

试验研究

碱法从粉煤灰中提取铝硅的新探索

薛忠秀,李韶辉

(中国铝业山东分公司 研究院,山东 淄博 255051)

摘要:碱石灰烧结法从粉煤灰中提取氧化铝的最佳工艺条件是:生料配比[N/R]为0.95,[C/S]为2.0,烧结温度1 250 ℃,烧结时间30 min;熟料溶出温度80 ℃,时间30 min,调整液 α_k 为 1.60 ± 0.05 ,氧化铝浓度10 g/L,碳酸钠浓度12 g/L;采用三段脱硅,精液硅量指数>600,精液分解温度90 ℃,种子加量20 g/L。证明用粉煤灰碱-石灰烧结法生产氧化铝技术上可行,同时,提出了碱石灰烧结法生产粗氢铝后再重溶及低浓度处理粉煤灰联合生产水玻璃的工业应用改进途径。

关键词:粉煤灰;碱石灰烧结;提取氧化铝;脱硅;碳分

中图分类号:TF821

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2011)03-0035-03

1 前言

粉煤灰是大中型火力发电厂流化床锅炉收尘器收集的细灰,其中煤矸石发电技术形成的粉煤灰中 Al_2O_3 含量较高,一般都超过30%,有的甚至达到45%。据报道^[1],目前我国粉煤灰的总堆存量已超过10亿t,而且每年从燃煤电厂排出的粉煤灰也已超过1亿t。粉煤灰的利用主要以水泥和混凝土等建筑材料行业为主,而且利用率较低,仍有大部分粉煤灰被堆积废弃,既浪费资源又严重污染环境。本研究旨在探讨从粉煤灰中提取氧化铝的工艺,以期提高粉煤灰的综合利用效益。

目前,从粉煤灰中提取氧化铝的技术有酸溶沉淀法、酸溶微波热解法、酸碱联合法、石灰石烧结法、碱石灰烧结法等^[2]。本研究就碱石灰烧结法进行系统探讨,通过试验确定工艺的最佳技术条件。

2 试验方法

2.1 试验原料

取粉煤灰样品3份,其化学成分见表1。

表1 原料化学成分(质量分数) %

样品	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	灼减
1 [#] 粉煤灰	28.92	3.66	45.08	3.20	8.72	1.81	7.14
2 [#] 粉煤灰	29.20	3.56	45.35	3.23	8.31	1.78	7.15
3 [#] 洗净灰	29.36	3.59	45.81	3.34	7.59	1.80	7.16

对3种样品进行X光衍射分析,主相均为莫来石,其他有钠硅渣、石英等,中位粒径均为25 μm左右。

2.2 试验原理及思路

思路1:碱石灰烧结法^[3]。将粉煤灰中的氧化物通过配料烧结转变为铝酸钠、铁酸钠、原硅酸钙和钛酸钙等。然后用稀碱液溶熟料,使其中铝酸钠进

入溶液;铁酸钠水解呈NaOH和 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 沉淀,原硅酸钙和钛酸钙不参与溶出反应,进入沉淀。从而使有用成分与残渣即赤泥分离,得到铝酸钠粗液。粗液脱硅精制后为铝酸钠精液,在精液中通入CO₂进行碳酸化分解,即可由溶液中析出氢氧化铝,碳分母液则返回配料。

思路2:铝酸钠粗液不脱硅直接分解,得到含杂质较高的粗氢氧化铝,然后再用碱液重溶、净化,制得纯净铝酸钠溶液,用以生产A型沸石、高白氢铝等化学品产品。

思路3:为进一步提高原料粉煤灰品位、降低成本,用NK(溶液中苛性钠浓度)为100 g/L的低浓度碱液溶解粉煤灰,经循环增浓得到低模数(水玻璃中氧化钠与二氧化硅的分子比)水玻璃,用于合成A型沸石。

3 碱石灰烧结法处理粉煤灰

3.1 配料及烧成

配料与烧成是烧结法提取氧化铝的核心环节,正烧结熟料黑心多孔,可磨性好,溶出赤泥沉降性能良好。先将碱粉、熟石灰磨细至45 μm,与粉煤灰混匀制粒烧制熟料进行溶出试验。为求最佳配比,设计3因子3水平正交试验,试验条件分别是:A,碱比[N/R],即熟料中氧化钠与氧化铝和氧化铁含量的分子比,3水平分别为0.95、1.00、1.05;B,钙比[C/S],即氧化钙与二氧化硅的分子比,3水平分别为2.0、2.1、2.2;C,温度,3水平分别为1 200、1 230、1 250 ℃。以 η_A 、 η_N 分别表示氧化铝、氧化钠的溶出率,即单位质量熟料中氧化铝、氧化钠的溶出比例,配料烧结试验结果见表2。

分析试验结果可发现:1)粉煤灰生料采用饱和配方进行配料溶出率最高。钙比的变化对溶出率的影响最大,烧结温度对标准溶出率的影响最小。钙比升高,标准溶出率降低;碱比升高,氧化铝标准

收稿日期:2010-07-20;修回日期:2011-05-09

作者简介:薛忠秀,女,1973年生,2006年毕业于中国石油大学(华东)化学工程与工艺专业。现为中国铝业山东分公司研究院研究所工程师,从事氧化铝生产工艺技术工作。

表2 配料烧结溶出率试验结果

水平组合	A ₁ B ₁ C ₁	A ₁ B ₂ C ₂	A ₁ B ₃ C ₃	A ₂ B ₁ C ₂	A ₂ B ₂ C ₃	A ₂ B ₃ C ₁	A ₃ B ₁ C ₃	A ₃ B ₂ C ₁	A ₃ B ₃ C ₂
溶出率/ η	88.98	84.42	87.25	91.46	82.27	85.77	92.19	88.30	87.60
	η_A	95.76	96.99	94.35	96.50	93.58	90.07	97.05	91.47
	η_N								

溶出率升高,而氧化钠的降低。2)从熟料外观看,1 230 ℃烧结熟料色灰黄,无收缩;1 250 ℃烧结熟料泛灰黑色,略有收缩,为正烧结熟料。物料在1 200~1 300 ℃内对温度变化不敏感,表融现象不明显。3)烧结时间对熟料质量影响不大,1 250 ℃下30 min和40 min标溶率仅差1.5%。因此,最佳配料及烧成条件是:[N/R]为0.95,[C/S]为2.0,烧结温度1 250 ℃,烧结时间30 min。

3.2 烧结熟料溶出

本试验原料铝硅比低,工业应用时溶出液氧化铝浓度低于正常烧结法溶液。另外,熟料中原硅酸钙含量较高,溶出过程易发生赤泥膨胀现象,必须保证调整液中一定碳酸钠含量^[4],经模拟试验,确定碳酸钠为6~18 g/L、溶出液固比(溶液与固体的重量比即L/S)2.5~3.5、温度80~95 ℃作为工业应用溶出条件。熟料成分及溶出结果见表3、表4。

表3 熟料成分 %

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	[N/R]	[C/S]
17.89	2.37	26.14	33.50	16.05	1.16	0.93	2.01

表4 熟料溶出结果

溶出时间/min	溶出液成分/(g·L ⁻¹)					固体成分/%				溶出率/%	
	Na ₂ O _r	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _e	SiO ₂	α_k	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	η_A	η_N	
30	91.04	100.2	11.34	3.72	1.31	6.79	50.20	1.84	82.67	92.38	
60	93.67	100.8	9.12	3.94	1.38	6.89	50.03	1.44	82.35	94.01	
90	93.58	100.9	9.37	3.94	1.37	7.21	49.90	1.68	81.48	93.00	

注:表中 α_k 表示溶液中氢氧化钠与氧化铝的分子比。

试验结果表明:1)溶出温度对溶出率的影响最显著,调整液碳酸钠浓度的影响次之,溶出时间最小;2)最佳溶出条件:温度80 ℃、时间30 min、调整液 α_k 为1.60±0.05、Na₂CO₃ 12 g/L、Al₂O₃ 10 g/L;3)由于有用成分30 min内即可溶出完全,因此实现快速分离可保证较好的净溶出率。随溶出时间延长,溶出率逐步下降。

3.3 溶出浆沉降

为确定溶出浆的液固分离设备型号,对溶出赤泥浆液进行沉降性能试验。试验在 ϕ 15 mm×200 mm沉降管内进行。絮凝剂编号ciba,加量取40 g/t,沉降结果见表5。

表5 溶出赤泥沉降结果

泥浆	沉降速度/(m·h ⁻¹)		压缩比(L/S)	
	无絮凝剂	加絮凝剂	无絮凝剂	加絮凝剂
烧结法泥浆	2.00	10.00	1.60	1.40
1 200 ℃泥浆	无液面	0.45		
1 230 ℃泥浆	1.09	2.88	1.74	1.89
1 250 ℃泥浆	1.65	9.47	1.55	1.40

可见,低温熟料溶出泥浆沉降性能不佳,1 250 ℃的赤泥沉降性能与工业生产赤泥性能相近。

3.4 溶出液脱硅

溶出浆经液固分离后得到的粗液采用三段脱硅处理,一段常压加硅渣种子25 g/L,脱硅2~3 h硅量指数即A/S(溶液中氧化铝与二氧化硅的质量比)达到120±;二段高温(150 ℃)加压,使溶液A/S达到380±;三段溶液中加入有效钙 f_{CaO} (可参与反应的活性钙),即5~6 g/L熟石灰,在98 ℃±进一步常压脱硅,将溶液A/S提高至>600即可进行下一步的碳分分解。一段常压脱硅结果见表6。

表6 一段常压脱硅试验结果

样品	溶液成分/(g·L ⁻¹)				α_k	A/S
	Na ₂ O _r	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _e	SiO ₂		
粗液	73.77	69.0	9.32	2.24	1.54	30.80
1.0 h样	78.13	71.7	11.28	0.40	1.53	179.25
2.0 h样	81.49	74.4	11.77	0.22	1.54	338.18
3.5 h样	89.48	81.0	12.02	0.27	1.57	300.00

由表6可知,常压脱硅效果较好,脱硅1 h即达到A/S>100,但脱硅时间过长,则有钠渣返溶降低硅量指数的现象。

二段高温加压脱硅条件:温度150 ℃、加硅渣种子15~45 g/L、脱硅时间1~1.5 h。试验结果见图1:二段脱硅种子量15 g/L即可保证A/S>380,种子量在15~35 g/L浮动,对脱硅效果影响不显著,提高到45 g/L后,脱硅指数有较大幅度升高。

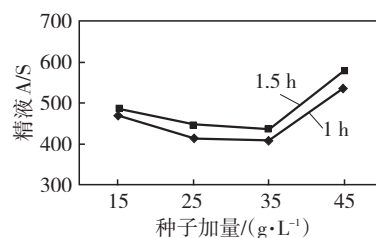


图1 硅渣加量与溶液A/S的关系

三段加石灰脱硅:所加种子为熟石灰,种子加量与精液A/S的关系见图2。

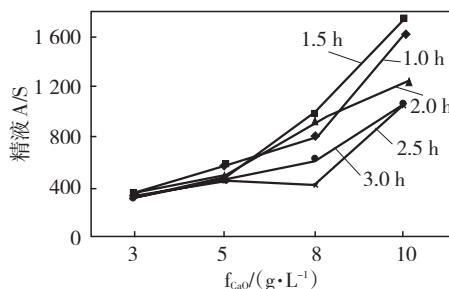


图2 种子量与精液A/S的关系

由图2可知,石灰添加量越多,溶液硅量指数越

高,但同时氧化铝的损失也越大。随脱硅时间的延长精液 A/S 有降低的趋势,这是钠硅渣返溶造成的。

3.5 精液分解

经 3 次脱硅净化后的铝酸钠溶液称为精液,对该溶液采取碳酸化分解。温度 90 °C,二氧化碳浓度 38% ±。碳分试验结果见表 7。

表 7 碳分试验结果

碳分 样品	种子量/ (g·L ⁻¹)	固体成分/%			中位径/ μm
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	
碳分 2.0 h 样	0	0.029	0.008	0.333	75.0
	10	0.028	0.008	0.250	100.1
	20	0.027	0.008	0.187	102.0
碳分 2.5 h 样	0	0.026	0.008	0.296	88.5
	10	0.026	0.008	0.187	98.2
	20	0.023	0.008	0.178	111.7

由表 7 可知:氢氧化铝产品粒度随种子量的增加直线升高,碳分种子量 20 g/L 适宜;延长分解时间(或降低通气速度)亦有助于产品粒度的长大及杂质的降低,分解时间保证 2.5 h,分解产品可达到二级品的指标,即精液硅量指数 > 600。

3.6 试验分析

试验结果表明,采用碱石灰烧结法处理粉煤灰工艺上是可行的,通过饱和配料、熟料烧成、溶出分离、碳分分解等工序可得到合格产品;但由于粉煤灰品位低,整个流程物料流量大,产出率低,赤泥量大,导致产品成本偏高。

4 流程优化及技术改进方案

为进一步提高碱石灰烧结法处理粉煤灰工艺的工业可行性,提高产品附加值,降低生产成本,在以下两方面进行了优化改进。

4.1 粗氢铝重溶生产化学品

碱石灰烧结法溶出粗液不经脱硅直接碳分,上限控制分解率,产品中二氧化硅及氧化钠杂质含量

偏高,所得产品为粗氢铝。将该粗氢铝加压碱溶解后得到铝酸钠溶液,经除杂净化处理后可得低杂质含量、低氧化铝浓度的重溶液,该溶液非常适于生产沸石、高白、高纯氢氧化铝等高附加值化学品,从而提升整个工艺的经济效益,不失为粉煤灰碱石灰烧结法的最佳优化途径。

4.2 低浓度碱溶粉煤灰生产水玻璃及沸石

为提高粉煤灰原料的品位,减少粉煤灰加工过程中的物料流量,以 100 ~ 120 g/L 的碱液在 90 °C 下溶解提取粉煤灰中的活性二氧化硅,一次溶出液 SiO₂ 浓度 30 ~ 40 g/L,经循环溶出溶液模数可达到 2.0 ~ 2.5,此种低模数水玻璃与上述重溶液可直接合成沸石,减少生产补碱、冲稀等步骤,有利于沸石生产的降本增效,碱浸渣再用于提取氧化铝,则整个流程具有更大优势。

5 结 论

5.1 以粉煤灰为原料,采用碱—石灰烧结法可以生产出合格的氢氧化铝产品。

5.2 粉煤灰生产氧化铝存在原料品位低,吨产品物料流量大,产渣量多、生产成本高等问题,但处理粉煤灰对环境保护具有重要意义。

5.3 提出了粉煤灰烧结法产出粗氢铝重溶生产化学品、碱溶粉煤灰生产水玻璃联产 A 型沸石的工艺优化途径,可提高该工艺的工业可行性。

参考文献:

- [1] 黄军同,杨景周,赵凯,等.高铝粉煤灰中提取氧化铝的技术[J].中国非金属矿工业导刊,2008(Z):43-46.
- [2] 王福元,吴正严.粉煤灰利用手册[M].2版.北京:中国电力出版社,2004.
- [3] 赵喆,孙培梅,薛冰,等.石灰石烧结法从粉煤灰提取氧化铝的研究[J].金属材料与冶金工程,2008,36(2):20-22.
- [4] 杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1993.

Technology Explore of Extracting Alumina and Silicon from Coal Ash with Alkali Method

XUE Zhong-xiu, LI Shao-hui

(Shandong Branch Research Institute of CHALCO, Zibo, 255051, China)

Abstract: The best process conditions of extracting alumina from coal ash with alkali lime sintering are as follows: the [N/R] in ingredients prescriptions is 0.95, the [C/S] is 2.0; Optimum sintering temperature is 1 250 °C and the time holds 30 min; Sintered block was dissolved in the solution which 1.60 ± 0.05 molecule ratio α_{K} , the concentration of Al₂O₃ is 10 g/L and the concentration of Na₂CO₃ is 12 g/L at 80 °C holding 30 min; By three-stage desiliconization, the silicon index in final pregnant liquor is larger than 600; The pregnant liquor decomposition temperature is about 90 °C; The quantity of seed is not less than 20 g/L. The test results proved that the technology producing alumina with coal ash by alkali-lime sintering is doable. At the same time, for industry application, it also proposed several innovated ways such as crude hydrogen aluminum production by alkali lime sintering and then re-dissolved; dissolve fly ash with low sodium hydroxide concentration to produce water glass.

Key words: coal ash; alkali lime sintering; extracting alumina; desiliconization; carbonation