

粉煤灰高附加值化综合利用的研究及产业化现状

赵宁¹ 权宗刚² 张莹 赵灿佳

1 深圳职业技术学院化生学院 深圳 西丽 518055; 2 西安墙面材料研究院有限公司 陕西 西安 710061

【摘要】粉煤灰是煤燃烧后产生的副产品,属于常见的工业废弃物。预计2020年,我国粉煤灰总堆存量将达到30多亿t。粉煤灰的主要成分是氧化铝和二氧化硅,目前,我国粉煤灰的利用主要集中在建筑、建材和筑路等方面,利用范畴单一,利用层次低下。借助先进的湿法冶金工艺,通过尝试粉煤灰实现氧化铝以及白炭灰植被,正是未来粉煤灰逐步提升附加利益,完成精细化转变的必要步骤,因而成为学术界各行业专家竞相攻关的焦点所在。本文综合阐述了粉煤灰高附加值化综合利用的研究及产业化现状。

【关键词】粉煤灰; 固体废弃物; 工业废弃物; 综合利用

前言

粉煤灰属于较为常见的大量工业固体废弃物^[1-2]。粉煤灰构成包括SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃以及未燃尽C,另一方面,其同样具备含量较低的Mg、Ti、K、Na、P、S氧化物,再者亦会具备一定量稀有金属氧化物^[3]。其中SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃以及C约为23.8~56.5%、10.1~37.3%、4.3~14.1%和3.4~29.2%。物相则是集中在莫来石晶相以及硅铝酸盐玻璃相,再者同样含有少数SiO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、α-Al₂O₃^[4]。现今中国粉煤灰综合利用效率堪忧,仅仅保持在67%左右,更多围绕建筑材料以及建设工程等展开,缺少高附加值项目。

1 研究进展及产业化现状

1.1 研究进展:

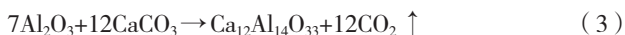
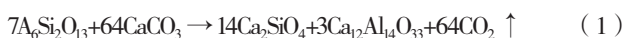
借助湿法冶金工艺展开粉煤灰利用,其方法亦是具备多样性,依据其性质差异,可以进一步划归为碱法以及酸法,再者亦包括酸碱联合法。

1.1.1 石灰石焙烧法

(1) 工艺概要

将粉煤灰以及石灰石进行研磨至末,随后依规配比混匀,将其处于1320~1400℃环境之下展开焙烧,确保莫来石Si-O-Al键不再完整,使得莫来石以及石英形成铝酸钙以及硅酸二钙,进而保障粉煤灰氧化铝完成活化。

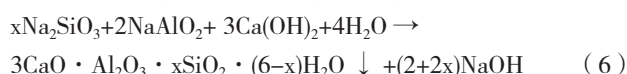
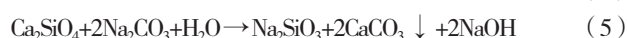
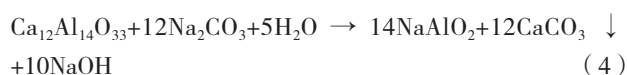
化学反应:



利用碳酸钠溶液将焙烧熟料溶出,此时铝酸钙则是

开始分解,形成铝酸钠溶液以及与之对应的碳酸钙沉淀,至于硅酸钙则会转化,成为碳酸钙沉淀以及偏硅酸钠溶液。通过分离处理获取溶液,其中绝大多数为铝酸钠,再者亦具备占比较低的偏硅酸钠。利用氢氧化钙展开脱硅操作,随后利用炭分工艺获取氢氧化铝,将其展开煅烧,最终获取氧化铝产品^[5]。

主要化学反应为:



(2) 评析

其优势性在于工艺较为简易,腐蚀危害较低,再者耗碱量相对良好,不用额外破碎焙烧物料;但其缺陷在于烧结温度高,能源损耗严重,需要大量消耗石灰石,再者氧化铝溶出率亦不理想,只有70%。

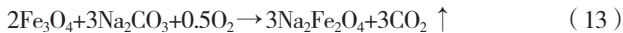
1.1.2 碱石灰焙烧法

(1) 工艺概要

选择粉煤灰、石灰石以及碳酸钠,将其展开混合均匀,采用高温焙烧的方式,进一步破坏莫来石Si-O-Al键,将其以及石英进行转变,形成偏铝酸钠(NaAlO₂)以及硅酸钙(2CaO·SiO₂)。

化学反应:





焙烧熟料通过水溶、分离、两段脱硅、炭分等等流程，能够获取氢氧化铝，随后经由煅烧，即可获取氧化铝产品。

(2) 评析

相较于石灰石焙烧法，其优势在于不需要大量消耗石灰石，因而能耗方面相对优秀；但其缺陷在于生产繁杂，烧结工艺条件缺乏可靠性；再者焙烧反应过于繁琐，且氧化铝溶出率难堪理想。再者硅钙渣过高，碱含量居高不下，无法不处理使用。对硅、铁未能综合利用。成本高昂，产出低下，效益价值难堪理想。

1.1.3 预脱硅碱石灰焙烧法

(1) 工艺概要

预脱硅及白炭黑的制备

选择粉煤灰以及氢氧化钠溶液，将之混合之后加以调配，随后送二氧化硅溶出工序，使得二氧化硅在与碱反应流程中得到硅酸钠，随后通过过滤，能够获取低模数硅酸钠溶液，同时得到一定数量的脱硅灰滤饼。将前者送粗白炭黑制备工序，少数送粗白炭黑回溶工序充当溶剂。

借助碳分制的方式，可以在低模数硅酸钠溶液中获得所需的粗白炭黑。对其进行分离、洗水、苛化。将粗白炭黑通过回溶工序进而与低模数硅酸钠溶液混合，使得游离碱能够跟粗白炭黑发生反应，经过反溶以及过滤即可得到硅酸钠溶液^[5]。合格硅酸钠溶液可以利用碳分制的方式获取正品白炭黑，母液与洗水则是可以应用至石灰消化环节。白炭黑与稀硫酸在调浆槽展开酸化，随后经过包括分离、洗涤、干燥、包装等一系列环节，即可获取白炭黑。

选择脱硅灰与系统产生苛化渣（含碳酸钙），以及碳酸钠溶液等等进行配置，随后将其磨细开始展开焙烧步骤，其中硅转化为硅酸钙，氧化铝则是变为铝酸钠。通过水或者稀碱液等可以溶得铝酸钠，随后借助滤收方式，即可获取酸钠溶液以及硅钙渣。铝酸钠溶液可以借助石灰乳进行脱硅，然后种分以及碳分，利用与之对应地分离进而获取氢氧化铝以及碳分母液。前者可以用于制作冶金级氧化铝，后者通过蒸浓则是可以应用至烧结配料。

(2) 评析

其优势性在于解决了废水以及氢氧化钠循环利用问题，能够获得附加值较高的沉淀白炭黑产品，同样亦可获取冶金级氧化铝产品。但其工序繁冗，能耗严重，处理成本难以保障，虽对于硅、铝展开利用但效率不佳，铁则是零利用，除此之外，硅钙废渣以及赤泥问题同样

不容乐观。因此无论是效益问题还是环保问题，工艺产业化目标均难以落实。

1.1.4 硫酸铵焙烧法

(1) 工艺概要

选择粉煤灰以及硫酸铵进行配比，随后在低温环境展开焙烧，保障其中氧化铝以及硫酸铵能够发生反应，获取硫酸铝铵以及氨，随后经过水溶以及过滤，进而获取硫酸铝铵溶液以及高硅渣。溶液进一步展开除铁、还原、分解（氨中和）、过滤、洗涤等步骤，获取粗氢氧化铝以及硫酸铵溶液。亦可进一步通过精制与氧化等，获得氢氧化铝以及氧化铝产品等等^[7]。

(2) 评析

硫酸铵焙烧法优势性相对突出：硫酸铵以及氨气均可遵循可持续理念，达成可循环利用目的。整体流程中无需使用助剂辅助，极大缓解废渣污染问题。与此同时，由于硫酸铝铵归属于弱酸盐范畴，因而腐蚀性低，能够实现对于设备与材料的相关保护。其缺陷在于想要将硫酸铝铵溶液可能存在的诸如铁一类杂质进行剔除难度颇高。再者想要实现硫酸铵循环需要加以浓缩，致使耗能提升。另外该工艺尚未对于硅展开系统处置，致使其渣量未能控制，环境危害性不容忽视。

1.1.5 碱溶 - 烧结联合法

(1) 工艺概要

借助预脱硅，能够将粉煤灰 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比进一步提升，由初期的 0.53 升至 0.77，随后选择脱硅滤饼以及纯碱二者展开烧结，保障 SiO_2 、 Al_2O_3 形成 NaAl-SiO_4 以及 Na_2SiO_3 ，烧成熟料可以借助水溶方式获得 Na_2SiO_3 ，经过过滤获取 Na_2SiO_3 溶液，其与预脱硅合可以应用至制备硅化合物，滤饼与 NaOH 溶液以及 CaO ，置于 280°C 溶出，可以获取铝酸钠溶液以及硅钙尾渣。前者进一步制取氢氧化铝，对其煅烧，最后可以获取氧化铝粉体。

(2) 评析

相较于碱石灰烧结法，其很好控制烧结温度情况，因而能耗较为良好。首先水浸脱硅，随后碱溶二次水热处理，确保硅铝组分分离效率稳定提升；但其缺陷在于工艺相对繁琐，碱类消耗较高，成本过于高昂，再者铝酸钠粗液苛性比过大，同时硅钙尾渣以及铁末等等均未得到理想的持续应用。

1.1.6 酸法

(1) 工艺概要

所谓酸法，即通过无机酸实现粉煤灰的分解，确保金属氧化物可以形成盐类，此时 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等将会被溶出，至于二氧化硅则会在固相之中留存。将溶液之中的铁进行配置，可以获取铝盐溶液，再次之后可以进

一步选择相对工艺,依据所需获得铝盐产品、氢氧化铝以及氧化铝等等。

(2) 评析

酸法优势性在于流程简洁易行,能耗控制突出, SiO₂ 组分则是能够有效应用至无机硅化合物,具备可观附加值效益。再者借助算法,能够更具便利性与可靠性地达成铝硅分离目标,实现氧化铝溶出率持续提升。其缺陷表现为,酸消耗量难以控制,腐蚀性明显致使设备遭受剥蚀,再者其始终未能完成铁元素利用。

综上,现今借助湿法冶金工艺展开粉煤灰综合利用已然具有体系。当前科研热点围绕氧化铝制备展开,至于硅资源综合利用与硅化合物制备则是不够充分,尤其是综合利用则是几乎为零。产品工艺虽然同样多样,但其缺陷具有共性,往往需要在简化流程,控制能耗,压缩渣量,提升环保成效,降低成本支出方面做出进一步努力。

2 产品方向

2.1 产品方向

通过粉煤灰制备氧化铝可谓是学术界以及相关企业科研攻关的大势所至。制备白炭黑同样具备一定潜力与价值。

2.2 有价元素的分解

莫来石堪称粉煤灰最具关键性与主要性地物相组成,具备丰富的二氧化硅以及氧化铝。莫来石另一特征在于其化学性质稳固,几乎不会受到酸碱影响。基于此,想要挖掘二氧化硅以及氧化铝价值,首要任务在于将其中 Si—O—Al 键破坏,随后即可利用特定工艺,确保二氧化硅以及氧化铝可以顺利溶出,为制备硅、铝化合物奠定基础,因此有价元素分解率确实具有积极意义。

2.3 有价元素的分离

粉煤灰具备活性二氧化硅,氧化铝又为两性氧化物,分解进行之时,不仅存在细微的二氧化硅来到铝盐溶液,再者亦会存在一定数量的氧化铝进至硅酸钠。想要完成铝铁元素有效运用,关键在于确保铝与铁得到理想分离。三价铝以及三价铁完成共沉淀可能性相对更大。再者,铝、铁氢氧化物特殊的吸附特性,亦会致使铝、铁分离无法顺畅完成。

再者,铁分离 PH 值可能有所差异,调节剂、滴速、搅拌等等,都会致使反应体系区域性某节点碱性过高,引发金属离子共沉淀情况。固然反应体系 PH 值并没有来到目标元素之外,然而需要意识到共沉淀物往往无法返容,此即铁铝难以得到分离的因素所在。能否保障铝

铁理想分离,此举决定着铝、铁化合物制备是否契合需求,同时亦是粉煤灰铝铁资源利用的核心步骤。

3 结束语

粉煤灰化学组成具备显著地多元性特征,物相结构亦是丰富。选择湿法冶金工艺,可以实现对于硅、铝、铁等元素的提取,并将其制备为化合物,这些正是提升综合利用专业性,全面性,盈利性,保障其具备高附加值的的关键一步。

4 感谢

以下基金支持“十三五”国家重点研发计划“河湖淤泥的高效脱水技术及其制备多孔保温砖的研究/2018YFD1101001-03”、陕西省科技创新基地项目“固废资源化节能墙体材料科技创新服务平台”/2017KTPT-19。

【参考文献】

- [1] 王瑞,赵辉,王永旺.粉煤灰提取白炭黑研究进展[J].矿产综合利用,2018(6): 32-36.
- [2] 李晓光,丁书强,卓锦德.粉煤灰提取二氧化硅技术及工业化发展现状[J].无机盐工业,2018,50(12): 1-4.
- [3] 王立刚,朱曦光.粉煤灰资源的综合利用及发展重点[J].山西煤炭,1999(2): 13-15.
- [4] 高赛生态,张永锋,王敏建.粉煤灰综合利用现状分析及对策[J].内蒙古科技与经济,2016(18): 87-88, 91.
- [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] 洪景南,秦鸿波,周立平.粉煤灰碱石灰烧结法溶出浆液快速分离试验研究[J].轻金属,2017(11): 9-13, 18.
- [7] 薛金根,唐锦霞,王翠平.粉煤灰碱石灰烧结法提取氧化铝的研究[J].粉煤灰综合利用,1992(1): 20-23.
- [8] 王安顺.粉煤灰精细化制备氧化铝和白炭黑[D].淮南:安徽理工大学,2017.
- [9] 杨敬杰,林艳,孙红娟.粉煤灰提取氧化铝技术的研究进展[J].硅酸盐通报,2017,36(2): 485-490.
- [10] 李婷,辛志峰,徐梦.烧结-碱溶法从高铝粉煤灰中浸出镓的研究[J].矿冶工程,2016,36(5): 84-86, 91.
- [11] 高岗强,李守诚.我国高铝粉煤灰提取氧化铝的产业化进展[J].内蒙古科技与经济,2012(1): 19-20.
- [12] 雷泽明.粉煤灰提取 Al₂O₃ 及其塑料填充导热性研究[D].贵阳:贵州大学,2016.
- [13] 肖景波.湿法冶金工艺在粉煤灰综合利用中的应用现状与展望[J].广州化工,2015,43(20): 31-35.