

粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺研究进展

韩德家 (神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 文章主要是分析了粉煤灰提取氧化铝的意义, 在此基础上讲解了粉煤灰的性质, 最后探讨了提取氧化铝的相关工艺, 望可以为有关人员提供到一定的参考和帮助。

关键词: 氧化铝; 粉煤灰; 酸法; 工艺

0 引言

当前我国社会水平的不断发展, 加大了铝土资源的需求量, 使得其资源越来越短缺。粉煤灰作为火力发电厂中产生的一种工业副产品, 如果不合理对其进行处理容易造成大量的浪费, 且会在一定程度污染我国环境, 为此文章主要是对粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺展开了研究和探讨。

1 粉煤灰提取氧化铝的意义

近年来, 随着我国社会的经济的高速发展, 铝土资源越来越短缺, 进口量逐年增加, 致使世界铝土矿的价格不断飙升, 再加上波动较大的矿石品位, 稀缺的矿石资源在一定程度上已经严重影响我国氧化铝工业的发展。然而, 我国拥有丰富的煤炭资源, 产煤量每年都可以达到 20 多亿 t, 且主要用来发电。每年电厂都会排出 3~4 亿 t 的粉煤灰, 除了会占用大量的土地之外, 还会对环境造成严重的污染, 破坏生态环境。基于我国不断减少的铝土资源形势下, 对非铝土矿特别是高铝粉煤灰提取氧化铝工艺进行深入的研究十分有必要。

2 中国粉煤灰和氧化铝现状

粉煤灰是指燃煤电厂以及煤矸石、煤泥资源综合利用电厂排放的固体废物。随着对燃煤发电需求量的不断提升, 发电厂产生的粉煤灰量也随之增加。当前, 我国每年的粉煤灰排放高达数亿多吨, 粉煤灰的大量堆积以及不适宜的处理使得大面积的土地资源被侵占同时也被浪费, 这种情况使得土地产生退化的问题, 严重危害到生态环境和人类的健康。由于粉煤灰的综合利用率不高, 所以中国的粉煤灰的储存量也在逐年的增加。从大型固废综合利用角度来看, 粉煤灰可以广泛用于城市建筑、道路工程、生态回填、农业等领域。在内蒙古中西部、山西北部等地积存的高铝粉煤灰总量已达数亿吨, 这些粉煤灰的氧化铝含量在 40~50% 之间, 加大对高铝粉煤灰的综合利用, 可以极大地弥补我国铝资源的不足。

我们国家的铝土矿储量可以说也占到了全世界总量的 2.4%, 而氧化铝源主要依赖铝土矿进口。近 10 年来, 随着原铝产量的不断扩大, 中国国内铝土矿已无法满足国内生产的全部需求, 所以对于国外铝土矿产生的依赖性也越来越大。2009 年, 我国的氧化铝需求量为 3866 万 t/a, 而我国的氧化铝产量仅为 2379 万 t/a。氧化铝以及铝土矿自身的进口量也分别在 514 万 t/a 和 1969 万 t/a。近年来, 超过 40% 的铝土的矿供应来自进口, 而 90%

的进口的铝土矿来自印度尼西亚和澳大利亚。鉴于中国铝土矿资源短缺, 印度尼西亚铝土矿出口关税不断攀升, 粉煤灰已成为铝土矿的潜在替代资源。粉煤灰中的主要化学成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 , 还包括 Ca、Mg、K、Ti 等的氧化物及 Ga、Ge、In 等稀散金属等。氧化铝是粉煤灰的主要成分之一, 其质量分数一般为 15%~10%, 部分粉煤灰高达 58%。如充分的使用粉煤灰去对氧化铝进行提取, 不但能够对我国铝土矿自身供应紧张的问题加以缓解, 提高国家的经济效益, 同时还能够提高粉煤灰的综合利用率, 对循环经济自身的发展有着十分重要的意义。

3 粉煤灰性质的研究

粉煤灰的生产主要以燃煤中粘土矿物的燃烧为基础, 从化学成分角度来看, 粉煤灰主要包括氧化铝和二氧化硅, 还含有少量的铁、钾和钙。按照粉煤灰中氧化铝含量的差异, 分为高氧化铝粉煤灰和普通粉煤灰, 燃煤锅炉的类型决定了粉煤灰的整体性质。粉煤灰分为粉煤灰和循环流化床锅炉粉煤灰。很久以前, 研究人员就开始提取锅炉粉煤灰进行活化, 但最终还是达不到预期的效果, 不仅能耗会增加, 而且氧化铝的提取率也很低。作为一种新的燃煤技术, 循环流化床锅炉燃料通常需要保持约 850℃ 的燃烧温度, 主要由高活性化学成分如氧化铝和二氧化硅组成。该组分可以通过低温和低压将氧化铝直接提取氧化铝。

4 粉煤灰成分及其物理性能

4.1 粉煤灰成分

煤炭在经过充分燃烧以后会生成一定的粉煤灰, 氧化硅和氧化铝是其最主要的成分, 并且还包含少量的氧化物, 如镁、钠、钛、铁、钙以及钾等。粉煤灰中的氧化铝含量随着地域的不同而不同, 通常为 15~50%, 根据含量的不同可分为两种类型, 即普通和高铝粉煤灰。燃煤锅炉的类型直接决定了粉煤灰的性质, 循环流化床锅炉产生的粉煤灰, 其化学成分主要是氧化硅和氧化铝, 不仅具备的良好的活性, 并且在温度和压力都比较低的情况下, 可以采取碱溶或者酸溶的方法将氧化铝成功提取出来。

4.2 物理性质

粉煤灰通常是黑色的, 颜色深度取决于未燃烧的碳含量。含量越高的情况下其的颜色越近, 二倍体直径越小。反之亦然, 粉煤灰具有大的比表面积。颗粒具有多

孔蜂窝结构,因此它们通常用作水处理的吸附剂。粉煤灰的相位由其生产过程条件决定。粉煤灰中石英,莫来石,石膏和其他晶体矿物的含量高。粉煤灰中的水晶矿物主要来自矿物玻璃,而粉煤灰的晶体矿物质较少。

5 提取氧化铝工艺方式

5.1 硫酸法

这种方法的所需要的原料主要是硫酸和粉煤灰,采用浓硫酸可以选择性的溶解氧化铝,实现脱硅提铝的效果,提取液在经过渣液的分离、结晶浓缩后可以将硫酸铝结晶制备出来,再加上焙烧便可以成功地将氧化铝制出来,尽管关于我国对这种提取方法的研究比较多,但是大多是实验室研究,尚未进行成型的工业化实验。

法国发明了一种新型的处理黏土或煤页岩的酸法氧化铝生产工艺,在常压下粉煤灰和硫酸溶液便可以进行反应,由此会生成氧化硅(不溶性)和硫酸铝(可溶性),过滤以后需要分离渣液,滤渣的成分主要含有氧化钛、硫酸钙和氧化硅,洗涤浓缩后需要进行除杂并实现对酸液的回收;滤液中含有大量的硫酸铝和少林的硫酸铁、钠、钾,经过结晶可以得到含有少量造纸的硫酸盐溶液与晶体硫酸铝固体。利用这种方法氧化铝的回收率高达90%,且酸还可进行循环利用,但是系统较为庞大、工艺十分复杂,需要对两种酸同时利用,对于设备和材料而言在耐腐蚀性方面提出了很高的要求

5.2 碱式硫酸铝法

这是一种新型硫酸法,中间产物为碱式硫酸铝,主要采用两段溶出,即在高温环境下可以利用第一段的硫酸溶液来对第二段所溶出的矿渣进行处理,在第二段会溶出过量的粉煤灰和不足的酸量,通过反应会促进部分碱式硫酸铝的生成。特点主要体现在对氧化铝提取的同时,不需要通过除铁系统便可以成功将铁除去,有助于酸闭路循环的实现,减少焙烧过程中的能耗,然而两段溶出需要在高压环境下操作,以此便提高了对设备耐腐蚀和耐高温性能方面的要求。

5.3 酸碱联合法

其原料主要是盐酸,工艺包括两段,其一为酸溶提铝脱硅:盐酸可以和粉煤灰反应产生氯化铝,并且还会溶出灰中的各种杂质离子,如镁、钙和钠,但是并不会溶解酸性氧化物,如氧化钛和氧化硅,进而可以成功脱硅;其二为粗氧化铝除杂提纯:在溶解酸的过程利用氢氧化钠碱液可以得到粗氧化铝,进而可以分离铝和铁、钙、镁离子,经过种分与洗涤以后可以成功获取到氢氧化铝,最后经过焙烧可以生成氧化铝。该法的优点是所生成的氧化铝产品其理化性质类似于传统碱法所生产的,现有电解铝的在设备方面的要求都可以获得最大限度的满足,但是流程较长,极易腐蚀设备和管道。

5.4 硫酸铵焙烧法

硫酸铵用作初级循环介质,其可以是固体或液体的。然后按照特定比例施加培养基和低温焙烧方法,以确保粉煤灰中的铝是进一步转化为硫酸盐并具有易于溶解性

的特征。熟料浸出,然后通过固液分离分离。在煅烧过程中,所有氨都产生硫酸盐溶液,然后中和酸碱,最后获得氢氧化铝,然后煅烧氧化铝,铵盐焙烧方法用于从粉煤灰提取氧化铝的过程中。整个过程中没有强大的腐蚀性液体,因此整个设备的腐蚀性非常低,并且不需要六水合物和铝的煅烧。在煅烧和活化硫酸铵后,除杂交外围施加,导致粗氧化铝直接采集,因此,需要连接拜耳方法。在硫酸铵溶液的沉淀处理期间,沉淀的氢氧化铝含有硫酸铵,即现实是不可避免的。因此,随后的焙烧将导致氧化铝产品中含有的一定量的铵离子和硫离子,这反过来会影响拜耳方法在一定程度上的应用。

5.5 酸溶解方法

该方法是循环流化床高氧化铝粉煤灰铝萃取过程。该方法主要基于酸基组合。碱方法在酸基组合方法中得到改善,碱性方法被除去,并将相应的杂质去除系统加入酸法中。这种方法是通过高温溶解反应在磁性分离和飞灰后通过高温溶解反应将活化的氧化铝转化为可溶性氯化物。分离溶解的浆料通过沉淀物,得到氯化铝溶液,然后蒸发并结晶以获得结晶氯化物,在高温下煅烧以获得氧化铝。

5.6 水热活化法

水热活化法是基于飞灰矿物的特性和化学成分研究的一种工艺方法。首先将粉煤灰与适量的碳酸钠混合,煅烧活化,然后将活化产物倒入反应器中,加入适量的氢氧化钠溶液,同时加入氧化钙高压水热反应,使其与粉煤灰二氧化硅形成水合硅酸钙,并且加入氧化钙促进水合硅酸钙的形成,这使得霞石完全分解,并且氧化铝以铝酸钠的形式进入溶液,从而实现分离铝和硅。通过溶解工艺优化,达到了超过95%的氧化铝溶解速率的效果。

6 结束语

随着铝土矿储量的减少和对氧化铝的需求的增加,从粉煤灰中回收氧化铝已经引起了广泛的关注。国家应该加大对粉煤灰综合利用的支持力度,特别是一些创新类的、具有开拓新型的应用领域的项目给相应的优惠政策,从而使粉煤灰创造更高的综合利用价值。利用酸法来实现对粉煤灰中氧化铝的提取,有助于更好的回收和利用附加值较高的废弃物,防止由于堆放粉煤灰所造成的环境污染。而利用酸法生成氧化铝的过程中不可避免会出现诸多的问题,如相比较于碱法,酸法所用到耐酸和耐磨的设备、管件、阀门等价格都比较高,酸的泄露还会严重污染环境。随着深入研究酸法生产氧化铝工艺和科学技术的进步,如制造和加工非金属耐酸耐磨材料的技术,这些问题都可以得到很好的解决,相信很快就可以实现酸法氧化铝的工业化生产。

参考文献:

- [1] 朱科明,张馨圆,王乐,狐豆豆,申亚芳.粉煤灰碱法提取氧化铝工艺研究进展[J].轻金属,2019(09):4-8.