

利用电厂粉煤灰酸法生产氧化铝

金海亮（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：中国是一个主要能源资源为煤炭的消费国。在一次能源消费中，煤炭消费一直占主导地位。目前，中国煤炭资源约 75% 用于热能发电。燃煤发电厂产生大量粉煤灰，其中只有一小部分被使用，大部分被储存。储存的粉煤灰不仅占用大量土地，而且污染环境，严重破坏当地的生活环境。因此，充分利用粉煤灰是中国热能产业发展的一项紧迫而长期的任务。粉煤灰是一种铝土矿资源，具有较高的开发利用价值，粒径小、均匀，含铝。粉煤灰生产铝可以最大限度地提高资源利用价值，全面保护生态环境，缓解我国铝土矿资源短缺。

关键词：粉煤灰；酸法；碱法；氧化铝

粉煤灰是煤炭燃烧行业的副产品，也是中国固体废物污染的主要来源。粉煤灰富含铝，因此是铝土矿的潜在替代品。从粉煤灰中提取铝不仅可以减少粉煤灰对环境的污染，而且可以缓解我国铝土矿资源的短缺。

1 粉煤灰概述和提铝方法

1.1 外观特征

粉煤灰的外观与水泥相似，其颜色从淡白色到灰黑色不等。粉煤灰的颜色是一个重要的质量指标，可以反映碳含量的数量和差异。在某种程度上，它还可以反映飞灰的细度颜色越深，粉煤灰粒度越细，碳含量越高，粉煤灰可以分为低钙粉煤灰和高钙粉煤灰。通常高钙粉煤灰的颜色为黄色，低钙粉煤灰的颜色为灰色。粉煤灰颗粒具有蜂窝结构多孔，比表面积大，吸附活性高，粒径范围为 0.5~300 μm 。此外，珍珠岩结构多孔，孔隙率高达 50%~80%，吸水性强。

1.2 性质

粉煤灰是通过燃烧煤中的粘土矿物产生的。在化学成分中，主要成分是铝和硅，少量氧化铁、钛、钾、钠、钙和镁。在不同地区，粉煤灰中的铝含量不同，通常为 15%~50%。根据粉煤灰中铝含量的差异，可分为高铝粉煤灰（铝含量大于 30%）和普通粉煤灰。

1.3 铝的提取方法

原则上可以从流化床循环产生的高铝粉煤灰中提取铝。但是，目前铝生产主要采用碱法，该法已经成熟，但主要用于从低硅铝土矿中提取铝（Al/Si 比大于 3）。但是粉煤灰中氧化硅含量较高，铝与硅的比例一般低于 2。如果用碱法从粉煤灰中提取铝，不仅能源消耗高，效率低，还会产生大量废物，造成二次污染。与碱性方法相比，酸性方法在矿物处理中具有效率较高、能耗较低和废物残留量减少的优点，Si/Al 比率较高。在酸性生产中，含铝的原料用硫酸和盐酸等无机酸处理，得到铝盐的酸性溶液，然后以水合晶体（蒸发晶体）或基本铝盐（蒸发晶体）的形式沉淀近年来，酸方法的研究取得了很大进展。

2 粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺

2.1 硫酸法

硫酸对粉煤灰中含铝矿物具有良好的溶出性能，是

一种低价工业副产品，因此受到广泛评价。根据工艺流程，硫酸法可分为酸溶法和焙烧法。粉煤灰和硫酸按一定比例混合后，灰中的含铝物质在一定温度和压力下与硫酸反应形成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，而灰中含硅的矿物则不参与反应，从而分离出固液分离是在溶解的矿浆上进行的，以得到硫酸铝溶液，溶液中的硫酸铁和硫酸钙等杂质通过杂质去除过程进行处理，得到精炼液，浓缩后结晶后得到硫酸铝晶体，煅烧后得到铝。

结果表明，如果直接用硫酸浸出法提取粉煤灰，铝回收率仅为 60.3%，但在研磨和活化后，铝回收率提高到 86.7%，以增加粉煤灰的具体面积，通过磁选法去除铁和沥滤法中间产物硫酸铝晶体经过 4~6h 的 810℃ 计算，分解得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。但是，产品中氧化铁含量为 1%~2%，产品质量差。金属等级铝可通过碱溶出、晶粒分解、氢氧化铝煅烧等碱法制备，铝回收率可达 92.3%。

实验结果表明，在没有添加剂的情况下，从粉煤灰中提取铝的比率很低（约 40%~50%）。当 NH_4F 作为添加剂加入时，粉煤灰中铝的提取率大大提高。当添加剂量与灰质之比为 0.08~0.10 时，铝回收率达到 97.36%。金属等级的铝是用含铝量超过 30% 的粉煤灰作为原料通过硫酸浸出提取的。磁性分离法去除粉煤灰中的铁后，稀释硫酸（25%~40% 质量）与粉煤灰（反应理论光度比为 1）混合，采用中压消化工艺（温度 150℃~180℃，压力 0.8MPa~1.0MPa，时间 60~90min）；及实验结果表明，最佳条件如下：硫酸质量分数为 90%，温度 220℃，时间 1h，体积液质量比 5mL/g，颗粒尺寸小于 141 μm ，最佳条件下铝浸出率大于 85%。粉煤灰与浓硫酸混合制成纸浆，污泥在焙烧装置中焙烧活化，灰中的氧化铝与硫酸反应产生硫酸铝。活性熟料用水或稀酸洗涤，接下来的工艺与酸溶法兼容。

经验表明，当飞灰的具体表面大于 1500 m^2/kg 、煅烧温度 $280 \pm 20^\circ\text{C}$ 、时间为 120min、 $m(\text{硫酸})$ 与 $m(\text{灰})$ 的比率为 1.6:1 以及活化剂的数量时，铝的溶出率可达到 85.60% 实验研究了焙烧活化参数对铝回收率的影响。研究结果表明：①最佳焙烧条件为：酸度为 80%，酸性 - 灰质量比为 1.5:1，温度为 270℃，时间为 60min，

铝回收率为 92%~95%; ②熟料浸出的最佳条件如下: 时间 60min, 温度 85℃, 液质量比 9:1, 研磨时间 60min, 搅拌速度 150r/min~200r/min。在超声波作用下, 时间可缩短 60min~30min, 温度可降低 10℃。a. 利用硫酸法从粉煤灰和劣质铝土矿中提取铝, 提取率可达 85%; b. 酸液溶解过程中的溶解温度浓度为 140℃~220℃, 焙烧过程中的焙烧温度一般大于 270℃, 有利于铝的溶解。

2.2 盐酸法

一步酸溶法采用湿磁选工艺从粉煤灰中去除一部分铁, 得到浓缩物, 与盐酸混合后在低温下溶解。溶解后的粗溶液用树脂纯化。树脂用于高效、有选择地去除铁和钙, 精炼溶液浓缩、结晶、煅烧, 制成铝制品。铁上树脂吸附能力达到饱和后, 可洗脱再生循环利用, 废渣中含有大量铁离子。经过进一步的分离和净化, 一些灰中的铁可以广泛使用。这一过程的特点是在中低温下分两个阶段进行溶解、细处理杂质、产品多样化和回收利用。循环流化床粉煤灰活性高, 因此粉煤灰和盐酸按一定比例混合, 进行两步溶解。

2.3 硫酸铵焙烧法

硫酸铵(固体或液体)用作循环介质, 按一定比例与粉煤灰混合。灰中的铝通过中低温焙烧转化为可溶性 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 硫酸盐。熟料浸出和固液分离后, 将焙烧阶段生产的 NH_3 引入硫酸中和溶液中, 得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 通过煅烧得到铝产品。从粉煤灰制备高纯度铝。经过三次回收硫酸铝后, 制备的铝纯度超过 99.9%。该文件强调再结晶方法存在能源消耗高、净化率低等问题, 并提出了一些改进措施。为硫酸铵焙烧处理飞灰申请了专利。该专利将粉碎的粉煤灰与硫酸铵混合后焙烧活化 300℃~500℃, 溶解熟料、气体氨或氨水后, 引入铝转化为氢氧化铝溶液, 通过固液分离得到原料氢氧化铝。与其他酸提取方法不同, 专利并不直接去除含铝溶液中的铁, 而是去除低温碱性溶解(85℃~180℃), 碱性液浓度 100g/L~220g/L, 时间 10min~90min 计算得出的原料氢氧化铝中的铁, 最后铝回收率可达 85% 以上采用硫酸铵焙烧法进行了小型工业试验。

粉煤灰采用硫酸铵焙烧法处理, 在铝开采过程中硅铁共同生产。主要工艺流程如下: 将灰和硫酸铵盐混合后, 再进行焙烧、沥滤、固液分离和氨分离, 得到含铁氢氧化铝, 然后溶解氢氧化铝, 去除铁, 最后得到氧化产物粉煤灰中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的提取率稳定在 85% 以上, 铝提取后硅乳中 SiO_2 的质量分数高达 90%, 为下一阶段硅的使用奠定了基础。氨盐焙烧法的整个工艺流程中没有强腐蚀性液体, 设备要求低, 无需计算六水合氯化铝或硫酸铝晶体, 能耗低。

3 从粉煤灰中提取氧化铝的具体生产方法

3.1 酸法

酸性方法是用诸如盐酸、硫酸或硝酸等无机酸处理粉煤灰原料, 得到相应的铝盐酸溶液, 然后在净化和去除杂质后焙烧, 制备 Al_2O_3 产品。与碱法不同, Si 在粉

煤灰中不参与酸法提取 Al_2O_3 过程中的反应, SiO_2 在铝解吸过程中作为乳品分离, 因此不需要脱硅过程。

3.1.1 硫酸法

硫酸分解法分为硫酸分解法和硫酸焙烧法, 硫酸分解法分为浓酸分解法和稀酸分解法。硫酸焙烧方法是将飞灰均匀混合成比例浓缩的硫酸, 然后再焙烧。焙烧后, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 通过消化、固液分离和结晶生成, 然后通过焙烧得到高杂质 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原油。最后采用拜耳法通过消化、种子沉淀和焙烧生产金属质量 Al_2O_3 。浓硫酸浸出方法是将粉煤灰或粉末与浓硫酸混合, 并在常温和常温下进行溶出反应。反应完成后, 过量浓缩酸与固体混合物分离, 固体混合物须溶解、固液分离、结晶生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。 Al_2O_3 金属质量的随后制备与硫酸焙烧法相同。稀酸脱附方法是将粉煤灰或粉末与浓硫酸混合, 并进行低压或中压脱附反应。反应完成后, 过量浓缩酸和固体混合物被分离, 固体混合物被分解、固液分离和结晶生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。 Al_2O_3 金属质量随后的制备与浓缩酸蚀法相同。

3.1.2 盐酸法

盐酸法分为低压盐酸消解法和中压盐酸消解法。其中低压盐酸消化方法主要以流化床循环粉煤灰为原料, Al_2O_3 活性高, 容易溶解于粉煤灰中 Al^{3+} 。中压盐酸消化法适用于燃煤锅炉飞灰。与 Al_2O_3 硫酸提取类似, 盐酸方法是将粉煤灰和盐酸按一定比例混合, 然后在中低压下对赖氨酸进行消化反应。然后采用拜耳法得到高杂质 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 然后对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行消化纯化, 产生 Al_2O_3 金属质量。

3.2 酸组合

酸组合的工艺流程主要是按比例混合碳水化合物和焊缝, 然后将熔化的材料倒入盐酸或硫酸中, 以获得含相应铝的盐酸和有机硅沉积。硅酮沉积是在分离固体液体后对产品适用于黑色的白皮书。从铝盐水中去除污染后, 通过将 pH 值调整到下调来达到 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 通过在 Al_2O_3 上烹饪来达到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。此外, 酸结合了 Al_2O_3 碱和酸工艺的优点, 但仍存在复杂工艺、中间工艺和反应工艺等缺点, 造成了酸的循环利用、高生产成本和严重污染。

4 结束语

总之, 粉煤灰是火力发电厂燃煤锅炉排放的废物残留物。它的粒径小且均匀, 包含铝。它是一种开发利用价值高的铝土矿资源粉煤灰生产铝可以最大限度地提高资源利用价值, 从而可以全面利用和保护生态环境, 缓解我国铝土矿资源短缺的问题。因此, 充分利用粉煤灰是中国热能产业发展的一项紧迫而长期的任务。

参考文献:

- [1] 李少辉, 赵澜, 包先成, 等. 粉煤灰的特性及其资源化综合利用[J]. 混凝土, 2010(04):76-78.