

# 粉煤灰盐酸法提取氧化铝技术研究

王宏宾, 杜艳霞\*

(神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古鄂尔多斯 010300)

**摘要:**介绍了神华准能集团开发的粉煤灰盐酸法提取氧化铝技术,该技术解决了制约盐酸法工业化的三大难题,即分离除杂、设备腐蚀以及“三废”对环境的二次污染;同时分析了该技术的经济性,认为其成本低、有较强的市场竞争力。

**关键词:**粉煤灰;盐酸法;氧化铝;分离;腐蚀

中图分类号:TQ133.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0194-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.041

## Research on extracting alumina from fly ash through hydrochloric acid leaching method

WANG Hong-bin, DU Yan-xia\*

(Shenhua Zhunneng Resources Comprehensive Development Company Limited, Erdos 010300, China)

**Abstract:** This paper introduces the hydrochloric acid leaching method for extracting alumina from fly ash, which is developed by CHN Energy Zhunneng Group, including the effective measures to settle three major difficult problems which restrict the industrialization of the method, including the separation and removal of impurities, equipment corrosion and secondary pollution of the wastes. It is thought through analyzing the economy that this method exhibits a low production cost and will have strong market competitiveness.

**Key words:** fly ash; hydrochloric acid method; alumina; separation; corrosion

我国属于煤炭生产及消费大国,且煤炭多用来发电,所以煤燃烧发电后产生的粉煤灰成为污染环境的主要固体废弃物。近年来,通过对我国西北大型煤电基地燃煤产物粉煤灰的研究发现,其含有大量的有价金属元素,尤其是铝元素,含量约为50%(以氧化铝计算),相当于我国中级品位的铝土矿,被称为高铝粉煤灰。因此从粉煤灰中提取氧化铝成为西北煤炭开采、发电,以及水泥生产等大型企业研究的热点,其中具有代表性的是以发电为主的大唐集团,以水泥生产起家的蒙西集团,以及以煤炭开采为主的神华准能集团。为了实现我国西北煤电基地煤炭资源与环境的可持续发展,构建循环经济产业链,三大集团分别开发了粉煤灰预脱硅-碱石灰烧结法提取氧化铝联产活性硅酸钙工艺技术<sup>[1]</sup>,粉煤灰石灰石烧结-低温拜耳法提取氧化铝联产水泥工艺技术<sup>[2-3]</sup>,以及粉煤灰盐酸法提取氧化铝联产镓与硅基产品的工艺技术<sup>[4]</sup>。其中,大唐集团开发的预脱硅-碱石灰烧结法实现了年产20万t氧化铝的生产,且国内大量的文章、新闻都对其有报道;而蒙西集团采用的石灰石烧结-低温拜耳法与最早实现粉煤灰提取氧化铝工业化的波兰采用的方法相同,

每生产1t氧化铝,会产生9~10t的硅渣,因此需要配备大规模的水泥生产线;神华准能集团开发的盐酸法业界人士认为其很难实现元素的分离<sup>[5]</sup>,以及设备的耐腐蚀与磨蚀<sup>[6-7]</sup>,相关文献报道也一直停留在无法解决上述问题阶段。本文中就神华准能集团开发的盐酸法即“一步酸溶法”工艺技术以及目前的研究情况做了介绍,革新业内人士的了解,也为相关行业的发展提供一定的参考价值。

## 1 粉煤灰的理化性能

### 1.1 主要化学成分

神华准能集团开发的以粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术为核心的工业化装置,使用的粉煤灰原料来自神华准能集团矸石发电公司,主要化学成分见表1。

表1 矸石电厂粉煤灰主要化学成分 %

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
质量分数	50.19	37.29	2.14	1.86	0.35	2.14
成分	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOS
质量分数	0.09	0.38	0.19	0.35	0.04	5

收稿日期:2019-10-22;修回日期:2020-06-01

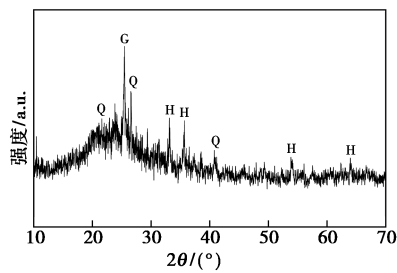
基金项目:国家科技部“十二五”科技支撑计划项目(2011BAA04B05)

作者简介:王宏宾(1985-),男,硕士,工程师,研究方向为粉煤灰综合利用,731634543@qq.com;杜艳霞(1984-),女,硕士,工程师,研究方向为粉煤灰综合利用,通讯联系人,403055691@qq.com。

由表1可见,准能集团矽石发电公司产出的粉煤灰主要成分为氧化铝与二氧化硅,且氧化铝质量分数高达50%,极具开发价值。

1.2 物相组成

图1为矽石电厂循环流化床粉煤灰的X射线衍射图,从图可以看出,该电厂产生的粉煤灰主要以非晶态为主,只含有少量晶体矿物,主要为石英、赤铁矿以及石膏,其中石英为原煤中残存物,赤铁矿为矽石中铁质成分煅烧而形成,而石膏则是电厂在燃煤过程中加入的脱硫剂与燃煤中的硫在高温下发生氧化反应而形成。



Q—石英;H—赤铁矿;G—石膏

图1 矽石电厂粉煤灰 XRD 图

1.3 表面形貌

图2为矽石电厂循环流化床粉煤灰的扫描电镜图。从图中可以看到,矽石电厂流化床粉煤灰颗粒呈现不规则状,这是由于流化床的燃烧温度较低(850~900℃),该温度只能简单破坏原煤中高岭石等矿物的结构,不能使这些无机矿物发生熔融,故其矿物无法发生结构重组现象,这就使得燃烧产物粉煤灰中不含有玻璃微珠等结构规则且致密的物质,而是以不规则颗粒为主。

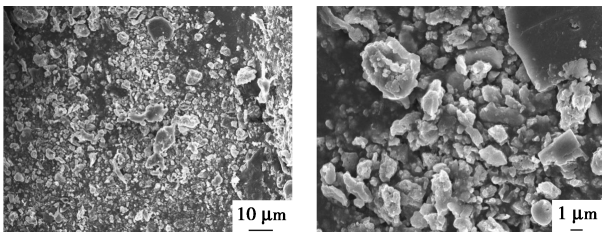


图2 矽石电厂粉煤灰 SEM 图

1.4 粒度

采用激光粒度仪对粉煤灰的粒度进行测试,表2为粉煤灰粒度特征数据。从数据可以看出流化床粉煤灰粒度的颗粒粒度 D50=3.95 μm,平均粒径为 6.76 μm,粒度较小,利于浸取。

表2 粉煤灰粒度特征

	D10	D50	D90	Dave
粒径/μm	0.75	3.95	16.49	6.76

2 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺

2.1 工艺流程

粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术由配料溶出、沉降分离、净化、蒸发结晶、焙烧,以及酸回收工序组成。具体步骤为:首先将粉煤灰与盐酸按照一定比例进行配料,然后通过输送泵打入溶出装置进行酸溶,得到成分较为复杂的氯化铝溶液,以及以二氧化硅为主的固体悬浮颗粒,在加入沉降剂的作用下,实现固液分离,其中液体为复杂氯化铝溶液,进入下一道工序,而固体硅渣则作为生产硅基产品的原料。氯化铝溶液通过除铁、除钙树脂系统,去除溶液中的杂质离子,得到较为纯净的氯化铝溶液,在蒸发浓缩结晶过程中进一步得到净化,获得纯度较高的结晶氯化铝,最后通过焙烧系统,得到质量分数达到99.3%的氧化铝。焙烧产生的酸气通过酸回收装置,进入配料工序,图3为工艺流程示意图。

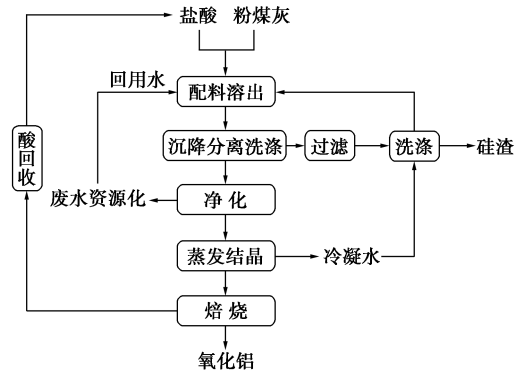
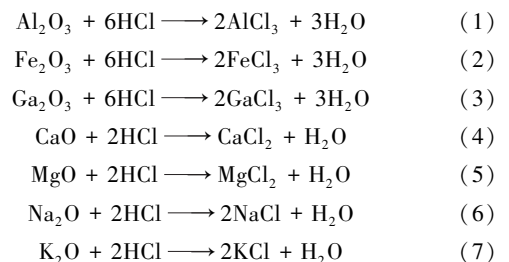


图3 粉煤灰盐酸法提取氧化铝工艺流程示意图

2.2 分离净化

“一步酸溶法”提取氧化铝工艺过程中,粉煤灰中大部分金属物质均易以离子的形式进入溶出液中,生成可溶性的氯化盐,具体反应方程式如下:



由于溶出液中各可溶性氯化盐处于强盐酸环境

中,极难使用现有的湿法冶金以及化工手段实现铝与其他离子的分离净化。许多业界人士认为在这样的环境中根本不可能实现离子之间的分离,因为目前的离子分离技术主要有沉淀法、萃取法、吸附法,而该体系属于强酸体系,沉淀法、萃取法均不适用,且能在强盐酸、高固含、温度又在 150℃ 以上的工况下使用的吸附剂也未见,所以该技术要进入工业化、产业化几乎不可能。为此,神华准能资源综合开发有限公司(神华准能集团下属公司,以下简称准资公司)联合高等院校、科研院所对盐酸体系中离子的分离纯化进行了攻关,最终开发了完全使用于该工况且选择性强的铁、钙与铝的分离树脂,使得氯化铝溶液中的铁、钙离子分别从 3、5 g/L 降至 10、60 mg/L 以下,产品氧化铝中铁钙含量达到标准要求。该技术提取的氧化铝产品化学成分见表 3。由表可见,“一步酸溶法”获得的氧化铝化学纯度优于国家冶金级一级品标准,充分说明准资公司开发的树脂完全可以实现高温、高固含、强盐酸体系下铝与其他离子的分离。

表 3 氧化铝主要化学组成(质量分数) %

氧化铝	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	灼减
一级冶金级	≥98.6	≤0.02	≤0.02	≤0.45	—	≤1.0
盐酸法氧化铝	99.3	0.02	0.010	0.13	0.05	0.10

### 2.3 设备材质

“一步酸溶法”提取氧化铝溶出料液温度高达 150℃ 以上,且属于强盐酸、高固含复杂多相流体系,因此对设备的耐腐蚀、耐磨蚀要求极高。准资公司在 4 000 t/a 氧化铝生产装置建设初期使用过抗腐蚀性较强的聚四氟乙烯、搪瓷等材质的设备,但在溶出工序均存在一定的问题,且部分材质的设备成本较高、难以放大。为此,准资公司经过与多家设备制造商共同研究,最终开发了完全适用于该技术工况的溶出罐、蒸发器、焙烧炉、酸吸收系统,且经过权威机构检测,关键设备的使用寿命均在 10 a 以上<sup>[4]</sup>,解决了设备存在的腐蚀、磨蚀,以及成本高的问题。

### 2.4 气液固处理

三废的处理问题是“一步酸溶法”提取氧化铝技术工业化的又一制约因素。因该技术产生的废气为 HCl 飘逸酸气,对空气、周围植被以及人体呼吸道均存在强烈的破坏,且难以回收利用。准资公司通过攻关,开发了多级吸收技术,实现飘逸酸气回收率 99.9% 以上,且通过政府环境监测部检测,排放完全达到了《大气污染物综合排放标准》(GB

16297—1996) 要求。“一步酸溶法”工艺技术产生的废水主要包括 2 大部分,一部分为碱洗塔与循环冷凝产生的化学组成简单废水,通过中水回用系统和浓盐水高效-深度浓缩技术处理实现了循环利用;另一部分为化学成分较为复杂的工业废水,主要包括提镓剩余液与除钙废水,根据它们的化学特性,准资公司分别开发了提镓废液制备铁红技术与除钙废水制备净水剂技术。废渣白泥是“一步酸溶法”工艺技术产生的唯一固体废弃物,且由于该技术的“减量化”特性,白泥的生产量与碱法相比大幅降低,为原料粉煤灰的 50%。由于白泥化学组成主要为无定型二氧化硅与未被盐酸溶解的氧化铝(具体成分见参考文献[8]),因此是制备硅基的优质原料。准资公司根据其特性,开发了白泥制备橡塑填料、建筑材料、分子筛等系列硅基产品,不但解决了白泥带来的环境污染问题,同时实现了白泥的高值化利用。废气、废液、废渣的资源化回收利用技术,使得“一步酸溶法”工艺实现了三废近零排放。

## 3 经济性分析

### 3.1 能耗低

由图 3“一步酸溶法”工艺技术示意图可见其工艺流程短,且整个工艺实现了气液固的资源化循环利用,同时,采用直接酸浸的方法,避免了碱法系统中的高温煅烧(使用碳酸钠的煅烧温度为 850℃ 左右,石灰石煅烧的温度在 1 400℃ 左右)活化,因此能耗较低,经计算仅为 33.37 GJ/t,相比于预脱硅-碱石灰烧法能耗 49.715 GJ/t,石灰石烧法拜耳法 58.54 GJ/t 要低很多<sup>[9]</sup>。

### 3.2 固废减量化

粉煤灰碱法生产氧化铝由于需要添加活化剂进行氧化铝的活化,因此排渣量较大,其中预脱硅-碱石灰烧法每生产 1 t 氧化铝排渣量为 2.5~3.0 t,石灰石烧法拜耳法为 9~10 t。而粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝过程中添加的物料只有盐酸,且盐酸在整个工艺过程中基本可实现循环利用,因此属于减量化过程,每生产 1 t 氧化铝的排渣量仅为 1.3 t,尾渣处理成本投入降低。

### 3.3 酸循环利用

粉煤灰碱法生产氧化铝需要消耗大量的碱来实现硅与铝的分离,整个工艺过程中碱耗非常高,成为碱法生产氧化铝成本高的主要原因之一。而粉煤灰“一步酸溶法”生产氧化铝使用的盐酸原料大部分以结晶氯化铝的存在形式进入焙烧工序,然后在焙

烧后生成飘逸酸气,再经过多级酸吸收工序回收浓缩为原料盐酸进入配料工序,实现了大部分盐酸的循环利用,从而使生产成本大幅降低。

### 3.4 综合利用率高

我国西北煤电基地煤中普遍伴生有铝、镓、锂等有价金属元素,且其燃烧后这些元素富集于粉煤灰中。粉煤灰“一步酸溶法”工艺在提取氧化铝的同时,实现了镓、锂、稀土等元素的溶出以及富集,因此可实现分别提取,获得更多高附加值的产品,充分体现粉煤灰的“吃干榨净”。而联产的高附加值产品存在极大的经济效益,可有效降低整体工艺生产成本。

### 3.5 设备投资成本低

目前,业界人士认为粉煤灰“一步酸溶法”工艺成本较高的原因主要还是设备问题,在很多人的认知里,该技术中的盐酸腐蚀性太强,除高昂的贵金属外几乎不可能存在耐150℃以上高浓度盐酸腐蚀的设备,因此极大地提高了该技术的运行成本。但准资公司通过科研攻关,开发了耐酸蚀、耐磨蚀的钢衬耐酸砖反应釜、特种夹管阀等,使得整体工艺中并无特殊专用且昂贵的设备,极大地降低了设备投资成本。

综上所述,粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺成本远低于相关报道所述,且经过专业经济分析,其完全成本低于2000元/t<sup>[4]</sup>,具有较强的市场竞争力。

## 4 结论

粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝技术以树脂吸附分离法解决了铝与其他金属元素的高效分离,

采用自主开发的钢衬耐酸砖溶出装置、特种夹管阀解决了设备腐蚀、磨蚀问题,同时借鉴氯碱行业酸气回收装置,解决了酸气飘逸问题,并将工艺过程中产生的提镓剩余液、除钙洗脱液废水制备成附加值较高的铁红、净水剂,将产生的唯一固体废渣高硅尾渣制备为橡塑填料、建筑材料、分子筛等产品,实现了工艺过程中的三废近零排放。整个工艺以“资源化、减量化、再利用”为原则,实现了低成本提取有价元素,为西北煤电基地解决粉煤灰污染,以及建设循环经济产业链提供了有力的技术支撑。

### 参考文献

- [1] 孙俊民. 砥砺前行 点石成金 [Z]. 内蒙古宣传思想文化工作, 2019, (6).
- [2] 汪英杰, 郭颂旗. 发展循环经济 建设国家创新型示范企业 [A]. 2006年水泥技术交流大会暨第八届水泥技术交流大会论文集 [C]. 北京: 中国建材工业出版社, 2006.
- [3] 赵林茂, 李宝才. 提取完氧化铝的硅钙渣综合利用实验 [J]. 水泥, 2014, (3): 17-18.
- [4] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.
- [5] 饶兵, 戴惠新, 高利坤. 粉煤灰提取氧化铝技术研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3003-3007.
- [6] 黎娜. 高铝粉煤灰提取氧化铝工艺的经济比较 [J]. 产业与科技论坛, 2012, 24(11): 72.
- [7] 马钊, 王传琴, 李广学, 等. 从粉煤灰中提取氧化铝的研究现状 [J]. 现代化工, 2015, 35(3): 34-38.
- [8] 杜艳霞, 郭昭华, 王永旺, 等. 粉煤灰提铝残渣低温碱溶过程工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 69-78.
- [9] 何成善. 高铝粉煤灰提取氧化铝工艺的经济性分析 [J]. 酒钢科技, 2016, (4): 35-38. ■
- [10] 代化工, 2008, 28(1): 114-117.
- [7] Feng S, Lyu X, Ye Q, et al. Performance enhancement of reactive dividing-wall column via vapor recompression heat pump [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 11305-11314.
- [8] Liu Y, Zhai J, Sun L, et al. Heat pump assisted reactive and azeotropic distillations in dividing wall columns [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 95: 289-301.
- [9] 夏慧, 陈荣, 叶青, 等. 基于自热回收的新型节能变压精馏过程在共沸物分离中的应用 [J]. 环境工程, 2018, 38(4): 193-198.
- [10] Leo M B, Dutta A, Farooq S. Process synthesis and optimization of heat pump assisted distillation for ethylene-ethane separation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 11747-11756.
- [11] Eduardo Díez, Langston P, Ovejero G, et al. Economic feasibility of heat pumps in distillation to reduce energy use [J]. Applied Thermal Engineering, 2009, 29(5/6): 1216-1223.
- [12] Duarte C, Buchaly C, Kreis P. Esterification of propionic acid with n-propanol catalytic and non-catalytic kinetic study [J]. Inzynieria Chem Proces, 2006, 27(1): 273-286. ■

(上接第193页)

### 参考文献

- [1] 徐红, 魏巍, 虞昊, 等. 反应精馏合成丙酸丙酯模拟与动力学 [J]. 石油学报: 石油加工, 2015, 31(6): 1363-1369.
- [2] Altman E, Stefanidis G D, Van Gerven T, et al. Phase equilibria for reactive distillation of propyl propanoate. pure component property data, vapor-liquid equilibria, and liquid-liquid equilibria [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(5): 2322-2328.
- [3] 邓仁杰, 陈清林, 高学农. 醋酸丁酯热泵精馏新工艺 [J]. 化学工程, 2006, 34(6): 64-67.
- [4] Laird T. Advanced distillation technologies: Design, control and applications [J]. Organic Process Research & Development, 2013, 17(8): 1074-1074.
- [5] 李闻笛, 廉景燕, 丛山, 等. 高纯三氯氢硅节能工艺的模拟分析 [J]. 现代化工, 2012, 32(9): 93-95.
- [6] 郑聪, 宋爽, 穆钰君, 等. 热泵精馏的应用形式研究进展 [J]. 现