧化物和稀有金属以及制备陶瓷材料和沸石分子筛等方面的高附加值利用研究现状, 并指出了对其进一步利用的研究发展方向。

关键词: 粉煤灰; 高附加值利用; 研究现状

中图分类号: TQ170.9

文献标识码: A

火力发电厂的粉煤灰是指由静电除尘器从燃煤电厂锅炉烟气中回收的细灰(约占70%~85%)和炉底收集的灰渣(约占15%~30%)组成的一种工业固体废弃物。它是原煤送入发电厂后经磨碎后与提前预热好的空气同时喷入燃煤锅炉燃烧, 部分未燃烧的矿物质随烟气排放之前被除尘器收集下来的粉体。粉煤灰的形成过程主要为: 原煤—多孔碳粒—多孔性玻璃体—玻璃珠^[1]。

截止到2007年, 我国已探明的煤炭储量约为11804.45亿吨, 基于我国丰富的煤炭资源, 采用燃烧煤炭发电仍是供电主体, 排放的粉煤灰将会随发电量的增加而增加。预计到2020年, 我国粉煤灰的累积储量会超过30亿吨^[2]。粉煤灰的贮存会造成土地资源的浪费, 露天堆放时, 在有风的天气会导致严重的粉尘污染, 在雨天会侵蚀和污染土壤, 随雨水流走的灰浆不仅会污染江海湖泊、阻塞河道的畅通, 而且会使水体富营养化、破坏生态平衡^[3]。

目前, 粉煤灰在美国和日本的利用率高达80%, 而国内仅为40%。在环境保护和能源危机的压力下, 我国对粉煤灰的利用已从低技术含量的初级利用(如: 填埋、筑路、建材和农业等)向绿色环保的高附加值利用(如: 处理污水和废气、提取化工原料、

合成陶瓷材料)转变。本文综述了粉煤灰的高值化利用现状, 并指出了其未来发展的方向。

1 粉煤灰的高附加值利用

目前, 粉煤灰的高附加值利用主要集中在处理污水、废气, 提取氧化铝、氧化硅及稀有金属, 合成陶瓷材料和沸石分子筛等方面。

1.1 处理污水和废气

由于粉煤灰具有海绵状结构、孔隙率高、比表面积大等特点, 决定了其吸附方式为物理吸附。它具有很强的吸附能力, 可吸附废水中的耗氧物质及悬浮物质, 降低废水的色度^[4]。粉煤灰中的活性基团(氧化钙、氧化镁、未燃尽的碳粒、SiO₂和Al₂O₃等)使其还具有化学吸附能力。低钙粉煤灰中的活性基团与废水中的磷、氟反应, 通过凝聚和吸附作用使废水净化; 高钙粉煤灰中的钙离子与废水中的磷酸根离子反应生成磷酸钙沉淀, 起到净化废水的作用。另外, 粉煤灰的高碱度使其表面在处理废水时带负电荷, 通过沉淀或静电吸附去除废水中带正电荷的重金属离子^[5]。

粉煤灰在处理废气时主要依靠其高碱度和未燃

收稿日期: 2015-07-02

* 基金项目: 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金资助(FMRU201401)

第一作者: 尹月(1991-), 男, 内蒙古呼和浩特人, 硕士研究生

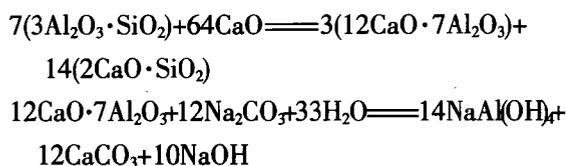
※ 通讯作者: 马北越(1978-), 男, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 硕士生导师。

尽的碳粒。粉煤灰中含有氧化钙、氧化镁等碱性物质,可与烟气中硫的氧化物和氮的氧化物发生中和反应净化烟气。当粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合后净化 SO_2 的效果更好^[6],这是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与粉煤灰中的活性物质硅反应生成了比表面积大、含水量高的水合硅酸钙, SO_2 溶于水可生成 CaSO_3 与 CaSO_4 。目前,利用粉煤灰开发的脱硫工艺有粉煤灰干式脱硫、喷雾干燥脱硫和增湿活化脱硫。

粉煤灰中的未燃尽的碳粒可作为废气处理的吸附剂,吸附烟气中的固体颗粒和脱硫除氮。因较活性炭成本低,可作为活性炭吸附氮氧化物的前驱体。碳粒活化后可去除汞蒸气和有机物等有害物质^[7]。

1.2 提取氧化铝、氧化硅和稀有金属

粉煤灰中丰富的铝资源是提取铝的途径之一。粉煤灰中的氧化铝和氧化硅主要以莫来石和石英的形式存在, Al-Si 键结合很牢固,使粉煤灰活性很低,是提取铝和硅的技术难点^[8]。从粉煤灰中提取铝和硅实际上是使莫来石中的 Al 进入溶液, Si 进入渣,实现 Al 和 Si 的分离,然后再分别从溶液和渣中提取 Al 和 Si。石灰石烧结法提取氧化铝是把石灰石和粉煤灰一起煅烧,生成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 铝酸钙以偏铝酸钠(NaAlO_2)溶出,实现硅铝分离。反应方程式为^[9]:



此外,也可将粉煤灰中的硅以硅胶的形式提取,以进一步制备白炭黑($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。先将粉煤灰粉碎至粒度小于 120 目(125 μm),再按如下步骤制备白炭黑^[10]:

将粉碎后的粉煤灰与纯碱按质量比 1:50 混合均匀,在 1400~1500 $^\circ\text{C}$ 下保温 1 h,再在高于 100 $^\circ\text{C}$ 下水萃浸溶 4~5 h,经过滤除杂和浓缩等工序,制得硅酸钠。将制得的硅酸钠配成水玻璃溶液(模数为 2.4~3.6, SiO_2 含量为 4%~10%),然后在 28~32 $^\circ\text{C}$, 5%~20% 的硫酸中酸浸 8~16 h,再升温至 80 $^\circ\text{C}$,搅拌,调节溶液 pH 为 5~7,熟化 20 min,经过滤、洗涤、干燥和分选,即可制得白炭黑。采用这种方法制备的白炭黑活性和纯度高,有较好的应用前景。

粉煤灰中还含有少量的镓和锗、碳和铁等。镓主要存在于粉煤灰非晶质或 SiO_2 - Al_2O_3 玻璃体内。由

于镓、锗的需求量大且来源受限,从粉煤灰中提取镓、锗是一条获取镓、锗的途径,我国提取镓的方法有酸浸法、碳酸化处理法和氧化还原法。采用氧化还原法从粉煤灰中提取锗,是将粉煤灰预处理后,锗以 GeO_2 的形式存在,经 CO 还原,再经化学处理即得到锗^[11]。粉煤灰中的铁主要是以 Fe_2O_3 的形式存在,其质量分数为 1.5%~15.4%,当粉煤灰中的含铁量大于 7% 时可采用磁选法回收铁,但所回收的铁中含有大量的 S 等有害元素,后续利用处理较困难。粉煤灰中未燃尽的碳粒可采用电选法和浮选法回收^[12]。

1.3 制备陶瓷材料

粉煤灰中的主要组分是 Al_2O_3 和 SiO_2 ,非常适合制备莫来石和塞隆等陶瓷材料^[13-24]。

1.3.1 制备莫来石和莫来石-氧化锆复合材料

莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)具有熔点高、热膨胀系数低且耐侵蚀性能优异^[14],广泛应用于冶金、化工和环保等领域。利用带有一定活性的含硅、铝的原料在合适的反应条件下热处理,均可合成莫来石,制备出致密莫来石陶瓷^[15]和多孔莫来石陶瓷^[16],还可以合成莫来石晶须材料^[17]。

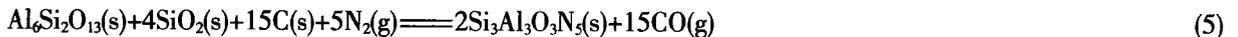
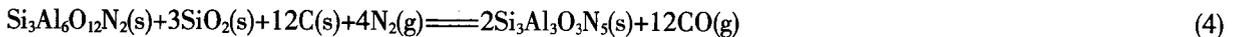
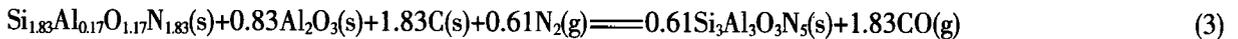
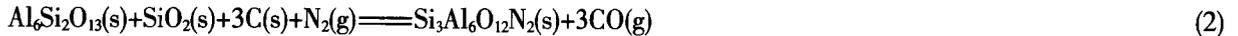
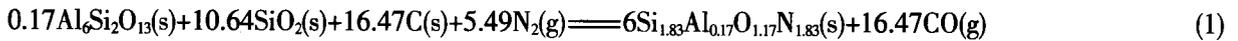
近年来,为降低莫来石的制备成本,材料工作者致力于利用粉煤灰、铝渣等工业废弃物制备莫来石及其复合材料,变废为宝。以粉煤灰和锆英石为原料,在 1500 和 1600 $^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 制备莫来石-氧化锆材料。由锆英石转化而成的 ZrO_2 相(其平均粒径约为 5~10 μm)可均匀地分布于莫来石基质中,改善了莫来石的整体性能^[14]。以粉煤灰和工业铝矾土为原料,在 1600 $^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 可制备出高强度(断裂强度为 186.19 MPa)和高致密度(相对密度为 93.94%)的莫来石陶瓷^[15]。以粉煤灰和 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为添加剂,在 1300 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 可制备出直径为 0.6~1.8 μm 、长径比大于 30 的莫来石晶须^[17]。

1.3.2 制备塞隆和塞隆-氮化锆复合材料

塞隆(SiAlON)是由 Al 或 Al+M(M 为 Mg 或 Li 等金属)及以 O 原子部分置换 Si_3N_4 中的 Si 和 N 原子而形成的一大类固溶体的总称,分为 β - SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $0 < z < 4.2$), O' - SiAlON ($\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$, $0 < x < 0.3$) 和 α - SiAlON ($\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, $0 < x \leq 2$) 三种类型^[13,19]。为降低成本和环保,可使用粉煤灰、冶金炉渣、煤矸石及稻壳等工业固态废弃物来合成塞隆^[20]。根据粉煤灰的成分组成特点,研究者们多用其

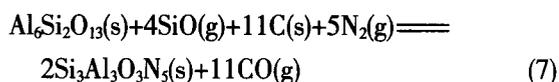
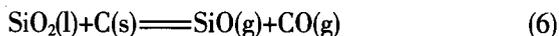
合成 β -SiAlON粉和晶须,以达到粉煤灰的增值利用、降低塞隆的制备成本和保护环境的目的。

以粉煤灰为原料,碳黑、活性炭或石墨粉为还原剂,在流动的 N_2 气氛下,在1350~1550 $^{\circ}C$ 下反应6~

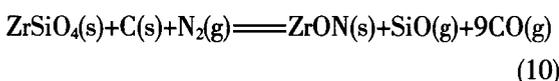
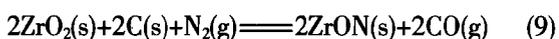
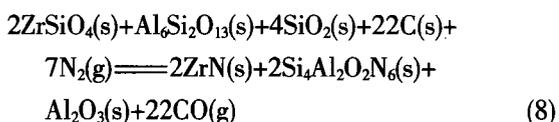


产物的物相检测和反应体系的热力学分析结果表明^[9],当加入较少的C且在较低的温度下进行还原反应时,莫来石相易与 SiO_2 ,C和 N_2 发生反应生成 O' -SiAlON(式1)和 X -SiAlON(式2),但在高温下继续反应,最终会形成 β -SiAlON(式3和式4)相;当加入大量的C且直接在高温下热处理时,莫来石相可直接与 SiO_2 ,C和 N_2 发生反应形成 β -SiAlON相(式5)。

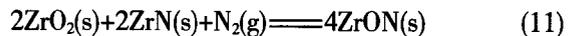
以粉煤灰和石墨粉为原料,在1420 $^{\circ}C$ 下还原氮化反应不同时间(0.5,1,2,4,6和8h),可制备出 β -SiAlON晶须^[2]。当反应时间由6h延长至8h时,材料形貌由须状向棒状转化。 β -SiAlON晶须的形成,遵循气-液-固机理,在合成过程中,形成的中间产物除 O' -SiAlON和 X -SiAlON外,还有气相SiO(式6),气相SiO与莫来石、C和 N_2 反应形成 β -SiAlON晶须(式7)。



以粉煤灰、活性炭和锆英石为原料,在流动的 N_2 气氛下加热至1550 $^{\circ}C$ 还原反应6~15h,可以制备出塞隆-氮化锆复合粉^[24]。在1550 $^{\circ}C$ 下保温15h后,合成的复合粉中 β -SiAlON的平均粒径约为2 μm ,ZrN(ZrON)的平均粒径约为1 μm ;其合成过程包括粉煤灰和锆英石中的 Al_2O_3 和 SiO_2 组分氮化反应合成 β -SiAlON($z=2$)(式8)和 ZrO_2 组分转化生成ZrN和ZrON的过程(式9~式11)。



20h,即可合成 β -SiAlON粉^[19,21,22]。改变反应温度和炭量,粉煤灰中的主要物相($Al_6Si_2O_{13}$ 和 SiO_2)会生成 O' -SiAlON和 X -SiAlON等中间相,最终形成 β -SiAlON。可能涉及到的化学反应为式(1)~(5)^[19,23]。



1.4 制备沸石分子筛

利用粉煤灰和沸石成分相近的特性^[25],可使用粉煤灰合成高附加值的沸石,克服采用 $Al(OH)_3$ 合成沸石成本高,工艺复杂的缺点。目前,利用水热合成法和碱熔融法,可制备A,4A,13X,X和NaA(Y)型沸石分子筛,合成的沸石分子筛具有造价低、原料来源充足和性能优良的优点。利用高 Al_2O_3 含量的粉煤灰合成的沸石分子筛的离子交换能力强,过滤效率高。

吴连凤等人^[26]利用粉煤灰合成13X沸石分子筛的方法是:首先对粉煤灰进行磁选除铁和酸浸除杂,即先将粉煤灰与3mol/L的盐酸按质量比1:3混合,在65 $^{\circ}C$ 下反应5h后,样品中Si/Al的质量比为2.91, $w(Fe_2O_3)=2.07\%$, $w(CaO)=2.03\%$,再以除杂后的粉煤灰为原料,采用碱熔融-水热法合成出13X沸石分子筛。除杂后的粉煤灰与NaOH按质量比1:1.7进行配料,在600 $^{\circ}C$ 的碱熔温度下焙烧2h,将熟料研磨成粉末后,加水搅拌并进行陈化,在陈化阶段加入20%(质量分数)的导向剂和1.5%(质量分数)的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),搅拌均匀陈化6h后,将其转移至高压釜中,于100 $^{\circ}C$ 晶化20h后取出,经过滤、干燥等处理后,即得13X型沸石分子筛。吴连凤等人还对合成的13X型沸石分子筛进行了水吸附和 CO_2 吸附实验,通过对产品的高温-真空活化,得到其最佳水吸附量为35.93%,最佳 CO_2 吸附量为14.08%。官振宇等人^[27]以粉煤灰为原料,采用碱熔融-水热法合成出A型沸石分子筛,研究了碱熔融温度、灰碱质量比(粉煤灰与NaOH)、水热晶化温度和晶化时间等对产物性能的影响。实验结果表明,在碱熔融温度600 $^{\circ}C$,灰碱比1:2,晶化温度90 $^{\circ}C$,晶化时间24h的工艺条件下制备的A型分子筛的晶型较好且比表面积大。

2 结束语

将粉煤灰进行简单填埋、用于建筑和道路工程是对其有价值组分的浪费,开展对其生态化综合利用,是重要的发展方向。从对粉煤灰的高附加值利用和环境保护的角度出发,今后的研究工作的重点是:(1)绿色增值产品开发,将粉煤灰改性后用于批量处理废水或制成沸石分子筛以净化废气;(2)强化对粉煤灰中的有价值组分尤其是对稀有金属的规模化提取;(3)结合莫来石、塞隆等陶瓷材料在冶金、化工和环保等领域的应用特点,开展粉煤灰规模化制备高性能陶瓷材料的研究工作。我国粉煤灰的堆积量巨大,属大宗固态废弃物,对其进行规模化高附加值利用的研究工作任重而道远。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 袁春华.粉煤灰的特性及多种元素提取方法研究[J].广东化工,2009,36(11):101-103.
- [3] 李乃霞,韩飞.粉煤灰的应用研究进展[J].广东化工,2009,41(5):101-102.
- [4] 宋子言,刘秉钺,王井,等.利用粉煤灰处理污水的研究和进展[J].辽宁化工,2007,36(5):343-346.
- [5] 花蓉,周笑绿,谭小文,等.粉煤灰基固体材料在废水处理领域的应用[J].粉煤灰综合利用,2010(2):54-56.
- [6] 张浩,许荣华.粉煤灰资源化利用现状及其展望[J].山西能源与节能,2008(2):21-23.
- [7] 施云芬,陈媛,徐云菲.粉煤灰在烟气处理中的研究进展[J].硅酸盐通报,2014,33(12):3225-3229,3244.
- [8] 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.
- [9] 郎吉清.粉煤灰提取氧化铝的研究进展[J].辽宁化工,2010,39(5):509-510,513.
- [10] 陈伟雄.我国白炭黑生产概况[J].化工科技市场,2005(6):45-46.
- [11] 吉涛,方莹,李镇,等.粉煤灰精细化利用现状及前景[J].混凝土,2012(1):76-77,80.
- [12] 盛昌栋,张军.粉煤灰中残碳的特性和利用[J].粉煤灰综合利用,2005(1):3-5.
- [13] 卢忠鑫,蒋茂明,马北越,等.粉煤灰合成陶瓷材料的研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2012,40(1):41-43.
- [14] MA B Y, LI Y, CUI S G, et al. Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2331-2335.
- [15] DONG Y C, FENG X Y, FENG X F, et al. Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1-2): 599-606.
- [16] 杨铎,杜海燕,李世慧,等.粉煤灰制多孔莫来石陶瓷的结构与性能[J].稀有金属材料与工程,2011,40(增刊1):25-28.
- [17] PARK Y M, YANG T Y, YOON S Y, et al. Mullite whiskers derived from coal fly ash [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 454-455: 518-522.
- [18] MA B Y, LI B, DING Y S, et al. A review on preparation of non-oxides materials from fly ash [J]. Advanced Materials Research, 2012, 531: 280-283.
- [19] MA B Y, LI Y, YAN C, et al. Effects of synthesis temperature and raw materials composition on preparation of β -SiAlON based composites from fly ash [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 129-133.
- [20] 郝洪顺,徐利华,翟玮,等.硅铝系固体废弃物合成SiAlON材料的研究进展[J].无机材料学报,2010,25(11):1121-1127.
- [21] 鲁晓勇,张德,蔡水洲.粉煤灰合成SiAlON粉体研究[J].耐火材料,2005,39(4):259-262,265.
- [22] 马啸尘,尹洪峰,张军战,等.粉煤灰的化学组成对其碳热还原氮化产物相组成和显微结构的影响[J].耐火材料,2008,42(2):117-119.
- [23] ZHAO H, WANG P Y, YU J L, et al. A mechanistic study on the synthesis of β -SiAlON whiskers from coal fly ash[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 65: 47-52.
- [24] MA B Y, SUN M G, DING Y S, et al. Fabrication of β -SiAlON/ZrN/ZrON composites using fly ash and zircon[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9):2638-2643.
- [25] 张雪峰,郭俊温,贾晓林,等.粉煤灰沸石合成研究新进展[J].硅酸盐通报,2011,30(1):120-124.
- [26] 吴连凤.粉煤灰制备分子筛及性能研究[D].沈阳:东北大学,2013.
- [27] 宫振宇,王明华,王凤栾,等.用粉煤灰在不同条件下合成A型分子筛[J].材料与冶金学报,2012,11(2):111-115.

(下转第171页)

polyesterification with recycled PET as raw materials and the effects of glycolysis conditions on properties of the unsaturated polyester resin was discussed in this paper. The results showed that the optimal glycolysis is 1,2-propanediol as glycolysis, zinc acetate as a catalyst (in an amount of 1 wt.% PET polyester), glycolysis temperature of 190 °C and glycolysis time is 3.5 h under an atmosphere of nitrogen, at which the molecular weight of the glycolysis products distributed from 3000–5000. Meanwhile, an unsaturated polyester resin with acid value below 30 mg KOH/g was obtained by condensation polymerization of the glycolysis products with maleic anhydride at the temperature of 190–200 °C and reaction time 1.5 h under the atmosphere of nitrogen. The comprehensive properties of the resulted unsaturated polyester resin, such as viscosity, acid value, solid content and stability, can meet the requirements practical application.

(上接第 161 页)

Research situation of high value utilization of coal ash

YIN Yue¹, MA Beiyue¹, ZHANG Zhan², YU Kai¹

1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: In this paper, the research situation of high value utilization of coal ash in treatments of waste water and gases, extraction of oxides and rare metals as well as preparation of ceramic materials are reviewed, and the research development directions on the utilization of coal ash are also proposed.

Key words: coal ash; high value utilization; research situation