

粉煤灰酸浸提铝渣资源化利用研究进展

李世春, 池君洲, 许立军, 苗家兵

(国家能源集团煤炭伴生资源综合利用研究中心, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 粉煤灰酸浸提铝渣的主要成分为二氧化硅, 可作为许多硅基材料的生产原料。本文以粉煤灰酸浸提铝渣为原料, 综述了制备白炭黑、沸石分子筛、介孔材料、陶瓷材料和橡胶填料等产品的研究进展, 并对粉煤灰酸浸提铝渣资源化利用的未来发展进行了展望, 提出了向高附加值化、低成本化和绿色环保化的发展方向。

关键词: 粉煤灰; 酸浸渣; 资源化利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.001

中图分类号: TD989;X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0001-07

引用格式: 李世春, 池君洲, 许立军, 等. 粉煤灰酸浸提铝渣资源化利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 1-7.

LI Shichun, CHI Junzhou, XU Lijun, et al. Research progress on resource utilization of fly ash acid leaching residue after aluminum extraction[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 1-7.

目前粉煤灰酸法生产氧化铝的方法主要有盐酸法和硫酸法^[1-6]。粉煤灰与酸发生浸出反应后, Al、Fe 和 Ca 等可溶性物质大部分进入酸浸液中, 剩余部分则是以 SiO₂ 为主要成分的酸浸提铝渣。酸浸提铝渣作为粉煤灰酸法生产氧化铝工艺中产生的主要固体废弃物, 其堆积不但造成土地资源浪费, 而且会带来一系列的环境问题。近年来, 随着经济的快速发展, 酸浸提铝渣的资源化利用逐渐被人们所重视, 其不仅可以解决因铝渣堆积带来的环保问题, 还可以增加经济收益, 降低粉煤灰生成氧化铝的综合成本。

以粉煤灰酸浸提铝渣为硅源, 可以制备白炭黑、沸石分子筛、介孔材料、陶瓷材料和橡胶填料等硅基产品。本文介绍了粉煤灰酸浸提铝渣资源化利用的最新研究进展, 并对其未来发展进行了展望。

1 粉煤灰酸浸提铝渣制备白炭黑

白炭黑是一种白色具有多孔隙的无定型微细粉状材料, 广泛应用于涂料、橡胶、催化剂、食

品和医药等领域。目前利用粉煤灰酸浸提铝渣制备白炭黑, 主要方法有传统化学沉淀法和碳分法。

1.1 化学沉淀法

胡锐^[7]以粉煤灰酸浸提铝渣为原料, 采用化学沉淀法制备白炭黑。具体工艺为将酸浸渣与 Na₂CO₃ 混合在 100 °C 下反应 2 h, 得到硅酸钠溶液; 硅酸钠溶液再与硫酸发生酸碱中和反应, 反应充分后升温至 90 °C, 经 pH 值调节、陈化、过滤、洗涤和干燥, 制得白炭黑。在较佳条件下, 制得的白炭黑中硅含量达到 95.426%, 将其加入硅橡胶和聚丙烯可以明显提升拉伸强度。传统化学沉淀法设备简单、能耗低, 投资成本低, 适合工业大规模生产, 但生产过程中会产生大量钠盐废水且无法制备出高性能白炭黑。工艺流程见图 1。

Liu 等^[8]提出了表面活性剂辅助沉淀法工艺, 具体工艺为粉煤灰与碳酸钠混合在 850 °C 下焙烧, 在表面活性剂 CTAB 和 PEG 的辅助下, 使用盐酸浸出焙烧熟料, 然后采用沉淀法制得改性白炭黑。结果表明, 用 CTAB 和 PEG 混合表面活性剂改性制备的白炭黑的分散性和疏水性均优于单

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 国家科技部“十二五”科技支撑计划项目 (2011BAA04B05)

作者简介: 李世春 (1987-), 男, 工学硕士, 工程师, 研究方向为粉煤灰资源化综合利用工艺技术。

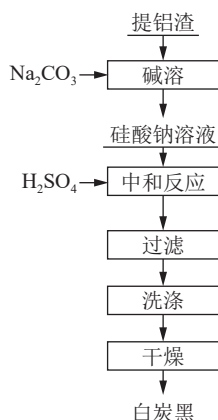


图1 传统化学沉淀法制备白炭黑的工艺流程

Fig.1 Process flowsheet of preparing silica by traditional chemical precipitation

独用 CTAB 或 PEG 改性的白炭黑。在双表面活性体系下, CTAB 浓度为 9×10^{-4} mol/L, PEG 用量为 0.5% (质量分数) 时, 白炭黑性能较佳, 平均粒径为 $3.15 \mu\text{m}$, DBP 吸收值为 3.16 mL/g 。该工艺在混合表面活性剂的辅助下, 白炭黑的纯度得到显著的提高。

1.2 碳分法

田万军等^[9]以粉煤灰酸浸提铝渣为原料, 采用碳分法制备纳米白炭黑。具体工艺为将酸浸渣与 Na_2CO_3 混合后经焙烧、水浸制得硅酸钠溶液; 然后通入 CO_2 发生碳分反应, 再经陈化、过滤等过程得到成品。在较佳条件下, 制得的白炭黑中硅含量达到 91.88%, DBP 吸油值为 3.10 mL/g 、比表面积为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。碳分法是在化学沉淀法基础上发展起来, 采用二氧化碳代替传统的无机强酸与硅酸钠发生反应, 既对环境友好, 又可降低酸耗, 有利于综合生产成本的下降。具体工艺流程见图 2。

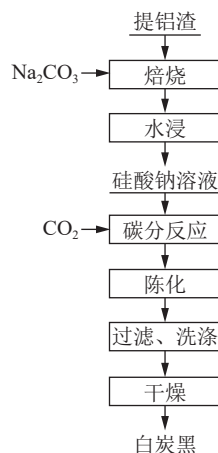


图2 碳分法制备白炭黑的工艺流程

Fig.2 Process flowsheet of preparing silica by carbon fractionation

陆越^[10]将提铝渣和无水碳酸钠混合后在 900°C 下烧结 100 min, 烧结熟料与水按固液比 1:4 混合后在 90°C 下溶出 40 min, 用 CaO 除杂得到硅酸钠溶液, 再经碳化分解、过滤、洗涤和干燥制得白炭黑。在较佳条件下制得白炭黑, 其硅含量高达 99.4%, DBP 吸收值为 3.11 mL/g , 比表面积为 $222.36 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该工艺虽然可以制备出硅含量较高的白炭黑, 但工艺流程比较繁冗, 经济性不佳。

王宏宾等^[11]先采用硫酸焙烧的方法除去酸浸渣中的杂质, 然后将焙烧熟料与稀硫酸在反应釜中溶出, 溶出浆料经过滤、洗涤和干燥制得白炭黑, 在较佳条件下白炭黑中硅含量达到 90%。此工艺相对比较简单, 但制成的白炭黑的品质较差。

2 沸石分子筛

沸石分子筛是一类具有空旷骨架结构的无机微孔材料, 具有优异的催化、吸附分离和离子交换能力, 在石油、化工和医疗等领域得到广泛的应用。以粉煤灰酸浸提铝渣为原料, 通过添加铝源调节硅铝比, 即可合成分子筛。目前利用粉煤灰酸浸提铝渣制备分子筛, 主要方法有水热法和碱熔融-水热法等。

2.1 13X 型分子筛

13X 型分子筛的硅铝比一般为 2.2~3, 具有较大的微孔孔径 ($9 \sim 10 \text{ \AA}$) 和比表面积 (大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$), 可用于废水处理、空分气体纯化等。李超等^[12]以粉煤灰酸浸提铝渣为原料, 采用水热法制备 13X 分子筛。具体工艺为先将酸浸提铝渣与 NaOH 溶液混合加热后过滤, 在滤液中加入 NaAlO_2 溶液调节硅铝比, 加入稀 H_2SO_4 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 然后在一定温度下晶化, 再经过滤、洗涤和干燥, 制得成品。结果表明, 在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3$ 、 $\text{pH}=9.73$ 、晶化温度为 90°C 的条件下, 分子筛结晶度较好, 孔径为 0.74 nm , 比表面积为 $562.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 其对铜离子的较佳饱和吸附量为 41.02 mg/g 、解析率为 99.87%。传统水热晶化法具有工艺简单、生产成本低等优点; 但由于酸浸提铝渣中的莫来石和石英等杂质在碱溶过程中很难被充分溶解活化, 因此该工艺很难制得高纯度的分子筛产品。

张中华等^[13]以酸浸提铝渣的碱洗滤液为硅源, 以盐酸浸出液为铝源, 采用水热法制备 13X

分子筛。在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=5$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=3$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=50$ 、晶化温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下，分子筛结晶度较高、比表面积为 $643\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率和二氧化碳吸附量均优于行业标准水平。该工艺直接采用富铝浸出液作为铝源，对节约生产成本是有利的。竹涛等^[14]同样以盐酸浸出液为铝源，并通入 CO_2 调节碱度，采用水热法合成13X分子筛。结果表明，碱度对晶化速率有很大的影响，提高碱度有利于硅酸盐离子与铝酸盐离子的缩聚反应，缩短晶化时间。在较佳条件下，分子筛比表面积为 $990.3\text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 1.1 nm 。

陶春光等^[15]以粉煤灰盐酸浸出渣为原料，采用碱熔融-水热法合成13X分子筛。具体工艺为将酸浸渣与 NaOH 混合焙烧，焙烧熟料研磨后加水在室温下陈化 24 h ，然后在一定温度下进行水热反应，再经过滤、洗涤、干燥制得成品。实验表明，酸浸渣在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下碱熔融 3 h ，其中的莫来石和石英晶体结构被完全破坏；在碱度为 2.0 ，晶化温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，晶化时间 28 h 的条件下，分子筛纯度较高， Ca^{2+} 交换能力为 281.68 mg/g 。与水热法相比，该方法的碱熔过程可以有效地活化渣中的莫来石和石英，因而转化率较高，产品质量较好；但存在着能耗高、生产成本高的缺点。

2.2 4A (NaA) 型分子筛

4A (NaA) 型分子筛的硅铝比一般为 $1\sim 2.2$ ，可用于室内空气净化、氨氮去除等。贾敏等^[16]采用水热法制备NaA分子筛，先将酸浸渣、 NaOH 、 NaAlO_2 和水混合，经振动除泡后陈化 4 h ，再与 0.5 mol/L NaOH 溶液在一定温度下进行水热反应，经洗涤、干燥，制得NaA分子筛。当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.8$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1$ 、 $m(\text{水})/m(\text{酸溶渣})=1.2$ 、晶化温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 8 h ，分子筛孔径为 0.685 nm 、比表面积达到 $86.75\text{ m}^2/\text{g}$ 。

罗俊韬等^[17]先在酸浸液中加入 NaOH 得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，作为铝源，在酸浸渣加入 NaOH 溶液进行溶解再通入 CO_2 得到硅酸，作为硅源，然后采用水热法制得NaA型分子筛。结果表明，在 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1$ 、晶化温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 15 h 的条件下，分子筛结晶度较高，比表面积为 $34.43\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.107\text{ cm}^3/\text{g}$ ，对氨氮废水的吸附率超过 95% ， Ca^{2+} 交换能力高达 976 mg/g 。

杨林等^[18]以粉煤灰酸浸提铝渣为原料，采

用碱熔融-水热法制备4A分子筛。该方法使用 NaOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、硅酸钠和水制成晶种导向剂，通过加入 NaOH 调节碱度、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 调节硅铝比，在焙烧温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 60 min 、碱度为 7.5 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2$ 、陈化时间为 24 h 、晶化温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 240 min 的条件下，制得的分子筛结晶度良好， Ca^{2+} 交换能力达到 305.54 mg/g 。该工艺使用的晶种导向剂，有利于晶化速率的提高和分子筛结构的控制，可以缩短晶化时间，提高产品转化率。

贾敏等^[19]将酸浸提铝渣在高温下焙烧除碳得到脱碳渣，然后脱碳渣与 NaOH 和 Al_2O_3 混合后焙烧，经浸出、陈化和晶化等过程制得4A分子筛。当焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 120 min 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5$ 、晶化温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、晶化时间为 480 min ，分子筛晶相单一、结晶度较高、热稳定性很好。该方法采用了两步焙烧，进一步提高了转化率和产品质量，但能耗较高、晶化时间较长，经济性不好。

3 介孔材料和陶瓷材料

3.1 介孔材料

介孔材料是一类孔径介于 $2\sim 50\text{ nm}$ 的多孔材料，具有孔比表面积大、孔径分布集中、孔径大小连续可调等特点，可以对很多微孔沸石分子筛难以完成的大分子进行吸附、分离，被广泛应用于化学化工、生物医药、环境和能源等领域。目前利用粉煤灰酸浸提铝渣制备硅基介孔材料，主要方法有溶胶-凝胶法和水热合成法等。

3.1.1 溶胶-凝胶法

柳丹丹^[20]以酸浸提铝渣和预脱硅液为原料制得硅酸钠溶液，然后采用溶胶-凝胶法在无模板条件下合成介孔氧化硅。在硅酸钠溶液模数为 3 、老化 pH 值为 8 、老化温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、老化时间为 120 min 的条件下，介孔氧化硅的比表面积高达 $690\text{ m}^2/\text{g}$ 。溶胶-凝胶法具有工艺简单、反应过程容易控制、条件温和、成品纯度高优点，非常适合工业化生产。

张梦露^[21]以酸浸提铝渣为原料，利用溶胶-凝胶法制备介孔二氧化硅材料，当模数比为 3 ，硅浓度为 45 g/L ，老化 pH 值为 7 时，材料比表面积最大为 $1\ 039.32\text{ m}^2/\text{g}$ ，其平均孔径为 3.09 nm ，孔体

积为 0.87 kg/m^3 ，其孔结构狭窄且均一。以亚甲基蓝为吸附质进行吸附实验，结果表明：当 pH 值为 11，吸附温度为 20°C ，初始亚甲基蓝浓度为 200 mg/L ，介孔二氧化硅投加量为 1 g/L 时，材料对亚甲基蓝吸附效果较佳，吸附量高达 189.10 mg/g ，去除率可达到 94.55%。

3.1.2 水热法

姚聪^[22]先将粉煤灰提铝渣制成水玻璃，然后以水玻璃为硅源，以 P123 为模板剂，采用水热法制得介孔材料 SBA-15。研究表明，增大水玻璃模数可以增加比表面积、减小微孔比表面、增大孔体积和孔径，有利于有序介孔材料的合成； SiO_2 和 P123 摩尔比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{P123})$ 对 SBA-15 有序性和结构有很大的影响，随着 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{P123})$ 的增加，比表面积下降，微孔比表面增加，孔体积减小。

柳向阳^[23]采用水热法制备 SBA-15，然后利用 PAA 和 DTPADA 进行功能化，考查功能化材料对稀土元素的吸附性能。结果表明，PAA 和 DTPADA 可以接枝到 SBA-15 表面，功能化后材料保持介孔孔道完好，对稀土元素 Ho 和 Yb 的吸附性能得到极大地提升。中性条件下 PAA-SBA-15 对 Ho 和 Yb 的吸附效率达到 86.3% 和 94.4%，酸性条件下 DTPADA-SBA-15 对 Ho 和 Yb 的吸附效率达到 93.1% 和 89.0%。

3.2 陶瓷材料

窦魁洲^[24]采用碳热还原氮化法制备了赛隆陶瓷材料。该方法以粉煤灰盐酸浸出渣为主要硅源，以浸出渣中的未燃碳和炭黑为碳源，二者按比例混合配料，然后在流动氮气气氛下 1400°C 烧结 6 h 得到陶瓷。研究表明，浸出渣中的未燃碳和活性含铝组分，可以提升碳热还原氮化反应的活性，极大地降低了陶瓷材料的烧成温度。

Foo 等^[25]采用提铝渣和粉煤灰生产用于修补基层涂层的高温多孔莫来石。具体工艺为：先使用 80% 的提铝渣和 20% 的粉煤灰通过酸浸和干磨制备莫来石前体；然后将前驱体涂覆在基材上，随后在 1500°C 下烧制。结果表明，前驱体转变成了由针状莫来石晶体组成的分级多孔微结构，在 1500°C 烧制 4 h，莫来石涂层的比表面积为 $4.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

4 橡胶填料

魏存弟等^[26]以粉煤灰酸浸提铝渣为原料，制

备橡胶填料。具体工艺为使用去离子水将酸浸渣淋洗至中性后干燥并研磨至 -0.050 mm ，然后与水按比例混合，加入一定量的表面改性剂，经湿法球磨、陈化、干燥制得成品。该工艺流程较简单，橡胶填料的各项指标均达到 GB/T 528—1998 标准。

于洪鉴等^[27]先对酸浸渣进行表面改性，然后添加丁苯橡胶，研究酸浸渣的添加量、粒度和改性剂处理对丁苯橡胶补强效果的影响。结果表明，用等质量的酸浸渣代替苯橡胶原配方中的白炭黑，橡胶的拉伸强度略有降低，断裂伸长率提高 30%；酸浸渣粒径减小有利于其与基体的相容性；改性剂添加对橡胶的断裂伸长率和拉伸强度有明显的影响。

池君洲^[28-29]研究了酸浸渣粒度和表面改性剂对橡胶硫化工艺及力学性能的影响。结果表明，随着酸浸渣粒径的减小，硫化胶的力学性能显著提高，当酸浸渣的 D_{90} 粒径为 $2.33 \mu\text{m}$ 时，硫化胶的 300% 定伸应力为 9.8 MPa 、拉伸强度为 23.4 MPa 、扯断伸长率为 514%、DIN 磨耗为 0.2145 cm^3 ；采用硅烷偶联剂 KH550 作为表面改性剂，橡胶的力学性能得到大幅度提升。

5 其他材料

胡婷婷^[30]以粉煤灰酸浸提铝渣作为硅质原料，以氢氧化钙为钙质原料，采用水热法合成非晶态水化硅酸钙粉体。结果表明，在钙硅比为 0.6、固含量为 5%、反应时间为 2 h、反应温度为 100°C 的条件下，软化系数较佳。对成型试块的耐水性能进行研究，结果表明，在试块中掺入 3% 有机硅时，软化系数为 0.86；在试块中掺入 3% 硬脂酸钙时，软化系数高达 0.93。

张丽宏等^[31]以预脱硅液和酸浸渣为原料，通过调控硅钠比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$ ，经蒸发浓缩、焙烧，制备 δ -层状硅酸钠。结果表明，当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})=2.02$ 、焙烧温度为 720°C 、时间为 2 h，层状硅酸钠晶相中 δ 型质量分数高达 92%，其 Ca^{2+} 交换能力达到 358 mg/g ， Mg^{2+} 交换能力达到 430 mg/g 。

Cheng 等^[32]以粉煤灰酸浸渣和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料，采用溶胶-凝胶-煅烧晶化法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂。研究发现，在 TiO_2 中掺入 SiO_2 后，形

成了 Si-O-Ti 键, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉体的锐钛矿-金红石相变温度明显高于纯 TiO_2 。在可见光照射下, 以罗丹明 B (RhB) 为目标污染物, 评价 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的光催化性能。结果表明, 当硅水摩尔比为 0.022, 陈化温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, TiO_2 含量为 40%, 煅烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料表现出较高的光催化活性, 在可见光照射 4 h 后, RhB 的脱色率达到 90%。

黄少文等^[33]以酸浸渣、粉煤灰、石灰石等为原料, 在 $1420\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 40 min, 制备硅酸盐水泥。结果表明, 酸浸渣可以替代粘土制备易烧性良好的水泥生料, 在普通煅烧条件下即可获得矿物组成适宜的高标号硅酸盐水泥熟料。Zhao 等^[34]利用粉煤灰酸浸提铝渣制备波特兰水泥熟料。结果表明, 熟料率值 $\text{KH}=0.92$ 、 $\text{SM}=2.1$ 、 $\text{IM}=1.2$ 、酸浸渣含量为 26.98% 的原料的可燃性优良, 在烧结温度 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 60 min 的条件下, 硅酸三钙相发育良好, 熟料性能较佳。

Wang 等^[35]以酸浸渣、粉煤灰、脱碱赤泥作为增强材料, 采用开炼机和硫化机的成型方法制备复合板。结果表明, 当酸浸渣用量为 30%、粉煤灰和脱碱赤泥用量都为 40%、改性剂氨基三乙氧基硅烷含量为 3% 时, 制备的复合板的抗拉强度和弯曲强度分别为 23.5 MPa 和 28.7 MPa, 极限氧指数为 27.3%。

6 结论与展望

粉煤灰酸浸提铝渣的主要成分是二氧化硅, 是制备硅基材料的优质原料。利用酸浸提铝渣制备白炭黑、沸石分子筛、介孔材料等产品实现废渣的资源化利用, 既可以解决因堆积带来的环保问题, 还可以增加经济收益, 降低粉煤灰生成氧化铝的综合成本。

目前酸浸提铝渣资源化利用实现商业化的主要集中在制备水泥、蒸压砖、透水砖等建筑材料方面, 而在制备白炭黑、分子筛、介孔材料、高性能陶瓷等高附加值产品方面的发展则相对迟缓, 总体上还处于一个比较低的利用水平。因此, 加大酸浸提铝渣制备高附加值产品的研发力度, 优化和简化工艺流程, 提高废渣利用率、降低生产成本、避免二次废渣排放, 仍是未来酸浸提铝渣资源化利用的重点研究内容。随着国家高

质量发展的要求, 酸浸提铝渣资源化利用将必然逐步向高附加值化、低成本化、绿色环保化的方向发展。

参考文献:

- [1] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. *煤炭工程*, 2015, 47(7):5-8.
- GUO Z H. Study and industrialization development of one-step acid dissolution technology for alumina extraction from fly ash[J]. *Coal Engineering*, 2015, 47(7):5-8.
- [2] 谢振山, 李军旗, 陈朝轶, 等. 粉煤灰盐酸浸出液酸分法结晶氯化铝的实验优化[J]. *湿法冶金*, 2017, 36(4):316-319.
- XIE Z S, LI J Q, CHEN C Y, et al. Crystallization of aluminum chloride from hydrochloric acid leaching solution of fly ash[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017, 36(4):316-319.
- [3] 李来时, 翟玉春, 吴艳, 等. 硫酸浸取法提取粉煤灰中氧化铝[J]. *轻金属*, 2006(12):9-12.
- LI L S, ZHAI Y C, WU Y, et al. Extracting alumina from fly ash by sulfuric acid[J]. *Light Metals*, 2006(12):9-12.
- [4] 高桂梅. 粉煤灰中氧化铝硫酸直接浸取工艺优化[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):110-116.
- GAO G M. Optimization process of extraction of alumina by sulfuric acid direct leaching from the fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):110-116.
- [5] 杨权成, 马淑花, 谢华, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2012(3):3-7.
- YANG Q C, MA S H, XIE H, et al. Research progress of extracting alumina from high-aluminum fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2012(3):3-7.
- [6] 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.
- [7] 胡锐, 贺洋. 高铝粉煤灰酸法提铝尾渣制备超细白炭黑及应用研究[J]. *矿产综合利用*, 2016(6):65-67.
- HU R, HE Y. Research on preparation and application of silica from aluminum tailings by acid leaching of alumina powder coal ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(6):65-67.
- [8] LIU D D, FANG L, CHENG F Q. Bisurfactant - assisted preparation of amorphous silica from fly ash[J]. *Asia - Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2016, 11(6):884-892.
- [9] 田万军, 韩磊, 施正伦. 煤灰酸浸渣碳分法制备纳米白炭

黑性能研究[J]. 化工进展, 2018, 37(3):984-991.

TIAN W, HAN L, SHI Z L. Performance study of precipitated nano-silica from acid leaching residue of coal ash by carbonation method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(3):984-991.

[10] 陆越. 高硅渣烧结法制备白炭黑工艺研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.

LU Y. Study on preparation of white carbon black by sintering the high silicon slag[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2020.

[11] 王宏宾, 杜艳霞. 白泥硫酸法制取白炭黑的工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):156-160.

WANG H B, DU Y X. Technology study on preparation of white carbon black from white mud by sulfuric acid method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):156-160.

[12] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 粉煤灰酸溶渣合成 13X 分子筛及其对铜离子吸附性能[J]. 无机盐工业, 2018, 50(9):63-66.

LI C, WANG L P, GUO Z H, et al. Synthesis of 13X zeolite by fly ash acid residue and its adsorption performance to copper ions[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(9):63-66.

[13] 张中华, 王宝冬, 孙琦, 等. 工业固体废弃物粉煤灰制备沸石分子筛的研究[C]. 2015 年中国环境科学学会学术年会论文集. 中国环境科学学会: 2015: 29-34.

ZHANG Z H, WANG B D, SUN Q, et al. Study on the preparation of zeolite molecular sieves from industrial solid waste fly ash [C]. Proceedings of the 2015 Annual Conference of the Chinese Society for Environmental Sciences. Chinese Society for Environmental Sciences: 2015: 29-34.

[14] 竹涛, 韩一伟, 牛文凤, 等. 粉煤灰制备 13X 分子筛及 VOCs 吸附性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(7):216-222.

ZHU T, HAN Y W, NIU W F, et al. Preparation of 13X zeolite by coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(7):216-222.

[15] 陶春光, 田冬, 陈永红, 等. 粉煤灰尾渣碱融水热合成高性能 13X 分子筛[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(3):622-626+633.

TAO C G, TIAN D, CHEN Y H, et al. Fly ash tailings alkali melting hydrothermal synthesis high performance 13X molecular sieves[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(3):622-626+633.

[16] 贾敏, 杨磊, 王永旺. 体型化 NaA 分子筛的制备研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10):98-103.

JIA M, YANG L, WANG Y W. Study on preparation of body-shaped NaA zeolite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(10):98-103.

[17] 罗俊韬, 郭一帆, 张嘉琪, 等. 粉煤灰基 NaA 分子筛的合成及其吸附性能[J]. 化学研究, 2021, 32(2):160-164.

LUO J T, GUO Y F, ZHANG J Q, et al. Preparation and performance of NaA zeolites derived from fly ash[J]. Chemical Research, 2021, 32(2):160-164.

[18] 杨林, 李贺军, 曹建新. 酸溶粉煤灰残渣制备 4A 分子筛[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(9):31-35.

YANG L, LI H J, CAO J X. Preparation of 4A molecular sieve from acid insoluble ash residue[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(9):31-35.

[19] 贾敏, 池君洲, 王永旺, 等. 粉煤灰酸法提取氧化铝的残渣制备 4A 分子筛[J]. 矿产保护与利用, 2017(1):77-83.

JIA M, CHI J Z, WANG Y W, et al. Preparation 4A-zeolite with acid insoluble ash residue of alumina extraction from fly ash[J]. Mineral Conservation and Utilization, 2017(1):77-83.

[20] 柳丹丹. 粉煤灰酸法提铝过程 SiO_2 强化分离及硅基材料制备研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.

LIU D D. Separation and utilization of silica from alumina extraction process of coal fly ash with acid leaching[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.

[21] 张梦露. 粉煤灰制备富铝浸出液及提铝酸渣制备吸附剂[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.

ZHANG M L. Aluminum extraction from coal fly ash and preparation of adsorbent with the acid leaching residue[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[22] 姚聪. 粉煤灰提铝废渣制备介孔硅材料的研究[D]. 太原: 山西大学, 2018.

YAO C. Synthesis of mesoporous silica using alumina-extracted residue derived from coal fly ash[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018.

[23] 柳向阳. 粉煤灰酸法提铝渣制备层状硅酸钠和 SBA-15 及其性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.

LIU X Y. Synthesis, Characteri and performance of layered sodium silicate from acid-extraction residues of coal fly ash[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.

[24] 窦魁洲. 循环流化床 (CFB) 粉煤灰提铝酸溶渣制备赛隆复相材料[D]. 长春: 吉林大学, 2020.

DOU K Z. Preparation of SiAlON multiphase materials from circulating fluidized bedrom (CFB) fly ash alumina extracted acid slag[D]. Changchun: Jilin University, 2020.

[25] FOO C T, SALLEH A, KOK K Y, et al. Characterization

of high-temperature hierarchical porous mullite washcoat synthesized using aluminum dross and coal fly ash[J]. *Crystals*, 2020, 10(3):178.

[26] 魏存弟, 雒锋, 蒋引珊, 等. 酸法提铝后的粉煤灰弃渣改性制备橡胶填料的方法[P]. 吉林省: CN102775816B, 2014-04-23.

WEI C D, LUO F, JIANG Y S, et al. Method for preparing rubber filler by modification of fly ash spoil after acid extraction of aluminum [P]. Jilin Province: CN102775816B, 2014-04-23.

[27] 于洪鉴, 杜高翔, 王丽娟, 等. 粉煤灰提铝残渣改性制备橡胶填料[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(5):14-17.

YU H J, DU G X, WANG L J, et al. Preparation of rubber filler by modified residue after extracting alumina from fly ash[J]. *China Powder Science and Technology*, 2016, 22(5):14-17.

[28] 池君洲. 粉煤灰提铝残渣粒度对天然橡胶性能的影响[J]. *非金属矿*, 2017, 40(3):41-43.

CHI J Z. Effects of the particle size of fly ash residue after extracting aluminum on properties of nature rubber[J]. *Non-Metallic Mines*, 2017, 40(3):41-43.

[29] 池君洲. 改性粉煤灰提铝残渣填充橡胶复合材料的性能研究[J]. 露天采矿技术, 2017, 32(5):77-80.

CHI J Z. Study on properties of modified ash residue after extracting aluminum filling rubber composites[J]. *Opencast Mining Technology*, 2017, 32(5):77-80.

[30] 胡婷婷. 白泥基水化硅酸钙的制备及其制品的性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.

HU T T. Study on preparation of calcium silicate hydrate from

fly ash aluminum residue and study on the properties of calcium silicate hydrate test block[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.

[31] 张丽宏, 柳向阳, 方莉, 等. 粉煤灰提铝渣制备 δ -层状硅酸钠及其性能研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(12):54-59.

ZHANG L H, LIU X Y, FANG L, et al. Synthesis, characterization and performance of δ -layered sodium silicate from alumina-extracted slag of coal fly ash[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(12):54-59.

[32] CHENG Y, LUO F, JIANG Y S, et al. The effect of calcination temperature on the structure and activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2018, 554:81-85.

[33] 黄少文, 俞平胜. 粉煤灰酸法提铝渣制备硅酸盐水泥的研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2002(2):40-41.

HUANG S W, YU P S. Study on the preparation of portland cement by fly ash acid leaching residue[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2002(2):40-41.

[34] Zhao A C, Liu Y J, Zhang T A, et al. Preparation and characterization of Portland cement clinker from sulfuric acid leaching residue of coal fly ash[J]. *Materials Research Express*, 2022, 9(3).

[35] Wang X K, Zhang N, Zhang Y H, et al. Composite plates utilizing dealkalized red mud, acid leaching slag and dealkalized red mud-fly ash: Preparation and performance comparison[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261(261).

Research Progress on Resource Utilization of Fly Ash Acid Leaching Residue after Aluminum Extraction

LI Shichun, CHI Junzhou, XU Lijun, MIAO Jiabing

(Research Center for Coal Associated Resources Comprehensive Utilization of China Energy Group, Ordos 010300, Inner Mongolia, China)

Abstract: In the process of extracting alumina from fly ash by acid method, the acid leaching residue is the main solid waste. The main component of acid leaching residue is silicon dioxide, which can be used as a high-quality silicon source for many silicon-based materials. Using acid leaching residue as raw materials, white carbon black, molecular sieves, mesoporous materials, ceramic materials, rubber fillers and other products can be prepared. The research progress on resource utilization of acid leaching residues is reviewed, its future development is prospected, and the development direction towards high added value, low cost and green environmental protection is proposed.

Keywords: Fly ash; Acid leaching residue; Resource utilization