

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.01.008

高铝粉煤灰高效增值利用新技术

杨会宾

(中铝郑州有色金属研究院有限公司, 郑州 450041)

摘要:针对当前高铝粉煤灰综合利用技术难题,提出了高铝粉煤灰预脱硅烧结法提取氧化铝新工艺。新工艺取消了铝酸钠溶液碳酸化分解工序,改为全种子分解工艺。通过合成技术优化,采用高苛性比合成技术,种分母液与预脱硅后的硅酸钠溶液可制备出合格的洗涤用 4A 沸石。生产过程中,通过补充少量水玻璃用于调节氢氧化铝和 4A 沸石两种产品的产出比例,可以较好地保障生产系统物料平衡。新工艺取消了石灰炉、氧化铝焙烧炉、铝酸钠溶液碳酸化分解和深度脱硅工序,工艺能耗降低,废渣排放量减少,碳排放量降低。此技术生产流程相对简单、技术可行、经济性好、竞争力较强。

关键词:高铝粉煤灰;烧结法;预脱硅;氢氧化铝;4A 沸石

中图分类号:TF821

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)01-0045-06

New Technology of Efficient Value-added Utilization of High Alumina Fly Ash

YANG Hui-bin

(Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., CHALCO, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: A new process to extract alumina from high alumina fly ash by pre-desilication sintering process was proposed to solve the technical problem of comprehensive utilization of high alumina fly ash. The new process cancelled carbonation decomposition of sodium aluminate solution and applied whole seed decomposition process. By optimizing the synthesis technology and using high caustic ratio synthesis technology, 4A zeolite for washing can be produced from spent liquor and sodium silicate solution. In production process, by supplementing a small amount of sodium silicate for adjusting output of aluminum hydroxide and 4A zeolite, material balance of production system can be better guaranteed. The new process eliminated lime furnace, alumina baking furnace, sodium aluminate solution carbonation decomposition and deep desilication process, which reduces energy consumption, waste residue emission and carbon emission. The production process of this technology is relatively simple, technical feasibility, good economy and has strong competitiveness.

Key words: high alumina fly ash; sintering process; pre-desilication; aluminum hydroxide; 4A zeolite

自 2003 年以来,高铝粉煤灰被视为一种铝土矿替代资源被大量研究和开发^[1-4]。高铝粉煤灰中含有约 40% 的 SiO_2 和 50% 的 Al_2O_3 ,二者成分之和

占到了 90% 左右,对高铝粉煤灰的研究也主要是提取和利用这两种主要成分^[5]。相对于铝土矿资源,高铝粉煤灰中氧化硅含量较高,其 A/S 比只有 1.0~

收稿日期:2021-09-18

基金项目:中国铝业股份有限公司科技项目(中铝股份科字[2012]241 号)

作者简介:杨会宾(1976-),男,河南濮阳人,博士研究生,高级工程师

1.2,如果采用传统烧结法工艺直接处理,会造成渣量过大和能耗过高的问题^[6]。所以,研究高铝粉煤灰时一般要考虑回收 Al 和 Si 两种成分,并且要采用不同于铝土矿提取氧化铝的工艺技术。近几年,高铝粉煤灰的研究分为碱法和酸法两大类,酸法工艺主要有盐酸一步酸溶法^[7]、硫酸法^[8]、硫酸铵法^[9-10]、硫酸氢铵法^[11]等,碱法工艺主要有预脱硅碱石灰烧结法^[12]、石灰烧结法^[13]、高压水化学法等,但除预脱硅碱石灰烧结法曾应用于工业化生产外,其它各工艺技术均处于实验室或中试阶段。

内蒙古呼和浩特曾建设一条年产 20 万 t 氧化铝的高铝粉煤灰提取氧化铝生产线,采用预脱硅碱石灰烧结法技术。从该条生产线的技术原理看,此工艺依然存在综合工艺能耗高、废渣排放量大、硅系列产品开发应用难度大等诸多烧结法工艺的固有问題。

通过对粉煤灰物料组分的分析和研究,结合种分母液制备 4A 沸石实验室研究和生产流程物料平衡计算结果,本文提出了一条粉煤灰综合利用新工艺,有望改善粉煤灰提取氧化铝技术的整体经济性。

1 预脱硅碱石灰烧结法技术现状

粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝工艺中,首先,粉煤灰与 NaOH 溶液混合进行预脱硅,将原粉煤灰铝硅比从约 1.2 提高到 2.0 左右。脱硅粉煤灰再采用传统碱石灰烧结法提取氧化铝。脱硅液用来制备硅钙渣的同时回收碱,碱液返回预脱硅工序循环使用。

该技术曾在内蒙古自治区得到产业化应用,建设了一条年产 20 万 t 氧化铝、联产 16 万 t 硅钙渣的示范生产线。生产运行过程中,该生产线后期又进行了大量技术改造,生产状况逐年好转,工艺技术指标也在不断优化和提高。

虽然生产线可以连续稳定运行,但该技术依然存在一些问题,主要体现在能耗高、产渣量大、硅系副产品市场销售难度大三个方面。由于种种原因,该项目于 2018 年关停。

2 预脱硅碱石灰烧结法新工艺

2.1 新工艺技术思路

通过技术经济分析可知,高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法工艺技术可行,但经济性、环保性差。要改变这种现状只能从简化工艺、降低渣量、增加产品附加值等几个方面入手。

通过实验室研究及物料衡算,对原工艺做如下改动:铝酸钠溶液改为全种分分解工艺,种分母液与预脱硅产出的硅酸钠溶液合成 4A 沸石,种分母液配料烧结为备用流程。新工艺取消碳分,取消石灰炉,取消氧化铝焙烧炉,只产出氢氧化铝和 4A 沸石两种产品。新工艺流程简图如图 1 所示。

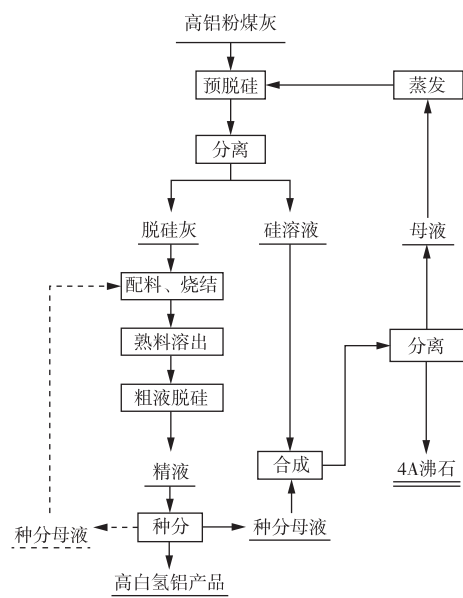


图 1 粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法新工艺流程简图

Fig. 1 New process diagram of fly ash pre-desilication alkaline lime sintering method

新技术思路中有两点需深入研究,一是需要研究种分母液制备 4A 沸石技术,二是需要建立新的生产物料平衡。只要解决上述两方面问题,此技术思路在工艺和技术上将完全具备产业化应用条件。

2.2 高苛性比溶液体系制备 4A 沸石

传统水热法合成 4A 沸石是以水玻璃和低苛性比铝酸钠溶液(精液、粗液)为原料,水玻璃模数(氧化硅和氧化钠的摩尔比)在 3.20 左右,铝酸钠溶液苛性比 1.50 左右,技术成熟^[14]。而在粉煤灰提取氧化铝生产流程中,预脱硅产出的硅酸钠溶液模数只有 0.86,远低于水玻璃的模数;种分母液的苛性比为 3.46,远高于精液和粗液的苛性比。溶液成分的差别使得新合成体系的碱度(氧化钠和氧化铝的摩尔比,苛性比)远高于传统 4A 沸石合成体系,这种差别将严重影响 4A 沸石合成过程,需通过试验研究重新确定最佳合成条件。

2.2.1 试验原料

主要试验原料为种分母液和硅酸钠溶液。种分

母液取自氧化铝厂立盘过滤机滤液,将成分调整为粉煤灰提取氧化铝工况溶液成分;硅酸钠溶液由粉煤灰实验室脱硅制得,其成分与生产上预脱硅溶液成分基本一致。种分母液成分(g/L): $\text{Na}_2\text{O}_\text{T}$ 113.13、 $\text{Na}_2\text{O}_\text{K}$ 84.80、 Al_2O_3 40.35、 $\alpha_\text{K}=3.46$ 。硅酸钠溶液成分(g/L): $\text{Na}_2\text{O}_\text{T}$ 72.98、 $\text{Na}_2\text{O}_\text{K}$ 59.76、 Al_2O_3 0.48、 SiO_2 49.47。

2.2.2 试验和检测方法

4A 沸石制备试验采用水热合成法。根据溶液成分计算出两种溶液所需数量,把盛有铝酸钠溶液的烧杯置于保温水浴槽中,将计量好的硅酸钠溶液迅速加入计量好的铝酸钠溶液中,混合均匀后加入1%~2%的结晶助剂,然后提高水浴温度进行晶化反应。反应完毕后,用布式真空过滤器分离浆液,滤饼用去离子水洗涤4次,置于烘箱内85℃烘干3h,烘干滤饼即为4A沸石产品。

两种溶液配比按4A沸石的分子组成进行计算($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$),配料硅铝比取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.9\sim 2.1$ (混合浆液中 SiO_2 和 Al_2O_3 摩尔数之比)。

4A沸石XRD检测选用D8ADVANCE型X—射线衍射仪。样品SEM检测选用S4800冷场发射扫描电子显微镜。粒度测试采用SUCCELL/M型激光粒度仪。白度测试采用ZB-A型白度色度仪。

2.2.3 4A沸石合成试验

首先采用常规4A沸石合成条件进行试验。设定配料硅铝比分别为1.9、2.0、2.1,合成温度60℃,时间30min;晶化温度90℃,时间1.5h。试验样品分析结果如表1所示。样品XRD检测结果如图2所示。

表 1 4A 沸石样品分析结果 1

Table 1 Analysis results 1 of 4A zeolite sample

样品编号	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	钙交换/mg*	粒度/ μm	白度/%	pH
1—1#	1.9	233.73	3.14	98.53	9.80
1—2#	2.0	240.06	3.26	98.46	9.82
1—3#	2.1	250.28	3.35	98.52	9.76

注: * 每克干基吸附的 CaCO_3 ,下同

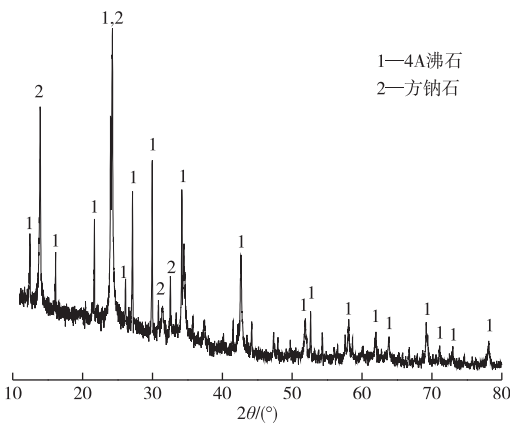


图 2 4A 沸石样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of 4A zeolite sample

由表1可知,运用传统工艺条件制备出的4A沸石钙交换低于295mg CaCO_3/g 的国家标准要求,样品不合格。从图2可知,钙交换低的主要原因是样品中存在方钠石杂相。这是因为,当4A沸石合成体系碱度较高时,4A沸石结晶差、易生成方钠石相,杂相的存在降低了产品钙交换容量。

根据4A沸石合成机理,当溶液体系碱度过高时,应弱化合成条件,以抑制方钠石晶体的生成。对合成条件进行弱化调整后开展了试验,固定合成体系硅铝比2.1不变,工业生产上两种溶液混合后温度约为50℃,将这一温度设定为合成温度,合成时间设定为15min;晶化温度分别为70、75、80、85℃,晶化时间分别为0.5、1.0h。试验样品分析结果如表2所示。从表2可知,随着溶液体系晶化温度降低,样品钙交换能力有升高趋势,在75℃时达到最高,为311.49mg CaCO_3/g ;样品粒度随温度降低有细化趋势;当温度降至70℃时,钙交换又有所降低,从粒度和pH来看,此时主要是试验样品结晶不完全所致。所以,最佳晶化温度为75℃,时间0.5~1.0h。

对试验结果较好的2—4#样品进行了XRD及SEM检测,结果如图3所示。从XRD检测结果看,4A沸石样品结晶良好,没有杂相;SEM检测结果表明,4A沸石晶体为正六方体,结晶体每个棱都有倒角,是典型的4A沸石晶体形貌。

表 2 4A 沸石样品分析结果 2
Table 2 Analysis results 2 of 4A zeolite sample

样品编号	晶化温度/℃	晶化时间/h	钙交换/mg*	粒度/ μm	白度/%	pH
2-1#	70	0.5	285.64	1.71	98.77	10.88
2-2#		1.0	293.56	2.04	98.45	9.62
2-3#	75	0.5	308.58	2.69	98.25	9.31
2-4#		1.0	311.49	2.51	98.36	9.48
2-5#	80	0.5	295.33	2.88	98.55	10.01
2-6#		1.0	290.89	2.57	98.22	9.76
2-7#	85	0.5	276.15	3.01	98.35	9.42
2-8#		1.0	285.44	3.12	99.21	9.35

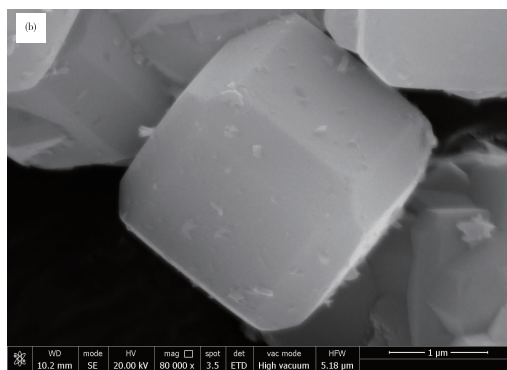
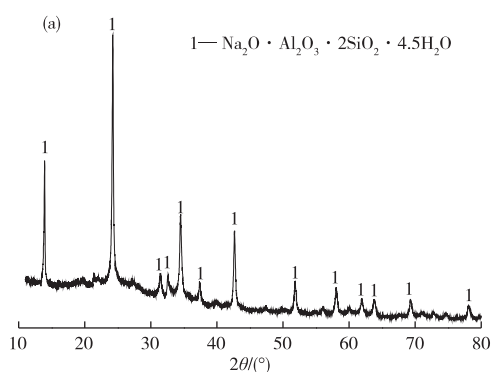


图 3 4A 沸石 XRD 谱(a)与 SEM 形貌(b)

Fig. 3 XRD pattern (a) and SEM morphology of 4A Zeolite sample

试验结果表明,虽然种分母液和粉煤灰预脱硅产生的硅酸钠溶液化学成分与传统 4A 沸石合成原料相差较大,但通过调整合成条件,依然可以制备出合格产品。

2.3 新工艺主要物料平衡概算

新工艺技术路线中,主要物料平衡是氧化硅和氧化铝的平衡,即预脱硅产生的全部硅酸钠溶液能否恰好与全部种分母液完全反应,这是新工艺能否运行的关键问题。

表 3 是结合粉煤灰提取氧化铝工业运行数据和实验室数据所列出的高铝粉煤灰(原灰)和脱硅灰化学成分。由表 3 可以计算出粉煤灰脱硅效率为 38%,以表 3 中粉煤灰成分和脱硅效率进行计算,按照年产 20 万 t 氧化铝计,新工艺主要物料及产品量计算结果如下:氧化铝(折总量)20 万 t;脱出二氧化硅 7.87 万 t;产出 4A 沸石 23.60 万 t;4A 沸石消耗氧化铝 6.72 万 t;剩余氧化铝 13.28 万 t;折合氢氧化铝产量 20.30 万 t;种分分解率 66.38%。可知,当种分分解率达到 66.38%时,硅酸钠溶液和种分母液才能完全反应,而生产上铝酸钠溶液很难达到如此高的种分分解率。所以,在正常分解率情况下,合成 4A 沸石时种分母液过量。此时,可以考虑通

过外加水玻璃的方式消耗掉这部分种分母液,从而达到整个生产系统的物料平衡。

表 3 高铝粉煤灰预脱硅效果

Table 3 Pre-desilication effect of high alumina fly ash

样品	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	A/S
粉煤灰(原灰)	41.46	47.5	1.15
脱硅粉煤灰	28	52	1.86

根据生产实际情况,按照年产 20 万 t 氧化铝计,设定铝酸钠溶液的种分分解率为 55%,补充水玻璃后的主要物料及产品量计算结果如下:氧化铝量(折总量)20 万 t;脱出二氧化硅 7.87 万 t;需补充氧化硅量 2.68 万 t;实际产出 4A 量 31.75 万 t;氧化铝产量 11.00 万 t;折合氢氧化铝产量 16.83 万 t;种分分解率 55%。

水玻璃引入的二氧化硅量约占总硅量的 25%左右。生产实际运行过程中,种分分解率和预脱硅效率的波动可以通过水玻璃的添加量来调节和弥补,以达到分解系统、预脱硅系统和 4A 沸石制备系统间的物料平衡。

以年产 20 万 t 氧化铝生产规模计算,新工艺年

产4A沸石31.75万t、氢氧化铝16.83万t,根据当前的市场容量分析,这两种产品的产量对市场冲击不大,可以正常销售。

2.4 新工艺技术特点和应用前景

1)氧化铝产出率高。4A沸石合成母液中氧化铝浓度只有2~3 g/L,精液中的氧化铝经过种分和制备4A沸石后几乎全部成为产品,而原工艺碳分母液中氧化铝浓度为12~15 g/L,氧化铝回头量较大;新工艺同时取消了深度脱硅,进一步降低了氧化铝回头量。所以新工艺氧化铝产出率得以提高,每立方米精液多产出氧化铝10 kg以上。

2)能耗较低。新工艺取消了石灰炉、氧化铝焙烧炉、碳分和深度脱硅工序,生产流程得以简化;不再有焦炭、煤气或天然气消耗,避免了CO₂压缩所需的动力消耗,综合工艺能耗能够显著降低,CO₂排放量大大减少,相对而言属低碳工艺。

3)产渣量低。新工艺没有石灰炉,避免了石灰做为废渣排放;不再生产活性硅酸钙产品,避免了其可能产生的渣量排放。

4)产品附加值高。新工艺只产出氢氧化铝和4A沸石两种产品。氢氧化铝为高附加值的高白氢氧化铝产品,可用于玛瑙填料和阻燃填料;4A沸石产品可用作无磷洗衣粉助剂。这两种产品的附加值均高于冶金级氧化铝。

基于上述技术特点,新工艺经济性有望得到显著提升,环保性也会有所改善,与原工艺相比具有一定技术优势和成本竞争力。当前中国4A沸石需求量约40万t,受限于4A沸石的市场容量,新工艺较适用于年产量不超过20万t(折氧化铝量)的小规模生产,应用于更大产能规模时依然会面临硅系列产品销售难题。

3 结论

1)以高铝粉煤灰为原料,采用预脱硅碱石灰烧结法新工艺可以高值化利用高铝粉煤灰资源。新工艺中,铝酸钠溶液采用全种分工艺,氢氧化铝和4A沸石为主要产品。通过高苛性比合成技术优化,种分母液与预脱硅后的硅酸钠溶液可制备出合格的洗涤用4A沸石。生产过程中,通过补充少量水玻璃用于调节两种产品的产出量,可以较好的保障生产系统物料平衡。

2)新工艺取消了石灰炉、氧化铝焙烧炉、铝酸钠溶液碳酸化分解和深度脱硅工序,工艺能耗降低,废渣排放量减少,碳排放量降低。此技术生产流程相

对简单,技术可行、经济性好、竞争力较强。

3)新工艺两种产品的附加值较高,但受高白氢氧化铝和4A沸石两种产品市场容量制约,新工艺的生产规模不能太大,较为经济合理的规模是年产20万t氧化铝。

参考文献

- [1] 秦晋国. 高铝粉煤灰全资源化利用技术的研究与开发[J]. 轻金属, 2012(9): 3-7.
QIN J G. Research and development of full utilization technology of high alumina fly ash[J]. Light Metals, 2012(9): 3-7.
- [2] 蒲维, 梁杰, 雷泽明, 等. 粉煤灰提取氧化铝现状及工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(2): 9-12.
PU W, LIANG J, LEI Z M, et al. Research progress on extraction of alumina from fly ash [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(2): 9-12.
- [3] 杨权成, 马淑花, 谢华, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2012(3): 3-6.
YANG Q C, MA S H, XIE H, et al. Research progress on extraction of alumina from high alumina fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(3): 3-6.
- [4] 高荣, 郭建民, 云冬冬, 等. 电厂粉煤灰提取氧化铝的发展前景[J]. 煤炭加工与综合利用, 2013(2): 65-69.
GAO R, GUO J M, YUN D D, et al. Development prospect of extraction of alumina from fly ash in power plant[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2013(2): 65-69.
- [5] 曹君, 方莹, 范仁东, 等. 粉煤灰提取氧化铝联产二氧化硅的研究进展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(8): 10-13.
CAO J, FANG Y, FAN R D, et al. Research progress on the co-production of silica from alumina with fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(8): 10-13.
- [6] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
BI S W, YU H Y. Alumina Production Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [7] 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.
GUO Z H. Technology and industrial development of one-step acid solution extraction of alumina from fly ash[J]. Coal Engineering, 2015, 47(7): 5-8.
- [8] 吕莹璐, 陈朝轶, 茆志慧, 等. 硫酸法处理粉煤灰制备冶金级氧化铝[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(11): 22-24.
LV Y L, CHEN C Y, MAO Z H, et al. Preparation of metallurgical grade alumina from fly ash by sulfuric acid method [J]. Nonferrous Metals (Extractive

- Metallurgy), 2013(11):22-24.
- [9] 隋丽丽, 翟玉春. 硫酸铵焙烧粉煤灰提氧化铝[J]. 矿冶, 2016, 25(4):33-35.
SUI L L, ZHAI Y C. Extraction of alumina from fly ash by calcination with ammonium sulfate[J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(4):33-35.
- [10] 晋新亮, 彭同江, 孙红娟. 硫酸铵焙烧法提取粉煤灰中氧化铝的工艺技术研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(2):59-63.
JIN X L, PENG T J, SUN H J. Extraction of alumina from fly ash by ammonium sulfate roasting[J]. Non-metallic Mines, 2013, 36(2):59-63.
- [11] 李来时, 吴玉胜. 硫酸氢铵溶液法处理粉煤灰生产冶金级氧化铝工业化可行性分析[J]. 轻金属, 2015(10):10-13.
LI L S, WU Y S. Industrial feasibility analysis of producing metallurgical alumina using coal fly ash with ammonium bisulfate solution process[J]. Light Metals, 2015(10):10-13.
- [12] 张战军. 从高铝粉煤灰中提取氧化铝等有用资源的研究[D]. 西安:西北大学, 2007.
ZHANG Z J. Study on extraction of alumina and other useful resources from high alumina fly ash[D]. Xi'an: Northwestern University, 2007.
- [13] 孙培梅, 李广民, 童军武, 等. 从电厂粉煤灰中提取氧化铝物料烧结过程工艺研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(7):744-747.
SUN P M, LI G M, TONG J W, et al. Study on sintering process of extracting alumina from fly ash of power plant[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(7):744-747.
- [14] 崔志明. 4A沸石合成新工艺的研究[J]. 化学工业与工程技术, 2012, 33(2):52-54.
CUI Z M. Study on new synthesis technology of 4A zeolite[J]. Chemical Industry and Engineering Technology, 2012, 33(2):52-54.