



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202103132 中图分类号 X705 文献标识码 A

张梦露, 陈传帅, 王雪雪, 等. 烧结活化-酸浸法浸出粉煤灰中铝元素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2389-2397.  
ZHANG Menglu, CHEN Chuanshuai, WANG Xuexue, et al. Extraction of aluminum from coal fly ash by sintering-acid leaching process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2389-2397.

## 烧结活化-酸浸法浸出粉煤灰中铝元素

张梦露, 陈传帅, 王雪雪, 李爱民\*

大连理工大学环境学院, 大连 116024

第一作者: 张梦露 (1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体废弃物资源化。E-mail: [mengluz@mail.dlut.edu.cn](mailto:mengluz@mail.dlut.edu.cn)

\*通信作者: 李爱民 (1968—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物预防与资源化及能源与环境技术。  
E-mail: [leeam@dlut.edu.cn](mailto:leeam@dlut.edu.cn)

**摘要** 为实现粉煤灰的高效资源化, 并控制资源化过程中的能耗, 采用 NaOH 为烧结助剂, 利用烧结活化-酸浸法浸出粉煤灰中的铝元素; 在探究最佳工艺条件的同时, 通过分析烧结产物矿物组成及官能团的变化来探究粉煤灰烧结活化的机理。结果表明, 当烧结温度为 550 °C、NaOH/CFA 质量比=1.40、硫酸浓度为 30%、烧结时间为 10 min 的条件下, 铝元素浸出率可达 95.00% 以上。在粉煤灰烧结活化过程中, 莫来石及非晶态硅铝化合物与 NaOH 反应, 其中的铝氧八面体结构转变为铝氧四面体结构, 铝氧四面体与硅氧四面体结构相结合形成以四元环和六元环为基本结构的铝硅酸盐, 即八面沸石和霞石。在酸浸过程中, 八面沸石和霞石与硫酸发生反应使铝元素以离子形式存在于酸浸液中, 其中霞石相更有利于烧结产物的酸浸过程。该研究结果可为烧结活化-酸浸法浸出粉煤灰中铝元素提供参考。

**关键词** 粉煤灰; 浸出; 铝元素; 烧结活化; 固体废物资源化

铝及其合金因其优异性能被广泛运用于建筑、交通、电力、包装及航空航天等诸多领域, 且其需求量逐年增加。我国铝土矿资源储量丰富, 截止到 2017 年探明储量为  $50.9 \times 10^8$  t, 但可开采储量极为有限<sup>[1]</sup>。因此, 我国的铝土矿资源进口依赖性较大, 可达消费总量的 50%。截至 2020 年上半年, 我国铝矿砂及其精矿进口金额达 27.32 亿美元。粉煤灰 (coal fly ash, CFA) 是工业燃煤过程中从排烟系统中收集的细粒灰尘<sup>[2]</sup>, 根据煤品质和燃煤条件等的不同, 粉煤灰的物理、化学性质亦不同。据统计, 我国粉煤灰中氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 含量为 15%~50%。与铝土矿相比, 粉煤灰中氧化铝含量虽然偏低, 但产生量巨大。据国家统计局数据, 我国重点调查工业企业粉煤灰产生量为  $5.4 \times 10^8$  t, 生产较为集中。因此, 粉煤灰中铝元素的回收资源化利用可有效缓解我国相对紧缺的铝土矿资源现状。

自 20 世纪 50 年代起, 我国开始研究粉煤灰中铝元素的回收与利用, 主要方法有烧结、酸浸和碱浸法等。一般来说, 以石灰石及熟石灰为烧结助剂时, 烧结法中烧结温度较高 (1 100 °C 以上)<sup>[3-5]</sup>; 以硫酸氢氨为烧结助剂时, 烧结温度较低 (400 °C 左右)<sup>[6]</sup>。WANG 等<sup>[7]</sup> 利用硫酸氢铵为烧结助剂, 当其与粉煤灰质量比为 8:1, 烧结温度 400 °C, 铝元素浸出率能达到 90.11%。由于粉煤灰中铝元素以莫来石及非晶态硅铝化合物形式存在, 活性较低, 故其在酸溶液中浸出率往往均较

低<sup>[8]</sup>。在 ZHANG 等<sup>[9]</sup>的研究中,利用 20% 盐酸,95 °C 浸出 5 h,铝元素浸出率为 42.75%。为进一步提高效率,研究者常在浸出助剂(如氢氟酸等)的协助下进行铝的浸出。杨慧芬等<sup>[10]</sup>采用盐酸-氢氟酸浸出粉煤灰中的铝,盐酸 4.95 mol·L<sup>-1</sup>、氢氟酸 4.93 mol·L<sup>-1</sup>,95 °C 浸出 3 h,铝元素浸出率为 88.14%,浸出率明显提高。但是,浸出助剂具有一定毒性,一经排放会造成二次环境污染。碱浸法则在高碱浓度条件下实现硅铝的有效分离,对设备要求极高,产品碱性较强,最终产品回收工序复杂<sup>[11-12]</sup>。苏双青等<sup>[13]</sup>利用两步碱浸法,初步利用 95 °C 的 6~8 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液进行预脱硅处理;在控制硅钙比的条件下,再利用 18~20 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液 260~280 °C 浸出,氧化铝浸出率可达到 85%。由此可见,碱浸法的产品回收效率不佳。综上所述,与烧结法相比,酸浸和碱浸法的工艺条件较为极端,铝元素浸出率相对较低,但烧结法中烧结温度较高、烧结时间较长,能耗普遍较高。

因此,为实现粉煤灰中铝元素的高效率浸出,控制烧结温度及烧结时间以降低烧结活化的能耗,本研究提出一种烧结活化-酸浸法处理粉煤灰的方式。采用 NaOH 作为烧结助剂,分别探究 NaOH/CFA、烧结温度、硫酸浓度、烧结时间对铝元素浸出率的影响,并通过分析烧结产物矿物组成及官能团等变化来探讨粉煤灰烧结活化机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

实验过程中主要的原材料有:粉煤灰(CFA)、NaOH(分析纯)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98%)、HCl(37%)、HF(40%)及去离子水等。

粉煤灰取自辽宁省大连市某燃煤发电厂,为深灰色粉末。扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)分析结果表明,粉煤灰由大小不一的光滑球状体组成,如图 1 所示。X 射线荧光分析(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)结果表明,其主要化学组成为 SiO<sub>2</sub>(67.88%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(17.67%),见表 1。表 1 中同时给出了河南省及内蒙古某电厂的粉煤灰化学组成分析结果, SiO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 亦为主要化学组成<sup>[14-15]</sup>。X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)显示,粉煤灰主要矿物组成为石英和莫来石,但莫来石结晶率较低,如图 2 所示。图 2 中也存在鼓包状较宽衍射峰,说明该粉煤灰中含有玻璃相。综上所述,该粉煤灰样品为传统煤粉炉粉煤灰<sup>[16]</sup>。其中,莫来石是以硅氧四面体周围链接 4 个铝原子组成紧密且不易被破坏的晶体结构,但其结构中氧的电价不平衡,易被离子半径较大的碱或碱土化合物破坏。玻璃相主要为二氧化硅非晶态及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 组成的网络结构体,二氧化硅非晶相活性较

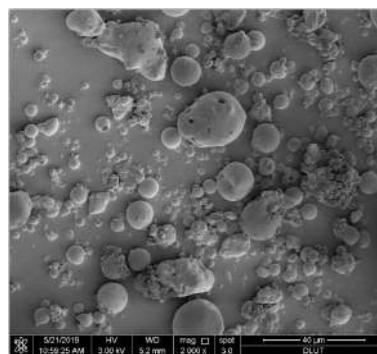


图 1 粉煤灰 SEM 图

Fig. 1 SEM image of CFA

表 1 粉煤灰主要化学组成

Table 1 Main chemical compositions of CFA

样品名称	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	%
CFA-Liaoning(本研究)	67.88	17.67	5.02	3.58	1.79	1.15	0.79	0.76	0.51	0.33	
CFA-Henan <sup>[16]</sup>	51.55	27.39	3.15	4.28	1.64	0.33	1.08	0.47	0.25	0.01	
CFA-Inner Mongolia <sup>[17]</sup>	65.33	12.74	1.64	11.39	1.02	—	0.71	—	—	—	

高，结构易被破坏，而非晶态硅铝化合物活性较低，其结构需活化后才可被破坏<sup>[17]</sup>。因此，为最大限度破坏粉煤灰中的莫来石及玻璃相结构，实现高效浸出粉煤灰中铝的目的，在酸浸之前需要对粉煤灰进行烧结活化处理。

## 1.2 实验方法

为明确粉煤灰中铝元素总含量，本研究采用微波消解法消解粉煤灰成液体状态样品，使粉煤灰中铝元素完全进入消解液中，并利用 ICP 测定消解液中铝元素浓度，最后计算粉煤灰中铝元素实际含量。具体操作步骤为：首先，向聚四氟乙烯消解罐中加入 0.1 g ( $m_0$ ) 烘干后的粉煤灰，依次在消解罐中加入 2 mL 氢氟酸、4 mL 浓盐酸和 4 mL 浓硝酸；其次，将消解罐放置于微波消解仪内，设定升温程序消解至罐内溶液呈无残渣澄清透明状；再次，将消解液置于磁力搅拌器内，蒸发至溶液近干后用余温蒸干，然后用 20 mL 去离子水将固体重新溶解，得到含铝溶液，量取其体积为  $V_0$  (L)；最后，通过 ICP 测试得上述溶液的铝离子含量 ( $C_0$ )。

将粉煤灰放入 105 °C 烘箱 (101A-3E, 上海实验仪器厂有限公司) 中烘干 24 h 至恒重，将烘干后的粉煤灰利用全方位行星式球磨机 (QM-QX, 南京南大仪器有限公司) 球磨一定时间并过 200 目筛；取筛下产物 ( $\geq 200$  目)，然后与 NaOH 分别按照特定质量比 (NaOH/CFA 为 0.60~1.40) 混合球磨 30 min，其中 CFA 质量为  $m_1$ ；球磨结束后，将混合物放入氧化铝坩埚中在设定温度条件下 (550~750 °C) 的箱式电阻炉 (SX2-4-13, 龙口市电炉制造厂) 中烧结一定时间；配置特定浓度  $H_2SO_4$  溶液 (10%~50%) 后加入烧结产物 (液固比为 20:1)，将其放在磁力搅拌器 (MS-280-H, 杭州旌斐仪器科技有限公司) 上 80 °C 条件下水浴加热 2 h；最后利用离心机 (AAMC-2410, 蓝光生物科技股份有限公司) 进行固液分离，收集浸出溶液，量取其体积为  $V_1$ ，通过 ICP 测试上述溶液得到其铝离子含量  $C_1$ 。因此，通过烧结活化-酸浸法从粉煤灰中浸出铝元素的效率 ( $r$ ) 计算如式 (1) 所示。

$$r = \frac{C_1 V_1 m_0}{C_0 V_0 m_1} \times 100\% \quad (1)$$

## 1.3 分析方法

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max 2400, 日本) 分析粉煤灰原样及烧结活化产物的晶体结构组成，测试条件为连续扫描，Cu K $\alpha$  射线， $2\theta$  范围为 5°~80°，扫描速度为 5(°)·min<sup>-1</sup>。使用扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800, 日本) 分析粉煤灰原样中的表面形貌。使用等离子体发射光谱仪 (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES, Optima2000DV, 美国) 对样品中铝离子浓度进行测定 (特征谱线为 396 nm)。使用傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, 6700, 美国) 分析粉煤灰活化前后主要官能团变化，并据此分析粉煤灰活化机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件对铝元素浸出率的影响

1) NaOH/CFA 对铝元素浸出率的影响。当烧结温度为 550 °C、烧结时间 2 h、硫酸浓度为 30% 时，探究 NaOH/CFA 对烧结活化粉煤灰中铝元素浸出率的影响，结果如图 3 所示。随 NaOH/CFA 的增加 (由 0.60 升至 1.40)，铝元素浸出率整体呈上升趋势。当 NaOH/CFA 为 1.40 时，铝元素浸出率最高为 95.19%。

图 4 为不同 NaOH/CFA、烧结温度 550 °C 条件下烧结 2 h 后烧结产物 XRD 图谱。由该图可知，

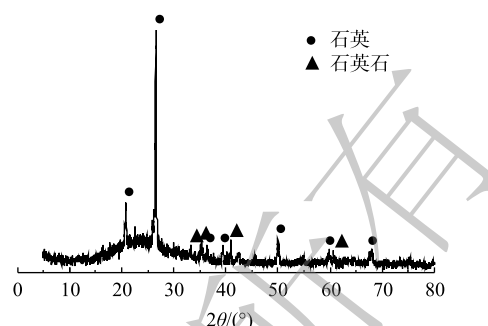


图 2 粉煤灰 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of CFA

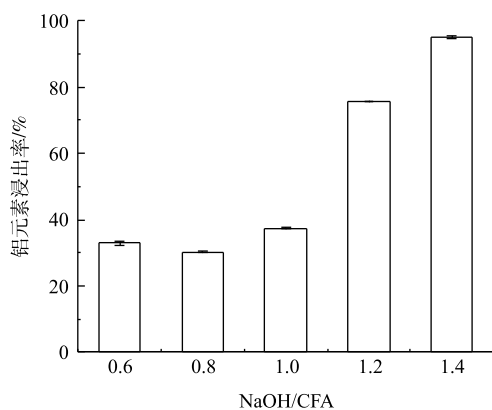
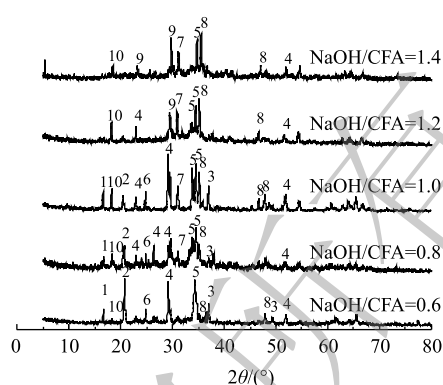


图3 NaOH/CFA对铝元素浸出率的影响

Fig. 3 Influence of NaOH/CFA on aluminum extraction



注:1-莫来石;2-石英;3-硅铝化合物;4-硅酸钠;5-铝硅酸钠;6-钠碱石;7-八面沸石;8-偏铝酸钠;9-霞石;10-天然碱。

图4 不同NaOH/CFA条件下烧结产物XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of sintering products with different NaOH/CFA

在任意 NaOH/CFA 条件下, 烧结产物图谱中均有铝酸钠 ( $\text{NaAlO}_2$ )、铝硅酸盐和硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 衍射峰。这说明, NaOH 在上述任意质量比条件下均能与粉煤灰中游离  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及石英发生反应而生成  $\text{NaAlO}_2$ 、铝硅酸盐和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。当 NaOH/CFA 分别为 0.60、0.80 及 1.00 时, 烧结活化的粉煤灰中含铝矿物相较于多且较复杂, 烧结产物图谱中仍存在石英、莫来石及硅铝化合物的衍射峰。这说明, 此时 NaOH 未能与粉煤灰中的石英、莫来石及玻璃相结构完全反应, 烧结产物中仍存在铝硅化合物, 其溶于酸的能力较弱, 最终导致铝元素浸出率较低。当 NaOH/CFA > 0.80 时, 烧结产物图谱中八面沸石衍射峰强度逐渐增加, 表明随着 NaOH 用量增大, NaOH 与莫来石及玻璃相结构发生反应而生成的八面沸石量逐渐增加, 铝元素浸出率也呈上升趋势。这说明, 八面沸石溶于酸后, 铝能以离子形式存在于浸出液中。当 NaOH/CFA = 1.20 时, 烧结产物中硅铝化合物衍射峰消失 (见图 4), 出现霞石衍射峰。这说明, 烧结产物中出现霞石矿物相, 此时浸出率大大提高。当 NaOH/CFA = 1.40 时, 烧结产物中霞石衍射峰强度继续增加, 烧结产物中霞石矿物相含量增加, 此时铝元素浸出率也达到最大。这说明, 霞石结构生成更有利于酸浸过程。在任意 NaOH/CFA 条件下, 衍射图谱中均存在碳酸氢钠衍射峰。这说明, 在烧结过程中, NaOH 不可避免地与空气中  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融温度较高, 烧结活化粉煤灰的温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$  甚至更高<sup>[18-19]</sup>, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  条件下不能有效破坏莫来石及玻璃相结构, 随后在空气中吸水而形成了碳酸氢钠。因此, 当 NaOH/CFA = 1.40 时, NaOH 能更高效地活化粉煤灰生成易溶于酸的霞石及八面沸石等铝硅酸盐, 其中霞石含量越高, 越有利于活化粉煤灰的酸浸过程; 此时, 铝元素浸出率已经达到 95.19%, 若继续升高 NaOH 用量则势必造成浪费。

2) 烧结温度对铝元素浸出率的影响。当 NaOH/CFA = 1.40、烧结时间 2 h、硫酸浓度为 30% 时, 烧结温度对烧结活化粉煤灰中铝元素浸出率的影响如图 5 所示。随着烧结温度升高 (由  $500\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ), 铝元素浸出率呈先增加后降低的趋势。当烧结温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$  时, 铝元素浸出率达最高, 为 95.19%。

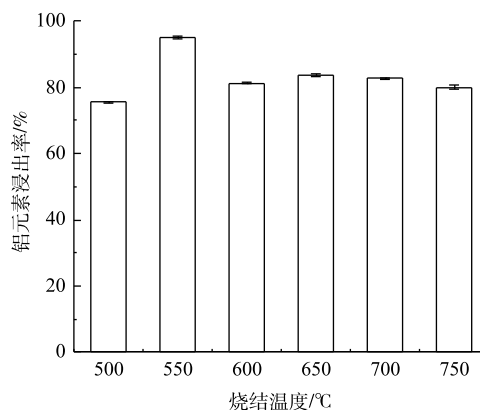


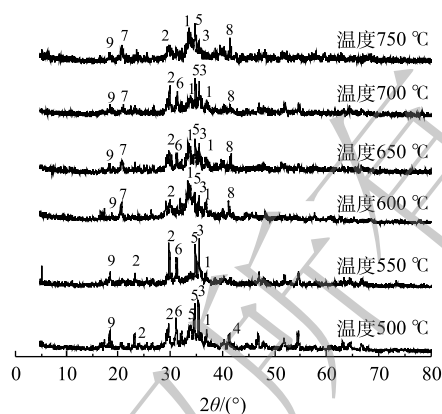
图5 烧结温度对铝元素浸出率的影响

Fig. 5 Influence of sintering temperature on aluminum extraction

图6为NaOH/CFA为1.40,在不同烧结温度下烧结时间2h后烧结产物的XRD图谱。与粉煤灰原渣XRD图谱相比,图6中烧结产物图谱中15°~35°处非晶相“鼓包”消失。这说明,在上述烧结温度条件下,NaOH均能有效破坏粉煤灰中玻璃相。当烧结温度为500℃时,烧结产物图谱中存在硅酸钠、铝硅酸钠、偏铝酸钠、霞石及八面沸石等衍射峰。这说明,在此温度条件下,石英、莫来石及玻璃相结构均已被破坏。当烧结温度达到550℃时,碳酸氢钠衍射峰强度降低,烧结产物中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 含量较低,故NaOH能更有效破坏粉煤灰中的莫来石及玻璃相等结构;同时,烧结产物衍射图谱中霞石相衍射峰强度明显增强而八面沸石相衍射峰强度降低,说明此时烧结产物中霞石含量较高,铝元素浸出率更高,NaOH参与粉煤灰活化反应的效率更高。当烧结温度高于550℃时,图谱中霞石及八面沸石相衍射峰强度降低,而硅酸钠及碳酸钠衍射峰强度增加。这可能是因为,NaOH与粉煤灰的烧结过程属于典型的固相反应过程。在固相反应过程中,反应速率受固膜扩散控制,即在烧结反应过程中产物会发生团聚,与NaOH反应后形成产物层固膜,从而降低了反应速率<sup>[20-21]</sup>。当烧结温度高于550℃时,反应速率较快,产物快速团聚;在团聚过程中,将少量粉煤灰包裹,由于表面的产物层固膜的存在而增加NaOH的扩散阻力,从而使部分NaOH未能接触粉煤灰,不能与粉煤灰反应,最终导致NaOH与空气中的 $\text{CO}_2$ 反应而生成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。因此,当烧结温度高于550℃时,铝元素浸出率略呈下降趋势。进一步实验表明,当烧结温度继续升高至750℃以上时,烧结产物进一步转变为玻璃态,其硬度大大增加甚至附着于刚玉坩埚上无法分离、研磨及用于进一步浸出实验。

3) 硫酸浓度对铝元素浸出率的影响。当烧结温度为550℃、NaOH/CFA=1.40、烧结时间2h时,硫酸浓度对烧结活化粉煤灰中铝元素浸出率的影响如图7所示。随着硫酸浓度的增加(由10%升至50%),铝元素浸出率呈先上升后降低的趋势。当硫酸浓度为30%时,铝元素浸出率最高,为95.19%。

在粉煤灰与NaOH烧结过程中,莫来石及玻璃相结构被破坏而形成了霞石及八面沸石,霞石及八面沸石溶于酸后,铝元素以离子形式存在于浸出液中。浸出剂与矿物质之间的反应速度直接决定了酸浸效率的高低;无论浸出反应是处在化学反应控制步骤还是扩散控制步骤,酸浸反应速度均近似于浸出剂浓度与该控制步骤的阻力之比<sup>[22]</sup>。当浸出剂浓度较低时,浸出反应速度较慢,在一定浸出时间条件下,浸出剂就不能与矿物质发生完全反应,最终导致其不能完全溶出烧结产物中的铝元素。因此,当硫酸浓度小于30%时,提高硫酸浓度,浸出反应速度加快,铝元素浸出率呈上升趋势



注:1-硅酸钠;2-霞石;3-偏铝酸钠;4-硅线石;5-铝硅酸钠;6-八面沸石;7-二氧化硅;8-钠碱石;9-天然碱。

图6 不同温度条件下烧结产物XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of sintering products with different sintering temperatures

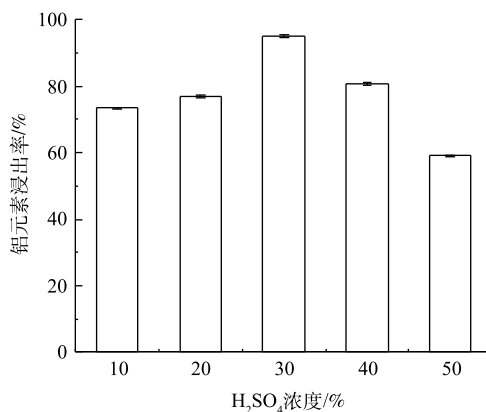


图7 硫酸浓度对铝元素浸出率的影响

Fig. 7 Influence of concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on aluminum extraction

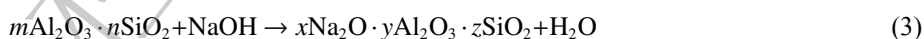
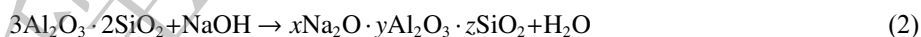
势。由图7可知,当硫酸浓度大于30%时,铝元素浸出率随硫酸浓度继续增加呈现逐渐下降趋势。这可能是因为,浓硫酸属于油状液体,当其质量分数增大时,体系黏度增加,生成物向外扩散的阻力增大,浸出反应速率便会降低,最终导致铝元素浸出率呈下降趋势<sup>[22-23]</sup>。

4) 烧结时间对铝元素浸出率的影响。为最大限度降低能耗以实现节约成本的目的,在上述实验基础上,选择烧结温度为550℃、NaOH/CFA=1.40、硫酸浓度为30%,探究烧结时间对烧结活化粉煤灰中铝元素浸出率的影响,结果如图8所示。烧结时间以马弗炉温度升至550℃时开始计时。

由图8可知,随着烧结时间增加至120 min,铝元素浸出率整体呈先上升后趋于稳定的趋势。当烧结时间为10 min时,铝元素浸出率达到95.94%,随着烧结温度继续增加浸出率变化不大,均能维持在95.00%左右。多次重复实验结果表明,当烧结温度为550℃、NaOH/CFA=1.40、硫酸浓度为30%及烧结时间为10 min时,铝元素浸出率即可达到95.00%以上,大大缩短了烧结活化所需时间,并可降低该过程中的能源消耗。

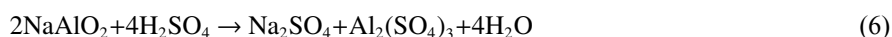
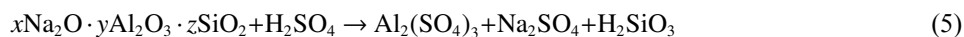
## 2.2 烧结活化-酸浸化学反应原理探究

利用本研究的方法回收粉煤灰中铝元素的过程主要可分为粉煤灰烧结活化和酸浸2步。粉煤灰中的铝元素主要存在于莫来石及玻璃相等中,而上述2种物质结构稳定,直接酸浸并不能破坏其结构,从而实现有效的硅铝分离。因此,采用NaOH作为烧结助剂在高温条件下(550℃)与粉煤灰混合烧结,烧结过程中玻璃相及莫来石相消失而形成了易被硫酸破坏的矿物相,烧结活化过程主要涉及的化学反应式见式(2)~式(4)。



式中:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 为莫来石;  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ 可用于表示霞石和八面沸石(其中,  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 根据矿物种类变化而变化);  $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ 用于表示非晶态硅铝化合物即玻璃相结构(其中,  $m$ 、 $n$ 据煤炭燃烧过程中煤炭质量、燃烧条件等变化而变化);而  $\text{SiO}_2$ 用于表示石英及非晶态二氧化硅。

霞石和八面沸石能与硫酸发生化学反应实现有效的硅铝分离,当烧结产物中霞石相含量较多时,铝元素浸出率更高。这说明,霞石结构更易被硫酸破坏。酸浸过程中主要涉及的化学反应式见式(5)和式(6)。



## 2.3 烧结活化机理探究

为了进一步探究粉煤灰烧结活化机理,对不同条件下对烧结产物进行了红外光谱分析。不同NaOH/CFA、烧结温度等条件下烧结产物中官能团变化情况如图9所示。粉煤灰原样中的主要吸收峰有:  $457$ 、 $553$ 、 $777$ 及 $793 \text{ cm}^{-1}$ 双重峰及 $1066 \text{ cm}^{-1}$ ,如图9(a)所示。其中,  $457 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为硅氧四面体中O-Si-O弯曲振动峰、 $777$ 及 $793 \text{ cm}^{-1}$ 双重峰与粉煤灰中石英矿物相相关,  $553 \text{ cm}^{-1}$ 处

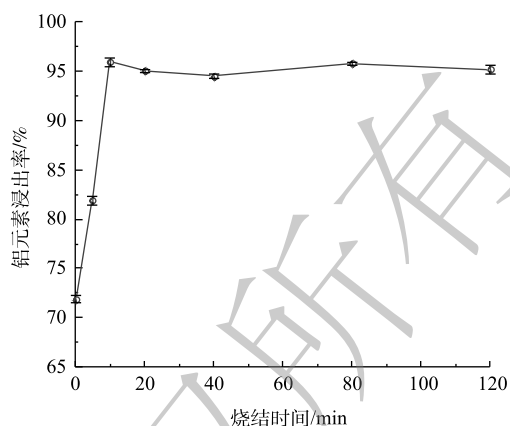


图8 烧结时间对铝元素浸出率的影响

Fig. 8 Influence of sintering time on aluminum extraction



温度为 550 °C 时, 740、670  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度较其他温度条件下烧结产物该处的吸收峰强度大, 这也说明在该温度条件下, 更有利于烧结产物中铝元素的浸出。

综上所述, 利用 NaOH 作为烧结助剂烧结活化粉煤灰的过程中, 粉煤灰中的铝氧八面体结构中的铝氧键断裂, 生成铝氧四面体结构; 然后, 铝氧四面体及硅氧四面体连接构成四元环及六元环结构; 最后, 以四元环或六元环为基本单元构成铝硅酸盐类物质。其中, 霞石是以六元环为基本结构, 八面沸石是以四元环和六元环为基本结构。上述铝硅酸盐中铝氧四面体占比越多, 铝硅酸盐结构越易被硫酸破坏。烧结过程中 NaOH 均会与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (副反应)。因此, 需要通过控制 NaOH 用量及烧结温度减少 NaOH 与  $\text{CO}_2$  的反应, 从而实现粉煤灰的高效活化。

### 3 结论

1) 单因素实验结果表明, 当烧结温度为 550 °C、NaOH/CFA=1.40、硫酸浓度为 30%、烧结时间为 10 min 条件下, 铝元素浸出率可达 95.00% 以上。

2) 烧结活化-酸浸法回收粉煤灰中铝元素的过程主要可分为 2 步: 在烧结过程中, 玻璃相及莫来石相与 NaOH 反应形成了易被硫酸破坏的矿物相, 即霞石和八面沸石; 在酸浸过程中, 霞石和八面沸石与硫酸发生化学反应实现有效的硅铝分离, 使铝元素以离子形式存在于浸出液中。其中, 烧结产物中霞石含量较高, 铝元素浸出率也更高。

3) 在粉煤灰烧结活化过程中, 莫来石及玻璃相中铝氧八面体转变为铝氧四面体, 铝氧四面体及硅氧四面体连接构成四元环及六元环结构, 最后, 以四元环或六元环为基本单元构成铝硅酸盐, 即霞石和八面沸石。铝硅酸盐中铝氧四面体占比越大, 化合物稳定性越差, 酸浸过程中 Al-O 越易断裂, 酸浸后铝元素浸出率越高。

### 参考文献

- [1] 潘昭帅. 中国铝土矿开发成本模型的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [2] 吴艳. 从粉煤灰中提取氧化铝和二氧化硅的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [3] 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.
- [4] 闫学良. 大唐高铝粉煤灰预脱硅-碱石灰烧结法工艺中石灰石煅烧装置的选择[J]. 轻金属, 2013(7): 26-29.
- [5] 石川. 脱硅粉煤灰碱石灰烧结法熟料配方优化研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [6] 李来时, 刘涛涛, 刘瑛瑛, 等. 粉煤灰与硫酸铵混合焙烧工艺中焙烧熟料的溶出工艺: CN104098116A[P]. 2014-10-15.
- [7] 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.
- [8] SEIDEL A, ZIMMELS Y. Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal fly ash by sulfuric acid[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(22): 3835-3852.
- [9] ZHANG Y, LI M, LIU D, et al. Aluminum and iron leaching from power plant coal fly ash for preparation of polymeric aluminum ferric chloride[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(12): 1568-1575.
- [10] 杨慧芬, 孟家乐, 张伟豪, 等. 盐酸-氢氟酸对高铝粉煤灰中铝的浸出作用[J]. 无机盐工业, 2017, 49(3): 43-46.
- [11] 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.
- [12] 汪泽华. 亚熔盐法粉煤灰提铝渣资源化利用应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
- [13] 苏双青, 马鸿文, 邹丹. 高铝粉煤灰两步碱溶法提取氢氧化铝的实验研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(S1): 176.
- [14] 朱宏伟, 于涛, 郭志鹏, 等. 新型给水污泥-粉煤灰陶粒性能与除磷效果[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2741-2750.



- [15] 龚本根. 粉煤灰及其利用过程中微量元素迁移转化规律和环境影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [16] 王辉. 流化床粉煤灰与煤粉炉粉煤灰理化性质研究[J]. *能源与节能*, 2017(9): 72-74.
- [17] 王恩. 煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(4): 26-29.
- [18] 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.
- [19] 黄前, 邹丽霞, 兰鹏, 等. 碳酸钠焙烧粉煤灰提铝研究[J]. *中国煤炭*, 2019, 45(10): 70-74.
- [20] 刘能生, 彭金辉, 张利波, 等. 高铝粉煤灰碳酸钠焙烧与酸浸提铝的动力学[J]. *过程工程学报*, 2016, 16(2): 216-221.
- [21] 邱龙会, 王励生, 金作美. 钾长石-石膏-碳酸钙热分解过程动力学实验研究[J]. *高校化学工程学报*, 2000, 24(3): 258-263.
- [22] 徐耀兵, 施正伦, 骆仲决, 等. 含钒灰渣酸浸提钒工艺酸浸条件的试验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2010, 44(6): 1138-1142.
- [23] 赵瑜. 粉煤灰硫酸浸液中铝的结晶分离研究[D]. 太原: 山西大学, 2016.
- [24] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 86: 207-214.
- [25] MOZGAWAA W, SITARZ M. Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2002, 614: 273-279.
- [26] MOZGAWAA W, FOJUB Z, HANDKEA M, et al. NMR and FTIR of the framework aluminosilicate[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2002, 614: 281-287.

(责任编辑: 金曙光)

## Extraction of aluminum from coal fly ash by sintering-acid leaching process

ZHANG Menglu, CHEN Chuanshuai, WANG Xuexue, LI Aimin\*

School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

\*Corresponding author, E-mail: leeam@dlut.edu.cn

**Abstract** In order to utilize coal fly ash efficiently and control the energy consumption during the utilization process, the NaOH sintering-acid leaching method was used to extract Al from coal fly ash in this study. The optimal conditions of the aluminum extraction process were explored, and the sintering activation mechanisms were discussed according to the changes of composition and functional groups of the sintered products. When the sintering temperature was 550 °C, the NaOH/CFA mass ratio was 1.40, the sulfuric acid concentration was 30%, and the sintering time was 10 min, the aluminum leaching efficiency was more than 95.00%. Mullite and amorphous aluminosilicate react with NaOH, and their alumina octahedron transform into alumina tetrahedron during the sintering activation process of coal fly ash. Meanwhile, alumina tetrahedron combine with the silicate tetrahedron to form aluminosilicates with 4-number ring and 6-number ring units, such as faujasite and nepheline. During the acid leaching process, faujasite and nepheline react with sulfuric acid. Aluminum element exists in the acid leaching solution in the form of ions after the acid leaching process, and the nepheline phase is more conducive to the acid leaching process of the sintered product. This study can provide certain supports for further researches on fly ash sintering-acid leaching aluminum extraction.

**Keywords** coal fly ash; extraction; aluminum; sintering activation; solid waste recycling