

粉煤灰酸法提取氧化铝工艺中结晶氯化铝的提纯流程概述

丁瑞平

国能准能准资氧化铝中试厂

[摘要] 结晶氯化铝是粉煤灰酸法提取氧化铝工艺中的关键中间产物，如何经济有效地提升其纯度至达标是整个工艺实现工业化的难点之一。本文结合粉煤灰的成分特点和具体的工艺流程，对生产过程中影响结晶氯化铝纯度的多种因素作了分析；针对采用的分离提纯方法，分别从原理上和分离效果上进行了描述，其中重点分析了蒸发结晶、氯化铝洗涤、盐析结晶对提纯效果的影响，最后对结晶氯化铝提纯方法的发展方向作了展望。这对未来进一步改进结晶氯化铝提纯流程，加快实现粉煤灰酸法制铝工艺的工业化应用具有一定的意义。

[关键词] 粉煤灰；结晶氯化铝；分离；提纯

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.12.1785

1 前言

我国的优质铝土矿资源较为匮乏，含铝矿石主要以中低品位的一水硬铝石为主，以其作原料用于生产氧化铝，成本较高。而同时，快速发展的经济对铝土矿的需求巨大，当前，我国铝土矿资源进口量占年消耗量50%以上。因此，寻找铝土矿替代资源、开发适用于低品位铝土矿（高岭土、煤矸石和粉煤灰）生产氧化铝工艺技术是当务之急。

粉煤灰是燃煤电厂排放的固体废弃物，其每年排放量巨大，通常在环境中堆积置放，主要由氧化铝和氧化硅组成。据报道，内蒙古西部准格尔、土石、卓资山地区是中国特有的高铝煤炭资源富集地区，现已探明煤铝共存的煤炭资源量500多亿t，煤中氧化铝含量10%~13%，煤炭经发电燃烧后形成的粉煤灰中氧化铝含量高达40%~55%^[1]。如果能对其进行有效地加以利用，不仅可以缓解我国铝土资源紧张的现状，还可减少粉煤灰排放造成的土地浪费和环境污染。

高铝粉煤灰作为潜在的可替代铝源之一，如何找到一条经济、科学、有效的生产处理工艺，已成为近些年国内外研究的热点。神华集团以准格尔矸石电厂循环流床锅炉粉煤灰为原料，进行了资源综合利用研究，现已成功研发出了粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺。其煤灰主要成分如表1所示。

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

可见，粉煤灰中含有多种金属和非金属杂质，其成分较为复杂，氧化铝和氧化硅含量较高，尤其氧化铝占比50%以上。

2 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺简介

“一步酸溶法”工艺采用盐酸去酸浸高铝粉煤灰，酸浸液经过分离处理（板框过滤、除铁、除钙树脂系统离子吸附）去除酸不溶物和杂质离子成为精制液，精制液经浓缩结晶产出结晶氯化铝，结晶氯化铝经焙烧生产出符合市场标准的氧化铝产品，最终实现高铝粉煤灰的高效综合利用。其主干工序为配料、溶出、分离洗涤净化、蒸发结晶、焙烧、酸

回收，具体内容如图2所示。

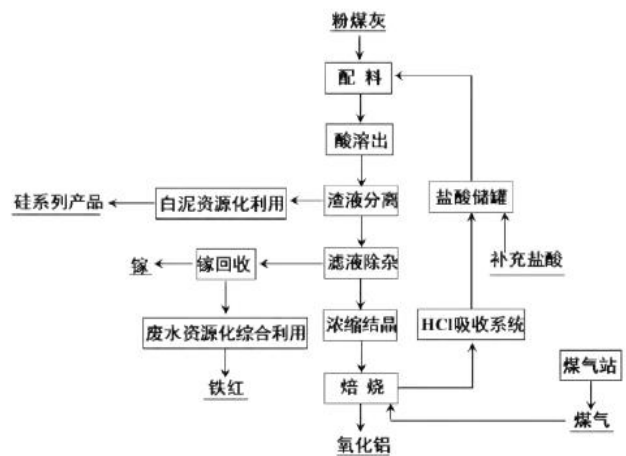


图2 粉煤灰酸法提取氧化铝生产流程

与常规碱法制铝工艺相比，粉煤灰酸法制铝工艺的特点在于，粉煤灰中大部分金属元素均易溶于酸进入酸浸液中，生成可溶性的氯化盐。酸浸液中尤其以钾、钠、钙、镁、铁等元素的含量较大，且铁、铝二者的水解性质类似。为了使氧化铝产品达到冶金级一级品标准，就要有效分离铝离子与其它杂质离子，这在现有技术条件下不易实现。另外，氧化铝是由结晶氯化铝经焙烧形成，焙烧是固相反应过程，在固相中进行杂质去除比液相中难度更大，液相除杂技术更加丰富多样，因此，在上游工序中进行中间产物结晶氯化铝的纯度控制较为关键，结晶氯化铝除杂技术是“一步酸溶法”工艺需突破的重点、难点。

3 粉煤灰酸法制铝工艺中结晶氯化铝提纯方法

3.1 物理过滤

粉煤灰经盐酸浸出后形成的酸浸液是成分复杂的固液混合物，由于氧化铝可溶于酸，而硅是以硅酸根的形式存在，与酸反应程度低，酸溶工序就实现了铝和硅两种主要组成部分的有效分离。其中固相酸不溶物若不去除，将影响后续树脂除杂效果，进而影响氯化铝精制液的纯度。

生产中采用板框压滤机进行固体杂质去除，其原理是在外在压力的作用下，滤液透过滤布进行固液分离。所得滤饼即白泥（主要成分为不定形二氧化硅），滤液为粗精液。实

际过滤效果较好：精制液中的固体颗粒粒径控制在10微米以下，浮游物浓度控制在较低水平。

3.2 树脂吸附

离子交换是通过借助于固体离子交换剂中的离子与被分离溶液中的离子进行交换，以达到提取或去除溶液中某些离子的目的，是一种属于传质分离过程的单元操作。

粉煤灰中的铁可溶于盐酸，进入到溶出液中，若不去除，由于铁、铝相似的水解性质，铁的共存将严重影响氯化铝的结晶过程，降低其纯度。因此，必须要严格降低铁含量。生产中，利用耐酸的专用除铁树脂净化去除溶出液中的铁离子，最终可实现氧化铝产品中的 Fe_2O_3 可以达到 $\leq 0.002\%$ ，达到国标冶金级一级品质要求。

粉煤灰中的钙、镁可与盐酸反应，成为杂质离子，且二者含量较大。如果不能充分的将钙、镁离子去除，不仅对氧化铝产品纯度影响较大，而且在蒸发浓缩过程中容易结垢，降低蒸发器的传热效率，影响氧化铝系统的正常运行。

生产中，利用专用除钙树脂净化去除溶液中的钙、镁杂质。合格母液中钙含量在60mg/L以下。最终氧化铝产品中的CaO可以达到 $\leq 0.03\%$ [2]。

3.3 蒸发结晶

蒸发结晶将溶液中的溶剂通过升温的方式让溶剂脱离物质的过程。其除杂的原理是利用目标产物与溶液中其它物质之间的溶解度差异实现二者的分离。

在粉煤灰盐酸法提取氧化铝蒸发结晶工序中，采用的原料是杂质离子浓度较低的精制液（氯化铝溶液）。随着蒸发的进行，氯化铝溶液不断浓缩，直至达到过饱和状态而析出晶体，此时，由于其余杂质离子初始浓度较低，一定程度的浓缩并不能析出晶体，呈离子状态的杂质元素对氯化铝结晶的影响存在两种形式，一是附着在氯化铝晶体的表面；二是以晶间包被的形式存在。整体来讲，由于蒸发初期杂质元素浓度较低，对氯化铝晶体纯度的影响有限。

为了保持高蒸发效率，含有杂质的蒸发母液会回补至系统中，因此，随着蒸发的持续进行，杂质离子在蒸发系统中浓度不断增加，最终会达到饱和状态而产生沉淀。杂质沉淀会与氯化铝晶体混在一起，对其纯度的影响更大。生产中，当母液中杂质离子的浓度富集一定程度时，为避免对氯化铝品质造成较大影响，需将部分氯化铝蒸发母液外排，这会造成15%~20%铝料的损失。

为减轻蒸发结晶过程中杂质离子的影响，需要对生产工艺进行改进。目前国内外研究表明，氯化铝晶体洗涤和氯化铝溶液盐析结晶两种方法取得的效果相对较好。

3.4 晶体洗涤

由于氯化铝晶体形成过程中，其内部或者表面会难以避免包被、附着、夹杂了杂质元素，对于晶体表面附着的以及晶间夹杂的杂质粒子，采取洗涤的方式去除处理较为合适。

为避免晶体的消融和保证除杂的效果，要采用杂质离子

含量较低的饱和氯化铝溶液作为洗液，洗涤的本质是溶液中的离子浓度平衡原理。增加洗涤次数就可以明显降低晶体的杂质含量，实现提高氯化铝纯度的目的。

生产实验中，采用氯化铝浓缩过程中的低饱和度精制液作为洗液，去洗涤高过饱和度的氯化铝结晶出料液。由于洗液中的杂质含量小于出料液中的含量，通过洗涤可以使得部分杂质溶解到洗液中来。经实验验证，氯化铝晶体经洗涤后，硅含量平均减少41.12%，铁含量降低了30.98%，结晶氯化铝焙烧后的氧化铝中 SiO_2 含量均小于0.02% [3]，除杂效果显著。但同时，此工艺也存在运行不稳定，存在操作不方便、能耗高、劳动强度大等问题，需要进一步完善。

3.5 盐析结晶

氯化铝溶液盐析结晶是指将HCl气体通入饱和氯化物铝溶液中，根据同离子效应，会加速氯化铝晶体的析出。利用不同氯化物的溶解度随氯离子浓度增加而变化幅度的不同，使目标产物氯化铝优先以晶体形式析出，从而实现提纯和除杂的作用。

有关氯化铝盐析结晶的研究，国内外均有报道。美国矿务局从1973年开始开展了盐酸浸取高岭土提取氧化铝的研究，其中的结晶工序是利用氯离子的共离子效应，向包含铁、镁和其他杂质离子的氯化铝溶液中通入氯化氢气体，进而发生盐析得到结晶氯化铝，于1982年建成了氧化铝规模为25t/d的示范厂。此实验为从潜在替代性的含铝资源中提取氧化铝工艺提供了基础性技术参考。

4 总结与展望

粉煤灰酸法提取氧化铝工艺的难点在于实现盐酸体系下铝与其它杂质离子的有效分离，由于粉煤灰酸浸液中金属离子种类多且含量大，仅靠单一的分选方法难以取得较好的效果。必须多种方法联用才能保证结晶氯化铝产品的纯度，常用的方法有树脂离子吸附、蒸发结晶、晶体洗涤以及盐析结晶。总体来看，虽然目前的粉煤灰酸法制铝生产工艺已经取得较好的效果，氧化铝产品已达到冶金级标准，但考虑到经济成本、自动化程度、流程简化度等因素，距完全的工业化目标还有一定的距离。

未来关于酸法制铝工艺中结晶氯化铝提纯方法的发展，我们一定要打破惯有思维，重点从工艺流程本身做文章，抓住主要目的，尽量避开难以解决的工艺环节，积极提出新思路，科学论证，相信问题最终能得以解决。

参考文献

- [1] 杨磊. 粉煤灰提取氧化铝的综合利用[J]. 洁净煤技术. 2014(20): 114
- [2] 姬学良. 粉煤灰酸法生产氧化铝杂质的去除与综合利用[J]. 中国金属通报. 2017(7): 61
- [3] 马振国. 粉煤灰酸法生产氧化铝工艺中结晶氯化铝洗涤除杂研究[J]. 化工管理. 2019(7): 211