

碱法造块焙烧提取粉煤灰中氧化铝的研究

睦冬宁, 宗燕兵, 李飞

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 以有效解决大量粉煤灰造成的碱法造块焙烧提取粉煤灰中氧化铝的研究环境污染、实现粉煤灰最大利用价值等问题为出发点, 针对当下从粉煤灰中提取氧化铝的最常用工艺烧结法引入造块焙烧的手段来提高粉煤灰的提取率。本文对比了添加造块手段后氧化铝提取率的提升, 在造块手段下探究了碱法焙烧提取氧化铝的最佳实验条件。通过对烧结熟料与浸出渣进行 X 射线衍射分析以及 SEM 扫描电镜分析得知烧结过程使粉煤灰原料中莫来石相与石英相充分变为活化程度更高的霞石相, 经过酸浸铝元素存在于滤液中, 而浸出渣中 SiO₂ 的含量达到了 90%。动力学研究表明粉煤灰颗粒和块样内部毛细通道起到了类似高炉中焦炭的骨架作用, 造块处理为反应塑造了介观尺度的多孔结构, 不但缩小了固液两相之间的距离, 而且有效改善了气液两相的传质条件, 从而强化铝的提取。

关键词: 粉煤灰, 造块, 氧化铝, 焙烧, 浸出

中图分类号: TF09

Study on Extraction of Alumina from Fly Ash by Alkali Briquetting Roasting

SUI Dongning, ZONG Yanbing, LI Fei

(School of metallurgy and ecological engineering, university of science and technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: In order to effectively solve the problems caused by a large amount of fly ash, such as the research of environmental pollution and the realization of the maximum utilization value of fly ash, the sintering method is introduced to improve the extraction rate of fly ash. In this paper, the improvement of alumina extraction rate after adding agglomeration method was compared, and the best experimental conditions of extracting alumina by alkali roasting were explored under the agglomeration method. Through X-ray diffraction analysis and SEM scanning electron microscope analysis of sintering clinker and leaching slag, it is found that mullite phase and quartz phase in fly ash raw material are fully transformed into nepheline phase with higher activation degree during sintering process. Aluminum element exists in filtrate after acid leaching, and SiO₂ content in leaching slag reaches 90%. The kinetic study shows that the capillary channels in fly ash particles and blocks act as the skeleton of coke in blast furnace, and the agglomeration treatment creates a mesoscopic porous structure for reaction, which not only reduces the distance between solid and liquid phases, but also effectively improves the mass transfer conditions of gas and liquid phases, so as to enhance the extraction of aluminum.

Keywords: Fly ash, Briquetting, Alumina, Roasting, Leaching

0 引言

粉煤灰是燃煤电厂的主要固体废弃物, 是燃煤颗粒在高温下燃烧产生, 并在烟道气中收集到的细灰, 同时也是世界上排放量最大的工业废物之一^[1]。煤炭燃烧是造成全球污染的主要原因之一, 世界各国对煤炭的依赖性正在逐渐减弱, 但是数据显示 2018 年, 煤炭仍然占据中国能源结构的 60%, 并且电力行业的 76% 是由煤炭产生^[2]。现如今, 我国燃煤产生的粉煤灰总堆存量已超过 10 亿 t, 而且还在以每年 0.8 亿~1 亿 t 的速度增加, 成为世界上最大的

作者简介: 睦冬宁 (1996-), 男, 粉煤灰中有价元素的提取. E-mail: 1450841694@qq.com

排灰国^[3]。开展粉煤灰等煤系大量固体废弃物的综合利用，不仅关系到我国煤炭产业、电力工业及其相关工业的可持续发展问题，而且对保护土地资源、减少环境污染、实现循环经济具有重要意义^[4]。

50 目前，从粉煤灰当中提取氧化铝的工艺研究主要归类为湿法和烧结法^[5-12]。湿法主要用酸或碱将粉煤灰当中的氧化铝溶解出来，最终得到富含硅的副产品。季益龙等^[13]人研究氢氧化钠与钢渣块样焙烧，该过程是典型的气-液-固三相反应，造块处理为反应塑造了介观尺度的多孔结构，不但缩小了固液两相之间的距离，而且有效改善了气液两相的传质条件，从而强化铝的提取。三相焙烧反应中液相 NaOH 的传质包括颗粒间渗流和颗粒内扩散两种途径。本课题参考该造块手段进行粉煤灰的提铝，目的在于给出一种低能源消耗的方法提高粉煤灰当中铝的提取率以及优化工艺条件。

55

1 实验

1.1 实验原料

60 本实验选取我国内蒙古某电厂的粉煤灰为原料，相比普通地区粉煤灰，该粉煤灰的主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃，二者含量超过 90%。用岛津分析检测仪器 X 射线荧光光谱仪（XRF-1800）分析了所用粉煤灰的化学成分，结果见表 1。

表 1 铝粉煤灰化学组成及含量（%）
Tab. 1 Chemical composition and content of high alumina fly ash（%）

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Else
Contents/%	47.72	41.63	3.57	2.89	1.82	2.37

1.2 实验原料

65 粉煤灰原料采用干磨法，在行星球磨机（转速为 150r/min）中研磨 60min，取过 200 目筛的粒度在 105℃ 下干燥 24h 后取出，按设计配料，与 NaOH 颗粒充分混合搅拌。选取压力为 0.5Mpa，持续 1min，压制成型的坯体规格为圆柱体（20.0mm×10mm），在马弗炉中烧结（空气气氛），升温速率为 10℃/min,升温曲线（以 800℃ 烧结 150min 为例）如下图 2。然后将焙烧样进行酸洗，选取浓度为 6mol/L 的盐酸在水浴锅中搅拌 1 小时，转速为 300r/min。

70 之后将溶液进行抽滤，氧化铝富集到滤液中，二氧化硅富集到滤渣中。

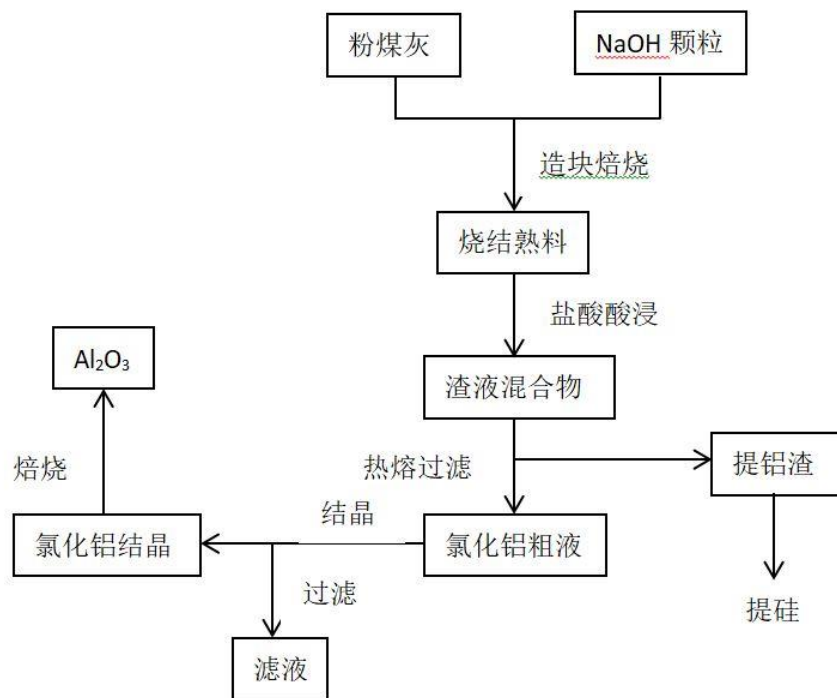


图 1 碱法造块焙烧提取粉煤灰中氧化铝的工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of extracting alumina from fly ash by alkali briquetting roasting

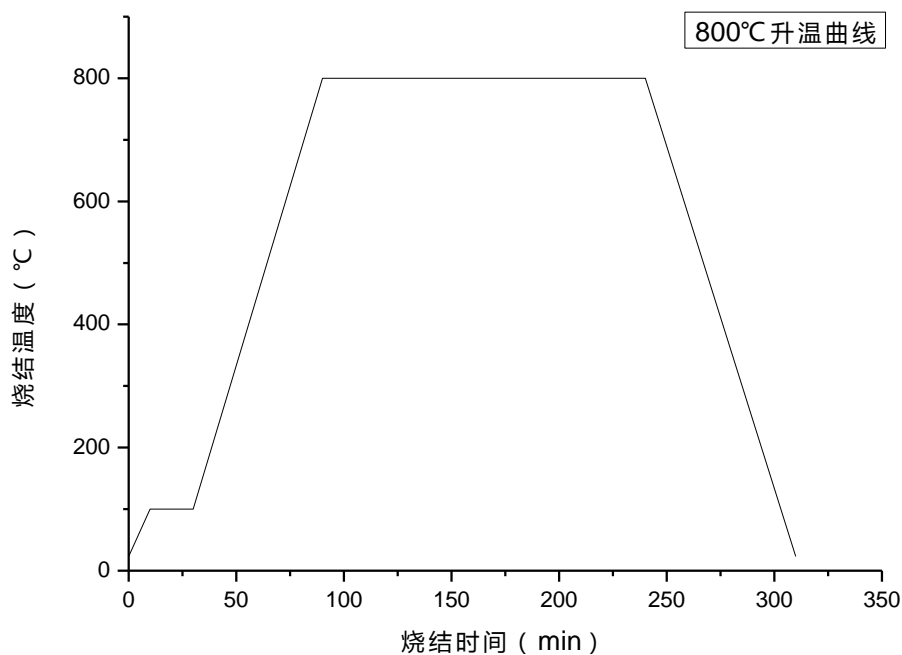


图 2 烧结升温曲线

Fig. 2 Sintering temperature rise curve

80 实验选取对粉煤灰提取氧化铝过程中最为重要的四个因素进行研究，分别为碱灰比、焙烧温度、焙烧时间、浸出温度，目的是为了得到粉煤灰提取氧化铝的最优实验条件。将粉煤灰与NaOH颗粒混合后做DTA/TG热重分析，如图3所示。

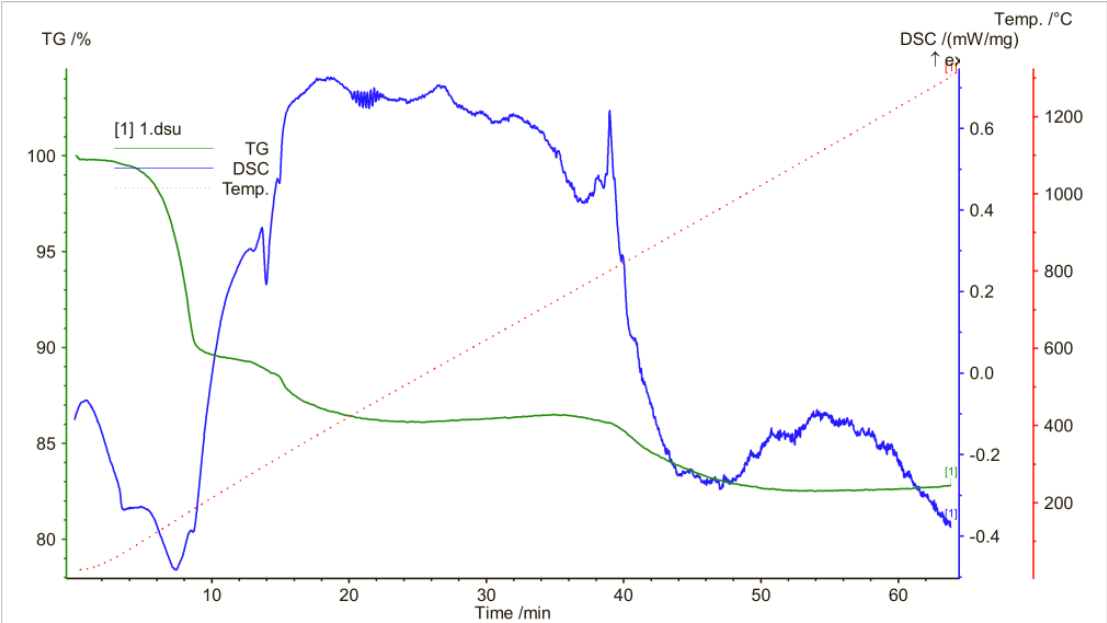


图 3 DTA/TG 热重分析
Fig. 3 DTA / TG thermogravimetric analysis

85 通过分析可知该过程主要分为以下三个阶段：

（1）温度由室温升至100℃范围内的混合样的失重是粉煤灰中水分蒸发造成的；

（2）温度300℃左右时，样品开始缓慢失重，并伴随着吸热：这是因为粉煤灰中非晶态 Al_2O_3 和 SiO_2 与NaOH开始反应；

（3）温度825℃时，莫来石开始参与反应，失重加快，并出现较为明显的吸热峰。其反应较为剧烈，因此失重加快，并出现较为明显的吸热峰。由于混合样品易于团聚，且反应较为剧烈，因此对DTA曲线扰动较大。TG曲线在875℃之后趋于平缓，说明反应基本结束^[14]。

90 根据DTA/TG热重分析可以得知，TG曲线在900℃之后趋于平缓，说明反应基本结束。因此焙烧温度选择800~875℃，焙烧温度分别选取800℃、825℃、850℃、875℃。

综合碱灰比、焙烧温度、酸浸温度、焙烧时间因素设计实验如表2。

95 表 2 试验因素水平表
Tab. 2 Test factor level table

	碱灰比	焙烧温度（℃）	焙烧时间（min）	酸浸温度（℃）
水平 A	0.4	800	90	50
水平 B	0.6	825	120	60
水平 C	0.8	850	150	70
水平 D	1.0	875	180	80

将滤液做ICP-OES检测，氧化铝的提取率公式为：

$$X = \frac{n \times N \times \frac{102}{54}}{m_0 \omega_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

X—氧化铝提取率;

n—滤液中 Al 的浓度, mg/L;

N—稀释倍数;

m_0 —实验选取粉煤灰质量, mg;

ω_0 —粉煤灰当中氧化铝所占百分含量。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

2.1.1 碱灰比对氧化铝浸出率的影响

实验对比造块与未造块手段下碱灰比对氧化铝浸出率的影响, 造块手段是先将粉煤灰与 NaOH 按不同的碱灰比分别混合后在 0.5MPa 压力下制得半径 10mm、高度 10mm 的圆柱体块样, 未造块手段直接将粉煤灰与 NaOH 颗粒按不同的碱灰比混合。之后将上述样品在 825℃ 条件下焙烧 120min 得到预烧结料, 再将预烧料与 6mol/L 的盐酸按照 1:20g/mL 的固液比进行混合酸浸。酸浸过程在恒温水浴锅当中进行, 转速设定为 300rad/min, 酸浸温度保持 60℃, 酸浸时间为 60min。最后通过抽滤的方式进行固液分离, 检测结果如下图 4 所示。

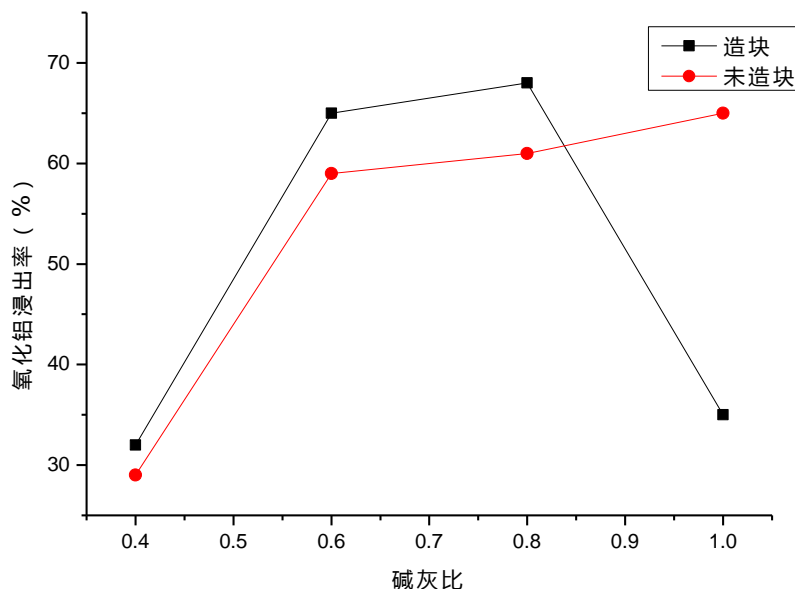


图 4 造块、未造块下碱灰比对氧化铝提取率的影响

Fig. 4 Effect of alkali ash ratio on extraction rate of alumina under agglomerated and non agglomerated conditions

图 4 中可以看出未造块组氧化铝浸出率随着碱灰比的提高而提高, 而造块组随着碱灰比的增大氧化铝提取率出现先升高后降低的趋势, 在碱灰比为 0.8 时氧化铝提取率达到最大值

70%。并且固相反应的程度受预烧结混合料碱灰比的影响很大。提高碱灰比可以增大反应接触面积,从而提高氧化铝的提取率,但是并不是碱灰比越大越好,实验证明造块组碱灰比超过 0.8 之后氧化铝提取率有所下降,原因是过量的 NaOH 固体颗粒高温后融化造成块样内部坍塌,孔隙减少,不利于氧气向块样内部传质,透气性下降所致。所以为了保证氧化铝提取率,造块手段碱灰比应当不超过 0.8。未造块组也是同样的道理。

2.1.2 焙烧温度对氧化铝提取率的影响

将粉煤灰与 NaOH 颗粒按 0.8 的碱灰比在 0.5MPa 压力下制成半径为 10mm、高度为 10mm 的圆柱形块样,后在不同的温度条件下焙烧 120min 得到四组预烧结料,再将预烧料与 3mol/L 的盐酸按照 1:20g/mL 的固液比进行混合酸浸。酸浸过程在恒温水浴锅当中进行,转速设定为 300rad/min,酸浸温度保持 60℃,酸浸时间为 60min。最后通过抽滤的方式进行固液分离,检测结果如下图 5 所示。

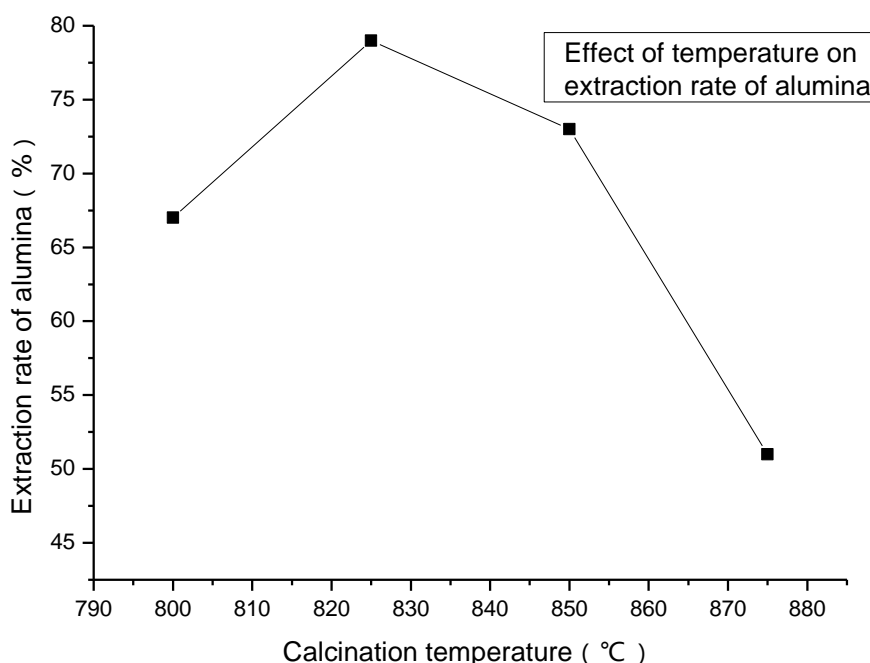


图 5 造块下焙烧温度对氧化铝提取率的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on alumina extraction rate under briquetting

根据图 5 可以得知随着焙烧温度的升高,氧化铝提取率呈现先上升后下降的趋势,焙烧温度为 825℃时提取率达到最高,温度继续升高氧化铝提取率反而降低,这主要是因为温度过高玻璃体相增多,使得氧化铝存在于聚合体当中而不能溶解,从而不能得到充分活化,故最佳的焙烧温度应当为 825℃。

2.1.3 焙烧时间对氧化铝提取率的影响

将粉煤灰与 NaOH 颗粒按 0.8 的碱灰比制在 0.5MPa 压力下制成半径为 10mm、高度为 10mm 的圆柱形块样,后在 825℃条件下分别焙烧不同的时间得到四组预烧结料,再将预烧料与 3mol/L 的盐酸按照 1:20g/mL 的固液比进行混合酸浸。酸浸过程在恒温水浴锅当中进行,转速设定为 300rad/min,酸浸温度保持 60℃,酸浸时间为 60min。最后通过抽滤的方式进行

固液分离，检测结果如图 6 所示。

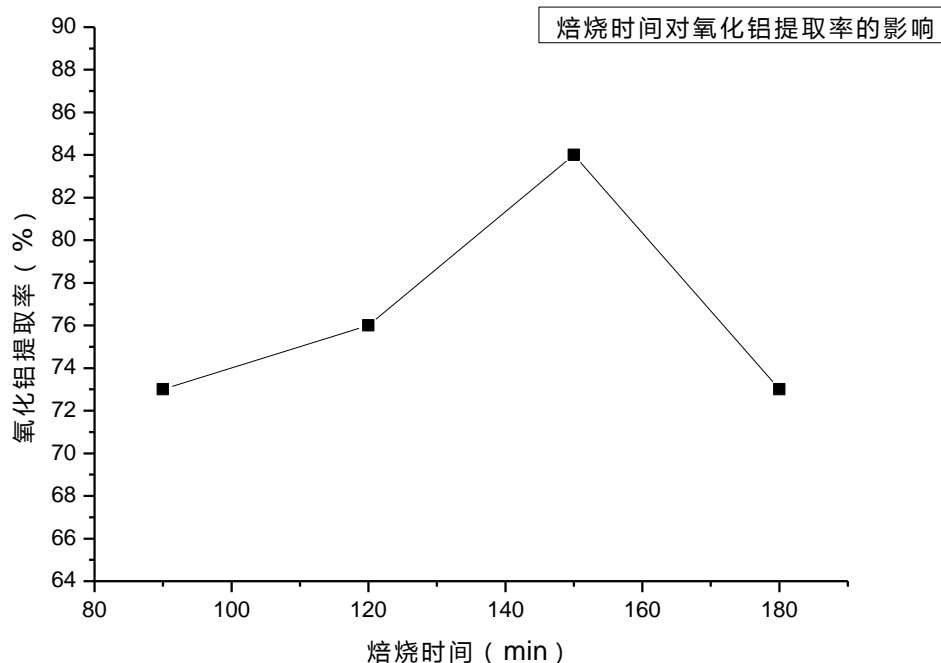


图 6 造块下焙烧时间对粉煤灰提取率的影响

Fig. 6 Effect of calcination time under briquetting on extraction rate of fly ash

根据图 6 可以得知，随着焙烧时间的增加，氧化铝提取率先升高后降低，在焙烧 150min 的时候提取率达到了最高为 84%。焙烧 150min 以下氧化铝提取率低是因为烧结不充分，焙烧时间过长则会造成块样内部固化程度加深，密度提高，从而导致透气性下降，使得氧化铝提取率降低。在影响氧化铝提取率的因素当中，焙烧时间是十分关键的。

2.1.4 酸浸温度对氧化铝提取率的影响

将粉煤灰与 NaOH 颗粒按 0.8 的碱灰比制在 0.5MPa 压力下制成半径为 10mm、高度为 10mm 的圆柱形块样，后在 825℃ 条件下焙烧 120min 得到四组预烧结料，再将预烧料与 3mol/L 的盐酸按照 1:20g/mL 的固液比进行混合酸浸。酸浸过程在恒温水浴锅当中进行，转速设定为 300rad/min，分别保持不同的酸浸温度，酸浸时间为 60min。最后通过抽滤的方式进行固液分离，检测结果如图 7 所示。

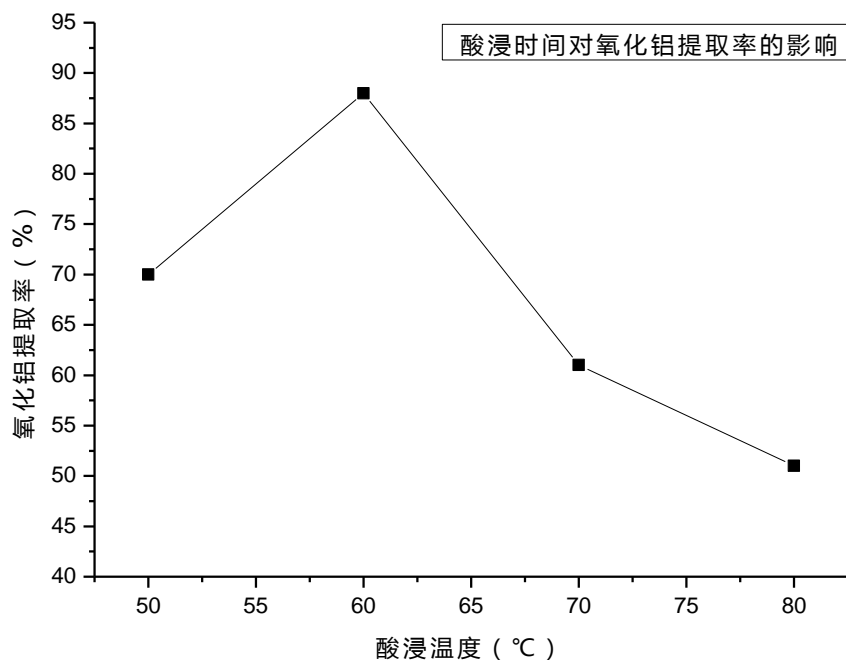


图 7 造块下酸浸温度对氧化铝提取率的影响

Fig. 7 Effect of acid leaching temperature on alumina extraction rate under briquetting

酸浸温度对氧化铝的提取有很大的影响，相同时间下随着酸浸温度的提升，盐酸与烧结熟料的反应速率加快，所以氧化铝提取率随之提高，在 60℃达到最高为 88%。但是随着温度继续的提高，并且此过程为放热反应，溶液中水分蒸发，盐酸浓度变大，导致液固体系粘度升高，传质效率减弱，并且存在难以搅拌的现象，所以氧化铝提取率反而会降低，故酸浸温度应当选取为 60℃。

2.2 表征与分析

2.2.1 X 射线衍射分析

为了探究焙烧以及浸出过程的物相变化，采用日本理学 RigakuUltima IV 对粉煤灰原料、焙烧熟料以及浸出渣分别进行了 X 射线衍射 (XRD) 物相分析，检测结果如图 8 所示。

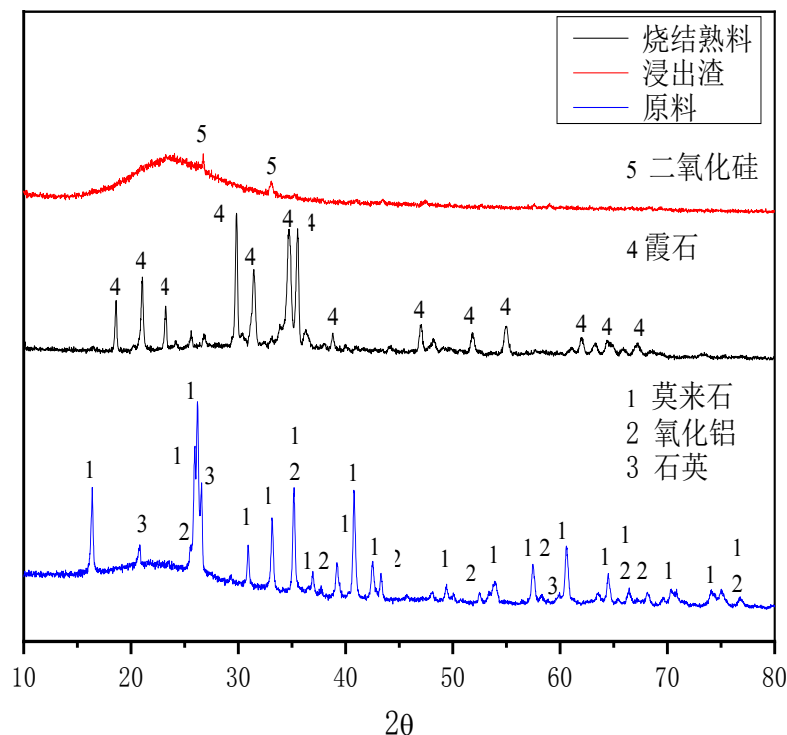


图 8 粉煤灰原料、焙烧熟料、酸浸渣 X 射线衍射 (XRD) 物相分析

Fig. 8 X-ray diffraction (XRD) phase analysis of fly ash raw materials, roasting clinker and acid leaching residue

如图 8 可知粉煤灰原料主要是由莫来石相以及石英相组成, 而且在角度为 $20\sim 30^\circ$ 之间有较强的玻璃相的衍射峰, 这是煤粉燃烧产生的渣在高温下破碎熔融并快速冷却所形成的, 高温情况下硅铝以 Al-Si-O 键的方式化合, 活性低, 因而铝硅分离困难。经过与 NaOH 颗粒造块焙烧后可以发现烧结熟料当中主要成分为霞石相^[15]。

2.2.2 微观形貌分析

图 9 为粉煤灰原料 (A)、烧结熟料 (B) 以及酸浸渣 (C) 在不同放大倍数下的电镜扫描图。A(1)、A(2) 分别为粉煤灰原料在不同放大倍数下的 SEM 图, 由图可以看出粉煤灰颗粒皆以类球状玻璃体分布, 颗粒间存在一定的空隙和间距。其表面光滑程度高, 可作为一层致密的保护膜, 从而降低了粉煤灰的活性。而粉煤灰表面分布不规则的孔隙, 是玻璃体在熔融收缩过程中, 气体发生鼓泡现象形成的。B(1)、B(2) 分别为烧结熟料在不同放大倍数下的 SEM 图, 由图可以看出粉煤灰原料经过与 NaOH 固体造块混合焙烧后颗粒由类球状变为疏松不规则状, 另外微观单元结构则表明之前致密的保护膜发生了熔融现象, 呈现出明显的坍塌破损结构的较紧密堆叠。同时也说明粉煤灰中的氧化铝得到充分活化。C(1)、C(2) 分别为酸浸渣在不同放大倍数下的 SEM 图, 由图可以看出经过酸浸之后颗粒变为表面平整的多面体结构, 微观单元结构说明颗粒表面较为平整, 也无熔融状态出现。同时也说明霞石相中的氧化铝被充分浸出到溶液当中, 浸出渣中主要成分为 $\alpha\text{-SiO}_2$, 该工艺实现了铝硅分离, 使粉煤灰得到综合利用。

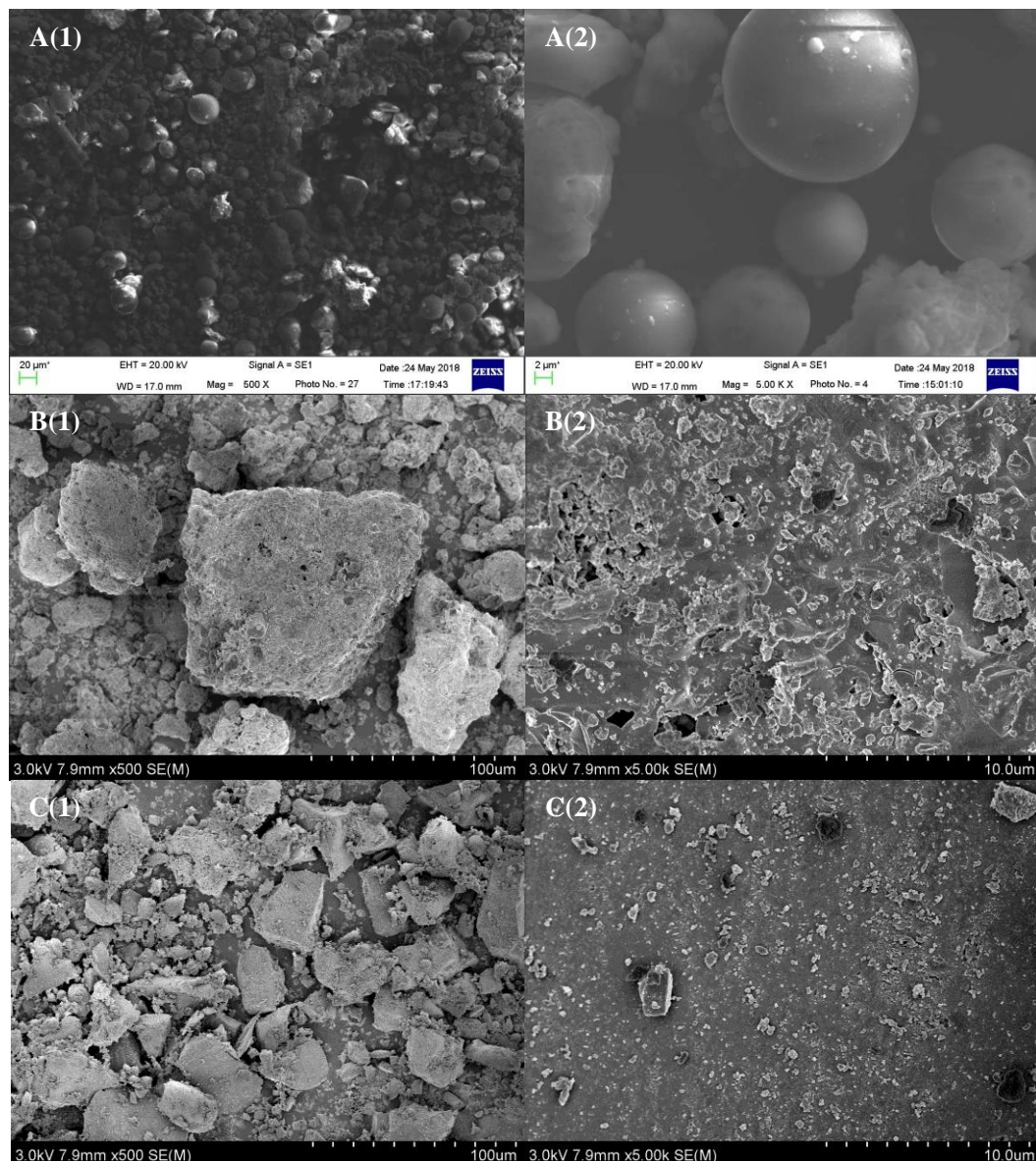


图9 粉煤灰原料、焙烧熟料、酸浸渣 X 射线衍射 (XRD) 物相分析

Fig. 9 X-ray diffraction (XRD) phase analysis of fly ash raw materials, roasting clinker and acid leaching residue

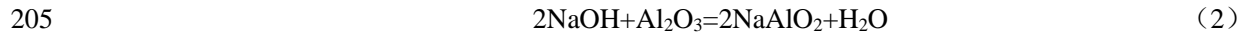
3 造块焙烧动力学研究

粉煤灰造块后 NaOH 颗粒均匀的分布在块样内, 块样表面平整无孔隙。焙烧后块样表面形成许多直径为 0.5mm 左右的孔隙, 这些孔隙是 NaOH 消耗后留下的, 所以能够推断块样内部也有许多孔隙。此外, 粉末样品焙烧后发生烧结, 且粘结在刚玉坩埚的底部。相反, 块样焙烧后完全不粘结反应器, 可以很容易从刚玉坩埚中取出。

造块焙烧过程中, 粉煤灰颗粒、熔融的 NaOH 液滴、氧气均参与了反应, 因此这是一个三相反应, 并且块样中的孔隙加速了 NaOH 和 O₂ 的传质, 从而促进了铝的氧化。粉煤灰颗粒和块样内部毛细通道起到了类似高炉中焦炭的骨架作用。

对于粉样焙烧, 堆垛的颗粒间存在较大的孔隙, 毛细力便不能驱动液相流动。所以, 粉

样焙烧时 NaOH 液滴不仅不能充分与粉煤灰颗粒接触, 而且穿过孔隙逐渐聚集长大, 并与周围粉煤灰反应, 导致样品烧结。因此, 粉煤灰颗粒与 NaOH 反应不完全, 导致铝的提取率偏低。粉样焙烧过程中, NaOH 聚集流向刚玉舟底部, 不仅使部分粉煤灰颗粒与 O₂ 隔离, 而且 NaOH 与刚玉舟发生反应, 可用下式描述:



所以从动力学角度结合实验情况来看, 造块处理为反应塑造了介观尺度的多孔结构, 不但缩小了固液两相之间的距离, 而且有效改善了气液两相的传质条件, 从而强化铝的提取, 在粉煤灰提取氧化铝方面有很大的优势。

4 结论

210 通过对造块手段与未造块手段的氧化铝提取率的比较、造块手段下最优实验条件的探究、造块焙烧动力学研究, 得到如下结论:

(1) 在相同实验条件下, 碱灰比小于 0.8 时, 同一碱灰比下造块组氧化铝提取率明显高于未造块组, 碱灰比大于 0.8 后, 未造块组氧化铝提取率仍没有造块组碱灰比为 0.8 时的提取率高, 所以可以看出造块有明显的优势。

215 (2) 在造块手段下, 得到氧化铝提取率分别随碱灰比、焙烧温度、焙烧时间、酸浸温度变化的趋势图, 在最优实验条件碱灰比 0.8、焙烧温度 825℃、焙烧时间 120min、酸浸温度 60℃下得到最高的粉煤灰提取率为 88%。通过 XRD 物相分析以及 SEM 电子显微扫描分析可以得知该工艺可以充分实验铝硅分离。

220 (3) 造块处理为反应塑造了介观尺度的多孔结构, 不但缩小了固液两相之间的距离, 而且有效改善了气液两相的传质条件, 从而强化铝的提取。粉煤灰颗粒和块样内部毛细通道起到了类似高炉中焦炭的骨架作用, 从动力学角度可以解释造块手段氧化铝提取率高的原因。

[参考文献] (References)

- 225 [1] 边炳鑫, 解强, 赵由才. 煤系固体废物资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社.
- [2] Ding J, Ma S.H., Shen S., et al. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review. Waste Management, 2017 (60): 375-387.
- [3] 郭新亮. 燃煤电厂粉煤灰综合利用技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2009.
- [4] 雷瑞, 付东升, 李国法, 等. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 洁净煤技术. 2013(03): 106-109.
- 230 [5] 回俊博. 高铝粉煤灰水热法提取氧化铝工艺的基础研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015.
- [6] 李会泉, 许德华, 王晨晔, 等. 高铝粉煤灰两步碱水热法浸出氧化铝工艺研究[J]. 轻金属. 2016(12): 5-10.
- [7] Wu C, Yu H, Zhang H. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012, 22(9): 2282-2288.
- 235 [8] Xu D, Li H, Bao W, et al. A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in NH₄HSO₄+H₂SO₄ mixed solution[J]. Hydrometallurgy. 2016, 165: 336-344.
- [9] 石振武. 酸浸法提取粉煤灰中氧化铝的研究新进展[J]. 广东化工. 2013(05): 62-63.
- [10] 孙墨溪. 提取高铝粉煤灰中 Al₂O₃ 的试验方法研究[J]. 内蒙古农业大学学报. 2012(2): 249-251
- [11] 季惠明, 卢会湘, 郝晓光, 等. 用煅烧-沥滤工艺从粉煤灰中提取高纯度超细氧化铝[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35 (12): 1657-1660.
- 240 [12] Wang R C, Zhai Y C, Xiao-Wei W U, et al. Extraction of alumina from fly ash by ammonium hydrogen sulfate roasting technology[J]. Transactions of Nonferrous Metals. 2014, 05(2014): 1596-1603.

- [13] 季益龙. 三相焙烧反应提取钢渣中钒和铬研究[D].北京: 北京科技大学,2018.
- [14] 马钊. 灰场粉煤灰提取氧化铝和白炭黑[D].淮南: 安徽理工大学,2015
- [15] 方军良, 陆文雄, 徐彩宣.粉煤灰的活性激发技术及机理研究进展[J].上海大学学报(自然科学版), 2002,8(3): 255-260