

粉煤灰综合利用硫酸浸取铝、铁试验

赵爱春¹, 刘煜金¹, 张延安², 贺欣¹, 叶鑫¹, 曾森³

(1. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

3. 辽宁省辽阳生态环境监测中心, 辽宁 辽阳 111018)

[摘要] 试验采用硫酸进行粉煤灰浸出,考察主要工艺条件对粉煤灰中 Al、Fe 浸出率的影响,并且对浸出渣进行成分和物相分析,试验结果表明:硫酸高温酸浸粉煤灰可实现 Al、Fe 元素高效浸出,浸出温度为主要影响因素;在浸出温度 230 ℃、硫酸质量分数 20%、反应时间 120 min、液固比 10:1 的酸浸条件下,Al 的浸出率为 89.43%,Fe 的浸出率为 69.78%;酸浸渣的主要化学成分为 SiO₂,含量为 79.1%,同时含有少量未浸出的 Al₂O₃、Fe₂O₃,可作为生料原料制备硅酸盐水泥熟料。该试验中无二次废渣排放,且浸出液的后续处理也无废液排放,此方法为实现粉煤灰的综合利用和零排放提供了参考依据。

[关键词] 粉煤灰;综合利用;浸出渣;零排放;高温酸浸;铝铁回收

[中图分类号] TF803.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)02-0099-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.016

粉煤灰是从燃煤过程产生烟气中所收捕下来的细微固体颗粒物。国家生态环境部官网公布我国 2017 年、2018 年、2019 年粉煤灰产生量分别是 4.9 亿 t、5.3 亿 t、5.4 亿 t,综合利用量分别为 3.8 亿 t、4.0 亿 t、4.1 亿 t,综合利用率在 75% 左右,未来几年我国粉煤灰产生量和储量仍将维持在较高水平^[1]。粉煤灰的堆存占用大量土地资源的同时,还会对水体、土壤、空气造成严重的污染,直接影响人们的正常生活和身体健康^[2]。目前而言,粉煤灰的综合利用主要集中在建筑建材、环境保护、农业土壤、化学化工和高性能陶瓷材料等领域^[3]。

粉煤灰的主要化学组成为 Si、Al、Fe 的氧化物^[4],高效回收利用其中含有价组元的研究有很多,

主要工艺方法为碱烧结法和酸浸法^[5]。

碱烧结法是将粉煤灰与石灰石、碱石灰混合,经过高温烧结等工序使得粉煤灰中 Al₂O₃ 溶出。粉煤灰与石灰石、碱石灰高温煅烧,其中莫来石会与 CaCO₃ 或 CaO 反应生成 12CaO·7Al₂O₃ 和 2CaO·SiO₂,后通过碱浸或水浸回收氧化铝^[6],煅烧温度为 1 200~1 400 ℃,综合回收率在 80% 左右^[7]。碱烧结法工艺流程简单,但对能源消耗巨大,且会产生二次固废^[8]。酸浸法包括使用 HCl、H₂SO₄ 等从粉煤灰中通过浸出回收其中的 Al、Fe 元素。粉煤灰与酸性溶液共热,Al、Fe 等金属元素被转移至浸出液中,而 SiO₂ 不溶于酸性溶液,富集在酸浸渣中,实现铝硅分离^[6]。Valeev 等^[9]采用 HCl 酸浸粉煤灰,最佳条件下 Al 的浸出率可达 90% 以上;Wu 等^[10]采用 H₂SO₄ 加压酸浸粉煤灰,得到 82.4% 的 Al 浸出率。酸浸法工艺流程短、酸浸温度低、氧化铝回收率高,能实现硅与铝、铁的高效分离^[11]。

上述文献中多提及对粉煤灰 Al 和 Fe 的浸出,鲜少涉及浸出渣的综合利用。试验采用硫酸进行粉煤灰浸出,考察主要工艺条件对粉煤灰中 Al、Fe 浸出率的影响,并且对浸出渣进行成分和物相分析,为实现粉煤灰的综合有效利用和零排放提供参考依据。

[收稿日期] 2021-09-16

[作者简介] 赵爱春(1985—),女,山西朔州人,博士,副教授,从事有色金属湿法冶金研究。

[基金项目] NSFC-山西煤基低碳联合基金(U1710257);山西省高等学校科技创新项目(2019L0656);太原科技大学博士启动基金(20142001);山西省基础研究计划资助项目(202103021224281);多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室开放基金资助项目(2020002)。

[引用格式] 赵爱春,刘煜金,张延安,等.粉煤灰综合利用硫酸浸取铝、铁试验[J].中国有色冶金,2022,51(2):99-105.

1 试验内容

1.1 试验原料

试验所用原料为朔州二电厂粉煤灰，对粉煤灰进行检测分析，XRF 分析结果见表 1，XRD 结果见图 1。

表 1 粉煤灰的化学成分

Table 1 Chemical compositions of fly ash %

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	MgO
含量	41.5	40.9	2.26	1.36	0.253	0.399	0.330

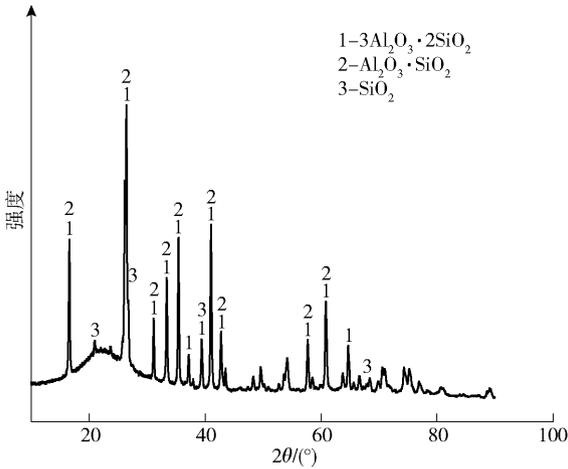


图 1 粉煤灰的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of fly ash

由表 1 可知，试验用粉煤灰的主要化学组成为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃，其中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 含量相当，与 Fe₂O₃ 含量相差较大。由图 1 可知，试验用粉煤灰的主要物相组成为莫来石 (3Al₂O₃·2SiO₂)、夕线石 (Al₂O₃·SiO₂)、石英 (SiO₂)，Al 和 Si 以氧化物相结合的形式存在于粉煤灰中。

图 2 为粉煤灰的 SEM 图。

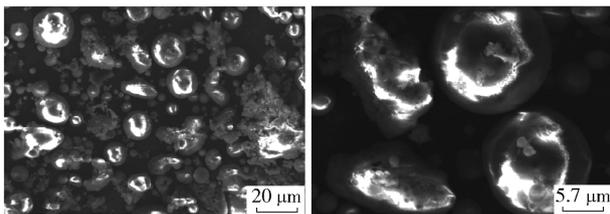


图 2 粉煤灰的 SEM 图

Fig. 2 SEM photos of fly ash

由图 2 可知，粉煤灰由表面光滑、轮廓清晰的球体和不规则立方体组成，分布均匀。

图 3 为粉煤灰能谱分析结果。

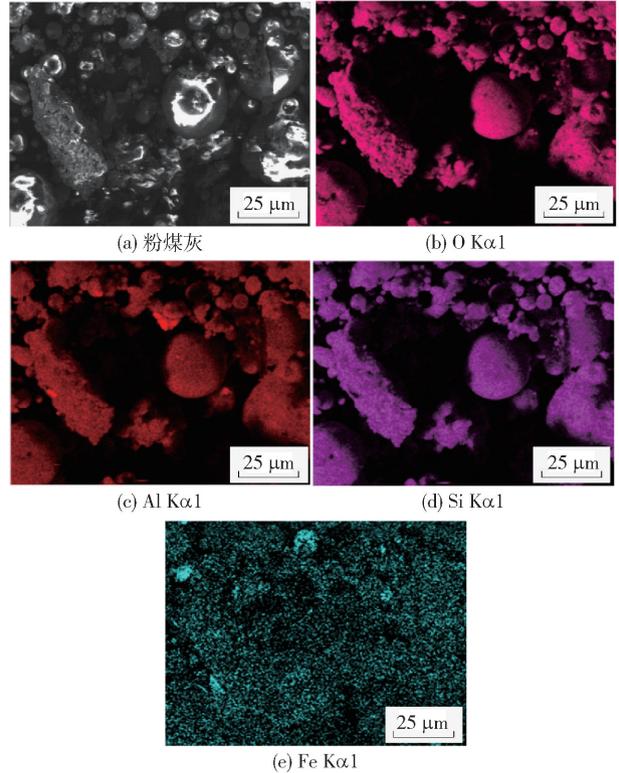


图 3 粉煤灰的 SEM-EDS 图

Fig. 3 SEM-EDS photos of fly ash

由图 3 可知，Al、Si、O 元素含量多且分布位置基本重合，表明 Al、Si、O 元素以氧化物形式结合在一起，主要以莫来石形式存在，Fe 元素均匀散布在粉煤灰各个位置。

图 4 为粉煤灰的粒径分布图，由 LS13320 激光粒度仪测定，由图 4 可知所用粉煤灰的粒径分布在 0.375 ~ 339.9 μm 的区间内，呈近似正态的单峰分布，峰值位于 36.24 μm 处，平均粒径为 51.58 μm，大部分粉煤灰的粒径在 65.51 μm 以下，占整个粉煤灰含量的 75%。

1.2 试验方法

粉煤灰综合利用工艺流程如图 5 所示。硫酸酸浸过程试验方法：配制 500 mL 目标浓度硫酸溶液，由液固比条件确定粉煤灰质量，原料依次倒入高压反应釜中，设置搅拌速度为 300 r/min，加热至指定温度，保温一定时间。反应后溶液经固液分离、洗涤工序获得酸浸渣，在 100 °C 下干燥 10 h，装袋保存。

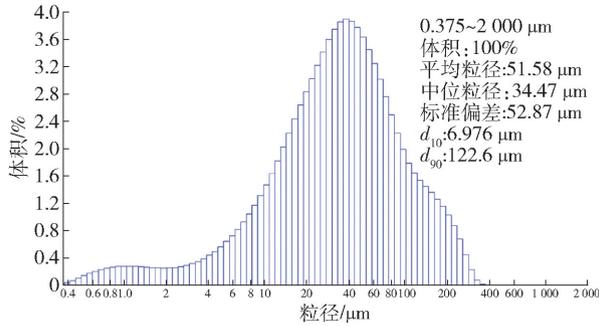


图4 粉煤灰的粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of fly ash

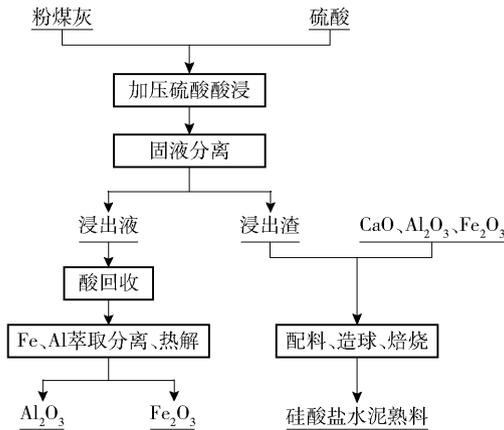


图5 粉煤灰综合利用工艺流程

Fig. 5 Process flow of comprehensive utilization of fly ash

1.3 试验设备及计算

酸浸试验所采用的设备为1 L 锆质高压反应釜。Al、Fe 元素浸出率的计算公式见式(1)~(2)。

$$\eta_{\text{Al}} = 100\% - \left[\frac{(m_{\text{渣}} \times w_{\text{渣Al}})}{(m_{\text{矿}} \times w_{\text{矿Al}})} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{Fe}} = 100\% - \left[\frac{(m_{\text{渣}} \times w_{\text{渣Fe}})}{(m_{\text{矿}} \times w_{\text{矿Fe}})} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_{Al} 为铝元素浸出率, %; η_{Fe} 为铁元素浸出率, %; $m_{\text{矿}}$ 为称取粉煤灰质量, g; $m_{\text{渣}}$ 为浸出渣质量, g; $w_{\text{矿Al}}$ 、 $w_{\text{矿Fe}}$ 、 $w_{\text{渣Al}}$ 、 $w_{\text{渣Fe}}$ 为粉煤灰原矿和酸浸渣中 Al、Fe 元素的质量分数, %。

2 酸浸试验结果与分析

2.1 反应时间对 Al、Fe 浸出性能的影响

在浸出温度 180 °C、液固比 10:1、硫酸质量分数 50% 条件下, 考察反应时间对浸出性能的影响,

试验结果见图 6。

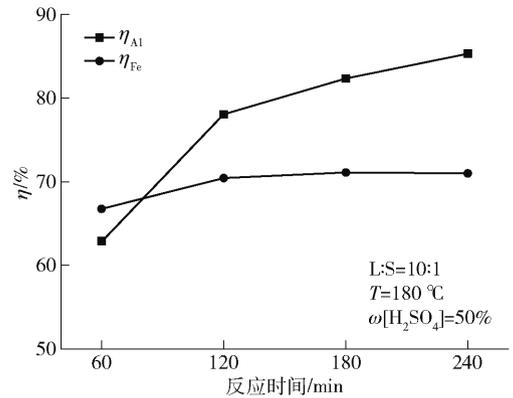


图6 180 °C 条件下反应时间对铝、铁浸出性能的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on leaching rates of aluminum and iron at the temperature of 180 °C

由图 6 可知, 当浸出温度为 180 °C, Al 的浸出率随反应时间变化曲线呈先明显上升后趋平缓, 浸出速率先快后慢, 60 min 到 120 min 浸出率提升 15.12%, 120 min 到 240 min 浸出率提升 7.28%; Fe 的浸出率基本保持在 70% 左右, 变化幅度不大。

在浸出温度 200 °C、液固比 10:1、硫酸质量分数 50% 条件下, 考察反应时间对浸出性能的影响, 试验结果见图 7。

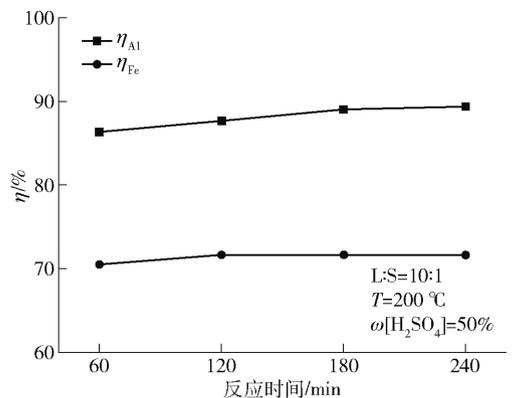


图7 200 °C 条件下反应时间对铝、铁浸出性能的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on leaching rates of aluminum and iron at the temperature of 200 °C

由图 7 可知, 提高反应温度至 200 °C, Al 的浸出率随反应时间延长变化幅度小, 从 60 min 到 240 min 只提高 2.82%。铁的浸出率呈先升高再降低的趋势, 在 120 min 处达到最大值, 71.69%。对比图 6、

图7可知,高温条件下延长反应时间对Al、Fe浸出性能影响不大。因此,综合考虑最佳反应时间选定为120 min。

2.2 硫酸质量分数对Al、Fe浸出性能的影响

在浸出温度200℃、液固比10:1、反应时间120 min条件下,考察硫酸质量分数对浸出性能的影响,试验结果见图8。

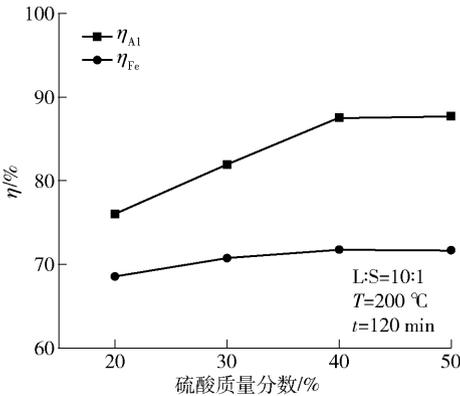


图8 硫酸质量分数对铝、铁浸出性能的影响
Fig.8 Effect of sulfuric acid mass fraction on leaching rates of aluminum and iron

由图8可知,提高硫酸质量分数,有利于酸浸反应的正向进行,Al、Fe的浸出率均有提升。Fe的浸出率变化不大,总体保持在70%左右。硫酸质量分数从20%增加到40%,Al的浸出率由76.05%提升到87.55%。硫酸质量分数的提高有利用Al元素的浸出,但同时对于试验设备有了更高的要求,综合考虑,后续试验选定硫酸质量分数为20%。

2.3 浸出温度对Al、Fe浸出性能的影响

在硫酸质量分数为20%、液固体积质量比10:1、反应时间120 min条件下,考察浸出温度对浸出性能的影响,试验结果见图9。

由图9可知,浸出温度对粉煤灰中Al、Fe浸出性能影响较大,随温度升高浸出率呈明显上升趋势。低温条件下Fe比Al更容易浸出,在160~200℃区间内Al的浸出率急速上升,而Fe的浸出率逐渐趋于稳定,在200℃后Al的浸出率高于Fe,所以提高温度能促进粉煤灰酸浸反应的进行,高温条件更有利于Al从莫来石相中浸出。当温度达到215℃时,Fe的浸出率为69.28%,当温度达到230℃时,Al的浸出率为89.43%,继续提高温度对Al、Fe浸出性

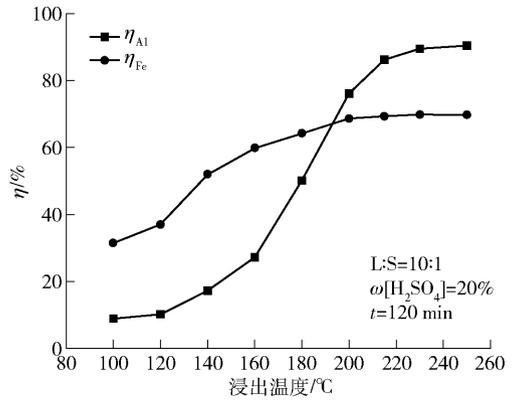


图9 浸出温度对铝、铁浸出性能的影响

Fig.9 Effect of leaching temperature on leaching rates of aluminum and iron

能影响均很小,因此最佳浸出温度应为230℃。

2.4 液固比对Al、Fe浸出性能的影响

在浸出温度230℃、硫酸质量分数20%、反应时间120 min条件下,考察液固体积质量比对浸出性能的影响,试验结果见图10。

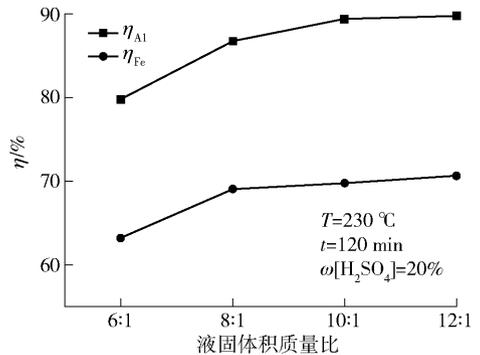


图10 液固体积质量比对铝、铁浸出性能的影响
Fig.10 Effect of liquid-solid volume/mass ratio on leaching rates of aluminum and iron

由图10可知,随着液固体积质量比的增加,Al、Fe的浸出率呈上升趋势,变化幅度较大。Al的浸出率在液固比为10:1时达到最大值89.43%,但继续提高液固比对Al、Fe浸出性能影响均不大。提高液固体积质量比降低了釜内反应物的黏稠度,提高固液相间传质速度,进而提升浸出率,但更高的液固体积质量比意味着酸浸单位体积粉煤灰需要更多的硫酸溶液,对设备耐蚀要求更高。因此,综合考虑硫酸酸浸粉煤灰的最佳液固比为10:1。

3 酸浸渣分析

从上文条件试验确定较优酸浸工艺条件为浸出温度 230 ℃、硫酸质量分数 20%、反应时间 120 min、液固比 10:1,将该条件下所得到的酸浸渣干燥并进行检测分析,XRF 分析结果见表 2,XRD 结果见图 11。

表 2 酸浸渣的化学成分

Table 2 Chemical compositions of acid-leached residue

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	MgO
含量	79.1	7.53	1.19	2.29	1.59	0.347	0.218

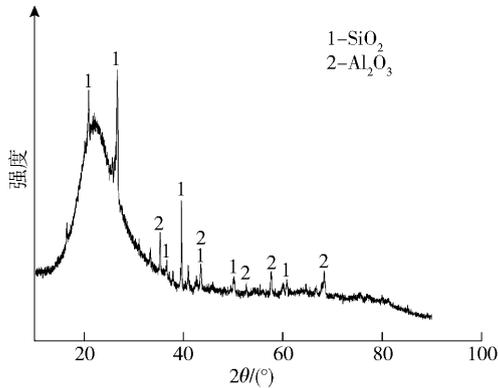
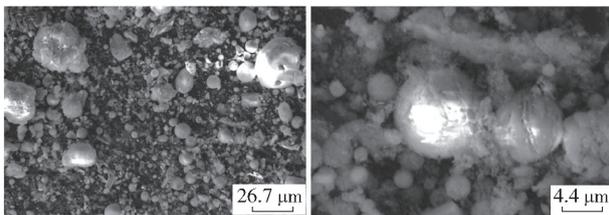


图 11 酸浸渣的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD spectrum of acid-leached residue

由表 2 可知,酸浸过程将 Al、Fe 等元素大部分转移到酸浸液中,酸浸渣的主要成分为不与无机酸反应的 SiO₂,占比高达 79.1%,其次是未被浸出的 Al₂O₃。结合图 11 可知,粉煤灰中的莫来石相被破坏,酸浸渣中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 以其自身晶体形态存在。

图 12 为酸浸渣的 SEM 照片,图 13 为 SEM-EDS 照片,酸浸渣中个别点的点扫描化学成分分析结果见图 14、表 3。



(a) 放大倍数:1 500X

(b) 放大倍数:9 000X

图 12 酸浸渣的 SEM 照片

Fig. 12 SEM photos of acid-leached residue

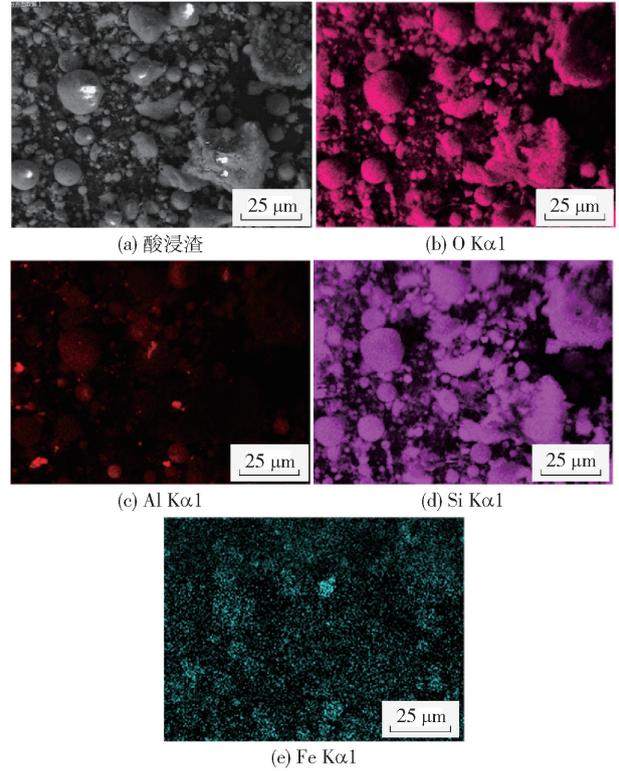


图 13 酸浸渣的 SEM-EDS 照片

Fig. 13 SEM-EDS photos of acid-leached residue

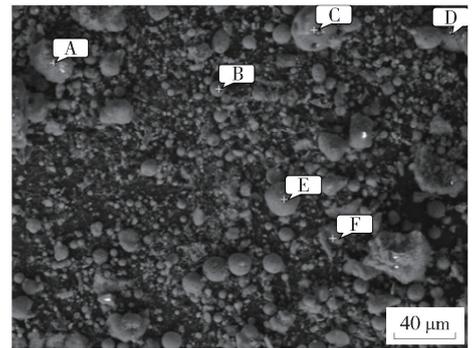


图 14 酸浸渣的 SEM-EDX 照片

Fig. 14 SEM-EDX photo of acid-leached residue

由图 12 可知,粉煤灰中的球体和规则立方体表面粗糙,沟壑纵横,表明反应效果明显,原有的晶相在硫酸作用下被破坏。由图 13 可知,残留的 Al 在个别点处富集;Fe 仍均匀分布在酸浸渣各个位置。由图 14、表 3 可知,各元素在酸浸渣中分布相似但不尽相同,个别点如 D 点,Al 浸出效果较差,残留元素 Al 含量高。

酸浸渣的主要成分与黏土成分相似,且其 SiO₂ 含量高,可替代黏土原料作为优质的硅质原料,配合

表3 酸浸渣粒子的元素组成

Table 3 Elemental compositions of acid-leached residue particles %

扫描点	O	Si	Al	Fe	K	Ti	Mn
A	55.8	33.8	2.7	1.3	0.1	—	—
B	49.5	31.9	8.5	0.9	0.5	0.3	0.1
C	52.5	40.1	3.5	0.1	0.4	0.4	0.1
D	52.5	29.4	17.9	0.2	—	—	—
E	50.3	34.5	7.5	1.0	0.6	1.1	0.1
F	49.3	43.0	2.1	0.3	—	0.9	0.1

以钙质原料及少量调节原料用作硅酸盐水泥熟料的生产^[12]。以熟料率值石灰石系数(KH) = 0.92, 硅率(SM) = 2.1, 铝率(IM) = 1.2, 按粉煤灰酸浸渣掺入量为 26.98% 配置的硅酸盐水泥生料, 表现出好的易烧性。在 1450 °C 煅烧 60 min, 可得到符合要求的硅酸盐水泥熟料, 其中硅酸三钙相发育良好^[13]。

所得粉煤灰酸浸液利用扩散渗析器回收其中硫酸, 后采用溶剂萃取法处理。以 P204 + 260# 溶剂油为有机相萃取分离 Al、Fe, 在最佳条件下, Fe^{3+} 单级萃取率为 93.24%, Al^{3+} 萃取率 2.3%, Al、Fe 达到良好的分离效果, 经过分离得到富 Al 水相及载 Fe 有机相。后以盐酸溶液为反萃剂回收载铁有机相中 Fe^{3+} 以及有机相。最终经热解工序可分别得到 Al、Fe 产品。过程中有机相可重复循环使用, 且无废液排出^[14]。

4 结论

试验采用硫酸进行粉煤灰浸出, 考察主要工艺条件对粉煤灰中 Al、Fe 浸出率的影响, 并且对浸出渣进行成分和物相分析, 得出以下结论。

1) 粉煤灰酸浸工艺能实现 Al、Fe 元素的高效浸出, 最佳工艺条件为浸出温度 230 °C、硫酸质量分数 20%、反应时间 120 min、液固体积质量比 10:1, 此条件下, Al 的浸出率为 89.43%, Fe 的浸出率为 69.78%。其中, 浸出温度是粉煤灰酸浸过程的主要影响因素。

2) 所得浸出液利用扩散渗析器回收其中硫酸, 后可经萃取、热解分别制备 Al、Fe 产品; 酸浸渣主要化学成分为 SiO_2 , 含量为 79.1%, 且含有少量未浸出的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 , 可作为原料生产硅酸盐水泥熟料。

试验结果表明, 采用硫酸浸出粉煤灰, 从而实现粉煤灰中 Al、Fe、Si 元素回收利用的工艺方法可行, 该方法为实现粉煤灰的综合利用和零排放提供参考依据。

[参考文献]

- [1] 张祥成, 孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 1-5.
ZHANG Xiangcheng, MENG Yongbiao. Brief analysis on present situation of comprehensive utilization of fly ash in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(2): 1-5.
- [2] MUNAWER M E. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes[J]. Journal of Sustainable Mining, 2018, 17(2): 87-96.
- [3] 李博琦, 谢贤, 吕晋芳, 等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 153-160.
LI Boqi, XIE Xian, LV Jinfang, et al. Progress and prospect of research on comprehensive utilization of fly ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 153-160.
- [4] WANG N N, SUN X Y, ZHAO Q, et al. Leachability and adverse effects of coal fly ash: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122725.
- [5] YAO Z T, XIA M S, SARKER P K, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. Fuel, 2014, 120: 74-85.
- [6] 郑峰伟. 粉煤灰中铝铁浸出过程及动力学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
ZHENG Fengwei. Study on leaching process and kinetics of aluminum and iron from fly ash[D]. Kunming: Kunming University of Science And Technology, 2018.
- [7] PADILLA R, SOHN H Y. Sintering kinetics and alumina yield in lime-soda sinter process for alumina from coal wastes[J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16(2): 385-395.
- [8] 王腾飞, 张金山, 李侠, 等. 碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2019, 1: 16-21.
WANG Tengfei, ZHANG Jinshan, LI Xia, et al. Research progress of extracting alumina in alkali method from high-alumina coal fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019, 1: 16-21.
- [9] VALEEV D, KUNILOVE I, SHOPPERT A, et al. High-pressure HCl leaching of coal ash to extract Al into a chloride solution with further use as a coagulant for water treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276: 123206.
- [10] WU C Y, YU H F, ZHANG H F. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9): 2281-2288.
- [11] LUO Y, WU Y H, MA S H, et al. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions[J]. Environmental Science and Pollution Research International,

- 2021, 28: 18727 – 18740.
- [12] 张裕海. 利用钙化-碳化赤泥制备水泥过程的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
ZHANG Yuhai. Cement preparation by using red mud after calcification-carbonization treatment[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [13] ZHAO A C, LIU Y J, ZHANG T A, et al. Preparation and characterization of Portland cement clinker from sulfuric acid leaching residue of coal fly ash[J]. Materials Research Express, 2022, 9: 035202.
- [14] 赵爱春, 贺欣, 张延安. P204 从高铝粉煤灰硫酸浸液中萃取除铁[J/OL]. 有色金属科学与工程: 1 – 10[2022-04-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.tf.20220111.1058.002.html>.
- ZHAO Aichun, HE Xin, ZHANG Tingan. Extraction of Fe from sulfuric acid leaching solution of high-aluminum fly ash by P204 [J/OL]. Nonferrous Metals Science and Engineering: 1-10 [2022-04-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.tf.20220111.1058.002.html>.

Experiment on sulfuric acid leaching of aluminum and iron for comprehensive utilization of coal ash

ZHAO Ai-chun¹, LIU Yu-jin¹, ZHANG Ting-an², HE Xin¹, YE Xin¹, ZENG Miao³

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Ecological Utilization of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

3. Liaoning Province Liaoyang Ecology & Environment Monitoring Center, Liaoyang 111018, China)

Abstract: Coal ash leaching test was conducted using sulfuric acid, for the purpose of investigating the influence of the main process conditions on the leaching rate of Al and Fe in the coal ash, meanwhile the compositions and phase of the leaching residue were analyzed. The test results showed that: high-temperature acid leaching of coal ash using sulfuric acid could achieve a high-efficiency leaching of aluminum and iron elements, and the leaching temperature was the main influencing factor; under the acid leaching conditions of leaching temperature 230 °C, sulfuric acid mass fraction 20%, reaction time 120 min, and liquid-solid ratio 10:1, the leaching rate of Al was 89.43%, and the leaching rate of Fe was 69.78%; the main chemical composition of the acid leaching residue was SiO₂, its content was 79.1%, and it also contained a small amount of unleached Al₂O₃ and Fe₂O₃, which could be used as raw materials to prepare Portland cement clinker. There was no secondary waste residue discharge in this test, and no waste liquid discharge in the subsequent treatment of the leachate. The method provided a reference for realization of comprehensive utilization of coal ash with zero discharge.

Key words: coal ash; comprehensive utilization; leach residue; zero discharge; high temperature acid leaching; aluminum and iron recovery