

工业固废处理与利用技术 研究及应用新进展

吴小缓 ◎ 主编

中国建材工业出版社

工业固废处理与利用技术 研究及应用新进展

吴小缓 主编

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

工业固废处理与利用技术研究及应用新进展/吴小
缓主编. --北京:中国建材工业出版社, 2017. 7
ISBN 978-7-5160-1954-2

I. ①工… II. ①吴… III. ①工业废物—固体废物处
理 IV. ①X705

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 160203 号

内 容 简 介

《工业固废处理与利用技术研究及应用新进展》共收录论文 68 篇, 涵盖了粉煤灰、脱硫石膏、钢铁冶金固废、有色金属冶炼渣、尾矿、煤矸石、煤化工废渣等工业固废处理与利用现状综述、技术进展、试验研究、生产应用等内容, 反映了近年来本领域发展的部分成果。

编辑出版本书, 旨在为电力、冶金、化工、煤化工、建材等行业从业人员全面了解工业固废处理与利用的技术、装备和产品, 为工业固废综合利用企业项目选择和建设, 为行业和企业发展提供指导和参考。该书同时作为 2017 工业固体废弃物处理与利用技术国际交流大会论文集, 供参会人员学习交流。

工业固废处理与利用技术研究及应用新进展

吴小缓 主编

出版发行: **中国建材工业出版社**

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京中科印刷有限公司

开 本: 889mm×1194mm 1/16

印 张: 26.5

字 数: 850 千字

版 次: 2017 年 7 月第 1 版

印 次: 2017 年 7 月第 1 次

定 价: 298.00 元

本社网址: www.jccbs.com 微信公众号: zgjcgycbs

本书如出现印装质量问题, 由我社网络直销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

目 录

第一部分 粉煤灰

高铝粉煤灰制备莫来石多联产工艺研究	张建波, 李会泉, 李少鹏, 胡朋朋 (1)
高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝项目进展	孙俊民, 洪景南, 朱应宝, 等 (10)
粉煤灰制备轻质耐火材料的研究	闫 琨, 刘万超, 张 寒 (17)
循环流化床固硫灰渣特性及其利用现状	贾鲁涛, 陈仕国, 魏雅娟 (27)
干粉煤灰掺量对立磨粉磨水泥的影响	杜 鑫, 张文谦, 柴星腾, 王维莉 (34)
粉煤灰提取高附加值有价元素的技术现状及进展	程芳琴, 王 波, 成怀刚 (40)
黄灌区道路交通建设中粉煤灰推广应用的综合探讨	刘东风, 李 全 (44)
粉煤灰的高值资源特性及提取技术研究	李神勇, 秦身钧, 孙玉壮, 等 (52)
粉煤灰中稀土提取技术研究	曲学锋, 孙玉壮, 李神勇 (57)
热压成型与冷压成型粉煤灰基试块特性研究	段思宇, 廖洪强, 程芳琴, 张金才, 刘 勇 (61)
硫酸铵法绿色化、高附加值综合利用粉煤灰	翟玉春 (68)
氧化镧负载粉煤灰磁珠的制备及其磷吸附研究	但宏兵, 李建军, 鲍旭, 等 (79)
高铝粉煤灰及其提铝残渣优化制备地聚合物材料性能对比研究	段 平, 周 伟, 等 (87)
粉煤灰合成沸石方法的研究进展	王治美, 陈明雪, 龙道娟, 孔德顺 (94)
粉煤灰特性及其改性方法	贾鲁涛 (98)
高铝粉煤灰拜耳法溶出渣脱碱实验研究	公彦兵, 孙俊民, 张延安, 等 (103)
搅拌时间对粉煤灰混凝土强度分布的影响	侯云芬, 刘锦涛, 郑东昊, 司博扬 (110)
硫酸固相转化法从粉煤灰中提取氧化铝	蒋训雄, 蒋开喜, 范艳青, 汪胜东 (114)
褐煤粉煤灰中重金属元素的浸出规律研究	韩大捷, 马淑花, 丁 健, 等 (122)
燃煤电厂粉煤灰在矿井回填中的综合利用分析	孟宪彬 (129)
掺加粉煤灰的透水性水泥基材料对重金属离子吸附性能研究	王亚丽, 崔素萍, 徐西奎 (133)
高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展	杨 旭, 吴玉胜 (139)
HVFA 混凝土墙材热养护理论分析	杨 云 (145)
粉煤灰提铝后硅钙渣用于烟气脱硫反应机理探讨	杨志杰, 孙俊民, 苗瑞平, 等 (149)
粉煤灰综合利用研究现状	陈永健, 刘 朋, 荣 涛 (153)
粉煤灰的改性处理研究	王自强, 张永锋, 张印民 (157)
水泥-粉煤灰体系早龄期液相离子浓度及 pH 值的研究	钱如胜, 张云升 (162)
流化床气相沉积法提高粉煤灰流动性和活性的机理	吴凯凡, 朱洪波 (168)
干法脱硫灰/亚硫酸钙在水泥水化中的行为研究	刘姚君, 汪 澜, 陈永瑞, 等 (180)

第二部分 脱硫石膏

脱硫石膏-粉煤灰基胶凝材料的研究现状	周 洲 (186)
脱硫石膏制备高强石膏工艺现状	王 博, 孙振平 (188)

硫酸-无机盐中脱硫石膏水热合成硫酸钙晶须 李 强, 师长伟, 刘福立, 等 (192)

烧结烟气脱硫灰制备硫酸钙晶须实验研究 窦冠雄, 龙 跃, 李智慧, 赵 波, 徐晨光 (197)

热失重实验法研究脱硫石膏的脱水特性 赵 华, 廖洪强, 宋慧平, 程芳琴 (202)

干法、半干法脱硫灰转化为脱硫石膏及综合利用技术 孟昭全, 田景民, 杨晓波, 等 (209)

FGD 石膏-胺(氨)系统对二氧化碳固定吸收重金属的影响 樊文辉, 谭文轶, 张子昕, 等 (212)

蒸汽型 FC 分室煅烧系统简介 李玉山, 张贤辉 (219)

第三部分 冶金渣

钢渣粉磨工艺技术现状及发展方向 张添华, 刘 冰, 李惊涛, 郝以党, 张亮亮 (224)

钢铁企业含铁尘泥资源化利用工艺及其选择 吴 龙, 郝以党, 岳昌盛, 胡天麒 (228)

不锈钢渣资源化研究现状 李小明, 李文锋, 王尚杰, 史雷刚 (235)

赤泥脱碱及功能新材料研究进展 张以河, 王新珂, 吕凤柱, 等 (240)

铜渣综合利用研究现状及其新技术的提出 姜平国, 吴朋飞, 胡晓军, 周国治 (247)

铜冶炼废渣中有价组分综合利用研究进展 李 志, 马国军, 刘俊杰, 刘孟珂, 张 翔 (251)

利用烟气湿法脱硫赤泥和拜耳法赤泥制备免烧砖的试验研究 刘中凯, 刘万超, 苏钟杨, 等 (260)

铜渣沥青混凝土研究进展 刘国威, 朱李俊, 金 强, 韩甲兴 (268)

液态渣气淬技术研究进展 刘 超, 张玉柱, 邢宏伟, 赵 凯, 张遵乾 (274)

立磨粉磨镍铁渣粉用作混凝土掺合料的性能研究 宋留庆, 王 峰, 聂文海, 等 (281)

熔融铜渣中的金属提取及尾渣制矿棉探索试验 郝以党, 吴 龙, 胡天麒, 等 (286)

高炉渣直接纤维化调质研究 康 月, 张玉柱, 邢宏伟, 龙 跃, 姜茂发 (292)

利用钢渣制备颜料型磁性氧化铁粉的试验研究 崔玉元, 杨义同, 史培阳, 等 (298)

改性高炉渣对水稻生长的影响研究 刘 洋, 上官方钦, 张春霞, 秦 松, 张 璐, 蔡泽江 (302)

辊磨在燃煤炉渣粉磨系统的应用 彭凌云, 聂文海 (308)

风淬钢渣砂替代细集料在沥青混合料中的应用研究 张 浩, 秦鸿根, 赵永利, 等 (313)

低温环境下赤泥地聚合物抗硫酸盐侵蚀机理研究 吴 萌, 姬永生, 展光美, 等 (318)

钢渣粉磨制备方式对 RO 相气力选别性的影响 侯新凯, 刘柱桑, 杨洪艺, 等 (325)

铜渣中铁组分的直接还原与磁选回收 杨慧芬, 景丽丽, 党春阁 (333)

煤泥对浸锌渣的直接还原作用 杨慧芬, 蒋蓓萍, 王亚运, 苑修星, 张莹莹 (341)

熔融钢渣在线改性的研究与实践 张亮亮, 张艺伯, 卢忠飞, 郭 冉 (350)

酸度系数对调质高炉渣析晶行为的影响 任倩倩, 张玉柱, 龙 跃, 陈绍生, 李智慧 (359)

高 MgO 镍铁渣作为活性混合材使用的可行性研究 杨慧芬, 苑修星, 王亚运, 等 (365)

第四部分 其他

大型散装电石渣仓储装备的技术研发与应用 武治海, 刘栓金 (372)

实验参数对固废基发泡混凝土试块性能的影响研究 周冬冬, 廖洪强, 宋慧平, 等 (377)

南京联衡大宗物料称重销售系统 朱嘉诚, 孙登峰, 刘 备 (386)

硅灰对废弃物地质聚合物强度的影响 王金邦, 周宗辉, 杜 鹏, 谢 宁 (392)

烧结电除尘灰循环经济与绿色利用一体化的必要性及工业研究 刘耀驰, 张小宁, 马洪斌 (399)

大型落地式钢筒仓结构破坏模式、原因分析及措施 张义昆 (405)

高硫煤气化燃烧后废渣的可利用性初步评价 岳汉威, 郭春霞, 王文卓, 王 清, 高杨春 (410)

利用工业固废制备无土栽培水气自动平衡植物育苗器皿技术及应用 郭 洪 (418)

高铝粉煤灰制备莫来石多联产工艺研究

张建波^{1,2}, 李会泉^{1,2}, 李少鹏¹, 胡朋朋^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室,
绿色过程与工程重点实验室, 国家能源高效清洁炼焦技术重点实验室, 北京, 100190;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 高铝粉煤灰是内蒙古中西部、山西北部的一种特殊资源, 其中氧化铝和氧化硅含量均可达 40% 左右。现有资源化利用技术难以经济合理地解决其非晶相深度剥离、莫来石相高效分解及杂质有效去除等关键问题。针对上述问题, 本文提出了高铝粉煤灰协同活化-深度脱硅制备莫来石联产聚合氯化铝、硅基材料技术思路, 重点研究高铝粉煤灰物性调控制备莫来石、活化液耦合调控制备絮凝剂和脱硅液结晶调控制备硅酸钙三种技术工艺。结果表明, 高铝粉煤灰经协同活化-物性调控制备得到的莫来石产品, 铝硅比由 1.75 提高至 2.80 以上, 体积密度高达 $2.75\text{g}/\text{cm}^3$; 活化液经过耦合调控后, 制备得到聚合氯化铝产品氧化铝含量高达 11%, 盐基度为 75%; 脱硅液通过结晶调控及工艺优化, 制备得到的硅酸钙产品钠含量低于 0.5%, 含水率低于 60%。本研究可为高铝粉煤灰资源化利用提供可行的技术思路。

关键词 高铝粉煤灰; 协同活化; 莫来石; 聚合氯化铝; 硅酸钙

Abstract High alumina coal fly ash is generated mainly by coal-fired power plants in Inner Mongolia and Shanxi province, China, which is regarded as a special resource due to existence of 40%~50% alumina and 35%~45% silica. The amorphous silica and impurities cannot be removed deeply by traditional processes, which play a negative role on its high-valued utilization. In terms of the above problems, a novel technology "Preparation of mullite / polymeric aluminium / calcium silicate from high alumina coal fly ash" is firstly proposed. The results indicate that the Al/Si ratio of mullite can be elevated from 1.28 to 2.80, and the bulk density can be improved to $2.75\text{g}/\text{cm}^3$; the Al_2O_3 content in polymeric aluminium prepared by activated acid solution can reach 11%, and its basicity reaches 75%; the Na_2O content in calcium silicate prepared by the desicated solution is lowered to 0.5%, and the moisture content is lowered below 60%. Therefore, this work will provide a feasible technology for the utilization of high alumina coal fly ash.

Keywords high alumina coal fly ash; synergistic activation; polymeric aluminium; calcium silicate

1 引言

高铝煤炭是我国内蒙古中部、山西北部、宁夏东部地区特殊的煤炭资源, 经燃煤发电转化成高铝粉煤灰, 年排放量可达 3000 万 t 以上, 但综合利用率仅为 20% 左右, 未利用的粉煤灰占用大量土地并造成了严重的环境污染和生态危害^[1]。同时因其特殊古地理位置使得煤中大量伴生勃姆石和高岭石等富铝矿物, 使高铝粉煤灰中氧化铝、氧化硅含量均高达 40% 以上, 是一种非常宝贵的二次资源。十二五期间, 国家相关部委分别制定了指导性文件推进高铝粉煤灰的资源化利用^[2,3]。目前, 高铝粉煤灰 (HAFA) 利用的途径主要包括建材化利用^[4-6]、氧化铝提取^[7-10]和铝硅系耐火材料 (莫来石) 制备^[11-14]等方面, 而高铝粉煤灰制备莫来石耐火材料是高铝粉煤灰高值化利用的新方向。

高铝粉煤灰制备莫来石关键在于原料铝硅比的提高, 目前主要是通过掺入铝源或脱硅处理实现原料铝硅比的大幅提高。一方面, 通过添加工业氧化铝、高品位铝土矿等富铝矿物提高原料铝硅比已展开广泛研究, 其中 Dong 等^[15]采用氢氧化铝同粉煤灰配料, 于 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 下合成出氧化铝含量 0~41.2% 的系列莫来石

产品，结果表明加入氢氧化铝有利于增加产品孔结构，进一步抑制其烧结收缩性；Jung 等^[16]将粉煤灰经 600℃预烧 2h 除碳，按莫来石中氧化铝和氧化硅分子配比掺入工业氧化铝，进一步配乙醇球磨 24h，最后经 1400~1600℃焙烧 2h 得到氧化铝含量>70%的莫来石产品；孙俊民等^[17]采用粉煤灰同工业氧化铝经不同比例配料、湿法球磨、加压成型及高温烧结后分别得到 M50、M60 和 M70 三种莫来石产品，其性能均达到国家一类标准。但上述思路铝土矿/氧化铝添加量大、杂质调控效果有限、产品性能不稳定，难以应用于实际生产过程中。另一方面，针对高铝粉煤灰富含玻璃相二氧化硅矿相特点，通过稀碱脱除非晶态二氧化硅是实现铝硅比大幅提高已成为该领域的研究热点，其中 Wang 等人^[18]将高铝粉煤灰在 95℃稀碱体系下反应 2h，可实现部分非晶态二氧化硅的高效剥离，脱硅率可达 40%；Zhu 等人^[19]进一步改进工艺，通过低温稀碱活化方式，将高铝粉煤灰中部分非晶态二氧化硅和氧化铝浸出，继续进行高温脱硅可实现非晶相二氧化硅的深度剥离，铝硅比可提高至 2.55，同时避免该过程生成沸石。但是，上述脱硅过程仍存在杂质含量高、脱硅效率低、过程复杂等问题。因此，如何实现高铝粉煤灰中非晶相二氧化硅的深度剥离，同时有效去除铁、钙等杂质将是制备高牌号莫来石的关键。

本文针对高铝粉煤灰元素组成及矿相特点，提出了机械-化学协同活化深度脱硅除杂方法，重点介绍了高铝粉煤灰协同活化-深度脱硅多联产技术路线与研究进展，并进一步完成了整体工艺经济性评价，形成了高铝粉煤灰制备莫来石多联产技术体系，为高铝粉煤灰资源化利用提供可行的技术思路。

2 高铝粉煤灰性质

2.1 高铝粉煤灰矿相分布及元素组成

实验所用高铝粉煤灰为来自内蒙古某电厂，其元素组成及主要矿相结构如表 1 和图 1 所示，高铝粉煤灰中主要元素为铝和硅元素，此外还有少量的钙、铁、钛等元素及微量的稀散金属锂、镓等。由 XRD 谱图可知，高铝粉煤灰的主要晶体矿相为莫来石、刚玉及少量石英，非晶相主要为无定形二氧化硅。通过粉煤灰剖面的扫描电镜观察发现粉煤灰中的莫来石、刚玉等矿相被非晶态二氧化硅包裹。

表 1 高铝粉煤灰的组成 (%)

组分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Li ₂ O	TiO ₂	Ga ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂
HAFA	49.74	41.08	2.21	2.22	0.163	0.03	3.194	0.014	0.105	0.139

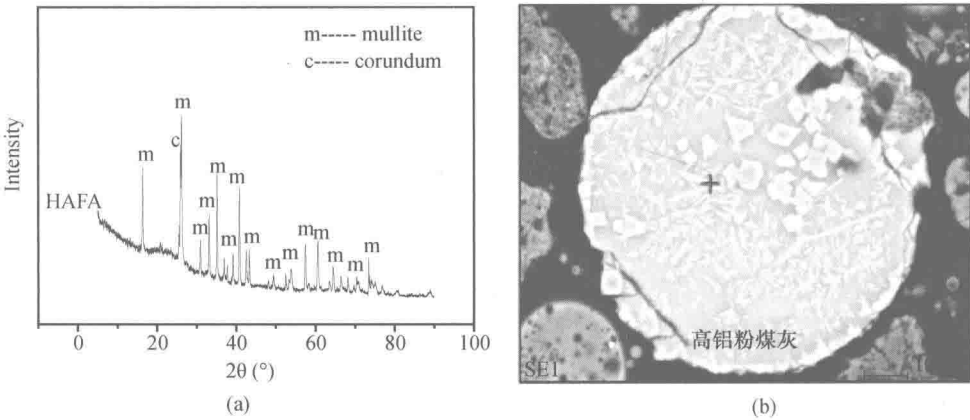


图 1 高铝粉煤灰及脱硅粉煤灰的 XRD 谱图

2.2 高铝粉煤灰元素赋存状态

在煤粉炉燃烧与排放过程中，由于存在高温急冷过程，高铝粉煤灰颗粒形貌呈现球形与非球形细杂弥散

分布状态（图 2）。由图可以看出，高铝粉煤灰中的铝硅元素分布区域相互重合，说明亮点处主要是铝硅酸盐。而根据其矿相分析，高铝粉煤灰中的铝硅矿相主要有莫来石相、玻璃相（主要为非晶态二氧化硅和玻璃相铝硅酸盐）、刚玉相等，因此可以推断晶相与非晶相之间相互嵌粘包裹，并且可以看出其中主要的钙、铁、钛杂质也被该复杂矿相包裹，从而导致杂质脱除较为困难。

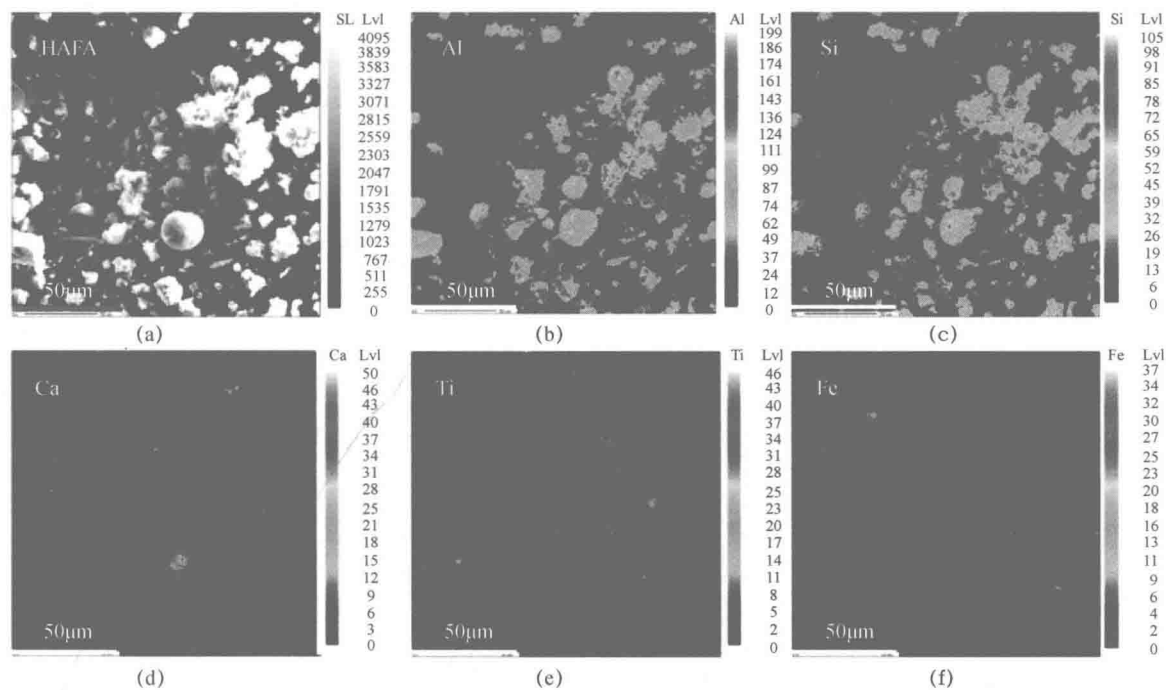


图 2 高铝粉煤灰不同元素分布图

3 高铝粉煤灰深度脱硅制备铝硅系列材料多联产技术

莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 是一种优质的耐火材料原材料，通常由铝土矿同高岭土、黏土、硅石等原料经配料、细磨后高温烧结合成。随着我国高品位铝土矿资源日益短缺，国内耐火材料行业面临巨大的高铝原料供应压力。20 世纪 90 年代后，研究人员开始进行粉煤灰制备耐火材料的相关研究。主要思路集中于一方面通过掺入工业氧化铝、铝土矿等富铝矿物提高混合料铝含量^[20]，但资源浪费严重，生产成本大幅度增加。另一方面，通过与稀碱反应降低粉煤灰硅含量^[21,22]；但脱硅率约为 40% 左右，仅能将铝含量提高到 60%，且产物中的钠、钙等杂质含量较高，影响产品耐火度。针对上述问题，本文系统提出了高铝粉煤灰协同活化-深度脱硅制备莫来石多联产的技术路线，并进一步开展了工艺优化与工程化推进。

根据高铝粉煤灰矿相及元素组成特点，形成了高铝粉煤灰制备莫来石多联产技术，其示意图如图 3 所示，上述技术思路主要包括如下三条关键技术路线：

(1) 高铝粉煤灰协同活化-深度脱硅制备莫来石技术。

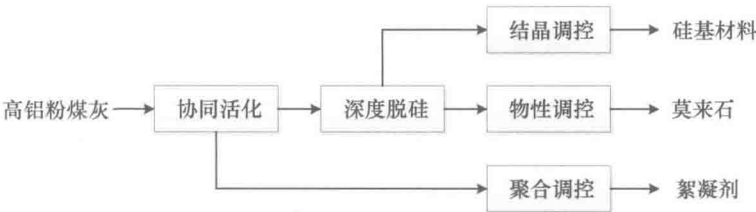


图 3 高铝粉煤灰制备莫来石多联产技术示意图

- (2) 活化液物性调控制备聚合氯化铝技术。
- (3) 脱硅液结晶调控制备硅基材料技术。

3.1 高铝粉煤灰协同活化-深度脱硅制备莫来石技术

高铝硅粉煤灰协同活化结果如图 4 所示。由图 4a 所示，经过机械活化处理后，晶相/非晶相包裹程度大幅降低，大量杂质及非晶态二氧化硅暴露，比表面积大幅提高，从而增加其活性接触位点，活化指数由 0.7% 提高至 1.7% 以上，其反应活性增加一倍以上。由图 4b 所示，通过化学活化后，大量杂质高效分离，非晶态硅氧键反应活性大幅提高，活化指数由 1.7% 提高至 10% 左右，经过系统的工艺优化活化指数可达 12.4%，较高铝粉煤灰原灰提高 15 倍以上。

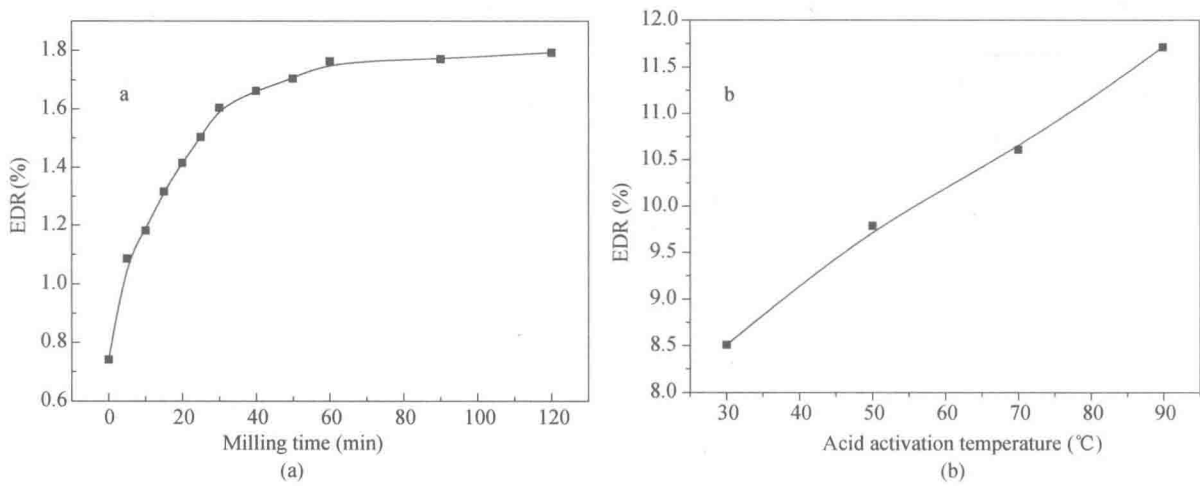


图 4 协同活化过程非晶态二氧化硅反应活性工艺优化

深度脱硅过程工艺优化及矿相分析如图 5 所示。由图 5a 可知，协同活化粉煤灰中非晶态二氧化硅反应活性较高，稀碱脱硅过程脱硅率可达 55% 左右，铝硅比高于 2.5，经系统的工艺优化后脱硅率可达 60%，铝硅比高于 2.8。由图 5b 可知，协同活化粉煤灰经过脱硅处理后，玻璃相“鼓包峰”消失，其他矿相基本不发生变化；被玻璃相包裹棒状莫来石晶粒经脱硅处理后，基本完全暴露，实现了晶相与非晶相的定向高效剥离。

温度是影响莫来石理化性能的重要因素。由表 2 可知，当温度超过 1200℃ 时莫来石化开始进行，莫来石相含量逐渐增加，当焙烧温度达 1600℃ 时莫来石含量最高，同时生成大量棒状莫来石（图 6）。当焙烧温度为 1600℃，焙烧时间 2h 时，显气孔率低至 1.2%，体积密度达 2.78g/cm³，抗压强度为 169MPa，莫来石含量达 88.33%。

表 2 不同焙烧温度莫来石含量及物性 (%)

样品	焙烧温度 (°C)	显气孔率 (%)	体积密度 (g/cm ³)	莫来石含量 (%)	抗压强度 (MPa)
SH	1200	44.17	1.62	47.94	36
SH	1300	33.80	1.97	48.12	43
SH	1400	26.61	2.20	68.68	80
SH	1500	12.53	2.53	78.05	104
SH	1600	1.20	2.78	88.33	169
HAFA	1600	2.02	2.06	53.34	72
SN	1600	10.75	1.49	0	—

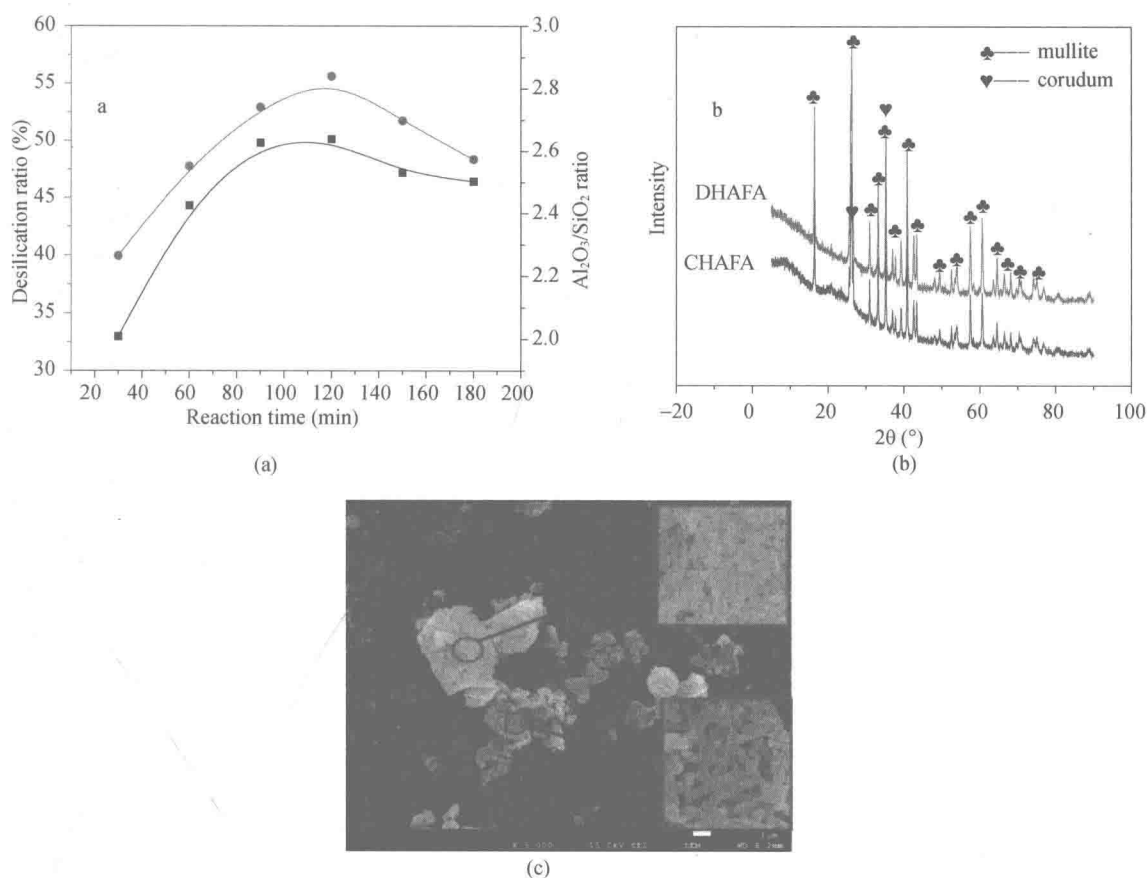


图 5 深度脱硅过程工艺优化及矿相分析

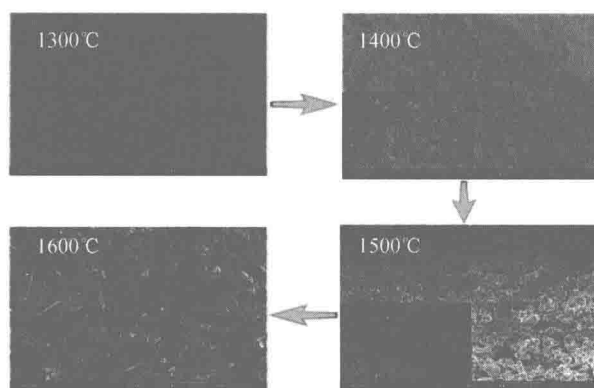


图 6 不同烧结温度下莫来石形貌变化

3.2 活化液物性调控制备聚合氯化铝技术

目前,废盐酸资源化利用的主要方向为盐酸的再生利用和杂质离子的高值利用,其中常用技术主要包括蒸发法、高温焙烧法、结晶法、离子交换法等。张荣臻等人^[23]通过加盐蒸馏回收盐酸,同时制备混凝剂实现其资源化利用;Amiri 等人^[24]根据酸液的特性,通过焙烧将 $FeCl_2$ 转化为氧化铁和盐酸,其盐酸蒸汽被水吸收得到再生盐酸;Ozdemir 等人^[25]开展了不同温度下金属离子溶解度变化规律的研究,进一步通过结晶法分离得到氯化铁;Maranon 等人^[26]通过离子交换技术实现铁离子的高效分离,同时实现盐酸溶液的再生。但上述方法仍存在设备腐蚀严重、处理成本高等问题。因此,本章针对酸液中离子特点,开发了温和法调控制备聚合氯化铝技

术，并开展了系统的工艺优化与机理分析。

如图 7a 所示，实验室小试实验结果表明，酸液循环过程各杂质离子浓度成线性上升，尤其是铝、钙、铁含量富集尤为明显。第一次酸活化过程酸滤液中铁、钙离子浓度在 2.5g/L 左右，铝离子浓度大约在 3g/L 左右，当酸液循环活化富集 8 次时，铝、钙、铁离子浓度富集分别可达 22g/L，14g/L，10g/L。当进行第九次循环时，富集程度略微降低，表明离子浸出基本达到平衡，继续活化会导致杂质离子被细物料吸附。因此，为了保证良好的活化效果以及酸液和杂质离子的充分利用，循环次数应不超过 8 次。如图 7b 所示，通过调控铝酸钙添加量，考察其对溶液中氧化铝含量和盐基度的变化影响，随着铝酸钙添加比例的增加，当溶液中氧化铝含量由 7.1% 提高至 14.2%，盐基度由 20% 提高至 72%。但添加量不能过高，如果铝酸钙添加量过高，溶液体系中的氢离子含量下降，不足以分解剩余的铝酸钙。因此，为了提高铝酸钙的溶解效率同时避免铝酸钙的损失，聚合过程铝酸钙与氢离子比例应控制在 0.5 左右。

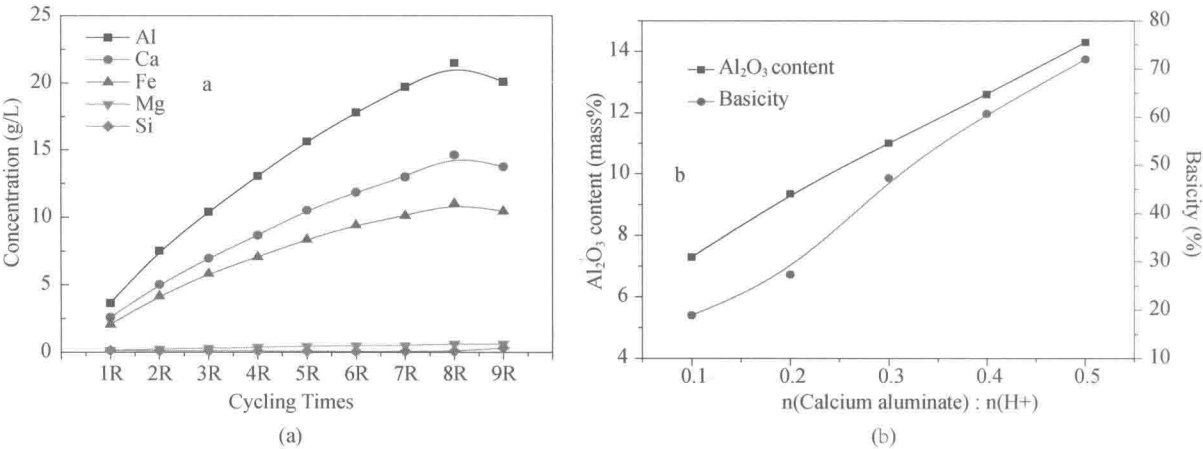


图 7 活化液制备聚合氯化铝工艺考察

经过系统的工艺优化，制备得到聚合氯化铝产品各项性能指标及国标要求见表 3，其中氧化铝含量可达 11%，盐基度为 76%，溶液密度为 1.2g/L，产品各项性能指标均优于标准要求。

表 3 聚合氯化铝产品性能指标

因素	性质	
	产品	标准 GB/T 22627—2008
Al ₂ O ₃ 含量 (%)	11	≥6
盐基度 (%)	76	30~95
密度 (g/cm ³)	1.2	≥1.1

3.3 脱硅液结晶调控制备硅基材料技术

通过深度脱硅处理得到的脱硅液中硅浓度可达 22g/L 以上，可作为硅基材料制备的重要原料，同时脱硅液中含有大量的铝离子，对硅酸钙产品形貌具有重要的影响。本工艺通过结晶调控可制备得到孔道丰富、强度较高的硅酸钙产品。

经过系统的工艺优化及机理研究，解决了系列关键技术问题，其中产品中钠含量可由调控前的 3%~5% 降低至 0.5% 以下，大幅提高产品品质；含水率可由 80% 降低至 60%，降低运输成本，实现远距离输送，促进其高值化应用。

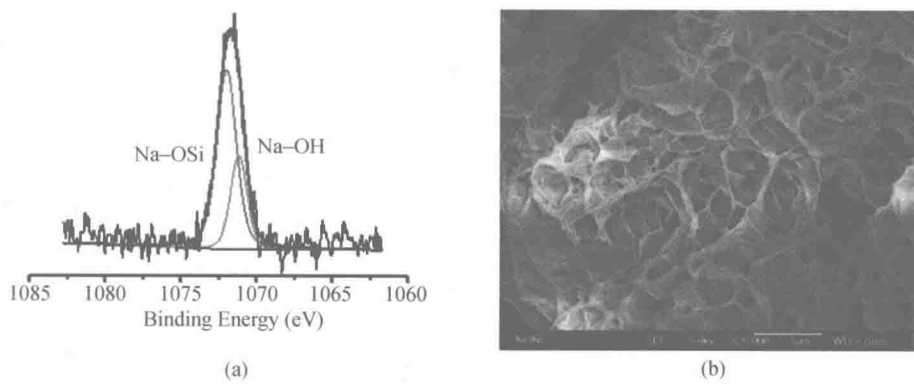


图 8 脱硅液制备硅酸钙表征分析

表 4 聚合氯化铝产品性能指标

因素	性质	
	调控后	调控前
Na	<0.5%	3%~5%
含水率	<60%	80%

4 研究进展

基于上述研究，本技术在内蒙古建成了高铝粉煤灰深度脱硅制备莫来石多联产技术 3000t/a 工程示范线（图 9），实现了长周期稳定运行，得到批量合格产品，吨莫来石利税可达 1800 元（表 5），具有很好的经济效益。

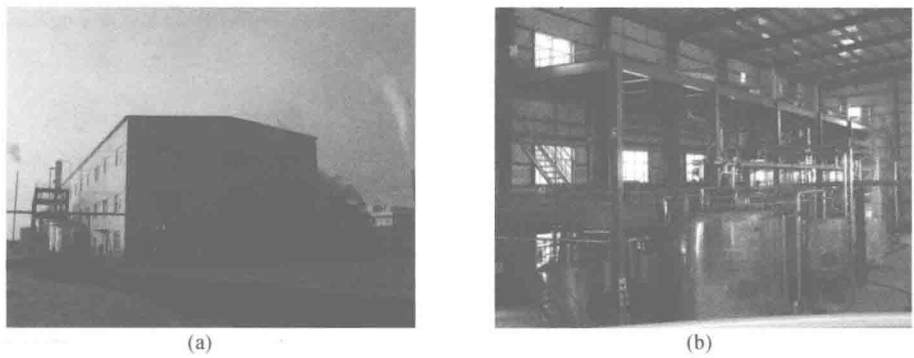


图 9 3000t/a 示范工程生产线

表 5 经济效益分析

产品	产量	市场价格（元/吨）	本品售价（元/吨）
莫来石	1t	2200	2100
聚铝絮凝剂	0.8t	1500	1000
活性硅酸钙	0.6t	1500~2000	1000
销售收入			3500
成本			1700
利润			1800

5 结论

针对高铝粉煤灰元素组成及矿相特点,提出了高铝粉煤灰协同活化制备莫来石多联产技术思路。进一步详细介绍了高铝粉煤灰物性调控制备莫来石、活化液耦合调控制备絮凝剂和脱硅液结晶调控制备硅酸钙三条技术路线。主要结论如下:

(1) 高铝粉煤灰物性调控制备莫来石,其铝硅比由 1.75 提高至 2.80 以上,体积密度高达 $2.75\text{g}/\text{cm}^3$,为耐火材料制备提供新途径。

(2) 活化液经过耦合调控后,制备得到聚合氯化铝产品氧化铝含量高达 11%,盐基度为 75%,实现酸废液的高值化利用。

(3) 脱硅液通过结晶调控及工艺优化,制备得到的硅酸钙产品钠含量低于 0.5%,含水率低于 60%,对固体废弃物中硅资源高值利用提供新方法。

项目:江苏省协同创新资助项目(YCXT201612);内蒙古自治区科技计划项目(201501059)。

参考文献

- [1] 煤炭的真实成本-2010 粉煤灰调查报告. 绿色和平组织, 2010, 9.
- [2] 中华人民共和国国家发展与改革委员会.《关于加强高铝粉煤灰资源开发利用的指导意见》. 发改办产业 [2011] 310 号文.
- [3] 中华人民共和国工业和信息化部.《大宗工业固体废物综合利用“十二五”规划》. 工信部规 [2011] 600 号文.
- [4] Lu X Y, Zhu X Y. Present situation and developing prospect of comprehensive utilization of fly ashes [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2006, 24 (9): 295-298.
- [5] Zhang J S, Wang Y, Huo L J. The efficient way of fly ash application [J]. Liaoning building materials, 2000, 1: 38-39.
- [6] Gu D S, Hu J G. The current situation of fly ash application [J]. Mining Technology, 2002, 2 (2): 1-4.
- [7] Nayak N, Panda C R. Aluminium extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid [J]. Fuel, 2010, 89: 53-58.
- [8] Verbaan B, Louw GKE. A mass and energy balance model for the leaching of a pulverised fuel ash in concentrated sulphuric acid [J]. Hydrometallurgy, 1989, 21: 305-317.
- [9] Jiang J C, Zhao Y C. Current research situation of Al extraction from fly ash [J]. Nonferrous Metal Engineering Research, 2008 (29): 40-43.
- [10] 冯亮, 一种提取氧化铝的方法: 中国, 201310722556.7 [P].
- [11] Wang Z H, Zheng S L, Wang S N, et al. Electrochemical decomposition of vanadium slag in concentrated NaOH solution [J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 51-55.
- [12] Lin B, Li S P, Hou X J, Preparation of High Performance Mullite Ceramics from High-aluminum Fly Ash by an Effective Method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 359-361.
- [13] Zhang J B, Li H Q, Li S P et al., Effects of metal ions with different valences on colloidal aggregation in low-concentration silica colloidal systems characterized by continuous online zeta potential analysis. Colloids and Surfaces A, 2015, 481: 1-6.
- [14] 李会泉, 李少鹏, 李勇辉, 等. 一种利用高铝粉煤灰生产莫来石和硅酸钙的方法: 中国, ZL 201210005531.0 [P].
- [15] Jung J S, Park H C. Mullite ceramics derived from coal fly ash [J]. Journal of Materials Science and Letters. 2001, 20: 1089-1091.
- [16] Dong Y C, Juan D W, Feng X F, Feng X Y, Liu X Q, Meng G Y. Phase evolution and sintering characteristics of porous mullite ceramics produced from the flyash-Al (OH)³ coating powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460: 651-657.
- [17] 孙俊民, 程照斌, 李玉琼, 邵淑英, 司全景. 利用粉煤灰与工业氧化铝合成莫来石的研究 [J]. 1999, 28: 247-250.
- [18] Wang M W, Yang J, Ma H W, Shen J, Li J H, Guo F. Extraction of aluminum hydroxide from Coal fly ash by pre-desilication and calcination methods [J]. Advanced Materials Research, 2012, 396-398: 706-710.
- [19] Zhu G R, Tan W, Sun J M, Gong Y B, Zhang S, Zhang Z J, Liu L Y. Effects and mechanism research of the desilication pretreatment for high-aluminum fly ash [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 6948-6954.
- [20] Li J H, Ma H W, Huang W H. Effect of V₂O₅ on the properties of mullite ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite [J]. Journal of Hazardous Materials. 2009, 166: 1535-1539.
- [21] Guo A, Liu J C, et al. Preparation of mullite from desilication-flyash [J]. Fuel. 2010, 89: 3630-3636.
- [22] 刘晓婷, 王宝冬, 肖永丰, 等. 高铝粉煤灰碱溶预脱硅过程研究 [J]. 中国粉体技术, 2013, 19 (6): 24-27.

- [23] 张荣臻, 胡勤海, 裴毓雯, 宋雪斐, 萧晨霞. 加盐蒸馏回收盐酸和混凝剂制备技术资源化利用盐酸酸洗废液. 环境工程学报, 2014, 8 (11): 4783-4787.
- [24] Amiri M C. Characterization of iron oxide generated in Ruthner plant of pickling unit in Mobarakeh Steel Complex [J]. Journal of Material Science and Technology, 2003, 19 (6): 596-598.
- [25] Ozdemir T, Oztin C, Kincal N S. Treatment of waste pickling liquors: Process synthesis and economic analysis [J]. Chemical Engineering Communication, 2006, 193 (5): 548-563.
- [26] Maranon E, Suarez F, Alonso F. Preliminary study of iron removal from hydrochloric pickling liquor by ion exchange [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, 38 (7): 2782-2786.

高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法 提取氧化铝项目进展

孙俊民, 洪景南, 朱应宝, 杨会宾, 胡 剑, 许学斌

(国家能源高铝煤炭开发利用重点实验室, 内蒙古鄂尔多斯, 010321)

摘 要 大唐国际经长期开拓性研究与产业示范, 在烧结物相分离、反应强化、成核调控、协同提取、工程放大与成套、产业链接等方面取得系列发明和创新, 形成了具有自主知识产权的高铝粉煤灰提取氧化铝多联产技术。本文简要介绍了大唐国际再生资源 20 万 t 氧化铝示范生产线的产业化实施历程; 示范生产线技术改造及生产运行取得的技术进展和成果; 介绍了示范生产线的主要技术经济指标、社会效益与生态环境效益。

关键词 高铝粉煤灰; 氧化铝; 技术进展; 技术指标

Abstract After long-term pioneering research and industrial demonstration by Datang International Power Generation Co., Ltd., a series of inventions and innovations have been made in the aspects of phase separation, reaction strengthening, nucleation control, synergistic extraction, engineering amplification and complete sets, industrial links, etc., high alumina fly ash extraction combined alumina production technology with independent intellectual property rights has been formed. This paper briefly introduces the industrialization process of Inner Mongolia Datang International Recycling Resource Development Co., Ltd., 200 thousand alumina demonstration production line; technical progress and achievement of technological transformation and production operation of demonstration production line; main technical and economic indexes, social benefits and ecological environmental benefits of demonstration production line.

Keywords high alumina fly ash; aluminium oxide; technological progress; technical indicators

1 前言

我国是世界第一燃煤及铝生产大国, 粉煤灰排放量巨大而铝土矿资源短缺。粉煤灰提取氧化铝是关系到我国粉煤灰资源化利用与保障铝资源安全的重大问题。2003 年, 大唐国际托克托电厂因烟气净化发现了我国特有的高铝粉煤灰资源, 进一步追溯其燃烧煤种, 查明了鄂尔多斯盆地晚古生代煤田煤铝镓共生的资源特性, 其中蕴藏铝资源量相当于我国铝土矿的 3 倍以上, 可使我国铝资源保障年限延长 50~60 年, 具有十分广阔的开发利用前景。

如何保护宝贵的煤铝共生矿产资源, 综合利用当地丰富的高铝粉煤灰等工业废弃物生产国民经济发展急需的有色金属产品, 形成煤炭—电力—有色金属—化工—建材的循环经济产业, 是关系到我国铝资源安全与西部地区经济、环境和社会长远发展的重大问题。据统计, 我国高铝粉煤灰累计积存量已超过 1 亿 t, 主要分布在内蒙古中西部 and 山西北部。近 10 年来, 中国铝工业发展迅速, 但铝土矿资源储量短缺。2015 年, 中国进口铝土矿 5898 万 t, 中国铝工业对外铝土矿资源依存度超过 50%。

大唐国际系统地研究了氧化铝生产工业现状, 以高铝粉煤灰的结构特性为依据, 避开了酸法提取氧化铝工艺对设备材质要求高、酸液循环困难的弊端, 成功开发了碱法提取氧化铝生产工艺, 率先实现核心技术及产业示范“零”的突破, 2005 年完成实验室研究, 2008 年完成工业性试验, 2012 年世界首次实现工业化生产, 技术经济指标与产业化进程均处于国际领先水平。以高铝粉煤灰提取氧化铝为核心, 建立了我国特色的高铝煤炭—发电—高铝粉煤灰—氧化铝—铝合金—环境材料—化工填料—绿色建材的循环产业链。

2 示范项目产业化实践

2.1 总体思路

突破传统将粉煤灰作为火山灰材料用于建材建工的思路，真正将高铝粉煤灰作为矿物资源，对有价值成分和物相梯级协同提取利用，将工业固废转化为有色金属、化工填料、节能材料与绿色建材等系列产品，建立了高铝粉煤灰循环利用的创新产业链。

基于对高铝粉煤灰显微结构与物相组成的深入研究，发现其中氧化铝主要存在于莫来石和刚玉相中，而氧化硅则以玻璃相和与氧化铝结合的莫来石相两种形态存在。确定了铝硅两段分离、梯级协同利用的总体思路工艺路线（图 1），首先利用 NaOH 溶液提取非晶态氧化硅，利用其产生的硅酸钠溶液生产活性硅酸钙、轻质硅酸钙保温材料或 4A 沸石分子筛，同时回收 NaOH 溶液循环使用；化学脱硅不仅回收利用了宝贵的非晶氧化硅资源，而且使高铝粉煤灰的铝硅比提高 1 倍以上并显著提高脱硅粉煤灰的化学活性，为后续氧化铝提取创造极为有利的条件；然后针对莫来石相采用碱石灰烧结法实现氧化硅与氧化铝的二次分离，利用分离后得到的 NaAlO_2 溶液制取冶金级氧化铝，同时提取母液中富集的氧化镓资源，提取氧化铝后剩余硅钙渣用于道路建设和生产绿色建材，充分体现物尽其用、变废为宝的循环经济理念。

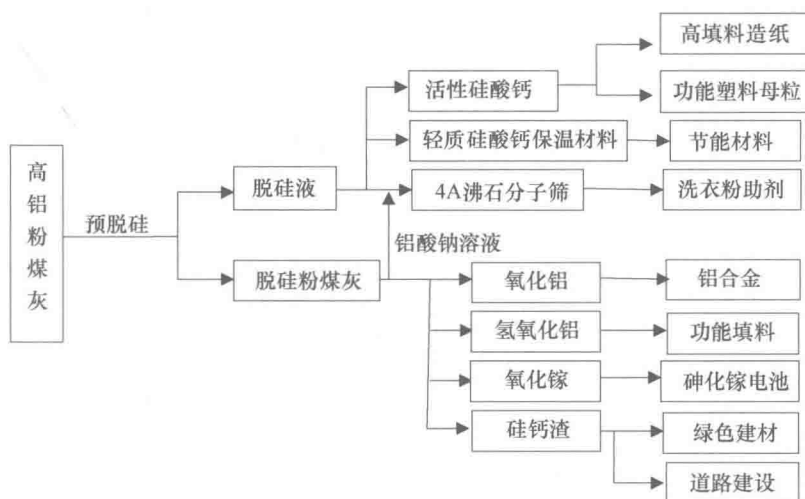


图 1 高铝粉煤灰资源化利用总体技术路线图

2.2 技术方案

根据高铝粉煤灰的化学、物相组成特点以及相关元素和矿物的化学行为，制定了一条利用高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙技术路线，该技术路线的示意图如图 2 所示。其基本流程简述如下：

首先采用预脱硅技术，提高粉煤灰的铝硅比一倍以上，同时使用脱硅液生产活性硅酸钙并回收氢氧化钠，脱硅后的粉煤灰通过传统的碱石灰烧结法提取氧化铝，产生的硅钙渣经过洗涤、脱碱、脱水处理后用作水泥原料。

2.3 产业化成果

大唐国际在内蒙古托克托工业园区建设的高铝粉煤灰年产 20 万 t 氧化铝项目，自 2010 年已达到设计产能并实现连续稳定生产，主要技术经济指标：（1）高铝粉煤灰中 Al_2O_3 提取率 88.02%，非晶态 SiO_2 提取率 $>80\%$ ；（2）熟料中 Al_2O_3 标准溶出率 $>93\%$ ，实际回收率 $>85\%$ ， Na_2O 标准溶出率和实际回收率均 $>$

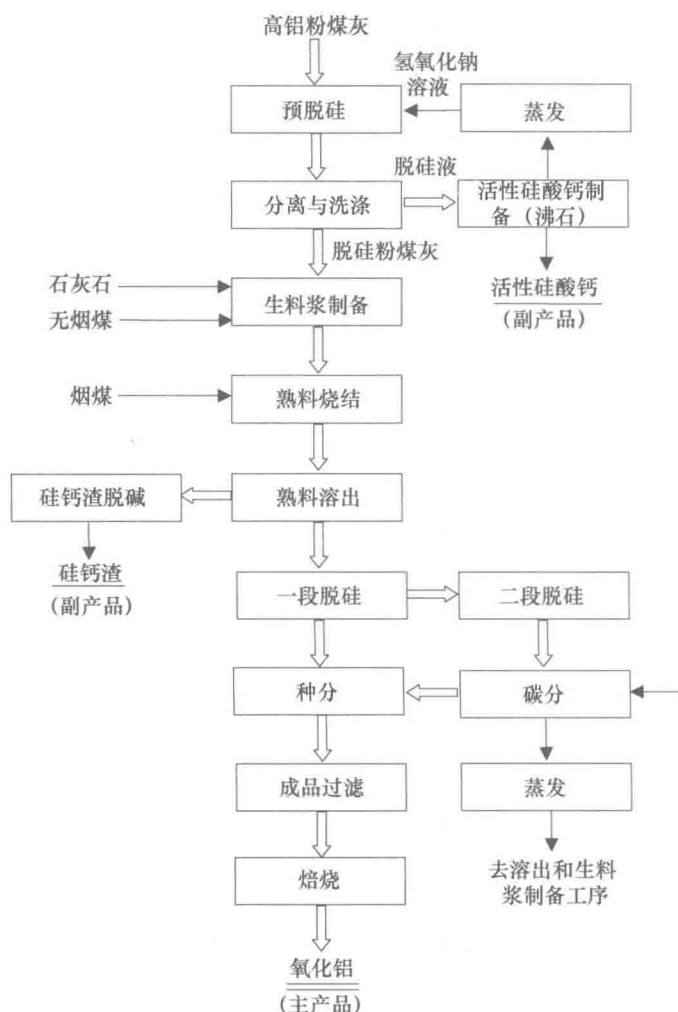


图2 预脱硅-碱石灰烧结法工艺流程

95%；(3) 提取每吨氧化铝综合能耗 1.726t 标煤，水耗 6.28t。高铝粉煤灰提取的冶金级氧化铝产品满足国家冶金行业产品质量标准，用于内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司自产电解铝，氢氧化铝产品用于山东淄博鼎从化工技术有限公司生产阻燃剂，预脱硅生产的硅酸钠溶液用于内蒙古日盛可再生资源有限公司生产 4A 沸石分子筛，提取氧化铝联产的活性硅酸钙产品用于河南江河纸业股份有限公司生产高填料文化用纸，提取氧化铝后剩余的硅钙渣用于道路建设和水泥生产，示范项目充分体现了变废为宝、物尽其用的循环理念。产业示范成果对推广应用高铝粉煤灰生产氧化铝多联产技术提供了重要的技术支撑。



图3 大唐国际高铝粉煤灰年产 20 万 t 氧化铝示范生产线