

粉煤灰提取氧化铝的综合利用

赵 强 (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: 从粉煤灰中提取氧化铝的必要性被认为是处理粉尘的生态危害方法之一, 从我国铝土矿资源现状出发, 介绍了碱性、酸性、碱性和酸性工艺及最新研究进展, 结果表明, 一步酸溶法具有工艺流程简单、原料消耗低、氧化铝生产成本低、生产过程无二次污染等优点, 更适合从高铝灰中提取。最后, 总结了粉煤灰的应用现状, 提出了粉煤灰综合利用的研究方向。

关键词: 粉煤灰; 提取氧化铝; 综合利用

1 引言

粉煤灰就像工业废物一样, 对环境和人类生存构成严重威胁。从高铝灰中提取氧化铝是目前的研究热点, 该工艺包括碱、酸、酸碱组合三种工艺, 本文介绍了不同工艺的优缺点及该领域的最新进展, 并主张加强对粉尘综合利用的研究。

2 粉煤灰提取氧化铝技术简述

从灰渣中提取氧化铝的方法主要有碱浸法、气相氯化法、酸浸法等, 碱浸法主要有碱石灰烧结法、石灰石高温烧结法等 4 种是基于拜耳法铝土矿烧碱浸取法和改良的石灰混合法, 该方法不适合从铝土矿和低品位粉煤灰中提取; 石灰石烧结作为一种成熟的烧结工艺, 最初用于燃煤电厂的灰烬燃烧, 由于燃煤电厂灰烬中的氧化铝在以活性 γ - Al_2O_3 的形式存在, 采用煅烧石灰提高氧化铝的反应活性, 以保证铝酸钙的溶解度。这种方法在技术上是可行的, 但能耗太高, 投资大, 对新鲜灰分的要求, Al_2O_3 含量不低于 30%。气相氯化法也可用于从粉煤灰中提取氯化铝, 也就是说, 此时铝和硅的氯化作用很小; 氯化反应生成的四氯化硅和三氯化铝的混合物, 温度为 850~950℃; 当冷却到 120℃~150℃时, 三氯化铝冷凝成固体, 而四氯化硅仍处于蒸汽状态, 因此被分离。气体氯化法是一种很有前途的方法, 但缺点明显。一方面, 在整个反应过程的各个阶段都要加热并严格调节温度; 另一方面, 设备对防腐要求高, 使用氯气时存在安全问题。

酸浸具有投资小、能耗低、原料综合利用率高、产品附加值高等优点。这是一种很有前途的粉尘合成方法。其原理是将硫酸或盐酸混合在一起。结果在含氟(如氟化铵、氟化钠、氟化钾等)的氧化铝提取方法中, 加入一定浓度的粉煤灰加热, 形成氢氧化铝, 过滤成氧化铝, 提高了氧化铝的提取率。与玻璃中的二氧化硅反应生成氟硅酸盐, 滤渣可用于制造建筑材料。除去硅灰, 氟化物是在溶解过程中用来除去硅的高纯二氧化硅, 可以用来生产粉煤灰。

3 粉煤灰提取氧化铝的必要性

3.1 粉煤灰的危害

燃煤后烟气中收集的细粉煤灰称为粉煤灰, 是我国主要的固体废弃物, 煤渣是我国排放的工业废弃物之一,

随着电力工业的发展, 2005 年至今火电厂的粉尘排放量逐年增加, 粉尘排放量也将逐年增加。如果大部分粉尘不经处理, 排到空气中会污染大气; 如果排入水系, 造成河流淤积, 有毒化学品会对人和身体造成危害; 如果对灰区进行储存和处理, 一次性投资大, 而且水很容易将重金属吸收到挥发灰中, 污染环境。

3.2 中国铝土矿资源现状

全球氧化铝产量的 40% 左右在中国, 由于缺乏铝土矿市场, 每年需要进口大量铝土矿。据海关统计, 2012 年我国进口铝土矿 3961 万 t, 2013 年上半年进口铝土矿 32.75 万 t, 增长约 28t, 同比增长 7%。

由于印尼对原材料出口实行限制, 对铜、铅、铝土矿等原材料征收 20% 的出口关税。中国进口印尼铝土矿“断崖”减少, 五大氧化铝生产商(中铝、山东南山、山东柘平高新铝业有限公司和重庆博赛矿业集团有限公司)也宣布停产。

最后, 为了有效减少粉尘对环境的污染, 提高粉尘的适用成本, 减少我国铝土矿资源的短缺, 有必要发展从粉尘中提取氧化铝(粉煤灰中氧化铝含量超过 40%)。

4 粉煤灰提取氧化铝工艺介绍及进展

4.1 碱法

碱法可分为拜耳法。

拜耳直接将粉煤灰通过大量液体溶解在铝表面的铝钠溶液中, 铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 通过结晶从溶液中分离出来, 二氧化硅是粉煤灰的主要成分之一。粉煤灰以氢氧化铝和硅酸钠的形式存在于“红色”煤泥中, 导致铝、钠和氧的损失(相当于碱耗的增加)。其他与碱性反应无关的碱性氧化物, 如 Fe 、 O_3 、 CaO 等直接进入赤泥。

烧结方法是将粉煤灰与石灰石或石灰和纯碱(碳质溶液、含有碳酸氢钠的熟料和高温烧结混合, 铝酸钠溶解在稀释的碱性溶液中的熟料中。在溶液中用氧化铝除硅后, 按以下方式沉淀成铝(OH): 碳化物分解。二氧化硅是粉煤灰的主要成分之一, 以硅酸钙的形式进入粉煤灰中。原则上, 二氧化硅不会导致灰分中铝碱的损失和增加。

拜耳-烧结联合法由拜耳法和碱石灰烧结法组成。回收拜耳法生产的铝、氧、氧化钠、氧化铁赤泥, 通过

参与烧结过程,减少了粉煤灰中的铝损失和碱含量,取得了良好的经济效益,比拜耳法和烧结法复杂,但工艺复杂,工艺长度大,而且对粉尘中铝、硅含量的要求较大,赤泥的增加无法从根本上解决。再铺设过程中可能发生二次污染。

4.2 酸法

国家橡树岭实验室开发的第一种方法是采用酸扩散法直接从粉尘中提取氧化铝,不同于单一金属的选择性提取,从各种产品中提取尽可能多的粉末(对于灰分,铝的回收率<50%)。国内外一些专业人士通过添加氟化氢或其他氟化物(如氟化铵)有效地提高了铝的浸出率,从氧化铝中提取酸的优点是,粉煤灰中的二氧化硅不浸在无硅的溶液中。但是,氟化物作为助熔剂使用会对环境造成污染,因此,该方法还处于实验室研究阶段,没有工业价值

4.3 酸碱结合法

酸碱结合法是将酸(包括硫酸、盐酸和硫酸铵)与粉煤灰混合,在高温高压下焙烧或浸出溶解。重复反应(硫酸法: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;盐酸法: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;硫酸铵法:用氨水中的铵处理硫酸铝铵溶液,得到大量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,与大量的 Al_2O_3 固体杂质一起燃烧。冶金制备采用拜耳溶解法和晶种分离法,氢氧化铝煅烧等酸碱结合的优点如下:①与碱法相比,电耗低,产品成本低;②与酸法不同,无需添加助熔剂,对设备腐蚀性要求低,对环境污染小;③酸碱结合产生的固体废物(高铁渣、高硅渣)可作为生铁生产的原料,同时采用酸碱结合,酸碱的相互中和和消耗增加了原料的相对消耗和废水(高盐水)的处理能力,导致氧化铝生产成本上升。

4.4 “一步酸溶法”

“一步酸溶”工艺主要是将粉煤灰与盐酸混合,溶解、分离、过滤混合,蒸发结晶和高温焙烧形成冶金级一次氧化铝,将盐酸加工回氧化铝生产系统。该工艺流程短,原料消耗(盐酸损失)低,氧化铝生产成本低。另外,生产过程中几乎没有二次污染。固体废物主要由硅渣产生,由于其表面在生产过程中被活化,活性良好的酸浸氧化铝是制备炭黑橡胶填料的原料,生产过程中产生的含酸和金属离子,部分经简单处理后返回,另一部分采用高附加值的金属离子,降低了环境管理的投资成本和氧化铝生产成本。主要是氯化氢气体,酸雾被吸收剂吸收并返回氧化铝生产系统。该生产工艺实现了零排放,使经济效益和环境效益显著提高。

5 工艺路线设计

采用酸浸法制备氧化铝,白煤提取油墨,废渣提取微晶玻璃。生产工艺:将粉煤和氟按一定比例混合,在酸性条件下加热,破坏玻璃钢和硅酸盐晶体,使铝易于溶解;硅氟化合物进入气相,经过处理得到氟化物。硅以白煤墨脱落的形式沉淀下来,加工成成品黑煤。调整配料后,残渣经高温处理,形成微晶玻璃。液体主要为

铝、铁、镁、钙、钾、钠和过量的硫酸,部分回流,部分烧蚀去除,得到氢氧化铝,经热解处理得到冶金级氧化铝。

6 粉煤灰的综合利用

从20世纪50年代开始,我国对粉煤灰利用进行了综合研究,广泛应用于粉煤灰填筑、路基、灌浆等技术含量低、应用范围大的领域。并且用于水泥原料、混合料等建材、金属矿物原料分离、农业等。

加强粉煤灰综合利用的研究,特别是丰富的粉煤灰资源的综合利用和开发,不仅有利于减少粉煤灰对环境的污染,而且有利于解决我国铝土矿资源不足的问题,国家要加大对粉煤灰综合利用的支持力度,特别是在一系列应用领域的创新项目上,给予相应的优惠,创造更高的粉煤灰综合利用成本。

7 效益分析

如果用电厂的粉煤灰生产氧化铝、二氧化硅、微晶玻璃等产品,那么,只有灰色土地才能节约大量资金和大量耕地。同时,综合利用能带来良好的经济效益。粉煤灰综合利用成本为1200元/吨灰。如果按目前氧化铝4900元/t、白煤4000元/t、微晶玻璃200元/m³的市场价计算,处理1t粉煤灰可获得960元的毛利,扣除税金后,净利润为640元/t,净利润高达6.4亿元。因此,在循环经济模式的指导下,粉煤灰可以得到综合利用,可以大大减少矿山固体废弃物的产生面积,减少环境污染,保证经济的可持续发展,带来实实在在的经济效益和生态效益。同时,联合粉煤灰回收企业成立后,可以提供大量的就业岗位,对社会稳定和企业的发展具有重大的社会意义。

8 结论

加强粉煤灰综合利用的研究,特别是丰富的粉煤灰资源的综合利用和开发,不仅有利于减少粉煤灰对环境的污染,而且有利于解决我国铝土矿资源不足的问题,国家要加大对粉煤灰综合利用的支持力度,特别是在一系列应用领域的创新项目上,给予相应的优惠,创造更高的粉煤灰综合利用成本。

参考文献:

- [1] 李星.基于乙醇助剂利用硫酸铵法提取粉煤灰中氧化铝的方法[J].无机盐工业,2017(28).
- [2] 杨磊,池君洲,王永旺,陈东.粉煤灰提取氧化铝的综合利用[J].洁净煤技术,2014(09):120-122.
- [3] 石振武.国内利用粉煤灰提取氧化铝的研究新进展[J].广东化工,2014(02):128-129+142.
- [4] 甄小平.浅议山西省利用粉煤灰提取氧化铝的必要性[J].致富时代:下半月,2010(02):201-201.
- [5] 姬学良.粉煤灰酸法生产氧化铝杂质的去除与综合利用[J].中国金属通报,2017(09):60-61.
- [6] 陈雷.浅谈粉煤灰提取氧化铝联产二氧化硅的研究进展[J].化工管理,2017(02):23:148-150.