doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.021

循环流化床粉煤灰钙的赋存形态及选择性脱除

孙志刚[1],张建波[2],李少鹏[2]

(1. 中石化宁波工程有限公司,浙江 宁波 315103;
2. 中国科学院过程工程研究所 中科院绿色过程与工程重点实验室,
战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心,北京 100190)

摘要:循环流化床(CFB)粉煤灰是燃煤过程产生的大宗固体废弃物,由于其钙含量高,无法满足建材化利用要求,目前主要以堆存为主,环境污染风险较大。分析了CFB粉煤灰中钙的元素分布与矿相赋存形态,明确CFB粉煤灰中主要矿相为非晶相铝硅酸盐、石英相、$Ca(OH)_2$、$CaSO_4$及少量$CaPO_3(OH)$。钙元素的赋存形态主要分为两种,大部分钙与铝硅酸盐矿物结合,夹杂于铝硅酸盐矿物形成固熔体,少部分以硫酸钙形式存在。基于钙的元素赋存形态,提出了循环流化床粉煤灰pH调控选择性高效脱钙技术思路,在最佳工艺条件下,溶液钙离子浓度可达到20 g/L以上,钙脱除率高达80%,脱钙灰中氧化钙含量低于5%,基本满足建材利用标准要求。

关键词:循环流化床粉煤灰;赋存形态;选择性脱钙;分布;资源化利用

中图分类号:TQ132.3　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2022)08-0126-08

Occurrence and Selective Removal of Ca in Circulating Fluidized Bed Coal Fly Ash

SUN Zhi-gang[1], ZHANG Jian-bo[2], LI Shao-peng[2]

(1. Sinopec Ningbo Technology Research Institute Co., Ltd., Ningbo 315013, Zhejiang, China;
2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Research Center of Strategic Metal Resources Green Recycling and Utilization, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Circulating fluidized bed(CFB) fly ash is regarded as the main solid waste produced in the process of coal combustion. CFB fly ash is not applied in building materials due to its high content of Ca, which causes serious pollution. The occurrence of Ca and distribution of calcium-containing phases in CFB fly ash was revealed. The results show that amorphous aluminosilicate, quartz, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, and a small amount of $CaPO_3(OH)$ are contained in CFB fly ash. The occurrence forms of calcium are mainly divided into two kinds. Most of calcium is combined with aluminosilicate minerals, and is incorporated into aluminosilicate minerals to form solid melt, while a small part exists in the form of calcium sulfate. Based on the occurrence of Ca, a novel method of selective removal of Ca by control of pH value is proposed, the concentration of Ca^{2+} in the solution can be enriched to more than 20 g/L, and the removal rate of Ca is 80% under the optimal conditions, and the content of CaO is 5% below, which can meet the requirements of building materials utilization standards.

Key words: CFB fly ash; occurrence; selective removal of Ca; distribution; comprehensive utilization

---

收稿日期:2022-06-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1904302);国家自然科学基金山西煤基低碳联合基金重点项目(U1810205);国家自然科学基金青年基金项目(51804293);中石化合作企业横向资助项目(419035-3)

作者简介:孙志刚(1981-),男,高级工程师;**通信作者**:张建波(1987-),男,博士,副研究员

循环流化床(CFB)粉煤灰是煤炭在循环流化床锅炉 850～900 ℃燃烧后产生的固体废弃物[1]。随着我国循环流化床发电机组大量投入运行,CFB粉煤灰产生量急剧增加,约为 0.8～1.5 亿 t/a[2-3]。CFB粉煤灰的综合利用途径主要包括矿井回填、建材化利用、土壤改良、有价组分提取等[4-6]。CFB粉煤灰中含有大量的活性硅和活性铝,具有潜在火山灰活性,可以用作水泥或混凝土的辅助胶凝材料,因此建材化利用是其大规模消纳的主要方向[7-8]。然而,由于大多数CFB发电机组采用炉内喷石灰的方式进行固硫,导致CFB粉煤灰中脱硫产物 $CaSO_4$ 和未反应的 CaO、$CaCO_3$ 含量较高[9-11],当CFB粉煤灰直接建材化利用时(未经处理,掺量大于5%),易引起建筑材料膨胀率高、力学性能和体积稳定性差等性能下降的问题[1,7]。因此,CFB粉煤灰中钙含量高的缺点,严重限制了其大规模建材化利用。

目前针对CFB粉煤灰中钙的理化性质,国内外已有学者展开了初步研究与探讨[12-13]。在钙的赋存形态方面,肖域等[14-15]采用XRD和SEM-EDS明确了CFB粉煤灰中钙的赋存物相为 CaO、$CaSO_4$ 和钙长石,其中 CaO 和 $CaSO_4$ 大部分存在于CFB粉煤灰表面,钙长石一部分黏附在莫来石及富铁物相表面,其余与莫来石共生。SONG等[16]采用XRD结合化学分析明确了CFB粉煤灰中的钙主要以 $CaSO_4$、游离氧化钙和其他含钙矿物的形态赋存,其中 $CaSO_4$ 为结晶相。在钙的脱除技术方面,邹萍等[17]采用盐酸浸出法脱钙,在盐酸质量分数3%、浸出温度90 ℃、浸出时间90min、液固质量比3的优化条件下,CFB粉煤灰中钙的脱除率可达91.31%。肖景波等[18]以碳酸氢铵为硫酸钙相转化剂,以硝酸为钙脱除剂,钙脱除率高达88%。王爱爱等[19]采用高浓度盐酸溶出氧化铝和氧化钙,进一步通过树脂吸附法实现99%钙高效分离。王焱等[20]将 $CaSO_4$、$2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$ 通过 Na_2CO_3 转化为 $CaCO_3$,在转化温度60 ℃、反应时间1.5 h、液固比4 mL/g条件下,除钙率能够达到90%以上。上述研究虽然在CFB粉煤灰中钙的赋存形态与脱除技术方面取得了一些成果,但仍存在缺乏钙与其他矿相的赋存规律研究,以及钙的脱除技术缺乏选择性等问题,无法为钙的选择性高效脱除和脱钙CFB粉煤灰的规模化利用提供有效指导。因此,迫切需要明晰CFB粉煤灰中钙与其他矿相的赋存规律,进而开发选择性高效脱钙技术,以实现其规模化利用。

针对上述问题,本文通过XRD、EPMA、SEM-EDS等方法,对CFB粉煤灰中钙的赋存形态进行了深入研究,明晰了其含钙物相的分布规律,提出了循环流化床粉煤灰pH调控选择性高效脱钙技术,开展了pH、液固比、反应温度、反应时间等因素对钙选择性高效分离的影响研究,确定了最佳条件,可为实现CFB粉煤灰资源的规模化利用提供数据基础。

1　试验部分

1.1　试验原料及试剂

粉煤灰来自石家庄某循环流化床电厂,循环流化床燃烧温度为900 ℃,脱硫方式为炉内脱硫(喷射 $Ca(OH)_2$),其组成为(%):CaO 18.03、Al_2O_3 27.16、SO_3 9.17、Fe_2O_3 4.60、SiO_2 36.10、TiO_2 1.06。使用的试剂为分析纯盐酸,水为去离子水。

1.2　试验方法

将循环流化床粉煤灰与水按照一定液固比进行混合制浆,升温至一定温度,向混合浆液中滴加盐酸溶液,并保持300 r/min搅拌转速,待pH稳定在3.5～4.0后,保持60 min;固液分离和滤饼洗涤,洗涤液循环用于制浆,氯化钙溶液用于制备融雪剂,脱钙粉煤灰钙含量和氯根含量均满足硅酸盐水泥GB 175—2007标准要求。

1.3　分析测试方法

固体样品按照四分法取样分析;液体样品分析采用电感耦合等离子体发射光谱元素分析仪分析,每个样品重复测试3遍,取其平均值。无机元素组成主要通过X射线荧光光谱仪进行定量分析(XRF);液相中金属离子浓度通过电感耦合等离子体发射光谱元素分析仪(ICP-Avio200)分析;矿相组成分析采用X射线衍射仪(XRD)分析;颗粒形貌及赋存状态主要采用扫描电镜结合能谱分析(SEM-EDS,JSM-7800 SEM)。

2　结果与讨论

循环流化床粉煤灰中钙的元素和矿相赋存形态是影响钙反应活性的关键因素[17],通过XRD、SEM及EPMA分析钙在粉煤灰中的矿相结构、颗粒形貌以及与铝硅酸盐的包裹情况,为选择性高效脱钙提供指导。

2.1 循环流化床粉煤灰的矿相结构及形貌研究

2.1.1 粉煤灰矿相分析

循环流化床粉煤灰的 XRD 谱见图 1,其主要矿相为非晶相铝硅酸盐(10°~30°之间的鼓包峰)、石英相、$Ca(OH)_2$、$CaSO_4$,夹杂少量 $CaPO_3(OH)$ 矿相。非晶相铝硅酸盐和石英相主要来源于煤炭中伊利石、高岭石等铝硅系矿物在 900 ℃左右条件下的矿相转变。钙基矿物主要来源于烟气脱硫过程产生的 $CaSO_4$,部分未参与脱硫反应的 $Ca(OH)_2$ 与铝硅酸盐矿物相互包裹形成固熔体[21]。

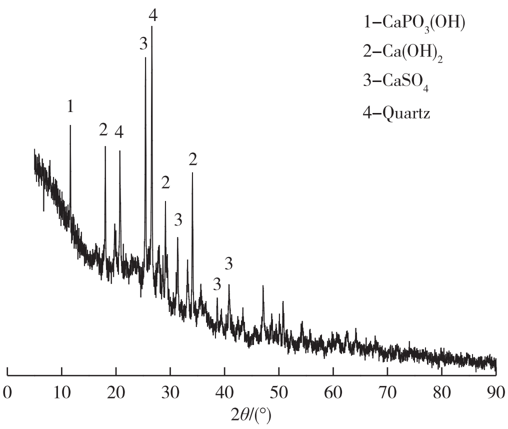


图 1 循环流化床粉煤灰的 XRD 谱

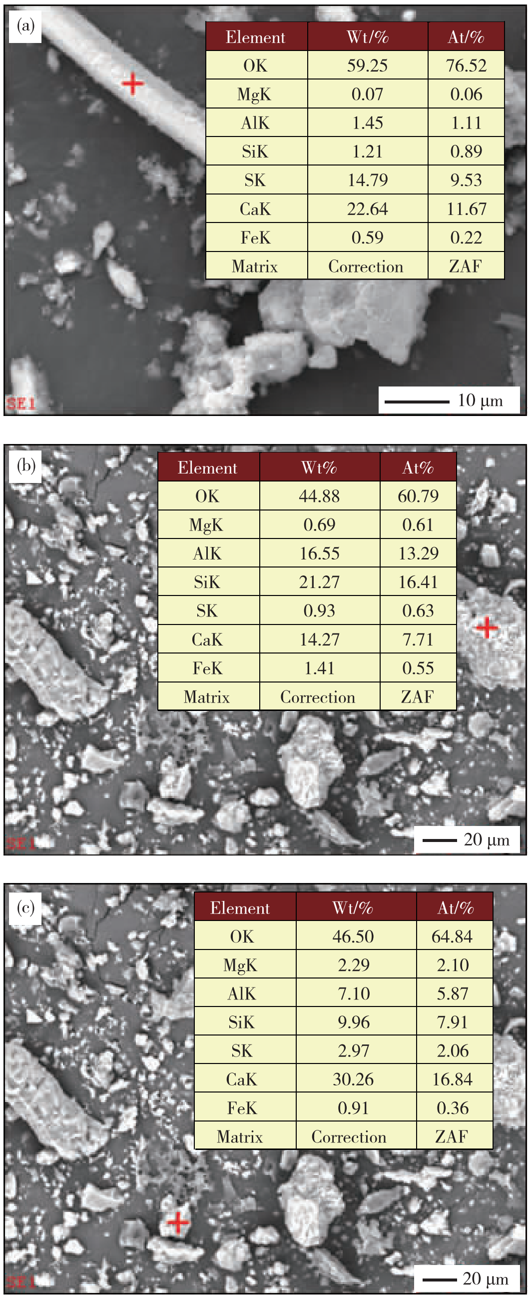
Fig. 1 XRD pattern of CFB fly ash

2.1.2 粉煤灰形貌及组成分析

CFB 粉煤灰的颗粒形貌及矿物元素分析结果如图 2 所示,循环流化床粉煤灰因其燃烧温度比煤粉炉低,颗粒多成无规则形态。分别选取同一个样品的不同形貌颗粒进行元素组成分析,如图 2a 所示,长棒状的结构主要为 $CaSO_4$ 矿物,这部分是由 $Ca(OH)_2$ 与烟气中 SO_3 反应生成。如图 2b 和图 2c 所示,无规则形态的颗粒主要为铝硅酸钙矿物,结合图 1 分析,主要是铝硅酸盐矿物与氢氧化钙形成的固熔体,通过简单的物理方法无法实现 $Ca(OH)_2$ 选择性高效分离。

2.1.3 粉煤灰元素赋存形态分析

为了进一步明确钙元素与其他元素的整体赋存形态,采用 mapping 面扫,结果如图 3 所示。大部分铝硅元素相互富集形成铝硅酸盐矿物,与图 2b 中颗粒元素组成分析结果一致;少部分硅元素单独存在,主要以石英相形式赋存,与图 1 中 XRD 矿相分析结果一致。钙元素的赋存形态主要分为两种,一是与铝硅酸盐矿物赋存,$Ca(OH)_2$ 夹杂于铝硅酸盐矿物;另一部分主要是以 $CaSO_4$ 形式存在,该结果与图 1 和图 2a 棒状结构的元素分析结果一致。因此,基于不同矿物的反应活性差异性,通过湿法调控是实现钙的选择性高效分离的关键[22]。



(a)

Element	Wt/%	At/%
OK	59.25	76.52
MgK	0.07	0.06
AlK	1.45	1.11
SiK	1.21	0.89
SK	14.79	9.53
CaK	22.64	11.67
FeK	0.59	0.22
Matrix	Correction	ZAF

(b)

Element	Wt%	At%
OK	44.88	60.79
MgK	0.69	0.61
AlK	16.55	13.29
SiK	21.27	16.41
SK	0.93	0.63
CaK	14.27	7.71
FeK	1.41	0.55
Matrix	Correction	ZAF

(c)

Element	Wt/%	At/%
OK	46.50	64.84
MgK	2.29	2.10
AlK	7.10	5.87
SiK	9.96	7.91
SK	2.97	2.06
CaK	30.26	16.84
FeK	0.91	0.36
Matrix	Correction	ZAF

图 2 循环流化床粉煤灰 SEM 分析

Fig. 2 SEM analysis of CFB fly ash

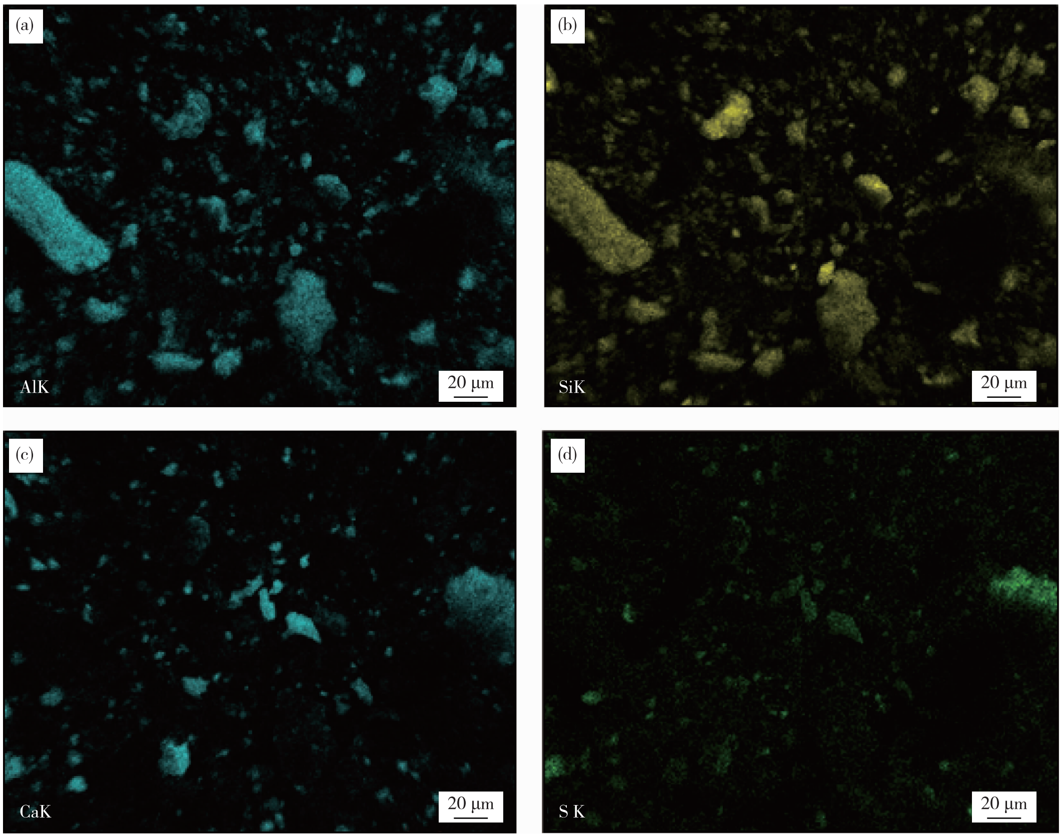


图 3　循环流化床粉煤灰 SEM-mapping 分析

Fig. 3　Analysis of SEM-mapping of CFB fly ash

2.2　循环流化床粉煤灰脱钙工艺优化

循环流化床粉煤灰中钙主要是以 $Ca(OH)_2$ 和 $CaSO_4$ 的形式与铝硅酸盐矿物赋存，基于氢氧化钙和硫酸钙/非晶相铝硅酸盐反应活性的差异性，提出了循环流化床粉煤灰 pH 调控选择性高效脱钙的技术思路，考察了 pH、反应温度、反应时间、液固比等因素对钙的选择性分离的影响。

2.2.1　盐酸浓度对选择性脱钙的影响

基于铁、铝、钙赋存形态及矿相结构的差异性，导致其在酸体系中反应活性不一。因此，盐酸浓度是影响钙选择性高效分离的重要因素。控制液固比为 7(体积质量比，mL/g，下同)，反应温度 20 ℃，反应时间 60 min，盐酸浓度(以溶液 pH 表示)对选择性脱钙的影响如图 4 所示，当 pH 为 0.5 时，此时铁离子浓度为 1 g/L，铝钙浓度分别高达 5 g/L 和 15 g/L，表明该酸浓度下铝、钙未发生选择性分离；随着体系 pH 的升高，铁、铝、钙离子浓度随之下降，当 pH 达到 3.5 时，此时铁、铝离子浓度均降低至 0.5 g/L 以下，钙离子浓度仍高达 13 g/L。因此，最佳 pH 为 3.5，钙元素与铝铁元素实现了选择性分离。

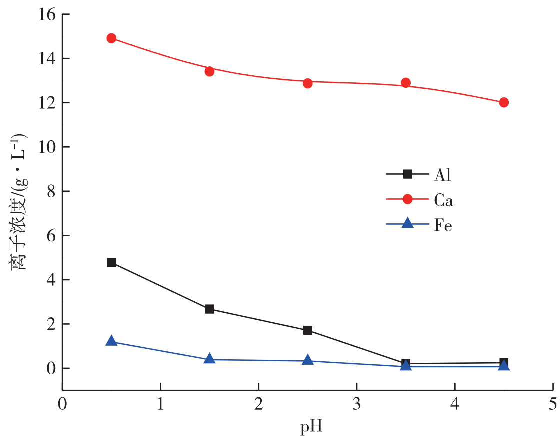


图 4　盐酸浓度对选择性脱钙的影响

Fig. 4　Effects of HCl concentration on selective removal of Ca

2.2.2　液固比对选择性脱钙的影响

液固比是影响介质循环和离子浓度的重要因素，为了进一步降低脱钙成本和减少废水产生，考察了不同液固比对选择性脱钙的影响规律，从图 5 可见，控制 pH 为 3.5、反应温度为室温、反应时间为 60 min、液固比为 3 时，钙离子浓度可富集至 30 g/L

左右,铁、铝离子浓度仍低于0.5 g/L,实现了钙选择性高效分离,但液固比过低出现了胶凝现象,流动性缓慢,导致固相夹带滤液严重,水洗效果差。随着体系的液固比增加,胶凝现象消失,固液分离易实现,同时体系的钙离子浓度也随之降低,当液固比高于5时,体系进一步稀释,此时钙离子浓度富集不明显,影响其资源化利用。综上,为了提高钙离子浓度,降低废液量和介质循环量,同时避免胶凝现象产生,选择最佳液固比为4。

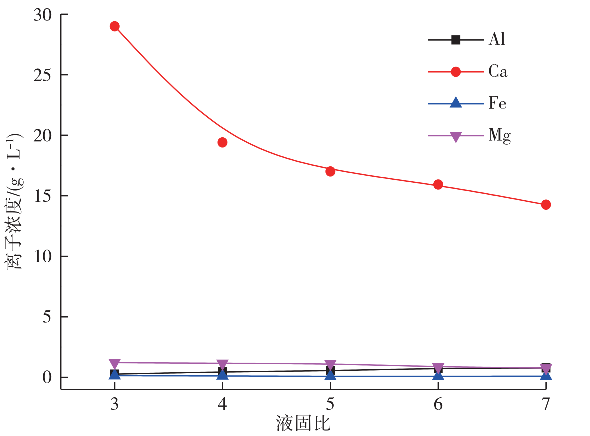


图5　液固比对选择性脱钙的影响

Fig. 5　Effects of L/S on selective removal of Ca

2.2.3　反应温度对选择性脱钙的影响

反应温度是影响固液传质效率的重要因素,为了进一步提高钙的选择性高效分离与富集,控制pH为3.5,液固比为4,反应时间为60 min,考察了不同反应温度对选择性脱钙的影响。如图6所示,随着反应温度由20 ℃升高至90 ℃,铁、铝含量基本不发生变化,均低于0.5 g/L,钙离子浓度由18 g/L提高至22 g/L。温度过低,固液分离分离效率低;温度升高,能耗高。综合考虑,最佳反应温度选择为60 ℃。

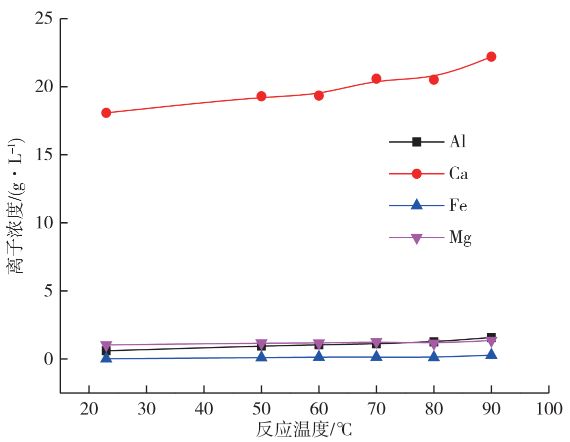


图6　反应温度对选择性脱钙的影响

Fig. 6　Effects of reaction temperature on selective removal of Ca

2.2.4　反应时间对选择性脱钙的影响

反应时间是强化质子酸与粉煤灰颗粒反应传质的影响因素,控制体系pH为3.5,液固比为4,反应温度为60 ℃,反应时间对选择性脱钙的影响如图7所示,当反应时间由30 min延长至150 min时,浸出液中钙离子浓度由20 g/L提高至21.5 g/L,呈小幅上升趋势,铝、铁离子浓度仍低于0.5 g/L,表明钙元素与盐酸的反应速度快、传质影响小,主要是因为体系中钙元素以氢氧化钙形式存在。因此,为了进一步缩短反应时间,提高反应效率,降低能耗,最佳反应时间选择为30 min。

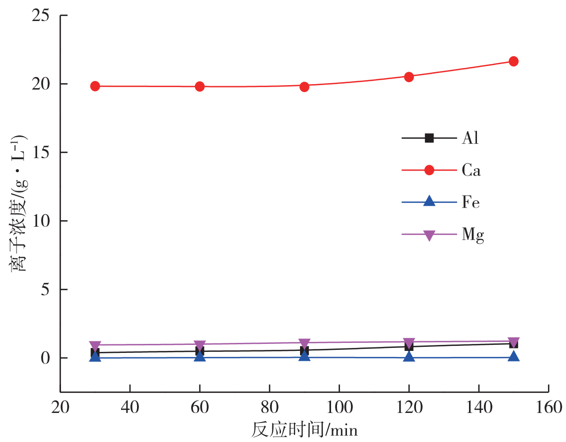


图7　反应时间对选择性脱钙的影响规律

Fig. 7　Effects of reaction time on selective removal of Ca

综上,为了实现钙元素与铝铁元素的选择性高效分离,降低介质循环量,提高反应效率,降低工艺能耗,选择最佳条件为:pH=3.5、液固比4、反应温度60 ℃、反应时间30 min。在最佳条件下,钙离子浓度可富集至20 g/L,氯化钙溶液纯度高,为其资源化利用提供优质原料。得到的脱钙粉煤灰组成为(%):CaO 4.49、Al_2O_3 28.41、SO_3 7.92、Fe_2O_3 5.13、SiO_2 46.22、TiO_2 1.24、Cl 0.003、其他6.59。根据硅元素反应前后质量不变原则,以硅元素含量为基准,钙的脱除率高达80%,氧化钙含量低于5%,可以满足建材利用GB 175—2007标准要求。

2.3　脱钙粉煤灰的物化特性分析

2.3.1　脱钙粉煤灰的矿相分析

脱钙粉煤灰的XRD谱如图8所示,脱钙粉煤灰中主要矿相为石英相、硫酸钙、玻璃相,胶凝活性高,

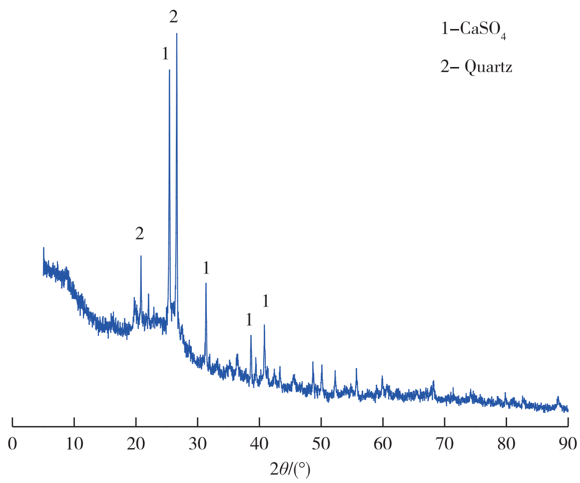


图 8　脱钙粉煤灰的 XRD 谱

Fig. 8　XRD pattern of decalcified fly ash

同时结合脱钙粉煤灰的组成分析，满足建材化利用。循环流化床粉煤灰中的 $CaPO_3(OH)$ 和 $Ca(OH)_2$ 因其反应活性高，在盐酸体系中分解形成了氯化钙溶液，为钙的资源化利用提供基础。

2.3.2　脱钙粉煤灰的形貌分析

脱钙粉煤灰的形貌及元素赋存形态如图 9 所示，脱钙粉煤灰颗粒形貌主要以无规则块状和条状形貌存在，絮状的氢氧化钙颗粒基本被分解，结果与 XRD 谱图结果一致。由图 9 可以看出，铝硅元素发生高度富集，同时夹带刚玉和石英相。铁元素主要与铝硅酸盐矿相赋存形成玻璃体。同时，与图 2 和图 3 比较发现，循环流化床粉煤灰中大部分 $Ca(OH)_2$ 和 $CaPO_3(OH)$ 被 H^+ 分解，部分钙元素主要与硫元素发生富集，以硫酸钙形式存在，少部分的钙元素与铝硅酸矿相赋存，形成玻璃体。

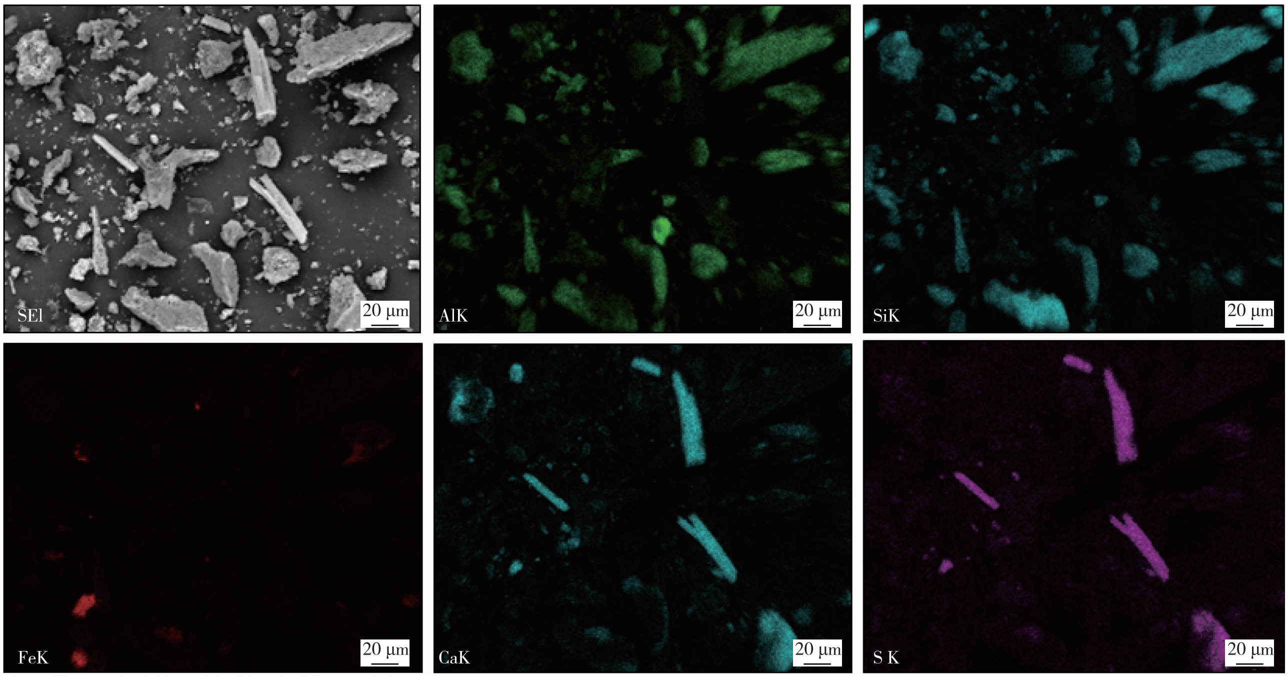


图 9　脱钙粉煤灰的 SEM-mapping 分析

Fig. 9　Analysis of SEM-mapping of decalcified fly ash

3　结论

1)循环流化床粉煤灰中矿相主要以非晶相铝硅酸盐、石英相、$Ca(OH)_2$、$CaSO_4$ 形式存在，其中钙元素主要以 $Ca(OH)_2$、$CaSO_4$ 及少量 $CaPO_3(OH)$ 形式存在，且与非晶相铝硅酸盐形成固熔体，传统旋流、重选等物理方法难以实现脱除。

2)提出了循环流化床粉煤灰 pH 精准调控选择性高效脱钙的方法，在 pH 为 3.5、液固比 4、反应温度 60 ℃、反应时间 30 min 的条件下，选择性脱钙溶液钙离子浓度可富集至 20 g/L，脱钙率高达 80%，可用于制备钙基融雪剂，解决了传统物理法脱钙效率低和钙资源利用难度大等技术瓶颈。

3)通过选择性脱钙处理后，钙元素含量可降低至 5%以下，主要以硫酸钙形式存在，氯离子含量降低至 0.003%，满足 GB 175—2007 标准要求，可作为建工建材的胶凝材料原料。

参考文献

[1] 李端乐,王栋民,任才富.磨细循环流化床粉煤灰-石灰的水化特性[J].科学技术与工程,2020,20(28):11735-11739.
LIU D L, WANG D M, REN C F. Hydration characteristics of grinding circulating fluidized bed fly ash-lime[J]. Science Technology and Engineering, 2020,20(28):11735-11739.

[2] 杜世勋,李晓姣,袁进,等.山西省循环流化床粉煤灰环境风险评估及管控建议[J].环境保护科学,2022,48(1):21-24,38.
DU S X, LI X J, YUAN J, et al. Environmental risk assessment and management suggestions of circulating fluidized bed fly ash in Shanxi province[J]. Environmental Protection Science,2022,48(1):21-24,38.

[3] 李端乐,王栋民,郑大鹏,等.化学激发剂对大掺量循环流化床粉煤灰水泥力学性能的影响[J].科学技术与工程,2017,17(29):120-127.
LI D L, WANG D M, ZHEN D P, et al. Effect of chemical activator on mechanical properties of high volume circulating fluidized bed fly ash blended cement[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(29): 120-127.

[4] HE P Y, ZHANG X M, CHEN H, et al. Waste-to-resource strategies for the use of circulating fluidized bed fly ash in construction materials: A mini review[J]. Powder Technology,2021,393:773-785.

[5] GOLLAKOTA A R K, VOLLI V, SHU C M. Progressive utilization prospects of coal fly ash: A review[J]. Science of The Total Environment, 2019, 672:951-989.

[6] OHENOJA K, PESONEN J, YLINIEMI J, et al. Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review[J]. Sustainability,2020,12(7):1-7.

[7] 单雪媛,马志斌,郭彦霞,等.不同粒径循环流化床粉煤灰组成特性研究[J].煤炭科学技术,2018,46(11):232-238.
SHAN X Y, MA Z B, GUO Y X, et al. Study on characteristics of circulating fluidized bed pulverized fuel ash with different particle sizes[J]. Coal Science and Technology,2018,46(11):232-238.

[8] 董鲁闽,倪文,郑永超,等.热处理赤泥粉煤灰制备少熟料胶凝材料的研究[J].环境工程,2008,26(3):92-95.
DONG L M, NI W, ZHEN Y C, et al. Research on preparation of low-clinker cementitious material via heat treatment of red mud and fly ash [J]. Environmental Engineering,2008,26(3):92-95.

[9] ZHOU M K, CHEN P, CHEN X, et al. Study on hydration characteristics of circulating fluidized bed combustion fly ash (CFBCA) [J]. Construction and Building Materials,2020,251:118993. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.118993.

[10] ZAHEDI M, JAFARI K, RAJABIPOUR F. Properties and durability of concrete containing fluidized bed combustion(FBC)fly ash[J]. Construction and Building Materials, 2020, 258: 119663. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119663.

[11] 王恩.煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较[J].洁净煤技术,2016,22(4):26-29.
WANG E. Mineralogy properties comparison of PC fly ash and CFB fly ash[J]. Clean Coal Technology,2016, 22(4):26-29.

[12] 吴金龙,程乐鸣,施正伦,等.CFB高钙脱硫灰渣制备硫铝酸盐水泥熟料试验研究[J].能源工程,2021(4):32-36,42.
WU J L, CHENG L M, SHI Z L, et al. Experimental research on preparation of sulphoaluminate cement from circulating fluidized bed desulfurization ash[J]. Energy Engineering,2021(4):32-36,42.

[13] SHAO N N, LIU Z, FAN J J, et al. Phase evolution of fly ash calcium constituent at early alkali activation reaction age[J]. Materials Letters,2016,174:175-179.

[14] 肖域,王晓辉,马淑花,等.循环流化床粉煤灰中钙的赋存状态[J].建筑材料学报,2021,24(3):663-670.
XIAO Y, WANG X H, MA S H, et al. Occurrence of calcium in fly ash from circulating fluidized bed[J]. Journal of Building Materials,2021,24(3):663-670.

[15] 肖域.粉煤灰中钙和铁的赋存状态及分离研究[D].贵阳:贵州大学,2020.
XIAO Y. Occurrence and separation of calcium and iron in fly ash[D]. Guiyang:Guizhou University,2020.

[16] SONG Y M, GUO C C, QIAN J S, et al. Effect of the Ca-to-Si ratio on the properties of autoclaved aerated concrete containing coal fly ash from circulating fluidized bed combustion boiler[J]. Construction and Building Materials,2015,83:136-142.

[17] 邹萍,李文清,郭昭华,等.用盐酸两步浸出循环流化床粉煤灰中氧化铝的试验研究[J].轻金属,2020(9):20-25.
ZHOU P, LI W Q, GUO Z H, et al. Experimental study on two-step leaching of alumina from circulating fluidized bed fly ash with hydrochloric acid[J]. Light Metals,2020(9):20-25.

[18] 肖景波,陈居玲,夏娇彬.高钙粉煤灰脱钙试验研究[J].粉煤灰综合利用,2015(5):41-44.

XIAO J B,CHEN J L,XIA J B. Experimental study of decalcification of high calcium fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization,2015(5):41-44.

[19] 王爱爱,王宏宾,吴永峰. 粉煤灰酸法提取氧化铝脱钙工艺分析比较[J]. 轻金属,2021(6):16-19.
WANG A A, WANG H B, WU Y F. Analysis and comparison of decalcification process of alumina extracted with fly ash acid method[J]. Light Metals, 2021(6):16-19.

[20] 王淼,江熠,姜传宁,等. 高铝粉煤灰钙矿相转化行为研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(3):85-90.
WANG Y, JIANG Y, JIANG C N, et al. Phase transformation behavior of calcium-bearing minerals in high-alumina fly ash[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(3):85-90.

[21] ZHANG J J, LIU B, ZHANG X Y, et al. A novel approach for preparing glass ceramic foams from MSWI fly ash:Foaming characteristics and hierarchical pore formation mechanism[J]. Journal of Materials Research and Technology,2022,18:731-744.

[22] CHOUBI S S, AKGUL C M. Characterization of microstructural variations in alkali-activated coal fly ashes depending on their intrinsic properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2021, 33(11):04021299. DOI: 10. 1061/(ASCE)0899-1561(2021)33:11(04021299).

(上接第 106 页)

[9] 吴颖娟,陈永亨,周怀伟,等. 硫酸废渣的重金属污染[J]. 广州大学学报:综合版,2001,15(5):73-76.
WU Y J,CHEN Y X,ZHOU H W,et al. Pollution of heavy metals from slag of sulfuric acid[J]. Journal of Guangzhou University:Comprehensive Edition, 2001, 15(5):73-76.

[10] 杜子璇,刘荣花,熊杰伟,等. 1992-2006 年河南省酸雨时空分布特征研究[C]//中国气象学会 2007 年年会. 广州,2007:35-40.
DU Z X, LIU R H, XIONG W J, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of acid rain in Henan province from 1992 to 2006[C]//2007 Annual Meeting of China Meteorological Society, Guangzhou, 2007: 35-40.