

基于 Aspen Plus 铝灰制取聚合氯化铝的工艺优化及控制策略

刘定平^{1*}, 何文浩¹, 王海¹, 陈爱桦¹, 周俊²

(1. 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640; 2. 广州市碧峰环境科技有限公司, 广东 广州 510640)

摘要:采用 Aspen Plus 软件对铝灰制取聚合氯化铝的过程建模, 仿真优化结果表明, 在温度 80℃、盐酸质量分数 20% 和液固比 10 时 PAC 的产率最优; 在优化条件下, H₂ 和 NH₃ 的体积分数均低于爆炸极限; 溶液的氨氮含量随温度升高而降低, 随盐酸质量分数和液固比增加而上升。该模型设置灵活, 可为铝灰制取聚合氯化铝的工艺优化和控制方案提供依据。

关键词: Aspen Plus; 铝灰; 聚合氯化铝; 模拟优化; 控制策略

中图分类号: X781.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)03-0233-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.041

Optimization and control strategy of aluminum dross to polyaluminum chloride process based on Aspen Plus software

LIU Ding-ping^{1*}, HE Wen-hao¹, WANG Hai¹, CHEN Ai-hua¹, ZHOU Jun²

(1. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Bifeng Environmental Technology Co., Ltd., Guangzhou 510640, China)

Abstract: By means of Aspen Plus software, a model is established for the aluminum dross to polyaluminum chloride (PAC) process. The simulation optimization results show that the optimal PAC yield is achieved under a temperature is 80℃, a hydrochloric acid concentration of 20%, and a liquid-solid ratio of 10. Under the optimized conditions, the volume fractions of H₂ and NH₃ are both lower than their own explosion limit. Ammoniacal nitrogen content in the solution decreases with increasing temperature, but increases with increasing hydrochloric acid concentration and liquid-solid ratio. This model is flexible in its settings, and can provide a basis for the optimization and control of the process for producing PAC from aluminum dross.

Key words: Aspen Plus; aluminum dross; polyaluminum chloride; simulation optimization; control strategy

铝灰是来自铝冶炼、铝制品加工等过程的危险废弃物, 若处理不当, 不仅会对人的健康产生影响, 还会对大气、水质以及土壤造成严重危害。但铝灰中的金属铝、氧化铝、氯化铝、盐等是有用资源, 传统的粗放式处理方式既不符合环保要求, 也是一种资源浪费^[1]。铝灰的无害化资源化利用是当今研究的热门问题, 众多学者研究不同的方法以实现铝灰的资源化利用, 但大多数为实验室研究, 未考虑在工业过程中的系统化应用^[2]。而利用铝灰和盐酸生产聚合氯化铝^[3]是实现资源化利用的一条重要途径, 由于当今铝灰制取聚合氯化铝的工艺研究不足, 导致铝灰整体工艺生产中的反应过程及其参数控制不明确, 存在剧烈爆炸、大量资源损耗、二次污染和区域准入难度大^[4]的问题。因此对铝灰制取聚合氯化铝的工艺进行分析研究, 进而提出优化控制策略是十分必要的。

Mahinroosta 等^[5]利用盐酸浸出二次铝灰, 发现在粒度为 38~75 mm、浸出时间为 120 min、浸出温

度为 85℃、酸浓度为 5 mol/L、液固比为 20 mL/g 的条件下, 氧化铝的浸出率可达 83%, 有利于后续产品产率的提高。Sarker 等^[6]在 HCl 为 4 mol/L、浸出时间为 120 min、浸出温度为 100℃ 的条件下浸出铝灰, 氧化铝浸出率最高可达 71%。同时还发现氧化铝的浸出率随着酸浓度、浸出时间和温度的增加而增加。晁曦等^[7]在盐酸浓度 6 mol/L、液固比 4:1 mL/g、温度 85℃、酸浸时间 2 h 的条件下浸出铝灰, 其中 Al 浸出率可达 53.8%。同时得到了制取聚合氯化铝的较优参数: 铝酸钙 12 g/80 mL 酸浸液, 反应温度为 85℃, 反应时间为 1.5 h, 搅拌转速为 200 r/min。杜凯峰等^[8]以铝灰和废盐酸为原料, 通过实验得到铝灰和废盐酸制备聚合氯化铝的最佳工艺参数, 实验结果表明, 原料配比和熟化温度对聚合氯化铝的性能具有显著影响。

上述研究均基于某特定条件试验结果, 如何建立相应仿真模型进行定性分析, 涉及铝灰处理工业的整体运行特性相当匮乏, 这制约了该铝灰无害化

收稿日期: 2024-06-24; 修回日期: 2024-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51876068)

作者简介: 刘定平(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为烟气多污染物协同控制研究, 通讯联系人, dpliu@scut.edu.cn。

资源化利用的深入发展。鉴于铝灰的高危险性,直接进行大量的定量研究不仅成本高昂,而且伴随着极高的安全风险。因此,采用仿真模型进行建模研究,不仅能够有效规避这些风险,还能提高研究的效率。

本文中采用 Aspen Plus 软件建模分析铝灰制取聚合氯化铝的过程,通过建模对工艺参数进行优化,为铝灰无害化资源化利用系统的优化运行和控制策略提供依据。

1 模型建立

1.1 工艺流程简介

基于某铝灰资源化利用工厂铝灰酸浸制取聚合氯化铝的工艺流程,对输送装置、泵和管道等设备进行简化处理后建立铝灰酸浸仿真模型,主要由 RCSTR 模块、Sep 模块、PUMP 模块和 5 股流股组成(图 1)。铝灰投加方式为连续入料,每小时投加固定质量至反应器中与盐酸混合搅拌,生成的聚合氯化铝液体与铝渣分离后进入后续熟化、提纯、干燥等工艺进一步提高品质,气体经顶部出口吸收后分离储存。

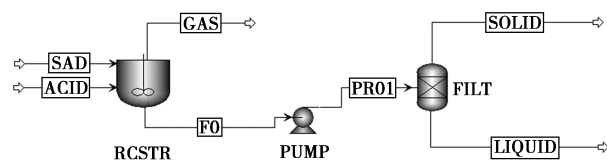


图 1 铝灰酸浸模型

1.2 组分定义及输入

模型的组分设置以某厂产生的二次铝灰为基础,铝灰原料经预处理后采用电子探针(EPMA-1600)进行元素分析,采用 X 射线衍射分析(XRD)进行物相分析^[9-10],得到铝灰中各元素和组分的质量分数。根据实际工艺条件和物料平衡,对模型中的化学反应和溶出物质做出一致假设后输入至模型。其中主要反应物为 Al_2O_3 、Al、AlN、HCl 和 H_2O ,分别生成 AlCl_3 、 H_2 、 NH_3 。 MgAl_2O_4 、 SiO_2 、NaCl、KCl 等视为惰性物质,不与盐酸进行反应。所有化学反应的动力学参数不随反应条件变化,以上物质皆定义为常规组分。对于 Aspen Plus 中缺少的物性参数,可利用物性估算系统(PCES)估算其物性参数,根据该厂实际聚合氯化铝的物性数据定义液体聚合氯化铝的平均分子量、分子结构和其他物性参数,在系统中逐一输入,命名为 PAC。

本文中选取该厂的调试数据输入各流股的参数,铝灰和盐酸皆以常温常压进行定义,如表 1

所示。

表 1 模型和实际入料参数

入料项目	质量流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	
	模型	实际
铝灰	4000	3995
盐酸	40000	39600

1.3 物性方法的选择

铝灰入料为常温常压的固体混合物,浸出过程为固体与液体之间的非均相反应。对于铝灰湿法冶金等以电解质溶液为主要反应体系的过程,选择 ELECRTL 作为模型的物性方法。它考虑了离子间的相互作用以及离子与溶剂分子之间的相互作用,可以处理多组分体系,在中低压体系下表现良好,适用于较宽的温度范围,能够准确描述铝灰酸浸过程中的热力学性质。

1.4 模型验证

将模拟结果与现场运行记录数据对比,结果如表 2、表 3 所示。各流股之间质量流量的相对误差均在 4% 以内,可用于下一步模拟研究。

表 2 模拟结果与烟气数据对比

出口气体组分	质量流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)		相对误差/%
	模型	实际	
HCl	2751.17	2687.44	2.37
NH_3	78.46	77.04	1.84
H_2	53.32	52.68	1.12

表 3 模拟结果与生产数据对比

出口液体组分	质量流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)		相对误差/%
	模型	实际	
PAC	7218.13	6944.44	3.94

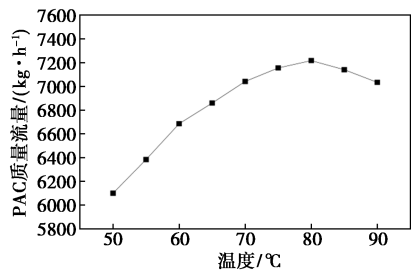
2 基于模型的工艺优化分析

浸出率是评价铝灰浸出过程的一个重要指标,通过优化盐酸质量分数、液固比、反应温度等参数可以最大限度提高铝灰的浸出率^[11],同时考虑这些参数对系统中其他参数的影响,进而实现铝灰制取聚合氯化铝工艺的整体优化。

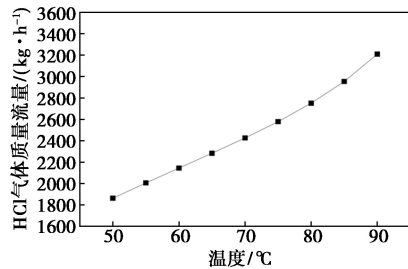
2.1 反应温度的优化

为控制反应温度升高所带来的能耗增加以及盐酸挥发等问题,设定在盐酸质量分数为 20%,液(酸+水总量)固比为 10 的条件下,利用 Aspen Plus 对模型进行优化分析。以反应器的反应温度为操纵变量,以液体流股中 PAC、气体流股中 HCl、 NH_3 、

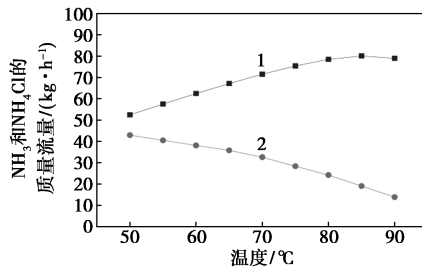
NH_4Cl 和 H_2 的质量流量为采集变量进行灵敏度分析,结果如图 2 所示。



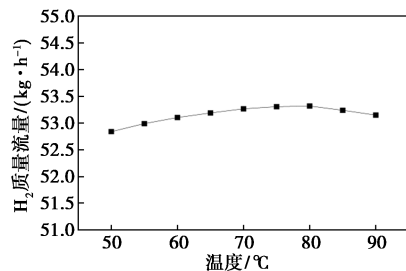
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2 反应温度对各流股质量流量的影响

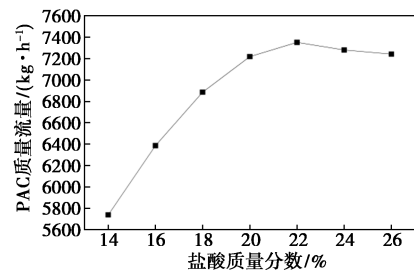
由图 2(a)可知,随着反应温度升高,PAC 的质量流量先逐渐上升,在 80°C 时开始逐渐下降。温度升高对铝灰的浸出速率和盐酸挥发都有影响^[12],当温度升高对浸出速率的正面影响大于对盐酸挥发可能带来的负面影响时,PAC 的产率将得以提升。由图 2(b)可知,随着反应温度升高,盐酸挥发量持续上升,特别是在温度超过 80°C 后,挥发速率进一步加快。然而,当温度超过 80°C 的阈值后,盐酸的挥发速率急剧增加,负面影响开始占据主导地位,同时过高的温度还可能破坏 PAC 的聚合态结构^[13],导

致 PAC 的质量流量下降。因此反应温度不宜超过 80°C。

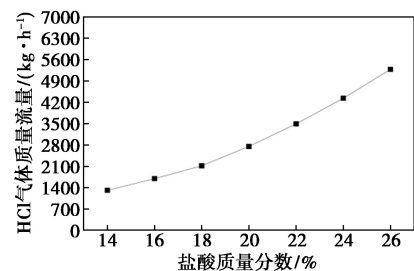
反应温度对铝灰浸出率的影响也可以从图 2(c)、(d)中看出,随着反应温度升高, NH_3 和 H_2 的质量流量均呈现增加趋势。但在温度达到 80°C 时,这种增加开始趋于平缓。这表明在 80°C 的温度点,温度升高对浸出速率与盐酸挥发的影响达到了动态平衡状态,若继续提高温度,将不利于铝灰的浸出。此外, H_2 的质量流量仅在 52.84~53.32 kg/h 之间波动,这是因为金属铝的活化能较低,与盐酸的反应可以在较短时间内高效完成^[14]。同时,随着反应温度升高,溶液中的 NH_4Cl 逐渐减少。综合考虑提高 PAC 产率、降低溶液中氨氮污染以及减轻盐酸对管道的腐蚀等方面,选择 80°C 为最佳反应温度。

2.2 盐酸质量分数的优化

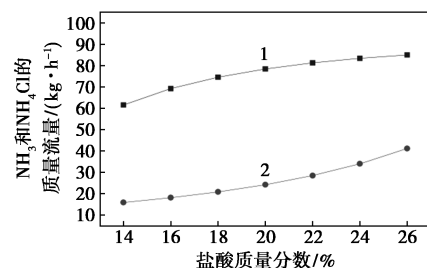
为降低盐酸投入成本并提高实际利用效率,在反应温度为 80°C,液固比为 10 的条件下,以入料流股的盐酸质量分数为操纵变量,以液体流股中 PAC、气体流股中 HCl、 NH_3 、 NH_4Cl 和 H_2 的质量流量为采集变量进行灵敏度分析,结果如图 3 所示。



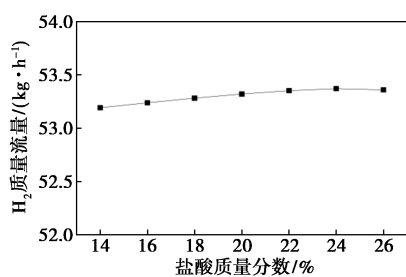
(a)



(b)



(c)



(d)

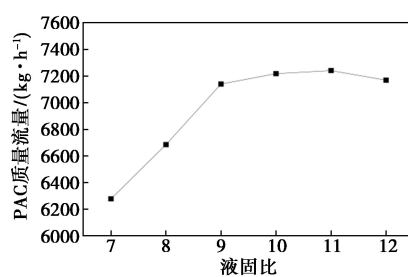
图 3 盐酸质量分数对各流股质量流量的影响

由图 3(a) 分析可知, 提高盐酸的质量分数起初促进了 PAC 质量流量的增加, 然而超过 22% 的阈值后, PAC 的质量流量开始缓慢降低。由图 3(b) 可知, 随着盐酸质量分数的提高, 盐酸挥发量显著上升, 尤其是在盐酸质量分数达到 20% 后, 挥发趋势进一步呈现增长。在保持反应温度为 80℃ 的条件下, 各盐酸质量分数下溶液中的 HCl 实际含量均低于总量的 80%。图 3(c) 表明 NH₃ 和 NH₄Cl 的质量流量随着盐酸质量分数的升高而持续上升。尽管提高盐酸质量分数会使挥发量不断上升, 但仍有足够的原料进行反应, 总体上促进了铝灰的浸出从而提高了 PAC 的产率。然而, 当盐酸质量分数超过 22% 时, 过多的 H⁺ 会抑制水解和聚合过程, 导致 PAC 产率下降。此外, 提高盐酸质量分数在促进 AlN 浸出率的同时也促进了 NH₄Cl 的生成, 不利于产品后续提纯。在反应温度为 80℃, 盐酸质量分数介于 14%~26% 时, 金属铝仍能在 1 h 内反应完成, 因此 H₂ 的质量流量在此区间内保持相对稳定, 如图 3(d) 所示。在保证 PAC 产率尽可能高的前提下, 综合考虑降低盐酸用量成本、盐酸挥发以及减少溶液中氨氮污染, 建议将盐酸质量分数控制在 20% 左右。

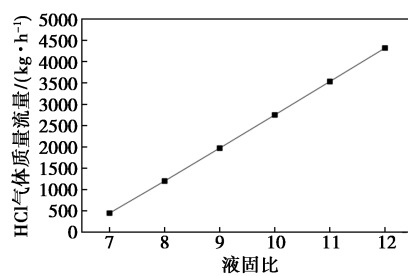
2.3 液固比的优化

在铝灰酸浸过程中, 液固比较低会使溶液黏度大, 不利于粒子的扩散^[15], 而液固比过高会使运行负荷增大, 需要选择合适的液固比以提高 PAC 的产率。在反应温度为 80℃, 盐酸质量分数为 20% 的条件下, 以入料流股中盐酸溶液和铝灰的质量流量之比 (kg/kg) 为操纵变量, 以液体流股中 PAC、气体流股中 HCl、NH₃、NH₄Cl 和 H₂ 的质量流量为采集变量进行灵敏度分析, 结果如图 4 所示。

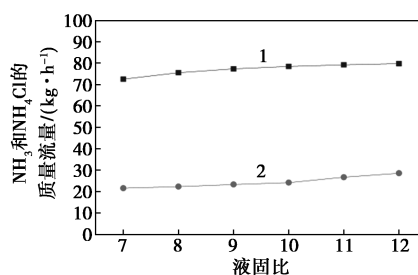
由图 4(a) 可知, 当液固比从 7 增加到 12 时, PAC 的质量流量先上升后趋于稳定。图 4(b) 中随着液固比增加, 盐酸挥发量呈线性增长趋势, 仅控制盐酸溶液的质量增加时, 其挥发比例相对恒定。而



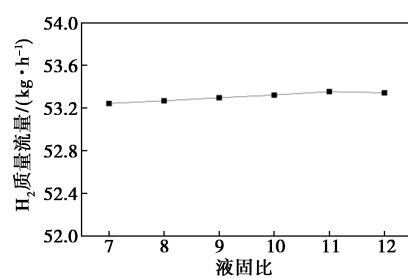
(a)



(b)

1—NH₃; 2—NH₄Cl

(c)



(d)

图 4 液固比对各流股质量流量的影响

图 4(c) 中 NH₃ 和 NH₄Cl 的质量流量随液固比的增加而缓慢上升。综合图 4 的结果可知, 适当提高液固比有利于各反应物之间的充分接触, 从而促进了 PAC 的生成。然而, 当液固比超过 10 后, 反应接近极限, 继续增加盐酸溶液的质量对 PAC 产率的提升作用有限, 甚至在液固比达到 11 时出现下降趋势。此外, H₂ 的质量流量仍保持相对稳定, 说明在研究变量范围内, 金属铝能够在 1 h 内反应完成。为了提高 PAC 的产率, 同时避免盐酸大量挥发引起的腐蚀问题, 降低溶液中的氨氮含量并减轻设备运行负担, 建议将液固比控制在 10。

2.4 爆炸极限分析

铝灰在大量厂内贮存时,不仅占用了宝贵的存储空间,而且存在严重的环境风险。特别是 H_2 和 NH_3 的释放,这 2 种气体在特定浓度下均具备燃烧和爆炸的潜在危险。氢气在空气中的体积分数达到 4.1%~74.8% 时易于燃烧,而在 18.3%~59.0% 的范围内则易发生爆炸^[16]。同样,氨气的爆炸极限范围是 15%~28%,在这一浓度范围内,如遇点火源,将可能引发严重的安全事故。

表 4 模型出口气体的体积流量

出口气体组分	体积流量/($\text{cum} \cdot \text{min}^{-1}$)	体积分数/%
NH_3	1.51	2.8
H_2	8.70	16.1

由表 4 可知,在反应温度为 80°C 、盐酸质量分数为 20%、液固比为 10 的条件下对模型中 H_2 和 NH_3 的体积流量进行变量采集,体积分数均低于爆炸极限。尽管如此,气体扩散和爆炸的潜在风险仍不能忽视。因此,在推动铝灰定量资源化利用的同时,建立严格的气体监测和控制系统,实时监测各反应流程中 H_2 和 NH_3 的浓度,并在浓度接近爆炸极限时自动启动警报和应急处理机制。此外,还应设计合理的气体收集和处理系统,将产生的 H_2 和 NH_3 及时输送至各处理塔中加以利用或安全处理,避免气体扩散以及可能的事故风险。

3 结论

基于铝灰酸浸制取聚合氯化铝的工艺,利用 Aspen Plus 软件建立了铝灰酸浸的仿真模型。在模型研究基础上,探究了反应温度、盐酸质量分数、液固比对 PAC、 HCl 、 NH_3 、 NH_4Cl 和 H_2 质量流量的影响,得到以下结论。

(1) 反应温度、盐酸质量分数和液固比是影响 PAC 产率的关键因素。随着反应温度升高,PAC 的质量流量在达到 80°C 前呈现上升趋势,但随后因盐酸挥发速率急剧增加而下降。盐酸质量分数从 14% 增加到 22% 提高了 PAC 产率,但超过 22% 后,PAC 产率有所下降。液固比从 7 增加到 11 时能够提高 PAC 的产率,但盐酸挥发量也呈线性增长,且液固比超过 11 时 PAC 产率存在下降趋势。综合考虑提高 PAC 产率和减少盐酸腐蚀等因素,铝灰制取聚合氯化铝工艺的最优条件为:反应温度 80°C 、盐酸质量分数 20% 和液固比 10。

(2) 在反应温度为 80°C 、盐酸质量分数为 20%、

液固比为 10 的最优条件下, H_2 和 NH_3 的体积分数分别为 16.1% 和 2.8%,均低于爆炸极限。为避免气体扩散以及可能的事故风险,仍需加强气体的及时输送和收集,建立严格的气体监测及控制系统。

(3) 溶液的氨氮含量随着反应温度升高而下降,但当盐酸质量分数和液固比增加时,溶液的氨氮含量呈现上升趋势。为降低溶液中的氨氮含量,反应温度应高于 70°C ,而盐酸质量分数和液固比分别不宜超过 20% 和 10。

参考文献

- [1] 杨超,冯乃祥.工业二次铝灰资源化回收利用现状[J].现代化工,2022,42(6):73-77.
- [2] Shen Hanlin, Liu Bo, Ekberg C, et al. Harmless disposal and resource utilization for secondary aluminum dross: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 143968.
- [3] 李泽坤,李凤亭.二次铝灰资源化利用研究进展[J].净水技术, 2023,42(8):38-47.
- [4] 崔维.二次铝灰产品化方案及评价[J].现代化工,2024,44(4):75-78,83.
- [5] Mahinroosta M, Allahverdi A. A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 179: 93-102.
- [6] Sarker M S R, Alam M Z, Qadir M R, et al. Extraction and characterization of alumina nanopowders from aluminum dross by acid dissolution process[J]. Int J Miner Metall Mater, 2015, 22: 429-436.
- [7] 晁曦,张延安,张宇斌,等.二次铝灰酸浸制备聚合氯化铝的研究[J].有色金属科学与工程,2021,12(5):1-9.
- [8] 杜凯峰,吕帅帅,倪红军,等.铝灰渣与废盐酸制备聚合氯化铝的试验研究[J].功能材料,2020,51(1):1207-1213.
- [9] 刘定平,王海,陈爱桦,等.铝灰水解制氢过程动力学研究[J/OL]. 湿法冶金. [2024-05-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3012.TF.20240325.1311.004.html>.
- [10] 刘定平,陈爱桦,张向阳,等.铝灰半干法水解脱氮研究[J].化工学报,2023,74(3):1294-1302.
- [11] 孙德强,王旭江,李敬伟,等.铝灰资源化与无害化处置技术研究现状[J].中国有色金属学报,2022,32(6):1734-1746.
- [12] 贺永东,金春容,孙邳程,等.高纯铝灰溶出行为与物相转化规律研究[J].特种铸造及有色合金,2021,41(10):1204-1209.
- [13] 石家力,黄自力,秦庆伟,等.二次铝灰制备聚合氯化铝试验研究[J].金属矿山,2021,(7):206-210.
- [14] Yang Q, Li Q, Zhang G, et al. Investigation of leaching kinetics of aluminum extraction from secondary aluminum dross with use of hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 158-167.
- [15] 袁杰,罗亮昆,林安伟.铝灰酸浸提铝过程动力学研究[J].有色金属:冶炼部分,2022,(6):37-42.
- [16] 蔡彬,邓金珠,檀笑,等.再生铝工业铝灰渣特性及其贮存环境风险防控[J].无机盐工业,2021,53(12):117-121. ■