

氧化铝回转窑飞灰回收碱金属试验研究

李韶辉¹, 马海燕¹, 杨颖卓¹, 徐宏刚², 刘希武¹, 姜梅³

(1. 山东铝业职业学院, 山东威海 264402; 2. 中铝东南铜业有限公司, 福建宁德 352100;
3. 中铝山东有限公司, 山东淄博 255051)

[摘要] 本文采用水浸法从氧化铝回转窑电收尘飞灰中回收氯化钾, 探究水浸溶出、除杂净化、分段结晶等工序中不同处理条件对氯化钾回收效果的影响, 重点考察浸出液固比、晶种加入量等因素对 KCl 分离和提纯的作用。试验结果表明, 氯化钾的有效回收率达到 90% 以上, KCl 产物单一物相, 符合工业用氯化钾标准。水浸法提取氯化钾工艺简单、安全性高、设备要求低、节能环保, 为氧化铝回转窑电收尘的资源化利用提供了新的思路。

[关键词] 回转窑飞灰; 电收尘; 氯化钾; 水浸法; 回收利用

[中图分类号] TF821

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)03-0072-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.03.013

0 引言

氧化铝生产中, 回转窑尾气系统收集的飞灰需返回送料系统, 返回量超过干生料量的 2 倍, 窑灰的循环状况直接影响到回转窑的稳定运行。大量的飞灰容易造成回转窑内物料的无效循环, 并且难免造成环境污染^[1]。目前, 氧化铝生产过程中窑炉飞灰的资源化利用已取得了一些进展。在建筑材料方面, 飞灰可用作水泥原料, 替代部分天然矿物从而降低了成本, 飞灰还能与其他原料混合制取陶粒, 用于建筑保温隔热等^[2]; 在土壤改良领域, 飞灰含钾、钙等营养元素, 经无害化处理后可提升土壤肥力^[3]; 另外, 飞灰含铝、铁等有价值金属, 可通过物理分选、化学浸出等技术回收利用。但目前的研究也存在一些问题, 如受多种因素影响, 飞灰成分复杂且波动大, 增加回收利用技术难度与成本等。因此, 资源化利用的关键技术多处于研发试验阶段, 缺乏统一标准规范, 不同企业处理利用的差异比较大。

飞灰资源化利用的关键在于开发简单且高效的有价金属提取工艺。窑灰主要成分为 K_2O 、 Na_2O 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 其中 K_2O 的含量较高, 且主要以 KCl 形态存在。利用飞灰生产氯化钾, 不会影响到整个氧化铝生产工艺的各项技术指标, 且可省去原料加工的高昂费用, 达到变废为宝、降本增效的目的。采用水浸法从氧化铝回转窑收尘飞灰中提取氯化钾、氯化钠、硫酸钙等碱金属盐, 无疑就是一种简单高效的提取工艺。本文提出利用水浸法提取氧化铝熟料窑炉飞灰中的氯化钾, 探讨不同的处理条件对飞灰中氯化钾回收效果的影响。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用飞灰来自某公司氧化铝烧成车间熟料窑尾气处理系统。根据收尘效果, 该系统采用了三级串联的电收尘设备。本文所用原料为第三级电收尘设备所收集的飞灰, 其化学组成及物理性质见表 1。

从生产现场采集不同样品, 采用 X-光衍射法分析飞灰组成, 结果见表 2。由表 2 可知, 氧化铝熟料窑三级电收尘飞灰中钾含量基本稳定, 平均为 18.30%, 折合成 KCl 为 29%。与传统原料钾石盐矿 (KCl 含量 12%)、光卤石 (KCl 含量 16% ~ 18%)、苦卤 (KCl 含量 17% ~ 20%) 等相比, 回转窑飞灰的品质较好。

1.2 试验仪器

样品预处理与浸出过程用到的仪器有: 研钵、振

[收稿日期] 2024-11-12

[作者简介] 李韶辉 (1981—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事氧化铝工艺优化、赤泥循环利用等工作。

[引用格式] 李韶辉, 马海燕, 杨颖卓, 等. 氧化铝回转窑飞灰回收碱金属试验研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(3): 72-76.

LI Shaohui, MA Haiyan, YANG Yingzhuo, et al. Experimental research on the recovery of alkali metal salts from the fly ash of alumina rotary kilns[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(3): 72-76.

表1 飞灰来源及性质

项目	一级电收尘灰	二级电收尘灰	三级电收尘灰
来源	一级收尘设备	二级收尘设备	三级收尘设备
化学组成	铝土矿及伴生物	铝酸钠、硅酸钙、氧化钠等	铝酸钙及碱金属化合物(钾、钠)
颗粒粒径/ μm	>10	1~10	<1
堆积密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.0~1.2	0.8~1.0	0.6~0.8
颜色	浅灰色或灰白色	灰色	深灰色至黑色

表2 飞灰化学组成

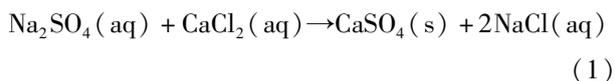
编号	试样名称	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Na_2SO_4	$(\text{K} + \text{Na})\text{Cl}$	%
1	2#窑三级电收尘灰	0.84	0.39	1.40	0.90	28.28	17.86	0.05	27.49	17.64	
2	3#窑三级电收尘灰	0.76	0.31	1.40	0.80	28.28	20.67	0.05	24.05	9.49	
3	4#窑三级电收尘灰	1.06	0.44	2.20	1.10	30.34	17.71	0.05	27.50	16.54	
	平均	0.82	0.36	1.69	0.91	28.77	18.30	0.05	26.35	16.19	

动筛、电子天平、烧杯、锥形瓶、恒温水浴锅、搅拌器、温度计、酸度计;固液分离用到布氏漏斗、抽滤瓶、真空泵;结晶提纯阶段需要蒸发皿、冰浴装置、烘箱、马弗炉等。

1.3 试验原理

氧化铝回转窑飞灰中的氯化钾与水接触时,其离子键被破坏,形成水合离子而溶解到水中,在浓度差驱动下,氯化钾通过水分子扩散运动充分溶解,实现初步分离。由于不同物质溶解度差异,随着温度和浓度变化,不同无机盐溶解度也发生变化,分别结晶析出,从而回收得到氯化钾的粗产物。

由于飞灰成分复杂,浸出液中含多种杂质离子,需要通过化学法除去杂质。本文通过加入脱硫剂(CaCl_2),使 SO_4^{2-} 离子形成沉淀,以提高浸出液中KCl浓度。当氯化钾浸出溶液达到饱和后,控制最佳的温度和浓度,结晶得到纯度较高的KCl晶体,从而实现氯化钾的有效回收利用^[2]。其反应原理见式(1)。



1.4 试验流程

根据氧化铝生产中回转窑电收尘飞灰的特点,选择采用水浸法提取氧化铝回转窑飞灰中的氯化钾,其工艺路线如图1所示。

试验前首先确定适宜的液固比、温度、时间等参数,然后将飞灰与水按设定比例混合搅拌,形成溶液,过滤除去不溶杂质,再对滤液进行蒸发浓缩、降温结晶以促使氯化钾析出,初次结晶产物在溶液中重溶后,经二次结晶得到纯净产品。

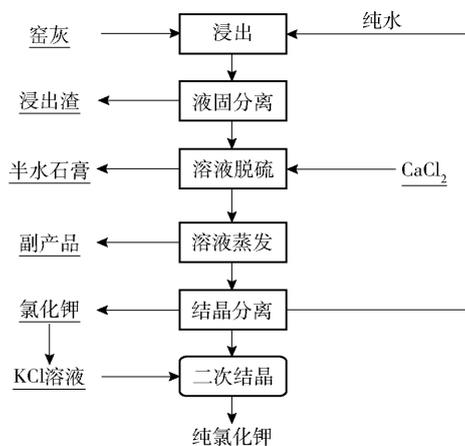


图1 试验流程示意图

1.5 分析方法

采用化学分析法测定原料及中间产物的化学组成。通过X-光衍射分析各产物的结晶形态,判断是否存在其他杂质物相。借助粒度分析仪测量物体颗粒的粒度分布,采用比色计和分光光度计测定溶液的吸光度,进而计算出产品中的杂质含量,间接得到氯化钾纯度。

窑灰浸出率计算见式(2)。

$$\eta_k = \left(1 - \frac{m_{\text{KCl渣}}}{m_{\text{KCl灰}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, η_k 为KCl的浸出率,%; $m_{\text{KCl渣}}$ 为浸出残渣中KCl的含量; $m_{\text{KCl灰}}$ 代表浸出前窑灰中的KCl含量。

硫脱除率计算见式(3)。

$$\eta_s = \left(1 - \frac{C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{产}}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{始}}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, η_s 表示 SO_4^{2-} 的脱除效率,%; $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{产}}$ 表示脱硫

反应后溶液中 SO_4^{2-} 浓度; $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{始}}$ 表示脱硫反应前浸出液中 SO_4^{2-} 的浓度。

窑灰中氯化钾提取率计算见式(4)。

$$\eta_{\text{KCl}} = \left(\frac{m_{\text{灰}}}{m_{\text{晶}}} \times \frac{m_{\text{KCl晶}}}{m_{\text{KCl灰}}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中, η_{KCl} 为 KCl 的总提取率; $m_{\text{KCl晶}}$ 为冷却析出的晶体中 KCl 含量; $m_{\text{KCl灰}}$ 代表浸出前窑灰中的 KCl 含量; $m_{\text{灰}}$ 为原料窑灰质量; $m_{\text{晶}}$ 为氯化钾晶体质量。

2 结果与讨论

2.1 窑灰浸出试验

浸出过程采用纯水作溶剂, 浸出温度设定为

表 3 不同液固比条件下浸出回转窑收尘飞灰残渣成分

浸出液固比	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Na_2SO_4
L/S = 1.0	12.40	17.00	14.00	8.40	8.33	13.00
L/S = 1.2	9.52	18.70	12.70	10.80	7.59	9.00
L/S = 1.3	13.47	25.40	18.00	5.47	1.76	1.05
L/S = 1.4	13.53	25.20	18.00	5.47	1.65	0.92

中 KCl 的浸出率大于 90%。

2.2 浸出液脱硫

为了提取更高纯度的 KCl, 设计增加了脱硫和除杂工序。首先除去窑灰浸出液中的 SO_4^{2-} , 然后再浓缩分离 NaCl, 去除溶液中 SO_4^{2-} 和 NaCl 的干扰, 最后再通过冷却结晶方式, 得到更高纯度的 KCl 产品。

目前常见的脱硫剂包括氯化钡 (BaCl_2)、氯化钙 (CaCl_2) 和氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。 BaCl_2 脱硫彻底, 但成本高且有毒; CaCl_2 廉价安全, 但需过量使用, 脱硫效率相对低; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 经济, 但会引入碱性杂

90 ℃, 浸出时间 45 min, 搅拌速度 260 r/min, 对回转窑三级电收尘灰进行浸出, 浸出渣成分见表 3。由表 3 可知, 随着液固比的增加, 窑尾飞灰中氧化硅和氧化钙的量变化不大, 而氧化钠逐步减少, 氧化钾和硫酸钠则急剧减少, 说明钾元素和 SO_4^{2-} 绝大部分都被溶解进入溶液。由于回转窑电收尘灰颗粒极细, 具有很强的吸附性, 合适的浸出液固比可使溶液与电收尘颗粒充分接触, 保障其中钾的有效溶出。根据表 3, 液固比 L/S 为 1.4 时, 浸出效果最佳。

对回转窑三级电收尘灰进行浸出, 液固比 L/S 为 1.4, 浸出时间为 45 min 时, 浸出残渣中 K_2O 含量小于 2%, 由浸出率公式(2)计算可知, 回转窑飞灰

质。本工艺选用 CaCl_2 , 兼顾成本与环保, 通过优化投加量和反应条件, 有效降低 SO_4^{2-} 含量, 确保后续 KCl 结晶纯度。

为了提高 SO_4^{2-} 脱除率, 采用两次脱硫。分步处理能提高 CaCl_2 利用率, 避免单次过量投加导致杂质共沉淀, 同时确保后续 KCl 结晶纯度, 减少 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 等杂质的生成。脱硫试验控制在 40 ~ 60 ℃ 恒温水浴中进行, 搅拌速度不低于 200 r/min, 反应后进行液固分离, 所得脱硫产物成分及物相见表 4。

表 4 窑灰浸出液脱硫反应产物物相

编号	试样名称	Na_2O	K_2O	SO_4^{2-}	Cl^-	脱硫产物物相
1#	三级收尘溶出液第一次加 CaCl_2 , 30 min	169.23	80.00	18.88	280.96	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
4#	三级收尘溶出液第二次加 CaCl_2 , 30 min	169.61	78.00	1.21	381.36	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
5#	三级收尘溶出液第二次加 CaCl_2 , 60 min	169.23	79.00	1.08	390.91	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

由表 4 可知, 二次脱硫效率达到 91% 以上, 脱硫反应的最终产物主要为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 其中粒径 D_{50} 为 6.0 ~ 68.2 μm , 并且其他指标也符合国家标准《建筑石膏》(GB/T 9776—2022) 要求, 可作为副产品销售。

2.3 蒸发浓缩结晶

2.3.1 初步结晶

在水浴锅内将脱硫除杂后的浸出液加热到 90 ℃,

然后加入饱和 KCl 溶液作为晶种, 搅拌 20 min, 进行浓缩结晶。KCl 晶种加入量控制在 75 ~ 280 g/L, 结果见表 5。由表 5 可知, 不同 KCl 加入量, 结晶产物物相组成基本一致; KCl 加入量越多, 产物中 K_2O 含量越高; 晶种加入量为 280 g/L 时, 结晶产物中 K_2O 含量达到 33.45%。

由表 5 可见, 窑灰浸出液经浓缩蒸发至 90 ℃ 后, 加入 KCl 晶种进行结晶, 所得产物主要为 NaCl、

表5 窑灰浸出液加种子结晶产物物相

编号	KCl 溶液加入量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	结晶物相组成
1 [#]	50	NaCl、KCl
2 [#]	75	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
3 [#]	100	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
4 [#]	125	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
5 [#]	200	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
6 [#]	250	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
7 [#]	280	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
8 [#]	300	NaCl、KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$

KCl 和 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 的混合物。这是由于浓缩过程中水分不断蒸发,溶液中各溶质浓度逐渐升高并先后达到过饱和状态。在 KCl 晶种的诱导作用下, KCl 溶解度随浓度升高而显著降低,优先析出,随后 NaCl 和 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 也因浓度超过其饱和点而共同

结晶,最终形成混合晶体产物。

受飞灰中可溶杂质影响,初次结晶中氯化钾纯度较低,且结晶过程中晶体粒度分布及收率受温度、浓度变化速率等因素制约。为了提高氯化钾的纯度和提取效率,需进一步优化结晶工艺。

2.3.2 二次结晶

将初次结晶混合物溶解于温度 90 °C 的 KCl 溶液,利用温度梯度下各组分溶解度的差异实现 KCl 与杂质盐的分离。在 90 °C KCl 溶液中,因高温溶解度显著升高,初次结晶产物中 KCl 充分溶解,而 NaCl 和 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 因溶解度受温度影响较小同步进入液相。而降温至 25 °C 结晶时,KCl 溶解度急剧降低,呈过饱和析出,NaCl 和 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 因未达饱和仍留存在液相中,从而实现了 KCl 的提纯。结晶试验在恒温水浴中搅拌 60 min,进行液固分离,所得晶体结果见表 6。

表6 二次冷却结晶产品物相组成

编号	晶种 KCl 加入量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	物相组成	晶体粒度/ μm	K_2O 含量	外观特征
1	100	KCl、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	不明确	$\geq 35\%$	棱边不规整,混合相
2	125	KCl、 KNaSO_4	不明确	$\geq 35\%$	棱边不规整,粒度分散
3	200	KCl	300 ~ 800	$\geq 56\%$	立方体为主,棱边较规整
4	250	KCl	536(平均)	$\geq 56\%$	棱边规整,粒度集中,立方晶格

从表 6 可知,当晶种 KCl 加入量大于 200 g/L 时,二次结晶析出的晶体中氯化钾(以 K_2O 表示)含量 $\geq 56\%$,物相检测为 KCl。虽然氯化钾出现部分棱边不规整现象,但总体呈现立方体晶格特征,颗粒粒度集中在 300 ~ 800 μm ,各项指标符合工业级氯化钾标准。根据式(4),氯化钾的提取率达到 90% 以上。

3 结论

本文通过对氧化铝生产中回转窑系统的三级电收尘飞灰进行水浸溶出、除杂净化、蒸发浓缩、分段结晶等操作,得到纯净的氯化钾产品,氯化钾的提取率达到 90% 以上。通过冷却结晶对水浸出液进行两次结晶提纯得到 KCl 产品,其总体呈晶格特征,颗

粒粒度集中在 300 ~ 800 μm ,并且物相为单一 KCl,各项指标符合工业级氯化钾标准。

水浸法提取氯化钾工艺简单、安全性高、设备要求低、节能环保。本研究为氧化铝回转窑电收尘的资源化利用提供了新的思路和实践依据,具有显著的经济价值和社会效益。

[参考文献]

- [1] 董晓辉,徐宏刚. 烧结法氧化铝炉(窑)灰综合利用的研究[J]. 中国高新技术企业,2007(9):194-196.
- [2] 肖时瑞. 水泥窑灰取代率对混凝土物理力学性能的影响研究[J]. 混凝土,2022(11):96-100.
- [3] 张向南. 关于利用水泥窑灰生产钾肥的分析[J]. 化工管理,2016(29):271.

Experimental Research on the Recovery of Alkali Metal Salts from the Fly Ash of Alumina Rotary Kilns

LI Shaohui¹, MA Haiyan¹, YANG Yingzhuo¹, XU Honggang², LIU Xiwu¹, JIANG Mei³

(1. Shandong Aluminium Vocational College, Weihai 264402, China;

2. Chalco Southeast Copper Co., Ltd., Ningde 352100, China;

3. Chalco Shandong Co., Ltd., Zibo 255051, China)

Abstract: In this paper, potassium chloride was recovered from the electric dust of alumina rotary kiln by water leaching method. The effects of different treatment conditions on the recovery of potassium chloride from fly ash in the processes of water leaching dissolution, impurity removal and purification, and segmented crystallization were investigated. The effects of liquid-solid ratio, seed addition and other factors on the separation and purification of KCl were investigated. The test results show that the effective recovery rate of potassium chloride is more than 90%, and the KCl product is a single phase, which meets the industrial potassium chloride standard. The process of extracting potassium chloride by water immersion method is simple, safe, low equipment requirements, energy saving and environmental protection, which provides a new idea for the resource utilization of electric dust collection in alumina rotary kiln.

Key words: rotary kiln; electrostatic precipitator; potassium chloride; water-immersion; recycling and utilization

(上接第 71 页)

Exploration and Application of New Energy Saving Cathode Structure Technology for Aluminum Electrolytic Cells

LI Chengyuan, LIU Jingling, WANG Pan, ZHANG Kun, LIAN Xinqiang, WANG Yuxi

(Yunnan Shenhuo Aluminum Co., Ltd., Wenshan 663400, China)

Abstract: Graphitized cathode, high conductive steel rod and phosphorus pig iron casting technology have been gradually applied in electrolytic production and achieved certain results. In this paper, the advantages of graphitized cathode and high conductive steel bar, as well as the steps and key points of phosphorus pig iron pouring were introduced. Based on the production practice, the economic indexes such as assembly voltage drop, furnace bottom pressure drop, voltage and current efficiency after start-up of cathode electrolytic cell assembled by graphitized cathode + high conductive steel bar + phosphorus pig iron casting and cathode electrolytic cell assembled by semi-graphitic cathode + ordinary steel bar + paste tamping were compared. The results show that the cathode structure assembled by graphitized cathode + high conductive steel rod + phosphorus pig iron casting can not only effectively reduce the iron-carbon voltage drop between the cathode carbon block and the steel rod, but also improve the current efficiency, reduce the power consumption and improve the stability of the electrolytic cell operation, which has a good effect of energy saving and consumption reduction.

Key words: electrolytic aluminum; graphitized cathode; highly conductive steel rod; cast phosphorus pig iron; energy saving and consumption reduction