



杨家宽, 华中科技大学二级教授, 教育部“长江学者奖励计划”特聘教授, 入选英国皇家化学学会会士(FRSC), 华中科技大学环境科学与工程学院院长, 国务院特殊政府津贴获得者。现担任教育部高等学校环境类教学指导委员会委员、中国环境科学学会常务理事、固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室主任、中国环境卫生协会工程管理专委会主任,《Environmental Research》《华中科技大学学报(自然科学版)》《环境卫生工程》《能源环境保护》等国际国内期刊编委等学术兼职。长期从事固体废物处理处置与资源化技术研究, 部分技术成果实现了工程化应用。主持科研项目包括: 国家十三五重点研发计划课题 1 项, 国家科技支撑计划重点项目 1 项, 国家自然科学基金面上项目及重点项目 4 项, 获批湖北省创新群体、湖北省杰出青年基金、教育部新世纪人才、武汉市黄鹤英才等杰出人才支持计划等。近 5 年发表 SCI 论文 140 余篇, 其中以第一/通讯作者在《Environmental Science & Technology》《Water Research》《Advanced Functional Material》等期刊发表 SCI 论文 60 余篇, 总他引次数超过 8 700 次, h-index 53。授权发明专利 30 余项(美国专利 2 项)。共获省部级科技奖励 8 项, 其中教育部自然科学一等奖 1 项(排名第一)、湖北省科技进步一等奖 1 项(排名第一)、湖北省技术发明一等奖 1 项(排名第二)。



移动扫码阅读

张志明, 桂联政, 廖达琛, 等. 燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(4): 1-11.

ZHANG Zhiming, GUI Lianzheng, LIAO Dachen, et al. Advances in high-value utilization of fly ash from coal-fired power plants[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(4): 1-11.

燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展

张志明¹, 桂联政¹, 廖达琛², 孙 科², 梁 莎^{1,3,4}, 段华波^{1,3,4}, 杨家宽^{1,3,4,*}

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 浙江天地环保科技股份有限公司, 浙江 杭州 311121; 3. 固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室, 湖北 武汉 430074; 4. 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 当前我国能源需求量巨大, 燃煤发电承担着主体作用。粉煤灰是燃煤电厂的主要副产物, 年产量 6 亿吨以上, 综合利用率约为 80%。未被利用的粉煤灰大多采取堆存的处理方式, 不仅侵占土地, 更带来了一系列环境问题。推进粉煤灰的综合利用对减少环境污染, 提高经济效益具有重要意义。粉煤灰主要由未燃尽的碳粒、漂珠、磁珠、沉珠及尾灰组成, 各组分间性质有所差异, 整体资源化利用存在产品质量不高、应用范围较局限、难以实现高值化利用等问题。基于此, 本文提出粉煤灰不同组分分选后再利用模式, 对粉煤灰各组分的分选方法进行了总结, 依据各组分间性质的差异, 对各组分在吸附剂功能材料、建筑材料、隔热材料等领域高值化利用的研究进展进行了综述, 并对粉煤灰各组分实现高值化利用的应用前景进行了展望, 以期减少粉煤灰堆存量, 提高粉煤灰的利用价值提供参考。

关键词: 粉煤灰; 高值化利用; 分选; 建材; 吸附剂

中图分类号: X773; X705

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)04-0001-11

Advances in high-value utilization of fly ash from coal-fired power plants

ZHANG Zhiming¹, GUI Lianzheng¹, LIAO Dachen², SUN Ke², LIANG Sha^{1,3,4},
DUAN Huabo^{1,3,4}, YANG Jiakuan^{1,3,4,*}

(1. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311121, China;

收稿日期: 2023-06-09; 责任编辑: 全丽丽

DOI: 10.20078/j.eep.20230701

基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2018YFC1900105); 浙江天地环保科技股份有限公司项目(TD-KJ-20-006-W002); 湖北省创新群体项目(2020CFA042)

作者简介: 张志明(1999—), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 研究方向为粉煤灰基吸附剂制备。E-mail: M202274125@hust.edu.cn

通讯作者: 杨家宽(1973—), 男, 湖北鄂州人, 教授, 研究方向为固废处理与资源化。E-mail: jkyang@hust.edu.cn

3. Hubei Provincial Engineering Laboratory for Disposal and Recycling Technology of Solid Waste, Wuhan 430074, China; 4. State Key Laboratory of Coal Combustion, Wuhan 430074, China)

Abstract: Currently, China has a huge demand for energy, and coal-fired power generation plays a major role. Fly ash is the main by-product of coal-fired power plants, with an annual output of more than 600 million tons and a comprehensive utilization rate of about 80%. Most of the unused fly ash is disposed by stacking, which not only occupies land, but also brings a series of environmental problems. Promoting the comprehensive utilization of fly ash plays a significant role in preventing environmental pollution and improving the economic benefits. Fly ash is mainly composed of unburned carbon, cenosphere, magnetic sphere, sinking bead and residue ash. The properties of each component in fly ash are different, and the overall resource utilization has the problems including low product quality, limited application range and difficulty in achieving high-value utilization. Therefore, this paper proposes a reutilization mode of fly ash after sorting and separation of different components. The separation method of each component in fly ash is summarized. The research progress of high-value utilization of each component in the fields of adsorbent functional materials, building materials and thermal insulation materials is reviewed based on the differences in the properties of various components in fly ash. Moreover, the future application prospects of achieving high-value utilization of fly ash components are proposed. This review is expected to provide a reference for reducing the stock amount of fly ash and improving the utilization value of fly ash.

Keywords: Fly ash; High-value utilization; Sorting and separation; Building material; Adsorbent

0 引言

近年来,随着我国经济的快速发展,能源消耗量不断增加,尽管各种新能源被不断开发来满足日益增长的能源需求,燃煤发电仍然在我国能源供给中占据主导地位^[1]。作为燃煤发电的主要副产物,粉煤灰的产量也逐年递增。如图1所示,近年来我国粉煤灰年产量维持在6亿吨以上^[2],2021年达到7.9亿吨。目前,全球粉煤灰综合利用率最高的国家是日本,基本可实现粉煤灰完全消纳;其次为欧盟,其粉煤灰综合利用率约为92%,我国粉煤灰的综合利用率约为80%,高于印

度(38%)和美国(60%)等主要粉煤灰排放国^[3-4]。未被利用的粉煤灰大多采用堆存处理,造成严重的土地占用问题,而且容易造成环境污染。粉煤灰中含有的大量活性硅、铝组分及铁、碳、镓、锆等有用元素,具备较高的利用价值。因此,国内外学者积极探索粉煤灰的多元化利用途径,最大限度减少粉煤灰堆存量,提高粉煤灰的经济价值。本文对粉煤灰整体利用的现状进行了梳理,考虑到粉煤灰组分间性质的差异,总结了当前粉煤灰各组分分选方法及各组分资源化利用的研究进展,并对未来粉煤灰组分的高值化利用提出了展望。

1 粉煤灰基本理化性质

粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰,大部分由球形玻璃状颗粒组成,这些颗粒是煤中矿物在约1400~1700℃的高温下形成的氧化产物。各国家各地区的粉煤灰受原煤矿物和燃烧工艺等的影响,其性质、组成及形貌也存在较大差异。

粉煤灰的颜色从深棕色到浅灰色不等,密度在1.9~2.9 g/cm³之间,比表面积一般为0.2~0.4 m²/g^[5],孔隙率为30%~65%^[4];浸出液pH为4.5~12,多为碱性^[6]。

1.1 粉煤灰的化学组成

粉煤灰的化学组成在很大程度上受原煤的性

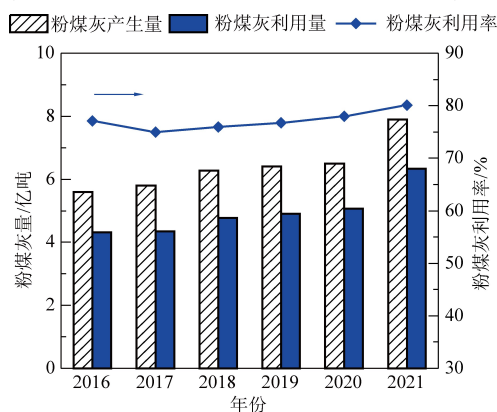


图1 2016—2021年我国粉煤灰综合利用情况^[2]

Fig. 1 Comprehensive utilization of fly ash in 2016—2021^[2]

质及处理技术的影响。原煤大致可分为四类:烟煤、次烟煤、褐煤和无烟煤。每种原煤的热值、化学成分、灰分含量和地质来源各不相同。由表 1 可知,不同类型原煤产生的粉煤灰的化学组分含量有所差异,但主要成分均为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 等,此外还有少量残余炭。

表 1 不同类型的原煤产生粉煤灰的化学成分^[7]

Table 1 Chemical compositions of coal fly ash derived from different types of coal^[7]

成分(质量百分比)/%	烟煤	次烟煤	褐煤	无烟煤
SiO_2	20.00~60.00	40.00~60.00	5.00~15.00	43.50~47.30
Al_2O_3	5.00~35.00	20.00~30.00	10.00~25.00	25.10~29.20
Fe_2O_3	10.00~40.00	4.00~10.00	4.00~15.00	3.80~4.70
CaO	1.00~12.00	5.00~30.00	15.00~40.00	0.50~0.90
MgO	0~5.00	1.00~6.00	3.00~10.00	0.70~0.90
Na_2O	0~4.00	0~2.00	0~6.00	0.20~0.30
K_2O	0~3.00	0~4.00	0~4.00	3.30~3.90
SO_3	0~4.00	0~2.00	0~10.00	—
TiO_2	0.50	1.10~1.20	0.23~1.68	1.50~1.60
P_2O_5	0.02	0.30~0.50	—	0.20
MnO	0.02	0.10	0.04~0.21	0.10
S	0.08~0.67	0.70	—	0.10
LOI	0~15.00	1.80~2.70	0~5.00	8.20

1.2 粉煤灰的矿物组成

从物相上讲,粉煤灰是晶体矿物和非晶体矿物组成的混合物^[8]。图 2 为浙江某电厂粉煤灰的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱,其晶体物相主要包括莫来石(Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和石英(Quartz, SiO_2),而非晶体物相主要是无定型玻璃体。

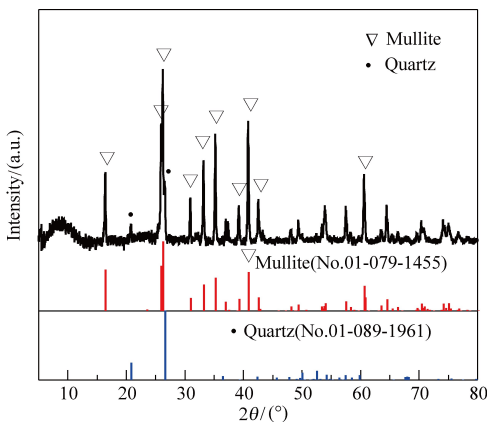


图 2 浙江某电厂粉煤灰 X 射线衍射(XRD)图谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) pattern of fly ash in a power plant in Zhejiang province

1.3 粉煤灰的微量重金属元素及其他有害成分

粉煤灰中富集有少量 Pb、As、Hg、Cd、Cr 等有

毒微量元素^[9],具体含量见表 2。其中,汞挥发性较强,易释放至环境中造成二次污染,Xin 等^[10]发现堆存的粉煤灰中的汞会以最高 $10 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的速率向大气中释放。王书肖等^[11]进行了粉煤灰的汞浸出实验,发现在中性条件下浸出液中汞浓度最高为 13.26 ng/L ,酸性条件下为 43 ng/L 。随着我国燃煤电厂超低排放政策的持续推进,烟气经空气污染控制设备处理后,以汞为代表的微量元素更多地进入了粉煤灰中^[12]。近年来,粉煤灰中汞含量增加了 72.8% ^[13],汞二次污染风险加剧。此外,粉煤灰中还有毒有害物质还包括放射性元素 ^{226}Ra (288 Bq/kg)、 ^{232}Th (130 Bq/kg)、 ^{238}U (192 Bq/kg)^[4];复杂有机化合物,如多环芳烃^[14];致癌化合物,如苯并氟蒽^[15]和烷基硝基氟烯。

表 2 粉煤灰中微量重金属元素含量^[16]

Table 2 Content of trace heavy metal element in fly ash^[16]

元素	Pb	As	Cu	Cd	Cr	Hg	Sb	Sn
含量/ppm	80	55	86	2	148	0.2	4	8

图 3 展示了堆存的粉煤灰对环境和人体的影响。从图中可以看出,在雨水冲刷作用下粉煤灰中各种有毒金属如 Pb、As、Cd 等容易浸出,污染地下水、河流、池塘等。由于生物积累效应,这些重金属元素最终会通过食物链富集于人体,严重威胁人体健康。同时,在风力的作用下细粉煤灰粉末被带入空气,极易通过呼吸道影响人体健康。

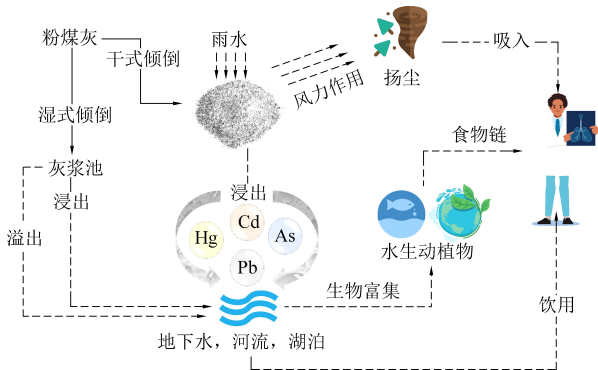


图 3 粉煤灰粉末对环境的影响^[17]

Fig. 3 Various impacts of fly ash powder on the environment^[17]

2 粉煤灰综合利用途径及组分分选技术研究进展

2.1 粉煤灰综合利用途径

粉煤灰综合利用现状如图 4 所示,其中,建材化利用是粉煤灰最主要的综合利用方式,利用率达 80% 以上。粉煤灰主要应用于水泥和混凝

土行业,由于其固有的火山灰活性,可部分取代普通硅酸盐水泥中的熟料而作为水泥或混凝土添加剂。然而随着建筑行业材料相关标准的提高,对粉煤灰的品质要求也相应提升,粉煤灰未经筛选而直接利用的消纳方式也受到挑战。如含有过量未燃碳粒的粉煤灰掺入混凝土后,会导致混凝土产品强度降低^[18],阻碍其在混凝土中的应用。

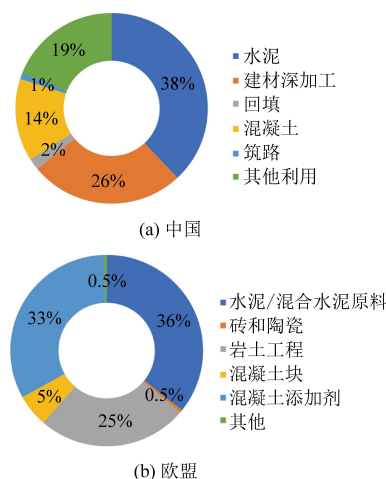


图 4 粉煤灰综合利用途径

Fig. 4 Utilization route of fly ash

粉煤灰在岩土工程领域应用也较为广泛,如灌浆、沥青填料、路基填料、结构填料、土壤改良剂和土壤稳定剂等^[19]。向土壤中添加粉煤灰,借助其火山灰特性,与土壤颗粒发生凝聚胶结作用^[4],形成土壤团聚体,减弱土壤的吸水性,提升稳定性,从而防止土壤膨胀。对于蒙脱土含量高的土壤,在潮湿时膨胀,在干燥时收缩,产生的压力会导致路面、管道和地基开裂^[20]。

除此之外,粉煤灰还有许多高值化利用途径,如有价元素(Li、Al及稀土元素)的分离提取^[21]、烧结制备陶瓷^[22]和微晶玻璃^[23]、制备介孔材料或沸石等^[24]。然而由于粉煤灰组成成分复杂,不同组分性质差异较大,未经分选而直接利用不仅会

降低产品质量,而且会降低粉煤灰的综合利用价值。因此,下面将针对粉煤灰不同组分的分级与分选技术进行讨论。

2.2 粉煤灰组分分选技术研究进展

依据粉煤灰颗粒之间物理性质的差异,可将粉煤灰组分细分为碳粒、漂珠、磁珠、沉珠和尾灰等五类。

如图 5(a)所示,粉煤灰中既包含光滑的玻璃微珠,又含有形貌各异的碳粒及尾灰。图 5(b)显示,粉煤灰中未燃尽的碳粒形状各不相同,且呈现出多孔结构。图 5(c)、(d)、(e)分别为典型的漂珠、磁珠和沉珠形貌。相比之下,磁珠表面较为粗糙。尾灰(图 5(f))主要呈现为包含小部分球形颗粒的不规则颗粒形貌。

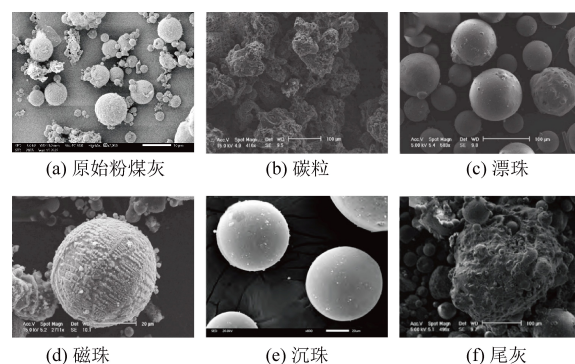


图 5 粉煤灰不同组分的 SEM 微观形貌图^[25-26]

Fig. 5 Microscopic morphology (SEM) of the different components of fly ash^[25-26]

表 3 对粉煤灰中五类组分的占比及性质进行了总结。碳粒密度较小,粒度相对较大。漂珠密度小于 1 g/cm^3 ,可浮于水面。沉珠密度大于 1 g/cm^3 ,会沉于水下。磁珠具备强磁性,能在磁力作用下被吸附。尾灰在粉煤灰中占比较大,性质与沉珠相似。

目前粉煤灰不同组分的分选方法主要有干法和湿法分选两种^[35]。其中干法分选主要包括

表 3 粉煤灰中各组分占比及性质

Table 3 Percentage and properties of each component of fly ash

组分名称	粉煤灰中占比(质量分数)/%	粒度/ μm	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	磁性	参考文献
碳粒	2.0~12.0	75~150	0.26~0.87	无	[27~28]
漂珠	1.0~4.8	1~300	0.40~0.72	无	[29~30]
磁珠	4.0~18.0	<75	3.10~4.20	强	[31~32]
沉珠	35.0~40.0	<45	1.10~2.80	无	[32~33]
尾灰	30.0~45.0	20~300	>1.00	无	[30,34]

风选法、电选法及磁选法等;湿法分选主要有浮选法和重力分选法等。常见的粉煤灰分选设备如图 6

所示,各分选方法的原理及适用对象见表 4。基于上述方法,Ranjbar 和 Kuenzel^[30]总结了

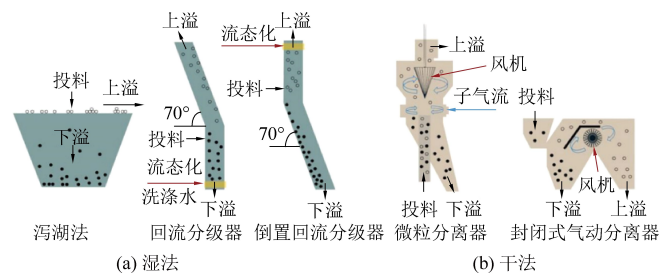


图 6 湿法和干法粉煤灰分选设备示意图^[30]

Fig. 6 Schematic diagram of wet and dry sorting and separation equipment for fly ash^[30]

一种粉煤灰顺次分选方法,如图 7 所示,首先利用泡沫浮选法,分离出碳粒,其次以水为介质采用重

力分选法分选出漂珠和沉珠,最后使用磁选法分离出磁珠,剩余部分即为尾灰。

表 4 粉煤灰分选方法

Table 4 Sorting and separation methods of fly ash

分类	方法名称	分选对象	原理	参考文献
干法分选	风选法	粉煤灰粗、细颗粒	利用颗粒间的密度差异,在风力作用下其沉降末速度、运动距离不同,从而实现分离	[36]
	电选法	碳粒	碳是电的良好导体。当两个粒子相互摩擦时,捕获电子能力强的粒子带负电荷,另一个带正电荷,根据粒子在高压静电场中运动轨迹不同而实现碳灰分离	[33]
	磁选法	磁珠	利用颗粒中铁氧化物的磁性进行分离	[37]
湿法分选	泡沫浮选	碳粒	利用粉煤灰中碳粒与其他矿物的表面润湿性差异,加入捕收剂和起泡剂等将碳粒从泡沫层分离	[38]
	重力分选	漂珠、沉珠	利用颗粒间密度差异,在水或者其他介质条件下浮力不同,从而达到分离效果	[9]

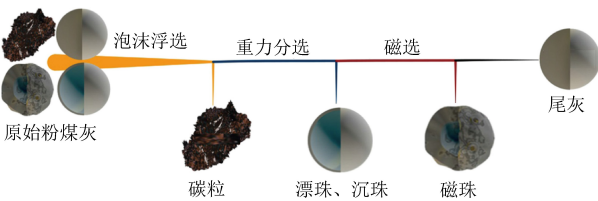


图 7 粉煤灰不同组分分离方法示意图^[30]

Fig. 7 Schematic of sorting and separation methods for different components of coal fly ash^[30]

3 粉煤灰各组分的高值化利用研究进展

粉煤灰中各组分的物理性质和化学成分存在一定差异,假如能够将各组分有效分离,每个组分都能在特定领域中作为高附加值产品进行应用(图 8)。因此,本节对粉煤灰各组分高值化利用研究进展进行了综述。

3.1 碳粒的高值化利用研究进展

粉煤灰中的碳粒是煤不完全燃烧形成的产物。经分选得到的碳粒孔隙率高,介孔占比

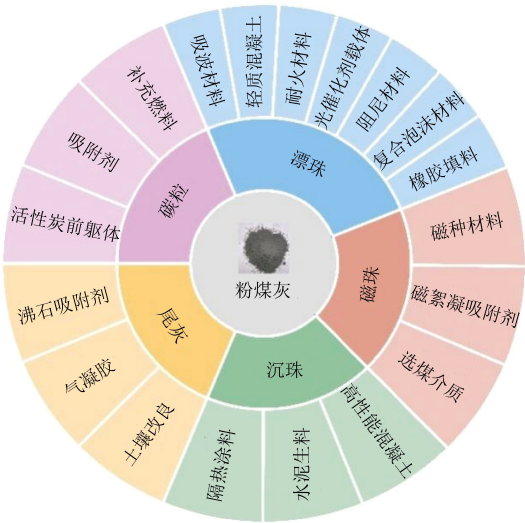


图 8 粉煤灰各组分高值化利用进展

Fig. 8 High-value utilization fields of fly ash components 大^[39],比表面积为 20~200 m²/g^[28],简单处理后即可应用于吸附领域。Wang 和 Li^[40]将粉煤灰经颗粒筛分和水洗两步提取出碳粒,并直接用于染

料废水的吸附。Gray 等^[41]对粉煤灰中碳粒进行了富集,浸泡于3-CPAHCL 盐溶液中得到含胺基的CO₂吸附剂,最优条件下CO₂吸附量为174.5 mol/g。Maroto-Valer 等^[42]利用沉降/浮选技术分选出粉煤灰中的碳粒,在65℃条件下进行酸消解,得到的产品用于烟气中汞的吸附,吸附容量可达1.85 mg/g,为商用活性炭吸附容量的66.8%。

由于碳粒本身比表面积的限制,其吸附量难以达到商用吸附剂的标准,故有学者研究以碳粒为前体制备活性炭,以提升其吸附性能。碳粒已经在燃烧室中脱除了挥发分,因此只需要活化步骤即可增强其吸附性能^[39]。Batra 等^[43]通过泡沫浮选粉煤灰富集得到碳粒,经蒸汽活化后得到活性炭,比表面积由119 m²/g提升至498 m²/g,其亚甲基蓝吸附量最高可达294 mg/g。段旭琴等^[44]采用浮选工艺得到了精炭,经化学活化后制备出了比表面积为853.75 m²/g的活性炭,孔隙结构发达。将材料应用于水中Cu²⁺吸附,最优吸附条件下,Cu²⁺初始浓度为50 mg/L时,Cu²⁺去除率可达99.7%。

此外,高阶煤未完全燃烧形成的碳粒通常表现出有序的层状结构,是一种潜在的制备石墨的前驱体。Cabiellles 等^[45]对粉煤灰中分离的碳粒在1 800~2 700℃的氩气气氛中进行高温处理,XRD和拉曼光谱结果显示,处理过后的材料结构特征与市售石墨的结构特征相似。Maroto-Valer 等^[46]将高温处理的碳粒用作锂离子电池的负极材料,经50次循环后,稳定性较好,电池可逆容量高达310 mAh/g,与石墨性能相似。这一发现也为高阶煤粉煤灰中的多孔碳粒高值化利用提供了新的思路。

3.2 玻璃微珠的高值化利用研究进展

粉煤灰的玻璃微珠是炉膛内高温熔融的颗粒粉末在外部压力及自身张力作用下形成的光滑中空球状的微珠^[47],包括漂珠、磁珠和沉珠,其详细性质见表3。基于其性质的差别,各微珠的高值化利用途径也不同。

3.2.1 漂珠

粉煤灰中漂珠含量较低,但具备密度低、吸水性好、抗压强度高和绝缘性好等特点,在建筑材料、高性能复合材料、填料等方面都具备较高的应用价值。漂珠的主要成分与水泥基粘合剂相容,具备一定火山灰活性^[48],近年来已应用于超轻混凝土和水泥基复合材料的制备。Baronins 等^[49]在混凝土中掺入漂珠降低材料密度,在40%的漂珠

掺量下将混凝土密度降低了23%。Brrooks 等^[48]发现掺杂漂珠制得的水泥基复合材料强度高,可用作承重构件。

漂珠的外壳主要由铝硅酸盐相组成,热稳定性好,可用于制造耐高温的铝复合泡沫材料。该材料能量吸收效率高,可作为一种阻尼材料用于汽车制动盘和差速器盖的制造^[50]。除热学性能外,铝复合泡沫材料比铝合金具有更强的电磁屏蔽性能^[51]。张梦萌等^[52]也发现了漂珠是一种制备吸波材料的良好前体,制备了镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料,最小反射损耗为-9.6 dB,反射损耗小于-5 dB的频带宽为8.1 GHz。

此外,漂珠在光催化剂载体领域也展现出了应用潜力。Huo 等^[53]将漂珠作为TiO₂载体应用于水中污染物的降解。漂珠密度小,可漂浮于水面,增加了颗粒对光源的暴露^[54],增强了催化活性,也便于回收。

3.2.2 磁珠

磁珠富含铁氧化物及硅、铝元素,密度较大,磁性物含量为97.4%^[33]。Blissett 和 Rowson^[9]发现磁珠经研磨后,悬浮稳定性有所提高,与传统磁铁矿性能相似,可代替磁铁矿用于重介质选煤。肖泽俊等^[55]尝试了利用磁珠替代磁铁矿粉用于选煤试验,试验结果证明磁珠可替代磁铁矿粉作为选煤加重质,但由于磁珠本身的磁性较磁铁矿弱,磁珠回收效果较稍差,磁珠消耗量较高。

磁珠不仅具备磁性,还拥有粉煤灰的多孔结构,可用作磁种材料及磁性吸附剂的原料,具备良好的水处理应用前景。王龙贵^[56]以磁珠作磁种用于含磷废水的处理,磁珠与磷酸盐絮体之间存在静电引力,同时磁珠较大的比表面积及表面富含的硅、铝活性位点进一步增强了其吸附能力,最后通过高梯度磁分离技术,有效去除了水体中的磷。朋许杰等^[57]以磁珠为原料制备了一种磁性壳聚糖复合吸附剂,在确保磷吸附能力的同时,利用磁珠的磁性提升了固-液分离效率。

此外,磁珠也可用作吸波材料的前体,朱培等^[58]利用以磁珠为原料制备了碳包覆磁性颗粒-碳纳米管(Fe₃C@C-CNTs)复合材料,在最优制备参数下,该材料有效吸收频带达到4.8 GHz,最小反射损耗可达-34.7 dB,吸波性能优异。

3.2.3 沉珠

沉珠是粉煤灰玻璃微珠中含量最高的组分,经分选后的沉珠含有较多的硅、铝组分,且含碳量

大幅减少,这使得其在建材领域拥有比原始粉煤灰更高的利用价值。Yin 等^[59]比较了相同掺量下沉珠基高性能混凝土和粉煤灰基高性能混凝土的性能差异,发现沉珠基高性能混凝土的电阻率、抗压强度和抗折强度均优于粉煤灰基高性能混凝土。陈友治等^[25]使用沉珠作为胶凝材料取代部分硅酸盐水泥制备超高性能混凝土,当沉珠掺量为 20% 时,混凝土扩展度提高了 8.5%,28 d 抗压强度高达 169.3 MPa。

此外,沉珠在隔热、吸附等领域也有潜在应用价值。任新乐等^[60]制备了沉珠掺杂的隔热涂料,与原始涂料相比,其显气孔率增加,隔热性能明显改善。杜杰^[61]和路元坤^[62]将改性后的沉珠用于废润滑油的再生过程,探索了沉珠高值化利用的新途径。

3.3 尾灰的高值化利用研究进展

分选后的尾灰中铁、碳含量均大为降低, SiO_2 、 Al_2O_3 等活性组分占比达 80% 以上^[34]。近年来不少学者尝试提取粉煤灰中硅、铝元素制备纳米多孔材料如气凝胶、沸石等,以期实现其高值化利用。

气凝胶作为一种较为典型的纳米多孔材料,具有比表面积大、孔隙率高、孔隙结构易调控和导热性低等特点^[63],目前已被广泛用于隔热^[64]、催化^[65]、吸声^[66]、生物医学^[67]和吸附^[68]等领域,但其制备工艺复杂、成本高,寻找更廉价原料是实现大规模生产的关键。Shen 等^[69]通过碱熔-酸浸的方式提取出粉煤灰中硅、铝元素,采用溶胶-凝胶法制得了 SiO_2 - Al_2O_3 复合气凝胶,其工艺路线如图 9(a) 所示,最终制得的气凝胶比表面积可达 $897.3 \text{ m}^2/\text{g}$,与商用活性炭相当,在吸附领域具备较大的应用前景。Liu 等^[70]也通过相似的流程制备了粉煤灰基气凝胶,其导热系数低至 $0.023 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是一种性能良好的保温材料。Fan 等^[71]在图 9(a) 流程的基础上增加表面改性步骤,进行胺接枝改性,用于 CO_2 的吸附。然而就目前的制备工艺而言,仍存在铝元素利用率低^[72]、酸碱消耗量大、流程长等问题,难以实现工业化生产。因此,考虑铝元素的回收利用、简化工艺流程、降低酸碱消耗量是下一步发展的方向。

相较于气凝胶复杂的制备工艺,提取粉煤灰尾灰中的硅、铝元素制备沸石的流程较为简便。自 Höller 和 Wirsching^[73]首次应用水热法合成粉煤灰基沸石后,国内外学者对这一领域展开了广泛的研究。图 9(b) 为目前典型的直接水热法合成粉煤灰基沸石的工艺流程。活化溶液/粉煤灰

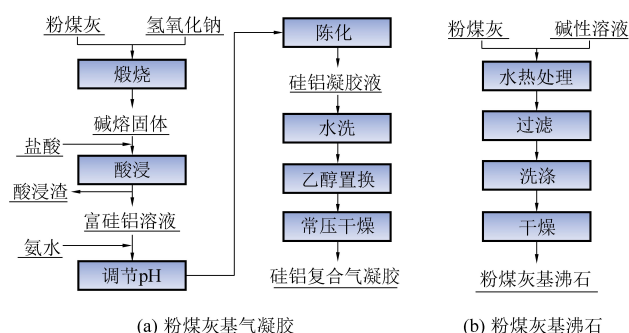


图 9 粉煤灰基纳米多孔材料制备流程图

Fig. 9 Flow chart of preparation of fly ash-based nanoporous material

质量比、 Si/Al 摩尔比、温度、压力和反应时间等都影响着最终沸石的类型和产率,甚至可利用同一粉煤灰合成多达 13 种不同类型的沸石^[74]。Chen 等^[75]提取粉煤灰中硅、铝元素合成了 NaP1 型沸石用于处理高氮磷浓度的养猪废水,在最佳实验条件下,氮、磷的去除效率分别为 95% 和 98%。Popova 等^[76]制备了钴改性的粉煤灰基 NaX 型沸石,该材料是良好的 CO_2 吸附剂,还具备一定 VOCs 催化降解活性,在烟气处理中的应用前景十分广阔。总的来说,粉煤灰基沸石制备技术成熟、工艺简便、成本低,在大气、水体污染物吸附处理方面优势显著,但其孔结构不便于调节,需要控制不同的原料投加量、反应条件来改变沸石的类型以达到特异性吸附的目的。同时,现有研究中沸石应用领域较为局限,基本以吸附为主。未来可探索粉煤灰基沸石在其他领域的应用,同时推动粉煤灰基沸石的规模化生产。

此外,尾灰中大量的硅、铝组分与沉珠相似,故可考虑一同应用于建筑建材领域,例如制备高强度混凝土、陶瓷透水砖^[77]、路基填料^[78]等,以实现粉煤灰大规模消纳。

4 展 望

前文对粉煤灰中各组分高值化利用研究进展分别进行了概述。其中未燃烧的碳粒,由于其多孔结构,可直接用于吸附,也可用作活性炭的前体,但其吸附效果还未能达到商用吸附剂的标准。伴随着当前新能源汽车及电池行业的快速发展,其高温处理后与石墨的相似层状结构,为其用作电池负极材料的高值化利用提供了新的方向。

漂珠在粉煤灰中占比较少,但却是粉煤灰中利用价值最高的组分,其低密度、高抗压强度、高热稳定性的特点,使得其不仅能应用于常规的建

筑建材领域,更可以掺杂于其他材料中制备优质复合材料,应用于特殊工业领域。未来可考虑控制不同的燃烧反应条件,促使沉珠向漂珠转化,提升粉煤灰的利用价值。

磁珠中含有大量含铁尖晶石,其内部 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 相距很近,在外场作用下很容易实现电子交换,可用作吸波材料,但目前制备工艺较复杂,不适宜用此法进行大规模消纳。未来,利用磁珠天然的磁性可大力发展其在水处理吸附剂中的应用,提升目前水处理吸附剂固-液分离效率。

沉珠和尾灰都含有较多的硅、铝活性组分,其他组分如碳、铁等含量较少,是制备高品质建材的优质原料,适宜作为大规模消纳的方式。此外,提取其中的硅、铝组分制备纳米多孔材料应用前景较为广阔,在实验阶段已开展了广泛研究,但目前还存在着提取成本高、工业化应用难等问题。

粉煤灰分选可实现粉煤灰不同组分的高值化利用,相较于传统未经分选统一消纳的方式,不仅能提升常规产品如建材、吸附剂等的品质,同时某些特殊组分也可拓宽粉煤灰消纳的应用领域,实现粉煤灰更加高值化的利用。未来,应加大粉煤灰分选应用的力度,形成粉煤灰多级利用体系,针对不同组分的特点结合成本效益分析(CBA)和生命周期评价(LCA)研发出更多的应用方式,实现环境和经济效益最大化。

5 结 语

随着国家“无废城市”建设的快速推进,实现粉煤灰的多元化高效利用,最大限度降低粉煤灰堆存量是工作的重点。改变传统粗放的粉煤灰整体利用方式,推进粉煤灰中不同组分的分选利用模式,是实现粉煤灰高值化利用的一条有效措施。对粉煤灰各组分进行高值化利用不仅能带来可观的经济效益,更可以改善环境,实现可持续发展。随着国家“碳达峰、碳中和”的双碳目标的深入推进,系统研究粉煤灰各组分分选-高值化利用全生命周期的碳排放量及关键影响因子,对下一步指导粉煤灰综合利用具有重要意义。

参考文献(References):

- [1] TONG R, WANG Y, ZHAO X, et al. Modeling health impacts of air pollutant emissions from the coal-fired power industry based on LCA and oriented by WTP: A case study [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(23): 34486-34499.
- [2] 李琴, 杨岳斌, 刘君, 等. 我国粉煤灰利用现状及展望[J]. *能源研究与管理*, 2022(1): 29-34.
LI Qin, YANG Yuebin, LIU Jun, et al. Present status and prospect of fly ash utilization in China [J]. *Energy Research and Management*, 2022(1): 29-34.
- [3] 袁鹏. 我国粉煤灰综合利用现状及发展趋势[J]. *福建建材*, 2022, 255(7): 116-118.
YUAN Peng. Present situation and development trend of comprehensive utilization of fly ash in China [J]. *Fujian Building Materials*, 2022, 255(7): 116-118.
- [4] GOLLAKOTA A R K, VOLLI V, SHU C M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 951-989.
- [5] RAM A K, MOHANTY S. State of the art review on physiochemical and engineering characteristics of fly ash and its applications [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2022, 9(1): 9.
- [6] JAMBHULKAR H P, SHAIKH S M S, KUMAR M S. Fly ash toxicity, emerging issues and possible implications for its exploitation in agriculture; Indian scenario: A review [J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 333-344.
- [7] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 327-363.
- [8] HAN G, YANG S, PENG W, et al. Enhanced recycling and utilization of mullite from coal fly ash with a flotation and metallurgy process [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 804-813.
- [9] BLISSETT R S, ROWSON N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash [J]. *Fuel*, 2012, 97: 1-23.
- [10] XIN M, GUSTIN M S, LADWIG K, et al. Air-substrate mercury exchange associated with landfill disposal of coal combustion products [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56(8): 1167-1176.
- [11] 王书肖, 孟阳. 燃煤飞灰中汞的渗滤特性[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2013, 53(5): 673-678.
WANG Shuxiao, MENG Yang. Mercury leaching potential in fly ash [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2013, 53(5): 673-678.
- [12] HAN D M, XU L W, WU Q R, et al. Potential environmental risk of trace elements in fly ash and gypsum from ultra-low emission coal-fired power plants in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 798: 149116.
- [13] CHEN Q, CHEN L, LI J, et al. Increasing mercury risk of fly ash generated from coal-fired power plants in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 128296.
- [14] GRIEST W H, CATON J E, RAO T K, et al. Characterization of mutagenic coal fly ash and extracts [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1982, 12(3-4): 241-252.
- [15] HANSEN L D, SILBERMAN D, FISHER G L, et al. Chemical speciation of elements in stack-collected, respirable-size, coal fly ash [J]. *Environmental Science & Technology*, 1984,

- 18(3): 181–186.
- [16] MORENO N, QUEROL X, ANDRES J M, et al. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes [J]. *Fuel*, 2005, 84(11): 1351–1363.
- [17] DAS D, ROUT P K. A review of coal fly ash utilization to save the environment [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(2): 128.
- [18] PEDERSEN K H, JENSEN A D, SKJOTH RASMUSSEN M S, et al. A review of the interference of carbon containing fly ash with air entrainment in concrete [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(2): 135–154.
- [19] GARCÍA GONZÁLEZ C A, CAMINO REY M C, ALNAIEF M, et al. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 66: 297–306.
- [20] ZHA F, LIU S, DU Y, et al. Behavior of expansive soils stabilized with fly ash [J]. *Natural Hazards*, 2008, 47(3): 509–523.
- [21] 张力, 李星吾, 张元赏, 等. 粉煤灰综合利用进展及前景展望[J]. *建材发展导向*, 2021, 19(24): 1–6.
ZHANG Li, LI Xingwu, ZHANG Yuanshang, et al. Progress and prospects of comprehensive utilization of fly ash [J]. *Development Guide to Building Materials*, 2021, 19(24): 1–6.
- [22] MA B Y, SU C, REN X, et al. Preparation and properties of porous mullite ceramics with high-closed porosity and high strength from fly ash via reaction synthesis process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 803: 981–991.
- [23] WANG H, CHEN Z W, JI R, et al. Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13681–13688.
- [24] FERRARINI S F, CARDOSO A M, PAPROCKI A, et al. Integrated synthesis of zeolites using coal fly ash; Element distribution in the products, washing waters and effluent [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, 27(11): 2034–2045.
- [25] 陈友治, 熊文壕, 殷伟淞, 等. 粉煤灰沉珠超高性能混凝土研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2019, 41(4): 16–22.
CHEN Youzhi, XIONG Wenhao, YIN Weisong, et al. Study on fly ash sinking beads ultra high performance concrete [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2019, 41(4): 16–22.
- [26] XING Y, GUO F, XU M, et al. Separation of unburned carbon from coal fly ash; A review [J]. *Powder Technology*, 2019, 353: 372–384.
- [27] HOWER J C, GROPPA 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.
- [28] LU Z, MAROTO VALER M M, SCHOBERT H H. Role of active sites in the steam activation of high unburned carbon fly ashes [J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2598–2605.
- [29] VASSILEV S V, MENENDEZ R, DIAZ SOMOANO M, et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates [J]. *Fuel*, 2004, 83(4–5): 585–603.
- [30] RANJBAR N, KUENZEL C. Cenospheres: A review [J]. *Fuel*, 2017, 207: 1–12.
- [31] WANG N N, SUN X Y, ZHAO Q, et al. Leachability and adverse effects of coal fly ash; A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122725.
- [32] 陈松涛, 李松田, 阎永胜, 等. 湿排粉煤灰中空心微珠的分选工艺流程研究[J]. *广西轻工业*, 2007, 98(1): 31–32+38.
CHEN Songtao, LI Songtian, YAN Yongsheng, et al. Research on the separation process of hollow microspheres in wet discharged fly ash [J]. *Light Industry Science and Technology*, 2007, 98(1): 31–32+38.
- [33] 杜杰, 欧阳平, 张贤明, 等. 粉煤灰分选研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(7): 1851–1856.
DU Jie, OUYANG Ping, ZHANG Xianming, et al. Research progress of fly ash separation [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(7): 1851–1856.
- [34] 董凤芝. 粉煤灰分选利用研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 1997(2): 28–29.
DONG Fengzhi. Research on the separation and utilization of fly ash [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 1997(2): 28–29.
- [35] LI J, AGARWAL A, IVESON S M, et al. Recovery and concentration of buoyant cenospheres using an Inverted Reflux Classifier [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 123: 127–139.
- [36] SHAPIRO M, GALPERIN V. Air classification of solid particles: A review [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, 44(2): 279–285.
- [37] ZYRYANOV V V, PETROV S A, MATVIENKO A A. Characterization of spinel and magnetospheres of coal fly ashes collected in power plants in the former USSR [J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 486–492.
- [38] ZHANG L, YANG F, TAO Y J. Removal of unburned carbon from fly ash using enhanced gravity separation and the comparison with froth flotation [J]. *Fuel*, 2020, 259: 116282.
- [39] BARTOŇOVÁ L. Unburned carbon from coal combustion ash: An overview [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 136–158.
- [40] WANG S, LI H. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 72(3): 308–314.
- [41] GRAY M L, SOONG Y, CHAMPAGNE K J, et al. CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 35(1): 31–36.
- [42] MAROTO VALER M M, ZHANG Y, GRANITE E J, et al. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample [J]. *Fuel*, 2005, 84(1): 105–108.
- [43] BATRA V S, VARGHESE A R, VASHISHT P, et al. Value-

- added products from unburned carbon in bagasse fly ash [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2011, 6(5): 787-793.
- [44] 段旭琴, 曹天婧, 杨娟, 等. 粉煤灰浮选精灰制备活性炭吸附溶液中 Cu^{2+} [J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9): 162-172.
- DUAN Xuqin, CAO Tianjing, YANG Juan, et al. Adsorption of Cu(II) in solution by activated carbon prepared from fly ash flotation refined carbon [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(9): 162-172.
- [45] CABIELLES M, ROUZAUD J N, GARCIA A B. High-resolution transmission electron microscopy studies of graphite materials prepared by high-temperature treatment of unburned carbon concentrates from combustion fly ashes [J]. Energy & Fuel, 2009, 23(1-2): 942-950.
- [46] MAROTO VALER M M, ZHANG Y, LU Z, et al. Development of value-added products from fly ash carbons [M]// MAROTO VALER M M, SONG C, SOONG Y. Environmental Challenges and Greenhouse Gas Control for Fossil Fuel Utilization in the 21st Century. Boston, MA. New York: Springer US, 2002: 431-444.
- [47] 张权笠. 大方粉煤灰资源化利用研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2017: 10-11.
- ZHANG Quanli. Study on resource utilization of Dafang fly ash [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017: 10-11.
- [48] BROOKS A L, ZHOU H, HANNA D. Comparative study of the mechanical and thermal properties of lightweight cementitious composites [J]. Construction and Building Materials, 2018, 159: 316-328.
- [49] BARONINS J, SETINA J, SAHMENKO G, et al. Pore distribution and water uptake in a cenosphere-cement paste composite material [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, 96(1): 012011.
- [50] JHA N, BADKUL A, MONDAL D P, et al. Sliding wear behaviour of aluminum syntactic foam: A comparison with Al - 10wt% SiC composites [J]. Tribology International, 2011, 44(3): 220-231.
- [51] ROHATGI P K, GUPTA N, SCHULTZ B F, et al. The synthesis, compressive properties, and applications of metal matrix syntactic foams [J]. JOM, 2011, 63(2): 36-42.
- [52] 张梦萌, 陈昕, 付晓雷. 镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的制备及其吸波性能研究 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(6): 81-84.
- ZHANG Mengmeng, CHEN Xin, FU Xiaolei. Preparation of nickel-coated fly ash cenosphere/polypyrrole composite and their wave absorption property [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(6): 81-84.
- [53] HUO P, YAN Y, LI S, et al. Preparation and characterization of Cobalt Sulfophthalocyanine / TiO_2 /fly-ash cenospheres photocatalyst and study on degradation activity under visible light [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6914-6917.
- [54] SUROLIA P K, TAYADE R J, JASRA R V. TiO_2 -coated cenospheres as catalysts for photocatalytic degradation of methylene blue, p-Nitroaniline, n-Decane, and n-Tridecane under solar irradiation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19): 8908-8919.
- [55] 肖泽俊, 李国彦, 何英民, 等. 粉煤灰磁珠作选煤加重质的研究及应用 [J]. 煤炭加工与综合利用, 1995(4): 37-40.
- XIAO Zejun, LI Guoyan, HE Yingmin, et al. Research and application of fly ash magnetic beads as coal preparation additive [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 1995(4): 37-40.
- [56] 王龙贵. 回收粉煤灰中磁珠处理含磷废水 [J]. 煤炭科学技术, 2003(1): 54-55.
- WANG Longgui. Recycling the bead from fly ash and treatment of phosphorous waste water [J]. Coal Science and Technology, 2003(1): 54-55.
- [57] 朋许杰, 李建军, 曹瑞昌, 等. 磁性壳聚糖吸附剂的季铵盐改性及磷吸附性能 [J]. 材料导报, 2022, 36(21): 60-66.
- PENG Xujie, LI Jianjun, CAO Ruichang, et al. Magnetic chitosan modified by quaternary ammonium salt and its phosphorus adsorption [J]. Materials Reports, 2022, 36(21): 60-66.
- [58] 朱培, 张晓民, 俞洁, 等. 粉煤灰磁珠 Fe 含量和研磨粒径对 $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{C}-\text{CNTs}$ 复合材料结构和吸波性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 342-354.
- ZHU Pei, ZHANG Xiaomin, Yu Jie, et al. Impact of Fe content of coal fly ash magnetospheres and the grinding size upon microstructure and microwave absorption properties of $\text{Fe}_3\text{C}@ \text{C}-\text{CNTs}$ nanocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 342-354.
- [59] YIN W, LI X, SUN T, et al. Experimental investigation on the mechanical and rheological properties of high-performance concrete (HPC) incorporating sinking bead [J]. Construction and Building Materials, 2020, 243: 118293.
- [60] 任新乐, 周宁生. 电厂粉煤灰选沉珠对微孔隔热涂料性能的影响 [J]. 耐火材料, 2017, 51(5): 381-384.
- REN Xinle, ZHOU Ningsheng. Influence of sinking beads made from fly ash in power plant on properties of thermal insulating microporous coating [J]. Refractories, 2017, 51(5): 381-384.
- [61] 杜杰. 粉煤灰微波辅助碱改性吸附处理废润滑油 [D]. 重庆: 重庆工商大学, 2021: 78-79.
- DU Jie. Adsorption treatment of waste lubricating oil with fly ash modified by microwave-assisted alkali [D]. Chongqing: Chongqing Technology and Business University, 2021: 78-79.
- [62] 路元坤. 粉煤灰空心微珠在润滑油中的分散稳定性研究 [D]. 重庆: 重庆工商大学, 2022: 87-88.
- LU Yuankun. Research on dispersion stability of fly ash hollow beads in lubricating oil [D]. Chongqing: Chongqing Technology and Business University, 2022: 87-88.
- [63] ALMEIDA C M R, GHICA M E, DURAES L. An overview on alumina-silica-based aerogels [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 282: 102189.

- [64] LINHARES T, PESSOA De Amorim M T, DURÃES L. Silica aerogel composites with embedded fibres: A review on their preparation, properties and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(40): 22768–22802.
- [65] MIZUSHIMA Y, HORI M. Alumina–silica aerogel catalysts prepared by two supercritical drying methods for methane combustion [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(6): 1551–1555.
- [66] CHEN Y, KLIMA K M, BROUWERS H J H, et al. Effect of silica aerogel on thermal insulation and acoustic absorption of geopolymer foam composites: The role of aerogel particle size [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110048.
- [67] MOHAMMADIAN M, KASHI T S J, ERFAN M, et al. Synthesis and characterization of silica aerogel as a promising drug carrier system [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2018, 44: 205–212.
- [68] VAREDA J P, VALENTE A J M, DURÃES L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 237: 28–42.
- [69] SHEN M, JIANG X, ZHANG M, et al. Synthesis of SiO_2 – Al_2O_3 composite aerogel from fly ash: A low–cost and facile approach [J]. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, 2020, 93(2): 281–290.
- [70] LIU Z, ZANG C, ZHANG S, et al. Atmospheric drying preparation and microstructure characterization of fly ash aerogel thermal insulation material with superhydrophobic [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 303: 124425.
- [71] FAN L, MU Y, FENG J, et al. In-situ Fe/Ti doped amine–grafted silica aerogel from fly ash for efficient CO_2 capture: Facile synthesis and super adsorption performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 138945.
- [72] YAO J, GAO X, WU Y, et al. High–temperature resistant ambient pressure–dried aluminum doped silica aerogel from inorganic silicon and aluminum sources [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(11): 15006–15016.
- [73] HÖLLER H, WIRSCHING U. Zeolite formation from fly ash [J]. *Fortschr Miner*, 1985, 63(1): 21–43.
- [74] QUEROL X, UMANA J C, PLANA F, et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications [J]. *Fuel*, 2001, 80(6): 857–865.
- [75] CHEN X, WENDELL K, ZHU J, et al. Synthesis of nano–zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 79–85.
- [76] POPOVA M, BOYCHEVA S, LAZAROVA H, et al. VOC oxidation and CO_2 adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites [J]. *Catalysis Today*, 2020, 357: 518–525.
- [77] LV R, LIANG S, LI X, et al. Production of water–permeable ceramic bricks derived from fly ash via a simple pellet method: Mechanism of mechanical strength and permeability [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 351: 128989.
- [78] ZIMAR Z, ROBERT D, ZHOU A, et al. Application of coal fly ash in pavement subgrade stabilisation: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 312: 114926.