

粉煤灰中铝、镓、锂回收技术研究进展

武飞乐¹, 李世春²

(1. 神华准能集团有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010399;
2. 神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010399)

[摘 要] 粉煤灰是燃煤电厂产生的主要固废,除了富含 Al 元素,还含有 Ga、Li 等有价值元素,是铝、镓、锂等有色金属的潜在性提取资源。各种粉煤灰回收铝工艺中,传统碱法工艺、碱溶工艺、酸法工艺等还不能达到低能耗、低试剂消耗、低排放、高回收率的要求,其他新型工艺,如水化学法、真空热还原法、碳热氯化法等,具有产渣量少和绿色环保的优点,但仍处于实验室小试研究阶段;粉煤灰中镓和锂的含量相对较低,回收工艺一般采用沉淀法、溶剂萃取法和树脂吸附法,树脂吸附法具有选择性好、环境污染小的优点,但主要用于碱性体系;铝、镓和锂等多元素协同回收是实现粉煤灰资源化利用的重要途径。“一步酸溶法”工艺以氧化铝提取为主线,以镓、锂提取和硅铝基材料制备为副线,是目前粉煤灰资源化利用工艺中最具应用前景的工艺。未来,在粉煤灰中有价金属综合回收方面还需要加强以下几方面研究:研发新型的烧结技术,开发硅钙渣的综合性利用途径,彻底解决碱法工艺能耗高和废渣量大的问题;加大无机非金属材料改性的研发力度,解决酸法工艺的设备腐蚀问题;研发廉价的萃取剂和吸附树脂,或开发更加高效的除杂工艺,从而降低酸法工艺的投资成本。

[关键词] 粉煤灰; 铝回收; 镓回收; 锂回收; 协同回收; 绿色冶金; 一步酸溶法; “双碳”目标

[中图分类号] TF821; TF843.1; TF826+.3

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2023)02-0116-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.015

粉煤灰是燃煤电厂以及煤矸石、煤泥资源综合利用电厂锅炉烟气经除尘器收集后获得的细小飞灰和炉底渣^[1]。作为世界上最大的煤炭使用国家,我国每年因燃煤发电产生的粉煤灰约为6亿t,约占世界粉煤灰总产量的50%,粉煤灰已成为我国排放量最大的工业固废^[2-4]。粉煤灰不仅会引起严重的环境问题,还会极大威胁人体健康。目前,我国粉煤灰的利用主要集中在道路建设、化肥生产和水泥制造等一些经济效益不高的领域,随着国家绿色发展理念的不断深化,如何实现粉煤灰的高附加值回收利用,

实现绿色循环经济,成为了目前学术界研究的热门课题。

粉煤灰一般含有硅、铝、铁、镓、锂和稀土等有色金属,是宝贵的二次资源^[5-9]。从粉煤灰中回收铝、镓和锂等金属元素,对减少粉煤灰环境污染和缓解我国金属矿产紧缺现状有着重要的战略意义。本文系统综述了粉煤灰中铝、镓和锂等有色金属元素回收利用技术的研究进展,并对其未来的发展进行了展望,以期为提高我国粉煤灰资源化利用率提供借鉴。

1 粉煤灰的物化性质

粉煤灰的物化性质与电厂锅炉类型、燃煤成分及燃烧工艺条件有关。目前国内燃煤发电厂主要采用的是循环流化床锅炉和煤粉炉,由于二者的燃烧工艺条件不同,粉煤灰的物化性质有很大的差别^[10-14]。

表1列出了粉煤灰的主要化学组成,循环流化床(CFB)粉煤灰与煤粉炉(PC)粉煤灰的化学成分相似,均以SiO₂和Al₂O₃为主,含有少量的CaO、Fe₂O₃、MgO和TiO₂等。

[收稿日期] 2022-10-13 [修订日期] 2022-11-23

[录用日期] 2022-11-24 [出版日期] 2023-04-28

[第一作者] 武飞乐(1987—),汉族,内蒙古呼和浩特人,硕士,工程师,研究方向为智能矿山与煤化工。

[通信作者] 李世春(1987—),汉族,内蒙古乌兰察布人,硕士,工程师,研究方向为粉煤灰资源化综合利用工艺技术。

[基金项目] 国家科技部“十二五”科技支撑计划项目基金(2011BAA04B05)。

[引用格式] 武飞乐,李世春. 粉煤灰中铝、镓、锂回收技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 116-125.

表 1 粉煤灰的主要化学组成

Table 1 Main chemical compositions of fly ash %

粉煤灰来源	粉煤灰类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	烧失量
内蒙古准格尔 ^[10]	CFB	34 ~ 51	25 ~ 52	2 ~ 6	1.8 ~ 4.5	0.1 ~ 0.8	1 ~ 2	1 ~ 6
大同煤业坑口发电厂 ^[11]	CFB	44.94	37.01	3.82	1.86	—	1.70	1.26
山西平朔煤矸石电厂 ^[12]	CFB	34.70	42.2	4.70	4.40	0.80	1.40	4.80
安徽淮北 ^[13]	CFB	50.80	25.53	5.40	4.55	—	—	3.38
内蒙古准格尔 ^[10]	PC	43.27	48.16	2.35	2.07	0.09	1.80	2.20
北京高井电厂 ^[11]	PC	50.60	31.34	5.35	7.22	—	3.62	0.14
山西太原二电厂 ^[12]	PC	31.00	45.60	3.10	6.20	0.20	1.70	1.60
山西蓝青 ^[13]	PC	49.00	22.10	8.60	9.80	—	—	2.70

粉煤灰中除了含有上述常见元素外,还含有微量的 Li、Ga 和 Sc 等稀有元素。表 2 列出了内蒙古准格尔矿区粉煤灰中部分稀有元素的含量。粉煤灰中稀有元素的含量虽然较低,但粉煤灰储量巨大,稀有元素资源总量非常可观。据有关资料显示,我国仅内蒙古准格尔矿区已探明煤炭储量就有 267 亿 t,经科学测算,煤炭全部燃烧后将会产生约 70 亿 t 粉煤灰,其中含有金属锂 203 万 t、镓60 万 t。

表 2 内蒙古准格尔矿区粉煤灰中部分稀有元素的含量

Table 2 Contents of some rare elements in fly ash of Zhungeer mining area, Inner Mongolia

粉煤灰类型	mg/kg	
	Li	Ga
CFB	291.2	84.9
PC	288.7	83.9

图 1 给出了内蒙古准格尔矿区粉煤灰的 XRD 图。由图 1 可见,CFB 粉煤灰和 PC 粉煤灰在物相上存在着较大的差异。PC 粉煤灰形成温度高,主要由莫来石、刚玉和非晶态硅铝氧化物组成。CFB 粉煤灰形成温度低,未形成刚玉相,主要以无定形偏高岭石为主,并含有少量的莫来石、锐钛矿和石英。

2 粉煤灰中铝的回收

粉煤灰富含铝,被认为是一种综合利用价值较高的非铝土矿资源。从粉煤灰中回收铝可以极大缓解我国铝土矿资源紧缺的现状。目前从粉煤灰中回收铝的主要方法有碱法、酸法和其他新型工艺。

2.1 碱法工艺

粉煤灰碱法回收铝主要以烧结法为主,先将粉煤灰与烧结剂的混合料在高温下烧结,然后采用湿法浸出烧结熟料,浸出液经脱硅、沉淀、焙烧等过程

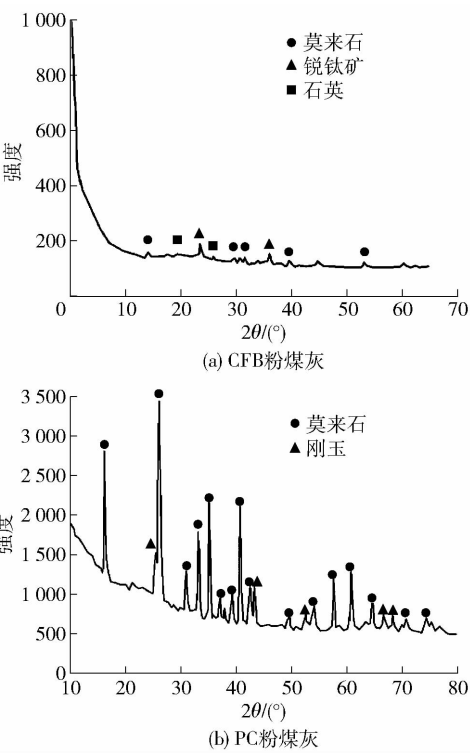


图 1 粉煤灰的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of fly ash

得到氧化铝,具体工艺流程如图 2 所示(不包含虚线部分的“预脱硅”工序)。该方法目前采用最多的烧结剂是石灰石和碱石灰,存在产渣量大、能耗高和铝浸出率低的问题,是传统粉煤灰碱法回收铝工艺的致命性缺点。

预脱硅-碱石灰烧结法在一定程度上可以减少产渣量和提高铝浸出率(图 2 中实线工序+虚线工序)。该工艺的预脱硅处理可以使粉煤灰的硅含量下降 40% 左右,灰中铝硅比得到大幅度提高^[15],从而减少了烧结剂的用量,使产渣量降低 70% 左右^[16],但预脱硅增加了工艺的复杂性,且不可避免

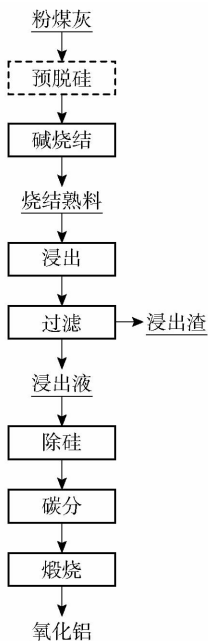


图2 粉煤灰碱法回收铝工艺流程

Fig.2 Schematic diagram of aluminum recycling from fly ash by alkali method

会损失部分氧化铝,使铝的总回收率有所降低。

为了降低能耗,许多学者开发了一些新型工艺技术。Zhang 等^[17]采用微波加热辅助烧结粉煤灰与石灰石混合料,微波辅助加热技术大幅度降低了工艺能耗,但微波加热设备价格一般比较昂贵,整体经济性尚需论证。Sun 等^[18]提出了一种预脱硅-混合碱浸出的方法,先用低浓度的 NaOH 溶液处理粉煤灰,然后用 NaOH + Ca(OH)₂ 混合碱溶液从预脱硅粉煤灰提取铝,在最优条件下,Al 的提取率可达 92%。该方法以强碱溶出替代高温烧结,能耗较小,但其耗碱量较大。

2.2 酸法工艺

粉煤灰酸法回收铝主要以酸浸工艺为主,先采用盐酸或硫酸对粉煤灰进行浸出,粉煤灰中氧化铝与酸反应生成 AlCl₃ 或 Al₂(SO₄)₃ 进入酸浸液,然后酸浸液经除杂、结晶、焙烧等过程得到氧化铝。具体工艺流程如图 3 所示。

CFB 粉煤灰中铝的活性普遍较高,采用直接酸浸法即可获得较高的铝浸出率。李文清等^[19]以 CFB 粉煤灰为原料,采用 HCl 浸出,Al 的浸出率达到了 85.84%。与 CFB 粉煤灰相比,PC 粉煤灰中的铝主要以莫来石和刚玉形式存在,酸溶活性较差。因此需要在浸出前对粉煤灰进行活化预处理,使灰

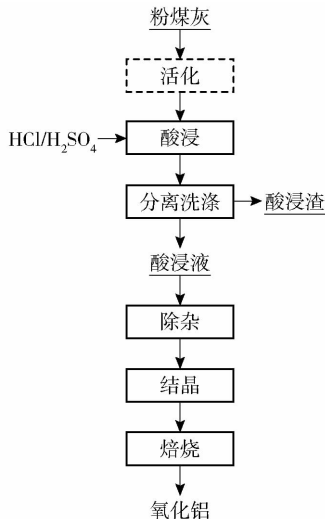


图3 粉煤灰酸法回收铝工艺流程

Fig.3 Schematic diagram of aluminum recycling from fly ash by acid method

中的莫来石和刚玉转化为酸溶相,从而获得较高的铝浸出率。张云峰等^[20]采用 (NH₄)₂SO₄ 在 400 ℃ 下活化 PC 粉煤灰,然后使用 HCl 浸出,Al 的提取率达到 85.4%。Li 等^[21]以 NaCl 为活化剂, HCl 为浸出剂,Al 的提取率超过 90%。

在酸浸出的过程中,Fe、Ca 等杂质元素随 Al 一起进入酸浸液,酸浸液中金属离子众多,使 Al 和杂质元素实现高效分离得到高纯度的富铝液,一直是铝回收过程中的研究重点。目前,主要采用的方法有溶剂萃取法和树脂吸附法。

贾光林等^[22]采用 N503 + TBP + 正辛醇萃取体系对酸浸液进行除铁试验,在最优条件下,铁的去除率高达 99.8%。溶剂萃取法设备简单、处理量大、成本低,可以获得较高除铁率,但强酸环境对萃取有机相溶损严重、对萃取设备腐蚀性强,目前很难实现工业化生产。

李世春等^[23]采用树脂吸附法对酸浸液进行了除铁中试试验,Fe 的去除率高达 99.63%。王爱爱等^[24]比较了多种从酸浸液中除钙的方法,结果表明,树脂除钙法效果最佳,Ca 的去除率高达 99.2%。国家能源集团在粉煤灰盐酸法生产氧化铝过程中,酸浸液除铁和除钙均采用了树脂吸附法,取得了比较好的效果,产品氧化铝中 Fe 含量不大于 0.002%,Ca 含量不大于 0.03%^[25]。与溶剂萃取法相比,树脂吸附法效率高、操作环境好,但存在处理能力有限,投资成

本比较高的缺点,整体经济性不佳。

2.3 其他工艺

除了研究比较多的碱法和酸法工艺外,陆续出

现了一些新型的粉煤灰提铝工艺,如酸碱联合法、水化学法、真空热还原法、碳热氯化法等,铝的提取效果及优、缺点见表 3。

表 3 粉煤灰回收铝的其他工艺
Table 3 Other processes for recovering aluminum from fly ash

方法	具体工艺	铝提取率/%	优点	缺点
酸碱联合法	预脱硅-烧结-酸浸工艺 ^[26]	87	铝的提取率高	工艺流程相对较长,酸碱试剂消耗量大
	酸浸-焙烧-酸浸工艺 ^[27]	88.2		
水化学法	水化学工艺 ^[28]	96.03	铝提取率高、能耗低、硅渣易分解	碱浓度高,浆料的流动性差,物耗较大
	NaOH 焙烧-水化学工艺 ^[29]	94		
真空热还原法	真空热还原工艺 ^[30]	82.61	几乎没有二次污染物,绿色环保	仍处于实验室小试研究阶段
碳热氯化法	碳热氯化工艺 ^[31]	84.37	几乎不产生二次废物	仍处于实验室小试研究阶段

酸碱联合法将碱法工艺和酸法工艺相结合,铝提取率较高,但工艺流程相对较长,酸碱试剂消耗量大,在经济上是否合理,还需进行总体经济评估。水化学法的优点是铝提取率高、能耗低、硅渣易分解,但相对高的碱浓度导致浆料的黏度很高,不利于浆料的流动;另外,反应介质的循环效率比较低,造成物耗比较大。真空热还原法与传统的烧结工艺相比,几乎没有二次污染物,更加绿色环保。碳热氯化法与酸碱法相比,不产生酸、碱、水、渣废物,循环中可使用氯气作为原料,且在提铝的同时提取了硅、钙和钛,实现了粉煤灰中多种元素的协同提取。但真空热还原法和碳热氯化法目前还处于实验室小试研究阶段,能否适用于工业化还需进一步验证。

3 粉煤灰中稀有金属的回收

3.1 镓的回收

从粉煤灰中回收镓的工艺主体流程如图 4 所示,其中浸出和提取是目前研究的重点。

3.1.1 镓的浸出

目前从粉煤灰中浸出镓的方法主要有直接酸浸法、直接碱浸法和焙烧-浸出法。

直接酸浸法以 HCl 或 H₂SO₄ 作为浸出剂,粉煤灰中的镓与浸出剂反应生成 GaCl₃ 或 Ga₂(SO₄)₃,进入浸出液。王永旺^[32]采用 HCl 浸出 CFB 粉煤灰, Ga 的浸出率超过 80%。Arroyo 等^[33]采用 H₂SO₄ 浸出煤气化(IGCC)粉煤灰, Ga 的浸出率超过 70%。为了提高 Ga 的浸出率,吕早生等^[34]在微波条件下对粉煤灰进行盐酸浸出镓研究,在微波时间 15 min、反应温度 70 ℃、液固比 5:1 mL/g 的条件下, Ga 的

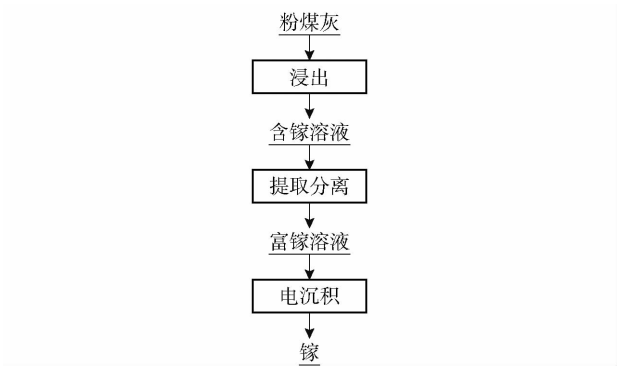


图 4 粉煤灰回收镓的工艺流程
Fig.4 Schematic diagram of Ga recycling from fly ash

浸出率达到 84.21%。

直接碱浸法通常以 NaOH 溶液作为浸出剂,粉煤灰中的镓与 NaOH 反应生成 NaGaO₂。Font 等^[35]采用 NaOH 溶液浸出 IGCC 粉煤灰, Ga 浸出率最高可达 86%。

PC 粉煤灰中大部分镓赋存于非晶相中,活性较差,很难直接浸出^[36]。焙烧-浸出法可以使非晶相中的镓得以释放,从而提高镓浸出率。赵彬^[37]将粉煤灰与 Na₂CO₃、CaCO₃ 混合,在 1 100 ℃ 下烧结,然后使用 Na₂CO₃ 溶液在 120 ℃ 下浸出, Ga 的浸出率为 69%。徐梦^[38]将粉煤灰与 Na₂CO₃ 混合在 850 ℃ 下焙烧,然后烧结熟料与 NaOH 溶液和 CaO 在 180 ℃ 下反应, Ga 的浸出率达到 87.84%。高依等^[39]先将粉煤灰和 Na₂CO₃ 混合在 830 ℃ 下焙烧,然后使用 HCl 在常温下浸出烧结熟料, Ga 的浸出率高达 90% 以上。

3.1.2 镓的提取

粉煤灰浸出后,浸出液中镓与其他金属元素(主要是 Al 和 Fe)共存,Ga 的选择性分离和富集是一大难点。从浸出液中提取镓,目前主要的方法有沉淀法、溶剂萃取法和树脂吸附法。

沉淀法是利用不同金属离子在一定条件下溶解度不同的原理来实现金属元素分离的一种方法,适用于金属离子比较简单的溶液,因此主要用于碱性浸出液中镓的提取。李婷^[40]通过向粉煤灰碱性浸出液中通入 CO_2 ,并通过控制浸出液 pH 值有效实现了 Ga 和 Al 分离。沉淀法是最早研究的一种提取分离方法,具有操作简单、提取效率高和产品纯度高的优点,但不适用于金属离子复杂的粉煤灰酸性浸出液。

溶剂萃取法主要用于酸性浸出液中镓的提取。李宇亮等^[41]以 TBP 为萃取剂,从粉煤灰酸浸液中提取镓,Ga 萃取率均在 97% 以上。溶剂萃取法虽然对镓具有很强的选择性,但存在萃取时间长、无法实现 Ga 的有效富集、水溶性差及有机物污染严重等问题,限制了工业化应用。

受离子交换树脂材料性质和环境介质的影响,目前树脂吸附法提镓研究主要集中在弱酸、中性或碱性环境,在强酸环境下的提取受到很大的限制。针对粉煤灰碱性浸出液,可采用工业上已经成熟应用的偕胺肟树脂。杜燕等^[42]采用偕胺肟树脂从粉煤灰碱法提铝种分母液中提取镓,结果表明,偕胺肟树脂对母液中 Ga 具有很好的吸附性能,而对其他离子几乎不吸附,高浓度富镓液再经蒸发浓缩、结晶、氧化除杂、电沉积等,得到纯度为 99.94% 的金属镓。针对粉煤灰酸性浸出液,刘艳红等^[43]采用螯合树脂回收镓,富镓液经浓缩、除杂、电解等过程,得到纯度为 99.99% (4N 级)的金属镓,镓的总回收率为 50.79%。树脂吸附法选择性好、环境污染小,但提镓树脂价格较高,投资大,镓回收率低。优化工艺,研发吸附性能强且廉价的提镓树脂,将是粉煤灰提镓未来的主要研究课题。

3.2 锂的回收

锂(Li)作为稀有金属,被称为 21 世纪的能源金属,享有“金属味精”和“白色石油”的美誉,目前已经在高储能电池、核聚变反应堆、航空航天材料等多个领域得到了广泛应用。目前从粉煤灰中回收锂的工艺大体流程为浸出→提取分离→沉淀,具体如图 5 所示。



图 5 粉煤灰回收锂的工艺流程

Fig. 5 Schematic diagram of Li recycling from fly ash

3.2.1 锂的浸出

与粉煤灰中浸出镓相似,目前从粉煤灰中浸出锂的方法主要有直接酸浸法、直接碱浸法和焙烧-浸出法。

张旭^[44]采用 HCl 浸出 CFB 粉煤灰,锂浸出率在 75% 左右。胡朋朋^[45]采用 NaOH 浸出粉煤灰,锂浸出率可达 80.53%。

针对 PC 粉煤灰,薄朋慧^[46]采用了 NaCl 焙烧-HCl 浸出工艺,将粉煤灰和 NaCl 混合在 950 °C 下烧结,然后使用 HCl 在 150 °C 下浸出烧结熟料 4 h, Li 浸出率为 62.31%。代红等^[47]将粉煤灰与 Na_2CO_3 混合物在 900 °C 下烧结 2 h,然后使用 Na_2CO_3 溶液浸出烧结熟料,结果表明, Na_2CO_3 烧结使灰中的锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)从 α 相转化为易溶的 β 相,在最优条件下, Li 浸出率为 65%。

3.2.2 锂的提取

从粉煤灰浸出液提取锂,目前主要的方法有沉淀法、溶剂萃取法和吸附法。

沉淀法一般是通过向含锂溶液中加入合适的沉淀剂,形成碳酸锂沉淀,从而达到锂与其他金属元素分离的目的。由于粉煤灰酸性浸出液中金属离子复杂,严重影响提锂效果,因此沉淀法主要用于碱性浸出液中锂的提取。秦身钧等^[48]采用碳酸沉淀法从粉煤灰碱法母液中提取锂,锂的总回收率达到 60%。沉淀法工艺简单,易于实现,但分离杂质离子成本较高,不利于工业化应用。

溶剂萃取法主要用于酸性浸出液中锂的提取。芮红明^[49]采用 TBP + FeCl_3 + 磺化煤油萃取体系从粉煤灰盐酸浸出液中提取锂,结果表明,在 A/O 比

4:1、Fe/Li 物质的量比 1.6、萃取时间 5 min、萃取温度 20 ℃ 的条件下, Li 的单级萃取率超过 90%。冯明等^[50]采用 TBP + DCM 萃取体系从盐酸浸出液中提取锂, 在 Fe/Li 物质的量比 3:1、O/A 比 1:1 的条件下, Li 萃取率可达 90.0%。溶剂萃取法可以获得较高的萃取率, 但强酸体系对萃取剂和萃取设备要求较为苛刻, 工业化受到限制。

吸附法主要用于碱性浸出液中锂的提取。侯永茹等^[51]采用 MnO_2 离子筛从粉煤灰 Na_2CO_3 浸出液中提取锂, 结果表明, MnO_2 离子筛对 Li^+ 具有较好的分离效果, 分离率超过 80%。Xu 等^[52]采用 NaOH 对粉煤灰进行脱硅, 然后使用树脂从脱硅液中提锂, 结果表明, 树脂对 Li^+ 具有良好的吸附选择性, 可以有效除去脱硅液中的铝和硅。针对吸附法不适用酸性浸出液的问题, 笔者研究团队通过加入碱液, 调节浸出液至中性或碱性, 再使用树脂吸附浸出液中锂, 取得了较好的试验效果。研发适合酸性环境的提锂树脂, 将是粉煤灰提锂未来的一个重要研究课题。

近些年一些新型提锂方法被提出。李超等^[53]以氯化铝结晶母液为原料, 采用喷雾焙烧-浸出工艺提取锂, 锂的提取率达到 93.67%。目前, 电化学脱嵌法和膜分离法已被用于盐湖卤水的工业化提锂, 这些方法是否适用于粉煤灰浸出液提锂, 有待试验验证。

4 粉煤灰中铝、镓、锂的协同回收

由于粉煤灰中镓和锂的含量相对较低, 就目前的回收技术来说, 单独从粉煤灰中回收镓或锂在经济上是很难实现商业化。因此, 目前粉煤灰回收镓或锂的研究几乎都是在粉煤灰回收铝的基础上开展的, 铝、镓和锂等多金属协同回收是目前实现粉煤灰资源化利用的重要途径。

中科院过程工程研究所提出了“深度脱硅-两步碱溶”工艺, 具体工艺流程见图 6^[54]。深度脱硅形成的脱硅液用于锂提取, 脱硅粉经两步碱溶处理后, 浸出液用于铝、镓的提取, 实现了铝、镓、锂的协同回收。该工艺采用两步碱溶技术替代传统烧结技术, 解决了传统碱法工艺能耗高的问题, 但产渣量仍然很大, 限制了工业化推广。

国家能源集团自主研发的“一步酸溶法”工艺技术, 经过多年的完善优化, 目前已形成了以氧化铝提取为主线、以镓、锂提取和硅铝基材料制备为副线

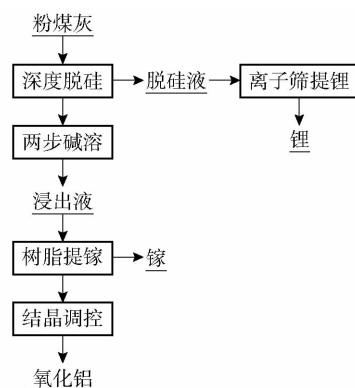


图 6 “深度脱硅-两步碱溶”工艺流程

Fig. 6 Schematic diagram of “pre-desilication and two-step alkaline dissolution” process

的工艺技术, 具体工艺流程见图 7^[55]。粉煤灰经盐酸浸出后, 酸浸渣用于制备硅铝基材料, 酸浸液用于有价元素的提取, 让粉煤灰被“吃干榨尽”, 完全符合我国绿色可持续发展目标。该工艺废渣量少、能耗低, 具有非常好的工业化应用前景。

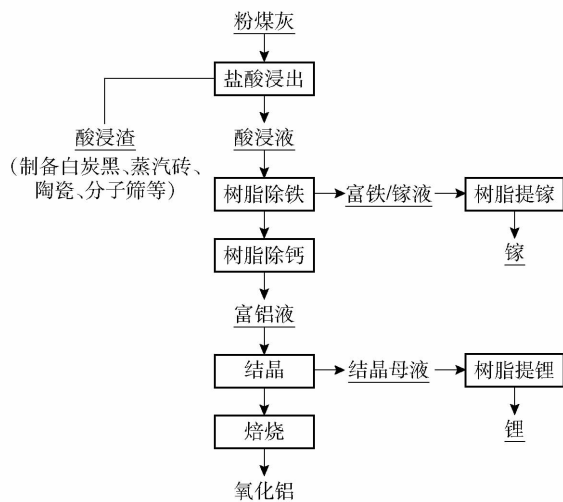


图 7 “一步酸溶法”工艺流程

Fig. 7 Schematic diagram of “one-step acid-dissolving method” process

5 结论及展望

5.1 结论

粉煤灰中除了富含 Al 元素, 还含有 Ga、Li 等有价元素, 是铝、镓、锂等有价金属的潜在性提取资源。从粉煤灰中回收铝、镓和锂等金属元素, 对减少粉煤灰环境污染和缓解我国金属矿产紧缺现状有着极其重要的战略意义。

1) 各种粉煤灰回收铝工艺中,传统碱法工艺虽然研究比较早,但能耗高、废渣量大,不符合绿色环保理念,难以实现工业化生产;碱溶工艺虽然能耗低,但耗碱量较大。酸法工艺具有能耗低、产渣量少的优点,但仍存在设备腐蚀严重和除杂流程复杂的难题。酸碱联合工艺将碱法和酸法工艺相结合,铝提取率较高,但工艺流程相对较长,酸碱试剂消耗量大,经济性有待评估。其他新型工艺,如水化学法、真空热还原法、碳热氯化法,都具有产渣量少和绿色环保的优点,但仍处于实验室小试研究阶段。

2) 粉煤灰中镓和锂的浸出往往是在铝浸出的过程中一同完成,镓和锂的提取工艺选择则受制于浸出工艺,目前采用比较多的是沉淀法、溶剂萃取法和树脂吸附法。沉淀法工艺简单、易于实现,但只适用于碱性浸出液,且杂质离子分离成本较高;溶剂萃取法主要用于酸性体系,可获得高的萃取率,但存在萃取剂用量大、萃取时间长的缺点;树脂吸附法具有选择性好、环境污染小的优点,但主要用于碱性体系,适用于酸性体系下的树脂很少。

3) 铝、镓和锂等多元素协同回收是实现粉煤灰资源化利用的重要途径。“一步酸溶法”工艺技术以氧化铝提取为主线、以镓、锂提取和硅铝基材料制备为副线,是目前粉煤灰资源化利用工艺中最具应用前景的工艺。

5.2 展望

目前,粉煤灰中有价金属回收技术已日趋成熟,但仍存在不少技术难题,严重制约了粉煤灰有价金属回收的工业化进程。为了尽快实现工业化,粉煤灰有价金属回收未来的重点研究课题有以下几方面。

1) 研发新型的烧结技术,开发硅钙渣的综合性利用途径,彻底解决碱法工艺能耗高和废渣量大的问题。

2) 为了解决设备腐蚀问题,酸法工艺中许多关键设备材质采用了无机非金属材料。但目前无机非金属材料设备价格昂贵,设备投资成本很大。因此加大无机非金属材料改性的研发力度,降低设备造价,是酸法工艺降低成本、走向工业化的关键。

3) 研发廉价的萃取剂和吸附树脂,或开发更加高效的除杂工艺,从而降低酸法工艺的投资成本。最近国家能源集团与东北大学联合开发的水热除杂技术^[56],高效去除了Ca、Mg等杂质元素,其后续应

用值得关注。

4) 树脂吸附法对镓和锂的提取具有非常好的应用前景,研发适合酸性环境下的吸附树脂,是粉煤灰提取镓和锂的关键。

[参考文献]

- [1] 国家发展和改革委员会. 粉煤灰综合管理利用办法[Z]. 2013.
National Development and Reform Commission. Comprehensive utilization method of fly ash[Z]. 2013.
- [2] 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. Comprehensive utilization situation of fly ash in coal-fired power plants and its development suggestions[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 31-39.
- [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(7): 116-118.
YUAN Peng. Present situation and development trend of comprehensive utilization of fly ash in China[J]. Fujian Building Materials, 2022(7): 116-118.
- [4] 2020年全球及中国粉煤灰综合利用现状,精细化利用和开发是趋势[EB/OL]. 华经情报网, 2022[2022-06-21]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1730864261219273912&wfr=spider&for=pc>.
2020 global and China fly ash comprehensive utilization status, fine utilization and development is the trend[EB/OL]. huaon.com, 2022[2022-06-21].
- [5] 张建波, 李占兵, 杨晨年, 等. 粉煤灰中非晶态硅赋存形态及定量分析方法研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 116-121.
ZHANG Jianbo, LI Zhanbing, YANG Chennian, et al. Investigation on the occurrence morphology and quantitative analysis of amorphous silicon in coal fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 116-121.
- [6] 郭小红, 杨权成, 单晓云, 等. 高铝粉煤灰中铝元素赋存规律研究[J]. 选煤技术, 2015(3): 4-7.
GUO Xiaohong, YANG Quancheng, SHAN Xiaoyun, et al. Study on existent regularity of aluminum in high-alumina fly ash[J]. Coal Preparation Technology, 2015(3): 4-7.
- [7] 刘丽霞, 李文挺, 彭军, 等. 粉煤灰中锗的赋存状态研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(5): 27-30, 36.
LIU Lixia, LI Wenting, PENG Jun, et al. Study on Occurrence State of Germanium in the Coal Ash[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(5): 27-30, 36.
- [8] 蔡序珩, 杨刚宾, 李尉卿. 粉煤灰中镓的赋存状况研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2003(6): 15-16.
CAI Xuheng, YANG Gangbin, LI Weiqing. Study on the Distribution of Gallium in Fly Ash Powder[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2003(6): 15-16.
- [9] 李梦闪, 黄伟欣, 张臻悦, 等. 煤及其副产物中稀土元素的赋存特征与选矿富集研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 61-81.
LI Mengshan, HUANG Weixin, ZHANG Zhenyue, et al. A re-

- view on occurrence characteristics and beneficiation enrichments of rare earth elements in coal and its by-products[J]. *Nonferrous Metals*(Mineral Processing Section), 2021(6): 61–81.
- [10] 高志娟. 煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰理化性质比较[J]. *环境保护与循环经济*, 2018, 38(9): 68–73.
- GAO Zhijuan. Comparison of physicochemical properties between pulverized coal furnace fly ash and circulating fluidized bed fly ash[J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2018, 38(9): 68–73.
- [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 En. Mineralogy properties comparison of PC fly ash and CFB fly ash[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(4): 26–29.
- [12] 王小芳, 高建明, 郭彦霞, 等. 循环流化床粉煤灰与煤粉炉粉煤灰磁选除铁差异性研究[J]. *环境工程*, 2020, 38(3): 148–153.
- WANG Xiaofang, GAO Jianming, GUO Yanxia, et al. Difference of Iron Removal Efficiencies from Circulating Fluidized Bed Fly Ash and Pulverized Coal Fly Ash by Magnetic Separation[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(3): 148–153.
- [13] 刘品德, 全峰, 陆洁, 等. 煤粉炉粉煤灰和循环流化床锅炉粉煤灰的特性及其对蒸汽加气混凝土性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2019(7): 67–70.
- LIU Pinde, QUAN Feng, LU Jie, et al. Characteristic of Pulverized Coal Ash and Circulating Fluidized Bed Ash and the Influence of the Ashes on Performance of Autoclaved Aerated Concrete[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2019(7): 67–70.
- [14] 罗玉萍, 王立久, 苏丽清, 等. 粉煤灰性质比较研究及综合利用途径探讨[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2007(3): 448–452.
- LUO Yuping, WANG Lijiu, SU Liqing, et al. Comparison Research on the Performance of Fly Ash and Comprehensive Utilization Discussion[J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science Edition)*, 2007(3): 448–452.
- [15] GUO Yanxia, ZHAO Zesen, ZHAO Qian, et al. Novel process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating- Na_2CO_3 activation-Acid leaching technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 418–425.
- [16] 董菲, 许文强. 采用粉煤灰为原料生产氧化铝脱硅工艺及装备[J]. *有色矿冶*, 2013, 29(3): 29–31.
- DONG Fei, XU Wenqiang. The Desilication Process and Equipment of Alumina Production from Coal Ash[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2013, 29(3): 29–31.
- [17] ZHANG Ziyuan, QIAO Xiuchen, YU Jianguo. Aluminum release from microwave-assisted reaction of coal fly ash with calcium carbonate[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 303–309.
- [18] SUN Zhenhua, LI Huiquan, BAO Weijun, et al. Mineral phase transition of desilicated high alumina fly ash with alumina extraction in mixed alkali solution[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 153: 109–117.
- [19] 李文清, 邹萍, 池君洲, 等. 用盐酸从循环流化床粉煤灰中浸出氧化铝[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(2): 110–113.
- LI Wenqing, ZOU Ping, CHI Junzhou, et al. Leaching of Alumina From Circulating Fluidized Bed Fly Ash Using Hydrochloric Acid[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(2): 110–113.
- [20] 张云峰, 白健, 高志娟, 等. 硫酸铵在煤粉炉粉煤灰提取氧化铝活化工艺过程中的应用研究[J]. *轻金属*, 2018(8): 14–18.
- ZHANG Yunfeng, BAI Jian, GAO Zhijuan, et al. Study on alumina extraction from fly ash of coal powder boiler by ammonium sulfate activation[J]. *Light Metals*, 2018(8): 14–18.
- [21] LI Shengyong, BO Penghui, KANG Lianwei, et al. Activation pretreatment and leaching process of high-alumina coal fly ash to extract lithium and aluminum[J]. *Metals*, 2020, 10(7): 893.
- [22] 贾光林, 李明玉, 王琪瑶, 等. 粉煤灰酸浸溶液中铁铝离子的萃取分离[J]. *过程工程学报*, 2015, 15(4): 584–588.
- JIA Guanglin, LI Mingyu, WANG Qiyao, et al. Extraction and Separation of Iron and Aluminum Ions from Acid Leaching Solution of Fly Ash[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(4): 584–588.
- [23] 李世春, 池君洲, 陈东, 等. 粉煤灰与盐酸生产氧化铝的除铁工艺研究[J]. *河南科技*, 2021, 40(25): 127–129.
- LI Shichun, CHI Junzhou, CHEN Dong, et al. Study on Removing Iron for Alumina Production from Fly Ash with Hydrochloric Acid[J]. *Henan Science and Technology*, 2021, 40(25): 127–129.
- [24] 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 decalcification process of alumina extracted with fly ash acid method[J]. *Light Metals*, 2021(6): 16–19.
- [25] 姬学良. 粉煤灰酸法生产氧化铝杂质的去除与综合利用[J]. *中国金属通报*, 2017(7): 60–61.
- Ji Xueliang. Removal and comprehensive utilization of alumina impurities in fly ash acid production[J]. *China Metal Bulletin*, 2017(7): 60–61.
- [26] GUO Yanxia, ZHAO Zesen, ZHAO Qian, et al. Novel process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating- Na_2CO_3 activation-Acid leaching technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 418–425.
- [27] A Shemi, S Ndlovu, V Sibanda, et al. Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 348–355.
- [28] DING Jian, MA Shuhua, ZHENG Shili, et al. Study of extracting alumina from high-alumina PC fly ash by a hydro-chemical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 58–64.
- [29] Yang J J, Sun H J, Peng T J, et al. Separation of alumina from aluminum-rich coal fly ash using NaOH molten salt calcination and hydrochemical process[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2022: 1–13.
- [30] XUE Yang, YU Wenzhou, MEI Jie, et al. A clean process for alumina extraction and ferrosilicon alloy preparation from coal fly ash via vacuum thermal reduction[J]. *Journal of Cleaner Production*

- tion, 2019, 240: 118262.
- [31] WANG Long, ZHANG Tingan, LV Guozhi, et al. An alternative technique for the extraction of valuable elements from fly ash: the carboclorination method[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, 60(1): 52-60.
 - [32] 王永旺. 准格尔地区粉煤灰中镓的浸出率影响因素研究[J]. 世界地质, 2014, 33(3): 730-734.
WANG Yongwang. Study on influence factors of leaching rate of gallium from fly ash in Jungar area[J]. World Geology, 2014, 33(3): 730-734.
 - [33] Fátima Arroyo a, Oriol Font b, Josep María Chimenos c, et al. ICCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 124: 222-227.
 - [34] 吕早生, 张路平, 帅清显, 等. 粉煤灰中镓富集与浸出工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(7): 66-69.
LV Zaosheng, ZHANG Luping, SHUAI Qingyu, et al. Study on Process of Enrichment and Leaching of Gallium from Fly Ash[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(7): 66-69.
 - [35] Font O, Querol X, Juan R, et al. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 139(3): 413-423.
 - [36] 赵泽森, 崔莉, 郭彦霞, 等. 粉煤灰中战略金属镓的提取与回收研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3239-3251.
ZHAO Zesen, CUI Li, GUO Yanxia, et al. Research progress on extraction and recovery of strategic metal gallium from coal fly ash[J]. CIESC Journal, 2021, 72(6): 3239-3251.
 - [37] 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.
ZHAO Bin. Research on Extraction of Gallium from High Aluminium in Fly Ash[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2016.
 - [38] 徐梦, 辛志峰, 李婷, 等. 水热碱溶法从粉煤灰中浸出镓的研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(4): 68-71.
XU Meng, XIN Zhifeng, LI Ting, et al. Extraction of Gallium from Fly Ash by Hydrothermal Process with Alkali Dissolution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(4): 68-71.
 - [39] 高依, 王英滨, 申万. 聚氨酯泡塑吸附法提取粉煤灰中镓的实验研究[J]. 现代化工, 2015, 35(12): 62-66.
GAO Yi, WANG Yingbin, SHEN Wan. Experimental study on recovery of gallium from fly ash by adsorption with polyurethane foam[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(12): 62-66.
 - [40] 李婷. 从高铝粉煤灰中提取氧化镓和氧化铝的混合物[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015.
LI Ting. Study on the extraction of mixture alumina and gallium oxide from high-alumina fly ash[D]. Ma'an Shan: Anhui University of Technology, 2015.
 - [41] 李宇亮, 彭悦欣, 徐永胜. 萃取-反萃取以提取酸溶液中的镓[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(27): 173-176.
LI Yuliang, PENG Yuexin, XU Yongsheng. Extract gallium in acid solution by extraction and back-extraction[J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(27): 173-176.
 - [42] 杜燕, 孙俊民, 杨会宾, 等. 高铝粉煤灰生产氧化铝过程中镓提取工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(7): 1893-1897.
DU Yan, SUN Junmin, YANG Huibin, et al. Recovery of gallium in alumina production process from high-alumina coal fly ash[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(7): 1893-1897.
 - [43] 刘延红, 郭昭华, 王永旺, 等. 酸性体系中镓回收工艺技术[J]. 轻金属, 2018(6): 20-24.
LIU Yanhong, GUO Zhaohua, WANG Yongwang, et al. Gallium recovery process technology in acid system[J]. Light Metals, 2018(6): 20-24.
 - [44] 张旭. 准格尔电厂粉煤灰中铝、锂、镓、稀土元素浸出工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.
ZHANG Xu. Study on leaching process of aluminum, lithium, gallium and rare earth elements in fly ash from zhungeer power plant[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2018.
 - [45] 胡朋朋. 高铝粉煤灰中锂的赋存状态及预脱硅过程浸出规律研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
HU Pengpeng. Occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash and its leaching behaviors during pre-desilication[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2018.
 - [46] 薄朋慧, 李神勇, 吴士豪, 等. 平朔矿区粉煤灰中锂元素浸出实验研究[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 Applications, 2019, 31(7): 1351-1356.
 - [47] 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 on factors effecting lithium leaching rate from coal ash in sodium carbonate sintering process[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2015, (4): 17-19.
 - [48] 秦身钧, 李神勇, 康莲薇, 等. 一种从富锂粉煤灰碱法母液中提取锂的方法[P]. 河北省: CN109721081B, 2021-08-27.
QIN Shenjun, LI Shenyong, KANG Lianwei, et al. A method for extracting lithium from lithium-rich fly ash alkaline mother liquor[P]. Hebei: CN109721081B, 2021-08-27.
 - [49] 芮红明. 溶剂萃取法从高铝粉煤灰的盐酸浸出液中提取锂的工艺及机理研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2020.
RUI Hongming. Study on the process and mechanism of extracting lithium from hydrochloric acid leaching solution of high alumina coal fly ash by solvent extraction[D]. Xi'an: Xidian University, 2020.
 - [50] 冯明. 溶剂萃取法从粉煤灰盐酸浸出液提取锂的研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.

- FENG Ming. Solvent extraction of lithium from hydrochloric acid leach liquor of coal fly ash by TBP[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.
- [51] 侯永茹, 李彦恒, 代红, 等. 用吸附法从粉煤灰碱性溶液里提取锂[J]. 粉煤灰综合利用, 2015(3): 10–11, 16.
- HOU Yongru, LI Yanhong, DAI Hong, et al. Extraction of lithium from alkaline solution of fly ash by adsorption method[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2015, (3): 10–11, 16.
- [52] XU Zhengguo, WANG Xiaochong, SUN Shuying. Performance of a synthetic resin for lithium adsorption in waste liquid of extracting aluminum from fly-ash[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 44: 115–123.
- [53] 李超, 苗家兵, 王丽萍, 等. 蒸发母液中锂的提取实验研究[J/OL]. 化工进展: 1–11[2022–05–18].
- LI Chao, MIAO Jiabing, WANG Liping, et al. Experimental study on extraction of lithium from evaporation mother liquor[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1–11[2022–05–18].
- [54] 李会泉, 张建波, 王晨晔, 等. 高铝粉煤灰伴生资源清洁循环利用技术的构建与研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 1–8.
- LI Huiquan, ZHANG Jianbo, WANG Chenye, et al. Construct and research advance in clean and cyclic utilizations of associated resources in high-alumina coal fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 1–8.
- [55] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5–8.
- GUO Zhaohua. Study and Industrialization Development of One-Step Acid Dissolution Technology for Alumina Extraction from Fly Ash[J]. COAL ENGINEERING, 2015, 47(7): 5–8.
- [56] 范培育. 国内首创结晶氯化铝低温热解水热除杂技术在国家能源集团取得突破性进展[EB/OL]. 中国电力新闻网, 2021[2022–06–21]. http://www.cpnw.com.cn/news/kj/202112/t20211217_1467580_wap.html.
- FAN Peiyu. The first crystal aluminum chloride low temperature pyrolysis hydrothermal impurity removal technology has made breakthrough progress in the national energy group[EB/OL]. China Power News Network, 2021[2022–06–21]. http://www.cpnw.com.cn/news/kj/202112/t20211217_1467580_wap.html.

Research progress of aluminum, gallium and lithium recovery technologies for fly ash

WU Feile¹, LI Shichun²

(1. Shenhua Zhunneng Group Co. Ltd., Ordos 010399, China;

2. Shenhua Zhungeer Energy and Resources Comprehensive Development Co. Ltd., Ordos 010399, China)

Abstract: Coal fly ash is the main solid waste produced by coal-fired power plants. Besides rich in aluminum, fly ash also contains valuable elements such as gallium and lithium, which is a potential extraction resource of valuable metals such as aluminum, gallium and lithium. The traditional alkaline process, alkaline solution process and acid process can not meet the requirements of low energy consumption, low reagent consumption, low emission and high recovery. Other new processes, such as hydrochemistry, vacuum thermal reduction and carbothermic chlorination, have the advantages of less slag production and environmental protection, but are still in the stage of small laboratory trials. The content of gallium and lithium in fly ash is relatively low, the recovery process generally includes precipitation, solvent extraction and resin adsorption. Resin adsorption has the advantages of good selectivity and small environmental pollution, but it is mainly used in alkaline system. The cooperative recovery of aluminum, gallium and lithium is an important way to realize the resource utilization of fly ash. The “one-step acid dissolution” process is the most promising technology in the utilization of fly ash resources, with the extraction of alumina as the main line and the extraction of gallium and lithium and the preparation of silical-aluminum based materials as the secondary lines. In the future, the recovery of valuable metals in fly ash needs to be strengthened in the following aspects: developing new sintering technology and comprehensive utilization of silicon calcium slag, to completely solve the problem of high energy consumption and large amount of waste slag in alkali process; increasing the research and development of inorganic non-metallic material modification, to solve the problem of equipment corrosion in acid process; developing inexpensive extractants and adsorbent resins, or developing more efficient impurity removal processes, to reduce the investment cost of acid processes.

Key words: fly ash; aluminum recovery; gallium recovery; lithium recovery; cooperative recycle; green metallurgy; one-step acid dissolution method; carbon peaking and carbon neutrality goals