

高铝粉煤灰提取氧化铝技术的研究现状

索占滨（神华准能资源综合开发有限公司，内蒙古 鄂尔多斯 010300）

摘要：随着经济的日新月异，我国铝土矿资源严重缺失，为了满足社会发展对资源的需求，进口量逐年增长，其中高铝粉煤灰存量已超过1亿t。通过应用粉煤灰提取氧化铝技术，能够有效解决高铝粉煤灰排放过程中导致的污染问题，充分满足我国铝资源的供给需求。鉴于此，本文将针对高铝粉煤灰提取氧化铝技术展开更深层次的研究，以期能为相关人士提供些许借鉴。

关键词：高铝粉煤灰；氧化铝；技术；研究

众所周知，火力发电厂燃烧煤锅炉在生产后会形成粉煤灰，其也是主要的工业固废，排放量每年高达2500万t，并且还在逐年上涨。例如，某电厂每年生产的高铝粉煤灰在300万t以上，有将近50%的氧化铝含量，通过应用高铝粉煤灰提取氧化铝技术，可以实现对高铝粉煤灰中的氧化铝进行有效提取，以此来促进我国铝工业的长足发展，缓解我国铝土矿资源不足的现象。

1 粉煤灰的种类及化学组成

粉煤灰结合电厂燃煤锅炉的类型可分为循环流化床粉煤灰与煤粉炉粉煤灰两大类。结合粉煤灰氧化铝含量的差异性，可分为普通粉煤灰与氧化铝含量超过30%的高铝粉煤灰。由于煤源、燃烧条件的不同，粉煤灰中各组成物质的含量也有很大的不同。神华准能集团矸石电厂循环流化床高铝粉煤灰的主要化学成分是 Al_2O_3 ，占总组成近50%。表1为矸石电厂循环流化床高铝粉煤灰的化学组成，从表中可见氧化硅与氧化铝在电厂粉煤灰的含量较高，占总成份的90%，属于宝贵的非铝土矿资源，其附加的利用价值比较高。

表1 矸石电厂循环流化床高铝粉煤灰的化学组成

成分	质量分数
Al_2O_3	49.50%
SiO_2	42.25%
CaO	1.68%
Fe_2O_3	1.23%
TiO_2	1.17%
MgO	0.98%
Na_2O	0.69%
其他	2.50%

2 粉煤灰提取氧化铝的方法

2.1 粉煤灰酸法提取氧化铝

粉煤灰酸法提取氧化铝，主要采用无机酸（盐酸、浓硫酸）酸浸活化粉煤灰，对粉煤灰中铝元素进行提取，得到相应的铝盐酸性水溶液，提取液经沉淀过滤、浓缩、结晶等过程，得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或者 AlCl_3 晶体，再通过水解，煅烧氢氧化铝即可得到氧化铝。根据酸浸压力不同，酸浸工艺分为常压酸浸法和中压酸浸法，常压

酸浸法只能用于循环流化床粉煤灰，中压酸浸法可用于煤粉炉粉煤灰和循环流化床粉煤灰。

浓硫酸浸出法主要是将粉煤灰细磨或细磨-焙烧活化后采用硫酸作为溶剂，对粉煤灰中的氧化铝进行浸出，浸出好的矿浆过滤以分离余酸，余酸返回浸出，通过对提取的溶液实施过滤分离与浓缩结晶获取结晶硫酸铝，浸出的渣为高硅渣，焙烧后得到氧化铝，碱浸高硅渣可以提取二氧化硅。该法采用浓硫酸高温浸出，高温高酸条件对设备防腐要求高，操作条件恶劣，对安全防护及环保要求高。当用 H_2SO_4 直接浸取粉煤灰时存在高固液比条件下，溶出率不升反降，这与颗粒表面形成 CaSO_4 有关。酸浸取时还可将Fe、K、Mg、Ca等元素浸出，增大了 Al_2O_3 的提取难度。运用氟化物助溶硫酸浸出法，可以提升浸出效率，使原料中富有的铝矿物活性得到明显改善。在具体反应过程中，采用硫酸作为浸出剂，加入 NH_4F 氟化物活化粉煤灰，以此来使氧化铝溶出。虽然氟化物的加入有利于铝的溶出，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。与直接硫酸浸出硫酸法流程一样，其浸出选择性差，溶液净化工序复杂、成本高。

2.2 粉煤灰碱法提取氧化铝

石灰石烧结法主要以高铝粉煤灰为原料，加石灰石煅烧，然后通过碱溶的方法制得 Al_2O_3 。此法将粉煤灰与石灰石磨细后混合，再高温煅烧后急冷，利用 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转晶过程中的体积膨胀，从而使块状的烧结产物自粉化，达到活化的目的。活化后的粉煤灰料用 Na_2CO_3 溶液浸取，再对浸出液脱硅处理，用 CO_2 碳酸化后便析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，高温煅烧后得到 Al_2O_3 。石灰石烧结法使用原料为廉价的石灰石，生产成本低，但是在提取 Al_2O_3 的同时，会产生大量的硅钙渣，硅钙渣是氧化铝产品的7-10倍。由于 NaAlO_2 粗液中含少量 SiO_2 ，故需加入石灰乳进行脱硅处理。如果不经预脱硅处理，其渣量是氧化铝产品的两倍以上。此外，该烧结法反应温度高，导致成本高，能耗大。

碳酸钠烧结法主要工艺为：混合烧结碳酸钠与粉煤

灰,自粉化冷却其产物,并加入适量盐酸溶液,通过运用偏硅酸钠能够形成硅胶。对胶体使用多次抽滤洗涤后,在 650℃ 下能够得到高比表面积的黑炭;将氨水加入到滤液中待无沉淀生成,再选择适合的 NaOH 溶液加入,过滤后的滤液为 NaAlO_2 粗液,滤渣为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等杂质,再加入适量盐酸得到沉淀,低温烘干沉淀物质,燃烧后得到纳米级 Al_2O_3 。该法实现了粉煤灰中多种金属的综合回收,但大量的硅胶导致过程中酸耗大且过滤困难,铁铝硅分离难度大,截至目前仍未实现工业化。

硫酸铵焙烧法是将粉煤灰磨细活化后与硫酸铵按一定的配比混料,高温煅烧,煅烧后的熟料经溶出、液固分离、重结晶得到纯的 $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 中间体, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 再经重结晶提纯后得到产品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。神华准能集团研发中心张云峰等研发人员采用硫酸铵焙烧活化盐酸浸取法从煤粉炉粉煤灰中提取氧化铝,优化的最佳工艺条件为:硫酸铵与粉煤灰配料质量比为 5,焙烧温度 400℃,焙烧时间 3h,在液固比为 2:1,溶出温度控制在 160℃ 左右,保温时间控制在 3h, Al_2O_3 在煤粉炉粉煤灰中的溶出率为 85.4%。

湿法碱浸工艺通常需对粉煤灰进行活化预处理,为后续铝浸出创造条件,浸出后浸液通过碳化、加酸进行铝硅分离,将含铝滤液浓缩结晶并煅烧即可制备氧化铝。郭国栋等将粉煤灰经 950℃ 高温预处理,利用 2~3mol/L NaOH 溶液在液固比为 50、时间 4~6h, 120~130℃ 条件下实现先硅后铝分步溶出。湿法碱浸工艺可以综合利用其中的二氧化硅,通常在低温条件即可进行,但目前此法仅限于实验室。

2.3 粉煤灰酸碱联合法提取氧化铝

混合法也就是常用的酸碱联合法,以一定比例将粉煤灰与 Na_2CO_3 混合均匀实施焙烧,再使用稀硫酸或稀盐酸对焙烧所得的产物进行溶解,以此来形成硅胶和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 AlCl_3 溶液,硅胶经过滤可用于白炭黑的制备,对滤液可采用加入 NaOH 的方法来中和并进行除杂处理,溶液达到一定 pH 值后可沉淀出 $\text{Al}(\text{OH})_3$,最后煅烧得到 Al_2O_3 。这种方法可实现原料循环,消耗酸量、碱量较低,但在提取出 Al_2O_3 的同时,也将粉煤灰中大部分 SiO_2 提取出来,而且耗料较严重,更主要的是溶液中还引进了 Fe、Ti 等杂质元素。

2.4 粉煤灰其他方法提取氧化铝

水热化学法将粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 按照一定的比例混合,然后在 240~280℃ 反应。粉煤灰中的石英和莫来石会与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 反应,分别生成 NaCaHSiO_4 和 NaAlO_2 。反应后的 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,从而达到氧化铝和氧化硅分离的目的。 NaAlO_2 溶液经过蒸发结晶,溶解获得 $\text{Al}(\text{OH})_3$,最后煅烧得到氧化铝。

低温蒸压煅烧法就是低温煅烧与蒸压混合的石灰和粉煤灰,将其转化成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 后用碱液溶出。对石灰与粉煤灰采用 1:2 的质量实施混合,加水压制成型后于 180℃,通过反应釜蒸压 12h 后,再对样品采取 900℃ 煅烧 4 个小时,此工艺后还要破碎煅烧后的产物,利用符合要求浓度的碳酸钠溶液实施溶解,并进行碳化处理。

丁亚茹等采用盐酸溶出-萃取法从粉煤灰中提取氧化铝,实验中用球磨机进行粉煤灰细磨,选择萃取剂将氯化铁、氯化铝分离,在 $\text{VP}_2\text{O}_4:\text{V 煤油}=3:2$,有机相与水相的比例为 1:1,萃取时间为 20min,中速搅拌,铁的萃取率可达到 94%。萃取条件为盐酸浓度 3mol/L,铁的浓度 5g/L,经过实验优化对比,在 1h, 210℃,灰酸比为 1 时,氧化铝的溶出率最高。

张小东等学者从粉煤灰中酸溶氧化铝中利用氟化钾助溶法,在焙烧配比为 20:19,焙烧时间与温度分别为 1h 和 900℃,以及四分之一的固液比,基于 30min, 60℃ 溶出条件下,粉煤灰溶出的氧化铝高达 95%。

梁振凯等学者针对粉煤灰使用了 CaCl_2 配料实施烘焙活化,结果显示,按照 CaCl_2 标准:将 CaCl_2 加入 0.8 比例的粉煤灰中,进行 30min, 900℃ 焙烧,浸出溶液为 1~4mol/L 硫酸,浸出的氧化铝高达 95%。

3 结束语

总而言之,近年来,我国经济迅猛发展,对能源的需求日益增长,已成为粉煤灰排放量最大的国家。通过应用提取氧化铝技术,能够从粉煤灰中实现对氧化铝的有效提取,既有利于生产环保,还能够缓解资源不足的情况。故而,相关企业还应重视对设备的选取,不断优化现有工艺技术,从而推动粉煤灰的综合利用,实现粉煤灰中氧化铝的大规模生产。

参考文献:

- [1] 李晓光,丁书强等.粉煤灰提取氧化铝技术研究现状及工业化进展[J].洁净煤技术,2018,24(5):1-11.
- [2] 张云峰,白健等.硫酸铵在煤粉炉粉煤灰提取氧化铝活化工艺过程中的应用研究[J].轻金属,2018(8):14-18.
- [3] 郭国栋,叶亚平等.低温碱溶粉煤灰中硅和铝的溶出规律研究[J].环境科学研究,2006,19(1):53-56.
- [4] 丁亚茹,张顺.盐酸溶出-萃取法粉煤灰提取氧化铝[J].内蒙古科技与经济,2016,6(376):81-82.
- [5] 张小东,赵飞燕等.氟化钾助溶法对粉煤灰中氧化铝溶出率的影响研究[J].煤炭与化工,2017,40(1):30-33.
- [6] 祁光霞,梁振凯等.预脱硅- Na_2CO_3 焙烧-酸浸工艺提取粉煤灰中的氧化铝[J].高校化学工程学报,2016,30(3):673-679.
- [7] 梁振凯,雷雪飞等.氯化钙焙烧法提取粉煤灰中的氧化铝[J].中国环境科学,2013,33(9):1601-1606.