

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.03.006

粉煤灰回收氧化铝工艺研究现状及进展

侯慧耀^{1,2} 陈永强^{1,2} 马保中^{1,2} 邵爽^{1,2} 王成彦^{1,2}

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 稀贵金属绿色回收与提取北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 综合利用高铝粉煤灰中的高价值元素, 特别是成分占比较高的铝元素, 不仅可以降低我国对国外优质铝土矿的依赖度, 而且可以缓解我国燃煤电厂的固废处理压力。阐述了粉煤灰的一些基本性质以及从粉煤灰中提取氧化铝的技术进展, 对粉煤灰提取氧化铝的碱法工艺、酸法工艺、酸碱联合及碳热还原法、生物浸出法、气相提取法等工艺进行了介绍, 并指出了不同工艺的优缺点, 最后提出了未来从粉煤灰中提取氧化铝技术的发展方向。

关键词: 粉煤灰; 氧化铝; 碱法; 酸法

中图分类号: TQ133.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)03-0030-10

Research status and progress of alumina recovery from fly ash

HOU Hui-yao^{1,2} CHEN Yong-qiang^{1,2} MA Bao-zhong^{1,2} SHAO Shuang^{1,2} WANG Cheng-yan^{1,2}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Green Recycling and Extraction Metals, Beijing 100083, China)

Abstract: Comprehensive utilization of high-value elements in high alumina fly ash, especially the high content of aluminum, can not only reduce the dependence of China on foreign high-quality bauxite, but also alleviate the pressure of solid waste treatment in coal-fired power plants in China. Some basic properties of fly ash and the technological progress of extracting alumina from fly ash are described. The processes of extracting alumina from fly ash, such as alkali process, acid process, acid-base combination and carbonthermal reduction process, bioleaching process and gas phase extraction process, are introduced. The advantages and disadvantages of different processes are pointed out. Finally, the development direction of alumina extraction from fly ash in the future is proposed.

Key words: fly ash; alumina; alkali process; acid process

粉煤灰主要是发电厂煤炭燃烧产生的残余颗粒物^[1]。据统计, 2017年我国粉煤灰排放量约为6.86亿t, 2019年为7.48亿t^[2]。尽管我国的能源结构在发生变化, 但煤炭消费仍然是最大的, 在未来几年内, 排放的粉煤灰量将会持续增加。粉煤

灰的处置已正成为一个备受关注的问题, 因为不当的处理会给环境带来负面影响。目前, 粉煤灰主要被应用在制备陶瓷、水泥、吸附剂等领域^[3], 其价值尚未得到全部开发。山西和内蒙古地区排放的高铝粉煤灰中的氧化铝含量高达40%~50%, 与传统铝土矿中的铝含量接近, 且产量大, 年产量约为5000万t^[4], 所以可以把高铝粉煤灰当成一种可替代铝土矿的重要非传统资源加以利用, 从而降低我国对国外优质铝土矿的依赖度^[5]。因此, 从粉煤灰中提取Al₂O₃对固体废弃物的处理利用和开发新的铝源具有重要意义。

收稿日期: 2021-03-31

基金项目: 国家科技攻关计划项目(2019YFC1908401); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-MP-20-04)

第一作者: 侯慧耀, 硕士研究生, 研究方向为固废资源化利用。E-mail: tyuthuiyao@163.com

通信作者: 陈永强, 博士, 教授; E-mail: chyq0707@sina.com

1 粉煤灰的化学组成及基本性质

1.1 粉煤灰的化学组成

粉煤灰中含有铝、铁、硅、钙等常量元素及镓、锗等微量元素^[6]，由石英、玻璃体、莫来石及残碳等组成^[7]。粉煤灰的化学成分与所燃烧的煤的来源、煤的类型和均匀性、燃煤电厂的运行参数以及分离粉煤灰所采用的收集方法等有关。如中煤平朔矿区所产生的粉煤灰中 Al_2O_3 含量约为 40%^[8]，而河南某公司所产生的粉煤灰中 Al_2O_3 含量仅有 17% 左右^[9]。根据粉煤灰的成分特点，通常将其分为 F 级灰和 C 级

灰，若粉煤灰中的 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ ，为 F 级，若 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$ ，为 C 级。以山西某发电厂粉煤灰为例，粉煤灰氧化铝质量分数达 36.83%，其氧化铝含量高，满足 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ ，属于 F 级灰，适合作为提取氧化铝的原料，其化学组成见表 1。

1.2 粉煤灰的物理性质与微观结构

常见的粉煤灰颜色呈灰色或灰黑色，其颜色主要与灰中残碳含量有关。扫描电镜下观察到其颗粒形状不规则，且表面孔隙结构较多。粉煤灰的部分物理性质见表 2，微观结构如图 1 所示。

表 1 山西某发电厂粉煤灰主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of fly ash from a power plant in Shanxi Province /%							
成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	LOI
含量	36.83	43.15	4.97	7.10	0.91	1.88	5.5

表 2 粉煤灰的物理性质^[10]

Table 2 Physical properties of fly ash ^[10]							
项目	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	堆积密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	粒径分布/ μm	真密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	孔隙率/%	需水量/%	灰分/%
范围	5~20	0.53~0.65	0.5~300	2.1~2.6	60~75	89~130	70~80

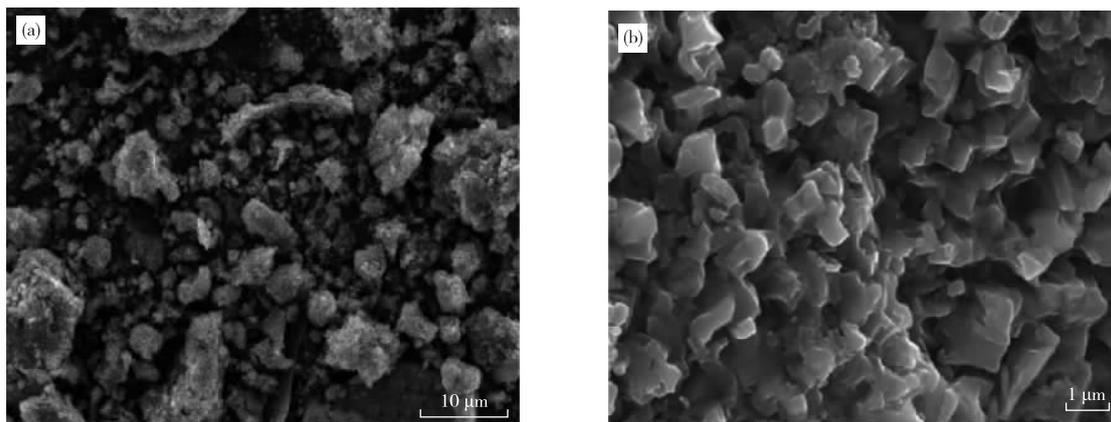


图 1 粉煤灰的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of fly ash

2 粉煤灰提取氧化铝工艺

从早期的研究中可以清楚地知道，粉煤灰中的 Al_2O_3 含量和铝硅比达不到用拜耳法提取的要求，与铝土矿相比，粉煤灰中的二氧化硅含量高，若直接应用拜耳法工艺，脱硅过程中会形成不溶性的钠铝硅酸盐，导致碱损失大。为此，科研工作者们在借鉴拜耳法的基础上，探索其它提铝工艺。根据粉煤灰的成分特点以及浸出介质的不同，从粉煤灰中提取氧化铝的工

艺可以分为碱法、酸法、酸碱联合和其它方法等。基于不同的工艺，我国也陆续建成了许多粉煤灰提取氧化铝项目，如中煤平朔煤业有限公司年产 10 万 t 氧化铝（预脱硅—碱石灰烧结法）、内蒙古鄂尔多斯电气冶金有限公司年产 100 万 t 氧化铝（酸浸拜耳联合工艺）等项目^[11]。

2.1 碱法

2.1.1 碱烧结法

常见的碱烧结法有石灰石烧结法、（预脱硅）碱石灰烧结法、氯盐苏打焙烧法。

1) 石灰石烧结法

石灰石烧结法又叫石灰石烧结—拜耳法，一般包含烧结、熟料自粉化、溶出、脱硅、碳化、煅烧等工序。蒙西集团也采用此方法，最终生产出了一级氧化铝，其工艺流程如图 2 所示。将粉煤灰与石灰石配成的混合料在高温条件下(1 300~1 400 °C)烧结，生成不溶于 Na₂CO₃ 溶液的 2CaO·SiO₂ 和易溶于 Na₂CO₃ 溶液的 12CaO·7Al₂O₃。在烧结熟料冷却过程中，反应生成的硅酸二钙由 β 多晶型转化为 γ 多晶型，体积膨胀，从而实现熟料自粉化，减少研磨烧结矿的需要^[12]。烧结过程主要发生的反应见式(1)~(3)^[13]。

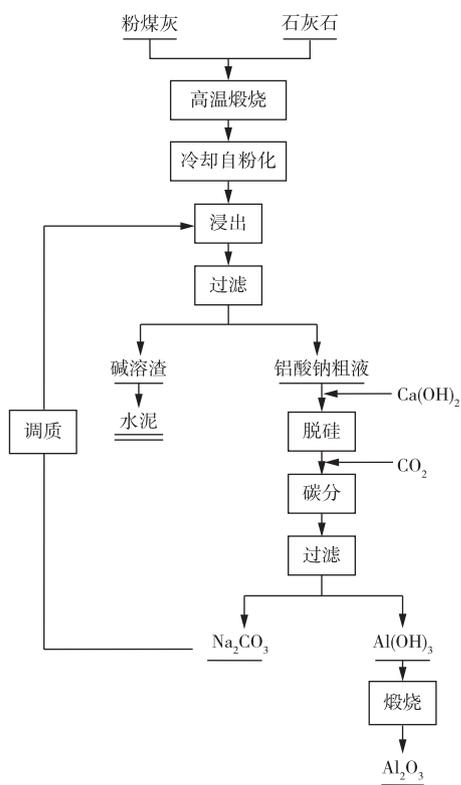
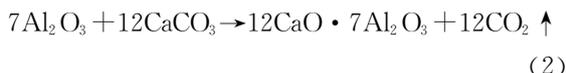
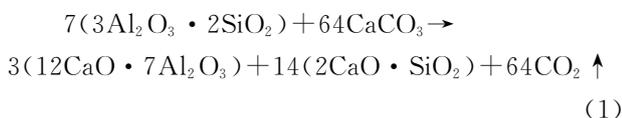


图 2 石灰石烧结法流程^[14]

Fig. 2 Flowsheet of lime sinter process^[14]

冷却后的烧结料通过 Na₂CO₃ 溶液浸出，使其中的铝转变为 NaAlO₂。浸出过程中少量二氧化硅会溶解为硅酸钠，影响铝的提取，所以溶出液需要进行脱硅处理。脱硅过程是利用了向溶出液加入石

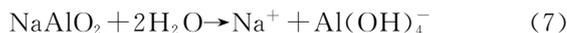
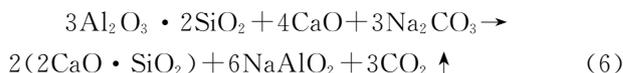
灰乳后 Na₂SiO₃ 变为溶解度更小的铝硅酸钙的原理^[15]。脱硅后的 NaAlO₂ 精液与 CO₂ 反应而碳化，生成氢氧化铝，然后煅烧形成 Al₂O₃。

LIN 等^[16]采用石灰石烧结法活化粉煤灰，然后由 Na₂CO₃ 溶液浸出烧结熟料。烧结过程中 β-C₂S 向 γ-C₂S 的转化伴随着体积的增大，导致烧结熟料的自粉化，自粉粒径小于 1 μm，用 Na₂CO₃ 溶液从自粉料中浸出 Al₂O₃。在碳化过程中加入高性能分散剂，控制 Al(OH)₃ 的结晶和团聚，制备出粒径小于 0.4 μm 的 Al(OH)₃ 超细粉体，后续可用于制备氧化铝。

石灰石烧结法过程较为简单，对设备腐蚀较小，但存在烧结温度较高、渣量大、能耗较高等问题。

2) 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法将粉煤灰与 Na₂CO₃ 和石灰混合配制成生料在 1 100~1 200 °C 高温下烧结，使生料中的 Al₂O₃ 变为易溶的 NaAlO₂，二氧化硅变为不溶的 2CaO·SiO₂。不同于石灰石烧结法，碱石灰烧结法的熟料是用水浸出，而不是 Na₂CO₃ 溶液浸出。浸出后得到 NaAlO₂ 粗液，粗液经进一步处理可得氧化铝。烧结和溶出过程主要的反应^[17-18]见式(4)~(7)。



相对于石灰石烧结法，该法焙烧温度较低，CaO 消耗量低，但仍会产生大量的残渣，为此，大唐国际和清华同方共同研发了预脱硅碱石灰烧结法，即在碱石灰烧结法的基础上用低浓度稀碱溶液对粉煤灰进行预处理。WANG 等^[19]以宁夏某电厂粉煤灰为原料，先用 NaOH 溶液对粉煤灰进行预处理，减少钙、硅化合物的残留。然后采用改进的碱石灰烧结法对脱硅产物进行处理，在 1 050 °C 下烧结 2 h。将烧结产物在 85 °C 下通过水热法处理，过滤后制得初始 NaAlO₂ 溶液，最后碳分制备氢氧化铝粉体。粉煤灰中氢氧化铝的提取率可达 83%。杨再明等^[20]利用低钙石灰烧结法从脱硅粉煤灰中提取 Al₂O₃，将脱硅粉煤灰与石灰和 Na₂CO₃ 混合烧结，烧结熟料常压浸出后过滤，滤液经脱硅、碳分、煅烧得到氧化铝。在最优条件下，脱硅粉煤灰烧结熟料的 Al₂O₃ 浸出率可达 93.29%。

3) 氯盐苏打焙烧法

该工艺将盐如 NaCl 、 CaCl_2 等与 Na_2CO_3 作为混合焙烧活化剂，然后加入至粉煤灰中一起焙烧，所得焙烧产物再由稀酸浸出。TANVAR 等^[21] 用 Na_2CO_3 和 NaCl 混合烧结活化粉煤灰，然后用硝酸浸出，铝的提取率可达 72%。

2.1.2 碱溶法

常见的碱溶法包括两步碱溶法、水热法以及亚熔盐法等。

1) 两步碱溶法

苏双青等^[22] 使用两步碱溶解工艺由粉煤灰制备超细氢氧化铝。在此过程中，先将粉煤灰在一定温度条件下用 NaOH 溶液预脱硅，然后进行过滤，滤饼用 NaOH 和 CaO 溶出，得到高苛性比的 NaAlO_2 溶液，经一系列工序处理后得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。李会泉等^[23] 提出了预脱硅两步碱溶法从粉煤灰中提取氧化铝。经两步碱溶反应，氧化铝提取率可达 94.9%。

两步碱溶法虽然没有高温烧结过程，能耗也较低，但是耗碱量大，降低 NaAlO_2 溶液苛性比工艺复杂。

2) 水热法

LI 等^[24] 采用混合碱 ($\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) 水热法处理粉煤灰，并对反应机理进行了探讨。其反应原理为，高温高压条件下，溶液中存在着 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 平衡相区，莫来石与 NaOH 在较低温度下反应生成羟基方钠石，后续加入 CaO 时溶液中的平衡体系发生改变，升温后羟基方钠石会与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应，粉煤灰的物相结构可被破坏，铝更容易溶出。与单独使用 NaOH 浸出相比， CaO 的加入能有效的抑制硅的浸出。现如今，该工艺也被成功应用于低品位铝土矿和赤泥的处理^[25]。YANG 等^[26] 以循环流化床高铝粉煤灰为原料，以不锈钢高压釜为反应容器，采用温和水热法回收氧化铝，在最佳条件下，氧化铝提取率可达 92.31%。

水热法工艺简单，脱铝渣易分解，但也存在溶液碱浓度较高，导致料浆黏度较高而不便输送，生成的硅酸盐化合物中仍然附带相当数量的铝或钠损失。

3) 亚熔盐法

粉煤灰经高浓度 NaOH 亚熔盐介质溶出后，含铝物相结构可被破坏，铝以 NaAlO_2 形式进入介质， Ca 、 Si 等以 NaCaHSiO_4 的形式进入固相，从

而实现铝和硅等组分的分离，铝的溶出率可达 90% 以上^[27]。丁健^[28] 研究了亚熔盐法提铝过程的反应机理，并探究了溶出过程的中间产物在介质中的分解动力学。张泽豪^[29] 针对亚熔盐法生产氧化铝过程中的料浆黏稠问题，考察了温度、碱浓度等对溶液黏度的影响。

该法利用亚熔盐介质具有蒸汽压低、沸点高等的特点，这也是亚熔盐法与拜耳法的区别所在。亚熔盐工艺没有高温烧结过程，铝硅可实现同步高效分离。

2.2 酸法

基于粉煤灰中的二氧化硅几乎不溶于酸的特性，一系列的酸被用作浸出剂，如硫酸、盐酸、硝酸等。酸法包括直接酸浸、酸或酸性盐焙烧法、硫酸氢铵法、氟化物助溶法、加压浸出法、两步酸浸法等。

2.2.1 直接酸浸法

一步酸溶法就是典型的直接酸浸，一步酸溶法为神华集团与吉林大学共同研发，通过一步盐酸浸出可综合回收铝、镓、铁等，其流程如图 3 所示。具体工艺为，先磁选除去粉煤灰中部分的铁氧化物，后由盐酸浸出粉煤灰，过滤得到 AlCl_3 溶液，溶液中的镓、铁经系统回收后，接着进行浓缩、煅烧后得到冶金级氧化铝。一步酸溶法具有流程短、成本低、酸可循环使用等优点，但还是存在酸性条件下设备的腐蚀以及浸出液中杂质含量高问题。

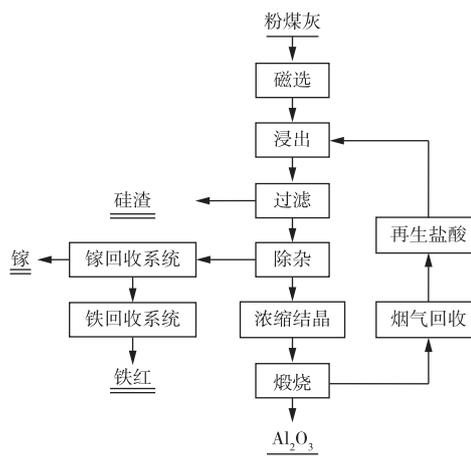


图 3 一步酸溶法流程^[30]

Fig. 3 Flowsheet of one step acid solubility method

2.2.2 酸或酸性盐焙烧法

为了提高粉煤灰的活性和铝的提取效率，通常将粉煤灰进行热活化预处理，然后再由水或稀酸进行浸出。通常使用硫酸作为活化剂，其性质稳定且

不易挥发。主要工艺为,粉煤灰与浓硫酸混合焙烧,得到的焙烧熟料用热水浸出,浸出液进一步除杂后结晶,煅烧产出氧化铝。除直接用酸作为焙烧活化剂外,也有用酸性盐来作为活化剂,如硫酸氢钾、焦硫酸钾等。

刘康^[31]将浓度为80%的浓硫酸与粉煤灰按一定质量比混合后在270℃下焙烧1h后浸出,最终Al₂O₃的提取率可达92%以上。GUO等^[32]采用低温硫酸氢钾煅烧技术从粉煤灰中提取Al₂O₃,结果表明,该工艺能有效地回收氧化铝,硫酸氢钾对莫来石相和刚玉相的降解有明显的促进作用,并在最佳条件下,实现氧化铝92.8%的提取率。GUO等^[33]也采用焦硫酸钾来作为活化粉煤灰,结果表明,在K₂S₂O₇/Al₂O₃摩尔比3.55:1、煅烧温度212℃、煅烧时间3.1h条件下,氧化铝提取率可达93.28%。

2.2.3 硫酸氢铵法

硫酸氢铵既可以作为粉煤灰焙烧活化时的添加剂,也可以作为浸出剂直接浸出粉煤灰。硫酸氢铵烧法是一种强酸弱碱盐法。其工艺流程为,将粉煤灰与(NH₄)₂SO₄或NH₄HSO₄按一定配比混合焙烧,焙烧产生的NH₃可用于制备氨水,焙烧熟料经H₂SO₄或水浸出后得到粗制Al₂(SO₄)₃溶液,用氨水调节溶液的pH值,得到NH₄Al(SO₄)₂,经重结晶、煅烧制得氧化铝。WANG等^[34]将粉煤灰与硫酸氢铵按一定摩尔比混合后在400℃下焙烧活化,铝的浸出率可达90.11%。李来时等^[35]利用硫酸氢铵溶液直接浸出粉煤灰,先将粉煤灰与硫酸氢铵溶液混合于低温环境下进行浸出,用氨水调节浸出液pH值,得到粗Al(OH)₃,进一步处理可得冶金级氧化铝。SUN等^[36]提出了一种在高温流化床中添加硫酸铵从粉煤灰中固态提取氧化铝的方法,通过对由粉煤灰制备硫酸铝铵的研究,发现该方法与其它酸法相比,可以大大缩短反应时间,且没有人为引入杂质,在实验室条件下,氧化铝提取率最高可达90%。

硫酸氢铵烧法具有能耗低、烧结温度低、对设备防腐要求低等优点,但该工艺存在烧结粘窑、氨气外溢等问题却一直未能得到有效解决。

2.2.4 氟化物助溶法

为提高铝的浸出率,常添加一些氟化物助剂如氟化铵、氢氟酸等来强化浸出过程。

赵剑宇等^[37]利用氟化铵来强化粉煤灰的酸浸效果,铝的溶出率可达97%以上。该工艺以氟化

铵为助剂,以硫酸为浸出剂,在F⁻的作用下,粉煤灰中的Al₂O₃和SiO₂键合结构被破坏。SiO₂与NH₄F反应生成氟硅酸,然后加入氨水,得到SiO₂沉淀和氟化铵,再与NaOH反应,经过除杂、碳酸化和煅烧后制得氧化铝。TRIPATHY等^[38]发现HF的加入在很大程度上改善了粉煤灰的酸浸性能,向浸出介质中添加氟化物可以溶解粉煤灰中的莫来石,从而使更多氧化铝进入溶液。在HF存在下,用硫酸浸出粉煤灰,铝的浸出率可以提高到92%。

氟化物助溶法不需要进行高温烧结操作,可直接进行酸浸出,能耗低、铝提取率高,但由于氟化物的加入,该工艺对设备的防腐性能提出了更高的要求,操作更具危险性,同时氟的去除也成为一个问题。

2.2.5 加压酸浸法

加压浸出相对于常压酸浸而言,常以高压釜作为反应容器,反应温度一般为100~300℃,操作压力一般为1.0~3.0MPa,在高温高压环境中物质间的反应速度更快,从而可以强化浸出效果,提高浸出率。

WU等^[39]利用硫酸溶液加压浸出粉煤灰,在180℃条件下浸出4h,氧化铝的提取率可达82.4%。VALEEV等^[40]提出一种处理粉煤灰的联合工艺,首先磁选分离铁,然后浮选分离碳,最后在液固比5:1、200℃条件下以345g/L浓度的盐酸溶液加压浸出3h,铝的提取率可达95%。

笔者研究团队正在开展利用硝酸加压浸出技术提取粉煤灰中铝的研究,研究表明该工艺可以在浸出过程中实现铝和铁的分选,浸出液经浓缩结晶、煅烧等工序制备氧化铝,煅烧产生的氮氧化物可以耦合再生硝酸,浸出渣可以用于制备白灰黑。

与烧法相比,加压酸浸能耗较低,但其对工艺设备的抗腐蚀性能、气密性要求较高。

2.2.6 两步酸浸法

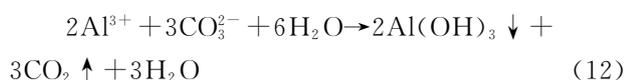
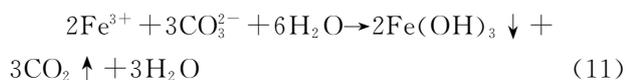
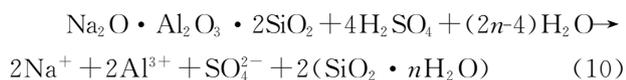
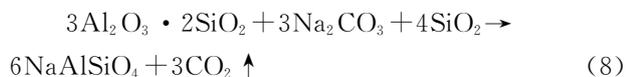
并非所有的氧化铝都包含在莫来石相中,由于粉煤灰中的非晶相是酸溶性的,酸溶性非晶相可直接浸出,因此不一定需要烧结预处理来实现金属溶解。SHEMI等^[41]将浸出分为烧结前和烧结后两阶段,从而提出所谓的两步酸浸工艺。第一步,用6mol/L H₂SO₄溶液直接浸取非晶相中的铝,在82℃下浸出10h后过滤,所得的残渣与石灰混合在1050℃烧结3h,将莫来石相转化为酸溶性斜长石相,烧结熟料在82℃下用6mol/L H₂SO₄溶

液进行第二阶段浸出，铝的联合提取率可达 88.2%。

ZHU 等^[42]采用酸浸—碱烧—酸浸法从粉煤灰中提取氧化铝。第一步先用高浓度硫酸溶液浸出，反应结束后过滤，将一次浸出渣与碳酸钠混合后在 860 °C 下焙烧 2 h，然后将焙烧产物用水浸出，大部分硅酸钠会溶解，铝留在水浸渣中，接着用低浓度硫酸溶液对水浸渣进行第二步酸浸，铝的总溶出率可超过 97%。

2.3 酸碱联合法

为提高粉煤灰的活性，常将粉煤灰与 NaCO₃ 按一定比例混合烧，烧熟料由稀酸浸出后进行过滤，所得脱硅滤液再加 Na₂CO₃ 来调节 pH 值使铝铁共沉淀，接着向所得铝铁共沉淀中加入高浓度 NaOH 溶液，得到的 NaAlO₂ 溶液，然后经碳分、煅烧制得氧化铝。主要反应见式(8)~(13)。



刘能生等^[43]按粉煤灰：碳酸钠质量比为 1：1 配制成混合料，将混合料在 900 °C 下焙烧 1 h 后得到焙烧熟料，然后用硫酸溶液浸出，铝的浸出率可达 92.23%。粉煤灰中 Al：Si 的摩尔比通常小于 1，过量的 SiO₂ 会与 Na₂CO₃ 发生反应生成 Na₂SiO₃，造成了 Na₂CO₃ 的过量消耗，为此 GUO 等^[44]提出预脱硅—碳酸钠活化—酸浸工艺从粉煤灰中提取氧化铝。通过调整粉煤灰原料的铝硅摩尔比，显著降低了碳酸钠的消耗。

酸碱联合不仅仅指碱焙烧—酸浸，也包括碱浸—酸浸，此时的碱浸是为了脱去颗粒表面的硅，以助于氧化铝的溶解^[45]。MA 等^[46]采用酸碱交替法从粉煤灰中提取铝，NaOH 溶液可以去除积聚在粉煤灰颗粒表面的 SiO₂，同时可以破坏高聚合度的 Si-O-Al 单元，使得无定形铝硅酸盐中的铝更容易被盐酸浸出。

酸碱联合工艺相比直接酸浸，可以提高铝的浸

出率，但由于酸碱交替使用，酸碱试剂消耗量大，成本较高。

2.4 其它方法

2.4.1 碳热还原法

XUE 等^[47]提出了一种利用碳热还原方法从粉煤灰中回收氧化铝和制备 Fe-Si 合金的新工艺。结果表明，Fe₂O₃ 的加入能显著降低粉煤灰的还原温度，促进稳定莫来石相的分解。碳热还原过程中，在由莫来石分解获得的氧化铝附近形成了球形 Fe-Si 合金，由于铁硅合金是强磁性材料，后续磁选可有效分离还原样品中的氧化铝和铁硅合金。当粉煤灰、木炭和 Fe₂O₃ 的质量比为 5：2：4 时，在 1 623 K 下煅烧 2 h，非磁性部分的 Al₂O₃ 含量可达 91.33%。与传统的烧法和酸浸法相比，碳热还原法加 Fe₂O₃ 提取铝的残渣较少。XUE 等^[48]也提出了用真空技术从粉煤灰中回收氧化铝，同时生产硅铁合金的工艺。实验结果表明，真空环境可以促进莫来石在较低温度下的分解。

2.4.2 微波助溶法

微波通过提高分子运动的动能，可引起有效的内部加热，可以加速物质在酸中的溶解，从而改善金属的浸出效果。

ZHANG 等^[49]进行微波辅助粉煤灰与碳酸钙反应回收氧化铝的研究。将粉煤灰与碳酸钙按一定比例配制的混合料在 800 °C 下微波加热 60 s，粉煤灰中 95% 的铝可以转化为可溶性铝盐，便于提取，与传统的热活化方法相比，微波加热使烧结温度降低了近 400 °C，反应时间缩短了 20 倍。HU 等^[50]以 Na₂CO₃ 为活化剂，对高铝粉煤灰采用微波加热。结果表明，微波加热对粉煤灰的物相改变没有影响，但对粉煤灰活化过程有明显的影响，微波加热使莫来石颗粒发生整体破碎，破碎程度高于常规加热。

微波助溶法具有升温快、深度加热、高效无污染等特点。

2.4.3 生物浸出法

将生物浸出技术利用到粉煤灰提取氧化铝方面的动机可能源于它在处理金、银、铜、铝等矿石方面取得的成功，如使用多氧芽孢杆菌、黑曲霉和青霉菌从低品位铝土矿中生物浸出铝^[51]。

SEN 等^[52]研究利用从温泉中分离出的芽孢杆菌对粉煤灰中的氧化铝进行改性。粉煤灰先用水洗涤，然后在 pH 值为 6，37 °C 条件下进行生物浸出，经过 60 d 后，粉煤灰中氧化铝的富集率由原

来的 25.45% 提高到 34.72%。SEIDEL 等^[53]研究了氧化硫硫杆菌对粉煤灰中铝和铁的生物浸出。在相同的浸出条件下(0.8≤pH 值≤5、相同的 pH 值下降速率), 硫酸和氧化硫硫杆菌对粉煤灰中铝和铁的提取率和提取水平相似。

该方法工艺简单、生产成本低、无污染, 但浸出过程存在动力学慢、浸出效果差的问题。

2.4.4 气相提取法

在高温条件下用强还原剂对粉煤灰进行氯化, 可以实现铝和其他金属的提取。一般来说, 高温下单独使用氯气就足以使许多金属氯化。然而, 铝和硅对氧有更大的亲和力, 因此有必要加入碳等强还原剂。MEHROTRA 等^[54]利用气体流化床反应器研究了粉煤灰的高温氯化。以碳和一氧化碳为还原剂, 以盐酸吸收带有金属氯化物的蒸汽。

也可以利用气相萃取的方法来提取铝, 如 SHEMI 等^[55]进行了气相萃取法提取粉煤灰中氧化铝的研究, 利用气相萃取剂乙酰丙酮可与氧化铝反应生成 $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 进一步处理可制得氧化铝。实验结果表明, 在 250 °C、乙酰丙酮流速 6 mL/min、反应时间 6 h 条件下, 铝的提取率仅为 17.9%。虽然该方法铝的提取效率较低, 但该工艺可以回收未反应的乙酰丙酮。

3 结论与展望

从粉煤灰中提取氧化铝受到了人们的重视, 已经有许多关于从粉煤灰中提取氧化铝的技术, 但每个工艺都存在一定的局限性。大多数烧结工艺都是能源密集型的, 能耗高, 且会产生大量的硅酸钙渣。碱溶法虽然没有高温烧结过程且工艺简单, 但其耗碱量大。酸法工艺可以溶解铝和其他金属, 能耗较低, 然而, 此工艺需要耐酸和气密性良好的反应容器, 而且氧化铝回收和废物处理工艺繁琐, 环保成本高。酸碱联合工艺由于酸和碱的交替使用, 试剂消耗量大, 成本高。其它提取工艺, 如碳热还原法、生物浸出法和微波助溶法等, 具有环保、产渣少等特点, 但大多数还处于实验室研究阶段。

当前, 无论是酸法还是碱法工艺在工艺运行方面都存在一定的工艺或成本问题, 所以今后需要深入有关粉煤灰提取氧化铝的研究, 对工艺进一步完善, 开发减量流程从而实现资源的高效利用。采用硝酸加压浸出技术提取粉煤灰中的氧化铝, 该工艺可以在浸出过程中实现铝和铁的分离, 同时浸出剂可再生循环使用, 或许是酸法提铝中一种更具经济

性的工艺。近年来, 粉煤灰中的镓、锗等元素的提取也受到了关注, 或许可以开发新的工艺将多种工艺联合起来, 实现铝、硅以及镓、锗等有价元素的高效协同提取。

参考文献

- [1] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141: 105-121.
- [2] 刘梦茹, 杨亚东, 杨素洁, 等. 粉煤灰资源综合利用现状研究 [J/OL]. *化工矿物与加工*, (2021-03-12), <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20200927.0843.002.html>.
LIU M R, YANG Y D, YANG S J, et al. Research on status of comprehensive utilization of fly ash [J/OL]. *Industrial Minerals & Processing*, (2021-03-12), <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20200927.0843.002.html>.
- [3] 吴彩斌, 闵露艳, 习海滨, 等. 粉煤灰活性炭吸附含 Cr 废水试验研究 [J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(3): 70-75.
WU C B, MIN L Y, XI H B, et al. Removing Cr from aqueous solutions by coal fly ash carbon with adsorption [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2014, 5(3): 70-75.
- [4] YUAN G J, ZHANG J B, ZHANG Y F, et al. Characterization of high-alumina coal fly ash based silicate material and its adsorption performance on volatile organic compound elimination [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 3(32): 436-445.
- [5] 陈甲斌. 中国铝资源性产品供需状况与政策选择探讨 [J]. *有色金属科学与工程*, 2004, 18(2): 6-8.
CHEN J B. Discussion on the supply and demand situation of aluminium resources and the relevant policy in China [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2004, 18(2): 6-8.
- [6] 黄蒙蒙, 李宏煦, 刘召波. 不同二次资源中镓提取方法的研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1): 21-28.
HUANG M M, LI H X, LIU Z B. Research progress on gallium extraction from different secondary resources [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(1): 21-28.
- [7] 王腾飞, 张金山, 李侠, 等. 碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展 [J]. *矿产综合利用*, 2019(1): 16-21.

- WANG T F, ZHANG J S, LI X, et al. Research progress of extracting alumina in alkali method from high-alumina coal fly ash [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1): 16-21.
- [8] 郑均笛, 刘静丽, 刘新德. 平朔矿区粉煤灰综合利用途径[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2009(6): 43-44.
- ZHENG J D, LIU J L, LIU X D. The way of comprehensive utilization of fly ash in Pingshuo mine region [J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2009(6): 43-44.
- [9] 王宝庆, 张端峰, 王丹, 等. 壳牌炉粉煤灰合成沸石及其脱氮应用研究[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(5): 51-54.
- WANG B Q, ZHANG D F, WANG D, et al. Study on zeolite synthesized from shell furnace coal fly ash and its ammonia removal application [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(5): 51-54.
- [10] 贺瑞国. 粉煤灰提取氧化铝研究及工业化进展[J]. *世界有色金属*, 2020(5): 1-2.
- HE R G. Research and industrial development of alumina extraction from fly ash [J]. *World Nonferrous Metals*, 2020(5): 1-2.
- [11] SIBANDA V, NDLOVU S, DOMBO G, et al. Towards the utilization of fly ash as a feedstock for smelter grade alumina production: A review of the developments[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, 2(2): 167-184.
- [12] 吴永峰. 石灰石烧结法从CFB灰中提取氧化铝[J]. *环境保护与循环经济*, 2017, 37(4): 38-44.
- WU Y F. Extraction of alumina from CFB ash by limestone sintering process [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2017, 37(4): 38-44.
- [13] 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): 5-15.
- LI X G, DING S Q, ZHUO J D, et al. Research status and industrialization progress of extracting Al_2O_3 from fly ash [J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(5): 5-15.
- [14] 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.
- [15] 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.
- WANG A A. Research status of extraction of alumina from high-aluminum fly ash [J]. *Modern Chemical Research*, 2019(2): 131-133.
- [16] LIN H Y, WAN L, YANG Y F. Aluminium hydroxide ultrafine powder extracted from fly ash[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 512-515: 1548-1553.
- [17] 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(1): 169-175.
- [18] DING J, MA S H, SHIRLEY S, et al. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review [J]. *Waste Management*, 2016, 60: 375-387.
- [19] WANG M W, YANG J, MA H W, et al. Extraction of aluminum hydroxide from coal fly ash by pre-desilication and calcination methods [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 396-398: 706-710.
- [20] 杨再明, 吕中阳, 潘晓林, 等. 低钙石灰烧结法处理粉煤灰高效提取氧化铝研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(9): 64-68.
- YANG Z M, LYU Z Y, PAN X L, et al. Extraction of alumina from desiliconized fly ash by low-calcium lime sinter process [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(9): 64-68.
- [21] TANVAR H, CHAUHAN S, DHAWAN N. Extraction of aluminum values from fly ash [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5: 17055-17063.
- [22] 苏双青, 马鸿文, 邹丹, 等. 高铝粉煤灰碱溶法制备氢氧化铝的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, 30(6): 981-986.
- SU S Q, MA H W, ZOU D, et al. The preparation of aluminum hydroxide from high-alumina fly ash based on alkali dissolution method [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2011, 30(6): 981-986.
- [23] 李会泉, 许德华, 王晨晔, 等. 高铝粉煤灰两步碱水热法浸出氧化铝工艺研究[J]. *轻金属*, 2016(12): 5-10.
- LI H Q, XU D H, WANG C Y, et al. Technical study of leaching alumina from high-alumina coal fly ash by pre-desilication two-step alkali hydrothermal process[J]. *Light Metals*, 2016(12): 5-10.
- [24] 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: 183-187.
- [25] ZHONG L, ZHANG Y F, ZHANG Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild

- hydro-chemical process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 1629-1634.
- [26] YANG Q C, MA S H, ZHENG S L, et al. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al-rich fly ash using mild hydrochemical process [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 1187-1195.
- [27] 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, 14(6): 947-954.
- LIU Z K, MA S H, ZHENG S L, et al. Influential factors of alkaline content in alumina-removed residue by hydrothermal treatment from extraction process of alumina from fly ash with sub-molten salt method[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2014, 14(6): 947-954.
- [28] 丁健. 高铝粉煤灰亚熔盐法提铝工艺应用基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- DING J. Fundamental applied research on process of alumina recovery from high-alumina fly ash by sub-molten salt method [D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [29] 张泽豪. 亚熔盐法氧化铝生产中固液分离过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- ZHANG Z H. Research on the solid-liquid separation in the sub-molten salt process for alumina production[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [30] 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.
- XIAO Y F. Study on the methods of leaching alumina from fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4): 156-162.
- [31] 刘康. 粉煤灰硫酸焙烧法提取氧化铝过程的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- LIU K. Process study of extracting alumina from coal fly ash using sulfuric acid roasting method[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [32] 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.
- [33] GUO C B, ZHAO L, 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. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2020.122703.
- [34] WANG R C, ZHAI Y C, WU X W, 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.
- [35] 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 L S, WU Y S. Industrial feasibility analysis of producing metallurgical alumina using coal fly ash with ammonium bisulfate solution process[J]. *Light Metals*, 2015(10): 10-13.
- [36] 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(1): 22-27.
- [37] 赵剑宇, 田凯. 氟铵助溶法从粉煤灰提取氧化铝新工艺的研究[J]. *无机盐工业*, 2003(4): 40-41.
- ZHAO J Y, TIAN K. Study on extraction of aluminium oxide from fine coal ash by solubilization of ammonium fluoride [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2003(4): 40-41.
- [38] TRIPATHY A K, SARANGI C K, TRIPATHY B C, et al. Aluminium recovery from NALCO fly ash by acid digestion in the presence of fluoride ion[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 138: 44-48.
- [39] 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.
- [40] VALEEV D, KUNILOVA L, ALPATOV A, et al. Complex utilisation of ekibastuz brown coal fly ash: Iron & carbon separation and aluminum extraction[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 218: 192-201.
- [41] SHEMI A, NDLOVU S N, SIBANDA V, et al. Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 348-355.
- [42] ZHU P W, DAI H, HAN L, et al. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method[J]. *Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering)*, 2015, 16(2): 161-169.
- [43] 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, 41(1): 1-6.
- LIU N S, PENG J H, ZHANG L B, et al.

- Comparative study of ammonium sulfate and sodium carbonate roasting of high aluminum coal fly ash activation[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 41(1): 1-6.
- [44] GUO Y X, ZHAO Z S, ZHAO Q, et al. Novel process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating— Na_2CO_3 activation—acid leaching technique[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 418-425.
- [45] LI S Y, QIN S J, KANG L W, et al. An efficient approach for lithium and aluminum recovery from coal fly ash by pre-desilication and intensified acid leaching processes [J]. Metals-open Access Metallurgy Journal, 2017, 7(7): 272.
- [46] MA Z B, ZHANG S, ZHANG H R, et al. Novel extraction of valuable metals from circulating fluidized bed-derived high-alumina fly ash by acid-alkali-based alternate method[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 230: 302-313.
- [47] XUE Y, YU W Z, JIANG W Y, et al. A novel process to extract alumina and prepare Fe-Si alloys from coal fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 185: 151-157.
- [48] XUE Y, YU W Z, MEI J, et al. A clean process for alumina extraction and ferrosilicon alloy preparation from coal fly ash via vacuum thermal reduction[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 240: 118262.
- [49] ZHANG Z Y, QIAO X C, YU J G. Aluminum release from microwave-assisted reaction of coal fly ash with calcium carbonate [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 134: 303-309.
- [50] HU T, KOU L Y, YANG L, et al. Microstructural evolution of high aluminium fly ash enhanced by microwave heating to accelerate activation reaction process[J]. Powder Technology, 2021, 377: 739-747.
- [51] GHORBANI Y, OLIAZADEH M, SHAHVEDI A, et al. Use of some isolated fungi in biological leaching of aluminum from low grade bauxite [J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6 (11): 1284-1288.
- [52] SEN S K, DAS M M, BANDYOPADHYAY P, et al. Green process using hot spring bacterium to concentrate alumina in coal fly ash[J]. Ecological Engineering: The Journal of Ecotechnology, 2016, 88: 10-19.
- [53] SEIDEL A, ZIMMELS Y, ARMON R. Mechanism of bioleaching of coal fly ash by *Thiobacillus thiooxidans* [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(2): 123-130.
- [54] MEHROTRA A K, BEHLE L A, BISHNOL P R, et al. High-temperature chlorination of coal ash in a fluidized bed.1. Recovery of aluminum [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1982, 21(1): 37-44.
- [55] 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.

~~~~~

(上接第 23 页)

- [10] KIM Y, LEE J. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 317-322.
- [11] YAN Y, WANG Z, WANG D, et al. Recovery of silicon via using koh-ethanol solution by separating different layers of End-of-Life PV Modules [J]. JOM, 2020, 72(7): 2624-2632.
- [12] 张涛, 吴彩斌, 王成彦, 等. 废弃手机锂离子电池机械破碎的基础研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9): 3355-3362.
- ZHANG T, WU C B, WANG C Y, et. al. Basic research on mechanical crushing of lithium-ion batteries of discarded mobile phones[J]. Journal of Central South University: Natural(Science Edition), 2012, 43(9): 3355-3362.
- [13] 李桂春, 赵登起, 康华, 等. 用废旧电路板酸浸-电沉积法回收金属铜[J]. 黑龙江科技学院学报, 2013, 23(2), 33-37.
- LI G C, ZHAO D Q, KANG H, et al. Recovery of metal copper by acid leaching-electrodeposition method of waste circuit boards [J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2013, 23(2), 33-37.