

高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展

杨权成^{1,2}, 马淑花², 谢华¹, 张然², 郑诗礼²

(1. 中国矿业大学(北京), 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要:高铝粉煤灰是近年来在我国北方地区发现的一种新的粉煤灰类型,其主要特点是粉煤灰中氧化铝的含量高达40%左右。高铝粉煤灰作为一种区别于铝土矿的非传统氧化铝资源,其利用方式一直备受关注。高铝粉煤灰提取氧化铝既能有效降低粉煤灰环境污染,又能缓解我国铝土矿资源短缺问题。实现了粉煤灰的高附加值利用,同时符合国家循环经济的发展要求,相关研究近年来已成为一个研究热点。本文对国内某高铝粉煤灰化学组成、物相组成、粒度组成、形貌等基本特性进行了分析。在此基础上对国内外粉煤灰提铝技术,包括石灰石烧结法、碱石灰烧结法、酸溶法、酸碱联合法等从研究现状、反应原理和技术优缺点等几个方面进行了分析和比较。指出了制约各种方法工业化发展的关键因素。最后结合近年来的研究进展,探讨了今后应解决的关键问题和主要研究方向。

关键词:高铝粉煤灰;提取氧化铝;研究进展

中图分类号:TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)03-03-05

粉煤灰是火力发电厂燃煤锅炉排放的废渣,一般每消耗4t电煤就会产生1t左右的粉煤灰。近年来,由于我国电力工业迅速发展,且燃煤发电比重较大(2010年燃煤发电量占全国总发电量的80.8%),导致粉煤灰排放量也逐年增加。2010年我国煤炭消费量超过32亿t^[1],其中电力行业耗煤约占一半,由此产生的粉煤灰约4亿t,预计到2015年粉煤灰年排放量将达到5.5亿t^[2],粉煤灰已成为我国最大的单一固体污染源。

由于粉煤灰排放量过大且有效利用不足,我国大量粉煤灰处于堆存状态,每年新增粉煤灰1亿t以上,累计堆存量已达到20亿t^[3],对生态环境和人体健康造成了严重危害。

近年来,我国发现了一种新型粉煤灰-高铝粉煤灰,Al₂O₃含量高达40%左右,比普通粉煤灰铝含量高一倍左右,相当于我国中低品位铝土矿Al₂O₃的含量。据报道仅内蒙古中西部地区煤铝共生矿产资源总量超过500亿t,可产生高铝粉煤灰达150亿t^[4]。若能将高铝粉煤灰中的Al₂O₃提取出来,既有

利于我国氧化铝工业的可持续发展,又可解决环境污染问题,具有重大的战略意义和生态效益。

1 高铝粉煤灰的特点

1.1 高铝粉煤灰的物质组成

粉煤灰的主要化学成分是SiO₂和Al₂O₃,二者之和占到80%以上,此外,还含有少量Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O和未燃尽碳等。内蒙古某电厂粉煤灰主要化学元素组成见表1。

表1 内蒙古某电厂粉煤灰的化学组成/%

Table 1 Chemical components of fly ash in a power plant Inner Mongolia

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	LOI	Total	A/S
41.41	39.54	2.4	3.67	1.38	0.21	6.1	2.81	97.51	1.05

粉煤灰中的矿物相是在高温燃烧和排灰过程中形成的,以玻璃质微珠为主,其次为结晶相。玻璃相是高温熔融的粉煤灰在急剧冷却时形成的非晶态结

构,粉煤灰中的玻璃相含量较大,一般在 50% 以上。粉煤灰主要结晶相为莫来石、磁铁矿、赤铁矿、石英、方解石等,其中莫来石是主要的含铝结晶相。有研究表明^[5]莫来石主要是原煤中的高岭石、伯姆石等经高温转化而形成。不同地区,不同类型的粉煤灰所含的矿物组分有很大的差异^[6]。内蒙古某电厂粉煤灰 XRD 图谱表明该粉煤灰主要的结晶相为莫来石、刚玉和石英,在 2θ 为 $10 \sim 25^\circ$ 范围内宽大的衍射峰表明粉煤灰中玻璃相的存在。

1.2 高铝粉煤灰的粒度及形貌

粉煤灰粒度特性与其分类及资源化利用密切相关。内蒙古某电厂粉煤灰粒度较细,体积平均粒径为 $66.472\mu\text{m}$, $d_{(0.1)} = 6.356\mu\text{m}$, $d_{(0.5)} = 43.323\mu\text{m}$, $d_{(0.9)} = 159.839\mu\text{m}$ 。

高铝粉煤灰中的玻璃相微珠、未燃尽的炭粒以及晶体相颗粒构成粉煤灰的主要微观形态,对其形貌特征的研究需要借助电子显微镜。内蒙古某电厂粉煤灰的 SEM 图见图 1。图 1 显示该粉煤灰主要由球状、柱状和较大扁平状颗粒组成,其中光滑而规则的球状颗粒较多。

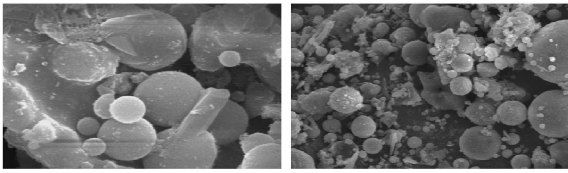


图 1 内蒙古某电厂粉煤灰 SEM 图

Fig. 1 SEM image of fly ash in a electric plant Inner Mongolia

2 高铝粉煤灰中氧化铝的回收

作为粉煤灰高附加值利用的一种方式,从粉煤灰中提取氧化铝很早就得到了国内外科研工作者的广泛重视。早在 20 世纪 50 年代,波兰矿业及冶金研究院尤里·杰米克教授就采用石灰石烧结法处理粉煤灰提取其中的氧化铝,并使烧结产物自粉化为只有 0.002mm 的细粉末,为制备高纯度氧化铝创造了良好条件^[7],并建立了年产 10 万 t 氧化铝的示范工程。20 世纪 80 年代美国橡树岭国家实验室进行了酸法从粉煤灰中提取各种金属元素的研究^[8]。但由于国外粉煤灰中氧化铝含量普遍不高,近年来仅见少数处理粉煤灰提铝的报道^[9-10],但在提铝方

法上仍然没有大的突破。

我国从粉煤灰中提取氧化铝的研究起步较早,自 20 世纪 50 年代就开始了这方面的研究,至今提出了碱石灰烧结法、石灰石烧结法、酸浸法、酸碱联合法等多种粉煤灰提取氧化铝工艺。但直至 2006 年国内粉煤灰提铝技术才有较大突破。2006 年内蒙古蒙西高新技术集团公司开发的石灰石烧结法联产水泥工艺以及中国大唐集团公司针对其电厂高铝粉煤灰的特点开发的预脱硅-碱石灰烧结法提取氧化铝联产活性硅酸钙的工艺路线,均已进入工业化生产阶段^[11]。

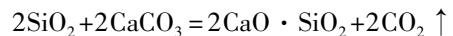
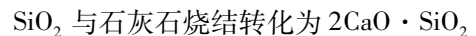
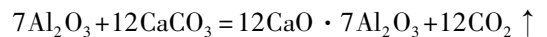
2.1 烧结法

烧结法根据含钙原料的不同可分为两种:石灰石烧结法和碱石灰烧结法。

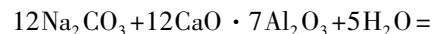
(1) 石灰石烧结法

将粉煤灰和石灰石按照适当比例混合,通过高温烧结打破原来粉煤灰中稳定的莫来石结构,使粉煤灰中的铝硅物相发生转化,其中铝转化为易被 Na_2CO_3 溶液浸出的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 硅被固结为在碳酸钠溶液中较稳定的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 从而实现铝、硅分离。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 在由介稳态的 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 向稳态的 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转化过程中产生体积膨胀,使块状的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转变为粉状,可省去湿磨工艺。

石灰石烧结法机理为: Al_2O_3 与石灰石在 $1320^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 下烧结成铝酸钙



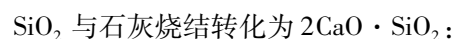
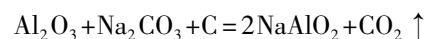
冷却后,铝酸钙可被 Na_2CO_3 溶液浸出,形成铝酸钠溶液

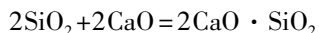


经过滤后得铝酸钠溶液粗液,再经脱硅、碳分、过滤工艺得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 最后煅烧工艺得 Al_2O_3 产品。此工艺能耗较高,成本高,但 CO_2 可循环利用^[12-13]。

(2) 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法的机理为 Al_2O_3 与碳酸钠在 1220°C 弱还原气氛下烧结成铝酸钠:





经熟料破碎、湿磨溶出、分离、一段脱硅、二段脱硅等工艺得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 最后煅烧工艺得 Al_2O_3 产品, 与石灰石烧结法相比, 碱石灰法所需要的烧结温度为 1200°C 左右, 比石灰石烧结法烧结温度低, 因此能耗略低, 但需外供 CO_2 。

两种方法中 SiO_2 均发生物相转化生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 但碱石灰法中 Al_2O_3 和 Na_2CO_3 直接烧结成可溶性的 NaAlO_2 , 而不经 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 转化^[14]。

烧结法提铝工艺优点是工艺简单, 反应介质可循环利用, 且易于操作, 适合大规模生产。但反应温度过高, 以致能耗高, 成本高; 排渣量大, 石灰石烧结法产生的硅钙渣是氧化铝产品的 7~10 倍。若不经预脱硅处理, 其渣量也是氧化铝产品的两倍以上, 大量的硅钙渣副产品容易形成二次污染。此外, 受反应原理的限制, 烧结产物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 会部分溶解于铝酸钠溶液并与其中的氧化铝反应, 造成溶液中的铝损失, 从而影响氧化铝的回收率。

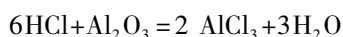
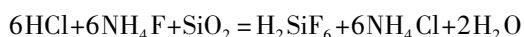
为提高烧结效率, 减少渣量, 中国大唐集团公司开发了预脱硅-碱石灰烧结法提取氧化铝联产活性硅酸钙新技术, 即利用铝硅在氢氧化钠溶液中的溶解性能差异, 首先用一定浓度的氢氧化钠溶液处理粉煤灰, 以去除粉煤灰中的玻璃相 SiO_2 , 提高粉煤灰的铝硅比。预脱硅的粉煤灰再采用碱烧结法处理。该工艺中经预脱硅处理后的粉煤灰铝硅比能大幅提高, 因而能大幅提高烧结效率, 同时减少硅钙渣的产生^[15]。但是, 预脱硅形成的含碱渣较难处理, 且预脱硅过程中也会造成一定量铝的损失。

为了解决烧结法回收率低的问题, 赵剑宇等探索了高温烧结-微波辐射联合工艺, 氧化铝提取率可达到 95% 以上^[16], 但微波辐射技术工业上实施难度较大, 制约了其工业化发展。

2.2 酸溶法

酸溶法从粉煤灰中提铝主要用 H_2SO_4 或 HCl 来溶解粉煤灰中的硅铝酸盐。如果单纯用酸处理粉煤灰, 铝提取率难以达到满意效果。为了提高 Al_2O_3 的活性, 通常选择用 NH_4F 作为助溶剂^[17]。其反应原理如下:

用 HCl 为溶剂



酸溶法提取氧化铝的优点是粉煤灰中的 SiO_2 不会被浸出到溶液中, 因此无需脱硅工艺。但酸法处理粉煤灰时浸出所得含氧化铝溶液中会混有其他金属离子, 需要复杂的提纯工艺才能保证氧化铝产品的质量; 而且酸难以循环利用, 酸法处理粉煤灰后, 一部分酸留在液相中, 而大部分酸变成了相应的盐, 这部分酸难以回到浸出系统循环利用; 此外, 通常情况下酸浸提取氧化铝时需要添加氟化物做助溶剂, 在助溶过程中会产生 HF 等有害气体, 不但污染环境, 而且对操作人员存在安全隐患。更为严重的是, 酸法对设备材质要求苛刻, 成为制约了酸法的发展关键因素^[18]。

2.3 酸碱联合法

酸碱联合法以无水 Na_2CO_3 为助剂, 将一定量的无水 Na_2CO_3 和粉煤灰混合焙烧, 分解粉煤灰中的莫来石和铝硅酸盐玻璃相, 从而增加粉煤灰中铝的反应活性, 然后用稀盐酸(或稀硫酸)进行溶解、过滤。硅以硅酸凝胶的形式沉淀, 铝以 AlCl_3 或者 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的形式进入液相, 从而使粉煤灰中的 Al 和 Si 得到分离。得到的硅酸凝胶沉淀可用于制备白炭黑等硅产品, 滤液经除杂后通过调整 pH 值后沉淀出 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 煅烧 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 便可得到 Al_2O_3 。

酸碱联合法的优点是烧结温度较低, 能耗相对较低。但缺点是能耗高, 工艺流程复杂^[19], 酸碱介质均不能循环, 二次污染严重。因此, 酸碱联合法尽管可以获得较为满意的氧化铝回收效果, 但工业化应用前景并不看好。

2.4 其他方法

安徽理工大学薛茹君等^[20]进行了粉煤灰硫酸铵盐法提铝-萃取除铁制备高纯氧化铝的实验研究, 制得的产品中 Al_2O_3 含量大于 99.9%。张羨夫进行了 $1950 \sim 2200^\circ\text{C}$ 下电热碳还原高铝粉煤灰, 制备炼钢用脱氧剂 Fe-Al-Si 合金的试验研究, 制备的 Fe-Al-Si 合金符合炼钢用脱氧剂的要求^[21]。北京矿冶研究总院范艳青等进行了粉煤灰硫酸化焙烧提取氧化铝的研究, 获得的最佳工艺条件为: 粉煤灰球磨 2h, 粒度 400 目 95%, 焙烧温度 320°C , 焙烧时间 2h, 酸矿比 1.6, 此时氧化铝浸出率可达 87%^[22]。

3 结 语

从粉煤灰中提取氧化铝, 目前国内外已进行了

较多研究,但由于各种原因仍在不断探索完善中。从粉煤灰中提取氧化铝需突破的方向为:(1)解决酸法设备材质问题以及烧结法能耗较高的问题;(2)探索新的工艺路线,用更经济的手段实现粉煤灰中铝、硅的有效分离;(3)设计合理的产品结构,实现粉煤灰中铝硅的综合利用,努力减少乃至消除二次污染,最终实现低能耗、无污染清洁生产工艺。相信随着新技术的不断发展粉煤灰所蕴含的资源潜能将逐步发挥出来,从粉煤灰中提取氧化铝将具有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 谢克昌. 认识煤化工大力推进煤的清洁高效利用[N]. 中国化工报, 2010-11-24.
- [2] 刘文字. 粉煤灰综合利用现状及前景[J]. 科技情报开发与经济, 2010(19): 167-170.
- [3] 吴韩. 粉煤灰在建筑材料中的应用[J]. 中国建材科技, 2010(4).
- [4] 王秉军. 我区发展绿色能源前景广阔[N]. 内蒙古日报, 2009-12-18.
- [5] Shifeng Dai, L. Z., Suping Peng, Chen-Lin Chou, Xibo Wang, Yong Zhang, Dan Li, Yingying Sun, Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81: 320-332.
- [6] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004. 63-66.
- [7] 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.
- [8] 崔子文, 曹桂萍, 黄萍. 从粉煤灰中回收氧化铝[J]. 化工环保, 1995, 15(6): 360-362.
- [9] Heerden, R. H. M. J. R. B. J. H. P. v., Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal [J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 299-310.
- [10] Niva Nayak, C. R. P., Aluminium extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid [J]. Fuel, 2010, 89: 53-58.
- [11] 发展改革委. 启动第一个以粉煤灰为原料年产 40 万吨氧化铝项目[J]. 铁合金, 2006(5): 48.
- [12] 刘瑛瑛, 李来时, 吴艳, 等. 粉煤灰精细利用-提取氧化铝研究进展[J]. 轻金属, 2006(5): 21-22.
- [13] 蒋家超, 赵由才. 粉煤灰提铝技术的研究现状[J]. 有色冶金设计与研究, 2008, 29(2): 40-41.
- [14] 郭新亮. 燃煤电厂粉煤灰综合利用技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2009. 9-11.
- [15] 张战军. 利用高铝粉煤灰生产氧化铝技术经济分析[J]. 2009 年清洁高效燃煤发电技术协作网年会[C]. 2009. 5-8.
- [16] 赵剑宇, 田凯. 微波助溶法从粉煤灰中提取氧化铝新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(2): 47-49.
- [17] Fernandez A M, I. J. L., Llavona M A, Zapoeo R. Leaching of Aluminum Spanish, clays, coalmining wastes and coal fly ashes by sulphuric acid. Light Metals [M]. Proceeding of Sessions, TMS annual Meeting., 1998. 121-130.
- [18] 饶拴民. 对高铝粉煤灰生产氧化铝技术及工业化生产技术路线的思考[J]. 轻金属, 2010(1): 17-19.
- [19] 丁宏娅. 采用改进酸碱联合法从高铝粉煤灰中提取氧化铝的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2007. 10-12.
- [20] 薛茹君, 兰伟兴, 李森, 聂红旗. 萃取除铁法在粉煤灰制取高纯氧化铝中的应用研究[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(6): 907-909.
- [21] 张羨夫. 电热还原高铝粉煤灰制取 Fe-Al-Si 合金的试验研究[J]. 铁合金, 2005(5): 11-15.
- [22] 范艳青, 蒋训雄, 等. 粉煤灰硫酸化焙烧提取氧化铝的研究[J]. 铜业工程, 2010(2): 36-38.

Research Progress of Extracting Alumina from High-aluminum Fly Ash

YANG Quan-cheng^{1,2}, Ma Shu-hua², Zhang Ran², Zheng Shi-li²

(1. China University of Mining and Technology, Beijing, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)

Abstract: High-aluminum fly ash is a new type fly ash found in northern region of China with the characteristics that the content of alumina reaches about 40%. As a kind of non-traditional alumina resources, its utilization pattern is always concerned. Extracting aluminum from high-aluminum fly ash can not only reduce environmental pollution, but also alleviate the problem of bauxite resource shortage, realizing high-valued utilization of fly ash, meeting the requirement of circulation economy development and becoming a research hotspot. Some basic characteristics such as