

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.10.012

从粉煤灰提取氧化铝的技术现状及工艺进展

王卫江^{1,2}, 张永锋^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学 化工学院, 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古自治区煤基固废高效循环利用重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘要:我国铝土矿资源匮乏且品位低, 面对日益上涨的铝资源需求, 从高铝粉煤灰中提取氧化铝成为一条有效的缓解途径, 既可以高值化利用粉煤灰, 降低环境危害, 同时也可以保障我国铝资源的安全。主要介绍了从粉煤灰提取氧化铝的技术进展, 总结了碱法、酸法、酸碱联合法及其他方法的工艺流程、原理及不足之处, 指出了制约其工业化进程的关键问题, 最后对从粉煤灰提取氧化铝的发展做了展望, 以期为相关研究提供参考。

关键词:粉煤灰; 氧化铝; 提取技术; 工艺进展

中图分类号:TF821 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1744(2021)10-0079-13

Technique Status and Progress of Alumina Extraction from Coal Fly Ash

WANG Weijiang^{1,2}, ZHANG Yongfeng^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Efficient Recycle Utilization for Coal-Based Waste, Hohhot 010051, China)

Abstract: The bauxite resources are scarce and low-grade in China, Al_2O_3 is extracted from high aluminum coal fly ash to satisfy the increasing demand for aluminum resources, which not only reduces environmental hazards, but also ensures the safety of aluminum resources in China. Herein, the technical technology of extracting Al_2O_3 from high aluminum coal fly ash was introduced, including the process flow, principle, and shortcomings of the alkali method, acid method, acid-alkali combined method, and other methods. The vital problems that restrict the industrialization process were pointed out, the development of extracting alumina from fly ash was prospected, aiming to provide a reference for relevant research.

Key words: coal fly ash; alumina; extraction technology; process progress

铝和铝合金由于其优异的力学性能、低密度、耐腐蚀性及可循环利用的特性被广泛应用于国民经济生活的方方面面, 包括交通运输、建筑、机械制造、电子等领域^[1]。经过多年发展, 我国已成为全球第一大铝生产国和消费国, 全球 40% 的产能集中在中国, 然而相对于庞大的消费量, 我国的铝土矿储量比较匮乏, 仅占世界的 4% 左右, 且我国铝土矿主要以一

水硬铝石型为主, 品位较差。我国企业倾向于进口国外高品位矿石, 因此我国每年需进口大量铝土矿。2018 年, 全国共进口铝土矿 8 273 万 t。随着工业化、城镇化及汽车智能化和新能源汽车的不断发展, 铝材成为未来铝资源需求的重要增长点^[2-4]。因此, 保障我国铝资源的安全具有重要意义。

与此同时, 中国是全球最大的煤炭生产国和消

收稿日期: 2021-02-02

作者简介: 王卫江(1992—), 男, 博士研究生, 研究方向为煤基固废高值化利用。

通信作者: 张永锋(1974—), 男, 博士, 教授; E-mail: environzyf@sina.com

引用格式: 王卫江, 张永锋. 从粉煤灰提取氧化铝的技术现状及工艺进展[J]. 有色金属工程, 2021, 11(10): 79-91.

WANG Weijiang, ZHANG Yongfeng. Technique Status and Progress of Alumina Extraction from Coal Fly Ash[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(10): 79-91.

费国,每年因燃煤电厂燃烧产生大量堆积的粉煤灰,由于利用率不足,累计产量超过 30 亿 t^[5-6]。粉煤灰主要成分为硅、铝、铁、钙等的氧化物,而高铝粉煤灰中 Al₂O₃ 的含量可达 50%,接近中等品位铝土矿中的含量,因此可以作为非铝土矿资源生产 Al₂O₃。研究发现鄂尔多斯盆地晚古生代煤层具有煤、铝、镓资源共生的资源特性,内蒙古境内探明储量 319 亿 t,其中潜在高铝粉煤灰蕴藏量约 80 亿 t,相当于目前我国铝土矿资源保有储量的 3 倍,是我国重要的铝资源后备基地。面对我国铝土矿资源短缺的现状,利用高铝粉煤灰提取 Al₂O₃ 已经成为保障我国能源安全、维持可持续发展的重要课题。

高铝粉煤灰与铝土矿不同,一方面其 Al/Si 较低,采用常规拜耳法时,Al₂O₃ 提取率低且经济性差;此外,粉煤灰中的部分 Al₂O₃ 以莫来石、刚玉的形式存在,常规酸碱方法很难破坏其中的 Al—O—Si、Al—O 稳定结构。目前,针对如何经济、环保地从高铝粉煤灰中提取 Al₂O₃,学者已进行了大量研究,提取技术主要集中于碱法、酸法和酸碱联合法。本文系统地梳理了目前从高铝粉煤灰中提取 Al₂O₃ 的工艺方法、反应机理、工业化进程及不足之处,为粉煤灰提铝技术的进步提供了参考,以期实现粉煤灰的资源化利用及我国铝能源领域的安全。

1 碱法提取氧化铝

1.1 烧结法

1.1.1 石灰石烧结法

石灰石烧结法与铝土矿烧结法工艺相似,包括熟料煅烧、溶出、脱硅、碳酸化分解和煅烧等工序,工艺流程见图 1。原料煅烧阶段为粉煤灰的活化过程。石灰石于 900 °C 开始分解生成 CaO,随后与莫来石于 1 300~1 400 °C 进行烧结,打破了莫来石的稳定结构,生成了易溶于 Na₂CO₃ 溶液的七铝酸十二钙(12CaO·7Al₂O₃)、溶解度较差的铝酸三钙(3CaO·Al₂O₃)和铝酸钙(CaO·Al₂O₃),及不溶的硅酸二钙(2CaO·SiO₂)。石灰石烧结法涉及的主要反应见式(1)~(5)^[7]。

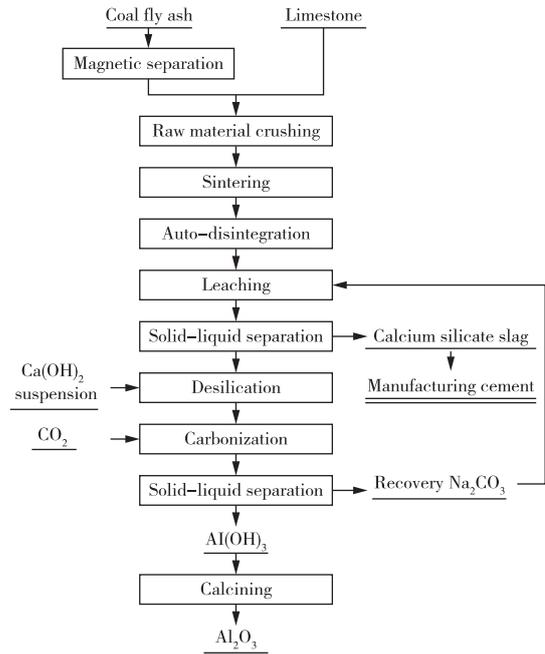
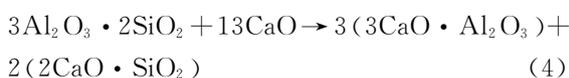
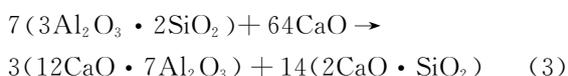
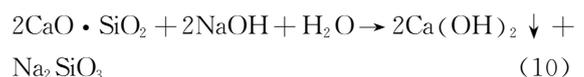
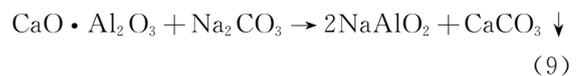
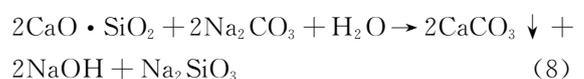
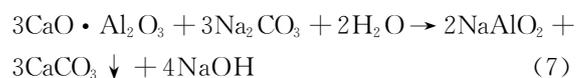
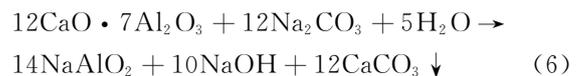


图 1 石灰石烧结法工艺流程图

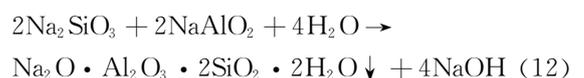
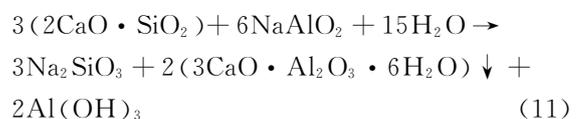
Fig. 1 Flowsheet of limestone sinter process



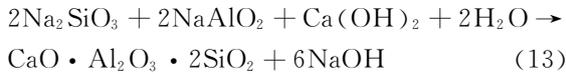
随后对熟料进行冷却,生成的 C₂S 于 630 °C 时转化为介稳态的 β 相,500 °C 以下转变为 γ 相,β 相至 γ 相过程中伴随着 10% 的体积膨胀,晶体结构和密度的不同使得烧结料粉化^[8],进而省去了细磨工序,可直接进行粉料溶出。溶出后铝以 NaAlO₂ 的形式进入溶液,多数硅以 C₂S 的形式进入硅渣回收利用,实现硅铝分离。溶出过程主要化学反应见式(6)~(10)。



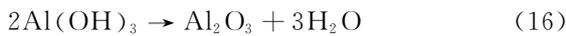
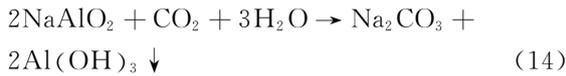
熟料溶出过程出现式(11)、式(12)的副反应,导致一定程度的铝损失^[9]。



部分硅在熟料溶出时进入粗液,通过加入石灰乳于 70 ℃ 搅拌,生成溶解度较低的铝硅酸钙,除去溶液中溶解的硅,完成粗液的净化,反应式见式(13)。



随后进行碳分,NaAlO₂ 中的铝生成 Al(OH)₃ 沉淀,煅烧后得到 Al₂O₃ 产品。



石灰石烧结法烧结温度高、能耗高、石灰石消耗量大、物料流量大,属于渣增量的工艺流程,因此需配套水泥生产工艺流程,一定程度上增加了成本,而且水泥销售属于区域销售,受销售半径及经济制约,若不能及时消纳,则会造成更大量的固废堆积,对环境造成更严重的影响^[9]。

1.1.2 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法工艺流程见图 2。采用 Na₂CO₃ 与石灰石作为焙烧添加剂,与粉煤灰混合后于 1 100~1 200 ℃ 混合焙烧,但由于烧结熟料不会发生自粉化,需要额外破碎工序破碎后才能用水、Na₂CO₃ 溶液或者 NaOH 溶液进行溶出^[10]。

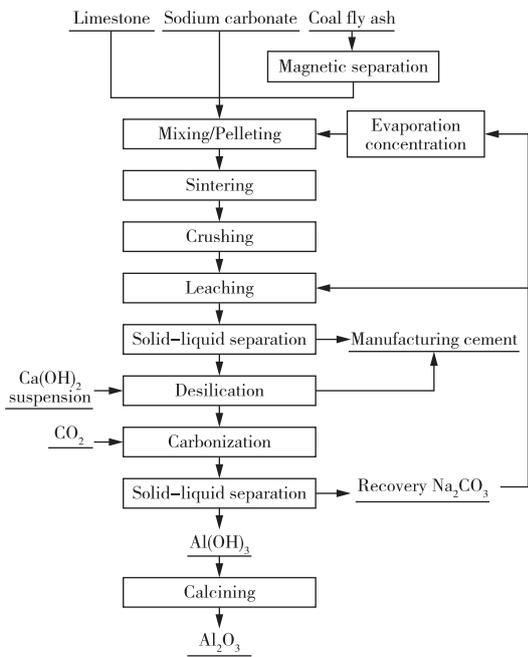
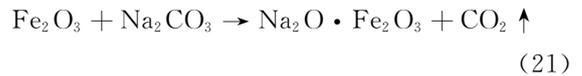
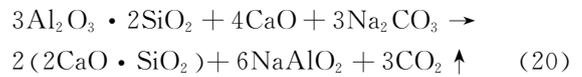


图 2 碱石灰烧结法工艺流程图^[13]

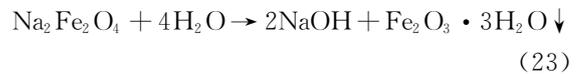
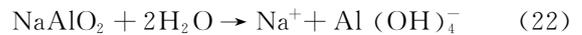
Fig. 2 Flowsheet of lime-soda sinter process^[13]

煅烧过程中,Na₂CO₃ 与粉煤灰中的 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 生成易溶于水的 NaAlO₂ 和 NaFeO₂,Si 转化为不

溶的 C₂S,实现硅、铝分离^[11],反应式见式(17)~(21)。



熟料破碎后,用水和循环碱液溶解,NaAlO₂ 溶于溶液,NaFeO₂ 在溶液中发生水解生成 Fe₂O₃ · 3H₂O 沉淀除去,反应式见式(22)、式(23)。



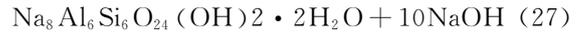
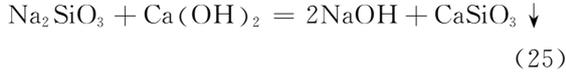
熟料溶解后进行过滤,随后进行脱硅、碳分及煅烧,得到 Al₂O₃ 产品。

碱石灰烧结法与石灰石烧结法相比,粉煤灰中的 Al₂O₃ 直接与 Na₂CO₃ 反应生成 NaAlO₂,而不必形成 C₁₂A₇,从而避免了在熟料溶解过程中形成 CaCO₃,在一定程度上减少了产渣量。此外,碱石灰烧结法降低了烧结温度,减少了能耗和石灰石消耗。然而碱石灰烧结法中 Na₂CO₃ 的加入可与 SiO₂ 反应生成 Na₂SiO₃,进而与 NaAlO₂ 反应生成难溶的硅钙渣,增加了碱耗同时降低了 Al₂O₃ 的浸出率,另一方面,碱石灰烧结法适合高 A/S(3~6) 矿石,而粉煤灰中硅含量较高(A/S 一般为 1),因此碱石灰烧结法经济性较差^[12]。

1.1.3 预脱硅—碱石灰烧结法

在烧结法工艺中,粉煤灰中的 SiO₂ 主要以形成不溶的 C₂S 实现铝、硅分离,然而,粉煤灰中的 Al/Si 较低,在烧结过程中需添加大量的石灰石和 Na₂CO₃,导致工艺过程产渣量大、能耗高。粉煤灰中的 SiO₂ 一般以无定形和莫来石的形式存在,莫来石难溶于酸碱,而无定形 SiO₂ 活性较高,容易与 NaOH 溶液反应进入溶液。在此基础上,大唐国际再生资源开发有限公司开发出了“预脱硅—碱石灰烧结法”工艺(见图 3),并于 2010 年 8 月打通全流程,于 2013 年 10 月实现达产稳定运行。预脱硅—碱石灰烧结法原理^[14-15]为:首先进行预脱硅,非晶态 SiO₂ 易溶于碱液,溶解性较差的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 进入渣,通过非晶态 SiO₂ 的脱除提高粉煤灰的 Al/Si^[16]。高碱浓度及高温会促进羟基方钠石的生成,一定程度上降低了脱硅效率,而对工艺过程参数进行优化,SiO₂ 的溶出率可达 40%^[17]。BAI 等^[18]

开发了一种通过碱脱硅和碳化制备硅纳米产品来富集粉煤灰中铝的工艺,其中碱脱硅在 125 ℃ 和 30% 的碱浓度下进行,脱硅粉煤灰中 Al_2O_3 含量从 42% 提高到 49%,脱除了 62% 的 SiO_2 , Al/Si 从 0.86 提高到 1.63。预脱硅过程主要反应见式(24)~(27)。



烧结过程及溶解过程与碱石灰烧结法类似。随后进行二段脱硅,脱硅后溶液进行碳分和煅烧,得到冶金级 Al_2O_3 。脱硅反应见式(28)~(29)。

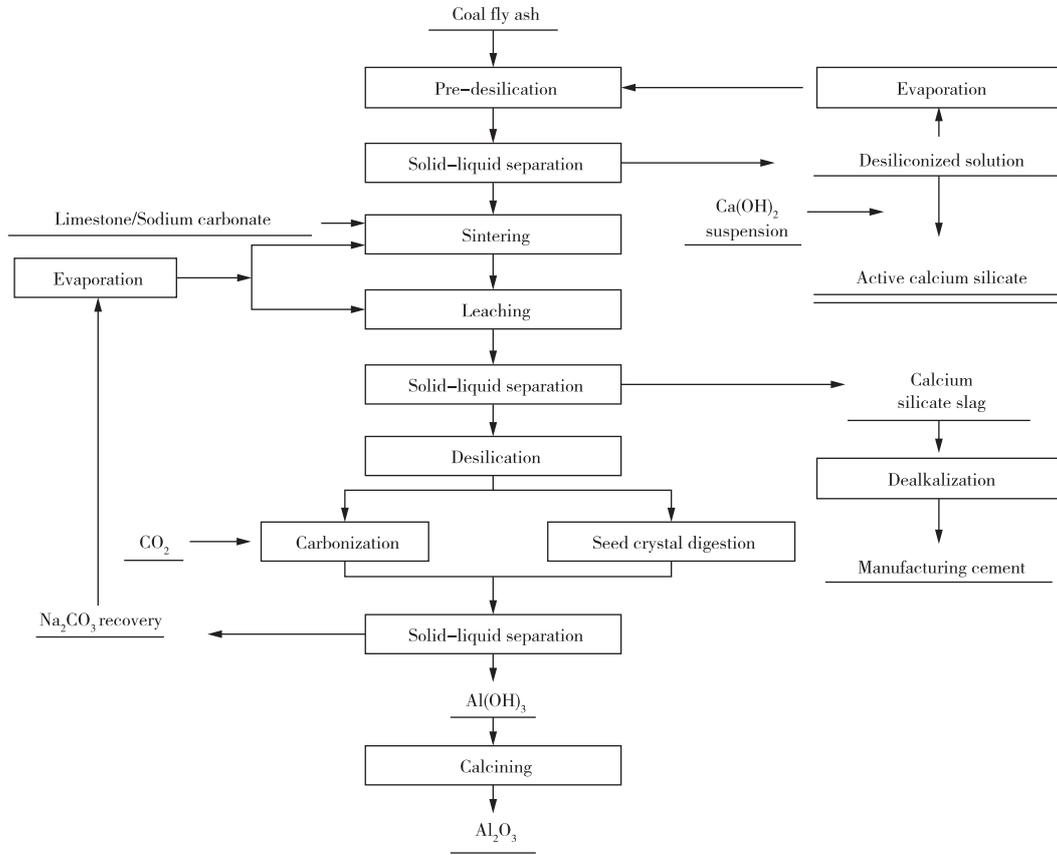
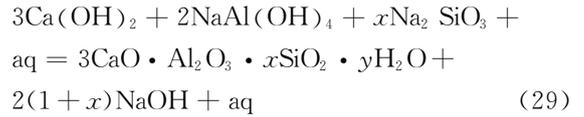
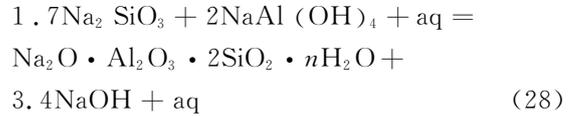


图 3 预脱硅—碱石灰烧结法工艺流程图

Fig. 3 Flowsheet of pre-desilication and lime-soda sinter combination process

该工艺通过预脱硅提高了粉煤灰的 Al/Si , 减少了烧结过程中石灰石和 Na_2CO_3 的消耗量和硅钙渣的产生量,同时用预脱硅产生的富硅溶液制备活性 CaSiO_3 , 作为文化用纸的高加填填料, 硅钙渣脱碱后制备水泥^[19-20], 实现了硅资源的高效利用。通过采用预脱硅—碱石灰烧结法处理粉煤灰, 单位产能处理的物料总量降低 30% 左右, 煅烧温度降低 10% 左右, 硅钙渣产量降低 70% 左右^[21]。预脱硅过程虽然能除去部分 SiO_2 , 但会产生铝损失, 同时 C_2S 在 NaAlO_2 和 Na_2CO_3 溶液中稳定性较低, 且会与

NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaAlO_2 反应, 生成水化石榴石及钠硅渣, 造成碱和铝的损失, 从而降低了 Al_2O_3 的回收率^[22]。预脱硅过程导致浸出渣碱含量高, 利用前需进行脱碱处理, 增加了工艺的复杂程度。此外, 活性 CaSiO_3 或白炭黑产量巨大, 在应用过程中存在较大的竞争压力^[23]。

1.1.4 预脱硅—低钙烧结法

预脱硅—低钙烧结法工艺流程见图 4。与预脱硅—碱石灰烧结法不同之处在于烧结目标产物不同, 预脱硅—碱石灰烧结法是采用烧结生成

NaAlO₂ 和 C₂S, 从而实现硅、铝分离, 而预脱硅—低钙烧结法利用生成 NaAlO₂ 和 Na₂O · CaO · SiO₂ 来实现硅铝分离, 其主要原理为^[24]:

首先, 进行预脱硅, 滤液制备硅灰石, 滤渣与石灰石及 Na₂CO₃ 于 1 050 ℃ 进行低钙烧结。烧结过程主要反应见式(30)~(35)。

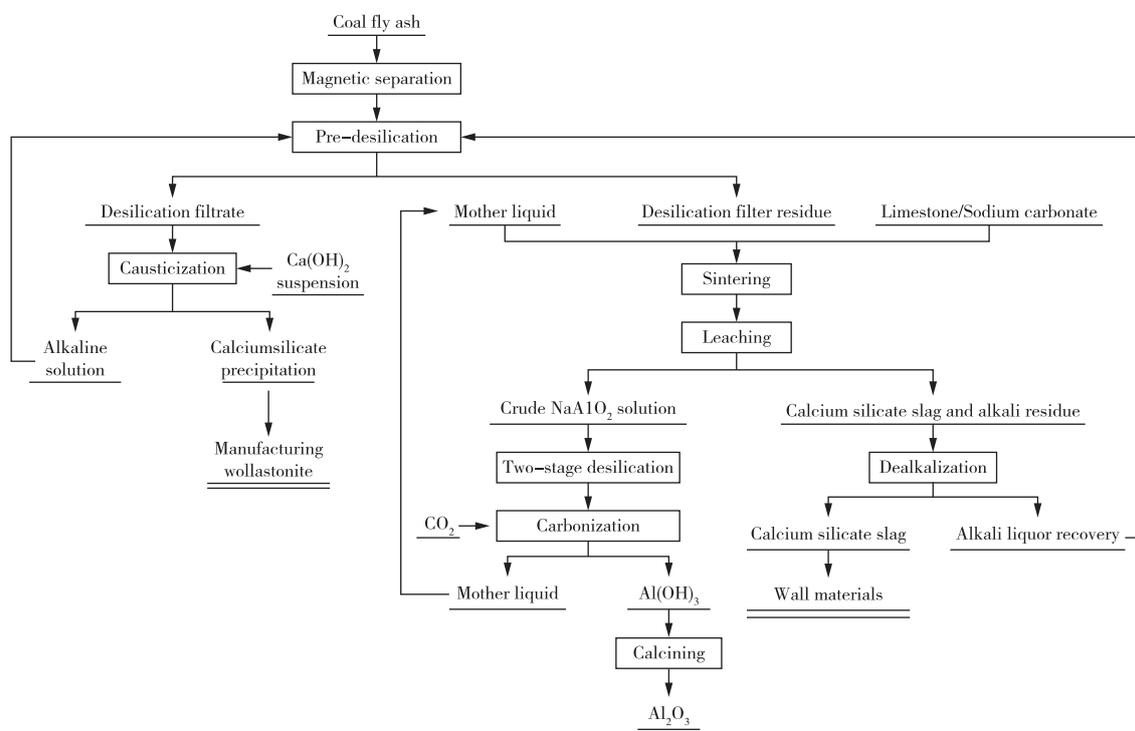
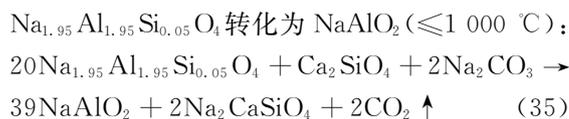
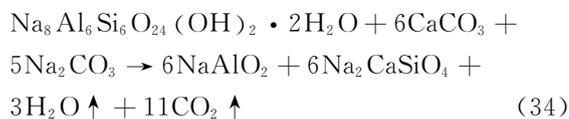
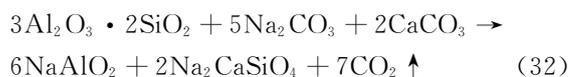
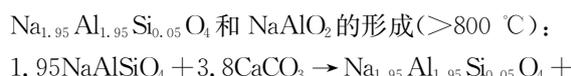
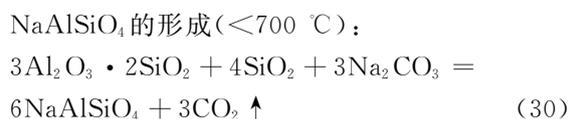


图 4 预脱硅—低钙烧结法工艺流程图^[25]

Fig. 4 Flowsheet of pre-desilication and low-lime sinter combination process^[25]

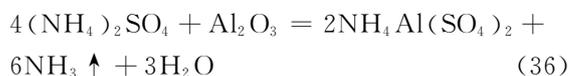
烧结后的熟料用水或碱液溶出, 经脱硅、碳分及煅烧得到 Al₂O₃ 产品。

预脱硅—低钙烧结法可取得 Al₂O₃ 最大溶出率的煅烧温度范围窄, 且废物回收利用工序复杂, 但是该法降低了煅烧温度, 且大幅降低了石灰消耗量和硅钙渣的产生量, 处理 1 t 粉煤灰产生硅钙固体 2.42 t, 同时副产硅灰石粉体和墙体材料, 产生的滤渣容易进行分解回收碱, 实现了废物资源化利用, 探索出了一条从高铝粉煤灰中提取 Al₂O₃ 的新路线^[25-26]。

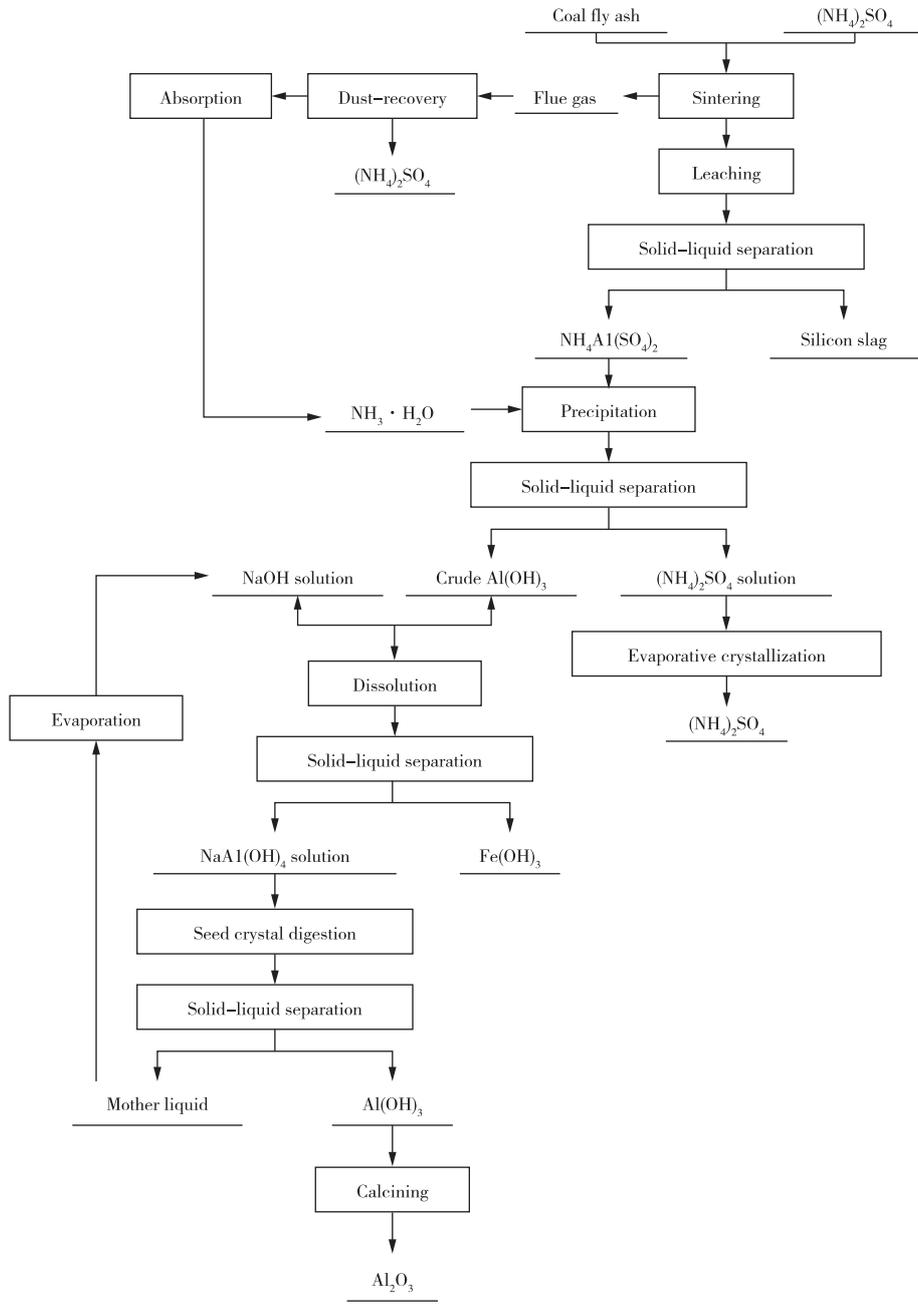
1.1.5 硫酸铵/硫酸氢铵烧结法

硫酸铵焙烧法工艺流程见图 5。主要过程为:

将粉煤灰与 (NH₄)₂SO₄ 混合焙烧, 生成溶于水的 NH₄Al(SO₄)₂ 和不溶的硅渣, 随后利用回收的氨水将 NH₄Al(SO₄)₂ 中的 Al 沉淀出来, 得到粗 Al(OH)₃, 通过碱溶除去 Fe 杂质, 对 NaAl(OH)₄ 进行分解及焙烧, 得到 Al₂O₃ 产品, 过程中产生的 (NH₄)₂SO₄ 返回流程循环使用。烧结过程主要原理^[27]为: 用 (NH₄)₂SO₄ 破坏粉煤灰中的玻璃体, 并与莫来石部分反应, 烧结后的熟料主要晶相为 NH₄Al(SO₄)₂:



该方法的显著特点是采用非酸非碱的 (NH₄)₂SO₄

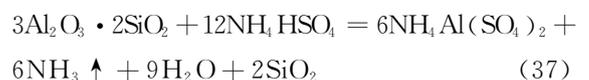
图 5 硫酸铵烧结法工艺流程图^[28]Fig. 5 Flowsheet of ammonium sulfatesinter process^[28]

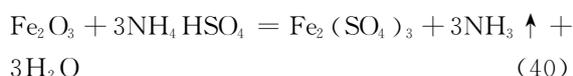
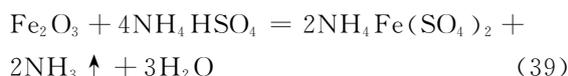
作为循环介质,降低了对设备的腐蚀,外排渣量少^[28]。SUN 等^[29]提出了一种在高温下通过流化床添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 从粉煤灰中提取 Al_2O_3 的新方法,通过造粒、焙烧、结晶蒸发及焙烧得到 Al_2O_3 产品, Al_2O_3 高温下的提取率达到近 90%。WU 等^[30]和 ZHANG 等^[31]利用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 焙烧法,将获得的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 与 NH_4HCO_3 通过共沉淀得到 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$,之后通过煅烧得到介孔 Al_2O_3 产品。

WANG 等^[32]提出了一种 NH_4HSO_4 混合焙烧

从粉煤灰中提取 Al_2O_3 的新技术(见图 6),该工艺包括焙烧、铝沉淀、提铝渣碱溶、碳化分解及煅烧等工序,最优条件下 Al_2O_3 的提取率达到 90%以上,最终得到了 99%的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产品。式(37)~(43)给出了该法的焙烧工艺原理。

高铝粉煤灰与 NH_4HSO_4 于 400 °C 混合焙烧:





烧结熟料用水浸出并加热,随后加入 NH_4HCO_3 , 沉淀浸出液中的 Al 和 Fe:



Fe 和 Al 形成沉淀后,利用两者在 NaOH 溶液中溶解性不同,实现 Fe 和 Al 的分离,随后通过碳分、煅烧得到 Al_2O_3 产品。碳酸化后的溶液加入石灰乳进行苛化回收利用。硫酸氢铵焙烧法能耗低、成本低,但工艺流程较为复杂,在焙烧过程产生大量 NH_3 ,物料循环利用效率较低。

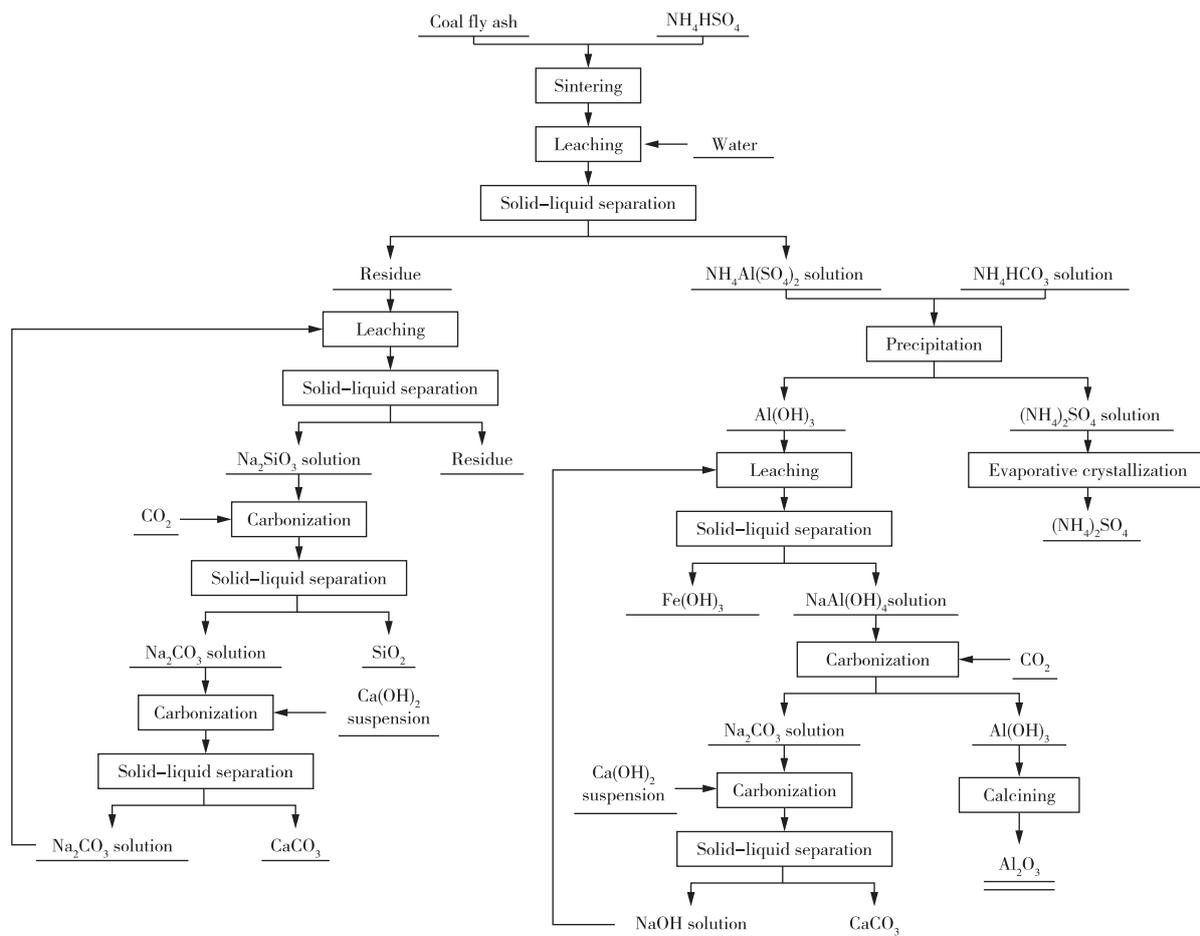


图 6 硫酸氢铵焙烧法工艺流程图

Fig. 6 Flowsheet of ammonium hydrogen sulfatesinter process

沈阳铝镁设计研究院有限公司和沈阳工业大学提出了一种利用 NH_4HSO_4 提取粉煤灰中 Al_2O_3 的技术,工艺过程为高铝粉煤灰与 NH_4HSO_4 溶液混合后于 $130\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 低温浸出 3 h,随后于 $80\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 通入 NH_3 进行铝沉淀,粗 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 通过低温拜耳法制备出冶金级砂状 Al_2O_3 ,沉铝母液进行蒸发结晶得到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在 $280\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ 进行低温分解,得到的 NH_4HSO_4 进行循环利用, NH_3 用水回收后进入沉铝工序,工艺过程 Al_2O_3 经济提取率达到 83.5% ^[33]。在该法中,提高浸出温度和延长浸出时间有利于提高 Al_2O_3 提取

率,但随着浸出时间的延长,浸出温度提高到 $180\text{ }^\circ\text{C}$,溶液中的 $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 与硫酸盐、氨水形成沉淀,使得 Al_2O_3 提取率降低^[34]。该工艺综合成本较低,且主要工序技术成熟,具有较强的竞争力,但需解决 NH_4HSO_4 焙烧法与拜耳法衔接问题,防止粗 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的 NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 对后续拜耳法生产流程产生影响。

1.1.6 硫酸焙烧法

BAI 等^[35] 的研究指出大多数的粉煤灰可以通过与浓 H_2SO_4 在高温下煅烧而实现分解,有效分解的温度应高于 $150\text{ }^\circ\text{C}$,且最优分解温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

MU 等^[36] 利用硫酸烧结法从粉煤灰中制备出了 α - Al_2O_3 , 其工艺流程图如图 7 所示。首先, 对粉煤灰进行振动研磨, 之后将粉煤灰与浓 H_2SO_4 均匀搅拌后置于炉内进行烧结, 产生的 SO_3 被 H_2SO_4 吸收并返回烧结工序, 残渣用热水溶解后加热进行重结晶, 随后煅烧得到 α - Al_2O_3 产品, Al_2O_3 的提取率超过 87.64%。与硫酸浸取法一致, 硫酸烧结法同样面临除杂困难的问题。

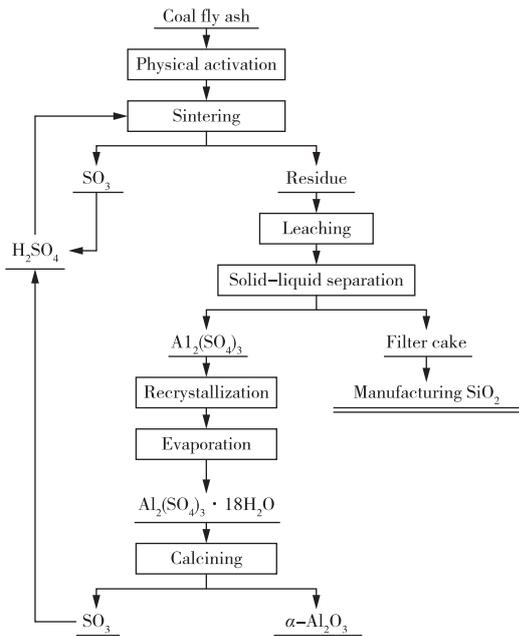


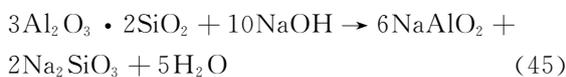
图 7 硫酸烧结法工艺流程图

Fig. 7 Flowsheet of sulfate sinter process

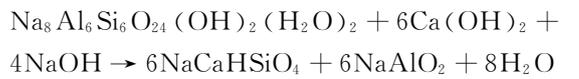
1.2 水化学法

水化学法首先是由前苏联的科学家开发的, 通过生成 NaCaHSiO_4 来实现硅、铝分离, 中国科学院过程工程研究所在此基础上开发出了一种温和水化学法, 其工艺流程图如图 8 所示。该法 Al_2O_3 的提取率可达到 92%^[37]。温和水化学法工艺主要包括粉煤灰的消解、闪蒸、粗液结晶、脱硅、种分、煅烧及 NaAlO_2 溶液回收及固体残渣回收利用。水化学法原理^[38-39] 为: 粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 及回收利用的 NaAlO_2 溶液按照一定比例混合, 于 250 °C 左右进行分解, 生成 NaCaHSiO_4 和 NaAlO_2 , 实现硅铝分离。反应过程主要反应见式(44)~(48)。

250 °C 以下: 溶解活性矿物及生成羟基方钠石。



250 °C 以上: 羟基方钠石分解生成 NaCaHSiO_4 。



粉煤灰分解后, 通过蒸发从 NaAlO_2 粗液中结晶出 NaAlO_2 晶体, 由于在浸出过程中, SiO_2 少量的溶解, 随后可与 NaAlO_2 在结晶过程共沉淀, 因此添加石灰乳进行脱硅, 随后进行种分、煅烧得到 Al_2O_3 产品。硅渣脱碱后可生产超轻建筑材料、隔热材料, 这使得水化学法具有较强的竞争力。水化学法的优点是采用简单的流程便可以获得较高的 Al_2O_3 回收率, 但是较高的碱浓度(45%)使得浆料黏度过大, 限制了物料传递, 且反应介质循环效率低(回收单位母液生产的 Al_2O_3 的量为 30~35 kg), 使得该法具有一定的局限性^[11]。

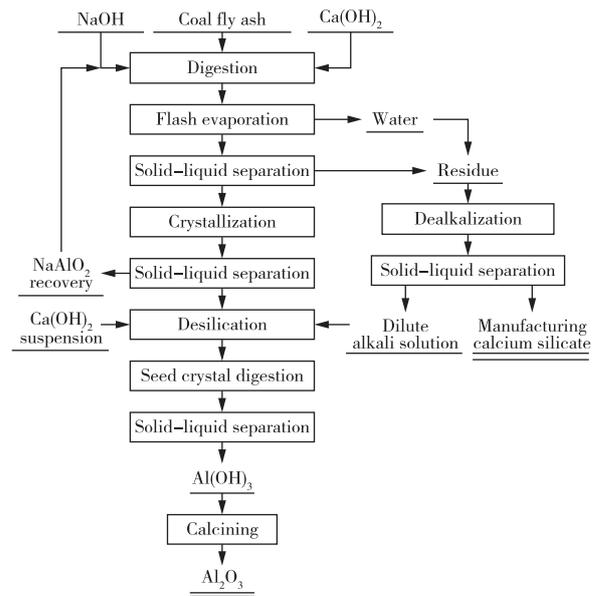


图 8 水化学法工艺流程图^[11]

Fig. 8 Flowsheet of Hydro-chemical process^[11]

1.3 焙烧-酸浸法

梁振凯等^[40] 利用 CaCl_2 与粉煤灰混合焙烧, 将莫来石转化为 C_{12}A_7 等酸溶相, 随后用 H_2SO_4 浸取, 获得了 95% 以上的 Al_2O_3 浸取率。GUO 等^[41] 提出了一种协同处理粉煤灰和赤泥的工艺方法, 通过粉煤灰与赤泥、 Na_2CO_3 混合焙烧, 形成霞石和沸石酸溶相, 随后利用 HCl 或 H_2SO_4 酸浸, 除杂焙烧后得到 Al_2O_3 产品。LI 等^[42] 提出利用 NaCl 与粉煤灰混合焙烧, 使得粉煤灰中主要物相转化为硅铝酸钠, 之后通过 HCl 溶液酸浸, 最终获得 Al_2O_3 , 但此法需控制 NaCl 的加入量, 过量的 NaCl 会导致严重的团

聚。ASHWINI 等^[43]利用 NaOH 活化—HCl 酸浸的方法提取 Al₂O₃, 比较了马弗炉和微波活化两种活化方法, 在 800 °C 马弗炉中煅烧 1 h, Al₂O₃ 浸取率为 83%, 而在 900 W 微波炉中 10 min 活化即可取得 76% 的 Al₂O₃ 浸取率, 通过经济性比较, 认为利用微波活化粉煤灰提取 Al₂O₃ 是一种较为经济的方法。

2 酸法提取氧化铝

2.1 盐酸浸出法

盐酸浸出法利用 HCl 溶液对粉煤灰进行酸浸, 得到 AlCl₃ 溶液后经过除杂(盐析结晶除杂、树脂除杂^[44])、浓缩结晶得到 AlCl₃ 晶体, 最后经过焙烧得到 Al₂O₃。其中, 神华准能资源综合开发有限公司于 2011 年 8 月建成了 4 000 t/a 的“一步酸溶法”粉煤灰提取 Al₂O₃ 中试装置, 并已进行了 7 次全系统运行, Al₂O₃ 溶出率达到 85% 以上, 制备出的 Al₂O₃ 产品纯度达 99.39%, 达到国家冶金一级品标准。工艺流程见图 9, 主要流程为粉煤灰经过磁选除铁后与 HCl 溶液混合, 将粉煤灰中的活性 Al₂O₃ 转变为可溶的 AlCl₃, 料浆经沉降分离后实现硅、铝分离, 滤液经过树脂除杂系统除去铁和钙等离子后浓缩结晶, 焙烧后得到 Al₂O₃ 产品^[45]。此外, 李智伟等^[46]利用 AlCl₃ 溶液作为铝源, 通过盐析及铵明矾重结晶法除杂, 得到铵矾后采用有机分散剂 GUMA 辅助均匀沉淀法制备出了纳米 Al₂O₃, 提取率达 95%。

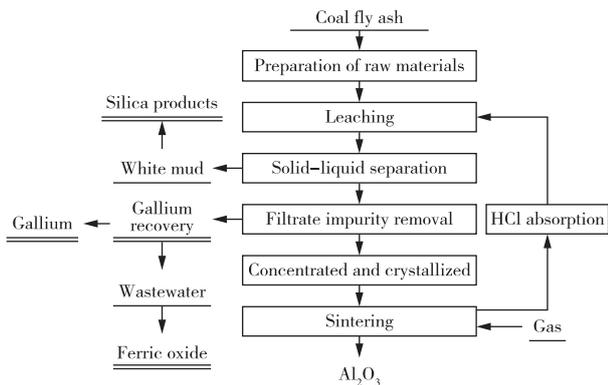


图 9 盐酸浸出工艺流程图^[47]

Fig. 9 Flowsheet of hydrochloric acid leaching process^[47]

盐酸浸出法工艺流程短, 可以实现白泥、镓、铁和 HCl 的回收利用, 结晶 AlCl₃ 分解温度低, 更为节能, 缺点是对循环流化床粉煤灰提取率高, 而对煤粉炉粉煤灰提取率偏低, 且溶出过程选择性差, 除杂工

艺较为复杂, 高温盐酸对设备材质和密封性要求较高^[44]。随着有效除杂技术、耐腐蚀关键设备、完善的气液固处理技术的开发, 盐酸法的工艺成本将会大幅度降低, 该法具有较强的市场竞争力^[48]。

2.2 硫酸浸出法

硫酸浸出法利用 H₂SO₄ 对粉煤灰进行酸浸, 随后对 Al₂(SO₄)₃ 进行除杂, 获得较为纯净的 Al₂(SO₄)₃ 晶体, 再经过焙烧可获得冶金级 Al₂O₃ 产品。LV 等^[49]提出一种硫酸高压浸取粉煤灰提取 Al₂O₃ 的工艺方法(见图 10)。首先, 将粉煤灰与 H₂SO₄ 混合后进行高压酸浸, 之后进行固液分离, 粗 Al₂(SO₄)₃ 添加 MnSO₄ 和 KMnO₄, 通过吸附共沉淀进行除铁后得到 Al₂(SO₄)₃ 晶体, 随后进行焙烧得到冶金级 Al₂O₃ 产品, 焙烧过程产生的 SO₂ 及 SO₃ 经水吸收后进行 H₂SO₄ 的回收利用, 实现酸的循环利用。蒋训雄等^[50]提出了利用硫酸固相转化法从粉煤灰中提取 Al₂O₃ 的方法, 将浓 H₂SO₄ 与粉煤灰固相低温反应, 熟料用水浸出, 实现了 Al 的富集。硫酸法虽然可以实现较高的 Al₂O₃ 回收率, 但面临硫酸盐溶液中杂质离子种类繁多且除杂精度要求较高的困难^[51], 需要对除杂工艺进行较为细致的研究。SHI 等^[52]提出利用电解粉煤灰 H₂SO₄ 浸出的方法, 于阴极形成 Al(OH)₃ 沉淀, 电解流出物为 H₂SO₄, 可返回酸浸流程, 为粉煤灰提取 Al₂O₃ 提供了一条环境友好、高效的方法。

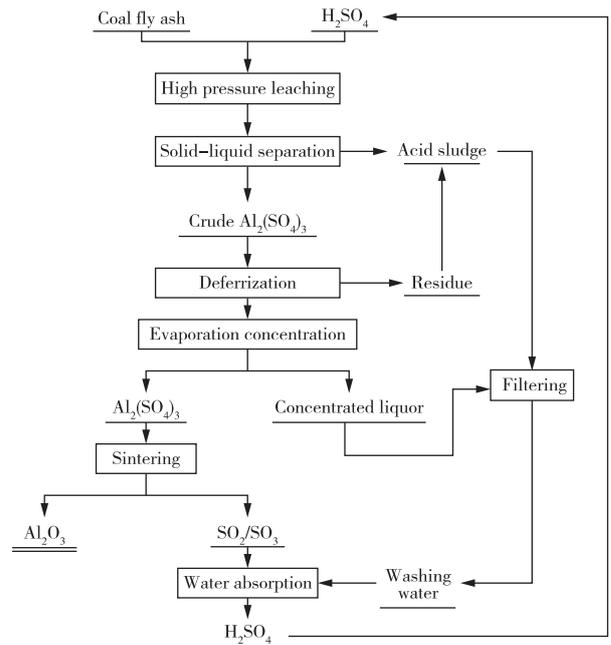


图 10 硫酸浸出工艺流程图

Fig. 10 Flowsheet of sulfuric acid leaching process

2.3 氟化物强化浸出法

TRIPATHY 等^[53]首先利用水热法碱浸脱硅,随后用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaF}$ 对脱硅粉煤灰进行浸出,破坏莫来石相释放出 Al_2O_3 , Al_2O_3 的浸出率达到 91%。LIU 等^[54]提出了一种以 NH_4F 为活化剂富集 Al_2O_3 的方法,将粉煤灰和 NH_4F 进行焙烧,控制焙烧条件为 850 °C、60 min 及 F/Si 为 5,可以得到 Al/Si 达 8.83 的煅烧产物,进行处理后得到 Al_2O_3 产品并副产 SiO_2 纳米颗粒。氟化物的加入可以在一定程度上增加 Al 的回收率,但在工艺过程中引入了废水和残渣中较难处理的氟^[55],使得工序复杂、成本较高。

3 酸碱联合法提取氧化铝

酸碱联合法主要利用 Al 和 Si 在酸碱溶液中不同溶解特性实现硅、铝分离,同时获得 Al 和 Si 的高提取率。LI 等^[56]对粉煤灰进行机械粉碎后与浓 H_2SO_4 进行反应,随后进行过滤,用热水溶解 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,通过溶液浓缩获得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体,焙烧后获得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,随后通过拜耳法获得冶金级 Al_2O_3 产品,最优条件下 Al_2O_3 提取率稳定在 87%。MA 等^[57]采用酸碱交替处理的方法,利用 NaOH 溶液去除粉煤灰颗粒表面的 SiO_2 ,并破坏其中的 Si—O—Al 结构,然后利用 HCl 溶液对暴露出的铝进行提取,最终 Al_2O_3 总的提取率达到 86%。VALEEV 等^[58]对盐酸酸浸后的 AlCl_3 溶液通入 HCl 进行结晶得到 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在 400 °C 煅烧后得到无定形 Al_2O_3 ,随后利用粗 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及拜耳法循环母液对无定形 Al_2O_3 进行重结晶,焙烧后得到砂质 Al_2O_3 产品。ZONG 等^[59]首先将粉煤灰转化为羟基方钠石,然后利用 HCl 溶液进行溶解, Al_2O_3 的浸出率达到 90% 以上。酸碱联合法利用酸法和碱法提铝的优点进行工序整合,能耗低,可以获得较高的 Al_2O_3 和 SiO_2 提取率,但该工艺工序较长,酸碱消耗量大,物料循环效率较低,距工业化应用仍有一定距离。

4 其他提取氧化铝方法

SHEMI 等^[60]提出利用乙酰丙酮气相提取的方法从粉煤灰中提取 Al_2O_3 ,在气相中生成 $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$,随后降温结晶,最后通过金属有机化学气相沉积的方法获得冶金级 Al_2O_3 。XUE 等^[61]利用真空热还原技术从粉煤灰中提取 Al_2O_3 ,利用粉煤灰、木炭及 Fe_2O_3 混合焙烧,通过降低 CO 的分压至 10^2 Pa,将

莫来石的初始分解温度降低至 1 023 K,随后对被焙烧产物进行磁选,非磁性部分富含 Al_2O_3 ,实现铝的富集。SEN 等^[62]在温泉中提取出了一种硅酸盐细菌,通过生物浸提富集粉煤灰中的 Al,通过以下养分组合进行溶出:37 °C、pH 值为 6 的矿物盐培养基,其中半乳糖含量为 0.12%、胰蛋白胨为 0.11%、磷酸氢二钠为 0.25%、氯化钠为 0.008%,最优浸取条件为粉煤灰掺量为 1%、粒度为 61 μm 、接种浓度为 40%,经 60 d 浸取,残渣中的 Al_2O_3 含量由 25.45% 增至 34.72%,主要归因于粉煤灰与生物质相互作用产生酸使得 SiO_2 及铝硅酸盐基质被溶解,并且微生物与莫来石有很强的相互作用,从而使化合物分解。

5 结语

随着我国经济社会的快速发展,对铝土资源的需求与资源储量的矛盾日益显著,从高铝粉煤灰中提取 Al_2O_3 已经成为缓解矛盾、保障我国铝能源安全的有效措施。目前,国内外关于从粉煤灰中提取 Al_2O_3 的研究主要集中于 Al_2O_3 两性氧化物的特点进行。利用酸法处理粉煤灰面临溶液除杂较为复杂、设备成本较高、酸蒸气泄漏及酸法生产 Al_2O_3 与电解铝衔接的难点。利用碱法处理粉煤灰面临能耗高、渣量大、成本高的缺点。酸碱联合法虽然可以取得较高的 Al_2O_3 提取率,但工艺流程长、强酸强碱消耗量大,同样面临溶液除杂的问题。目前,我国已建成数个粉煤灰提取 Al_2O_3 的示范及中试项目,然而均存在着技术或成本上的不足,限制了其工业化的进程。建议未来研究重点在以下几个方面开展:

1) 继续加强粉煤灰基础物理化学性能的研究,探究在烧结、碱溶、酸浸及其他方法中粉煤灰的物相转变、溶出条件、杂质控制、组分回收等,以此为基础,对目前已建成投产项目的不足进行优化改进,构建优化工艺技术包,作为非铝土矿提取 Al_2O_3 的重要技术储备。

2) 开发适应性较强的粉煤灰提取 Al_2O_3 的清洁生产,避免因煤种及燃烧条件变化引起的工况变化或配料过程,同时注重生产过程减量化及无污染化。

3) 拓宽工艺过程中废渣的利用途径,同时提供政策支持,发展跨行业循环经济,延伸铝产业体系,形成“煤—电—高铝粉煤灰—氧化铝及其副产品—电解铝—铝合金—铝产品”高值化产业链,降低高铝粉煤灰提取 Al_2O_3 的规模成本。

参考文献:

- [1] 杨富强,熊慧.物质流分析用于中国铝使用存量的研究[J].中国金属通报,2020(4):142-143,145.
YANG Fuqiang,XIONG Hui. Substance flow analysis for stock of aluminum utilization in China[J]. China Metal Bulletin,2020(4):142-143,145.
- [2] 张浩钰.中国铝资源需求预测与保障性分析[J].西部资源,2018(1):189-191,197.
ZHANG Haoyu. Demand forecast and supportability analysis for China aluminum resource [J]. Western Resources,2018(1):189-191,197.
- [3] 张玲玲.我国铝土矿供需趋势解析[N/ON].中国国土资源报,2017-09-02(005)[2020-09-10].<http://www.chinamining.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=6&id=22720>.
ZHANG Lingling. Analysis for supply and demand trends of bauxite in China[N]. The Chinese newspaper of land and resources,2017-09-02(005)[2020-09-10].
<http://www.chinamining.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=6&id=22720>.
- [4] 马冬灿,郭春桥,王敏.中国铝土矿市场结构性转折到来[N].中国有色金属报,2019-07-01[2020-09-10].
<https://www.cnmn.com.cn/ShowNews1.aspx?id=411707>.
MA Dongcan, GUO Chunqiao, WANG Min. Structural transition in China's bauxite market emerges[N]. China Nonferrous Metals News, 2019-07-01 [2020-09-10].
<https://www.cnmn.com.cn/ShowNews1.aspx?id=411707>.
- [5] HAN S, CHEN H, LONG R, et al. Peak coal in China: A literature review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 129: 293-306.
- [6] LUO Y, WU Y, MA S, et al. Utilization of coal fly ash in China: A mini-review on challenges and future directions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 24(4): 1-14.
- [7] 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: 74-85.
- [8] GUZZON M, MAPELLI C, MEMOLI F, et al. Recycling of ladle slag in the EAF: Improvement of the foaming behaviour and decrease of the environmental impact [J]. Revue de Metallurgie, 2007, 104 (4): 171-178.
- [9] 蒋训雄.高铝粉煤灰提取氧化铝技术现状与发展趋势[J].有色金属工程,2017,7(1):30-35.
JIANG Xunxiong. Technique situation and development trend of extracting alumina from coal fly ash[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(1): 30-35.
- [10] 饶兵,戴惠新,高利坤.粉煤灰提取氧化铝技术研究进展[J].硅酸盐通报,2017,36(9):3003-3007.
RAO Bing, DAI Huixin, GAO Likun. Research development on extracting alumina from fly ash[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2017, 36(9): 3003-3007.
- [11] DING J, MA S, SHEN S, et al. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review [J]. Waste Management, 2017, 60: 375-387.
- [12] 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.
XU Lijun, WANG Yongwang, CHEN Dong, et al. Analysis and comparison of alumina extraction from fly ash by alkaline[J]. Light Metals, 2018(7): 10-13.
- [13] CHESLEY J A, BURNET G. Sulfate-resistant portland cement from lime-soda sinter process residue[J]. MRS Online Proceeding Library Archive, 1987, 113: 163-171.
- [14] GONG B, TIAN C, XIONG Z, et al. Mineral changes and trace element releases during extraction of alumina from high aluminum fly ash in Inner Mongolia, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 166: 96-107.
- [15] 刘桂华,范旷生,李小斌.氧化铝生产中的钠硅渣[J].轻金属,2006(2):13-17.
LIU Guihua, FAN Kuangsheng, LI Xiaobin. Sodium aluminosilicate hydrate in alumina production[J]. Light Metals, 2006(2): 13-17.
- [16] 薄春丽,郑诗礼,马淑花,等.高铝粉煤灰铝硅化合物在稀碱溶液中的浸出行为[J].过程工程学报,2012,12(4):613-617.
BO Chunli, ZHENG Shili, MA Shuhua, et al. Leaching behaviors of aluminum and silicon compounds in aluminum-rich fly ash in dilute alkaline solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(4): 613-617.
- [17] 公彦兵,孙俊民,张生,等.高铝粉煤灰预脱硅同步降低碱含量[J].有色金属(冶炼部分),2014(5):21-25.
GONG Yanbing, SUN Junmin, ZHANG Sheng, et al. Synchronous reduction of alkali content in high alumina fly ash by pre-desilication [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(5): 21-25.
- [18] BAI G, TENG W, WANG X. Processing and kinetics studies on the alumina enrichment of coal fly ash by

- fractionating silicon dioxide as nano particles[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(2):175-184.
- [19] 王勇,申立苗,朱应宝. 高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法提铝硅钙渣脱碱工艺研究[J]. 轻金属, 2015(8): 10-14.
WANG Yong, SHEN Limiao, ZHU Yingbao. Study on dealkalization of silicium-calcium slag from Pre-desilication soda lime sintering process with high-alumina fly ash[J]. Light Metals, 2015(8): 10-14.
- [20] 蒲维,梁杰,雷泽明,等. 粉煤灰提取氧化铝现状及工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(2): 9-12.
PU Wei, LIANG Jie, LEI Zeming, et al. Present situation and research progress of alumina extracting technology from coal fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(2): 9-12.
- [21] 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.
- [22] 李小斌,徐华军,刘桂华,等. 氧化铝熟料溶出过程中SiO₂的行为[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 431-434.
LI Xiaobin, XU Huajun, LIU Guihua, et al. Behavior of SiO₂ during leaching process of alumina sinter[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(3): 431-434.
- [23] 李晓光,丁书强,卓锦德,等. 粉煤灰提取氧化铝技术研究现状及工业化进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(5): 1-11.
LI Xiaoguang, DING Shuqiang, ZHUO Jinde, et al. Research status and industrialization progress of extracting Al₂O₃ from fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 1-11.
- [24] JIANG Z, MA H, YANG J, et al. Thermal decomposition mechanism of desilication coal fly ash by low-lime sinter method for alumina extraction [J]. Ferroelectrics, 2015, 486(1): 143-155.
- [25] 杨静,蒋周青,马鸿文,等. 中国铝资源与高铝粉煤灰提取氧化铝研究进展 [J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 313-324.
YANG Jing, JIANG Zhouqing, MA Hongwen, et al. The bauxite resource in china and advances in the techniques of extracting alumina from high-alumina coal fly ash[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(5): 313-324.
- [26] 蒋周青,马鸿文,杨静,等. 低钙烧结法从高铝粉煤灰脱硅产物中提取氧化铝[J]. 轻金属, 2013(11): 9-13.
JIANG Zhouqing, MA Hongwen, YANG Jing, et al. Extraction of alumina from high-alumina fly ash desilicated residue by low-lime sintering process[J]. Light Metals, 2013(11): 9-13.
- [27] WU Y, XU P, CHEN J, et al. Effect of temperature on phase and alumina extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(11/12): 1363-1367.
- [28] 高荣,郭建民,云冬冬,等. 电厂粉煤灰提取氧化铝的发展前景[J]. 煤炭加工与综合利用, 2013(2): 65-69.
GAO Rong, GUO Jianmin, YUN Dongdong, et al. Development prospects of alumina extraction from fly ash in power plants [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2013(2): 65-69.
- [29] SUN L, LUO K, FAN J, et al. Experimental study of extracting alumina from coal fly ash using fluidized beds at high temperature[J]. Fuel, 2017, 199: 22-27.
- [30] WU Y, LI L, YANG X. Coprecipitation synthesis of Si-modified mesoporous alumina with high thermal stability from coal fly ash[J]. Chemical Papers, 2020, 74(8): 2537-2543.
- [31] ZHANG L, WU Y, ZHANG L, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with high specific area via coprecipitation method[J]. Vacuum, 2016, 133: 1-6.
- [32] WANG R, ZHAI Y, WU X, et al. Extraction of alumina from fly ash by ammonium hydrogen sulfate roasting technology [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1596-1603.
- [33] 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.
LI Laishi, WU Yusheng. Industrial feasibility analysis of producing metallurgical alumina using coal fly ash with Ammonium bisulfate solution process[J]. Light Metals, 2015(10): 10-13.
- [34] WU Y, YANG X, LI L, et al. Kinetics of extracting alumina by leaching coal fly ash with ammonium hydrogen sulfate solution[J]. Chemical Papers, 2019, 73(9): 2289-2295.
- [35] BAI G, QIAO Y, SHEN B, et al. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(6): 1213-1219.
- [36] MU W, ZHAI Y. Preparation of α -alumina from coal fly ash by sintering with sulfuric acid[J]. Advanced Materials Research, 2010, 113-116: 2039-2044.

- [37] SUN Z, LI H, BAO W, 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.
- [38] DING J, MA S, ZHENG S, et al. Study of extracting alumina from high-alumina PC fly ash by a hydrochemical process [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 58-64.
- [39] LI H, HUI J, WANG C, et al. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147-148: 183-187.
- [40] 梁振凯, 雷雪飞, 孙应龙, 等. 氯化钙焙烧法提取粉煤灰中的氧化铝 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33 (9): 1601-1606.
LIANG Zhenkai, LEI Xuefei, SUN Yinglong, et al. Extraction of alumina from coal fly ash by calcination with calcium chloride process [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(9): 1601-1606.
- [41] GUO Y, LI J, YAN K, et al. A prospective process for alumina extraction via the co-treatment of coal fly ash and bauxite red mud; Investigation of the process [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 186: 98-104.
- [42] LI S, BO P, KANG L, et al. Activation pretreatment and leaching process of high-alumina coal fly ash to extract lithium and aluminum [J]. *Metals*, 2020, 10(7): 893.
- [43] ASHWINI K, SHREY A, NIKHIL D. Processing of coal fly ash for the extraction of alumina values [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2020, 6 (2): 294-306.
- [44] 钞晓光. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺研究现状 [J]. *化工管理*, 2017(15): 75-77.
CHAO Xiaoguang. Research status of alumina extraction process from coal fly ash by acid method [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017(15): 75-77.
- [45] 郭强. 粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2015, 21(5): 115-118, 122.
GUO Qiang. Development on leach of alumina from fly ash by acid method [J]. *Clean Coal Technology*, 2015, 21(5): 115-118, 122.
- [46] 李智伟, 田昂, 王宗凡, 等. 以粉煤灰为原料制备高纯单分散球形纳米氧化铝 [J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(3): 812-818.
LI Zhiwei, TIAN Ang, WANG Zongfan, et al. Preparation of high purity monodisperse spherical nano-alumina by using fly ash as raw material [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(3): 812-818.
- [47] 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.
- [48] 王宏宾, 杜艳霞. 粉煤灰盐酸法提取氧化铝技术研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(8): 194-197.
WANG Hongbin, DU Yanxia. The research progress of hydrochloric acid leaching method of extracting alumina from fly ash [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(8): 194-197.
- [49] LV Y, CHEN C, MAO Z. Preparation of alumina from fly ash by sulfuric acid [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 734-737: 1551-1554.
- [50] 蒋训雄, 蒋开喜, 范艳青, 等. 硫酸固相转化法从粉煤灰中提取氧化铝 [J]. *有色金属工程*, 2017, 7(3): 30-35.
JIANG Xunxiong, JIANG Kaixi, FAN Yanqing, et al. Extraction of alumina from coal fly ash using sulfuric acid solid phase conversion technology [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(3): 30-35.
- [51] 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, 51(4): 10-13.
XU Lijun, WANG Yongwang, CHEN Dong, et al. Research progress of the extraction process of alumina by acid from fly ash [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(4): 10-13.
- [52] SHI Y, JIANG K X, ZHANG T A. A cleaner electrolysis process to recover alumina from synthetic sulfuric acid leachate of coal fly ash [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105196. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2019. 105196.
- [53] TRIPATHY A K, 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.
- [54] LIU C, ZHENG S, MA S, et al. A novel process to enrich alumina and prepare silica nanoparticles from high-alumina fly ash [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 173: 40-47.
- [55] 侯慧耀, 陈永强, 马保中, 等. 粉煤灰回收氧化铝工艺研究现状及进展 [J]. *矿冶*, 2021, 30(3): 83-92.
HOU Huiyao, CHEN Yongqiang, MA Baozhong, et al. Research status and progress of alumina recovery from fly ash [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(3): 83-92.