

粉煤灰盐酸法提取氧化铝除杂工艺技术简介

孟祥田

中国神华哈尔乌素露天煤矿 内蒙古 鄂尔多斯 010300

摘要: 粉煤灰盐酸法提取氧化铝工艺技术突破了碱法技术渣量大、伴生有价元素难以协同提取等难题,但同时引入了铁、钙、镁、钾、钠等多种元素杂质。准能公司研发了一系列粉煤灰盐酸法提取氧化铝除杂技术,文章分别介绍了磁选除铁、树脂除铁、树脂除钙、除磷除硅、结晶氯化铝洗涤和结晶氯化铝低温煅烧水洗等技术,结合试验效果,提出了“高效氧化—树脂除铁—除磷除硅—结晶氯化铝低温煅烧水洗”的除杂技术路线。

关键词: 粉煤; 酸法氧化铝; 除杂

我国铝土矿资源严重匮乏,根据《中国矿产资源报告2022》显示,我国铝土矿资源储量7.11亿吨,且品位低,以一水硬铝石为主,矿石质量差,加工难度大、能耗高。国内铝土矿供给难以满足长期旺盛的需求,2022年我国铝土矿进口量达10742万吨,对外依存度超过57%,寻找替代资源刻不容缓。

为解决我国铝土矿资源不足,粉煤灰污染环境等问题,国能准能集团有限责任公司(以下简称准能公司)自2004年开始煤炭伴生资源综合利用研究工作,遵循“减量化、再利用、资源化”原则,开发出了具有自主知识产权的“一步酸溶法”粉煤灰提取氧化铝工艺技术,2011年建成4000吨/年氧化铝工业化中试装置,历经八次全流程试验运行,验证了技术可行性和设备可靠性。

1 “一步酸溶法”工艺简介

“一步酸溶法”工艺主要由配料、溶出、分离洗涤净化、蒸发结晶、焙烧、酸回收六个工序组成^[1]。

相比于碱法粉煤灰提取氧化铝技术,“一步酸溶法”工艺属具有流程短、渣量少、酸可循环使用、技术条件宽泛、综合利用率高等优点。“一步酸溶法”技术利用氧化铝溶于盐酸而二氧化硅不溶于盐酸的原理,可以实现铝和硅的高效分离,但与此同时,粉煤灰中的碱金属元素(Li, Na, K等)、碱土金属元素(Ca, Mg、Fe等)和少量的磷、硅等杂质都会反应进入到溶出液中,如果不进行除杂处理,将会影响氧化铝产品质量。准能公司历经多年的研发,研究开发了一系列粉煤灰盐酸法提取氧化铝除杂技术,下面进行简要介绍。

2 除铁技术

2.1 磁选除铁技术

粉煤灰中的铁既有铁的氧化物独立矿物存在,如赤铁矿、磁铁矿等,也有以类质同像形式存在的其他复杂矿物,如尖晶石铁酸盐、无定型铝硅酸盐等。磁选法是

利用矿石中铁矿物磁性的不同来达到分选的目的,主要分为干法磁选和湿法磁选。

吴永峰^[2]等开展了循环流化床粉煤灰干法磁选除铁实验研究。将灰在120℃下烘干,分别在不同电流和电压的工艺条件,进行干法磁选试验,收集不同工艺条件下磁选后的磁选灰、磁选富集灰样品进行分析。循环流化床粉煤灰的干法磁选效果不理想,一是由于循环流化床粉煤灰粒度细,团聚严重,二是难以靠磁性将弱磁性的Fe₂O₃和非磁性矿物较好地分离。

粉煤灰酸法提取氧化铝中试装置采用两级湿法磁选除铁工艺开展中试验,粉煤灰与水混制成原矿浆,经强磁筒磁选机和弱磁筒磁选机两次磁选后,产出低铁矿浆经过滤分离后再进入配料工序^[3]。湿法磁选除铁中试验效果不理想,一是除铁率仅为40%左右,磁选除铁后氧化铝中的铁含量不满足氧化铝国家标准;二是原料损失较大,磁性物和非磁性矿物分离效果不理想,导致磁选出的尾矿较多;三是工艺流程较复杂,磁选后的矿浆还需经过滤分离,且过滤后物料含水率较高,约50%左右,与酸回收工序回收的27%浓度盐酸配料时,导致成品料浆酸度较低,溶出效果差。

2.2 树脂除铁技术

粉煤灰中铁杂质经过盐酸溶出,固液分离后进入氯化铝溶液中,既有Fe³⁺又有Fe²⁺。离子交换树脂只能选择吸附Fe³⁺,不能有效吸附Fe²⁺,故需要在生产过程中需先将Fe²⁺氧化为Fe³⁺,才能将铁离子深度去除。粉煤灰提取氧化铝中试装置采用臭氧作为氧化剂,将溶液中的亚铁离子转化成三价铁离子。由臭氧发生装置产生的臭氧通入氧化罐中,与物料进行充分混合反应,未反应的臭氧经酸雾吸收和尾气破坏器分解后外排大气。氧化后料液经射流曝气后进入脱氧罐,完成脱氧后送入下一单元。高效氧化技术对亚铁离子的氧化率可达到100%,除此之

外, 臭氧对沉降分离过程向料液中加入聚丙烯酰胺絮凝剂具有分解作用, 避免了有机物可能造成除铁树脂的堵塞。

粉煤灰经过盐酸溶出、固液分离、高效氧化得到粗精液, 具有温度高、粘度大等特点, 且受产品质量限制, 系统对铁离子的去除精度要求高。粉煤灰酸法提取氧化铝中试装置采用连续离子交换吸附工艺, 在生产运

行过程中将已经饱和的部分树脂切换出系统, 未饱和的树脂继续使用直至饱和, 从而提高树脂利用率。树脂除铁后料浆中 Fe^{3+} 浓度 $< 10\text{mg/L}$, 满足深度除铁要求。具体工艺流程如图1所示, 除铁系统分为吸附区、反冲区、再生区、顶水区。

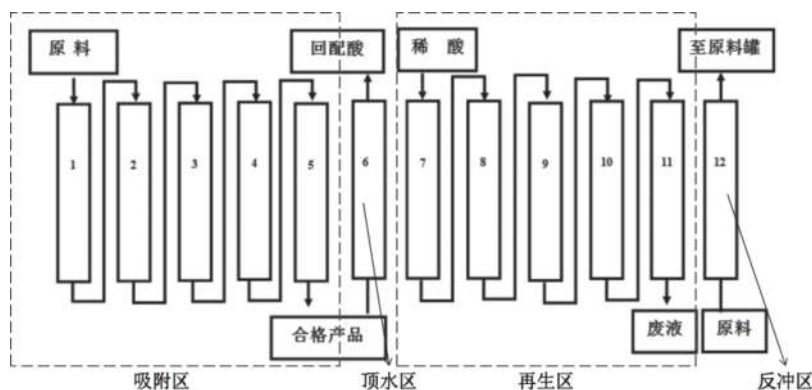


图1 连续离子交换工艺流程示意图

1) 吸附区: 五柱串联正向运行模式, 原料经过5级处理得到合格料液。树脂在经过5级的处理后最终饱和后进入反冲区; 2) 反冲区: 单柱逆流运行模式, 使用原料在短时间内大流量反向冲洗树脂, 有利于疏松树脂层并且去除残留在树脂层表面的杂质; 3) 再生区: 五柱串联正向运行模式。0.1mol/L的酸液处理后能够将吸附在树脂上的铁离子去除, 恢复树脂的性能; 4) 顶水区: 单柱逆流运行模式, 用经过吸附区处理后得到的合格料液反向置换残存在树脂中的稀酸, 一可以提高产品的浓度, 二可以防止因氯离子浓度太低导致的四氯化铁络合离子的水解作用, 出现料头铁离子浓度偏高的情况发生, 同时顶出的稀酸可以回配稀酸继续使用。

3 树脂除钙技术

粉煤灰酸法提取氧化铝中试装置试验了多种除钙的工艺方法, 如沉淀脱钙法、稀酸浸出法和树脂除钙法。其中树脂除钙法在除钙率上优势明显, 本文主要介绍中试装置采用的树脂除钙技术。

通过对强碱性阴离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂、阳离子交换树脂、螯合树脂四大类型的树脂的筛选研究, 发现现有的部分树脂虽然对铝钙具有一定的选择性, 但效果不佳, 不能满足粉煤灰酸法提取氧化铝工艺要求。郭昭华^[4]等人发明提供了一种用于从氯化铝溶液中脱除钙离子的螯合树脂, 即LSC-Ca树脂, 该树脂具有巯基、磷酸基和羧基3种功能团, 大大提高对钙的吸附率。

中试试验采用连续离子交换树脂除钙装置, 其工艺与树脂除铁技术相似, 分为吸附区、再生区、顶水区。吸附

区为8柱串联, 正向进料, 原料吸附经处理后得到合格料液; 再生区为5柱串联, 正向进料, 使用软化水为再生剂处理树脂, 恢复树脂性能; 顶水区为1柱, 反向进料, 使用吸附经处理后得到合格料液置换再生剂, 防止再生剂进入合格料液, 稀释合格料液, 还可以使得树脂柱内树脂松动, 防止树脂板结。除钙树脂饱和后洗脱下来的液体称作除钙洗脱液, 主要成分为氯化钙、氯化铝, 除钙洗脱液经蒸发浓缩、反应结晶、洗脱液脱固处理后, 滤液进入到酸回收系统中实现循环利用, 滤饼与酸溶尾渣(白泥)统一处理。

虽然树脂除钙系统的除钙率达到99.2%, 但是除钙效率较低, 且对原料的氯化铝浓度要求较高, 需要在除钙前加入铝液浓缩工序。因此, 树脂除钙系统工序复杂, 成本较高, 经济效益较差。

4 除磷除硅技术

在“一步酸溶法”工艺技术中, 虽然酸浸液中磷、硅的含量较小, 但是在酸浸液多次循环后会引入杂质磷、硅的富集, 当富集到一定浓度时, 会影响氧化铝产品的质量。因此, 需解决粉煤灰“一步酸溶法”生产氧化铝酸浸液中磷、硅杂质离子深度去除的难题。

杨磊^[5]等人开展了粉煤灰酸法提取氧化铝酸浸液中磷、硅的去除研究, 在树脂除铁后的氯化铝溶液中加入二氯化锆, 二氯化锆对磷有较大的吸附量, 在吸附去除磷杂质的同时吸附硅, 纯化了酸浸液。实验结果表明, 在加入二氯化锆的量为1.1g/L、反应时间30min、温度50℃、搅拌速度200r/min的条件下, 对磷的去除率达

到88.64%、硅去除率为66.22%，满足后续工艺对杂质含量的要求。该研究成果可作为设计输入，直接应用于粉煤灰酸法提取氧化铝工业化实施过程中。

5 钾、钠、钙、镁等杂质去除技术

粉煤灰酸法提取氧化铝工艺中，蒸发结晶工序是氯化铝溶液进行浓缩和结晶，然后进行过滤分离得到结晶氯化铝。因蒸发母液多次循环，引起K、Na和Mg等杂质离子富集，影响晶体纯度，进而影响氧化铝产品的品质。

5.1 结晶氯化铝洗涤技术

理论上，结晶氯化铝在浓盐酸或 AlCl_3 饱和溶液中不再进行溶解，反之，晶体表面附液中携带的高浓度杂质离子并没有达到饱和状态，此时更易溶于浓盐酸或 AlCl_3 饱和溶液中，因此，可考虑采用浓盐酸或 AlCl_3 饱和溶液对结晶氯化铝进行洗涤，以降低晶体附液中的杂质含量，实现提高晶体纯度的目的。

对粉煤灰酸法提取氧化铝中试装置中的三效顺流蒸发器进行改造，增加搅洗及二次离心环节^[6]。工艺流程如图2所示，一级离心机分离出的氯化铝晶体先进入搅洗槽，经由二效蒸发器抽出的饱和氯化铝溶液充分搅洗后送往二级离心机进行固液分离，分离后的结晶氯化铝中杂质含量明显降低，洗涤效率为60%-90%之间。

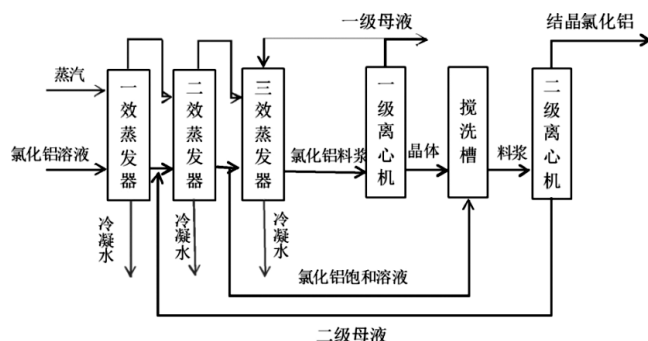


图2 蒸发器改造后流程

5.2 结晶氯化铝低温煅烧水洗技术

杜善周^[7]等人发明了一种从结晶氯化铝生产低镁和低钙氧化铝的方法，可以有效去除结晶氯化铝中镁和钙杂质，从而得到低镁和低钙的氧化铝。步骤如下：1) 将结晶氯化铝在350-400℃加热分解，得到无定型粗氧化铝；2) 将粗氧化铝与盐酸水溶液按照一定比例在60-90℃浸出30min，浸出结束后进行过滤分离，得到滤饼；3) 将前一步骤所得滤饼与盐酸水溶液按照一定比例在120℃左右的温度下高温浸出60min，高压浸出后得到呈胶体状态的浸出混合物。将该混合物调节pH至6-7，过滤得到滤液和滤饼；4) 将前一步骤所得滤饼煅烧得到氧化铝。

结晶氯化铝极易分解，在180-400℃温度下就可以

实现90%以上的分解，分解产生氧化铝、氯化氢和水蒸气，此时产生的氧化铝为非晶态的粗氧化铝。结晶氯化铝中的K、Na、Ca、Mg等杂质元素主要以氯化物的形式存在，在一定的温度和压力下，用弱酸性的水即可洗掉粗氧化铝中的杂质元素。结晶氯化铝低温煅烧水洗技术可以将“一步酸溶法”工艺中的树脂除钙、结晶氯化铝洗涤等除杂工艺合并为一步，把铝从众多杂质中分离出来，同时去除氧化铝中钾、钠、钙、镁等杂质元素，成品氧化铝中 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO 杂质含量均小于0.02%。经该技术优化后，粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺流程可优化为如图3所示。

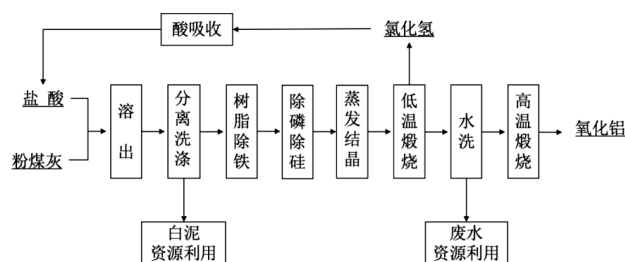


图3 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺流程

结束语

准能公司历经多年的研发，研究开发了一系列粉煤灰酸法提取氧化铝除杂技术，经过不断的试验优化改进，逐步形成了“亚铁氧化-树脂除铁—除磷除硅—结晶氯化铝低温煅烧水洗”的除杂技术路线，解决了粉煤灰酸法提取氧化铝的精细化除杂难题，为建设高铝粉煤灰提取氧化铝示范基地提供了技术保障，这对我国铝土矿战略资源的安全保障、煤炭企业的高质量转型具有重要意义。

参考文献

- [1]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(07):5-8.
- [2]吴永峰.粉煤灰综合利用磁选除铁工艺技术研究[J].世界有色金属,2020,(05):210-212.
- [3]李世春,池君洲,陈东等.粉煤灰与盐酸生产氧化铝的除铁工艺研究[J].河南科技,2021,40(25):127-129.
- [4]郭昭华,王宏宾,池君洲等.一种除钙树脂的制备方法[P].北京:CN107602750A,2018-01-19.
- [5]杨磊.粉煤灰酸浸液中磷、硅去除技术研究[J].轻金属,2021,(02):20-25.DOI:10.13662/j.cnki.qjs.2021.02.005
- [6]贺瑞国,姬学良.结晶氯化铝净化的实践与研究[J].化工管理,2020,(12):57-58.
- [7]杜善周,白晓伟,范培育等.一种从结晶氯化铝生产低镁和低钙氧化铝的方法[P].内蒙古自治区:CN113292088B,2023-04-14.