

综合利用与环保

粉煤灰提取氧化铝研究进展

刘宸嘉¹, 赵爱春¹, 李旭¹, 赵梓¹, 康丽¹, 曾森²

(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)

[摘要] 我国铝土矿对外依存度高,粉煤灰作为富铝产品,如何从粉煤灰中回收铝是铝及煤化工行业关注的热点之一,粉煤灰提铝技术的开发对于改善环境、实现资源优化配置具有重要意义。本文分析了不同产地(内蒙古、山西、安徽、北京)的粉煤灰的物化性能,介绍了从粉煤灰提取氧化铝的技术进展,系统总结了碱法(碱烧结法和碱溶法)、酸法(硫酸浸出法、盐酸浸出法和硫酸氢铵法)、酸碱联合法及其他方法(碳热还原法、微波助溶法和生物浸出法)的工艺流程、原理及不足之处,调查了对大唐国际、蒙西集团、神华集团、华电集团等企业在粉煤灰提取氧化铝项目的产业化进展,并提出开发更加经济高效的工艺、铝尾渣的进一步资源化利用和其他有价金属的提取等建议。

[关键词] 粉煤灰;氧化铝;碱法;酸浸;酸碱联合;铝土矿;提取

[中图分类号] X758; TF821 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0075-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.010

0 引言

粉煤灰是在燃煤发电、供热取暖、金属冶炼以及其他使用燃煤行业中燃煤过程产生的细微固体颗粒物,是我国主要工业固废之一,年产生量可达到6亿t以上,而综合利用率只占75%左右^[1]。部分地区山西运城、内蒙、新疆等,粉煤灰产量很大,但利用率却不足15%^[2-3]。大量的粉煤灰堆积不仅占用大量土

地,而且粉煤灰中的有害物质会随着雨水进入水体和土壤,造成水污染及土壤污染,另外堆存的粉煤灰会引起山体的崩塌、滑坡和泥石流等灾害,对生态环境造成破坏,甚至危及人类安全。因此,充分认识和利用粉煤灰对于推动我国电力工业及相关产业的发展具有重要的作用。

目前,粉煤灰主要利用途径有以下几类:建筑建材方面应用,包括砂浆、混凝土掺合料、水泥配料、粉煤灰墙体材料等;农业应用,如土壤改良、化肥添加剂等;环境保护方向,如废水处理、烟气净化处理等;多功能材料应用,如沸石分子筛、陶瓷材料;重金属回收等^[4-7]。但这些领域利用粉煤灰的附加值较低,而对高附加值粉煤灰产品的开发利用进展较慢。

我国铝土矿资源匮乏且品位低,而我国是铝消费大国,因此每年都需进口大量的铝土矿。而粉煤灰中含有大量的氧化铝,尚未得到有效的利用,因此,从粉煤灰中提取氧化铝不仅可以减轻环境污染,也可以解决我国铝土矿资源短缺的问题。当前,工业化生产的氧化铝均由拜耳法生产,但该法不适合用于硅含量较高、氧化铝含量相对较低的粉煤灰,因

[收稿日期] 2022-07-24 [修订日期] 2022-08-24

[录用日期] 2022-08-28 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 刘宸嘉(1996—),男,山西晋中人,在读硕士,从事有色金属湿法冶金研究。

[通讯作者] 赵爱春(1985—),女,山西朔州人,博士,教授,从事有色金属湿法冶金研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(U1710257);山西省高等学校科技创新项目(2019L0656);太原科技大学博士启动基金(20142001);山西省基础研究计划资助项目(202103021224281);多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室开放基金资助项目(2020003);山西省基础研究计划资助项目(202103021224281)。

[引用格式] 刘宸嘉,赵爱春,李旭,等.粉煤灰提取氧化铝研究进展[J].中国有色冶金,2023,52(1):75-83.

此需要研发从粉煤灰提炼氧化铝的新技术。目前,从粉煤灰中提取氧化铝的方法可以分为碱法、酸法、酸碱联合法及其他方法。本文概括了从粉煤灰中提炼氧化铝常见的冶金工艺技术和研究进展情况,分析并总结了不同工艺技术的应用原理和效应,并对从粉煤灰中提取氧化铝工艺的前景进行展望。

1 粉煤灰的理化性能

根据燃煤锅炉类型的不同,粉煤灰可以分为循环流化床粉煤灰(CFBFA)和煤粉炉粉煤灰(PCFA),因二者燃烧工艺不同,粉煤灰理化性质也

有很大差别。表 1 为我国不同产地粉煤灰的化学成分,由表 1 可知,两类粉煤灰化学成分均以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主,质量分数约占 80% 以上,还含有其他少量的金属氧化物^[8]。

粉煤灰是由莫来石、磁铁矿、非晶相石和未燃烧的矿物颗粒组成的,颗粒形状多以球形、实心或空心为主,也有不规则形状的颗粒。粉煤灰的颜色与氧化铁含量和碳含量有关,呈灰白至黑色,如高钙粉煤灰颜色偏黄,低钙粉煤灰颜色偏灰。粉煤灰的基本物理性质如表 2 所示,扫描电镜图如图 1 所示^[9]。

表 1 粉煤灰的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of fly ash %

粉煤灰来源	类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	烧失量
内蒙古准格尔	CFBFA	42.25	49.5	1.8~4.5	2~6	0.1~0.8	1~2	1~6
山西平朔电厂	CFBFA	34.7	42.2	4.4	4.7	0.8	1.4	4.8
大同煤业发电厂	CFBFA	44.94	37.01	1.86	3.82	—	1.7	1.26
山西太原二电厂	PCFA	31.0	45.6	6.2	3.1	0.2	1.7	1.6
安徽淮北	CFBFA	50.8	25.53	4.55	5.4	—	—	3.38
北京高井电厂	PCFA	50.6	31.34	7.22	5.35	—	3.62	0.14

表 2 粉煤灰的物理性能
Table 2 Physical properties of fly ash

参数	密度/ (g·cm ⁻³)	表观密度/ (g·cm ⁻³)	密实度/% (g·cm ⁻³)	原灰标准 稠度/%	需水百分比/ %	28 d 抗压强度 比/%
取值	1.9~2.9	531~7261	25.6~47.0	27.3~66.7	89~130	37~85

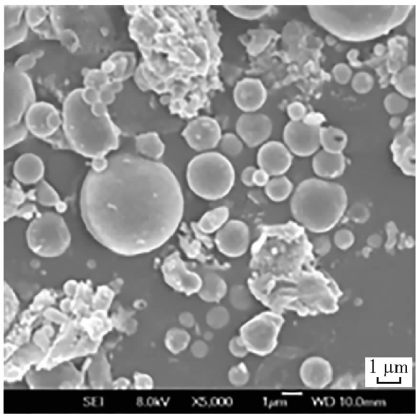


图 1 粉煤灰扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscope of fly ash

2 粉煤灰提取氧化铝工艺

早期研究表明,粉煤灰中 Al₂O₃ 含量和铝硅比达不到拜耳法提取要求,所以不能直接用拜耳法工艺提取,另外粉煤灰中 SiO₂ 含量高,脱硅会形成不溶性的钠铝硅酸盐,碱损较为严重。为此,研究者在拜耳法的基础上,探索其他提铝工艺。根据粉煤灰的理化性能以及浸出介质不同,从粉煤灰中提取氧化铝的工艺可以分为碱法、酸法、酸碱联合和其他方法等,大部分工艺尚处于试验阶段,工业化应用相对较少,相关工艺优缺点如表 3 所示。

表 3 粉煤灰提取氧化铝技术优缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of alumina extraction from fly ash processes

技术方法	优点	缺点
碱法	技术成熟,工艺简单,设备要求不高	能耗高,时间长,碱量大,废渣较多,提取率低
	生产流程短,能耗和成本低,浸出率高,酸可循环利用	设备材料腐蚀严重,废水、残渣难处理
酸碱联合法	氧化铝纯度和提取率高	酸碱消耗量大,成本高且工艺复杂,产生二次污染
碳热还原法	产渣量少,提取率高	需要脱碳,成本较高
微波助溶法	深度加热,高效无污染	工艺复杂,成本较高
生物浸出法	工艺简单,成本低	浸出效果低

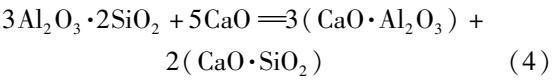
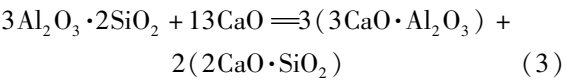
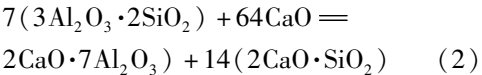
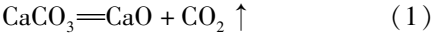
2.1 碱法工艺

2.1.1 碱烧结法

常见的碱烧结法有石灰石烧结法、碱石灰烧结法和纯碱烧结法。

2.1.1.1 石灰石烧结法

石灰石烧结法是目前提取氧化铝最常用的工艺方法,是由波兰的 Grzymek 发明的^[10]。石灰石烧结法是利用石灰石作为烧结料,在1 320~1 400 ℃的高温下烧结粉煤灰。烧结过程涉及的主要反应见式(1)~(2),12CaO·7Al₂O₃和2CaO·SiO₂的生成是此法最重要的步骤。烧结过程应避免反应式(3)和反应式(4)的发生,3CaO·Al₂O₃和CaO·Al₂O₃的生成会对氧化铝的提取产生不利的影响^[11]。



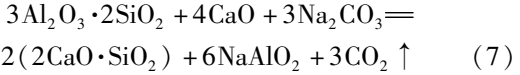
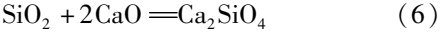
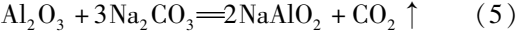
孙培梅等^[12]利用此方法提取氧化铝,在温度1 340~1 360 ℃、烧结时间40~60 min、出炉温度700~900 ℃条件下,烧成熟料中Al₂O₃在Na₂CO₃溶液中溶出率可达82%以上。赵喆等^[13]也采用此方法从粉煤灰中提取氧化铝,在烧结温度1 380 ℃、保温60 min、出炉温度800 ℃的条件下,烧成熟料中Al₂O₃在Na₂CO₃溶液中溶出率达到了79%以上。

石灰石烧结法在烧结过程因为加入大量的石灰产生渣量大,增加了能耗,使烧结工艺变得复杂,而且产渣量远超氧化铝产品的量,使得此法不能更好推广。

蒙西集团于1998年就开始研发从粉煤灰中提取氧化铝,经过大量的机理和试验研究,形成了石灰石烧结-拜耳法工艺。2004年完成工业化试验,2013年建成20万t/年一级砂状氧化铝项目,并于2014年成功打通全流程。

2.1.1.2 碱石灰烧结法

1902年Kayser发明了第一种碱石灰烧结法,用于从二氧化硅中分离氧化铝^[14]。碱石灰烧结法是把粉煤灰与一定量的碳酸钠和石灰石混匀后进行高温烧结,烧结温度约为1 200 ℃,比石灰石烧结法低,最后制得可溶的NaAlO₂和不溶的Ca₂SiO₄,涉及的主要反应式见式(5)~(7)。此法在回转窑中烧结形成的熟料不会发生自粉化,相比于石灰石烧结法,此法还需另外加入一道破碎工序,随后再进行水浸或碳酸钠、氢氧化钠溶液浸出,浸出过程添加氢氧化钙进行脱硅,后续过程与石灰石法一致。

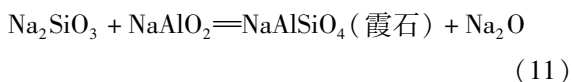
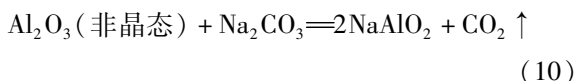
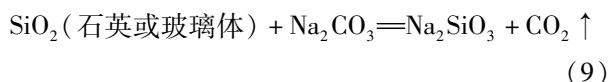
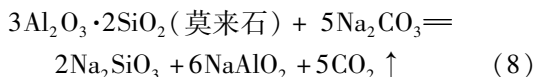


Padilla等^[15]对从煤矸石中提取Al₂O₃的烧结过程中的主要参数和NaAlO₂的形成进行了研究,在最佳工艺条件下氧化铝产品的溶出率达到了80%。Wang等^[16]采用粉煤灰预脱硅、碱石灰石烧结、废渣溶解和碳化等工艺对宁夏某火力发电产粉煤灰进行提取氧化铝试验研究,烧结样品中氧化铝的溶出率高达91%。杨再明等^[17]提出了低钙石灰烧结法从脱硅粉煤灰中提取氧化铝的新工艺,并进行了研究,在1 350 ℃烧结1 h的条件下,当钙铝比为1.4、碱铝比为0.10时,氧化铝的浸出率达到93.29%。碱石灰烧结法较石灰石烧结法产生渣量少,除杂容易,煅烧温度也低很多,但多添加一道破碎工艺,且精料碳化需加入大量的CO₂,工艺较复杂节能效果不明显。

大唐国际从2004年开始研发粉煤灰提取氧化铝工艺,研发的预脱硅-碱石灰烧结法,可以联产活性硅酸钙和水泥熟料,并在2008年完成3 000 t/a氧化铝中试,于2010年末完成20万t/a氧化铝项目全流程示范。

2.1.1.3 纯碱烧结法

纯碱烧结法是将碳酸钠作为添加剂,在低于 900 ℃ 的温度下对粉煤灰进行烧结。烧结熟料自粉化后冷却,再加入适量的盐酸形成硅胶,产生的硅胶可用来生产白炭黑等耐火材料。滤液经沉淀过滤后再添加一定量的盐酸得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,最后煅烧 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀可得纳米级 Al_2O_3 。烧结过程涉及反应见式(8)~(11)。



季惠明等^[18]采用纯碱烧结法,在 900 ℃ 下进行煅烧, Al_2O_3 的浸出率超过 98%,得到纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,其纯度可达 99.6%。徐子芳等^[19]在粉煤灰与碳酸钠配比为 1:1、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 煅烧温度为 1 100 ℃ 的工艺条件下,制得的纳米级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纯度非常高,达到 99.9%。纯碱烧结法虽然可制得纳米级 Al_2O_3 产品,但烧结过程会产生大量硅胶,过滤难度大且消耗酸量大,铁、铝、硅分离难度系数大,此法至今仍无实现工业化。

2.1.1.4 其他烧结法

其他烧结法,如盐-碱烧结法、硫酸铵烧结法和氟化物烧结法,也可以用来提取氧化铝。Mcdowell 等^[20]将粉煤灰与氯化钠和碳酸钠的混合物在 700 ~ 900 ℃ 下进行高温烧结,然后用 HNO_3 或 H_2SO_4 浸出,氧化铝的回收率可达到 90% ~ 99%。Park 等^[21]利用硫酸铵与粉煤灰发生烧结反应,提取得到高纯度氧化铝产品,且氧化铝比表面积更大,粒度更小。佟志芳等^[22]用氟化钾与粉煤灰烧结,用盐酸浸出烧结产物,氧化铝的浸出率可达到 96.92%。

2.1.2 碱溶法

常见的碱溶法有水热法、两步碱溶法和亚熔盐法。

2.1.2.1 水热法

水热法是在高温高压条件下,粉煤灰与高浓度 NaOH 溶液直接反应,反应中加入 CaO 破坏粉

煤灰矿物相,抑制硅的溶出,使铝溶出,对溶出液进行处理后得到氧化铝产品。YANG 等^[23]采用温和水热法以循环流化床高铝粉煤灰为原料,在最佳工艺条件下,氧化铝的提取率可达到 92.31%。水热法工艺较为简单,脱铝渣易分解,但是因溶液碱浓度高,生成的硅酸盐化合物中夹杂一定量的铝或钠。

2.1.2.2 两步碱溶法

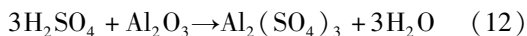
两步碱溶法通过两次碱溶,降低了溶出液的苛性比,提高了氧化铝的溶出率。苏双青等^[24]将粉煤灰在一定条件下先利用 NaOH 溶液进行预脱硅,然后用 NaOH 和 CaO 进行溶出,得到高苛性比的氯酸钠溶液,再经过处理得到氢氧化铝。两步碱溶法没有高温烧结的工序,大幅减少了能耗。但是耗碱量大,对设备要求较高,此法还处在实验室阶段,较难实现工业化。

2.1.2.3 亚熔盐法

在亚熔盐非常规介质(45% NaOH 溶液)中,粉煤灰中稳定存在的含铝物相结构被破坏,铝元素以 NaAlO_2 形式进入介质,而 Ca 、 Si 等元素进入固相,实现铝、硅等组分的分离,此方法铝的浸出率可达 90% 以上^[25]。丁健等^[26]研究了亚熔盐法提铝过程的反应机理,并进行了中间产物在介质中的分解动力学分析。亚熔盐法没有高温烧结环节,降低了碱耗,该法对粉煤灰中的铝硅比要求不高,可以实现硅组分的高效利用,但对设备要求较高,限制了工业化的实现,工艺过程还需不断完善。

2.2 酸法工艺

酸法工艺,即湿法酸浸工艺,通常是用于高铝粉煤灰提铝的工序中,粉煤灰经盐酸、硫酸或硝酸等无机酸酸浸后,再经过蒸馏结晶析出多相铝盐,最后煅烧获得氧化铝产物^[27]。酸法提取氧化铝在 20 世纪早期就在非铝土矿提取氧化铝产品中得到了应用,且提取效果显著^[28]。粉煤灰酸浸法提取氧化铝基本反应见式(12)~(13)。



对于一些铝土矿储量较小的国家,如美国、德国、意大利、法国、日本、中国等,酸法工艺是从非铝土矿中提取氧化铝最主要的工艺方法。目前,从粉煤灰中提取氧化铝的酸法工艺主要有硫酸浸出法、盐酸浸出法和硫酸氢铵浸出法。

2.2.1 硫酸浸出法

常温下,硫酸浸出法提取氧化铝的效率明显比碱烧结法要低^[29]。硫酸法按照工艺流程可以分为酸溶法和焙烧法。酸溶法是将粉煤灰与硫酸按一定比例混合后,在一定的条件下反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 而含硅矿物不与硫酸反应,以此可以实现铝硅分离,固液分离后的硫酸铝溶液经除杂、结晶、煅烧后可得氧化铝产品。焙烧法是将粉煤灰与浓硫酸按一定比例混合后制成矿浆进行焙烧生成硫酸铝,焙烧活化后的熟料再用水或稀酸浸出,后续工艺与酸溶法一致。

国内外很多研究者均对硫酸浸出法提取粉煤灰中的氧化铝进行了相关研究。孙秀君等^[30]在低温常压下用 12 mol/L 硫酸直接酸浸提取氧化铝,氧化铝的溶出率只有 80.19%。Nayak 等^[31]也采用直接酸浸法提取氧化铝,试验结果表明氧化铝的溶出率只有 41.3%。直接酸浸法对于氧化铝活性较低的粉煤灰提取率很低,此法只适用于活性较高的粉煤灰。

采用加压酸浸工艺可提高粉煤灰的浸出率。加压酸浸在提高氧化铝浸出效率的基础上降低了反应温度与硫酸浓度,达到了节能减排的效果。Wu 等^[32]在浸出条件最优的条件下利用加压酸浸法在 180 °C 下反应 4 h,制得的氧化铝产品浸出率达到 82.4%。相比于碱烧结法,加压酸浸工艺产渣量少,有利于从粉煤灰中大规模提取氧化铝。

在酸浸时,加入氟化物可使氧化铝的溶出量有所增加^[33]。赵剑宇等^[34]在从粉煤灰中获得氧化铝的酸浸试验中,通过添加氟化铵助溶剂,氧化铝的总溶出量增加明显,达到 97% 以上。此法与烧结法相比,减少了高温烧结环节,能耗降低,但对反应容器的要求也相对提高,增加了成本。

硫酸提取氧化铝回收率高,过程中可以实现酸的循环利用,国内外对此法的研究也较多,但大多数局限于实验室研究,到目前为止尚未实现工业化。该方法在酸溶过程中会溶解其他可溶性杂质,造成除杂困难,同时该过程使用的酸为强酸,对设备腐蚀性强,对设备与材料的耐腐蚀性有较高要求,成为酸法工艺实现工业化路上的一大阻碍。

2.2.2 盐酸浸出法

盐酸浸出法主要针对的是氧化铝活性比较高的粉煤灰^[35]。此方法是将粉煤灰与盐酸配合好的料浆

置于反应釜中进行反应,温度控制在 150 ~ 160 °C。利用盐酸浸出法制得的氧化铝产品浸出率可达到 85% 以上。此法的优点是能耗比较少,工艺流程相比于烧结法也大大缩短。

杨慧芬等^[36]对内蒙古格尔矿区的粉煤灰进行了浸出试验。试验结果表明,在 HCl 浓度 4.95 mol/L、HF 浓度 4.93 mol/L、液固比 5:1、温度 95 °C、时间 3 h 的最优环境下,氧化铝浸出率达到 88.14%。Valeev 等^[37]采用磁选、浮选分离铁和加压酸浸联合工艺处理粉煤灰,在最优工艺条件液固比 5:1、温度 200 °C、HCl 浓度 345 g/L、反应时间 3 h 的条件下,氧化铝溶出率为 95%。

神华集团与吉林大学共同研发的一步酸溶法,首先用磁选法去除粉煤灰中的部分铁,再用盐酸低温溶出粉煤灰,粗液经过滤除杂后得到精液,精液经浓缩、结晶、煅烧制得氧化铝产品。一步酸溶法不仅可以提取氧化铝,还可以联合生产硅、镓和铁等副产品,实现了粉煤灰中有价元素的综合回收。此方法与硫酸法相比具有工艺流程短,耗能少,成本低且无二次污染的优势,目前已经进行连续性工业化试验。

2.2.3 硫酸氢铵浸出法

硫酸氢铵浸出法是将粉煤灰与硫酸氢铵按一定的比例混合后焙烧,再将熟料用硫酸或水浸出得到硫酸铝溶液,然后用氨水调节 pH 值,得到硫酸铝铵,经结晶、煅烧后可制得氧化铝产品。

吴玉胜等^[38]将硫酸氢铵与粉煤灰按液固比 8:1 混合,温度达到 160 °C 后在反应釜中进行浸出,获得的含铝浸出液经 3 次重结晶后调配成浓度为 0.2 mol/L 的硫酸铝铵溶液,再与 2 mol/L 的硫酸氢铵溶液反应,氨水调节 pH 值为 9 ~ 10,反应结束后固液分离制得氧化铝前驱体产物,再经高温煅烧后可制得高纯度氧化铝产品。

2.3 酸碱联合法

酸碱联合法是将粉煤灰和碳酸钠以一定的比例混合焙烧,用稀酸浸出熟料,生成硅胶和氯化铝(或硫酸铝)溶液,除杂后加入氢氧化钠进行中和,生成氢氧化铝沉淀,最后煅烧得到氧化铝^[39]。

ZONG 等^[40]以内蒙古某热电厂粉煤灰为原料,经碱浸制得羟基方钠石,再用盐酸溶液进行溶解,氧化铝的浸出率可达到 90% 以上。黄前等^[41]采用碳酸钠与粉煤灰焙烧活化技术,再经酸解、中和、过滤、碱沉淀、干燥、煅烧后合成氧化铝,氧化铝的提取率

可达到 95%。

此方法消耗强酸,纯碱量大,且不能重复回收使用,成本比较高,滤液除杂较为复杂。截至目前,只停留在实验室研究阶段,还没有相关的工业化试验。

2.4 其他方法

2.4.1 碳热还原法

Xue 等^[42]提出利用碳热还原法和磁分离方法从粉煤灰中提取氧化铝来制备 Fe-Si 合金。热力学和试验结果表明,Fe₂O₃ 的加入能够降低还原温度,促进粉煤灰中莫来石相的分解,在碳热还原过程中,莫来石分解获得的氧化铝附近形成了球形 Fe-Si 合金,通过后续磁选可有效分离还原样品中的氧化铝和 Fe-Si 合金。非磁选部分氧化铝质量分数达到了 91.33%。与传统的烧结法和酸浸法相比,碳热还原法添加 Fe₂O₃ 可使提取铝的残渣更少。

2.4.2 微波助溶法

微波助溶法可在短时间内使反应体系的温度迅速升高,发生晶型转变,降低反应活化能,加快粉煤灰中铝、硅的浸出率。

ZHANG 等^[43]将粉煤灰与碳酸钙按一定的比例混合后在 800 ℃ 下微波加热 60 s,释放出 95% 的铝。与传统的热活化相比,微波加热使烧结温度降低了近 400 ℃,反应时间从 1 200 s 缩短至 60 s。赵剑宇等^[44]采用高温烧结-微波辐射的联合操作工艺,从粉煤灰中提取氧化铝,研究表明,微波助溶法不仅加快了氧化铝的溶出速率,缩短了反应历程,使得氧化铝产品溶出率提高到 95%,纯度也提高到 96% 以上。

微波助溶法升温快,可以深度加热,高效无污染,但此法过程较为复杂,综合成本比较高。

2.4.3 生物浸出法

生物浸出法是较化学浸出法更环保的一种方法,生物浸出机理包括利用微生物如黑曲霉、灰曲霉、碳酸曲霉等衍生的有机酸将粉煤灰中的含铝固体化合物转化为可溶性铝元素,然后回收这些可溶性元素并重复使用。

SEN 等^[45]利用从温泉分离的硅酸盐细菌,通过生物浸出溶出粉煤灰中的氧化铝,先用水洗涤,然后在 37 ℃、pH 值为 6 的矿物盐培养基中用生物浸出法浸出。60 d 后浸出液氧化铝的含量从 25.45% 增加到 34.72%。该方法工艺简单、成本低,但浸出效率低。

3 粉煤灰提取工艺的产业化进展

我国粉煤灰提取氧化铝项目主要集中在内蒙古和山西地区,大唐国际、蒙西集团、神华集团、华电集团等企业已经或正在建设电厂粉煤灰提取氧化铝项目。大唐国际采用的是预脱硅-碱石灰烧结法,针对的是由内蒙古呼和浩特电力公司产生的煤粉炉高铝粉煤灰(PCFA),经过多年技术攻关,建立了我国自主知识产权的高铝粉煤灰提取氧化铝联产活性硅酸钙工艺技术路线。神华集团经过 7 年多技术研发,形成了酸法提取氧化铝联产镓、氧化硅的工艺技术路线,针对的是内蒙古准格尔矸石电厂产生的 CFB 粉煤灰。鄂尔多斯蒙西集团开展了石灰石烧结法粉煤灰提取氧化铝的技术开发,已于 2014 年成功打通全流程。中煤集团针对山西平朔电厂产生的 CFB 粉煤灰与朔州政府合作,成立了“平朔高新技术研发中心”,采用的是预脱硅-碱石灰烧结法。华电集团开展硫酸氢铵烧结法提取粉煤灰研究,2012 年在内蒙古准格尔开工建设年产 5 000 t 氧化铝中式项目,目前正在推进中。

在碱法工艺方面,由于碱法提取氧化铝工艺相对成熟,大唐集团和蒙西集团已经相继采用碱法工艺建成高铝粉煤灰生产氧化铝工业化生产线,但碱法工艺存在硅钙渣产量大、能耗高、成本大等问题,严重制约其工业化发展。因此,降低成本、优化工艺、开辟硅钙渣的综合利用途径是今后碱法工艺需要考虑和解决的问题。在酸法工艺方面,神华集团的“一步酸溶法”提取氧化铝工业化中试装置已成功完成第 7 次运行试验,酸法提铝工艺虽然流程简单、能耗低、成本相对较低,但对设备要求较高,严重制约其工业化发展。因此,解决酸法工艺中“设备耐腐蚀”问题,开发满足酸法工艺条件且性价比高的设备是酸法工艺今后研究需解决的问题。

4 结论与展望

总的来说,从粉煤灰中提取氧化铝,实现可持续发展,既能拓宽氧化铝来源渠道,从一定程度上缓解我国氧化铝资源短缺的问题,又能减轻环境污染,实现粉煤灰高值化利用,推进我国经济可持续发展,最终达到循环经济的目的,新工艺、新技术、新设备是其未来发展必不可少的部分,建议未来重点在以下

几个方面开展。

1) 无论是酸法工艺还是碱法工艺均存在一定的成本问题, 所以要不断完善对不同地区粉煤灰物相组成、化学性质的分析研究, 深入有关粉煤灰提取氧化铝的研究, 开发更加经济高效的工艺以实现资源的高效利用。

2) 在现有国家环保政策大力管控下, 从粉煤灰提取氧化铝的工艺过程中产生的铝尾渣的进一步资源化利用也应该被考虑, 如碱石灰烧结法产生的原硅酸钙、一步酸溶法产生的白泥等。

3) 深入粉煤灰高值化利用的研究, 综合考虑粉煤灰中其他有价金属的提取, 如镓、锂等, 以提高粉煤灰的利用价值。

[参考文献]

[1] 再协. 2020 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(1): 4.

ZAI Xie. 2020 annual report on prevention and control of environmental pollution by solid waste in large and medium-sized cities in China [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021 (1): 4.

[2] 张祥成, 孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 1-5.

ZHANG Xiangcheng, MENG Yongbiao. Brief analysis on present situation of comprehensive utilization of fly ash in China [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(2): 1-5.

[3] 戴枫, 樊娇, 牛东晓. 我国粉煤灰综合利用问题分析及发展对策研究[J]. 华东电力, 2014, 42(10): 2205-2208.

DAI Feng, FAN Jiao, NIU Dongxiao. Comprehensive utilization of fly ash in China and its development countermeasures [J]. East China Electric Power, 2014, 42(10): 2205-2208.

[4] 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. Progress and prospect of research on comprehensive utilization of fly ash [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 153-160.

[5] 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.

[6] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash [J]. Earth-Science Reviews, 2015, 141: 105-121.

[7] LUO Y, WU Y H, MA S H, et al. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions[J]. En-

vironmental Science and Pollution Research International, 2021, 28: 18727-18740.

[8] 陈珏. 粉煤灰陶粒的制备及处理含油废水的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.

CHEN Jue. The study of manufacture of fly ash haydite and treating oily waste water with fly ash haydite [D]. Beijing: Beijing Chemical Industry University, 2004.

[9] 李阳, 郭盼, 刘正宁. 高铝粉煤灰提取氧化铝技术方法及工业化研究进展[J]. 东方电气评论, 2019, 33(4): 11-15.

LI Yang, GUO Pan, LIU Zhengning. Research progress on technology and industrialization of extracting alumina from high-aluminum fly ash [J]. Dongfang Electric Review, 2019, 33(4): 11-15.

[10] HOSTERMAN J W, PATTERSON S H, GOOD E E. World non-bauxite aluminum resources excluding alunite [R]. Washington: US Government Printing Office, 1990: 51.

[11] HIGNETT T P. Pilot plants: production of alumina from clay by a modified pedersen process [J]. Ind. Eng. Chem. 2002(8): 1052-1060.

[12] 孙培梅, 李广民, 童军武, 等. 从电厂粉煤灰中提取氧化铝物料烧结过程工艺研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(7): 744-747.

SUN Piemei, LI Guangmin, TONG Junwu, et al. Study on sintering process of raw materials in extracting alumina from fly ash of coal industry power plate [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(7): 744-747.

[13] 赵喆, 孙培梅, 薛冰, 等. 石灰石烧结法从粉煤灰提取氧化铝的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(2): 16-18.

ZHAO Zhe, SUN Peimei, XUE Bing, et al. Study on the influence of sintering condition in alumina leaching process in extracting alumina from fly ash by the way of limestone sinter [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2008, 36(2): 16-18.

[14] KAYSER A. Process of separating alumina from silica: US708, 561 [P]. 1902-09-09.

[15] PADILLA R, SOHN H Y. Sintering kinetics and alumina yield in lime-soda sinter process for alumina from coal wastes [J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16(2): 385-395.

[16] 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, 2011(396-398): 706-710.

[17] 杨再明, 吕中阳, 潘晓林, 等. 低钙石灰烧结法处理粉煤灰高效提取氧化铝研究[J]. 有色金属(冶炼部分) 2020(9): 64-68.

YANG Z M, LV Z Y, PAN X L, et al. Extraction of alumina from desiliconized fly ash by low-calcium lime sinter process [J].

- Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9):64-68.
- [18] 季惠明,卢会湘,郝晓光,等. 用煅烧-沥滤工艺从粉煤灰中提取高纯超细氧化铝(英文)[J]. 硅酸盐学报,2007(12):1657-1660.
- Ji H M, LU H X, HAO X G, et al. High purity alumina powders extracted from fly ash by the calcining-leaching process [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007(12):1657-1660.
- [19] 徐子芳,张明旭,李新运. 用低温煅烧法从粉煤灰中提取纳米 Al_2O_3 和 SiO_2 [J]. 非金属矿,2009, 32(1):27-30.
- XU Zifang, ZHANG Mingxu, LI Xinyun. Extraction of nano- α - Al_2O_3 and SiO_2 from fly ash by low temperature calcination[J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(1):27-30.
- [20] MCDOWELL W J, SEELEY F G. Salt-soda sinter process for recovering aluminum from fly ash; US4254088 [P]. 1981-03-03.
- [21] PARK H C, PARK Y J, STEVENS R. Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash[J]. Materials Science and Engineering, 2004 367(1/2):166-170.
- [22] 佟志芳,邹燕飞,李英杰. 以 KF 为助剂焙烧粉煤灰活化机理 [C]//2008 年全国湿法冶金学术会议论文集. 北京:中国有色金属学会,2008.
- TONG Z F, ZOU Y F, LI Y J. Roasting activation mechanism of coal fly ash with KF assistant[C]//Proceedings of the 2008 National Hydrometallurgy Academic Conference. Beijing: The Nonferrous Metals Society of China, 2008.
- [23] YANG Q C, M S H, ZHENG S L, et al. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al-rich fly ash using mild hydrochemical process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014.
- [24] 苏双青,马鸿文,邹丹. 高铝粉煤灰两步碱溶法提取氢氧化铝的试验研究[J]. 矿物学报,2010(21):176.
- SU Shuangqing, MA Hongwen, ZOU Dan. Experimental study on the extraction of aluminum hydroxide from high alumina fly ash by two-step alkaline dissolution method[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010(21):176.
- [25] 刘中凯,马淑花,郑诗礼,等. 亚熔盐法粉煤灰脱铝渣水热处理后碱含量的影响因素[J]. 过程工程学报,2014(6):947-954.
- LIU Zhongkai, MA Shuhua, ZHENG Shili, et al. Influential factors of alkaline content in alumina-removed residue by hydrothermal treatment from extraction process of alumina from fly ash with sub-molten salt method[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014(6):947-954.
- [26] 丁健. 高铝粉煤灰亚熔盐法提铝工艺应用基础研究[D]. 沈阳:东北大学,2016.
- DING Jian. Fundamental applied research on process of alumina recovery from high-alumina fly ash by sub-molten salt method [D]. Shenyang: Northeast University, 2016.
- [27] MERYEM S, MEHTAP P, SELAMI T, et al. Acid leaching of coal and coal-ashes[J]. Fuel, 2003, 82(14):1721-1734.
- [28] EDWARDS J D, FRARY F C, JEFFRIES Z. The aluminum industry(volume one): aluminum and its production [M]. New York: The McGraw-Hill Book Company, 1930.
- [29] SHEMI A, MPANA R N, NDLOVU S, et al. Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash[J]. Minerals Engineering, 2012,
- [30] 孙秀君,舒新前. 酸浸法提取粉煤灰中氧化铝溶出规律的研究[J]. 无机盐工业,2013,45(11):44-46.
- SUN Xiujun, SHU Xinqian. Study on alumina leaching rule from fly ash with acid dissolution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013,45(11):44-46.
- [31] NAYAK N, PANDA C R. Aluminium extraction and leaching characteristics of talcher thermal power station fly ash with sulphuric acid[J]. Fuel, 2010,89(1):53-58.
- [32] WU C Y, YU H F, ZHANG H F. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9):2282-2288.
- [33] 王若超. 粉煤灰高附加值绿色化综合利用的研究[D]. 沈阳:东北大学,2013.
- WANG Ruochao. Study on high value-added and green utilization of fly ash[D]. Shenyang: Northeast University, 2013.
- [34] 赵剑宇,田凯. 氟铵助溶法从粉煤灰提取氧化铝新工艺的研究[J]. 无机盐工业,2003(4):40-41.
- ZHAO Jianyu, TIAN Kai. Study on extraction of aluminium oxide from fine coal ash by solubilization of ammonium fluoride[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003(4):40-41.
- [35] 雷泽明. 粉煤灰提取 Al_2O_3 及其塑料填充导热性研究[D]. 贵阳:贵州大学,2016.
- LEI Zeming. Study on synthesis of alumina from coal fly ash and the thermal conductive property of its filled polymeric composites [D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [36] 杨慧芬,孟家乐,张伟豪,等. 盐酸-氢氟酸对高铝粉煤灰中铝的浸出作用[J]. 无机盐工业, 2017, 49(3):43-46.
- YANG Huifang, MENG Jiale, ZHANG Weihao, et al. Extracting alumina from high-alumina coal fly ash in HCl-HF mixed solution [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017,49(3):43-46.
- [37] VALEEV D, KUNILOVA I, ALPATOV A, et al. Complex utilisation of ekibastuz brown coal fly ash: iron & carbon separation and aluminum extraction[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 218:192-201.
- [38] 吴玉胜,张丽丽,王宏涛,等. 利用粉煤灰制备高纯氧化铝新

- 技术[J]. 中国材料进展, 2017, 36(3): 195 – 199, 210.
- WU Yusheng, ZHANG Lili, WANG Hongtao, et al. New technology of preparing high purity alumina with coal fly as raw material[J]. Materials China, 2017, 36(3): 195 – 199, 210.
- [39] 李世春, 王永旺, 陈东, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝技术及其工业化进展[J]. 化工管理, 2017(16): 18 – 20.
- LI Shichun, WANG Yongwang, CHEN Dong, et al. Alumina extraction technology from high alumina fly ash and its industrialization progress[J]. Chemical Enterprise Management, 2017(16): 18 – 20.
- [40] ZONG Y, LI F, CHEN W, et al. Extraction of alumina from high-alumina coal ash using an alkaline hydrothermal method[J]. SN Applied Sciences, 2019, 1(7): 1 – 9.
- [41] 黄前, 邹丽霞, 兰鹏, 等. 碳酸钠焙烧粉煤灰提铝研究[J]. 中国煤炭, 2019(10): 70 – 74.
- HUANG Qian, ZOU Lixia, LAN Peng, et al. Research on alumina extracting by roasting coal ash with sodium carbonate[J]. China Coal, 2019(10): 70 – 74.
- [42] XUE Y, YU W Z, JIANG W Y, et al. A novel process to extract alumina and prepare Fe – Si alloys from coal fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 185.
- [43] ZHANG Z Y, QIAO X C, YU J G. Aluminum release from microwave-assisted reaction of coal fly ash with calcium carbonate[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 134: 303 – 309.
- [44] 赵剑宇, 田凯. 微波助溶从粉煤灰提取氧化铝新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2005(2): 47 – 49.
- ZHAO Jianyu, TIAN Kai. Study on extraction of aluminium oxide from fly ash by solubilization of microwave[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005(2): 47 – 49.
- [45] SEN S K, DAS M M, BANDYOPADHYAY P, et al. Green process using hot spring bacterium to concentrate alumina in coal fly ash[J]. Ecological Engineering, 2016, 88.

Research development on extracting alumina from fly ash

LIU Chenjia¹, ZHAO Aichun¹, LI Xu¹, ZHAO Zi¹, KANG Li¹, ZENG Miao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Symbiosis Mine of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: China's bauxite is highly dependent on foreign countries. Due to fly ash as an aluminum-rich product, how to recycle aluminum from fly ash is one of the hotspots in the aluminum and coal chemical industry. The development of aluminum extraction technology from fly ash is of great significance for improving the environment and realizing the optimal allocation of resources. The physical and chemical properties of fly ash from different places (Inner Mongolia, Shanxi, Anhui and Beijing) were analyzed, the technical progress of extracting alumina from fly ash was introduced, and the technological processes, principles and shortcomings of alkali method (alkali sintering method and alkali dissolution method), acid method (sulfuric acid leaching method, hydrochloric acid leaching method and ammonium bisulfate method), acid-alkali combination method and other methods (carbothermal reduction method, microwave assisted dissolution method and biological leaching method) were systematically summarized. The industrial production progress of aluminum oxide extraction from fly ash by some enterprises in China was investigated, and suggestions were put forward to develop more economical and efficient processes and further realize resource utilization of aluminum tailings and extraction of other valuable metals.

Key words: fly ash; alumina; alkali process; acid leaching; alkali-acid combination; bauxite; extraction