

粉煤灰中提取非晶态硅及硅产物的高值化利用

康栋, 杨志杰, 张德

(内蒙古工业大学矿业学院, 内蒙古工业大学矿产资源绿色开发重点实验室, 沙旱区地质灾害与岩土工程防御自治区高等学校重点实验室, 内蒙古工业大学地质技术与岩土工程内蒙古自治区工程研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 我国以煤炭为主的能源结构, 在保障着我国能源供给的同时也带来了大量的粉煤灰, 尤其在我国西北地区, 由于较低的粉煤灰利用率, 造成了严重的环境污染及耕地占用等问题。目前有用组分的提取已然成为粉煤灰高值化利用的研究热点, 特别是粉煤灰中非晶态硅的提取是提升粉煤灰资源化利用价值的重要手段。本文论述了碱浸法和酸浸法两种从粉煤灰中提取非晶态硅的工艺, 剖析其原理及工艺特点, 并探讨了提硅产物在绝热保温材料、白炭黑、分子筛、造纸填塑等方面的应用情况。相较于传统硅基产品的制备, 利用粉煤灰提硅产物制备各种硅基制品具有产品性能好、成本低、应用广泛等优点, 不失为一条实现粉煤灰高值化、精细化、梯级化利用的有效途径。

关键词: 粉煤灰; 非晶态硅; 提取; 硅产物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.028

中图分类号: TD989; X756 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0162-07

我国贫油、少气、富煤的资源禀赋, 决定了以煤炭为主的能源结构, 2020 年我国煤炭产量达 38 亿 t 以上^[1], 每年燃煤电厂产生粉煤灰约 6 亿 t^[2], 我国粉煤灰的累计堆积量已超过 30 亿 t^[3], 煤炭和粉煤灰的产量均居世界第一。随着煤炭的大量使用, 尤其是西北地区火电厂装机容量巨大, 每年排放大量的粉煤灰, 由于人口稀少, 经济欠发达等因素导致南北发展不平衡, 受运输成本等条件的限制, 不仅利用率远低于沿海发达地区, 且利用方式落后, 多以路基回填, 水泥参混料等粗放式利用为主, 提取粉煤灰中矿物及有用组分等高值化利用率不足 5%^[4]。为了拓宽粉煤灰的利用渠道, 提高其利用价值, 以粉煤灰为原料提取其中的硅、铝、铀、镓、锗、锂等有用组分^[5]成为当前的研究热点, 既可促进粉煤灰经济价值的提升, 又拓宽了下游产业, 实现了变废为宝, 是固废处理高值化、高效化发展的重要方向。

本文介绍了粉煤灰的基本物性, 归纳总结了以粉煤灰为硅源, 通过酸浸法与碱浸法分别从粉煤灰中提取非晶态硅的工艺, 阐释其提硅反应原理, 分析各自工艺特点, 以及提硅产物的资源化利用情况, 并对粉煤灰的高值化利用进行了展望。

1 粉煤灰中非晶态硅的提取

1.1 粉煤灰中非晶态硅的物性

我国大型发电厂产生的粉煤灰的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 , 二者之和占比均值达 78.6%^[6], 其余化学成分包括: CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 等, 见表 1。

粉煤灰是由不均匀的细小颗粒组成的复杂多相物, 其中硅是粉煤灰中含量最多的元素, 其主要是以非晶态硅、莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、石英 (SiO_2) 等矿物^[7-8]形态存在于粉煤灰中, 由于莫

收稿日期: 2021-05-21; 改回日期: 2021-07-02

基金项目: 内蒙古科技计划项目 (2020GG0287); 内蒙古自然科学基金项目 (2019MS05076); 内蒙古工业大学自然重点项目 (ZZ201911); 内蒙古自治区研究生科研创新项目 (S20210189Z)

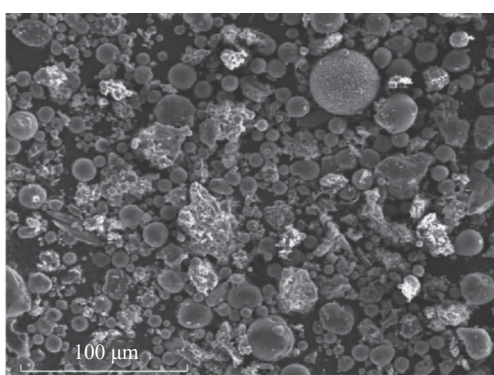
作者简介: 康栋 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物资源综合利用。

通信作者: 杨志杰 (1983-), 男, 副教授, 主要研究方向为固体废弃物资源综合利用。

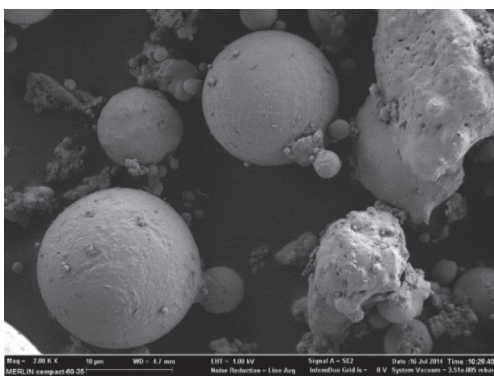
表1 粉煤灰的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of fly ash

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
33~65	15~40	0.8~17	0.6~29	1.5~19	0.6~2.9	0.2~4.2	0~6
50.6	28	2.8	1.2	7.1	1.3	1.2	0.8

来石与石英具有较高的化学稳定性，常温下不易发生反应，导致其中的硅元素提取困难，而非晶态硅的结构排列呈不规则状，反应活性较高，能够在常温条件下被强酸强碱活化，更易于提取。粉煤灰微观见图1。



(a) 低倍数下的粉煤灰微观形貌^[8]



(b) 高倍数下的粉煤灰微观形貌

图1 粉煤灰微观形貌

Fig.1 Micromorphology of fly ash

1.2 粉煤灰中非晶态硅的提取工艺

提取粉煤灰中的非晶态硅及相关高科技化产品的研发与推广，将极大提升粉煤灰的利用价值。根据粉煤灰的矿物结构特点，目前粉煤灰中非晶态硅的主要提取工艺有：碱浸法^[9]、酸浸法^[10]。

碱浸法：1940年Purdon首先采用氢氧化钠及碱金属盐作为激发剂，加入高炉矿渣中，制得矿渣无熟料水泥。上世纪50年代末，前苏联Glukhovsky等使用氢氧化钠加入到由碎石、锅炉渣及高炉矿

渣的混合物中，成功制备出了高强度胶凝材料。与传统相比，目前采用碱浸法的主要工艺流程为：采用NaOH溶液浸泡粉煤灰，使其中的非晶态SiO₂与NaOH发生反应，转变为Na₂SiO₃，从而实现粉煤灰中的硅铝分离，同时反应残留物中铝硅比的显著提高亦有利于后续Al₂O₃的提取。碱浸法提取非晶态硅化学反应方程为：



工艺流程见图2，碱浸前后粉煤灰的SEM表征见图3。

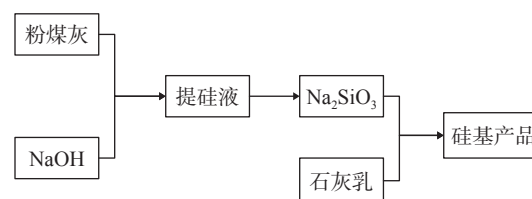
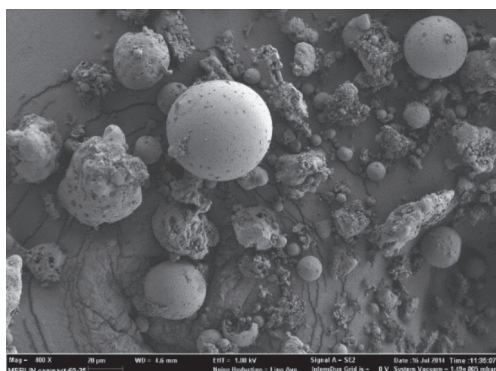


图2 碱浸法提取粉煤灰中非晶态硅的工艺流程

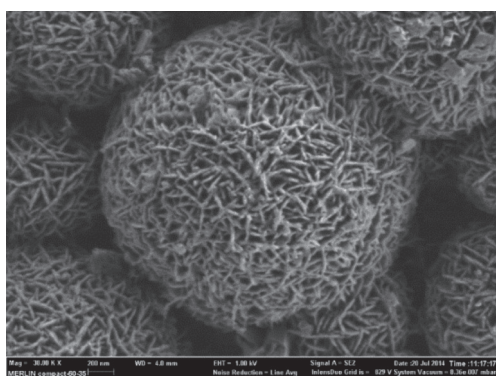
Fig.2 Process flow of extracting amorphous silicon from fly ash by alkaline leaching

Wang^[11]等选用宁夏地区粉煤灰，采用先碱浸分离非晶态硅，再经烧结、溶解和碳化沉淀的工艺路线制备Al(OH)₃。刘晓婷^[12]等以内蒙古准格尔高铝粉煤灰为原料，在脱硅温度为95℃，粉煤灰与苛性碱的质量比为1:0.6，脱硅时间为1h，碱液中NaOH的质量分数为15%的实验条件下，脱硅率达48.6%。Yanxia Guo等^[13]采用质量比为20%的NaOH溶液，反应温度为100℃，反应时间为2h的条件下，进行粉煤灰的预脱硅反应，SiO₂的溶出度达到37.3%。内蒙古大唐国际再生资源有限责任公司采用碱浸法工艺现已建成了年产20万t氧化铝和18万t硅酸钙的世界首条商业运营粉煤灰提硅、铝生产线。碱浸法可以有效的提取粉煤灰中的非晶态硅，尽管NaOH可以循环回收，但其消耗量依然偏高，而且对反应过程精度要求较高。虽然提硅后的粉煤灰可进一步用于制备Al₂O₃，但流程相对较长，成本也相对较高。

酸浸法^[14-15]提取非晶态SiO₂的主要路线为：



(a) 碱浸之前粉煤灰的微观形貌



(b) 碱浸之后粉煤灰的微观形貌

图3 碱浸法提取粉煤灰中非晶态硅

Fig.3 Extracting amorphous silicon from fly ash by alkaline leaching

粉煤灰经研磨、焙烧或加入助剂（如氟化铵、碳酸钠）等手段活化处理，再使用强酸（如硫酸、盐酸）溶液浸泡粉煤灰，使得硅铝分离，从而达到提取非晶态硅，联产氧化铝的目的。工艺流程见图4。

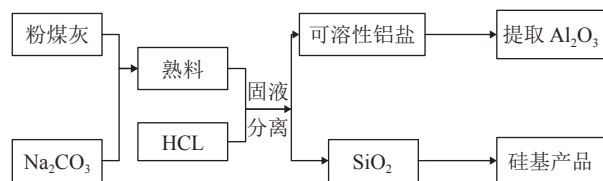
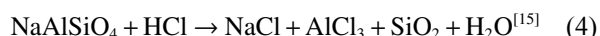


图4 酸浸法提取非晶态硅的工艺流程

Fig.4 Technological process of extracting amorphous silicon by acid leaching

酸浸法方程式为：



Jian-Bo Zhang 等^[16] 选用内蒙地区火电厂的高铝粉煤灰为实验原料，使用浓度为 220 g/L 的 NaOH 溶液，在 95℃，搅拌速度为 300 r/min 的条

件下，先对粉煤灰进行预脱硅处理，反应后经过过滤等工艺得到的固体再加入盐酸活化，最后采用浓度为 220 g/L 的 NaOH 溶液，在 65℃，反应时间为 35 min 的条件下进行深度脱硅，再经过过滤，使得硅铝分离，从而得到最终产品，滤渣硅铝质量比达 2.85。Bai 等^[17] 选用浓硫酸与粉煤灰混合在 300℃ 的条件下进行焙烧， Al_2O_3 转化为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，通过回收加热过程中产生的 S_2O_3 ，实现酸的循环利用，酸溶后的生成物经除碳、表面处理后可用作填充材料，由于采用了煅烧工艺，显著的减少了硫酸的用量。王宏宾等^[18] 利用内蒙古地区粉煤灰，选用 HCl 溶解粉煤灰实现硅铝的分离，工艺路线为：粉煤灰加入盐酸溶液中，反应生成 AlCl_3 溶液，加入助剂使 SiO_2 沉淀，过滤后实现固液分离，固体部分作为硅制产品的原料，液体部分经除杂、焙烧等工艺获得 Al_2O_3 产品。与传统酸浸法相比，其在 Al_2O_3 生产工艺中增加了酸吸收工序，飘逸酸气经多级吸收后再次利用，实现了 HCl 的循环利用，既降低了生产成本，又减少了有害气体的排放。

酸浸法发展较晚，目前仍处于研究阶段，优点是易于实现铝硅分离，对原料中铝硅比要求不高，分离硅和铝的成本低，产生的废渣少，耗能较低，但是容易产生污染性气体，污染环境且对人体有害，又易腐蚀，对设备要求较高，铝、铁、钙等元素的分离除杂是其难点。

综上所述，采用碱浸法提取非晶态硅，NaOH 用量较大，在粉煤灰苛化之后，组成成分复杂，利用提硅液进一步制备高附加值硅基产品时，对于产品晶型及形貌控制难度大，目前的研究尚未理清相关机理，难以制备出品质稳定的硅基产品。酸浸法发展较晚，目前多处于实验阶段还未形成产业化应用，关于有害气体的处理及高效除杂是其难点。

2 粉煤灰提硅产物高值化应用

2.1 粉煤灰提硅产物制备硅酸钙绝热保温材料

传统硅钙板主要以水泥、石英粉为原料，加入一定玻璃纤维，再经过塑模、压制等工艺而制得。以粉煤灰为原料制备绝热材料的原理为：首先利用碱浸法制得硅酸钠溶液，再以此为硅源在水和热条件下，与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应后制得硬硅钙石

型硅酸钙。与传统方法相比，以粉煤灰为硅源可使生产成本大幅降低，且具有水热时间短、能耗低、防火性能好、使用寿命长等优点。我国一些科研单位在 20 世纪 80 年代初开始对其机理进行研究，90 年代初由武汉建材工业设计和三明新型建材总厂合作，建成了国内首条年生产能力 150 万 m^2 硅钙板生产线。杨志杰等^[19]以粉煤灰为主要原料，制得了托贝莫来石型 ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 硅酸钙板，其性能和物相均满足相关规范要求。目前以粉煤灰制备硅酸钙绝热材料的控制机理尚未完全掌握，硅酸钙晶型及外貌的差异造成成品品质不稳定，还未能形成规模性量产。通过结晶过程的研究与控制，获取稳定的所需产品，将是硬硅钙石型硅酸钙保温材料研究的重点与难点。其合成工艺见图 5。

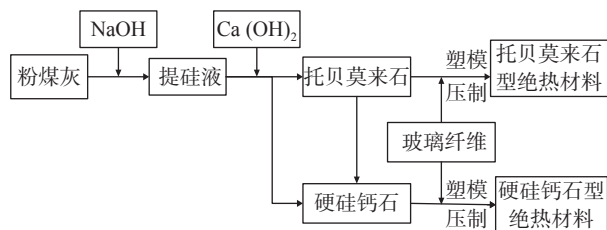


图 5 粉煤灰基硅钙保温材料的制备流程

Fig.5 Preparation process of fly ash based silicon calcium thermal insulation material

2.2 粉煤灰提硅产物制备白炭黑

白炭黑即水合二氧化硅，化学通式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[20]，白色粉末，耐高温，无毒，不燃，有良好绝缘性，在橡胶制品、农业化学制品、化工制品、胶结剂、染剂等方面有广泛的市场应用。白炭黑的制备包括气相法与沉淀法，目前以粉煤灰为原料制备白炭黑，多采用沉淀法，主要工艺路线为：先采用酸浸法对粉煤灰进行预处理，再通入 CO_2 反应，制得白炭黑产品。与采用水玻璃为原料制备白炭黑的传统工艺相比，粉煤灰原料充足、成本低廉，且对于促进粉煤灰高值化利用意义显著。吴艳等^[21]选用山西朔州地区粉煤灰为原料，采用新先酸后碱法对沉淀法进行了优化，成功制得了超细白炭黑产品，工艺见图 6，优化后的工艺路线为：酸浸粉煤灰，所得硅酸盐溶液，再加入 NaOH 活化其中的 SiO_2 生成 Na_2SiO_3 ，经除渣过滤、碳分、除铁后可得到白炭黑产品。

徐洁明等^[22]研究了粉煤灰与氟化钙等的反应，通过乙醇控制水解速度与搅拌速度，采用气

相法直接制备出纳米级白炭黑。气相法制得的白炭黑产品纯度高、品质好，但缺点是工艺耗能高，生产成本较高，而未能形成大规模应用。沉淀法制备白炭黑相较于气相法具有工艺简单，易于操作等优点，但产品品质较差，生产过程中酸的使用量大，对设备易腐蚀且产生有害气体。中煤平朔集团采用沉淀法从粉煤灰中提取 SiO_2 制备白炭黑，已建成年消纳粉煤灰 20 万 t 的生产线，年生产 4.26 万 t 白炭黑。降低成本，简化工艺流程，降低耗能，提高品质是进一步完善以粉煤灰为原料制备白炭黑的研究热点。

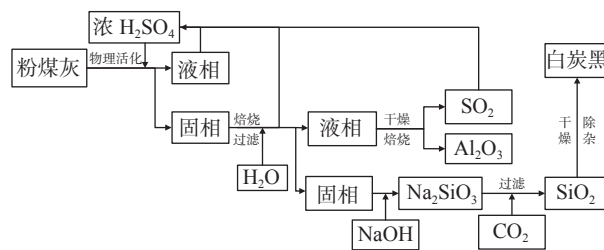


图 6 粉煤灰新先酸后碱法制备白炭黑的工艺流程

Fig.6 Technological process of preparing silica from new acid-base fly ash

2.3 制备分子筛

分子筛是指具备均匀的微孔，孔直径为 2~50 nm 的多孔结构材料^[23]，可用于过滤分子级物质，在干燥剂，催化剂，离子交换剂等方面应用广泛。由于粉煤灰中富含 Si、Al 元素，因此可以作为制备分子筛的原料^[24]。自 Holler 等人于 1985 年首先将粉煤灰在水和热条件下合成沸石以来，经过多年的发展，目前粉煤灰合成分子筛工艺已经相对完善。目前主要侧重于 A 型分子筛^[25]、P 型分子筛、X 型分子筛、ZSM 型分子筛及不同孔径分子筛的研究。粉煤灰合成分子筛的主要工艺路线为：先将粉煤灰活化（如研磨，酸浸，碱浸等）处理，加入不同助剂后可得不同类型的分子筛产品，再经过滤、洗涤等工艺提纯后获得相应产品。工艺流程见图 7。

候芹芹^[26]等采用由粉煤灰制备的 Na_2SiO_3 溶液加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及四丙基氢氧化铵中，制备成胶凝液，经一段时间晶化作用后再经过洗涤、过滤、烘干等技术手段，反应所得物在 550℃ 条件下焙烧得到 8 μm 粒径的 ZSM 型分子筛成品。对单一亚甲基蓝废水吸附率可达 98.20%，对单一三价铬离子废水的吸附率达 73.1%，对混合废水中亚甲基蓝与铬离子的吸附率分别为 93.61%、77.14%。

Izidoro 等^[27]在碱溶条件下成功用巴西燃煤电厂粉煤灰合成了 P 型沸石、X 型沸石、羟基方钠石三种沸石。Gross-Logouilloux 等^[28]用粉煤灰在低温碱溶、不添加硅源的条件下成功合成八面体沸石。Cardoso 等^[29]将粉煤灰与 3 mol/L 的 NaOH 溶液按照 6:1 的液固比,经反应 24 h 后,获得了 P 型沸石,其结晶度为 57%。粉煤灰的预处理中还可以利用磁体使粉煤灰中的磁性部分(Fe_2O_3)与非磁性部分分离,从而优化粉煤灰基分子筛的制备。利用粉煤灰作原料合成分子筛,具有工艺简单,成本较低等优点。

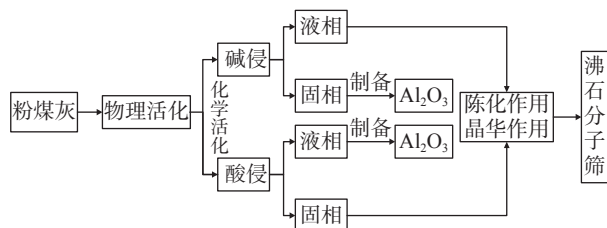


图 7 粉煤灰提硅产物制备分子筛的工艺流程

Fig.7 Technological process of preparing molecular sieve from silica extraction of fly ash

2.4 造纸及橡胶

纸张与橡胶的生产中,填料是重要的生产原料,常用填料有高岭土、滑石粉、瓷土、硅石灰等,不同填料的加入可以使产品获得不同的特殊性能。粉煤灰特性与高岭土相似,可用于造纸及橡胶填料^[30]的制备。工艺原理为:粉煤灰中的非晶态 SiO_2 采用碱浸法制得提硅液,经固液分离,固相用于氧化铝的制备,液体中加入石灰乳,反应后生成硅酸钙,再经过过滤、干燥等工艺后转化为轻质多孔硅酸钙,作为填料用于造纸及橡胶,其中纸张填料添加量可达 50%^[31]以上。池君洲^[32]利用硅烷偶联剂对粉煤灰改性后,使其表面由亲水性改为亲油性,提高了非晶态硅与橡胶基体的结合力,由此制得的硫化胶相较硬脂酸与油酸钠具有更加优异的力学性能。粉煤灰造纸填塑,节约效果显著,既缓解了我国人均能源贫乏的困局,又为粉煤灰的高值利用开辟了新的途径,而且与传统生产相比,粉煤灰作原料具有价格优势,原料充足,工艺环保等优势,粉煤灰作为新型填料的工艺流程见图 8,粉煤灰基多孔硅酸钙微观形貌见图 9。

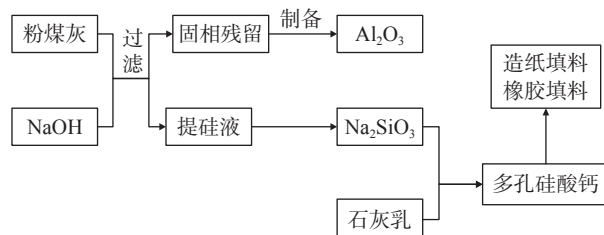


图 8 粉煤灰提硅产物用于纸张及橡胶填料

Fig.8 Application of silica extraction from fly ash in paper and rubber filling

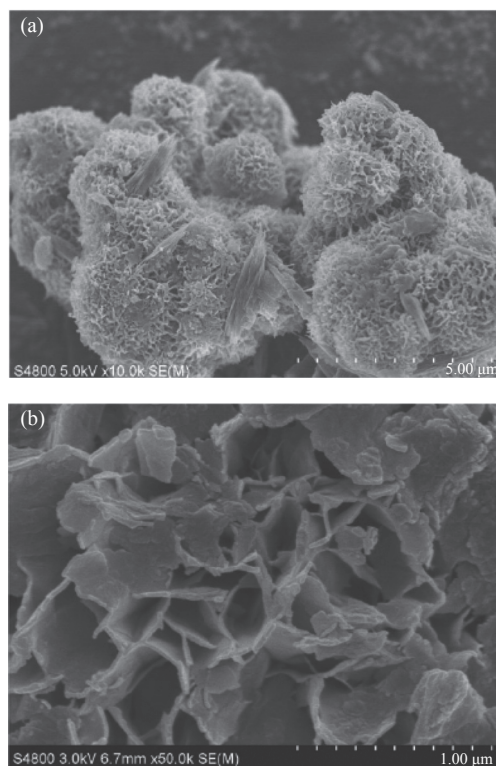


图 9 粉煤灰基多孔硅酸钙微观形貌^[33]

Fig.9 Micromorphology of fly ash based porous

3 结论与展望

(1) 粉煤灰是除尾矿之外的第二大产量固废,其化学成分中含有大量的 SiO_2 、 Al_2O_3 以及部分其他稀有金属,而我国主要矿产人均资源占有量不足世界人均水平的一半,因此粉煤灰极具二次利用潜质,对其中高价值元素的提取,是提高硅粉煤灰利用价值的有效方式。西方等发达国家从上世纪五十年代已经对粉煤灰的利用展开研究,而我国当前对粉煤灰的利用仍停留在建材,路基回填,水泥参混料等初级利用阶段,且利用率较低,与发达国家相比,仍有较大差距。对于其中一些具有高价值的元素,还未能高效提取。

粉煤灰的精细化、资源化利用以及高附加值元素的提取将是今后研究的热点与重点。

(2) 常温常压下即可通过 NaOH 溶液利用碱浸法提取粉煤灰中非晶态硅, 而粉煤灰中其他金属化合物几乎不参与反应。该工艺无需焙烧, 可降低耗能, 是提取粉煤灰中非晶态硅较为有效的手段, 因其易于实现, 目前已经产业化。酸浸法即通过强酸浸泡活化粉煤灰, 从而提取其中的有用组分, 但因强酸对设备腐蚀性强, 反应过程中易产生酸性有害气体, 同时易溶出其他金属元素, 造成除杂困难的问题, 目前仍停留在实验阶段。

(3) 粉煤灰长期堆积, 部分元素的渗透极易造成地下污染、存积量巨大又导致占用大量耕地、且颗粒细小污染空气等问题, 因此做好粉煤灰的处理工作, 对治理环境意义重大。而提取其中的有用组分, 既可以有效开发粉煤灰的经济价值, 又发挥了其资源特性, 是治理污染与提高人均资源占有量的一项新举措。因此以粉煤灰为原料, 物尽其用, 研发相关高新技术产品将会成为粉煤灰高值化利用研究的重要课题。

参考文献:

- [1] 2020 年 12 月份能源生产情况 [N]. 国家统计局, 2021. Energy production in December 2020[N]. National Bureau of Statistics, 2021.
- [2] 刘梦茹, 杨亚东, 杨素洁, 等. 粉煤灰资源综合利用现状研究[J]. *化工矿物与加工*, 2020(4):1-5.
- LIU M R, YANG Y D, YANG S J, et al. Research on status of comprehensive utilization of fly ash[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2020(4):1-5.
- [3] 宋明铭. 高碳粉煤灰综合利用技术研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):93-98.
- SONG M M. Study on comprehensive utilization technology of high carbon fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):93-98.
- [4] 卓庆奉, 巴蕾, 王奇峰. 掺粉煤灰的混合充填骨料配比优化实验[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):187-192.
- ZHUO Q F, BA L, WANG Q F. Optimum experiment of aggregate proportion for mixed filling with fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):187-192.
- [5] Yao Z T, Ji S, Sarker P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. *Earth Science Reviews*, 2015, 141:105-121.
- [6] 王莺歌, 陈懿辉, 梁川. 大型燃煤电站粉煤灰的特性及综合利用[J]. *东北电力技术*, 2011, 11:41-45.
- WANG Y G, CHEN Y H, LIANG C. The characteristics and comprehensive utilization of large-scale coal-fired power plants fly ash[J]. *Northeast Electric Power Technology*, 2011, 11:41-45.
- [7] 肖永丰. 粉煤灰提取氧化铝方法研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):156-162.
- XIAO Y F. Study on the methods of leaching alumina from fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):156-162.
- [8] 孙应龙, 梁振凯, 祁光霞, 等. 高铝粉煤灰脱硅反应工艺优化及机理探讨[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(5):753-760.
- SUN Y L, LIANG Z K, QI G X, et al. Optimization of reaction conditions and mechanism of desilication of high-alumina fly ash[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(5):753-760.
- [9] 王腾飞, 张金山, 李侠, 等. 碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):16-21.
- WANG T F, ZHANG J S, LI X, et al. Research progress of extracting alumina in alkali method from high- alumina coal fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):16-21.
- [10] 李晓光, 丁书强, 卓锦德, 等. 粉煤灰提取二氧化硅技术及工业化发展现状[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(12):1-4.
- LI X G, DING S Q, ZHUO J D, et al. Progress of research and industrialization of extraction technologies of SiO₂ from fly ash[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(12):1-4.
- [11] WANG M W, YANG J, MA H W, et al. Extraction of aluminum hydroxide from coal fly ash by pre-desilication and calcination methods[J]. *Advanced Materials Research*, 2012:2536.
- [12] 刘晓婷, 王宝冬, 肖永丰, 等. 高铝粉煤灰碱溶预脱硅过程研究[J]. *中国粉体技术*, 2016, 19(6):24-27.
- LIU X T, WANG B D, XIAO Y F, et al. Pre-desilication process of alumina-rich fly ash in alkali solution[J]. *China Powder Science and Technology*, 2016, 19(6):24-27.
- [13] GUO Y X, ZHAO Z, ZHAO Q, et al. Novel process of alumina extraction from coal pre-desilicating —Na₂CO₃ activation —Acid leaching technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169:418-425.
- [14] Shemi A, Ndlovu S, Sibanda V. et al. Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157:348-355.
- [15] 柳丹丹. 粉煤灰酸法提铝过程 SiO₂ 强化分离及硅基材

料制备研究 [D]. 太原: 山西大学, 2019.

LIU D D. Separation and utilization of silica from alumina extraction process of coal fly ash with acid leaching [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.

[16] ZHANG J B, LI S P, LI H Q, et al. Acid activation for pre-desilicated high-alumina fly ash[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016:151.

[17] BAI G H, QIAO Y H, SHEN B, et al. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(6).

[18] 王宏宾, 杜艳霞. 粉煤灰盐酸法提取氧化铝技术研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(8):194-197.

WANG H B, DU Y X. Research on extracting alumina from fly ash through hydrochloric acid leaching method[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(8):194-197.

[19] 杨志杰, 叶俊沛, 孙俊民, 等. 煤基固废协同利用制备硅酸钙板的试验研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2014(10):90-92.

YANG Z J, YE J P, SUN J M et al. Experimental study on preparation of calcium silicate plate by synergistic utilization of coal based solid waste[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2014(10):90-92.

[20] 邱明华, 李强, 念保义, 等. 白炭黑表面改性研究现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):40-47.

QIU M H, LI Q, NIAN B Y, et al. Research status and development of precipitated silica surface modification[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):40-47.

[21] 吴艳, 翟玉春, 李来时, 等. 新酸碱联合法以粉煤灰制备高纯氧化铝和超细二氧化硅[J]. *轻金属*, 2007(9):24-27.

WU Y, ZHAI Y C, LI L S, et al. Preparation of High-purity Al_2O_3 and Superfine SiO_2 from fly ash by the new acid and alkali combination method[J]. *Light Metals*, 2007(9):24-27.

[22] 徐洁明, 谢吉民, 朱建军. 粉煤灰气相法制备纳米白炭黑研究[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(7):54-56.

XU J M, XIE J M, ZHU J J. Study on preparing nanosized $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ from fly ash by gas-phase method[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2006, 38(7):54-56.

[23] C T Kresge, M E Leonowicz, W. J. Roth, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Letters to Nature*, 1992:359.

[24] 于成龙, 熊楠, 宋杰, 等. 近 20 年来中国利用粉煤灰合成分子筛研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):26-35.

YU C L, XIONG N, SONG J, et al. Development of molecular sieves composition from fly ash in China in the last two decades[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2020(4):26-35.

[25] 邹萍. 粉煤灰水热合成法制备 4A 型分子筛研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):33-39.

ZOU P. Research development of 4A zeolite preparation from coal fly ash by hydrothermal synthesis method[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):33-39.

[26] 侯芹芹, 李昌晔, 郭凡凯, 等. 粉煤灰制备 ZSM-5 分子筛及其应用[J]. *应用化工*, 2020, 49(9):2270-2274.

HOU Q Q, LI C H, GUO F K, et al. Preparation and application of ZSM-5 molecular sieve from fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(9):2270-2274.

[27] Juliana de C Izidoro, Denise Alves Fungaro, Fernando S dos Santos, et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 97:38-44.

[28] Marion Gross-Lorgouilloux, Michel Soulard, Philippe Caullet, et al. Conversion of coal fly ashes into faujasite under soft temperature and pressure conditions: Influence of additional silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 127(1).

[29] Ariela M Cardoso, Martha B Hornb, Lizete S. Ferret Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment[J]. 2015, 287: 69-77.

[30] 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对比研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):88-91.

WEI Y J, WANG Q Y, LI X J. Study on performance of styrene butadiene rubber reinforced by different type fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):88-91.

[31] 刘俊华, 张美云, 陆赵情, 等. 粉煤灰提取新型硅酸盐填料在造纸上的应用研究[J]. *天津造纸*, 2013(4):7-12.

LIU J H, ZHANG M Y, LU Z Q, et al. Study on application of new silicate fillers extracted from fly ash in paper making[J]. *Tianjin Paper Making*, 2013(4):7-12.

[32] 池君洲. 改性粉煤灰提铝残渣填充橡胶复合材料的性能研究[J]. *露天采矿技术*, 2017, 32(5):77-80.

CHI J Z. Study on properties of modified ash residue after extracting aluminum filling rubber composites[J]. *Opencast Mining Technology*, 2017, 32(5):77-80.

[33] 吴盼, 张美云, 王建, 等. 不同助留体系在新型硅酸钙加填纸中的应用[J]. *纸和造纸*, 2013, 32(8):17-20.

WU P, ZHANG M Y, WANG J, et al. Application of different retention systems on paper filled with a novel fly ash based calcium silicate[J]. *Paper and Paper Making*, 2013, 32(8):17-20.

(下转第 174 页)