

粉煤灰酸法生产氧化铝溶出工序反应釜的探讨

刘 恺（神华准能资源综合开发有限公司氧化铝中试厂，内蒙古 鄂尔多斯 010300）

摘 要：利用酸法从粉煤灰中提取氧化铝工艺，溶出过程是最为重要的一环，由于苛刻的反应环境和高温条件，使得该过程使用的反应釜必须具备较强的耐腐蚀和抗磨损能力，因此，反应釜的材质选择必须严格控制。

关键词：氧化铝；溶出系统；反应釜

1 粉煤灰酸法提取氧化铝简介

含有超过 50% 氧化铝的粉煤灰在我国内蒙古准格尔区域普遍存在，铝含量与铝土矿基本一样，且煤炭经燃烧以后，粉煤灰中镓得到富集，含量可达 70g/t 粉煤灰以上。除此之外，锂及稀有元素也存在粉煤灰中，具有非常高的综合使用和利用价值。如何将粉煤灰中的氧化铝有效提取仍是研究的热点，目前，已经发展起来的氧化铝提取途径主要包括酸法、碱法和酸碱联合等方法。其中酸法的流程工艺较短，技术条件宽泛，很容易实现产业化生产；在生产过程中，总体的消耗量少，大部分原料都可以循环使用，促使工艺生产成本进一步降低。近些年，又发展了一种“一步酸溶法”的提取工艺，它代表了酸法提取氧化铝的一项新的技术工艺。首先需要原料配料、溶出、分离和沉降，之后在通过洗涤蒸发、结晶焙烧以及酸回收工序完成氧化铝的高效提取。生产过程中的废料和工艺用水均可多样化的利用，随工艺流程伴生出的各种化学元素（镓、铁和硅等）也可以用作制备其他产品，这些副产品现已经通过了连续性的工业化中试试验研究。因此，证明了“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝工艺技术的优越性，成功实现了粉煤灰原材料的高效利用。

2 核心工序：溶出的工况

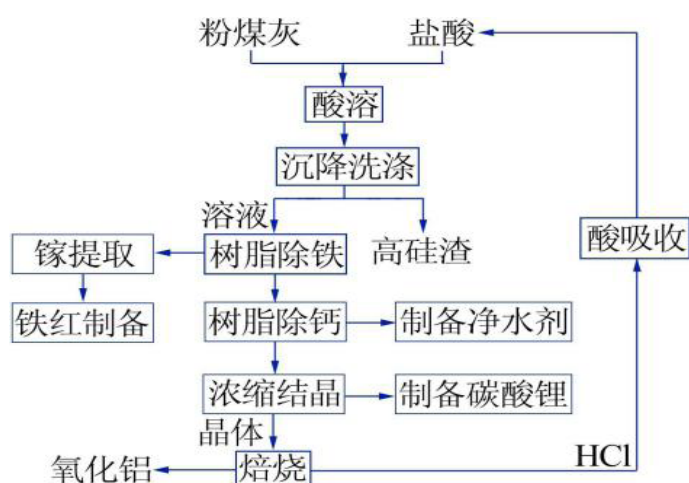


图1 “一步酸溶法”工艺流程图

溶出工序是湿法冶金行业最重要的环节，直接影响金属收率、环保、应用、对产品的质量和产量均有重要影响。它作为酸法提取氧化铝过程中的重要步骤，决定着氧化铝从粉煤灰中的溶出率。图1展示了“一步酸

溶法”的主要工艺流程。其工艺技术特点是：使用一定比例的盐酸粉煤灰溶解混料能够持续性进行溶出，过程中可以溶出大部分氧化铝，少量的金属元素也能快速析出被利用。但是，对于一些成分复杂，且化学稳定性好的材料来说，同等的溶出条件下，需要盐酸与粉煤灰进行混合溶解，盐酸具有很强的腐蚀性，同时还可能伴随热量的释放。因此，在实际的工艺中，需要对溶出过程的场所，也就是反应釜的耐受性进行研究。

3 材料选择面临的挑战：高温、腐蚀、磨损

溶出罐运行方式采用多罐串联方式，通过阀门和管道连在一起。溶出罐通过混合加热的方式直接通入蒸汽对浆料进行加热，并伴随搅拌。其温度在 160 度以上，物料中有含有大量硬质颗粒，工况条件恶劣，对反应釜的耐受性要求也随之变高。通常在试验生产初期溶出系统会经常发生溶出罐内出料不畅或堵塞、料位计失灵，温差变化大等故障，工艺安全受到严重的威胁，不得不采取优化和改进措施来保证反应釜内的运行安全。另外，在高温强酸的环境下，聚四氟乙烯内衬也会随使用时间的延长而发生收缩、形变等现象，致使设备无法达到理论工艺参数值。因此，针对粉煤灰和盐酸原矿浆特性，需继续开展溶出工艺反应釜的选材探讨。要选用具有耐高温酸性料浆腐蚀和抗磨损能力的反应釜才有可能满足溶出工艺的生产要求。目前在使用的反应釜是耐温耐酸砖，在这里就针对使用过的反应釜性能和情况进行简要的讨论。

4 反应釜的探讨和分析

4.1 衬氟反应釜优点缺点

聚四氟乙烯（PTFE）是一种应用广泛的材料，溶出工序中之前使用的反应釜，聚四氟乙烯的耐化学腐蚀性很强，能够在任何浓度的强酸、强碱、强氧化剂和溶剂环境下使用，即时高温条件下也不发生作用。但是不耐磨损，使用上限温度较低，易变形、不耐冲击，筒体需要法兰连接等，使得聚四氟乙烯内衬不能做出一体化大型设备。同时，在实际运行中的搅拌器对转速有着很高的要求，为了避免由不合理转动引其的振动现象，需要及时调整转速和转子的转动位置，从而不影响生产过程。在实际应用中，温度若高于标准，则会引其轴弯曲变形或者轴承磨损、轴承松动，导致搅拌器发生泄漏。其次是，温差变化大，加热速度过快，溶出料浆超温，

不凝性气体排放,溶出罐放料等都会破坏衬氟反应釜。

4.2 搪瓷罐反应釜优缺点

搪瓷罐反应釜是一种压力容器,经过约 950℃ 高温灼烧,将一层具有平滑、密致的玻璃质材料涂附于金属基体的表面上。搪瓷罐反应釜的制造不仅使成本有效降低,同时该反应釜具有优异的化学稳定性和耐腐蚀性以及一定的金属强度,鉴于以上特点,在医药生产、石油化工、食品制造等行业中可以看到其被广泛应用,实现溶出反应等工艺流程。对于之前使用过的搪瓷罐反应釜来说,搪玻璃层的损伤方式通常是出现破损。在实际的生产使用过程中,搪瓷罐反应釜主要用来承装耐高温酸性粉煤灰料浆,必须要有抗腐蚀和抗冲刷,耐高温的能力,在使用过程中搪玻璃层若出现爆瓷破损或者脱落的现象,仪器内部盛有的具有腐蚀性的介质将会立刻接触金属基体,在金属基体的表面迅速出现氧化腐蚀,最大程度则会形成腐蚀穿孔现象。搪瓷罐反应釜是在金属基体内表面涂覆含二氧化硅的瓷釉,使其具有玻璃特性的高化学稳定性以及耐腐蚀性。但其仍需要避免与强碱、氢氟酸和含氟离子的介质,以及温度大于 180℃、浓度大于 30% 的磷酸溶液直接接触。

二氧化硅是搪玻璃层的主要成分,在强碱溶液中, SiO_2 可与碱发生化学反应并生成硅酸盐,并且碱溶液浓度越高、pH 值越大,则二者反应速率越快,不利于仪器的维护。在氢氟酸和含氟介质的环境中, SiO_2 与氟离子反应生产 SiF_4 ,对仪器形成一定损坏。对于高温的浓磷酸来说,同样会与 SiO_2 迅速发生反应生成杂多酸,使搪玻璃层再次被腐蚀。因此使用人员在使用过程中如果不严格按照材料的特性要求进行操作,进行错误的投放物料或者将不当物质不慎掺杂于在物料中,就会造成搪玻璃层的腐蚀失光,形成腐蚀破坏。而在使用搪瓷反应釜过程中如操作不当则很容易导致搪瓷发生爆裂,可能出现机械撞击破坏,温差急变导致爆瓷,腐蚀破坏,超压损坏等现象。而在搪瓷破裂后,如不及时终止使用,通过仪器生产出的产品会含有铁离子成分,将直接影响产品质量,而且搪瓷破裂继续使用也会带来安全隐患;同时夹套由于介质腐蚀或超压使用的现况下,安全问题极为严重。因此对于现有工艺不适用于粉煤灰酸法生产氧化铝溶出工序。

4.3 耐酸耐温砖反应釜的优缺点

耐酸耐温砖的主要成分是二氧化硅,其本身就具有耐腐蚀和耐高温特性,再经过焙烧生能够耐强酸的成含铝的红柱石。主要原料包括石英,长石,粘土等,材料经过高温氧化分解生成耐酸瓷砖,同时,在室温环境下稳定,不易与氧气和水发生反应,不易沾附污染物等性质。现使用设备采用立式整体密闭结构,主体材料为 Q345R,设备内壁、包括各种接管内壁均衬有耐酸耐温砖,砖体与壳体之间用特种丁基橡胶作为过渡(防渗)层,用特种胶泥粘接。溶出罐顶部设有进料口、压力表接口、安全阀接口、压差液位计接口、不凝气管道接口、

压缩空气管道接口,底部设有出料口、蒸汽接口,均采用法兰连接。成品料浆由溶出罐顶部进入,在溶出罐底部两侧装有蒸汽插入管,通过插入管将蒸汽通入溶出罐内,在加热条件下对料浆进行搅拌,粉煤灰和盐酸在罐内进行反应,粉煤灰中的氧化铝溶解为氯化铝,同时放出热量,料浆由溶出罐底部流出进入下一级溶出罐。末级溶出罐流出的料浆即为溶出料浆。

4.4 涂层反应釜的优缺点

防腐涂层是指将一种可控制管道腐蚀的覆盖层复合于金属表面并使之与周围介质形成隔离。反应釜或者管道内涂装上具有抗化学破坏和一定机械强度的涂层能够有效增强其电绝缘性和防水性。这些涂层主要是指一些具有高聚合度的树脂类和有机烃类,不仅能起到化学防护的作用,还能抗冲击和抗剥离。涂层过程中这些聚合物官能团分子会与材料表面成键,从而有效屏蔽反应釜和管道表面与外界的联系。化工反应釜用防腐涂料及其制备方法,解决了现有技术中防腐涂料对环境和人体有害,自身耐环境性差,不耐高温,在高温条件下使用寿命较短的问题。但是耐磨性差一些,材料工艺进一步完善中。

5 结束语

溶出工序对反应釜的抗腐蚀,抗磨蚀,耐高温的要求很高,根据目前的试验数据,耐酸耐温砖反应釜能够满足溶出工序的工况要求,但需进一步对反应釜的材料选择如金属/非金属复合结构、原材料制备如低温循环流化床锅炉焙烧,水煤浆燃烧,降低粉煤灰结晶度,降低莫来石相等方面进行改进和提升,更好地适应粉煤灰酸法生产氧化铝的工艺要求。

参考文献:

- [1] 许立军,王永旺,陈东,张云峰.粉煤灰酸法提取氧化铝工艺综述[J].无机盐工业,2019,51(04).
- [2] 付日映,吕才宏.搪玻璃反应釜检验重点探讨与分析[J].广东化工,2020,47(19):99.
- [3] 陈洁,张兴明,毕晓,彭爽等.液硫池采用钢筋耐酸混凝土结构的可行性探讨[J].石油与天然气化工,2012(02):02-10.
- [4] 盛刚,朱文胜,张伟,闵晓兵.石化装置腐蚀环境中有机非金属管材的应用[J].管道技术与设备,2006(02):12-13.
- [5] 李文清,邹萍.粉煤灰盐酸法生产氧化铝工艺中溶出料浆的沉降分离研究[J].轻金属,2019,49(10):16-20.
- [6] 姬学良,王小青.粉煤灰盐酸法生产氧化铝液固沉降分离与洗涤性能研究[J].世界有色金属,2006(9):12.
- [7] 韩德家.粉煤灰酸法生产氧化铝溶出工序阀门的应用探讨[J].世界有色金属,2017(07):92+94.
- [8] 公彦兵,孙俊民,张战军,等.高铝粉煤灰烧结法生产氧化铝溶出工序的固液快速分离[J].有色金属工程,2015,5(03):33-38.