



基于钾明矾结晶热解的粉煤灰酸法 生产氧化铝研究

王 鹏¹, 刘慧勇¹, 黄 海¹, 旷 戈¹, 李 欢²

(1. 福州大学 石油化工学院, 福州 350108;

2. 澳大利亚科廷大学 西澳矿业学院, 西澳大利亚 6102)

摘 要: 本文针对当前由粉煤灰制备氧化铝成本高、除杂难度大等问题, 提出了以富铝粉煤灰为原料的硫酸加压浸取, 钾明矾结晶净化, 钾明矾热解生产氧化铝的新技术路线。通过对关键环节热力学分析与试验验证表明: 该技术路线可实现低物料消耗、低能耗浸出, 高效地解决从复杂硫酸盐溶液中分离铝的问题, 并实现了反应过程所需硫酸、硫酸钾以及过量硫酸的循环利用。通过与传统拜耳法生产氧化铝工艺对比, 本文所述技术路线理论能耗与物料消耗更低、原料来源更广泛, 展现了高硅富铝粉煤灰酸法生产氧化铝新工艺的广阔应用前景。

关键词: 粉煤灰; 酸法; 钾明矾; 热解; 氧化铝

文章编号: 1004-0609(2021)-xx--

中图分类号: TF821

文献标志码: A

引文格式: 王 鹏, 刘慧勇, 黄 海, 等. 基于钾明矾结晶热解的粉煤灰酸法生产氧化铝研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36613

WANG Peng, LIU Hui-yong, HUANG Hai, et al. Production of aluminum oxide from coal fly ash: A new acidic process based on crystallization and pyrolysis of potassium alum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36613

粉煤灰(Coal Fly Ash, CFA)是火力发电厂排放的固体废弃物, 据统计 2018 年中国粉煤灰排放量高达 7 亿吨^[1-2], 造成严重的环境问题^[3-5], 因此合理利用粉煤灰是建设环境友好型、资源节约型社会重要一环。从化学组成上看, 粉煤灰的主要物相组成为铝硅玻璃体、莫来石和石英^[4], 其中 Al_2O_3 平均含量可达 30%以上, 部分地区的粉煤灰中 Al_2O_3 含量高达 50%, 铝含量接近普通铝土矿^[5-6], 若能经济利用粉煤灰提铝, 可同时解决我国铝土矿资源短缺和粉煤灰的固废排放两大难题。

目前, 粉煤灰提铝的研究可分为碱法、酸法以及酸碱联合法。粉煤灰中硅含量高, 因此碱法的关键是如何低成本实现铝硅分离。代表性路线如: 大唐国际采用预脱硅-碱石灰烧结工艺^[7-8], 于 2012

年已建成年产 20 万 t 的高铝粉煤灰生产氧化铝工业试验装置, 该工艺降低了烧成温度, 强化了烧结效率。中温碱水热法^[9]将粉煤灰与 $Ca(OH)_2$ 和 $NaOH$ 按一定比例混合, 在 240~280 °C 下反应。粉煤灰中的石英和莫来石与 $Ca(OH)_2$ 和 $NaOH$ 混合碱反应生成 $NaCaHSiO_4$ 和 $NaAlO_2$ 。浸取后 $NaCaHSiO_4$ 留在了固相残渣中, 而 Al_2O_3 则全部以 $NaAlO_2$ 的形式留在溶液中, 实现氧化铝和氧化硅分离。碱法工艺过程均需对粉煤灰中的大量硅进行反应处理, 产生大量硅钙渣造成二次污染^[5], 且碱成本较高。

酸碱联合法过程的酸碱中和造成的高成本, 一般需通过联产高附加值精细化学品来分担, GUO 等^[10-11]将 Na_2CO_3 和粉煤灰以一定比例混合均匀再进行焙烧, 然后用稀盐酸来溶解焙烧所得产物, 生

成硅胶和 AlCl_3 溶液, 硅胶经过滤可用于白炭黑的制备; 向滤液加入 NaOH 进行除杂且达到一定 pH 值后析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 最后煅烧得到 Al_2O_3 。但是, 联产的硅精细化工品白炭黑市场容量有限, 大规模利用粉煤灰提铝会受到市场限制。

酸法技术路线可方便实现硅铝的分离, 但是酸性浸取液成分复杂, 如何低成本实现过量浸取酸的循环利用与硫酸铝的高效分离净化问题是关键。氟化物助溶硫酸浸出法^[12-13]虽可降低浸取温度, 但提取铝后残渣和工艺废水含氟, 易造成二次污染, 设备易腐蚀。酸浸取液中硫酸铝溶解度大, 杂质多, 通过硫酸铝结晶净化难度大^[14], 利用硫酸铝热解的氧化铝质量难保证。许德华等^[15]提出硫酸铵与硫酸铝形成铵明矾复盐结晶来分离净化; 但铵明矾热解时, 铵根离子也会热分解成氮气等, 成本较高。

本研究提出通过构建钾明矾结晶的方式, 从酸

性浸取液中分离铝的新技术路线, 工艺路线见图 1。采用硫酸加压浸出粉煤灰得到酸性浸取液, 向浸取液加入硫酸钾析出钾明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); 之后焙烧重结晶后的钾明矾可获得氧化铝, 同时得到的硫酸钾和硫氧化物可循环回用。此外酸浸渣经热水洗涤后可直接用于制拌砂浆的掺和料, 而钾明矾结晶后母液可循环至硫酸加压浸出过程。结晶后母液循环浸出的同时也伴随着铁离子和微量有价金属元素(如锂、锶、镓、钇、钕)的富集, 因此适当地中和母液后采用黄钾铁矾法除铁并且开路部分制备微量有价金属元素相应的产品。该技术路线不仅高效地实现了铝从复杂酸性硫酸盐溶液中的分离, 且过程中硫酸钾和硫酸循环利用进一步降低物料消耗; 此外钾明矾结晶过程是一个消耗水的过程, 这样也避免了母液循环前酸性溶液浓缩困难的问题。

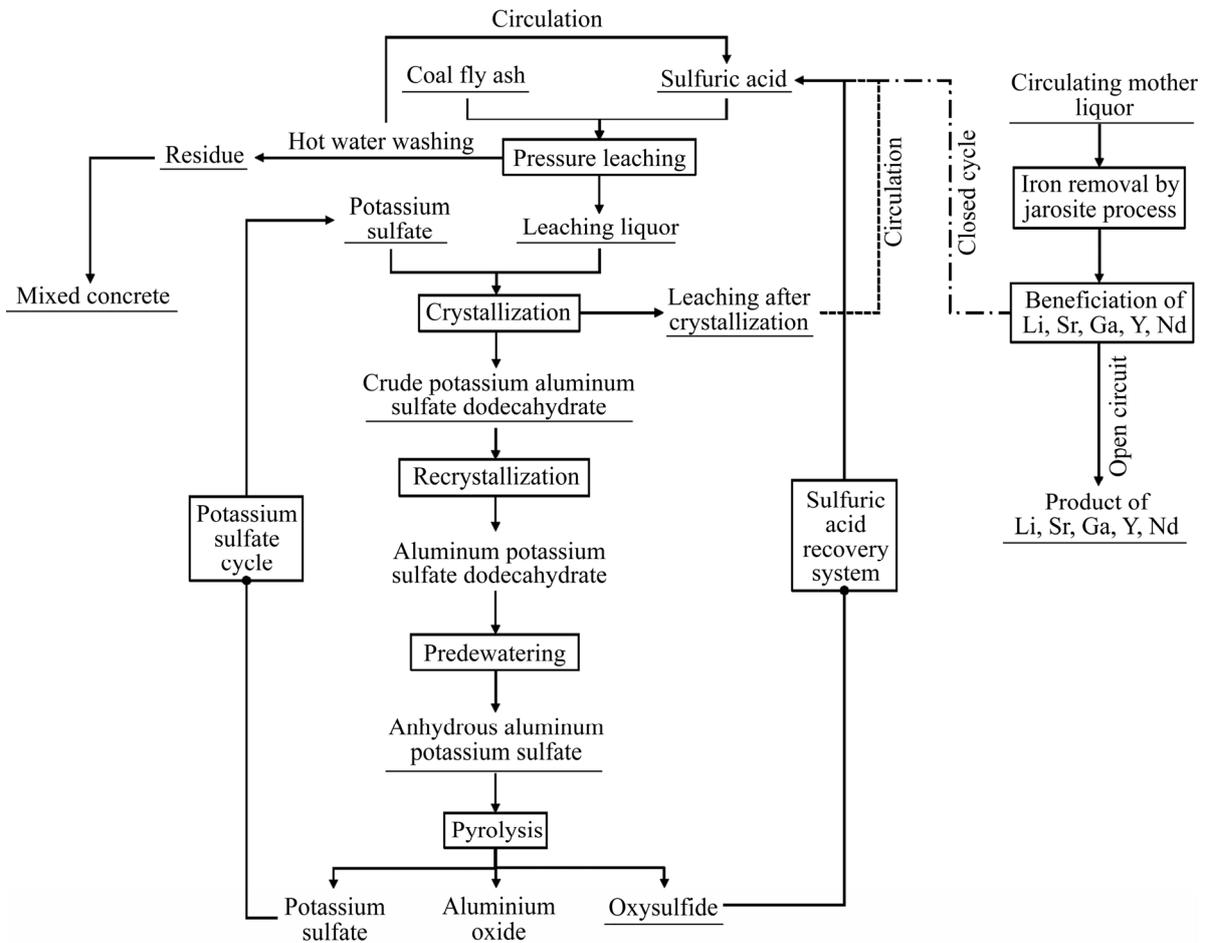


图 1 粉煤灰酸法生产氧化铝工艺路线

Fig. 1 A new acidic process of producing aluminum oxide from fly ash

1 酸法新技术路线可行性分析

1.1 粉煤灰原料分析

实验原料为内蒙古某地电厂粉煤灰。粉煤灰 XRD 如图 2 所示,对比标准卡片可以看出粉煤灰主要晶相为莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)和石英(SiO_2)。图 3 所示为偏光显微镜下粉煤灰形貌,粉煤灰中有大量由于高温熔融状态下表面张力形成球形颗粒。些球形颗粒是玻璃体, 因为它们在正交偏光(Crossed Nicol)条件下是暗色的; 此外在正交偏光(Crossed Nicol)条件下有呈亮色的晶体, 即为莫来石(M)和微细粒状石英(Q)^[14]。粉煤灰的粒径分布为 $D_{10}=3.674 \mu m$ 、中位径 $D_{50}=21.123 \mu m$ 、 $D_{90}=70.014 \mu m$ 的物料(见图 4)。化学成分分析见表 1。

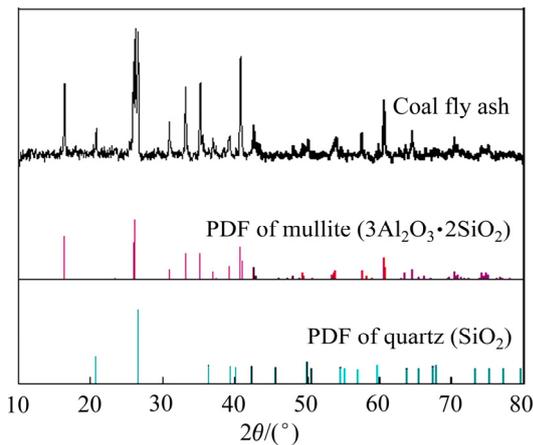


图 2 粉煤灰 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of fly ash used in present study

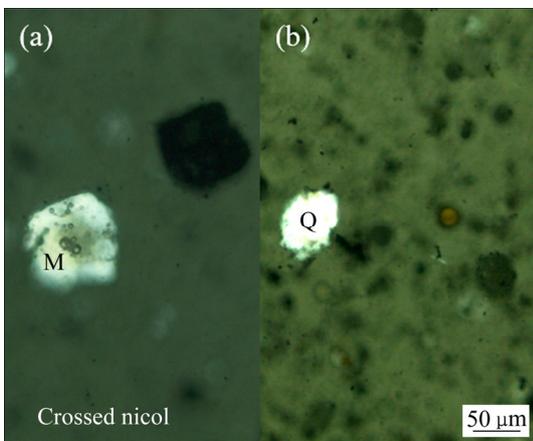


图 3 粉煤灰偏正光显微照片
Fig. 3 Polarizing light micrograph of fly ash used in present study

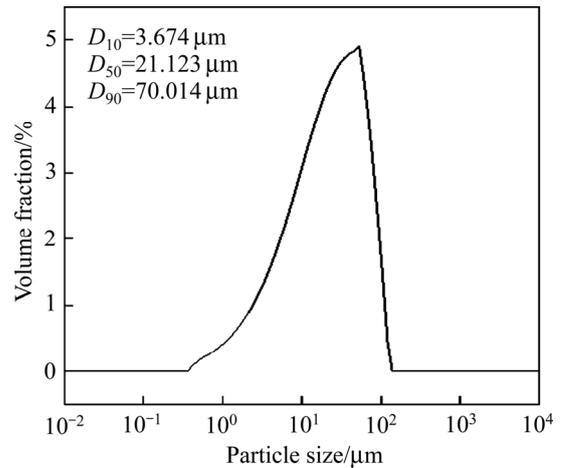


图 4 粉煤灰粒径分布
Fig. 4 Particle size distribution of fly ash used in present study

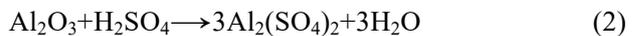
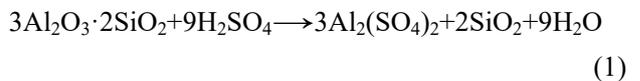
表 1 粉煤灰化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of CFA (mass fraction, %)

Chemical composition	Content	Chemical composition	Content
SiO ₂	50.11	TiO ₂	1.13
Al ₂ O ₃	30.63	MgO	1.52
CaO	7.69	K ₂ O	0.93
Fe ₂ O ₃	4.88	Na ₂ O	0.68

1.2 硫酸浸出热力学分析

水热条件下,粉煤灰中主要含铝相莫来石与玻璃态硅铝酸盐可能与硫酸发生的反应为:



根据 HCS6.0 计算并绘制式(1)和(2)在 273~573 K 的 $\Delta G/T$ 曲线如图 5 所示,酸浸过程主反应(1)、(2)在 273~573K 下 $\Delta G/T < 0$, 所以这两个主反应在该温度区间内均可发生反应。

1.3 钾明矾结晶净化相平衡

$K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ 三元系稳定平衡相图^[16-17]如图 6(a)所示; 钾明矾结晶区较大, K_2SO_4 对 $Al_2(SO_4)_3$ 具有强烈的盐析效应, 表明 K 与 Al 易形成钾明矾($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)。图 6(b)为 K_2SO_4 、

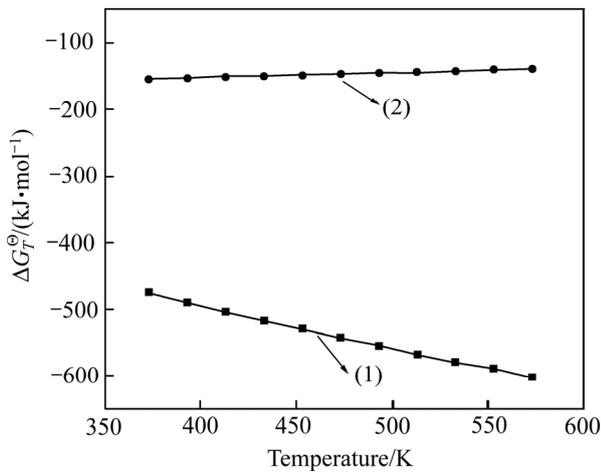


图5 方程式(1)~(2)吉布斯自由能与温度关系图
Fig. 5 Relationships between ΔG_T^0 and T for Eqs. (1)~(2)

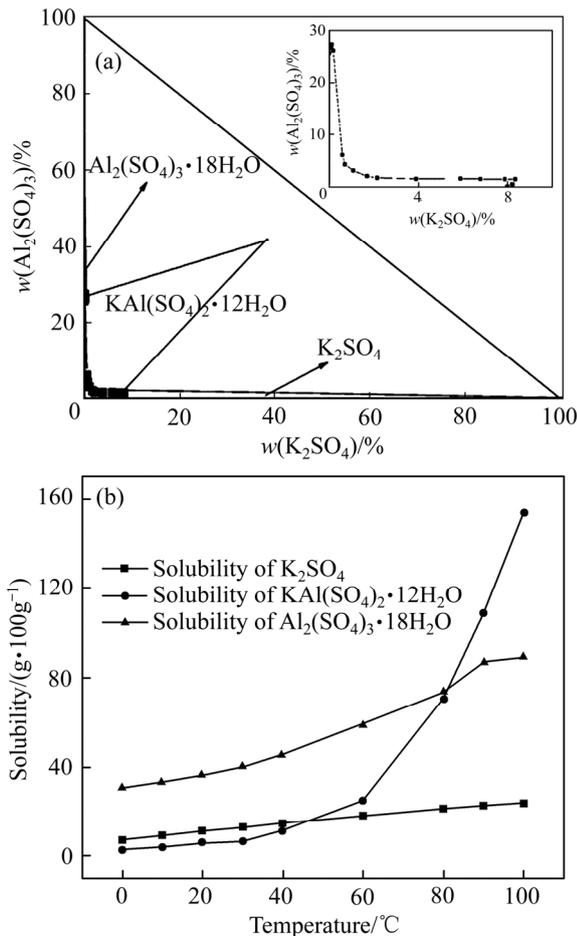
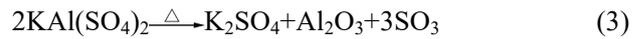


图6 K_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ - H_2O 三元系稳定平衡相图(298 K)和溶解度曲线
Fig. 6 Stable equilibrium phase diagram of K_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ - H_2O ternary system (298 K)(a) and solubility curve of relevant components(b)

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 以及 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶解度曲线^[18], 由图 6(b)可以看出, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶解度曲线呈现高温溶解、低温析晶的特点; 低温下, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶解度低, 利于浸出液体体系中硫酸铝的分离和净化。

1.4 钾明矾热解热力学分析

钾明矾高温焙烧过程中可能发生的反应方程式为(3)~(4)。



根据 HCS6.0 计算并绘制式(3)和(4)在 473~1373 K 的 $\Delta G/T$ 曲线如图 7(a)所示, 钾明矾在温度 800~900 °C 开始热解。无水钾明矾 DSC-TG 曲线如图 7(b)所示, 无水钾明矾在 800 °C 左右热解; 900 °C 后趋于平缓, 质量保持不变。800 °C 时, 出现明显的吸热峰, 此时无水钾明矾样品快速分解。

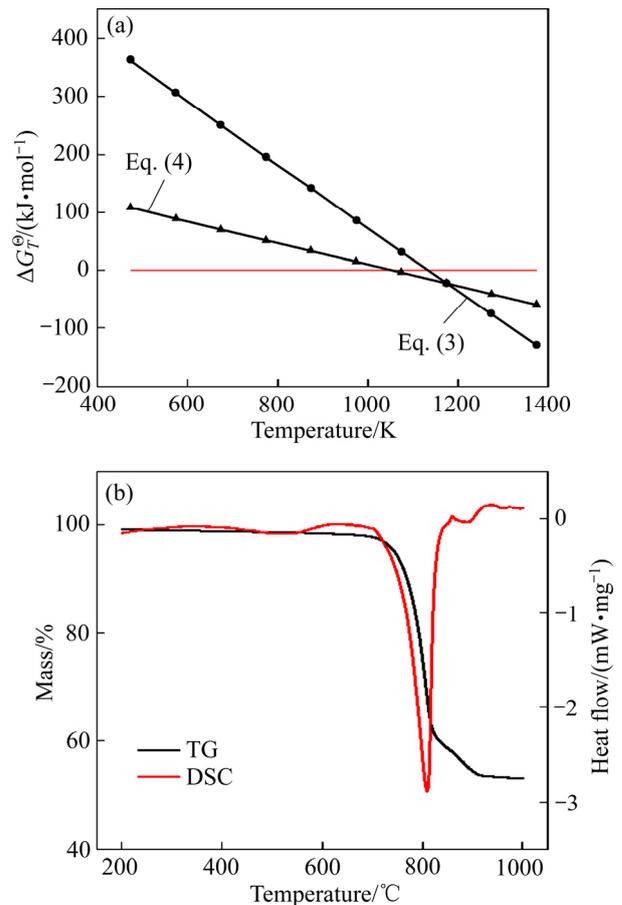


图7 方程式(3)~(4)吉布斯自由能与温度关系图和无水钾明矾 DSC-TG 曲线
Fig. 7 Relationships between ΔG_T^0 and T for Eqs. (3)~(4) (a) and DSC-TG curve of anhydrous potassium alum(b)

2 实验过程

2.1 粉煤灰硫酸浸出实验

称取粉煤灰 5 g, 一定量分析纯浓硫酸(98%, 质量分数)、蒸馏水; 置于容积为 250 mL 的高温高压反应釜中(HT-250L 型高温高压反应釜, 上海霍桐仪器, 中国)。搅拌(200 r/min)加热至设定温度, 恒温反应设定时间。通冷凝水冷却, 抽滤分离得到浸出液和固相产物。固相产物经热水洗涤后, 105 °C 下干燥 2 h。

2.2 钾明矾冷却结晶和热解实验

向浸出液加入硫酸钾经析晶、重结晶净化及脱水干燥后制得无水钾明矾。称取定量无水钾明矾薄层平铺在 20 cm² 的石英烧舟上。在卧式管式炉中热解。温度到达后, 将烧舟放入管式炉管口温度约 700 °C 时预热一分钟, 之后放入经温度标定的管式炉(BTF-2000 型管式电阻炉)中, 并开始计时。达到焙烧时间后, 将其取出。焙烧料在 90 °C 热水, 液固比为 8:1, 搅拌浸取 45 min, 过滤, 热水洗涤滤饼。

2.3 表征方法

使用 Nova NanoSEM 230 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌, 并使用与之相连的 EDAX 系统做能量色散 X 射线能谱(EDS)分析。物相组成采用 Xpert3 型 X 射线衍射分析仪(XRD)进行分析, 其衍射条件为: Cu 靶 K_α 辐射源($\lambda=1.5406$ Å), 管电压为 40 kV, 扫描速度 10 (°)/min, 步长 0.02 (°)/步, 扫描角度 10°~80°。样品热重—差热分析使用 STA449F5 型自动进样同步热分析仪分析。使用 Mastersize2000 型激光粒度分布仪分析样品粒径。使用 Nicolet is50 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品中官能团。将粉煤灰固化、抛光后制成薄片, 在 59xc-pc 型偏光显微镜(PLM)下分析

样品形貌。使用 ASAP 2460 型比表面积分析仪分析样品比表面。

采用氟盐取代—EDTA 络合滴定法测定粉煤灰中氧化铝^[19]; 其他元素使用原子发射光谱法进行定量分析(iCAP7400)^[20]。

氧化铝浸出率计算公式为:

$$\lambda = (m_1 \cdot w_1 - m_2 \cdot w_2) / m_1 \cdot w_1 \quad (5)$$

式中: λ 为 Al₂O₃ 浸出率, %; m_1 为反应前粉煤灰质量, g; w_1 为粉煤灰中 Al₂O₃ 百分含量, %; m_2 为反应后渣的质量, g; w_2 为反应后渣中 Al₂O₃, %。

3 结果与讨论

3.1 粉煤灰硫酸浸出实验验证

称取粉煤灰 5 g, 在反应温度 220 °C、液固比 5:1 mL/g、初始硫酸浓度 3 mol/L、时间 180min 条件下, 验证粉煤灰中氧化铝浸出效果。上述条件下反应渣和浸出液化学成分分析结果见表 2; 粉煤灰经硫酸浸出后, 反应渣中氧化铝的含量降至 8.14%, 氧化铝浸出率可达 83.53%; 除铝之外, 粉煤灰中铁、钛、锰、钾等元素都有被浸出, 可通过循环浸取实现有价金属元素的富集。

3.2 酸浸渣表征

在上述条件下, 对酸浸渣进行 XRD、FT-IR 以及 SEM-EDS 表征, 结果见图 8~10。由图 8 看出, 硫酸浸出后, 浸出渣中莫来石衍射特征峰完全消失, SiO₂ 衍射特征峰增强且出现硫酸钙的衍射特征峰; 表明粉煤灰中莫来石中的铝被浸出, 只留下石英。由图 9 可以看出, 硫酸浸出后, 粉煤灰 FT-IR 红外光谱中在 874.82 cm⁻¹、739.17 cm⁻¹ 和 562.62 cm⁻¹ 处 Al(IV)—O—Si 反对称拉伸振动峰消失, 合并为 795.53 cm⁻¹ 处新的 Si—O 振动峰; 而在 1096.52 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 反对称拉伸振动峰和 463.25 cm⁻¹ 为中心的 Si—O 弯曲振动峰强度明显增强^[21]; 进一

表 2 粉煤灰、渣成分分析

Table 2 Chemical composition analysis of CFA and Residue (mass fraction, %)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
CFA	50.11	30.63	7.69	4.88	1.13	1.52	0.93	0.68
Residue	76.90	8.14	2.60	1.53	1.25	0.37	0.77	0.11

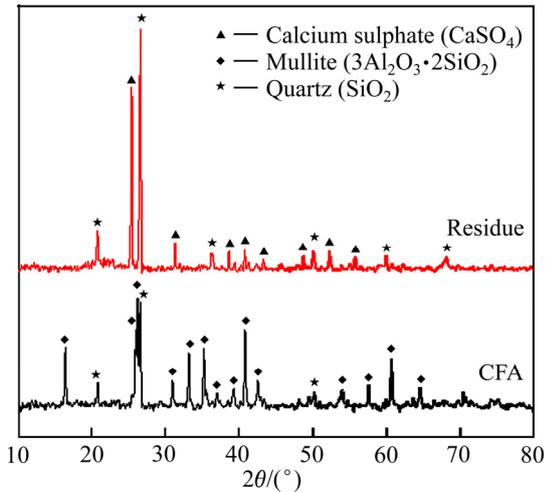


图8 原始粉煤灰样品及酸浸渣的XRD谱

Fig. 8 XRD analysis of raw fly ash and residue after acid leaching

步说明粉煤灰中莫来石的铝被浸出，留下石英，这与XRD谱所反应的结果一致。由图10(a)~(b)电子扫描图片显示粉煤灰大多数为球形且表面致密光滑，EDS(见图10(c))显示球面Al含量达35.32%，

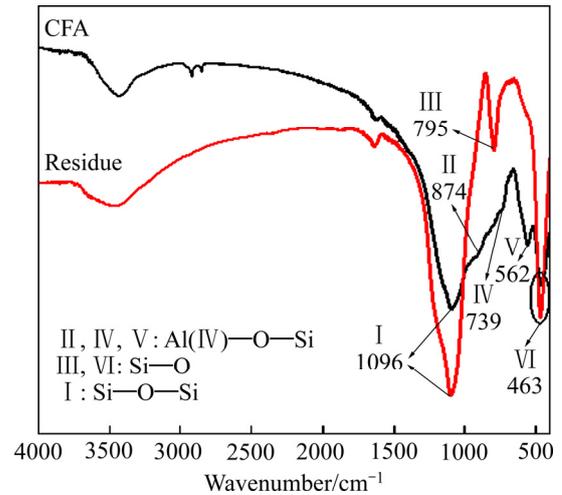


图9 酸浸渣的FT-IR图谱

Fig. 9 FT-IR spectra of residue after acid leaching

Si为31.72%；硫酸加压浸出后，酸浸渣球形颗粒明显减少(见图10(d)~(e))，尽管存在未完全溶解的玻璃微珠，但其表面有硫酸腐蚀留下的沟槽，EDS(见图10(f))显示酸浸渣表面Al含量仅为6.77%，而Si含量高达68.33%。

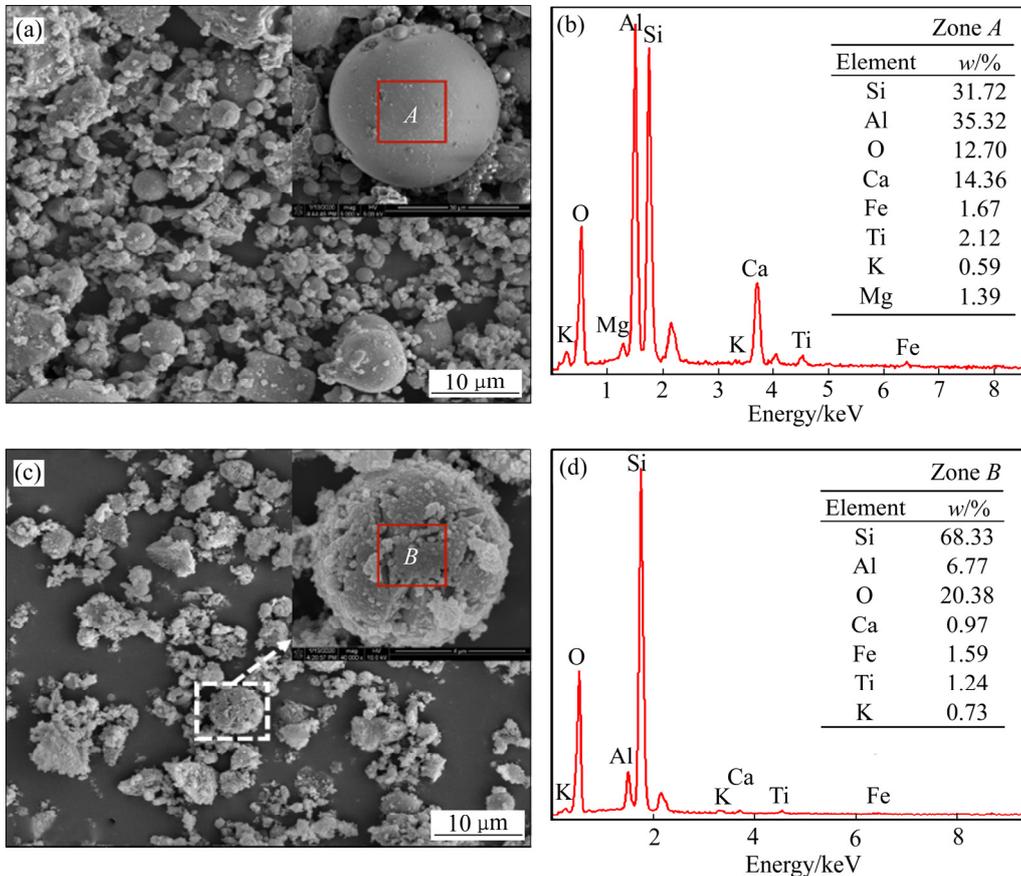


图10 粉煤灰和酸浸渣的SEM-EDS分析

Fig. 10 SEM images and EDS patterns analysis of CFA((a), (b)) and residue((c), (d))

3.3 钾明矾结晶和热解

选用经冷却结晶、重结晶净化及脱水后制得无水钾明矾, 设定焙烧温度为 840、880、920、960、1000、1040 °C, 钾明矾分解率与时间关系见图 11。随着焙烧温度的提高, 热分解率随焙烧时间迅速升高。当温度为 960、1000 °C 时, 完全分解时间分别为 135 和 100 s。

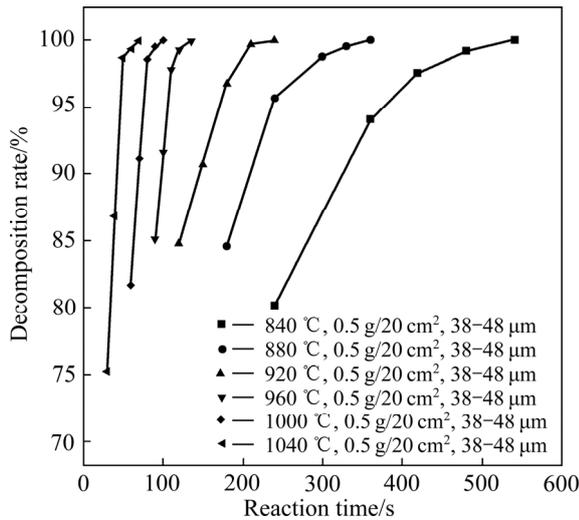


图 11 焙烧温度对无水钾明矾分解率的影响

Fig. 11 Effect of calcination temperature on decomposition rate of anhydrous aluminum potassium sulfate

3.4 钾明矾热解的氧化铝的表征

在焙烧温度为 1000 °C, 焙烧时间为 100 s 条件下焙烧, 焙烧产物经水浸分离后, 将氧化铝滤饼在 105 °C 下干燥 2 h, 进行定量、粒径、XRD 以及 SEM 表征分析, 结果见表 3 和图 12~13。热解获得的氧化铝 Al₂O₃ 化学成分达到冶金级氧化铝技术要求^[22]。

XRD 分析(见图 12), 在二倍衍射角为 19.44°、32.59°、39.47°、45.84°、66.71°处的衍射峰 *d* 值分

别为 0.2280、0.1977、0.2390、0.1395、0.456, 该峰型为典型的 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰。且在二倍衍射角为 25.5°、57.4°处并未出现 α -Al₂O₃ 衍射峰, 说明氧化铝制品以 γ -Al₂O₃ 为主。电镜扫描观察(见图 13), 氧化铝颗粒整体呈不规则片状结晶, 这些颗粒都是由多层片状氧化铝交错堆叠形成的。这种层状堆叠结构使得粗氧化铝的结构非常疏松, 而且机械强度极低, 是典型 γ -Al₂O₃ 形貌。结合氧化铝制品粒径分布和微观形貌分析, 目前我们所制备的氧化铝制品在粒径这个性能上仅满足 YAO-3 牌号氧化铝。实验制备的氧化铝整体粒径偏小, 这可能是由于, 焙烧分解时, 三氧化硫的逸出, 使得物料失重接近 46%, 破坏了原来紧密的晶体结构, 使固体物料结构更为松散甚至起到了一定的破碎效果。接着通过水浸, 与氧化铝相互交叉排列的硫酸钾也浸入液体中, 使得原本疏松的结构再次受到了破坏, 这导致了经过两次结构破坏的氧化铝粒级普遍偏小, 而比表面偏大从而形成“面粉状”氧化铝。此

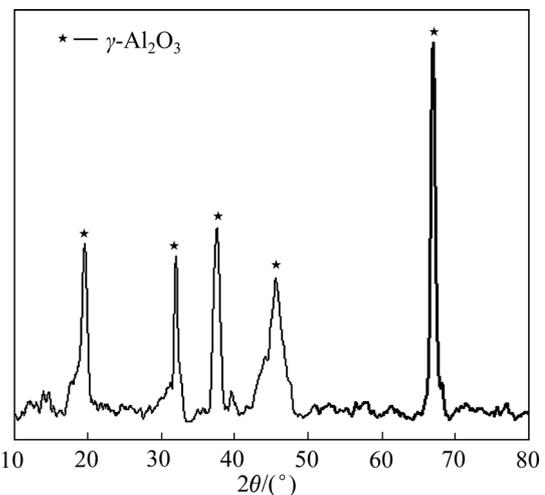


图 12 氧化铝制品 XRD 谱

Fig. 12 XRD pattern of alumina product

表 3 氧化铝制品化学成分分析和粒径分析

Table 3 Analysis of chemical composition and particle size of alumina products

Technical parameters	Chemical component (mass fraction, %)				Size distribution (mass fraction, %)		Angle of repose/(°)	Specific surface/(m ² ·g ⁻¹)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	-20 μm	+150 μm		
YAO-1	≥98.6	≤0.02	≤0.02	≤0.45	≤2	≤3	≤35	≥60
YAO-2	≥98.5	≤0.04	≤0.02	≤0.55	≤5	≤6	≤35	≥60
YAO-3	≥98.4	≤0.06	≤0.03	≤0.65	不做要求			
Sample	99.1	0.001	0.014	0.0002	50	0	45	70

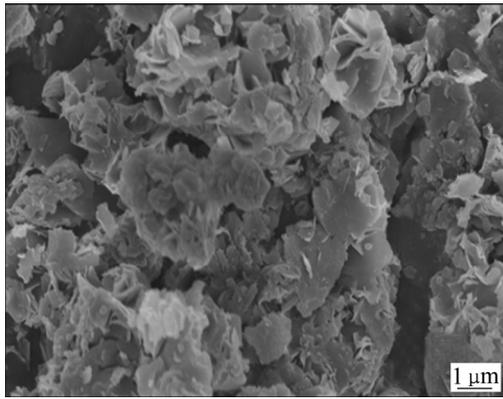


图 13 氧化铝制品 SEM 照片

Fig. 13 SEM photographs of alumina product

外,安息角这一性能达到 45°,这是典型“面粉状”氧化铝的特点。

4 过程评述与展望

世界上 90%以上的氧化铝,采用低硅的铝土矿为原料的拜耳法由生产^[23]。主要包括铝土矿溶出和铝酸钠溶液晶种分解两大过程,交替使用,构成拜耳循环。基于钾明矾结晶热解的粉煤灰酸法生产氧化铝新技术,与铝土矿拜耳法生产氧化铝的理论能耗对比如下:

两个过程涉及的反应如式(6)~(14)所示,通过 HCS6.0 计算两个过程涉及反应的标准反应焓($\Sigma\Delta H_m^\ominus$)。

拜耳法涉及的主要化学反应:

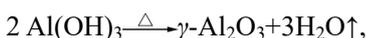
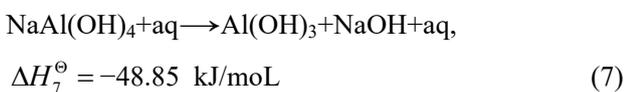
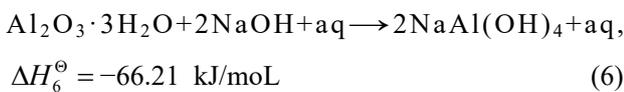


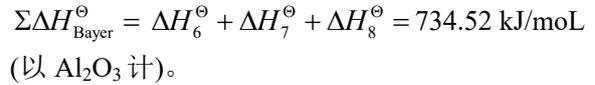
表 4 拜耳法与本研究酸法比较

Table 4 Comparison between bayer method and acid method

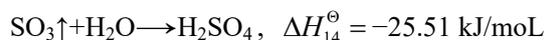
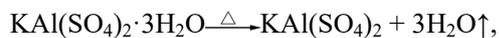
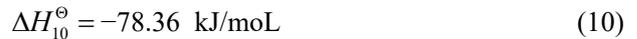
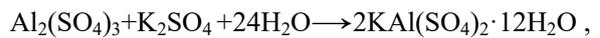
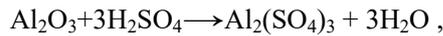
Process details	Bayer method	Acid method
Material	铝土矿是我国紧缺资源 氢氧化钠价格高	固废,没有资源紧缺问题 硫酸、硫酸钾可循环利用
Residue	赤泥处理难度大	可应用于建筑砂浆制拌
Energy consumption	低	低
Comprehensive utilization potential	赤泥综合利用难度大	各种有价金属易被酸法浸出,易被富集利用



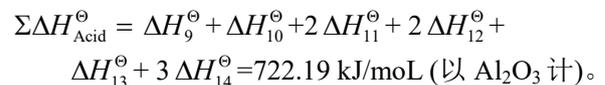
铝土矿拜耳法生产氧化铝过程总标准反应焓为:



基于钾明矾结晶净化粉煤灰酸法提铝新技术:



过程总标准反应焓:



采用粉煤灰为原料的新酸法理论所需能耗略小于铝土矿为原料的拜耳法。两种工艺的对比见表 4。由表 4 可以看出本研究所提出的新技术路线在能耗、物耗以及综合利用等方面有更大的工业应用潜力。

通过上述分析,我们所提出的基于钾明矾结晶热解的粉煤灰生产氧化铝的工艺从理论和实践验证了该思路的可行性。目前世界上 90%的氧化铝都由碱法生产,此外中南大学碱法所所开发的针对低

品位一水型铝土矿还原拜耳法溶出工艺取得重大突破, 不仅解决了溶出过程的自抑制, 而且从源头上解决了赤泥难处理的难题^[24-26]。但对于粉煤灰这样铝硅比极低的二次资源来讲, 酸法浸出有着得天独厚的优势, 因为除氢氟酸之外, 绝大多数的酸不与二氧化硅反应, 从而从物料消耗上节省成本; 此外, 传统冶金工业液体的浓缩是一个棘手的问题, 但本研究所所述的技术路线在析出钾明矾的过程会带走大量结晶水, 实验过程中 200 mL 母液完成结晶后仅剩 165 mL, 这在一定程度上避免了酸性液体的浓缩。但目前, 我们所提出的技术路线在氧化铝制品的性能上需要进一步优化。

5 结论

1) 提出粉煤灰硫酸加压浸出、钾明矾结晶净化、钾明矾热解生产氧化铝新工艺, 结合热力学阐述了工艺过程的可行性。钾明矾结晶净化可以有效实现浸出液中铝的分离和净化; 结晶母液返回浸取可实现过量酸的循环利用; 钾明矾热解可以获得冶金级氧化铝制品, 同时实现硫酸钾、硫酸循环, 物料消耗低。

2) 通过实验验证, 酸浸过程中设定温度为 220 °C, 硫酸浓度为 3.0 mol/L, 时间为 180 min, 液固比为=5:1 mL/g, 粉煤灰经硫酸浸出后, 反应渣中氧化铝的含量降至 8.14%, 氧化铝浸出率可达 83.53%; 无水钾明矾热解过程中设定热解温度为 900~1000 °C, 时间为 100~135 s, 钾明矾分解率可达 100%, 可获得高品质氧化铝产品。

3) 基于钾明矾结晶热解的粉煤灰酸法生产氧化铝新技术与传统铝土矿为原料拜耳法对比表明, 工业开发应用前景广阔。

REFERENCES

- [1] MA B, LI Y, CUI S, et al. Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2331-2335.
- [2] 岳福斌. 煤炭蓝皮书: 中国煤炭工业发展报告(2018)[M]. 北京: 社会科学文献出版社, 2018: 4-16.
- [3] YUE Fu-bin. Blue book of coal industry: Annual report on coal industry development (2018)[M]. Beijing: Social Sciences Academic Press(CHINA), 2018: 4-16.
- [4] LI Y, LIU C, LUAN Z, PENG X, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 374-383.
- [5] MATJIE R H, BUNT J R, HEERDEN J H P V. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(3): 299-310.
- [6] WU C, YU H, ZHENG L, et al. Acid extraction of Al₂O₃ and Fe₂O₃ from fly ash under pressure[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012, 32(2): 173-176.
- [7] DAI S, ZHAO L, PENG S, et al. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(4): 320-332.
- [8] 王佳东, 翟玉春, 申晓毅. 碱石灰烧结法从脱硅粉煤灰中提取氧化铝[J]. 轻金属, 2009(6): 16-18.
- [9] WANG Jia-dong, ZHAI Yu-chun, SHEN Xiao-yi. Extracting Al₂O₃ from desilicized fly ash with alkali lime sintering process[J]. Light Metals, 2009(6): 16-18.
- [10] 张玉胜, 张 伟. 利用高铝粉煤灰提取氧化铝的应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2010(3): 20-22.
- [11] ZHANG Yu-shen, ZHANG Wei. Application of extraction of alumina from high aluminium fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2010(3): 20-22.
- [12] LI H, HUI J, WANG C, et al. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method[J]. Hydrometallurgy, 2014, 147: 183-187.
- [13] GUO Y, LI Y, CHENG F, et al. Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 110: 114-121.
- [14] GUO Y, ZHAO Z, ZHAO Q, et al. Novel process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating—Na₂CO₃ activation—Acid leaching technique[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 418-425.
- [15] 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, 35(4): 40-41.
- [16] ZHAO Jian-yu, TIAN Kai. Study on extraction of aluminium oxide from fine coal ash by solubilization of ammonium

- fluoride[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2003, 67(7): 1941–1946.
- [13] 张小东, 赵飞燕, 郭昭华, 等. 氟化钾助溶法从粉煤灰中提取氧化铝工艺活化及溶出机理研究[J]. *化工管理*, 2017(15): 78–80, 82.
- ZHANG Xiao-dong, ZHAO Fei-yan, GUO Zhao-hua, et al. Study on activation and dissolution mechanism of fly ash with $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ assistant[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017(15): 78–80, 82.
- [14] WEI C, CHENG S, ZHU F, et al. Digesting high-aluminum coal fly ash with concentrated sulfuric acid at high temperatures[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 180: 41–48.
- [15] XU D, LI H, BAO W, et al. A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 336–344.
- [16] GUO H, KUANG G, YANG J X, et al. Fundamental research on a new process to remove Al^{3+} as potassium alum during lithium extraction from lepidolite[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2016, 47(6): 1–8.
- [17] 旷戈, 郭慧, 刘善军, 等. 矿石提锂浸取液体系中除铝的研究[J]. *稀有金属*, 2014, 38(1): 102–107.
- KUANG Ge, GUO Hui, LIU Shan-jun, et al. Aluminum recovery in leaching solution of lepidolite after lithium extraction[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, 38(1): 102–107.
- [18] 魏俊发. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1639–1659.
- WEI Jun-fa. *Lange's handbook of chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2003: 1639–1659.
- [19] DL/T 1037—2007. 粉煤灰成分分析方法[S].
- DL/T 1037—2007. Stand test method for major and minor element in coal ash[S].
- [20] GB/T 1574—2007. 粉煤灰成分分析方法[S].
- GB/T 1574—2007. Test method for analysis of coal ash[S].
- [21] GUO C, ZOU J, WEI C, et al. Comparative study on extracting alumina from circulating fluidized-bed and pulverized-coal fly ashes through salt activation[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(12): 7868–7875.
- [22] YS/T 803—2012. 冶金级氧化铝[S].
- YS/T 803—2012. Metallurgical grade alumina[S].
- [23] 张阳春, 符岩. 氧化铝厂设计[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 63–121.
- ZHANG Yang-chun, FU Yan. Aluminum oxide plant design[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 63–121.
- [24] WANG Y L, LI X B, ZHOU Q S, et al. Observation of sodium titanate and sodium aluminate silicate hydrate layers on diasporite particles in high-temperature Bayer digestion[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 192: 105255.
- [25] LI X B, ZHOU Z Y, WANG Y L, et al. Enrichment and separation of iron minerals in gibbsitic bauxite residue based on reductive Bayer digestion[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(7): 1980–1990.
- [26] WANG Y L, LI X B, ZHOU Q S, et al. Effects of Si-bearing minerals on the conversion of hematite into magnetite during reductive Bayer digestion[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105126.

Production of aluminum oxide from coal fly ash: A new acidic process based on crystallization and pyrolysis of potassium alum

WANG Peng¹, LIU Hui-yong¹, HUANG Hai¹, KUANG Ge¹, LI Huan²

(1. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

2. Western Australian School of Mines: Minerals, Energy and Chemical Engineering, Curtin University, WA, 6102, Australia)

Abstract: The production of aluminium oxide from coal fly ash, an aluminum-rich and silicate-based solid waste, has been found uneconomic, particularly due to the great challenge for impurity removal. The present study proposes a new process to recover aluminum oxide from coal fly ash using pressure leaching with sulfuric acid, followed by crystallization and pyrolysis of potassium-alum. The thermodynamic and experimental analyses proved the feasibility of obtaining metallurgical-grade aluminum oxide using the new process, with low reagent and energy consumption. In the process, the separation of aluminum from the complicated sulfate leachate could be achieved effectively and efficiently. The excess sulfuric acid, potassium sulfate and oxy-sulfide (obtained from pyrolysis) could all be recycled for reused. Comparisons between the new process and the traditional Bayer process were made, which indicates the promising application of the new process for aluminum oxide production from aluminum-rich and silicate-based materials.

Key words: coal fly ash; acidic method; potassium alum; pyrolysis; aluminum oxide

Received date: 2020-10-12; **Accepted date:** 2021-03-20

Corresponding author: KUANG Ge; Tel: +86-13950286251; E-mail: kuangge1970@sina.com

(编辑)