

# 从粉煤灰中提取氧化铝技术进展

朱辉, 谢贤, 李博琦, 黎洁

昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD926.4+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)06-0155-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.06.022

**摘要** 粉煤灰是煤燃烧后产生的主要固体废弃物,大量堆积危害严重。从粉煤灰中提取氧化铝能同时解决我国面临的铝资源短缺以及粉煤灰堆积问题。从酸法、碱法、酸碱联合法三个方向综述了当前提取氧化铝的工艺,分析了各种方法的长处与不足,并展望了从粉煤灰中提取氧化铝的前景。

**关键词** 粉煤灰;氧化铝;酸法;碱法;酸碱联合法

粉煤灰是煤燃烧后产生的主要固体废弃物,其主要成分为铝、硅和铁等氧化物。我国仅在2018年就消耗了高达18亿t的煤炭用于火力发电,过程中约有4.5亿t的粉煤灰产出<sup>[1]</sup>。有研究<sup>[2-4]</sup>表明,到2020年我国粉煤灰的堆积量将会超过30亿t。大量的粉煤灰堆积带来的危害是多方面的,首先会占用大量的土地,而且在雨水的作用下露天堆放的粉煤灰中的有害物质会渗透进土壤及周边水域中,造成土壤及水污染;其次4级以上风力可剥离粉煤灰<sup>[5]</sup>,刮风天气时粉煤灰贮灰场将对周边较大范围的场地和空气造成污染;强降雨和洪涝等自然灾害发生时,堆存的粉煤灰有引起山体崩塌、滑坡和泥石流等次生灾害的隐患,对生态环境造成破坏,甚至危及人身安全<sup>[6,7]</sup>。对粉煤灰的减量化、无害化和资源化利用迫在眉睫。

当前,粉煤灰主要的利用途径有建材建工(如生产水泥、砌砖和制作微晶玻璃)、道路工程、农业(改良土壤、生产肥料)和环保(废水处理、烟气脱硫)等领域<sup>[8]</sup>。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下游产品的开发利用进展较慢<sup>[9]</sup>。

我国是铝消费大国,但是铝土矿却相对短缺,因此每年都需要从国外进口大量的铝土矿。而粉煤灰中含有大量的氧化铝,并且尚未得到有效的利用,因此开发

利用粉煤灰生产氧化铝,具有重大的现实意义和长远的战略意义<sup>[10]</sup>。当前,所有商业化生产的氧化铝均由拜耳法生产<sup>[11]</sup>,但该方法只适用于氧化铝含量高、杂质含量低的铝土矿,并不适用于氧化铝含量相对较低、硅含量高的粉煤灰。因此,需要研发从粉煤灰中提取氧化铝的新技术。目前,从粉煤灰中回收提取氧化铝的方法主要有三种,分别是酸法、碱法以及酸碱联合法。文章着重介绍了这三种方法的发展现状,通过对其优缺点的分析,对从粉煤灰中提取氧化铝工艺的前景进行展望。

## 1 粉煤灰的基本特征

我国国土面积大,地质条件千差万别,因此分布在不同地区的煤炭性质差异极大,使得我国各地产生的粉煤灰成分也相差极大,表1为我国粉煤灰主要化学成分平均值<sup>[12]</sup>。

粉煤灰一般为灰黑色,其颜色深浅代表未燃烧炭的含量,含量越高颜色越深,颜色越深的粉煤灰粒度一般较小,反之较大。粉煤灰活性较高,颗粒呈现为多孔的蜂窝状,因此经常被用作水处理的吸附剂。粉煤灰的物相由其生产工艺条件所决定,当煤的燃烧温度较高时,粉煤灰中晶体矿物如石英、莫来石和石膏等含量

收稿日期:2020-10-29

基金项目:云南省应用基础研究计划面上项目(2018FB086);广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室开放基金项目(SK-201903)

作者简介:朱辉(1996-),男,硕士研究生,研究方向为浮选理论与工艺,尾矿资源二次利用,E-mail:1139912331@qq.com。

通信作者:谢贤(1981-),男,博士,副教授,研究方向为浮选理论与工艺,尾矿资源二次利用,矿产资源综合利用,E-mail:kgxianxie@126.com。

表1 我国粉煤灰主要成分平均值

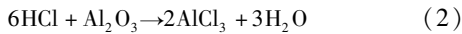
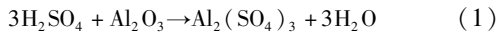
Table 1 Average of main components of fly ash in China

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	TFeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI	/%
49.22	27.80	1.29	6.63	3.22	0.84	1.21	0.45	0.06	0.28	0.71	7.99	

较大,煤燃烧温度较低时粉煤灰以非晶质矿物玻璃体为主,含少量晶体矿物<sup>[13]</sup>。

## 2 酸法提取氧化铝工艺

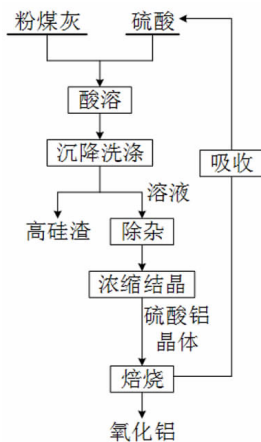
酸法是以硫酸和盐酸等无机酸为浸取剂从粉煤灰中提取氧化铝的方法。首先,用酸处理含铝原料得到铝盐的水溶液,然后使这些铝盐从溶液中析出,也可以用碱中和铝盐的水溶液,使铝转化为氢氧化铝析出,从而得到无水氧化铝。粉煤灰酸浸法提取氧化铝有如下基本反应:



在一些铝土矿储量少的国家,酸法被作为主要的从非铝土矿原料中提取生产氧化铝的方法加以研究<sup>[14-18]</sup>。目前,酸法从粉煤灰中提取氧化铝的方法主要有硫酸法、盐酸法和硫酸氢铵法。

### 2.1 硫酸法

硫酸作为工业副产品,价格便宜,并且作为一种最为活泼的二元无机强酸,能和绝大多数的金属反应,其对粉煤灰中的含铝矿物也具有良好的溶出性能,因此

图1 硫酸酸溶法流程<sup>[19]</sup>Fig. 1 Flow chart of sulfuric acid dissolution method<sup>[19]</sup>

受到广泛的关注。而且硫酸作为溶出剂具有很好的稳定性以及极强的反应活性,应用于酸法提取粉煤灰中的氧化铝,还能够一定程度上起到活化粉煤灰的作用。硫酸法按照工艺流程可以细分为酸溶法和焙烧法<sup>[19]</sup>。酸溶法是将粉煤灰与硫酸按一定比例混合,在

一定条件下反应,灰中的含铝物质与硫酸反应生成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,而含硅矿物不与硫酸发生反应,以此实现铝与硅分离。固液分离后得到的硫酸铝溶液再去硫酸铁和硫酸钙等杂质后,经浓缩结晶及晶体煅烧获得氧化铝,煅烧过程中产生的烟气用于酸吸收制备硫酸循环使用,工艺流程见图1。

焙烧法是将粉煤灰与浓硫酸按一定比例混合制成矿浆后进行焙烧,粉煤灰中的含铝矿物会与硫酸反应生成硫酸铝。经过焙烧活化后的熟料用水或者稀酸浸出,其后续工艺与酸溶法一致。

国内外普遍看好硫酸法的工业化前景,且一些研究者也对此方法进行了相关研究。范艳青等<sup>[16]</sup>对粉煤灰硫酸化焙烧提取氧化铝工艺的焙烧温度、时间和酸矿比等影响因素进行了研究,研究表明,酸矿比为1.6时,在温度320℃条件下焙烧2h,粉煤灰中氧化铝的浸出率可以达到87%。

孙雅珍等<sup>[20]</sup>直接采用质量浓度60%的浓硫酸浸泡粉煤灰,得到铝的提取率为60~65%。李来时等<sup>[15]</sup>对硫酸浸取法从粉煤灰中提取氧化铝进行了研究,得出制取 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最佳的试验条件:溶出温度85~90℃,溶出时间40~90min,硫酸铝溶液在110~120℃浓缩出硫酸铝晶体,然后在810℃左右煅烧4~6h,此时铝的回收率能够达到93.2%。高桂梅<sup>[21]</sup>采用Box-Behnken试验设计对粉煤灰中氧化铝的提取过程进行了优化,试验得出粉煤灰中氧化铝的溶出率随着反应时间、反应温度和硫酸浓度的增加而增加,在温度为160℃、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HAFA}$ 质量比0.95的条件下反应4h,得到氧化铝的最大溶出率约95%。SHI Y等<sup>[22-24]</sup>对从硫酸浸出液中提取氧化铝进行了相关研究,他们对高铝粉煤灰的硫酸浸出液进行电解,电解过程中, $\text{H}_2\text{O}$ 在阴极上获得电子,生成 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}_2$ ;  $\text{OH}^-$ 与 $\text{Al}^{3+}$ 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,因此电解过程的主要产物为氢氧化铝。此外,电解出水为硫酸溶液,可作为浸出剂回用,以促进零污染排放。电解工艺为高铝粉煤灰提取氧化铝提供了一条环保、高效的途径。

硫酸法提取氧化铝回收率高,过程中能实现酸的循环利用,且国内对于该法的研究也较多,但大多数都局限于实验室中,到目前为止还没有成型的工业化试验。并且硫酸法酸溶过程会溶解其它可溶性杂质如铁、钙和镁等,除杂工序复杂;硫酸铝煅烧烟气制备硫酸过程也较复杂;同时该过程中所用酸为强酸体系,对

设备和材料的耐腐蚀性要求高,对大规模工业化生产有较大的阻力。

## 2.2 盐酸法

研究者对盐酸法处理粉煤灰提取氧化铝工艺也进行了多年的研究。魏存弟等<sup>[25]</sup>在 100 ℃ 温度下用浓度为 10% ~ 30% 的盐酸直接对循环流化床粉煤灰进行酸溶,提取制得氯化铝溶液,固液分离所得含铝溶液经浓缩结晶和干燥后制得固体结晶氯化铝产品。丁亚茹等<sup>[26]</sup>采用盐酸浸出一萃取法从粉煤灰中生产  $Al_2O_3$ , 萃取液的选取及萃取条件的设定极为重要,正在不断地进行研究。

神华集团与吉林大学联合开发的一步酸溶法提取工艺是盐酸法中比较具有代表性的工艺方法。此工艺不仅可以提取氧化铝,还可以在此过程中联合生产硅、镓和铁等副产品,并且该法已经进行了连续性工业化中试试验。

一步酸溶法首先采用湿法磁选工艺去除粉煤灰中的部分铁,除铁后的精矿与盐酸混合配料,之后低温溶出,溶出后的粗液经过一系列除杂后得到精制液,精制液经浓缩结晶和煅烧,得到最终氧化铝产品。因树脂对铁离子的高效选择性,一般采用树脂除铁、除钙。当树脂对铁的吸附能力达到饱和后,通过洗脱、再生使其恢复吸附能力并循环使用。洗脱液中含有大量的铁离子,经过进一步分离、提纯后,可以实现对粉煤灰中部分铁的综合利用,工艺流程见图 2。

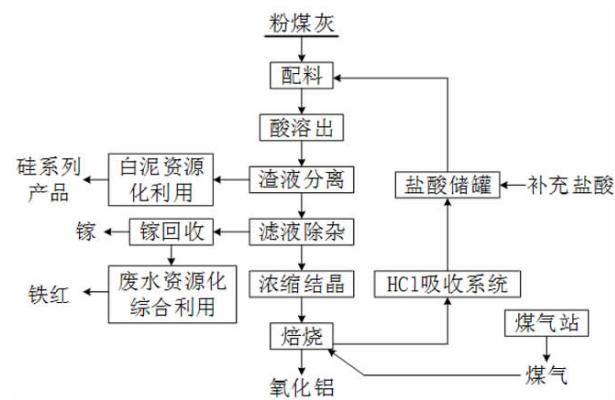


图2 一步酸溶法<sup>[27]</sup>

Fig. 2 One-step acid dissolution<sup>[27]</sup>

一步酸溶法工艺除了可以生产冶金级别的氧化铝外,还可联合生产出多种产品如:碳酸锂、金属镓和铁红等,实现了对粉煤灰中有价元素的综合回收<sup>[27]</sup>。该法与硫酸法相比工艺流程短,能耗低,生产成本低,无二次污染物产生。但是,同样对设备和管道耐腐蚀性有一定要求。

## 2.3 硫酸氢铵法

硫酸氢铵是一种酸式盐,有一定的酸性,可以作为烧结介质与粉煤灰混合焙烧提取氧化铝<sup>[28,29]</sup>。同时,硫酸氢铵水溶液中因  $HSO_4^-$  具有一定的电离度(电离常数为 0.01)而呈酸性,可作为提取剂直接浸出提取氧化铝<sup>[11]</sup>。

冯亮<sup>[30]</sup>与李来时等<sup>[31,32]</sup>对硫酸氢铵水溶液作为浸出剂直接浸出粉煤灰提取氧化铝进行了研究,他们将粉煤灰与硫酸氢铵溶液混合,之后在低温环境下进行浸出,用氨水从浸出液中沉淀得到粗氢氧化铝,进一步通过简易拜耳法工艺过程可制备冶金级氧化铝。沉淀铝后得到硫酸铵溶液,经蒸发结晶后低温分解,产生的烟用水吸收后可制得氨水,而分解得到的硫酸氢铵则循环利用。

吴玉胜等<sup>[10]</sup>将硫酸氢铵溶液和粉煤灰按液固比 8 : 1 混合,并在 160 ℃ 条件下进行浸出反应,浸出液固液分离后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,之后用浓度为 2.0 mol/L、pH 在 9 ~ 10 之间的碳酸氢铵溶液与硫酸铝铵溶液反应,经固液分离后制得氧化铝前驱体产物,前驱体经高温煅烧后可制得高纯度的氧化铝产品。

隋丽丽等<sup>[33]</sup>对粉煤灰硫酸氢铵焙烧法提取氧化铝的最佳焙烧条件以及熟料的最佳溶出条件进行了研究,试验得出最佳焙烧条件为硫酸氢铵与粉煤灰质量比为 8.5 : 1、焙烧温度 420 ℃、焙烧时间 1 h,此条件下氧化铝的提取率可达到 84.5%。焙烧熟料在温度 90 ℃、液固比 8 : 1、搅拌速率 400 r/min、溶出时间 70 min 的条件下溶出,可得到氧化铝的最佳溶出率 95.9%。

葛欣等<sup>[34]</sup>通过对硫酸氢铵焙烧粉煤灰混合焙烧反应动力学的研究得出,硫酸氢铵焙烧法从粉煤灰中提铝工艺焙烧温度低、节约热能;硫酸氢铵使用比例低,降低了原料成本;氧化铝的提取率较高。

与硫酸、盐酸和硝酸相比,硫酸氢铵的腐蚀性较弱,但其酸性也相对较弱,采用其为浸出剂,浸出效果会受到一定程度的影响。

## 3 碱法提取氧化铝工艺

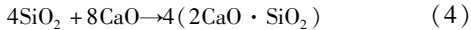
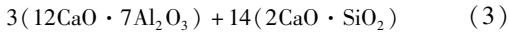
碱法提取氧化铝工艺是发展最早、同时也是目前粉煤灰提取氧化铝工艺使用最广泛的技术。碱法工艺主要有烧结法和碱溶法。

### 3.1 烧结法

#### 3.1.1 石灰石烧结法

石灰石烧结法是目前较为成熟的一种从粉煤灰中

提取氧化铝的工艺,工艺流程包含物料烧结、熟料自粉、熟料碱溶出、溶出液深度脱硅、脱硅后溶液碳分以及煅烧过程<sup>[35]</sup>。其主要原理是将石灰石或生石灰与高铝粉煤灰按一定比例混合,之后在 1 300 ~ 1 400 °C 的高温范围内进行烧结,过程中粉煤灰中稳定相(如莫来石)内的铝和硅分别转化为可溶于碳酸钠溶液的铝酸钙(12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和不溶的硅酸二钙(2CaO · SiO<sub>2</sub>)。烧结过程中的反应如下:



铝酸钙在碳酸钠溶液中可分解为可溶的铝酸钠和不溶解的碳酸钙。采用碳酸钠溶液浸出实现硅和铝的分离,脱硅后的浸出液(铝酸钠溶液)再经过碳分、高温煅烧等工序即可制得氧化铝工业产品。

石灰石烧结法在 20 世纪 50 年代由波兰学者<sup>[36]</sup>提出,并初步实现了工业化生产,且该工艺产生的硅钙残渣还可用来生产水泥。我国的蒙西集团在借鉴了波兰的经验后,在石灰石烧结法的基础上改进得到了石灰石烧结新法,并建立了全国首条应用石灰石烧结法从粉煤灰中回收 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的工业生产线<sup>[37]</sup>。

石灰石烧结法工艺技术成熟,过程较为简单,对设备耐腐蚀性要求低,应用前景较好,实现工业化生产难度低。但是其缺点同样明显,首先石灰石配入量非常大,会产生大量残渣,需要配套较高的水泥产能;其次煅烧温度高,能耗就高;再者难以控制煅烧条件,为获取高质量的熟料,煅烧过程对物料的煅烧温度要求宽泛<sup>[38]</sup>。

### 3.1.2 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法生产氧化铝的工艺过程包含备料、烧结、熟料溶出、脱硅、碳酸化分解、焙烧和分解母液蒸发。碱石灰烧结法是以粉煤灰、石灰和碳酸钠为原料,在高温下烧结形成可溶的偏铝酸钠和不溶的硅酸二钙,熟料经破碎、浸出、分离、脱硅、碳酸化分解和焙烧等工序过程制得氧化铝。季惠明等<sup>[39]</sup>研究发现,以碳酸钠作为煅烧活化剂,硫酸为溶出剂,在一定温度下溶出铝盐,可以使铝提取率高达 98%。刘能生等<sup>[40]</sup>在煅烧阶段分别以硫酸铵和碳酸钠作为活化剂,在粉煤灰与硫酸铵质量比为 1 : 1 时,铝的浸出率达到 92.23%。

碱石灰烧结法过程与石灰石烧结法基本相同,只是原料中的含钙种类不同。碱石灰烧结法相对于石灰石烧结法,烧结温度有所下降,因此降低了能耗;同时石灰石的配入量也相对降低,产渣量降低了 13% ~ 43%。但是该法制得的氧化铝产品品质有波动,且仍然会产生大量的残渣,此外该法适用性较差,该法通常

适用于 A/S 为 3 ~ 6 的矿石,而高铝粉煤灰中 A/S 一般为 1。

为了进一步优化工艺,在碱石灰烧结法的基础上提出了预脱硅—碱石灰烧结法<sup>[41]</sup>。该法相对碱石灰烧结法多出第一步用碱溶液浸泡粉煤灰的脱硅处理,减少了后续过程的石灰消耗以及残渣的排放,工艺流程见图 3。

肖永丰等<sup>[43,44]</sup>采用预脱硅—碱石灰烧结法处理高铝粉煤灰,采用 15% 的 NaOH 溶液,在 95 °C 条件下以 1 : 0.5 的灰碱质量比预脱硅 4 h,之后在 1 050 °C 条件下进行烧结,氧化铝的溶出率可达 90% 以上,目前该工艺已经完成万吨级的中试运行。

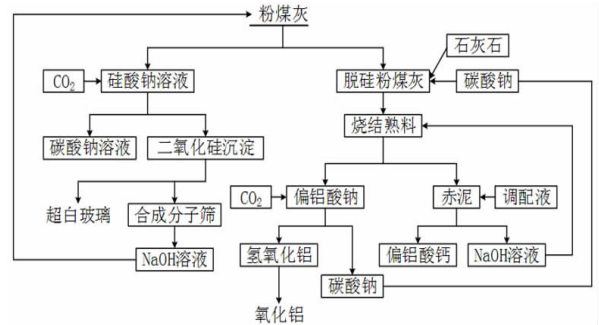


图 3 预脱硅—碱石灰烧结法工艺<sup>[42]</sup>

Fig. 3 Pre-desilication-alkali lime sintering method<sup>[42]</sup>

预脱硅—碱石灰烧结法对粉煤灰中硅的利用率;含铝残渣全部利用,不会造成二次污染;残渣产量远远低于传统碱法;整个反应体系为碱体系,其中生产氧化铝部分与现行的氧化铝工业基本相同,设备成熟可靠,易于工业化。过程中产生的残渣不能直接用于水泥的生产,需要进行脱碱处理;虽然该法能耗相对碱石灰烧结法低很多,但是采用烧结法生产氧化铝能耗依旧比较高,且工艺相对复杂<sup>[9]</sup>。

## 3.2 碱溶法

### 3.2.1 水热法

水热法是在高温高压的条件下用高浓度的 NaOH 溶液与粉煤灰直接反应,过程中加入少量的 CaO,以此使粉煤灰中的矿物相被破坏,使其中的铝溶出,再对溶出液进行相应处理即可得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[45]</sup>。

苏双青等<sup>[46]</sup>考虑到其它方法的缺点,对两步碱溶法提取 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行了研究,初步碱溶采用 6 ~ 8 mol/L 的 NaOH 溶液,在 95 °C 溶出粉煤灰中部分非晶态的二氧化硅,之后脱硅粉煤灰在 260 ~ 280 °C 的条件下,按 CaO/SiO<sub>2</sub> (摩尔比) = 1.0 ~ 1.05 配以 Ca(OH)<sub>2</sub> 用 18 ~ 20 mol/L 的 NaOH 溶液第二步碱溶,得到含硅固渣

和含铝溶液,实现了硅铝的分离。铝酸钠溶液经降低苛性比、深度脱硅和碳酸化分解,制得氢氧化铝制品。第一步碱溶反应时间为 90 min 时  $\text{SiO}_2$  的溶出率可达 38%,第二步碱溶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率为 85%,氢氧化铝制品经分析符合国家一级标准。

两步碱溶法通过两次碱溶,大大降低了溶出液的苛性比, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率得到提高,因为没有高温烧结的过程,节约了能耗,并且一次碱溶后得到的含硅滤液可以作为制备无机硅化合物的原料,提取完铝后的滤渣可以用来制备轻质墙体材料和胶凝材料等,提高了粉煤灰的综合利用效率和价值,且此工艺过程并无废弃物排出,是一条粉煤灰提取氧化铝经济有效且绿色的技术途径。但大量碱液的循环,对设备有较高要求,因此只处在实验室阶段,规模化生产较难实现。

### 3.2.2 亚熔盐法

熔盐是无机盐经加热高温熔化后形成的一种熔融体,亚熔盐作为碱金属盐的高浓度水溶液,富含活性氧组分,具有反应活性高、沸点高、蒸气压低和性能可控等优异特性,可实现高铬型钒钛磁铁矿以及铝等两性金属矿物的高效分解和转化。

粉煤灰在亚熔盐体系中,其稳定的含铝物相结构被破坏,铝元素被活化以  $\text{NaAlO}_2$  的形式进入介质,实现铝与其它组分的分离,其浸出率可达 90% 以上<sup>[47]</sup>。亚熔盐的优异特性使亚熔盐法避免了高温反应,降低了碱的消耗量,实现了硅组分的高效利用,并且该法对于粉煤灰中的铝硅比要求不高,发展前景更好,但亚熔盐法作为高浓度碱浸出方法,对设备的高要求限制了其实现工业生产,需要对工艺过程进行优化完善。

## 4 酸碱联合法

酸碱联合法主要有两种流程:(1)将无水碳酸钠与粉煤灰按一定比例混合焙烧,然后用不同浓度的稀盐酸(或稀硫酸)进行溶解,反应结束后进行过滤以实现粉煤灰中硅和铝的分离。滤渣为硅胶,可用于制备白炭黑等硅产品,滤液除杂后加入氢氧化钠进行中和、沉淀生成氢氧化铝,最后煅烧得到氧化铝。(2)先酸浸(盐酸)脱硅,后焙烧提纯得到氧化铝,该工艺流程能够实现酸的闭路循环,焙烧时产生的酸气可以制成盐酸用于酸浸过程。

黄前等<sup>[48]</sup>采用碳酸钠与粉煤灰焙烧活化技术,经酸解、中和、过滤、碱沉淀、干燥和煅烧后得到氧化铝。研究表明,当碳酸钠与粉煤灰的原料质量比为 1:1 时,在温度 700 °C 下煅烧 2 h,并采用浓度为 4 mol/L 的硫酸反应 3 h 后得到氧化铝,铝提取率达 95%。该方法具有碱灰比小、反应时间短、所用试剂温

和,对试验的设备要求较低,且铝提取率高,合成氧化铝纯度好,具有良好的工业应用前景。

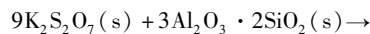
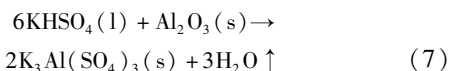
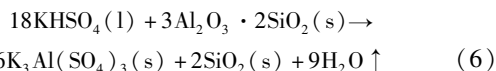
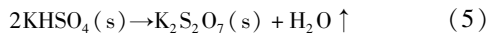
祁光霞等<sup>[49]</sup>通过“预脱硅— $\text{Na}_2\text{CO}_3$  焙烧—酸浸”工艺实现从粉煤灰中高效回收氧化铝。按照 1:2 固液质量体积比(m/V)添加 150 g/L 的 NaOH 溶液于 130 °C 预脱硅 1 h,粉煤灰脱硅效率可达 30.0%。脱硅粉煤灰按照 1:0.7 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  质量比与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合并于 900 °C 焙烧 2 h,焙烧熟料再经水洗和 4 mol/L<sup>-1</sup> 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸出 1 h,Al 的浸提效率可达 93.1%,尾渣量仅为初始粉煤灰的 20.4%。该法比工业上应用的石灰石烧结、碱石灰烧结和正在研究的加压酸浸法,焙烧温度低、尾渣量少、设备腐蚀小,因而具备实际工程化应用前景。

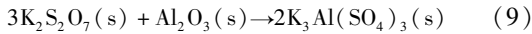
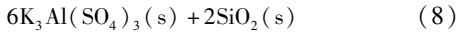
TRIPATHY AK 等<sup>[50]</sup>对粉煤灰进行水热碱浸预脱硅之后用硫酸浸出,发现碱处理的粉煤灰残渣在酸性介质中的溶解效率更高,并研究了酸浓度、温度和浸出时间对氧化铝浸出的影响。研究表明,在酸性浸出介质中加入 NaF 可显著提高氧化铝的浸出回收率,用 15% 硫酸和 3 g NaF 可获得 91% 的最大氧化铝浸出率。浸出渣的 XRD 图谱表明,在氟离子的作用下,含氧化铝相莫来石解离,将氧化铝释放到浸出介质中,浸出效率显著提高。脱硅过程中形成的水玻璃可以用石灰处理生成硅酸钙作为副产物,生成的氢氧化钠可以回收用于粉煤灰的水热碱浸。在研究的基础上开发了一种从粉煤灰中提取氧化铝的新的酸碱联合工艺流程,并生产了 NaOH 再生的副产品——硅酸钙,使该工艺在工业上可行。

同酸法和碱法一样,酸碱联合法在反应过程中也会产生废水和废物,且该法产生的废弃物比酸法和碱法产生的废水和废物处理起来并不容易。酸碱介质并不能进入循环系统重新利用,因此会造成比较严重的污染,所以这种方法并没有被广泛利用。

## 5 其它提取氧化铝工艺

亚硫酸氢钾煅烧法是将硫酸氢钾与粉煤灰按一定比例混合,在低温(190 ~ 250 °C)下进行煅烧,煅烧产物自然冷却,之后与蒸馏水混合加热 30 min,自然冷却后洗涤、过滤。滤液经过结晶、过滤、焙烧制得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  产品,过程中产生的  $\text{SO}_3$  可回收利用。过程中发生如下反应:





GUO C B 等<sup>[51]</sup>研究了硫酸氢钾用量、煅烧温度和煅烧时间对氧化铝萃取效率的影响,得出  $\text{KHSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 7:1 时,在 230 °C 下煅烧 3 h 氧化铝提取率能达到 92.8%。

亚硫酸氢钾在煅烧时会分解生成焦硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), GUO C B 等<sup>[52]</sup>提出了焦硫酸钾煅烧活化法,并通过试验得出最佳工艺条件: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比 3.55:1,煅烧温度 212 °C,煅烧时间 3.1 h,氧化铝提取率为 93.28%。

## 6 结论

目前,已经研究并提出多种从粉煤灰中提取氧化铝的工艺,且有一些有望实现工业化,但是各种工艺都或多或少有一些不足。酸法的硫酸法工艺复杂,流程冗长,使用硫酸和盐酸对设备耐腐蚀性要求高;一步酸溶法使用盐酸,虽然流程较简单,但是同样对设备耐腐蚀性要求高。碱烧法能耗高,残渣量较大;碱溶法则碱液循环量大,对设备要求高。酸碱联合法工艺复杂,过程中酸碱消耗量大,对设备要求高,且会产生二次污染。考虑到当前方法的不足,在今后的研究中需要继续探索开发新的粉煤灰提取氧化铝工艺。新工艺不仅需要考虑到对氧化铝的提取率,成本消耗,也要对过程中产出的其它产品进行有效地综合利用,最大化提高粉煤灰的价值。当然,必须考虑到新工艺对环境的影响,不应产生二次污染。研究开发耐腐蚀性材料也应在考虑当中。总的来说,从粉煤灰中提取氧化铝,实现可持续发展,还有很长的路要走,新材料、新设备和新工艺都是其未来发展必不可少的部分。

## 参考文献:

[1] 中华人民共和国国家统计局. 中国能源统计年鉴 2018[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.

[2] 张静. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 河南化工, 2019(2): 12-17.

[3] 杨星, 呼文奎, 贾飞云, 等. 粉煤灰的综合利用技术研究进展[J]. 能源与环境, 2018(4): 55-57.

[4] 侯芹芹, 张创, 赵亚娟, 等. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 应用化工, 2018(6): 1281-1284.

[5] 于维河, 孙汉军, 张玉敏. 粉煤灰的环境污染及防治对策[J]. 黑龙江环境通报, 2004(2): 28-29.

[6] 高赛生态, 张永锋, 王敏建. 粉煤灰综合利用现状分析及对策[J]. 内蒙古科技与经济, 2016(18): 87-88.

[7] 任启欣, 赵亮, 李超. 粉煤灰对环境的危害及其在建材中的应用[J]. 能源与节能, 2015(10): 113-115.

[8] 王爱爱. 高铝粉煤灰提取氧化铝技术的研究现状[J]. 当代化工研究, 2019(2): 131-133.

[9] 陈财来, 李进. 粉煤灰提取氧化铝工艺对比及成本分析[J]. 中国氯碱, 2019(12): 37-39.

[10] 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(3): 195-199.

[11] 许德华. 高铝粉煤灰  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  法提取氧化铝基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2017.

[12] 袁春林, 张金明, 段致祥, 等. 我国火电厂粉煤灰的化学成分特征[J]. 电力环境保护, 1998(1): 9-14.

[13] 王宏宾. 粉煤灰提取氧化铝工艺技术研究现状[J]. 化工管理, 2020(12): 189-190.

[14] 石振武. 酸浸法提取粉煤灰中氧化铝的研究新进展[J]. 广东化工, 2013(5): 62-63.

[15] 李来时, 翟玉春, 吴艳, 等. 硫酸浸取法提取粉煤灰中氧化铝[J]. 轻金属, 2006(12): 9-12.

[16] 范艳青, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 粉煤灰硫酸化焙烧提取氧化铝的研究[J]. 铜业工程, 2010(2): 34-38.

[17] YAO Z T, XIA M S, PRABIRKUMAR S, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. Fuel, 2014, 120(15): 74-85.

[18] 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.

[19] 许立军, 王永旺, 陈东, 等. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺综述[J]. 无机盐工业, 2019(4): 10-13.

[20] 孙雅珍. 用粉煤灰作原料制备硫酸铝[J]. 粉煤灰综合利用, 2003(2): 46-46.

[21] 高桂梅. 粉煤灰中氧化铝硫酸直接浸取工艺优化[J]. 矿产综合利用, 2019(6): 110-116.

[22] SHI Y, JIANG K X, ZHANG T G. A cleaner electrolysis process to recover alumina from synthetic sulfuric acid leachate of coal fly ash[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105196.

[23] SHI Y, JIANG K X, ZHANG T G, et al. Cleaner alumina production from coal fly ash: Membrane electrolysis designed for sulfuric acid leachate[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 243: 118470.

[24] SHI Y, JIANG K X, ZHANG T G. Cleaner extraction of alumina from coal fly ash: Baking - electrolysis method[J]. Fuel, 2020, 273: 117697.

[25] 魏存弟, 杨殿范, 张东丽, 等. 循环流化床粉煤灰制备结晶氯化铝的方法: CN101054192[P]. 2007-10-17.

[26] 丁亚茹, 张顺. 盐酸溶出-萃取法粉煤灰提取氧化铝[J]. 内蒙古科技与经济, 2017(6): 81-82.

[27] 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(7): 5-8.

[28] WANG R C, ZHAI Y C, NING Z Q, et al. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2014, 21(2): 144-149.

[29] WANG R C, ZHAI Y C, NING Z Q, et al. Kinetics of  $\text{SiO}_2$  leaching from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extracted slag of fly ash with sodium hydroxide solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1928-1936.

[30] 冯亮. 一种提取氧化铝的方法: CN103693666A[P]. 2014-04-02.

[31] 李来时, 吴玉胜. 硫酸氢铵溶液法处理粉煤灰生产冶金级氧化铝工业化可行性分析[J]. 轻金属, 2015(10): 10-13.

[32] 韩战刚. 硫酸氢铵浸出粉煤灰过程氧化铝溶解动力学[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.

[33] 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.
- [34] 葛欣,隋丽丽,尚志航,等. 硫酸氢铵焙烧粉煤灰混合焙烧反应动力学研究[J]. 轻金属,2017(3):14-17.
- [35] 陆胜,方荣利,赵红. 用石灰烧结自粉化法从粉煤灰中回收高纯超细氧化铝粉的研究[J]. 粉煤灰,2003(1):15-17.
- [36] 赵宏,陆胜,解晓斌. 用粉煤灰制备高纯超细氧化铝粉的研究[J]. 粉煤灰综合利用,2002(6):8-10.
- [37] 佚名. 国内首条石灰石烧结法粉煤灰提取氧化铝生产线投产[J]. 铝加工,2014(6):18-18.
- [38] 许立军,王永旺,陈东,等. 粉煤灰碱法提取氧化铝工艺分析比较[J]. 轻金属,2018(7):10-13.
- [39] 季惠明,卢会湘,郝晓光,等. 用煅烧一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.
- [40] 刘能生,彭金辉,张利波,等. 高铝粉煤灰硫酸铵与碳酸钠焙烧活化对比研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版,2016(1):1-6.
- [41] 宋说讲,孔德顺. 高铝粉煤灰脱硅反应的研究[J]. 化工技术与开发,2013(6):3-5.
- [42] 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.
- [43] 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,2013(6):24-27.
- [44] 肖永丰,张中华,赵利军,等. 煤灰提取氧化铝及中间产物的利用和产品开发[C]//中国环境科学学会. 2016 中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷). 北京:中国环境科学学会,2016:5.
- [45] 陈颖敏,赵毅,张建民,等. 中温法从粉煤灰中回收铝和硅的研究[J]. 电力情报,1995(3):35-38.
- [46] 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(S1):176-176.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 祁光霞,梁振凯,雷雪飞,等. 预脱硅 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 焙烧 - 酸浸工艺提取粉煤灰中的氧化铝[J]. 高校化学工程学报,2016(3):673-679.
- [50] TRIPATHY AK, BEHERA B, AISHVARYA V, et al. Sodium fluoride assisted acid leaching of coal fly ash for the extraction of alumina[J]. Minerals Engineering, 2019, 131: 140-145.
- [51] GUO C B, ZOU J J, MA S H, et al. Alumina extraction from coal fly ash via low-temperature potassium bisulfate calcination[J]. Minerals, 2019, 9(10): 585.
- [52] GUO C B, LU Z, YANG J L, et al. A novel perspective process for alumina extraction from coal fly ash via potassium pyrosulfate calcination activation method[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271: 122703.

## Current Situation of Alumina Extraction from Fly Ash

ZHU Hui, XIE Xian, LI Boqi, LI Jie

Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

**Abstract:** Fly ash is a main solid waste produced by coal combustion. The large number of accumulation hazards are serious. The extraction of alumina from fly ash can solve the shortage of aluminum fly ash and the accumulation of fly ash in China at the same time. In this paper, some popular processes of extracting alumina from fly ash are reviewed from three general directions: acid method, alkali method and acid-base combination method. The advantages and disadvantages of various methods were analyzed. The prospect of extracting alumina from fly ash was prospected.

**Key words:** fly ash; alumina; acid method; alkali method; acid-base combination method

**引用格式:**朱辉,谢贤,李博琦,黎洁. 从粉煤灰中提取氧化铝技术进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(6):155-161.

Zhu H, Xie X, Li BQ, and Li J. Current situation of alumina extraction from fly ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(6): 155-161.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)