

# 利用电厂粉煤灰酸法生产氧化铝

卢宏英 (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:** 文章主要是分析了粉煤灰的化学组成及危害, 在此基础上讲解了提取氧化铝的主要工艺, 最后探讨了四种主要工艺的技术成熟度, 望可以为有关人员提供到一定的参考和帮助。

**关键词:** 盐酸; 粉煤灰; 氧化铝; 杂质; 综合利用

## 1 前言

盐酸法粉煤灰生产氧化铝工艺不仅能够有效降低生产的成本, 且能够减少其中的杂质, 把其中存在的杂质有效的转化成资源, 生产出符合相关标准的产品, 从而有效利用到高铝粉煤灰, 为此文章主要是对盐酸法粉煤灰生产氧化铝工艺展开了研究和探讨。

## 2 粉煤灰的化学组成及危害

### 2.1 化学组成

粉煤灰的化学成分是高温燃烧后得到主要组成成分。它是火山灰的固体材料, 其主要化学成分是  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等。它还含有  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  和一些未燃烧的碳。粉煤灰中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数约为 80%, 铝的含量越高, 其粉煤灰的有效利用价值越大。按照不同的区域, 其组成和地理路径不同, 导致粉煤灰中各组分的含量也不同。内蒙古鄂尔多斯的煤矸石的铝、硅含量很高, 该区域发电厂生产的粉煤灰中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量比例高, 可达到 40% 以上, 属于高氧化铝粉煤灰 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数大于 30%); 河南煤化工集团中源大华壳炉粉煤灰中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数在 16.79%, 属于普通粉煤灰。

### 2.2 危害

粉煤灰的年度排放量巨大, 如果没有正确的处理方法, 它会对人类和自然造成巨大危害。主要表现如下: ①占据和污染土地, 粉煤灰的积累将占据大量的土地, 燃烧后的灰烬导致土地碱化, 严重影响农业生产; ②空气污染, 悬浮的粉煤灰粉在空气中会形成粉尘污染, 导致空气质量严重恶化, 并腐蚀建筑物的表面和其他表面。粉煤灰湿润后, 大量的粉煤灰进入水体, 导致淤积, 浅湖面和水质的恶化。此外, 湿浮雕的耗水量非常大 (灰分为  $20\text{m}^3$ ), 导致水资源浪费; 飞灰还有少量的放射性元素, 这将导致严重的放射性污染并影响人们的健康。因此, 粉煤灰的综合利用不仅有利于环保, 而且有利于促进国民经济的可持续发展。

## 3 提取氧化铝的主要工艺

粉煤灰在高温下通过煤燃烧产生, 形成高温下的流体。在冷却过程中, 易于形成主要由玻璃相和结晶相组成的矿物相, 其中玻璃相是无定形结构, 通常大于 50%。结晶相是莫来石, 磁铁矿, 赤铁矿和石英。在正常条件下,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在于 Al-Si 玻璃相或缠绕在玻璃相中, 但这些玻璃当量矿物的化学性质是稳定的, 难以通

过酸或碱溶解, 因此不能从中释放  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶相。如何打破 Al-Si 键并有效地溶解氧化铝, 玻璃相、矿物晶体已成为从粉煤灰提取氧化铝过程中的关键因素。从 1940 年以来, 国内外许多科研机构 and 高校一直致力于从粉煤灰提取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  并取得了显著的成果。酸方法是用盐酸, 硫酸或硝酸加入粉煤灰的原料, 得到相应的铝酸溶液, 纯化和除去杂质, 然后煅烧生产氧化铝产物。在通过酸法萃取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方法中, 粉煤灰中的硅不参与反应。在没有溶解的情况下,  $\text{SiO}_2$  以炉渣的形式沉淀。

### 3.1 石灰石烧结法

石灰石烧结是处理低品质铝型的重要方法。其主要优点是它可以有效地使用低级铝矿石或高铝粉煤灰。蒙蒂石灰石烧结方法是完全解决碳化过程和低温毛皮工艺组合的方法, 以获得原发性砂质氧化铝。在该方法中, 来自水泥煅烧炉废气和水泥煅烧煤尾气废气的二氧化碳用于印刷, 通过从废硅钙管中提取氧化铝的硅酸盐水泥熟料。

### 3.2 预脱硅-碱石灰烧结法

预溶剂钠石灰的烧结过程是一种改善钠酸钠烧结的创新技术。大唐国际资源开发有限公司介绍该技术首次预溶解高氧化铝粉煤灰和氢氧化钠溶液, 然后使用类似的钠钙烧结工艺来提取氧化铝以获得高纯度氧化铝产品, 该公司使用高氧化铝飞灰作为原料生产氧化铝。制备活性硅酸钙的方法是预溶解钠酸钠的典型烧结过程。

### 3.3 盐酸法

盐酸法主要有五个生产流程:

一是配料流程, 将高铝粉煤灰与高浓度盐酸以一定比例混合后, 经过一定的留置时间, 使料浆充分混合、反应, 产出合格的成品料浆送往溶出流程。

二是溶出流程, 成品料浆进入溶出罐, 利用蒸汽将料浆加热到规定温度, 充分反应后形成溶出料浆, 溶出料浆进入闪蒸系统, 经过闪蒸后料浆温度降至规定值后进入稀释槽内。来自沉降流程的一次洗液送入稀释槽内, 溶出料浆与一次洗液搅拌混合后形成稀释料浆, 通过稀释泵送往沉降流程。

三是沉降流程, 来自溶出流程的稀释料浆, 经沉降分离工序, 得到的溢流液经过滤、树脂除铁、树脂除钙后合格的精制液送到蒸发结晶流程; 底流经白泥洗涤化验合格后外排; 同时担负着从除铁解析液中提取、精制金属镓, 从除钙解析液中回收酸。

四是蒸发结晶流程,由沉降流程送来的氯化铝溶液,送到预热器进行预热,预热过的原料进入蒸发器用新蒸汽加热,当浓度达到规定值时,通过离心机或翻盘进行固液分离,滤饼即六水合氯化铝( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )晶体输送到窑尾氯化铝仓。

五是焙烧流程,焙烧流程是将蒸发结晶流程来料结晶氯化铝,通过料仓和两级柔性卸料器加入窑尾,经过结晶水的脱附吸热、氯化铝的水解放热以及氯化铝的煅烧等,产出氧化铝成品。与碱法相比,酸法铝硅分离效果明显优于碱法,氧化铝的溶出率较高。但由于酸体系的影响,在一定条件下,酸消耗较大,设备腐蚀严重,生产成本较高。经过不断试验和设备选型,目前以较好的解决了设备腐蚀以及生产成本高的弊端。

### 3.4 硫酸法

硫酸法分为硫酸溶解法和硫酸焙烧方法。硫酸溶解法分为浓酸溶解法和稀酸溶解法。硫酸焙烧是将粉煤灰和浓硫酸以一定比例混合,然后烘烤。焙烧后的材料溶解,通过固体和液体分离,并在结晶后焙烧,得到具有高杂质含量的粗 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在溶解后,种子分离和焙烧,冶金等级 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是通过拜耳法生产的。浓缩的酸浸出方法是将捕灰或研磨渣与浓硫酸混合并在大气压下进行高温溶解。反应后,分离过量的浓酸和固体混合物,然后固体混合物产生 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶剂,分离和结晶。冶金等级 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的后续制备方法与硫酸焙烧的相同。稀酸溶解方法是将粉煤灰与稀硫酸混合,在低或中压下进行溶出反应。反应后,分离过量的浓缩酸和固体混合物。固体混合物溶解在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 中通过固液分离结晶制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。随后,制备冶金级 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的方法与硫酸焙烧的相同。李莱希等内容研究了通过硫酸法从粉煤灰提取 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的过程。结果表明,影响粉煤灰中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶解速率的主要因素是粉煤灰的粒径、溶解时间和掺量。溶解温度 $330^\circ\text{C}$ ,溶出时间为 $40\sim 90\text{min}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的溶出率为 $85\%$ 。范艳青等研究了焙烧温度和酸灰比对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶解速率的影响。结果表明,以粉煤灰为原料,酸灰比为 $1.6$ 、焙烧时间 $2\text{h}$ ,浸出温度 $95^\circ\text{C}$ 。当浸出时间为 $1\text{h}$ 时,铝的溶出率可达 $87\%$ 。法国 biner 公司发明了一种适用于循环流化床高铝粉煤灰的从浸渍浓硫酸的粘土和煤页岩中提取 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的新工艺。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶液通过比例,洗涤,浓缩和杂质去除粉煤灰和硫酸混合物制备。使用溶液结晶技术溶解在硫酸铝中,并在盐酸溶液中溶解在硫酸铝中,以及盐酸溶液和氢气引入氯化物气体以完成溶液。最多所有的铝在溶液中沉淀为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯产物,煅烧以实现高纯度氧化铝和氯化氢气体,氯化铝通常含有 $18\sim 24$ 个晶体,通过直接煅烧的氧化铝的能量消耗很高。溶解结晶方法降低了能量消耗和杂质离子的分离成本,例如 $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ 和 $\text{K}$ 。

## 4 四种主要工艺的技术成熟度

### 4.1 石灰石烧法

石灰石烧法结是早期粉煤灰提取氧化铝的技术。波兰

在第一年建立了年产 $6000\text{t}$ 氧化铝项目,并稳定了 $40$ 多年。

1998年,蒙蒂集团开始从事粉煤灰提取氧化铝的研究和开发。基于波兰经验,它已通过机制研究和大规模测试。

2004年和2006年,工业化试验已完成,启动了 $40$ 万 $\text{t}$ 氧化铝项目。采用石灰石烧法拜耳方法,分为两个阶段。该项目的第一阶段于2013年完成,整个过程于2014年成功开放。

目前,它正在生产阶段。主要原因是成本,但从石灰石烧法的角度来看,它是成熟的工艺流程。

### 4.2 预脱硅-碱石灰烧法

硅碱酸砂烧法过程是唯一一个实现工业应用的烧法工艺和生产合格的冶金氧化铝方法。典型的代表是大唐国际可再生资源开发有限公司的第一个高氧化铝粉煤灰和氧化铝技术工业化示范项目,该项目于2008年建立,年治理 $60$ 万 $\text{t}$ 高氧化铝飞灰,氧化铝2013年10月的 $200\text{t}$ 和 $10000$ 万 $\text{t}$ 活性硅酸盐的产量。按照数据,2014年10月氧化铝的变化达到了 $1961$ 元,因此,预定的硅碱酸砂烧法是从高氧化铝粉煤灰中提取氧化铝的另一种技术。

### 4.3 盐酸法

自2004年以来,神华集团一直致力于循环流化床粉体的研究与开发,与吉林大学签订合同,开发了一步酸溶法工艺技术,这是一项世界首创的工艺技术。 $4000\text{t}$ 氧化铝的试点项目于2011年正式试车并打通所有流程。截至2012年11月23日,氧化铝中试装置已实现全流程 $168\text{h}$ 满负荷运行,并通过了2013年技术成果评估。

### 4.4 硫酸法

该过程已在研究所进行测试,并进行了初步技术和经济分析。华电能量也对这一过程进行了大量研究。目前,已经完成了每日产量 $1\text{t}$ 的硫酸法烧法方法的实验室膨胀试验,并制备了产品。

年产 $5000\text{t}$ 的大型试验尚未完成,整个过程尚未开通,工业化条件尚未可用,硫酸法烧法过程的产业化技术尚未成熟。

## 5 结束语

由上可知,金属铝是我国重要的资源,在当前铝土矿资源十分紧缺的背景下,研究和开发出高铝粉煤灰提取 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 生产新工艺,对有效缓解我国铝资源的紧缺有着十分重要的作用。

### 参考文献:

- [1] 冯培峰. 电厂粉煤灰高值化利用现状与最新进展 [J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(11): 5.
- [2] 朱福星. 酸法提取粉煤灰中氧化铝溶出规律的研究 [J]. 世界有色金属, 2020, 54(05): 219-221.
- [3] 杨磊. “一步酸溶法”提取粉煤灰中氧化铝生产废水处理技术 [J]. 化工管理, 2020, 55(13): 75-76.