

从粉煤灰中提取氧化铝的研究现状

马 钊,王传琴,李广学*,段艳文,彭 飞

(安徽理工大学化学工程学院,安徽 淮南 232001)

摘要:介绍了粉煤灰的组成,对近几年国内外从粉煤灰中提取氧化铝工艺的研究现状如酸法、烧结法、混合碱水热法等进行综述,并根据现有工艺的优缺点提出今后研究重点和方向。

关键词:粉煤灰;氧化铝;研究现状

中图分类号:TQ133.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0034-03

Current status of extraction of aluminum from fly ash

MA Zhao, WANG Chuan-qin, LI Guang-xue*, DUAN Yan-wen, PENG Fei

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The composition of fly ash is introduced. The recent research progress of extracting alumina from fly ash methods is summarized, such as acid leach process, sinter process, mixed-alkaline hydrothermal method, and so on. The research priorities and direction are proposed based on the analysis of their advantages and disadvantages.

Key words: fly ash; alumina; present research status

近年来,随着我国燃煤发电量的不断增长,作为燃煤电厂主要废弃物的粉煤灰的排放量也急剧增加。从2001年至今,我国粉煤灰排放量逐年增加,预计到2015年,我国粉煤灰的排放量可达5.8亿t^[1]。

粉煤灰中的主要化学成分是Al₂O₃、SiO₂和Fe₂O₃,还包括Ca、Mg、K、Ti等的氧化物及Ga、Ge、In等稀散金属等^[2]。粉煤灰中Al₂O₃的质量分数一般为15%~40%,部分地区的粉煤灰中Al₂O₃的质量分数高达45%~60%^[3],因此粉煤灰是制备铝产品的很好来源。

1 粉煤灰的组成

了解粉煤灰的化学和矿物组成十分重要,因为这些性质影响粉煤灰的利用和处理。由于煤种、煤质、燃烧条件的不同,粉煤灰的性能也因地而异。

1.1 粉煤灰的化学组成

粉煤灰样品取自淮南某电厂,表1为粉煤灰的化学组成。由表1可知,淮南粉煤灰中的Al₂O₃和SiO₂总质量分数占粉煤灰的90%左右,其中Al₂O₃质量分数高于全国平均值,可作为提取氧化铝的潜

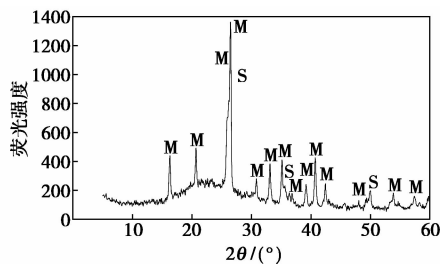
表1 淮南某电厂粉煤灰化学组成(质量分数) %

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
淮南某电厂	58.53	32.16	3.16	1.15	0.63	0.77	1.41
均值	50.6	27.2	7.0	2.8	1.2	1.2	1.6

在来源。

1.2 粉煤灰的矿物组成

图1为淮南某电厂粉煤灰的XRD图谱,由图1看出,粉煤灰矿相主要为莫来石和石英。15°~30°出现较大的衍射峰,则表明玻璃相的存在。由表2可知玻璃相在粉煤灰中占有很大比例,从而增大了提取铝的难度。



M—莫来石;S—SiO₂

图1 淮南某电厂粉煤灰的XRD谱

表2 淮南电厂粉煤灰矿物组成 %

成分	莫来石	石英	方解石+白云石	赤铁矿+针铁矿	黄铁矿
质量分数	16.85	58.75	9.00	9.75	7.50

2 从粉煤灰中提取氧化铝工艺

2.1 酸浸法

酸浸法是以硫酸或盐酸为浸取剂,酸浸得到可

溶性铝盐,从而实现硅铝分离。

电厂粉煤灰中的氧化铝(Al_2O_3)主要以莫来石、硅铝玻璃体的形式存在,因此直接使用硫酸酸浸出率相对来说较低。Niva等^[4]依次使用1.5~18 mol/L的硫酸在150~200℃下直接浸取粉煤灰中的氧化铝,结果表明酸浸效果不佳,铝提取率较低,最高只能达到41.30%。

循环流化床粉煤灰中莫来石含量低,直接酸浸就能得到较高的铝浸出率。陈朝铁等^[5]对硫酸直接浸取循环流化床粉煤灰中氧化铝的工艺条件进行了考察,试验结果表明,在180℃、3.7 mol/L硫酸中酸浸5 h,粉煤灰中氧化铝浸出率可达94.16%。

鉴于直接酸浸法提取效率较低,多种加强酸浸效率的方法已有报道。

将粉煤灰磨细,增大比表面积,破坏粉煤灰表面结构,氧化铝的浸出率可大大提高。Li等^[6]采用机械粉碎法对粉煤灰进行磨细,随后使用浓硫酸酸浸,铝的提取率达85%以上。Wu等^[7]将磨细至74 μm的粉煤灰置于高压釜中进行加压酸浸,取得了较高的氧化铝提取率。

加入焙烧助剂对粉煤灰进行改性,可有效提高氧化铝浸出率。Ji等^[8]将粉煤灰与 Na_2CO_3 在900℃下焙烧得到可溶性铝,然后通过酸浸得到98%的提取率。Guo等^[9]以 Na_2CO_3 和NaOH作为助剂对粉煤灰进行煅烧烧结,并通过热重和差示扫描量热分析(TG-DSC)、X射线衍射(XRD)分析,研究发现, Na_2CO_3 和NaOH有效促进了莫来石和其他硅铝酸盐聚合物的分解。王金龙等^[10]认为粉煤灰中 Al_2O_3 的浸出率受到 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 键的影响,加入助剂KF可有效破坏 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 键,显著提高粉煤灰活性。

相较于传统加热方法,微波加热具有选择性高、可控、高效的优点,其作用机理是通过对材料内部加热从而提高其在酸中的溶解速率和效率。公明明^[11]在助剂焙烧和盐酸酸浸的基础上引入了微波辅助加热,氧化铝提取率达到79.51%。

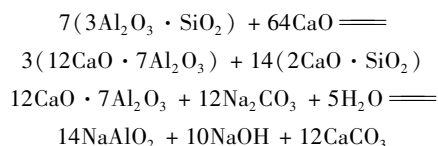
酸法提铝渣可用于进一步提硅或其他金属元素。但是这种工艺对设备耐腐蚀性要求高,酸消耗量大,工业化难度高。

2.2 烧结法

2.2.1 石灰石烧结法

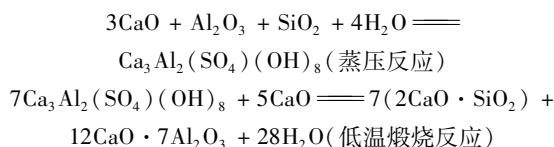
将粉煤灰与石灰石混合高温烧结,使粉煤灰中的莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)变为易溶于 Na_2CO_3 溶液的七铝酸十二钙($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)和不溶的硅酸二钙

($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),其中铝酸钙以偏铝酸钠(NaAlO_2)溶出,从而实现硅铝分离。反应机理如下式所示:



Eriksson等^[12]研究发现,烧结熟料在冷却过程中, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 由 β 单斜晶型向 γ 斜方晶型转变,并伴有11%的体积膨胀,造成烧结熟料自粉化,从而避免了烧结熟料的研磨。Matjie等^[13]将粉煤灰与石灰石在5:1的质量比下混合,在1000~1200℃下焙烧,烧结熟料在80℃、6.12 mol/L的硫酸中酸溶4 h,可得到85%的氧化铝提取率。

石灰石烧结法的缺点是煅烧温度过高,因此国内有学者提出石灰低温-蒸压烧结法^[14],将粉煤灰、石灰石和水混合,低温蒸压反应生成 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_8$,随后煅烧得到 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,再经碳酸钠溶出和碳化得到氧化铝,蒸压反应和低温煅烧反应机理如下式所示:

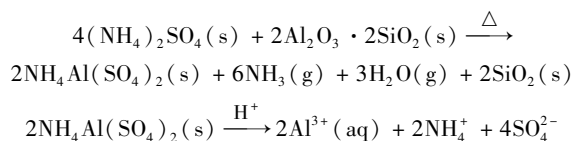


斐新意等^[15]对低温蒸压和煅烧的工艺条件进行了考察,研究表明,在180℃下蒸压12 h,随后在900℃下煅烧6 h,熟料经碳酸钠溶液浸出和碳化,氧化铝提取率可达90%以上。

石灰石烧结法会产生大量可用作生产水泥的钙硅渣,但水泥行业对钙硅渣的消耗已饱和。同时钙硅渣无法用于提取硅,造成资源浪费。

2.2.2 硫酸铵焙烧法

将磨细的粉煤灰与硫酸铵按比例混合焙烧,粉煤灰中的莫来石可与硫酸铵反应生成硫酸铝铵,硫酸铝铵经进一步处理可得到冶金级氧化铝。反应机理如下式所示:



Wu等^[16]研究了温度对氧化铝提取率的影响。试验结果表明,烧结温度和时间对 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的形成影响较大,而升温速率则影响较小。得到最佳焙烧条件为:以6℃/min的升温速率升温至400℃,空气环境下焙烧3 h,可以得到85%以上的氧化铝提取率。

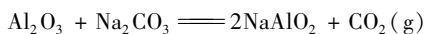
Wang 等^[17]提出硫酸氢铵烧结法提取氧化铝,通过热力学计算表明,粉煤灰中的莫来石在 298 ~ 723 K 下即可与硫酸氢铵反应,并试验验证了这一结果,得到了 90.95% 的氧化铝提取率。

相较于其他烧结法,硫酸铵焙烧法的工艺短,烧结温度低,且反应体系为弱酸体系,因此对设备耐腐蚀要求低。但是该工艺尚不成熟,仍处于实验室研究阶段。

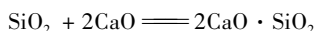
2.2.3 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法由 Kayser^[18]在 1902 年首先提出。其机理是利用粉煤灰与 Na_2CO_3 和石灰在高温下反应生成可溶性铝酸钠和不可溶性 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 烧结熟料再经破碎、碱溶分离、一段脱硅、二段脱硅、碳分、烧结工艺得到氧化铝产品。反应机理如下式所示。

弱还原气氛下高温烧结成偏铝酸钠:



SiO_2 与石灰烧结成 C_2S :

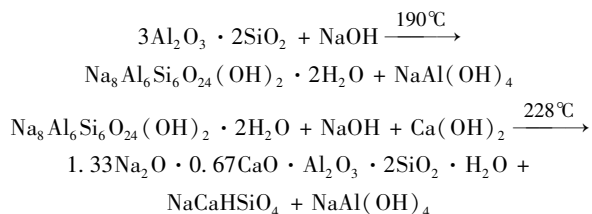


Bai 等^[19]对粉煤灰预脱硅处理,通过碱溶和碳化工艺,无定形二氧化硅去除率可达 62%,而石英和莫来石成分则留在脱硅渣中,从而达到氧化铝的富集。Bai 等^[20]通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析发现,相较于粉末状,将粉煤灰与碱石灰混合造粒为圆柱形进行烧结有更好的提取效率,氧化铝提取率可达 90%。

相对于石灰石烧结法,碱石灰烧结法残渣量少,但烧结反应复杂,工艺条件难以控制。

3 其他方法

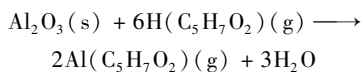
Li 等^[21]提出混合碱水热法制备氧化铝,原理是利用莫来石与 NaOH 在较低温度下 (190℃) 反应生成羟基方钠石,升温后 (228℃) 羟基方钠石与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成沸石和 NaHSiO_4 。反应机理如下式所示:



试验得到最佳工艺条件为:反应温度为 260℃, NaOH 质量分数为 40%,原料以钙硅比为 1、液固比为 12 混合,在高压釜中反应 45 min,氧化铝的提取率为 91.3%。相比碱熔法,混合碱水热法的 NaOH

消耗量低,降低了成本。

Shemi 等^[22]采用气相萃取的方法提取粉煤灰中氧化铝,原理是利用气相乙酰丙酮与粉煤灰中氧化铝反应生成乙酰丙酮铝和水,乙酰丙酮铝可经进一步处理得到冶金级氧化铝。反应机理如下式所示:



试验结果表明,在 250℃、流量为 6 mL/min 的气相乙酰丙酮中萃取可得到 17.9% 的铝提取率。虽然该法的提取率低,可以降低提取次数,同时未反应的乙酰丙酮可循环使用。气相法提取粉煤灰中氧化铝是一种比较新颖的方法,研究潜力巨大。

4 结论与展望

虽然目前国内外对粉煤灰精细化利用的工艺有很多,但是各种工艺在实现工业化应用方面都存在一定的问題,如酸法对设备的耐腐蚀性要求高,煅烧法需高温煅烧,能耗高等,因此应更重视研究和发 展新技术。同时实现多种工艺之间的组合利用,设计出一套提取粉煤灰中硅铝及其他微量元素的工艺流程,提高粉煤灰的利用效率,也是今后研究的重点。

参考文献

- [1] Yao Z T, Xia M S, Sarker P K, *et al.* A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. *Fuel*, 2014, 120 (15): 74 - 85.
- [2] Stanislav V V, Christina G V. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin composition, properties and behavior[J]. *Fuel*, 2007, 86 (10/11): 1490 - 1512.
- [3] Blissett R S, Rowson N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash[J]. *Fuel*, 2012, 97: 1 - 23.
- [4] Niva N, Chitta R P. Aluminium extraction and leaching characteristics of talcher thermal power station fly ash with sulphuric acid[J]. *Fuel*, 2010, 89 (1): 53 - 58.
- [5] 陈朝轶, 吕莹璐, 李军旗, 等. 用硫酸从粉煤灰中直接浸出氧化铝[J]. *湿法冶金*, 2013, 32 (5): 309 - 311.
- [6] Li L S, Wu Y S, Liu Y Y, *et al.* Extraction of alumina from coal fly ash with sulfuric acid leaching method[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11 (2): 254 - 257.
- [7] 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.
- [8] Ji H M, Qiao Y H, Shen B, *et al.* High purity alumina powders extracted from fly ash by the calcining-leaching process[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35 (12): 1657 - 1660.

(下转第 38 页)

2 000 目的废砂浆的浮选情况,发现粒度越大,浮选后分层效果越好,下层越澄清;粒度越小,下层越浑浊。并认为 1 500 目和 2 000 目的碳化硅粒度超出浮选下限,因此浮选效果不如 1 200 目的碳化硅。

侯思懿等^[24]考察不同粒度对上层浮选碳化硅的回收率及纯度的影响发现,随着粒度的增大,碳化硅的回收率逐渐降低,但其纯度逐渐增加。固体粒度越大,其诱导时间延长,不利于附着在气泡上,附着在气泡上的颗粒因附着力小于脱落力而从气泡上脱落则浮不出,导致其回收率降低;而粒度越细,选择性越差,细粒非选物随气泡-浮选颗粒絮团或矿化泡沫夹带水等形式混入浮选物组分,因此适当增大颗粒粒度可增加浮选物的纯度^[25]。

2.2 砂浆浓度

贺欢欢^[23]研究不同砂浆浓度对浮选上层碳化硅和下层硅含量的影响,随着砂浆浓度的增加,分选效果先无较大变化,后逐渐降低。在相同条件的浮选体系中,不同固体质量造成浮选药剂相对含量及颗粒分散程度不同,砂浆浓度越大,碳化硅被捕收的几率相对减小,而硅与碳化硅碰撞的几率相对增大,影响浮选效果。

侯思懿等^[24]还考察了 400 mL 砂浆体系中不同砂粒质量对碳化硅浮选效果影响,也有类似结果。回收碳化硅的纯度随砂粒质量的增加先上升后下

降,在砂粒质量为 3 g 时达到最大值;随着体系中固体质量的加大,碳化硅的回收率开始变化不大,当砂粒质量超过 4 g 后急剧下降。

2.3 捕收剂

捕收剂主要在固-液界面发生作用,是最重要的一类浮选药剂,能选择性地提高碳化硅表面的疏水性,增加其可浮性,缩短碳化硅与气泡黏附所需时间,促进附着,增大碳化硅在气泡上的附着力,增强附着的牢固度。

黄美玲等^[26]研究认为脂肪酸对线锯砂浆中碳化硅表面有选择性,硅粉与碳化硅粉的分选效果显著。非极性脂肪酸类捕收剂以液滴形式分散于砂浆中,随着捕收剂浓度的提高,碳化硅的吸附量增加,分离效果渐好;当脂肪酸浓度为 0.315 mol/L 时,分离效果最好,沉淀硅纯度达到 89.9% (质量分数,下同),浮选碳化硅纯度则有 99.3%;继续提高捕收剂浓度,增加油滴相互碰撞、接触的机会,当发生严重的兼并时,捕收剂的分散度便开始减小,捕收能力进而减弱。

贺欢欢^[23]分别以 PT、柴油、油酸作为捕收剂浮选碳化硅,实验结果表明,PT 实验组的碳化硅上浮效果最好。侯思懿等^[24]取煤油、柴油分别与水混合,测量对比两混合液的表面张力,发现煤油较柴油能更好地降低气液表面张力,而浮选时,降低气液表

(上接第 36 页)

[9] Guo Y X, Li Y Y, Cheng F Q, *et al.* Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110: 114 - 121.

[10] 王金龙, 任瑞晨, 李彩霞, 等. 循环流化床灰中铝的浸出行为及动力学研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31 (2): 266 - 270.

[11] 公明明. 微波强化盐酸浸取粉煤灰工艺过程研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

[12] Eriksson J, Björkman B. MgO modification of slag from stainless steelmaking [C]. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 2004: 455 - 459.

[13] Matjie R H, Bunt J R, Heerden J H P. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous south african coal [J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18 (3): 299 - 310.

[14] 赵鹏, 姚彩珍. 蒸压反应—低温煅烧提取粉煤灰中氧化铝的反应机理 [J]. *煤炭工程*, 2009, (5): 82 - 84.

[15] 裴新意, 赵鹏. 粉煤灰低温蒸压煅烧提取氧化铝的试验研究 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2009, (1): 3 - 5.

[16] Wu Y S, Xu P, Chen J, *et al.* Effect of temperature on phase and alumin-a extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate [J]. *Chinese Journal of Chemical Engi-*

neering, 2014, DOI: 10. 1016/j. cjche. 2014. 09. 008.

[17] Wang R C, Zhai Y C, Ning Z Q. 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.

[18] Kayser A. Process of separating alumina from silica; US, 708561 [P]. 1902 - 09 - 09.

[19] Bai G H, Teng W, Wang X G, *et al.* Processing and kinetics studies on the alumina enrichment of coal fly ash by fractionating silicon dioxide as nano particles [J]. *Fuel Process Technology*, 2010, 91 (2): 175 - 184.

[20] Bai G H, Teng W, Wang X G, *et al.* Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20 (s1): 169 - 175.

[21] Li H Q, Hui J B, Wang C Y, *et al.* Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147/148: 183 - 187.

[22] Shemi A, Mpana R N, Ndlovu S, *et al.* Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 34: 30 - 37. ■