基于焙烧活化—浸出技术的粉煤灰中有价元素提取研究进展

赵俊杰[1],赵爱春[1],贺　欣[2],张廷安[2],王保仁[1],晁　曦[3],张　玟[1],李泽宇[1]

(1. 太原科技大学 材料科学与工程学院,山西 太原　030024;
2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,辽宁 沈阳　110819;
3. 山西大学 资源与环境工程研究所,山西 太原　030000)

摘要:粉煤灰作为一种富含有价元素的大宗工业固废,从中回收铝及其他元素是有色冶金行业的关注热点,在推动资源实现更合理分配的同时,对促成整体环境状况的改善也至关重要。首先分析了粉煤灰的组成与理化性能,接着阐述了焙烧活化粉煤灰中有价元素的原理,随后系统总结了采用焙烧活化—浸出技术从粉煤灰中浸出铝、铁、锂、镓、钒等元素的研究进展,最后提出了未来应深入优化焙烧活化工艺参数,并开发绿色高效的后续分离技术,以推动粉煤灰的高效、高值、可持续利用。

关键词:粉煤灰;焙烧活化;有价元素;提取;浸出;研究进展

中图分类号:TF803.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0152-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.003

粉煤灰是煤炭燃烧所产生的固体废弃物,主要来源于火力发电厂。据中国电力联合会数据显示,2024 年全社会用电量达 9.85 万亿 kW·h,同比增长 6.8%,其中煤电发电量达 5.40 万亿 kW·h,同比增长 1.5%,占全口径总发电量的 50%以上。近几年,风电、太阳能、核能等新能源占比虽不断提高,但煤电仍是我国当前电力供应的最主要电源,也是保障电力安全稳定供应的基础电源[1]。据统计,每燃烧 1 t 煤会排放 250～300 kg 的粉煤灰。随着当前用电量持续攀升,以及国际能源形势紧张,煤炭在短期内仍将占据世界能源的主要地位并发挥重要作用,因此粉煤灰产量也随之增加。据统计,2015～2024 年全国燃煤电厂粉煤灰综合利用率不足 80%,每年仍有近 1 亿 t 以上的粉煤灰以堆存方式处置,对人类生产活动、生命健康及生态环境构成严重威胁[2-4],因此如何从大量粉煤灰中绿色、有效回收有价金属已成为当前亟需解决的问题。

近年来,关于焙烧活化—浸出技术在粉煤灰有价元素提取方面的研究较为广泛,且具有一定工程应用潜力。该法通过热化学预处理与湿法冶金工艺的协同优化,有效解决了传统湿法浸出工艺对金属赋存形态调控不足、选择性分离效率较低等核心问题。本文系统梳理了粉煤灰的化学-矿物组成与关键理化特性,总结了焙烧活化技术提取有价元素的最新研究进展,旨在为我国粉煤灰绿色、高值化、规模化利用提供技术参考。

1　粉煤灰的矿物结构特征

粉煤灰几乎包含地质样品中的所有元素,即金属、重金属和有机成分。世界各地粉煤灰主要成分基本相同,但受煤的来源、产地及炉温和锅炉运行条件不同的影响,其具体成分仍存在差异。不同国家和地区粉煤灰的主要化学组成见表

收稿日期:2025-11-23;**修订日期**:2026-01-08

基金项目:太原科技大学大学生创新创业训练计划省级项目(20240796);山西省基础研究计划资助项目(202103021224281);东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室开放基金项目(NEMM2024004);山西省基础研究计划青年科学研究项目(202303021222027)。

第一作者简介:赵俊杰(2004—),男,本科,主要研究方向为有色金属湿法冶金。

通信作者简介:赵爱春(1985—),女,博士,教授,主要研究方向为冶金固废资源化利用及高压湿法冶金。E-mail:zhaoaichun1985@126.com。

1[5]。总体而言，SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 合计占比大于 70%，其次是钙、钛、钾、钠、硫的氧化物及未燃尽的炭。粉煤灰同时富集 Li、Be、V、Cr、Co、Ni、Ge 等关键金属与稀土元素，稀土元素总量为 296×10^{-6}～782×10^{-6}，可达地壳丰度的 2～6 倍，具有较高回收价值。粉煤灰的物相组成复杂，赤铁矿、磁铁矿、莫来石、石英等多种矿物相，包括硅酸盐、钙铝酸盐，以及非晶态的铁硅玻璃相等热力学稳定组分（表 2[6]）。深入探究粉煤灰的矿物结构特征，对于提升其资源利用率具有重要意义。

表 1　不同国家和地区粉煤灰的主要化学组成[5]

Table 1　Main chemical compositions of fly ash in different countries and regions[5]　%

成分	中国	澳大利亚	印度	美国	欧洲
SiO_2	35.6～57.2	48.8～66.0	50.2～59.7	37.8～58.5	12.5～35.6
Al_2O_3	18.8～55.0	17.0～27.8	14.0～32.4	19.1～28.6	12.5～35.6
Fe_2O_3	2.3～19.3	1.1～13.9	2.7～14.4	6.8～25.5	2.6～21.2
CaO	1.1～7.0	2.9～5.3	0.6～2.6	1.4～22.4	12.5～35.6
MgO	0.7～4.8	0.3～2.0	0.1～2.1	0.7～4.8	0.6～3.8
Na_2O	0.6～1.3	0.2～1.3	0.5～1.2	0.3～1.8	0.6～3.8
K_2O	0.8～0.9	1.1～2.9	0.8～4.7	0.9～2.6	0.4～4.0
P_2O_5	1.1～1.5	0.2～3.9	0.1～0.6	0.1～0.3	0.1～1.7
TiO_2	0.2～0.7	1.3～3.7	1.0～2.7	1.1～1.6	0.5～2.6
MnO	—	—	0.5～1.4	—	0.03～0.2
SO_3	1.0～2.9	0.1～0.6	—	0.1～2.1	0.1～12.7
LOI	—	—	0.5～5.0	0.2～11.0	0.8～32.8

表 2　粉煤灰物相组成[6]

Table 2　Phase composition of coal fly ash[6]

矿相名称	占比/%
石英	13.30
斜长石	4.59
鲕绿泥石	7.71
伊利石	1.67
角闪石	1.52
莫来石	51.60
金红石	0.78
赤铁矿	1.29
磷灰石	0.51
其他硅酸盐	16.53

2　粉煤灰的焙烧活化—浸出原理

2.1　焙烧活化的原理

粉煤灰具有的致密且化学惰性矿物结构不利于有价金属离子的浸出。其化学惰性主要源于其结晶态高度稳定且存在非活性玻璃相。通过添加助剂与高温焙烧协同处理的方法，可使其矿物晶格发生膨胀、玻璃相网络解离，释放被晶格固定的有价元素，还能定向形成活性过渡相，实现其物理结构和化学结构的重构，显著提高其化学活性，从而大幅降低后续浸出难度。

焙烧活化助剂的选择是实现粉煤灰有价组分高效提取的核心技术环节。在优化工艺参数、平衡技术经济性时，单一助剂与复合助剂的性能差异、作用机制及综合应用价值是关注焦点。为系统厘清不同单一助剂在实际应用中的适配性边界，归纳了典型单一焙烧活化助剂的核心优势与固有局限性（表 3）；梳理了典型复合助剂的组分协同机制及对应的性能增益（表 4）；此外，对单一助剂与复合助剂进行了对比分析（表 5）。

表 3 焙烧活化粉煤灰的单一助剂的优缺点对比

Table 3 Comparison of advantages and disadvantages of single additives for calcination activation of fly ash

单一助剂	优点	缺点	参考文献
钠盐（如 Na_2CO_3、NaOH）	1. 活化效果强，对有价元素浸出效果佳； 2. 工艺成熟，技术路线稳定，工业应用广泛； 3. 适应性广，适用于多种类型粉煤灰	1. 要求高温，Na_2CO_3 需 800～900 ℃，900 ℃以上易熔融，物料难收集； 2. 成本较高，碱性试剂价格相对昂贵； 3. 后续处理复杂，需水洗除碱，产生大量含盐废水； 4. 易腐蚀设备，强碱环境对设备要求高	[7-8]
铵盐（如$(NH_4)_2SO_4$）	1. 低温高效，仅需 380～400 ℃，能耗低； 2. 产物易处理，易溶于水，无钠残留； 3. 环境友好，分解产物可回收利用	1. 试剂用量大，成本高； 2. 易腐蚀设备，酸性环境对设备要求高； 3. 易释放有害气体，需额外处理，环保压力大	[9-10]
钙盐（如 CaO、$Ca(OH)_2$、$CaCl_2$）	1. 成本低廉，原料丰富，价格便宜； 2. 环境友好，产物为硅酸钙等，无有害残留； 3. 适应性强，可与多种其他助剂复合使用	1. 活化温度高，需 800 ℃以上，能耗大； 2. 单独使用效果有限，有价元素浸出率通常低于钠盐和铵盐； 3. 产物分离困难，生成的硅酸钙包裹化合物，会影响浸出率	[11-12]
H_2SO_4、HNO_3	1. 活化温度低，H_2SO_4 仅需 320 ℃，能耗低； 2. 反应速率快，强酸环境下能加速反应	1. 设备腐蚀严重，强酸性环境对设备要求极高； 2. 后续处理复杂，需中和过量酸； 3. 安全性差，操作风险高	[13]

表 4 焙烧活化粉煤灰用复合助剂的组分协同机制和优点分析

Table 4 Analysis of mechanisms and advantages of composite additives for calcination activation of fly ash

复合助剂	机制	反应式	优点	参考文献
钠-钙复合（如 Na_2CO_3+$CaCO_3$/CaO）	Na_2CO_3优先与莫来石反应生成可溶性铝酸钠；$CaCO_3$/CaO 与玻璃体中硅反应生成不溶性硅酸钙，促进铝硅分离	$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+5Na_2CO_3\longrightarrow 6NaAlO_2+2Na_2SiO_3+5CO_2\uparrow$； $CaCO_3+SiO_2\longrightarrow CaSiO_3+CO_2\uparrow$； $CaO+SiO_2\longrightarrow CaSiO_3$	1. 浸出率高，高于单一组分； 2. 能耗降低，较单一钠盐温度可降低 50～100 ℃； 3. 产物易分离，硅酸钙沉淀便于过滤，减少凝胶问题	[14-15]
铵-酸复合（如$(NH_4)_2SO_4$+H_2SO_4）	$(NH_4)_2SO_4$ 提供 NH_4^+，促进铝硅网络解聚；H_2SO_4 提供 H^+，加速反应，提高浸出效率	$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+12(NH_4)_2SO_4\longrightarrow 6NH_4Al(SO_4)_2+18NH_3\uparrow+2H_2SiO_3+7H_2O\uparrow$； $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+9H_2SO_4\longrightarrow 3Al_2(SO_4)_3+2H_2SiO_3\downarrow+7H_2O$； $Al_2O_3\cdot SiO_2+4(NH_4)_2SO_4+4H_2O\longrightarrow 2NH_4Al(SO_4)_2+6NH_3\uparrow+6H_2O+H_2SiO_3\downarrow$； $Al_2O_3\cdot SiO_2+3H_2SO_4\longrightarrow Al_2(SO_4)_3+H_2SiO_3\downarrow+2H_2O$	1. 温度低，仅需 300～350 ℃，大幅节能； 2. 浸出率高； 3. 无钠残留，产品纯度高，后续处理简单	[16-17]
钙-氯复合（如 $CaCl_2$+$Ca(OH)_2$）	$CaCl_2$ 提供 Cl^-，破坏铝硅网络；$Ca(OH)_2$ 提供碱性环境，促进铝溶解，同时沉淀硅	$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2+CaCl_2+5Ca(OH)_2\longrightarrow 3Ca(AlO_2)_2+2CaSiO_3\downarrow+CaCl_2+5H_2O$	1. 成本低，原料廉价易得； 2. 浸出率高，且酸浸液残留酸＜ 5%，无须循环酸浸； 3. 适应性强，适用于多种类型粉煤灰	[18]

表 5 焙烧活化粉煤灰的单一助剂和复合助剂的对比

Table 5 Comparison of single and composite additives for calcination activation of fly ash

项目	单一助剂	复合助剂
活化温度	较高（钠盐 800～900 ℃，铵盐 380～400 ℃）	普遍比单一助剂低，最多可降低 100 ℃
活化时间	较长（2～3 h）	较短（约 1.5 h）
助剂用量	较大（特别是铵盐，灰盐质量比为 1∶5～1∶6）	较少（组分互补，协同增效）
有价元素浸出率	80%～93%（钠盐、铵盐较高）	85%～95%
目标元素选择性	有限	优于单一助剂
成本	钠盐、铵盐较高，钙盐较低	综合成本可能低于单一助剂（效率提升，用量减少）
环保性	铵盐释放 NH_3、SO_2，钠盐废水难处理	可设计为低污染或无污染体系
设备要求	强碱/强酸环境，要求高	部分复合体系可降低腐蚀程度
后续处理	较复杂（如钠盐需水洗除碱）	部分复合体系产物易分离（如钙-钠复合）
适应性	单一助剂适应范围有限	可针对不同粉煤灰特性定制配方

2.2　浸出原理

浸出是通过浸出剂与活化产物之间的化学反应或配合作用，使有价元素从固相转移到液相，从而达到与杂质分离的目的。根据元素特性的差异，浸出工艺主要分为碱浸和酸浸两种体系。经焙烧活化处理，粉煤灰中的有价元素已转变为可溶性盐或具有活性的氧化物。碱浸主要用于生成铝酸盐和硅酸盐，通常选用氢氧化钠或碳酸钠作为浸出剂。其作用机制在于偏铝酸钠能够直接溶解于碱性溶液，同时硅酸钠在高碱环境下会转化为可溶性的硅氧配合离子。在此过程中，铁、钙等杂质元素会形成不溶性的氢氧化物沉淀，通过固液分离可实现铝硅组分与铁钙杂质的有效分离。酸浸特别适用于通过盐焙烧或酸焙烧处理生成硫酸盐及氯化物的反应体系，通常选用盐酸或硫酸作为浸出剂。其核心机制在于活化产物中的铝、铁离子及稀土元素能够与酸根结合生成可溶性盐类（如氯化铝），而二氧化硅在稀酸中保持不溶特性，最终以固体形态留存，从而实现硅元素与其他有价组分的有效分离。若需进一步分离铝和铁元素，可通过调控溶液 pH 来实现二者的梯度富集。

综上，不同工艺对不同成分粉煤灰的处置适用性不同。单一助剂工艺适用于成分单一的粉煤灰处置；而复合助剂工艺通过组分协同互补，适用于成分复杂的粉煤灰，可针对性解决单一助剂的短板，尤其适用于对效率、能耗、环保性有综合要求的资源化场景。

3　粉煤灰中有价元素的焙烧活化—浸出

粉煤灰焙烧活化—浸出的总体技术路径以破坏粉煤灰中铝硅氧四面体网络晶格为核心目标，整体遵循“预处理—焙烧活化—定向浸出分离—提纯制备”的连贯流程实现多元素协同资源化利用。先借助助剂与粉煤灰中铝硅矿物的固相反应破坏 Al—O—Si 键，将惰性的铝、硅及其他有价元素组分转化为可溶性盐或易反应中间体；接着利用焙烧产物的溶解性差异实现不同元素的液固分离；最后对浸出液进行除杂、浓缩结晶或沉淀转化等处理制备高附加值的目标产品。

3.1　铝、铁的回收

粉煤灰中铁、铝的回收均面临晶格稳定、包裹致密等共性障碍，传统“直接浸出”策略难以同时高效激活这两种金属，因此研究方向趋向于“活化焙烧—选择性浸出”工艺。

如赵梓等[19]以“硫酸铵焙烧—硫酸浸出”耦合策略率先实现了低温高效浸出，通过机械活化协同高温焙烧选择性断裂物料中的 Si—Al 键，使致密玻璃相外壳崩解；再用 20%H_2SO_4 对焙烧产物进行浸出，在液固体积质量比 8/1、温度90 ℃的温和条件下浸出 120 min，Al 浸出率可达84.6%。该法酸耗较低，设备基本无腐蚀；但 NH_3 逸出需进行尾气吸收，且硫酸铵循环率尚待验证。段秀梅等[20]改用低成本的碳酸钠作添加剂，在 800 ℃（显著低于粉煤灰的熔化温度）条件下煅烧 2 h，通过“钠化—晶格膨胀”作用成功解构了莫来石和石英的晶体结构；当碳酸钠与粉煤灰质量比为10∶7时，采用盐酸浸出，铝和铁浸出率可分别提升至88.3%和53.7%。该法具有碱剂用量合理、煅烧条件温和等特点，处理后物料形成了大量微孔结构，显著优化了酸浸过程的反应动力学；但钠离子过量引入会造成后续溶液中钠盐含量偏高，若直接返回配料易形成 NaCl 结疤。周小平等[21]进一步将 Na_2CO_3 深度活化温度提升至 1 050 ℃，经过1.5 h的焙烧使晶格彻底重构为高活性铝硅酸钠，最终经 4 h 盐酸浸出，Al 和 Fe 浸出率分别为82.6%及 89.3%，证实了“晶相解构-矿相重组”是撬动惰性铝的关键；但该温度已逼近低共熔区，焙烧结圈风险高，且铝铁共溶加重后续分离负担，须高效萃取或结晶才能获得冶金级氧化铝。此外，夏文杰等[22]跳出酸碱框架，首创“碳热还原—电热富集”工艺路线，将粉煤灰/Fe_2O_3/煤粉按质量比 5∶4∶2 混合，在1 600 ℃电阻炉中恒温2 h，一步制得硅铁合金并富集 Al_2O_3，Al 实际回收率为 94.0%。该策略把“脱硅”与“富铝”合并为一步高温还原，避开了酸/碱介质，理论上有望实现渣零排放；但 1 600 ℃极端条件对耐火材料及电耗要求苛刻，且副产硅铁成分受炉料波动影响较大，经济性与碳排放成本仍须系统评估。

综上，低温焙烧—酸浸工艺路线在能耗与设备投资方面占优，但氨/钠盐循环及铝铁分离仍是放大瓶颈；中高温焙烧—酸浸工艺路线能通过温度调控实现铝、铁浸出率的优化，但需平衡温度升高带来的能耗与工艺稳定性问题，重点攻克钠盐控制与铝铁高效分离技术；高温焙烧—还原工艺

路线流程最短、铝回收率最高，但面临耐火材料寿命与能耗挑战，须耦合熔炼余热回收及高值硅铁深加工，才能实现粉煤灰高铝部分的大规模经济利用。

3.2 稀有金属的浸出

3.2.1 锂的浸出

粉煤灰中的锂以类质同象形式取代 Al^{3+} 或 Si^{4+} 而赋存于莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）等铝硅酸盐矿物晶格中，化学惰性强，导致其直接浸出率通常小于 20%，难以获得理想的回收率。目前的主流工艺是将粉煤灰和活化剂混合后进行活化焙烧，使惰性金属组分转化为易溶的活性形态，进而大幅提升锂浸出率[23-24]，其工艺流程如图 1 所示。

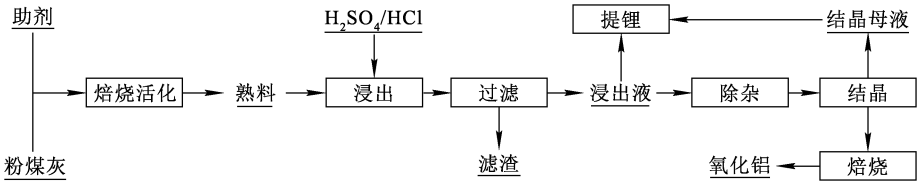


图 1 焙烧活化—酸浸出法提取锂工艺流程

Fig. 1 Process flowchart of lithium extraction by roasting activation－acid leaching method

薄朋慧等[25]以 NaCl 为单一活化剂，在 $m(NaCl):m(CFA)=2:1$、温度 950 ℃下焙烧粉煤灰，之后用 4 mol/L HCl，在温度 150 ℃下浸出 4 h，锂浸出率仅为 62.31%。该研究说明单一氯盐体系对锂的选择性活化有限，对莫来石解构度不足，虽避免了碱金属碳酸盐的引入，但高温下 NaCl 挥发损失（>15%）与设备腐蚀风险显著增加。代红等[26]将粉煤灰与 Na_2CO_3 按质量比 1∶1 混匀，在 900 ℃下焙烧 2 h 后，再用 0.1 mol/L 草酸，在液固体积质量比 10 mL/1 g、室温下浸出 4 d，锂浸出率仅为 65%。该研究首次采用正交设计量化焙烧参数，为后续助剂优化提供了基准，但由于酸浓度过低、固液接触不充分，导致浸出动力学缓慢，浸出周期过长，后续研究普遍在此基础上，通过增大酸浓度或引入复合助剂，达到缩短反应时间的目的。李神勇等[27]采用 $CaCl_2$-Na_2CO_3-CaO-NaCl-$Ca(OH)_2$ 多元复合活化剂焙烧粉煤灰后，用 HCl 或 H_2SO_4 进行浸出，锂浸出率均大于 80%。该研究表明：多元助剂通过“低共熔-离子取代-晶格膨胀”协同效应能显著降低焙烧温度（≤850 ℃）并提高锂相转化率；但复合盐的引入易造成 Cl^- 与 Ca^{2+} 负荷倍增，后续母液蒸发结晶与设备防腐成本也尚未量化，经济性仍需系统评估。王沙等[28]将无水 Na_2CO_3 与粉煤灰按质量比 1∶1 混合，并于 850 ℃下焙烧活化，之后用硫酸浸出，锂浸出率高达 99.97%。该工艺在低于 850 ℃的中等温度下即可彻底解聚莫来石与玻璃体，为低温高效提锂提供可行范式；但焙烧渣中钠负荷高（$w(Na_2O)\approx25\%$），若无钠盐回收工序，固废碱度与运行成本将成为制约因素。Li S. 等[29]先用NaCl 焙烧活化粉煤灰，将莫来石转化为可溶性钠盐，再用 HCl 加压浸出，最佳条件下的铝、锂浸出率分别达 93%与 98%。该路线通过“氯化—钠化”两步实现了晶格解构与选择性浸出，酸耗较传统硫酸法降低 35%，兼具高选择性与低酸耗优势；但 NaCl 高温挥发损失（≈18%）及尾气氨-氯混合气腐蚀问题仍需通过长期实践进行评价。

综上，单一活化剂体系适用于对工艺复杂度要求低的场景，但须通过优化浸出条件提升效率；多元复合活化剂体系在浸出率与能耗上具备综合优势，但须攻克盐负荷控制与经济性量化难题；高浸出率体系则需聚焦钠盐回收、尾气处理与设备防腐技术的突破。

3.2.2 镓的浸出

粉煤灰中的镓主要赋存于难溶于酸、碱的莫来石及具有介稳结构的铝硅玻璃相中，采用传统的浸出技术很难高效提取。相关研究证实，通过高温焙烧活化处理可以显著破坏粉煤灰的铝硅网络结构，从而大幅提升镓浸出率[30]。通过碳酸钠及碳酸钾混合助剂高温混合助剂焙烧活化，可使莫来石与铝-硅玻璃相中的 Si—Al 键断裂，释放镓：

$$4[3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]+3K_2CO_3+9Na_2CO_3+16SiO_2 \longrightarrow 6KNa_3(AlSiO_4)_4+12CO_2$$

$$Ga_2O_3+Na_2CO_3\longrightarrow 2NaGaO_2+CO_2\uparrow$$

焙烧产物进一步与盐酸反应可被浸出：

$$KNa_3(AlSiO_4)_4+16HCl\longrightarrow 3NaCl+4AlCl_3+4H_4SiO_4+KCl$$

$$NaGaO_2+4HCl\longrightarrow GaCl_3+NaCl+2H_2O$$

周小平等[21]采用 10 g 无水碳酸钠作为助剂，将其与 20 g 粉煤灰混合后，在 1 050 ℃下焙烧 1.5 h，之后用 80 ℃的盐酸溶液浸出 4 h，镓浸出率为 70.25%，由于溶胶再吸附使得 Ga 回溶，从而导致镓浸出率较低。满剑奇等[31]则选用了复合助剂进行焙烧，即将质量比 3∶1 的 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 复合助剂与粉煤灰按质量比 0.5∶1 混合，之后在 950 ℃下焙烧 2 h，再在 60 ℃、固液质量体积比 1∶10 条件下，用 3 mol/L 盐酸对焙烧产物浸出 2 h，镓浸出率达 93.43%。该研究结果表明，复合碳酸盐助剂能加速莫来石结构解构，与单一 Na_2CO_3 相比，可在 50 ℃降幅内获得相同的 Ga 提取率，能为后续低温复合助剂组合设计提供一定参考依据。上述研究共同证实了“晶格解构—钠化转化”是 Ga 释放的关键步骤。相比之下，李金海等[32]采用单宁配合沉淀法，经灼烧—酸碱分步沉淀获得了含 Ga 50%的富集物，最终 Ga 回收率达 85%。该方法设备简单、能耗低，但溶液残留有机配合剂，需额外处理。杨牡丹[33]在盐酸浓度 6 mol/L、反应时间 1.5～2 h、温度 20～30 ℃条件下用 0.5 g 泡塑吸附 Ga，之后再用0.5 mol/L的氯化铵进行解吸，Ga 回收率达96.8%。该工艺流程短且选择性高，但泡塑的循环次数及性能仍需检验。

综上可知，通过焙烧活化—浸出工艺回收镓，能与铝、锂提取流程协同进行，但该工艺的核心制约因素在于钠盐的循环利用效率及硅溶胶的二次吸附性能。

3.2.3　钒的浸出

目前，从粉煤灰中提取钒的工艺以直接浸出法和活化焙烧—浸出法为主。活化焙烧—浸出工艺通过在预处理阶段将粉煤灰与定量活化剂混合焙烧，将原本以稳定赋存状态存在的钒组分转化为可溶性形态，之后再通过酸或碱浸出，达到提高钒提取率的目的。

Vitolo 等[34]提出了一种“焙烧活化—酸浸—氧化沉淀”的集成工艺方案，通过在 850 ℃下焙烧 30 min，有效分解玻璃相结构并促进钒酸钙的形成，随后采用硫酸浸出、氯酸钠氧化及铵盐沉淀等工序获得 83%的钒综合回收率，最终制得纯度为 84.8%的五氧化二钒产品。值得注意的是，该工艺的焙烧温度较传统钠化焙烧工艺降低了 100 ℃左右，可为低温提钒技术提供技术参考；但该研究对铵盐沉淀过程中 NH_4^+ 残留问题及母液氨氮控制措施未提及，在工业化放大过程中，还需对尾气洗涤系统和废水脱氮处理的成本效益进行深入评估。为了解从粉煤灰碱性浸出液中回收钒的技术路线的优劣势，Navarro 等[35]对其进行了对比研究，结果表明，选择性沉淀法在富集倍数与杂质分离方面优于离子交换法与溶剂萃取法，具有药剂廉价、操作温度低等优势，但沉淀母液高盐度仍需耦合膜或通过结晶工序实现水循环。

相关研究表明，活化焙烧对钒的“可溶性转化”与酸浸对钒酸盐的“高效适配”形成协同效应，是当前粉煤灰提钒工艺的核心技术逻辑，酸浸体系在浸出效率、工序衔接性与产品质量上的综合优势，使其成为了比碱浸更具应用潜力的技术路径。

3.3　钠、钾、钙、镁的浸出

粉煤灰中钠、钾、钙、镁的浸出行为是影响其资源化利用与引发环境风险的关键因素。其中钠、钾主要以可溶性盐、晶格结合态和表面吸附态存在，二者形态特征相近，可溶性占比高于其他金属元素；而钙、镁主要以碳酸盐、氧化物、硅酸盐结合态存在，部分为硫酸盐或吸附态，钙的可溶性略高于镁，为有效脱除钙、镁等干扰元素，当前主要采用的方法包括化学沉淀法、选择性酸浸法及离子交换法[36]。

金一鸣等[37]以低铁结晶氯化铝为原料，提出了“低温热解—水解”耦合除杂工艺路线，先在 350 ℃下热解 6 h 获得高活性前驱体，再将前驱体在140 ℃、液固体积质量比 1∶10 条件下水热洗涤 20 min，Na、K、Mg、Ca 去除率分别达 93.94%、99.60%、95.72%与 86.47%，表明低温热解可显著提高杂质溶出动力学，但过程依赖高活性前驱体。Chen K. L. 等[38]采用 1.5 moL/L HCl 浸出粉煤灰，在室温下浸出 60 min，Na、K 浸出率均超过 97%，Ca 浸出率为 58.6%，证实了酸浸对碱金属具有瞬时解吸优势；但 Ca、Mg 须破坏 Si—O—Al 网络才能释放，需要额外能量输入。陈国辉[39]通过在390 ℃下低温热解和水热耦合，促使粉煤灰中无

定形 Al_2O_3 相重构，并同步实现 93.67%Li 的选择性提取，同时显著促进 Ca^{2+} 释放，说明“晶格松动—水热置换”可一步完成多金属协同浸出。值得注意的是，粉煤灰中 Ca 的迁移易受二次矿物（石膏、钙矾石）再沉淀制约，尤其在碱性环境中，Ca^{2+} 可被 SO_4^{2-} /CO_3^{2-} 重新固定，导致浸出率下降。

未来研究应通过矿物相定向调控（硫化、钠化或低温热解）同步打破碱金属与碱土金属的晶格束缚，并耦合在线 SO_4^{2-} /CO_3^{2-} 浓度调控以抑制石膏、钙矾石等二次矿物的再沉积，进而构建多元素分级浸出—选择性结晶一体化流程，实现 Na、K、Mg、Ca、Li 的高值化回收与剩余渣相环境风险的协同控制[40]。

4 结论与展望

目前从粉煤灰中回收有价元素的技术虽有所突破，但仍面临一些挑战：一方面，现有方法难以有效处理复杂的物质组成。粉煤灰中的金属元素往往以多种形态共存，如镓元素存在于硅铝酸盐晶体结构中，锂元素则分散在玻璃相中，常规酸碱浸出工艺难以实现高选择性的有效提取。另一方面，能源消耗和生产成本问题较为显著。采用高温焙烧及强酸碱处理工艺会导致试剂用量增大，能耗增加，经济效益不甚理想。值得注意的是，当前技术多聚焦单一金属回收，而粉煤灰中多金属共存特性导致分步提取流程复杂且回收效率低下。

因此，焙烧活化—浸出工艺正由“高温高耗、单一回收”向“低温低碳、多金属协同-渣零排”升级。通过 Na_2CO_3-NaCl-KCl 低共熔或 $(NH_4)_2SO_4$-$CaSO_4$ 低温硫化体系并与微波/机械活化耦合，降低焙烧温度与能耗；构建多金属协同提取与资源化方案，开发功能化离子液体、液膜或多级萃取体系实现 Al/Ga、Li、REEs 梯级回收；最终浸出渣用于制备沸石或地聚物水泥，残余重金属封存于地聚网络，过程余热与 CO_2 用于渣相碳酸化养护，形成负碳建材，实现粉煤灰全组分高值化利用。当前，迫切需要加强对粉煤灰中金属元素存在形式、界面物质传递动态及反应机制等基础理论的深入研究，为工艺规模扩大和参数调整提供理论依据。通过整合先进技术与系统性创新，推动粉煤灰战略性金属提取走向高效、绿色、高值化的新阶段。

参考文献：

[1] 谢和平，吴立新，郑德志. 2025 年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报，2019，44(7)：1949-1960.
XIE Heping，WU Lixin，ZHENG Dezhi. Prediction on the energy consumption and coal demand of China in 2025[J]. Journal of China Coal Society，2019，44(7)：1949-1960.

[2] 崔家新，王连勇，何艳，等. 粉煤灰的危害及其利用现状[J]. 中国资源综合利用，2022，40(3)：118-121.
CUI Jiaxin，WANG Lianyong，HE Yan，et al. Hazards of fly ash and its utilization status[J]. China Resources Comprehensive Utilization，2022，40(3)：118-121.

[3] 李博琦，谢贤，吕晋芳，等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用，2020，40(5)：153-160.
LI Boqi，XIE Xian，LYU Jinfang，et al. Research advances and prospects in the comprehensive utilization of fly ash [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2020，40(5)：153-160.

[4] 姜龙. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议[J]. 洁净煤技术，2020，26(4)：31-39.
JIANG Long. Comprehensiveutilization situation of fly ash in coal-firedpower plants and its development suggestions [J]. Clean Coal Technology，2020，26(4)：31-39.

[5] BLISSETT R S，ROWSON N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash[J]. Fuel，2012，97：1-23.

[6] MA Y，STOPIC S，XAKALASHE B，et al. A cleaner approach for recovering Al and Ti from coal fly ash via microwave-assisted baking，leaching，and precipitation[J]. Hydrometallurgy，2021，206. DOI：10. 1016/j. hydromet. 2021. 105754.

[7] 叶鑫. 焙烧活化对粉煤灰酸浸性能的影响研究[D]. 太原：太原科技大学，2023.

[8] 李婷，辛志峰，徐梦，等. 煅烧活化粉煤灰对镓酸浸效果的实验研究[J]. 无机盐工业，2016，48(5)：40-43.
LI Ting，XIN Zhifeng，XU Meng，et al. Study on acid leaching of gallium from fly ash activated by calcination[J]. Inorganic Chemicals Industry，2016，48(5)：40-43.

[9] 刘能生. 粉煤灰微波加热活化新工艺及资源化应用研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2016.

[10] 隋丽丽，翟玉春，孙莹莹. 粉煤灰硫酸氢铵焙烧法提取氧化铝的研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2017(4)：20-24.
SUI Lili，ZHAI Yuchun，SUN Yingying. Study on extraction of Al_2O_3 from fly ash by ammonium bisulfate roasting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2017(4)：20-24.

[11] 黄齐真，石林，何柳青. 氯化焙烧粉煤灰脱除 Pb、Cd 的机理及其应用[J]. 矿产综合利用，2023(6)：187-196.
HUANG Qizhen，SHI Lin，HE Liuqing. Mechanism of Pb and Cd removal from fly ash by chlorination roasting and its application [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2023(6)：187-196.

[12] 梁振凯，雷雪飞，孙应龙，等. 氯化钙焙烧法提取粉煤灰中的氧化铝[J]. 中国环境科学，2013，33(9)：1601-1606.
LIANG Zhenkai，LEI Xuefei，SUN Yinglong，et al. Extraction of alumina from coal fly ash by calcination with calci-

um chloride process[J]. China Environmental Science, 2013,33(9):1601-1606.

[13] 刘康，薛济来，刘亮，等. 粉煤灰浓硫酸焙烧过程及其非等温动力学[J]. 化工学报，2015,66(4):1337-1343.
LIU Kang, XUE Jilai, LIU Liang, et al. Roasting process andnon-isothermal kinetics for sulfating roasting of coal fly ash[J]. CIESC Journal, 2015,66(4):1337-1343.

[14] 燕可洲，郭彦霞，李宁静，等. 氧化钙添加剂对碳酸钠活化粉煤灰的影响及机理[J]. 硅酸盐通报，2018，37(3)：1003-1009.
YAN Kezhou, GUO Yanxia, LI Ningjing, et al. Effect and mechanism analysis of calcium oxide additive on the sodium carbonate activation of fly ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018,37(3):1003-1009.

[15] 赵彬. 高铝粉煤灰提取镓的工艺研究[D]. 邯郸：河北工程大学，2016.

[16] 胡永健，王志刚，付世辉，等. 粉煤灰焙烧活化过程中矿物质变化规律[J]. 洁净煤技术，2018,24(6):55-59.
HU Yongjian, WANG Zhigang, FU Shihui, et al. Mineral change law of coal fly ash in the process of roasting activation[J]. Clean Coal Technology, 2018,24(6):55-59.

[17] 辛海霞，徐玉君，崔富辉，等. 硫酸铵/硫酸体系对不同类型粉煤灰铝提取的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2020,51(1):8-13.
XIN Haixia, XU Yujun, CUI Fuhui, et al. Effects of ammonium sulfate/sulfuric acid system on Al_2O_3 extraction of different fly ashes[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020,51(1):8-13.

[18] 王百年，宛强，阳春娇，等. 复合助剂活化粉煤灰提铝工艺条件研究[J]. 轻金属，2019(1):18-24.
WANG Bainian, WAN Qiang, YANG Chunjiao, et al. Study on the extracting conditions of aluminum from fly ash using compound activator[J]. Light Metals, 2019(1):18-24.

[19] 赵梓，赵爱春，刘宸嘉，等. 硫酸铵焙烧活化—硫酸浸出粉煤灰提铝熟料的动力学研究[J]. 湿法冶金，2024,43(2)：129-133.
ZHAO Zi, ZHAO Aichun, LIU Chenjia, et al. Kinetic of aluminum extracted clinker from fly ash by ammonium sulfate roasting activation — sulfuric acid leaching[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(2):129-133.

[20] 段秀梅，张悦，刘欢，等. 粉煤灰制备聚合氯化铝铁及其对高岭土絮凝性能[J]. 非金属矿，2023,46(5):86-89.
DUAN Xiumei, ZHANG Yue, LIU Huan, et al. Preparation of polymeric aluminum ferric chloride from fly ash and adsorption performance of kaolin[J]. Non-Metallic Mine, 2023,46(5):86-89.

[21] 周小平，王莎莎，魏建成，等. 从粉煤灰中酸浸铝铁镓的试验研究[J]. 非金属矿，2022,45(4):65-67.
ZHOU Xiaoping, WANG Shasha, WEI Jiancheng, et al. Experimental study on acid leaching of aluminum, iron and gallium from fly ash[J]. Non-Metallic Mines, 2022,45(4):65-67.

[22] 夏文杰，金永丽，张梧祯，等. 粉煤灰制备硅铁合金并富集氧化铝的试验研究[J]. 钢铁钒钛，2024,45(5):108-115.
XIA Wenjie, JIN Yongli, ZHANG Wuzhen, et al. Carbon thermal reduction is used to enrich alumina from fly ash and prepare ferrosilicon alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024,45(5):108-115.

[23] 李超，王丽萍，郭昭华，等. 粉煤灰中锂提取技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分)，2018(4):46-50.
LI Chao, WANG Liping, GUO Shaohua, et al. Research progress on lithium extraction technology from fly ash [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(4):46-50.

[24] 许立军，刘瑞平，张云峰，等. 粉煤灰中锂提取技术研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金，2022,50(4):12-16.
XU Lijun, LIU Ruiping, ZHANG Yunfeng, et al. Research progress of lithium extraction technology from fly ash[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022,50(4):12-16.

[25] 薄朋慧，李神勇，吴士豪，等. 平朔矿区粉煤灰中有价锂元素的浸出实验研究[J]. 化学研究与应用，2019，31(7)：1351-1356.
BO Penghui, LI Shenyong, WU Shihao, et al. Efficient leaching of valuable lithium from coal fly ash of Pingshuo mining area[J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(7):1351-1356.

[26] 代红，李彦恒，侯晓琪，等. 粉煤灰碳酸钠烧结工艺中影响锂浸出率因素的研究[J]. 有色金属(冶炼部分)，2015(4)：17-19.
DAI Hong, LI Yanheng, HOU Xiaoqi, et al. Study of factors effecting lithium leaching rate from coal ash in sodium carbonate sintering process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(4):17-19.

[27] 李神勇，秦身钧，康莲薇，等. 一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法：109777960B[P]. 2020-12-01.

[28] 王沙，秦伟，韩雪，等. 粉煤灰中锂元素的浸出及动力学研究[J]. 湿法冶金，2024,43(6):646-651.
WANG Sha, QIN Wei, HAN Xue, et al. Leaching of lithium from fly ash and its kinetic study[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(6):646-651.

[29] LI S, BO P, KANG L, et al. Activation pretreatment and leaching process of high-alumina coal fly ash to extract lithium and aluminum [J]. Metals 2020, 10. DOI: 10.3390/met10070893.

[30] 黄云镜，张放. 粉煤灰提取氧化铝研究进展[J]. 世界有色金属，2021(7):119-120.
HUANG Yunjing, ZHANG Fang. Research progress of extracting alumina from fly ash[J]. World Nonferrous Metals, 2021(7):119-120.

[31] 满剑奇，程立媛，李文慧，等. 用高温焙烧—盐酸浸出法从粉煤灰中浸出镓[J]. 湿法冶金，2022,41(1):14-19.
MAN Jianqi, CHENG Liyuan, LI Wenhui, et al. Leaching of gallium from fly ash by high temperature roasting —

hydrochloric acid leaching method[J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(1):14-19.

[32] 李金海,曹明艳,陈学文,等. 络合沉降法提取粉煤灰中的镓[J]. 中国煤炭,2013,39(5):85-88.
LI Jinhai,CAO Mingyan,CHEN Xuewen,et al. Extraction for gallium from fly ash by complexation determination [J]. China Coal,2013,39(5):85-88.

[33] 杨牡丹. 泡塑吸附法从粉煤灰中提取镓的实验研究[J]. 能源与环境,2013(6):130-133.
YANG Mudan. Experimental study on gallium extraction from fly ash foam plastic adsorption method[J]. Energy and Environment,2013(6):130-133.

[34] VITOLO S, SEGGIANI M, FALASCHI F. Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash[J]. Hydrometallurgy,2001,62(3):145-150.

[35] NAVARRO R,GUZMAN J,SAUCEDO I,et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching,precipitation and solvent extraction processes [J]. Waste Management,2007,27(3):425-438.

[36] 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 Aiai, WANG Hongbin, WU Yongfeng. Analysis and comparison of decolcigcotion precess of alcmma extrectee with fly ash acid method[J]. Light Metals,2021(6):16-19.

[37] 金一鸣,杨西坚,郑晏辰,等. 高铝粉煤灰盐酸法制备氧化铝的除杂工艺[J]. 材料与冶金学报,2023,22(2):133-140.
JIN Yiming, YANG Youjian, ZHENG Yanchen, et al. Process for impurities removal of alimina production by hydrochloric acid method from high-alum[J]. Journal of Materials and Metallurgy,2023,22(2):133-140.

[38] CHEN K L,HAN S Y,MENG F Z,et al. Acid controlled washing of municipal solid waste incineration fly ash: extraction of calcium inhibiting heavy metals and reaction kinetics[J]. Science of The Total Environment,2024,909. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.168599.

[39] 陈国辉. 粉煤灰酸法提取氧化铝低温热解水热除杂试验工序控制[J]. 中国金属通报,2024(14):13-15.
CHEN Guohui. Process control for the experimental procedure of low-temperature pyrolysis and hydrothermal impurity removal in the acid extraction of alumina from fly ash[J]. China Metal Bulletin,2024(14):13-15.

[40] AKINYEMI S A, GITARI W M, THOBAKGALE R, et al. Geochemical fractionation of hazardous elements in fresh and drilled weathered South African coal fly ashes [J]. Environ Geochem Health,2020,42:2771-2788.

Research Progress on Extraction of Valuable Elements from Fly Ash via Calcination Activation－Leaching Technology

ZHAO Junjie[1], ZHAO Aichun[1], HE Xin[2], ZHANG Ting'an[2], WANG Baoren[1], CHAO Xi[3], ZHANG Wen[1], LI Zeyu[1]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*;
2. *Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Minerals, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China*;
3. *Institute of Resource and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030000, China*)

Abstract: Fly ash, as a large-scale industrial solid waste rich in valuable elements, is a hot topic in the non-ferrous metallurgy industry for recovering aluminum and other elements. Its utilization promotes a more rational allocation of resources and is crucial for improving the overall environmental situation. Firstly, the composition and physical and chemical properties of fly ash are analyzed. Then, the principle of recovering valuable elements from fly ash through roasting activation is expounded. Subsequently, the research progress of extracting aluminum, iron, lithium, gallium, vanadium and other elements from fly ash using the roasting activation－leaching method is systematically summarized. Finally, it is proposed that in the future, the roasting activation process parameters should be further optimized, and green and efficient subsequent separation technologies should be developed to promote the efficient, high-value and sustainable utilization of fly ash.

Key words: fly ash; roasting activation; valuable elements; extraction; leaching; research progress