

高铝粉煤灰资源化过程重金属环境影响研究

韩永鹏^{1,2},李会泉^{2*},陈波²,李强²,贾小平¹,张靖峰³,张懿² (1.青岛科技大学化工学院,山东 青岛 266042; 2.中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室,北京 100190; 3.内蒙古大唐国际再生能源开发有限公司)

摘要: 针对高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺过程中重金属元素迁移规律和潜在环境影响量化问题,基于物质流分析方法,分析该工艺中重金属元素的边界输入输出和内部迁移规律.结果表明,输入端 54%的铅元素由工业过程废弃物即高铝粉煤灰带入,其余来自工业原材料.输出端 64%的铅元素进入产品,其余部分进入废弃物.该工艺主要环境排放节点在烧结和水泥生产环节.通过定义相对环境排放指数(REEI),比较分析该工艺与拜耳法工艺重金属排放情况.结果表明,该工艺单位氧化铝产量铅元素净排放显著降低,铬元素环境排放量与拜耳法基本持平,说明高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺不仅可以实现高铝粉煤灰的综合利用,也可以显著降低氧化铝产品的重金属环境影响.

关键词: 高铝粉煤灰; 物质流分析; 重金属污染; 铅

中图分类号: X773

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2013)11-2013-05

Migration and emission of heavy metal elements in the multi-resource utilization of high alumina fly ash process.

HAN Yong-peng^{1,2}, LI Hui-quan^{2*}, CHEN Bo², LI Qiang², JIA Xiao-ping¹, ZHANG Jing-feng³, ZHANG Yi² (1.School of Chemical Engineering,Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2.Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3.Inner Mongolia Datang International Renewable Energy Resource Development Co., Ltd, Hohhot 010200, China). *China Environmental Science*, 2013,33(11): 2013~2017

Abstract: Substance flow analysis was adopted to study the migration behavior and quantitative potential environmental impact of heavy metal elements in multi-resource utilization of high alumina fly ash process. The input, output, and internal migration of heavy metals in this process are obtained. The result showed that 54% of lead was from fly ash, and the other was from industrial raw materials. 64% of lead was brought out through products, and the other through wastes. The environmental emission of this process were from sintering and cement production. The Relative Environment Emission Index (REEI) was defined to compare this process with the Bayer process. The result showed that the lead emission of this process was significantly less than Bayer process and the chromium emission of this process was fair with Bayer process. It meant that this process could not only utilize the resource of high-alumina fly ash but also significantly reduce the environmental impact of heavy metals in alumina product.

Key words: high-alumina fly ash; substance flow analysis; heavy metals pollution; lead

我国鄂尔多斯盆地所产煤炭燃烧产生的粉煤灰铝含量高达 40%~50%^[1],并富含硅、镓等元素,被称为高铝粉煤灰.近年来,针对高铝粉煤灰中多资源的协同利用,形成了包括酸法提取、碱法提取、微波助熔等多种工艺技术方案^[2-5],其中以碱石灰烧结为核心的铝、硅、镓多资源分离与利用工艺较为典型^[1,4].但高铝粉煤灰中含有铬、铅、镉、钒、镍、锰等重金属元素^[6],这些重金属也将进入铝冶炼工业系统,并有可能随三废排入环

境,造成环境污染与生态破坏等问题.国内外针对重金属的迁移、排放、污染等问题,开展了基于物质流分析(SFA)方法的研究工作,如 Graedel 等^[7]研究美国铅元素的流动,关注了铅在美国国内的消费和存量情况.Timmermans 等^[8]使用 SFA 方

收稿日期: 2013-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(71103172); 国家“863”项目(2012AA06A117); 国家科技支撑项目(2011BAC06B13)

* 责任作者, 研究员, hqli@home.ipe.ac.cn

法,建立法兰德斯地区铬元素的静态模型.此外围绕铝元素利用效率等问题,Bertram 等^[9]通过建立铝行业物质流分析模型,描述了全球铝元素的流向及流股间相互关系.陈伟强等^[10-11]量化分析了1991~2007 年我国铝生命周期进出口,并分析了铝在经济系统内的损失情况及原因.

上述研究工作多通过研究铬、铅以及铝等元素在生产加工、消费、废弃等环节的代谢过程,揭示其在社会经济系统中的流动景象,并据此提出相关的资源、环境和产业发展对策.但生产环节的代谢过程是SFA的基础要素,涉及大量而复杂的物理化学过程,生产过程及固废堆存阶段的重金属排放是导致我国多起重金属污染事件的主要根源,因此,需特别针对高铝粉煤灰资源化过程,研究铅、铬等

重金属迁移规律,分析其走向与最终分布及排放,为相关环境政策的制定提供参考.

本文以高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺为具体研究对象,开展了高铝粉煤灰铝硅镓多资源利用过程的重金属元素流代谢研究,分析了铅在产品以及废弃物中分配情况,并以单位氧化铝为基准,与拜耳法工艺的铅、铬排放进行了对比分析.

1 高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺概况

高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺如图1所示,主要过程及产品包括:高铝粉煤灰经预脱硅、烧结、溶出、分解和焙烧等工序得到氧化铝;预脱硅母液用于生产活性硅酸钙;溶出过程产生的赤泥生产水泥;分解母液提取金属镓.

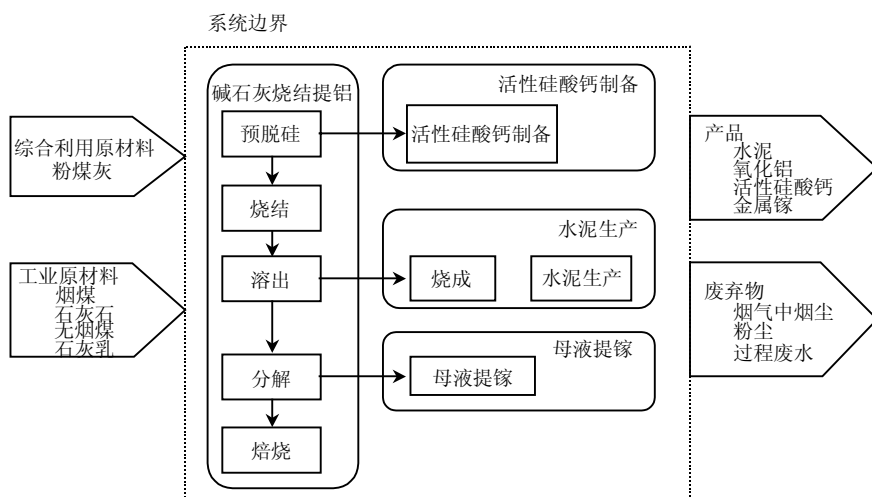


图1 高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺流程

Fig.1 Process flow of multi-resource utilization of high alumina fly ash process

现有碱石灰烧结提铝研究^[4,12]通过优化熟料烧成条件,可实现氧化铝溶出率达到90%以上;脱硅母液经苛化、水洗、脱碱、水洗、干燥得到硅酸钙产品^[13];赤泥制水泥方法主要有脱碱-煅烧^[14]和活化-煅烧^[15]等;分解母液提镓是母液高效利用的有效方式,提取方法主要有离子交换法^[16]、树脂吸附法^[17]、电解法^[18]、混合法^[19]等.

2 研究方法

2.1 实验方法及数据处理

采用实验分析、文献调研、现场调研等相结合的方法,跟踪分析重金属元素在高铝粉煤灰资源化过程中的迁移行为.实验分析环节采用ICP-OES及原子吸收的方法检测样品中铅、铬等重金属含量.具体分析包括酸化、稀释定容、高温碱熔等过程,为降低实验误差影响,分析过程针对每种物料,各测4~6个平行样.

基于上述分析与调研所得的数据,以1t氧化铝为基准,计算各主要流股中重金属元素量,分析铅、铬等主要重金属在高铝粉煤灰资源化过程的

迁移规律.其计算公式为:

$$M_i = \frac{G_i}{G_F} \cdot X_i \tag{1}$$

式中: M_i 为每生产 1t 氧化铝第 i 流股中重金属元素的量; G_i 为第 i 流股的流量核算量; G_F 为产品氧化铝的流量核算量; X_i 为 i 流股中重金属元素的含量.

为直观反映重金属元素在原料和产品中的分配情况,在得到 M_i 后,计算第 i 流股重金属量占输入总量的比例系数,其计算式为:

$$K_i = \frac{M_i}{\sum M_{i\lambda}} \tag{2}$$

式中: K_i 为第 i 流股中重金属元素占输入总量比例系数; $\sum M_{i\lambda}$ 为该重金属元素输入量之和.

2.2 重金属环境排放评价

目前我国 80%以上的氧化铝和氢氧化铝是由拜耳法工艺生产的^[20],该工艺通过溶出-沉降-晶种分解得到产品,并产生大量赤泥.为评价高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺的重金属排放情况,将该工艺碱石灰烧结制氧化铝单元与拜耳法制铝进行对比,比较 2 种工艺的单位氧化铝产量铅、铬 2 种重金属的排放量情况.

生命周期评价(LCA)是量化评价特定产品生命周期内环境影响的重要方法.基于 LCA 的思想,在 SFA 分析的基础上,建立了高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺的重金属排放清单.并同样采用试验分析、文献和现场调研等方法,进行了拜耳法过程重金属迁移的 SFA 研究,建立了拜耳法生产 1t 氧化铝的重金属排放清单.

在上述重金属排放清单的基础上,以 1t 氧化铝为基准,开展了高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺和拜耳法工艺重金属排放的对比研究.参考周和敏等^[21]的研究,定义重金属的相对环境排放指数(REEI)作为评价指标.

铅元素 REEI 计算公式如下:

$$REEI_{Pb} = \frac{Q_{高铝,Pb}}{Q_{拜耳,Pb}} \tag{3}$$

式中: $REEI_{Pb}$ 为铅元素相对环境排放指数; $Q_{高铝,Pb}$ 表示高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺铅元素净排放量; $Q_{拜耳,Pb}$ 表示拜耳法工艺铅

元素净排放量.

从环境角度,考虑新引入的铅元素环境污染,高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺的输入原料中,高铝粉煤灰为综合利用原材料,来自社会经济系统内部.因此,计算 $Q_{高铝,Pb}$ 时,扣除了高铝粉煤灰本身所含的重金属元素铅,其意义为铅元素的环境净排放量.

同理,铬元素的 REEI 计算公式如下:

$$REEI_{Cr} = \frac{Q_{高铝,Cr}}{Q_{拜耳,Cr}} \tag{4}$$

3 结果与分析

3.1 铅元素进出口分析

按照上述数据收集及处理方法,得到高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺铅元素输入输出示意图,分别如图 2、图 3 所示.

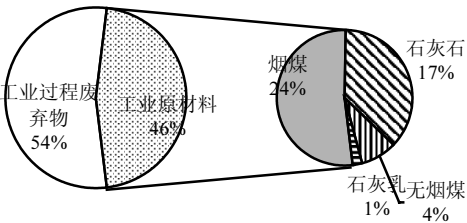


图 2 工艺过程铅元素输入情况
Fig.2 Pb input of the process

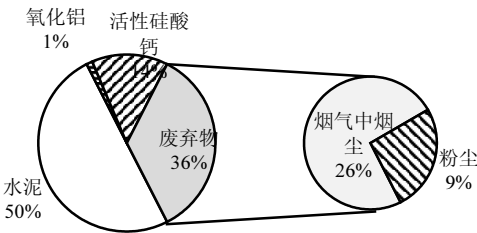


图 3 工艺过程铅元素输出情况
Fig.3 Pb output of the process

在输入端,超过一半(54%)的铅元素是由工业过程废弃物即高铝粉煤灰带入的,其他部分由工业原材料输入.高铝粉煤灰碱石灰烧结制铝工艺,通过合理消纳高铝粉煤灰,有效缓解煤灰堆存过程中的环境压力.

在输出端,64%的铅由产品带出,有一半的铅元素固化在水泥;另有约 1/3 的铅进入废弃物.

26%的铅随烟气排空,据其他研究^[22]表明,煤燃烧过程中部分铅与烟气中活性原子 Cl 的亲合力较高,易于进入烟气中烟尘。

输出端铅主要固化在水泥中,通过实验检测,水泥熟料中铅含量约为 50×10^{-6} ,符合我国水泥熟料中重金属要求^[23].部分铅进入产品活性硅酸钙和氧化铝中.产品活性硅酸钙中铅元素含量为

41×10^{-6} ,目前尚未有活性硅酸钙中重金属含量要求.氧化铝中铅元素含量约为 5×10^{-6} ,国家氧化铝质量标准中也未对铅含量有明确要求^[24].

3.2 铅元素迁移及排放源分析

为进一步分析重金属元素的主要环境排放节点及系统内循环情况,开展了工艺过程元素迁移规律研究,铅元素迁移情况如图 4 所示。

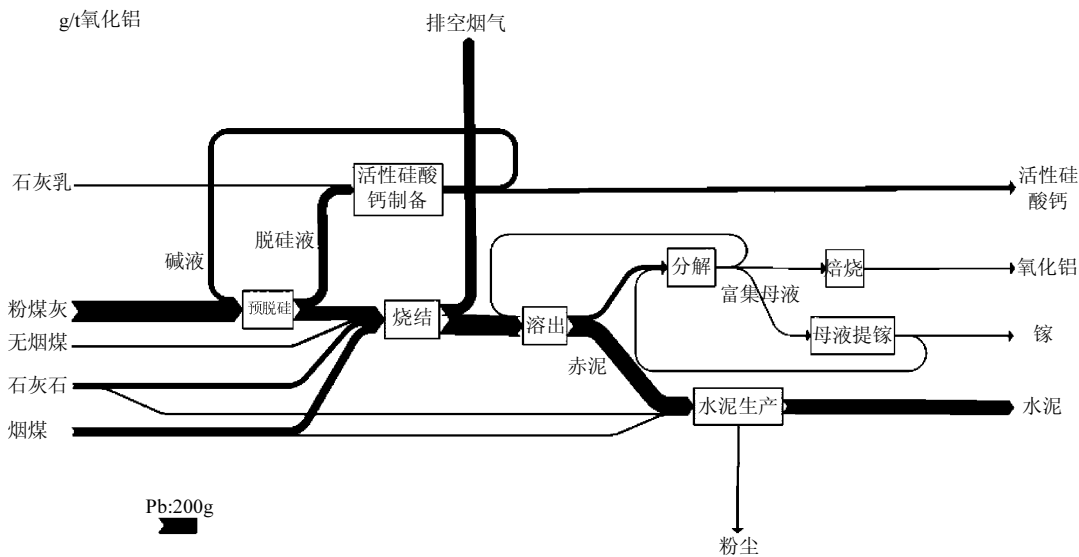


图 4 工艺过程铅元素迁移情况

Fig.4 Pb migration of the process

铅元素进入系统后主要沿预脱硅-烧结-溶出-水泥生产这一路径迁移,最终固化在水泥中,其余部分沿预脱硅-烧结迁移后随烟气排出,部分进入产品活性硅酸钙和铝中。

铅元素主要环境排放节点为烧结和水泥生产 2 个工序,分别以烟气和粉尘的形式排出.因此为控制铅元素对大气环境的直接污染,重点需控制烟气中粉尘的排放,提高含铅粉尘的除尘效率。

该工艺主要固液分离节点是预脱硅和溶出过程,2 个节点铅元素在固液相中分配情况存在明显差别.据研究^[1]表明在预脱硅环节中,高铝粉煤灰中玻璃相与碱反应,而莫来石-刚玉相则基本稳定,高铝粉煤灰中铅元素大量存在于玻璃相中^[6],该部分铅在预脱硅过程中进入脱硅液中.预脱硅处理后的粉煤灰中铅主要存在于莫来石-刚玉相,不易进入液相。

溶出过程赤泥中含有大量的铅元素,实现赤泥

制水泥有效缓解了赤泥堆存过程中重金属的环境污染问题.同时,由于分解和苛化母液多次循环使用,在生产过程中应定期测试母液中的铅含量,以防止铅元素长期积累而对产业链或者环境造成危害。

3.3 重金属排放情况比较分析

选取我国华中地区某氧化铝厂为比较对象,该厂年产氧化铝 200 万 t,可作为拜耳法工艺的典型代表.采取该厂铝土矿、石灰、赤泥样品,检测其中重金属元素含量,流量数据文献^[25]中拜耳法工艺衡算和数据.根据以上数据核算拜耳法重金属排放情况,并与高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺比较,结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,铅元素 REEI 值为 0.524,拜耳法铅元素环境排放量约为碱石灰烧结制铝工艺环境净排放量的 2 倍;铬元素 REEI 值为 1.023,拜耳法铬元素环境排放量略低于碱石灰烧结制铝工艺环境净排放量.说明高铝粉煤灰碱石

灰烧结多资源利用工艺铬元素净排放与拜耳法基本相当,并会明显降低铅元素环境净排放。

表 1 2 种工艺重金属排放情况比较

Table 1 Comparison of heavy metal emissions of two processes			
重金属	高铝粉煤灰石灰石 烧炼制铝 Q (g/t)	拜耳法 Q (g/t)	REEI
铅	88.7	169.4	0.524
铬	359.7	351.5	1.023

铅元素 REEI 较铬元素 REEI 值偏低很多,主要是由于在预脱硅环节,铅元素向活性硅酸钙生产单元迁移比例较铬元素更大,使得碱石灰烧结制铝工艺铅元素环境排放量减少。

4 结论

4.1 高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺输入端铅元素 54%来自经济系统内部,即高铝粉煤灰;其余来自环境.输出端铅元素 64%由产品带出,有约 1/3 进入废弃物中,其中有约 26%进入烟气中烟尘.

4.2 高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺过程重金属铅元素主要环境排放节点为烧结和水泥生产环节,分别以烟气中烟尘和粉尘的形式排出.在预脱硅环节,存在于玻璃相中的大量铅元素进入脱硅液中.工艺过程重金属元素随母液循环累计,应引起注意.

4.3 单位产能高铝粉煤灰碱石灰烧结多资源利用工艺铬元素净排放与拜耳法基本相当,并会明显降低铅元素环境净排放。

参考文献:

[1] 张战军.从粉煤灰中提取有用资源的研究 [D]. 西安:西北大学, 2007:11,89-94,58-59.

[2] Fernandez A M, I.J.L., LlavonaM 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.

[3] 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.

[4] 王佳东,翟玉春,申 晓.碱石灰烧结法从脱硅粉煤灰中提取氧化铝 [J]. 轻金属, 2009,(6):14-16.

[5] 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,(3792):47-49.

[6] 张战军,孙俊民,赫 英,等.高铝粉煤灰中部分主微量元素的分布规律研究 [J]. 地球化学, 2006,35(6):660-666.

[7] Mao J, Graedel T E. Lead In-Use Stock [J]. Journal of Industrial Ecology, 2009,13(1):112-126.

[8] Timmermans V, Van Holderbeke M. Practical experiences on applying substance flow analysis in Flanders: bookkeeping and static modelling of chromium [J]. Journal of Cleaner Production, 2004,12(8):935-945.

[9] Marlen Bertram, Kenneth J. Martchek, Georg Rombach. Material flow analysis in the aluminum industry. [J]. Journal of Industrial Ecology, 2009;13(5):650-654.

[10] 陈伟强,石 磊,常鼎宇,等.1991 年~2007 年中国铝物质流分析 (I):全生命周期进出口核算及其政策启示 [J]. 资源科学, 2009(11):1887-1897.

[11] 陈伟强,石 磊,钱 易.1991 年~2007 年中国铝物质流分析(II):全生命周期损失估算及其政策启示 [J]. 资源科学, 2009(12): 2120-2129.

[12] 唐 云,陈福林.碱石灰烧结法提取粉煤灰中的氧化铝 [J]. 矿业工程, 2008,28(6):73-75.

[13] 李会泉,李少鹏,李勇辉,等.一种利用粉煤灰脱硅母液生产活性硅酸钙的方法 [P]. CN,102583410A, 2012-07-18.

[14] 任根宽.赤泥的改性及其在水泥生产中的应用 [J]. 有色金属, 2011,63(1):123-126.

[15] 张彦娜,潘志华,李东旭,等.赤泥用作高性能水泥性能调节组分的研究 [J]. 南京工业大学学报, 2004,26(5):20-26.

[16] 谢访友,王 纪,郭朋成,等.用离子交换法从拜耳法生产 Al_2O_3 的种分母液中回收镓 [J]. 轻金属, 2009,10:10-17.

[17] 林建军,钟依均,陈建荣等.N503 萃淋树脂吸附镓的研究 [J]. 中国有色金属学报, 1996,6(1):40-43

[18] 吕理霞.氧化铝厂镓的回收 [J]. 轻金属, 2002,5:15-17.

[19] 王学诗,吕鲜翠.联合法提镓工艺研究 [J]. 轻金属, 2002, (9):29-33.

[20] 廖新勤.我国氧化铝生产节能减排的思考 [J]. 轻金属, 2011(增刊),60-62.

[21] 周和敏,高 怀,李贵奇.钢铁生产环境负荷的累积对比分析评价 [J]. 钢铁, 2002,37(2):64-69.

[22] 黄亚继,金保升,仲兆平,等.几种微量元素在煤燃烧过程中迁移规律非研究 [J]. 洁净煤燃烧与发电技术, 2002,3(3):15-18.

[23] GB50295-2008 水泥工厂设计规范 [S].

[24] GB/T24487-2009 氧化铝 [S].

[25] 符 岩,张阳春.氧化铝厂设计 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2008:106-121.

作者简介: 韩永鹏(1988-),男,山东德州人,青岛科技大学硕士研究生,研究方向为循环经济、固体废物资源化利用。