

Research on Alumina Leaching Through Different Processes from Fly Ash

Xiaorong Liu, Zhu Zhang, Yaqin Sun, Yanan Lv, Mingling Jin

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology,

Shanghai, P.R.China, 200233

1. sharranliu@126.com, 2 zzls001@126.com 3. syq@sit.edu.cn 4. yanan220@163.com 5. jml@sit.edu.cn

Abstract: Fly ash was roasted with Na_2CO_3 to strengthen aluminum leaching. Different successive processes such as acid leaching and microwave acid leaching were investigated comparatively. The results showed that the highest leaching rates of aluminum with acid leaching and microwave acid leaching were 42.38% and 59.17%, respectively. It could be deduced from the XRD, SEM and EDS characterization results of roasted fly ash that roasting fly ash with Na_2CO_3 destroyed $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bond of mullite and generated such high active material as NaAlSiO_4 . In addition, microwave heating raised the internal energy of reactant elements and decreased activation energy of reaction, which shortened the reaction time and increased leaching rate of aluminum from fly ash.

Keywords: fly ash; aluminum; roasting; microwave; strengthen leaching

不同工艺下粉煤灰中铝的浸出效率研究

刘晓荣, 张 琢, 孙亚琴, 吕亚男, 金鸣林

上海应用技术学院材料科学与工程学院, 上海, 中国, 200233

sharranliu@126.com, zzls001@126.com, syq@sit.edu.cn, yanan220@163.com, jml@sit.edu.cn

摘 要: 本文通过添加 Na_2CO_3 焙烧提高粉煤灰的浸出活性, 对比研究了酸浸、微波浸出等不同工艺对粉煤灰中铝浸出效率的影响。研究表明, 焙烧-酸浸时, 铝的最大浸出率为 42.38%; 采用焙烧-微波场酸浸联合工艺, 铝的浸出率可达 59.17%。对焙烧后粉煤灰进行 XRD、SEM 及 EDS 分析结果表明, 粉煤灰和钠盐混合焙烧破坏了粉煤灰中莫来石的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 键, 生成 NaAlSiO_4 等活性高的物质; 微波加热能提高反应物分子的内能, 加快粉煤灰中铝的浸出速度, 提高浸出效率。

关键词: 粉煤灰; 铝; 焙烧; 微波场; 强化浸出;

1 引言

粉煤灰是燃煤电厂排放的工业固体废弃物, 目前我国电力工业发展格局仍以火电为主, 随着经济的发展, 能源消耗日增, 粉煤灰的排放量急剧增加, 如不能充分利用, 不仅严重污染环境, 还将占有土地, 因此粉煤灰的开发利用迫在眉睫。

粉煤灰是燃煤颗粒中所含粘土、岩盐、长石等硅酸盐矿物和石英矿物在高温下经历一系列物理化学变

化而形成的, 其化学成分主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 和铝硅酸盐, 其中氧化铝和二氧化硅的质量分数占化学成分的 60% 以上, 还有少量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、未燃尽碳和钛、镓、锆、钒、钼、锌等微量元素^[1], 因而它是一类来源广泛的再生资源。从粉煤灰中提取铝制备 Al_2O_3 或聚铝类无机高分子絮凝剂是一种极具研究价值的高效利用途径^[2-4]。但是这些研究大都面临一个难题, 即由于 Al_2O_3 主要存在于非晶质的莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) 之中, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 键能高, 键聚合度大, 在常温下化学性质稳定, 活性较低, 导致铝的浸出率

资助信息: 国家自然科学基金项目资助 (51074107), 上海市重点学科建设基金项目资助 (J51504)

比较低,因此提高 Al 的浸出率成为从粉煤灰中回收铝的难点和关键。

为了强化粉煤灰中铝的浸出,通常采用焙烧活化和添加助溶剂的方法,即通过高温固体状态下的反应使铝硅酸盐基质发生变化而使铝生成可溶性很好的铝酸钙等产物,使浸出变得容易^[5-6];或在浸出液中添加 NH₄F、KF、NaF 等助溶剂,利用助溶剂与粉煤灰反应,直接破坏粉煤灰的 SiO₂-Al₂O₃ 网络结构,使铝变为活性铝溶于水中,达到强化浸出的效果^[7-8]。近年来,利用微波能强化矿物的浸出效果受到关注^[9,10]。本文通过添加 Na₂CO₃ 焙烧提高粉煤灰的浸出活性,并对比研究了酸浸、微波浸出等不同工艺对粉煤灰中铝浸出效率的影响。

2 实验方法

2.1 实验原料

试验用粉煤灰由攀枝花钢铁集团公司发电厂提供,其化学成分见表 1。

Table 1. Chemical composition of fly ash
表 1. 粉煤灰的化学成分/wt%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	C
44.19	27.27	4.50	5.73	3.09	3.73	3.14	0.37	0.13	1.84	3.85

2.2 试验方法

将粉煤灰与 57.5wt% 的 Na₂CO₃ 混合,在 850℃ 下焙烧 30min,随炉冷却、粉碎、过筛,取粒度小于 74μm 的样品浸出;酸浸在 SHZ-B 型水浴恒温振荡器中进行;微波浸出在 MAS-I 型微波反应器(微波功率为 500W,工作频率为 2450MHz)中进行,浸出结束后将浸出液在离心机中固液分离,取上层清液,检测浸出液中的铝含量,计算浸出率。

2.3 分析与检测

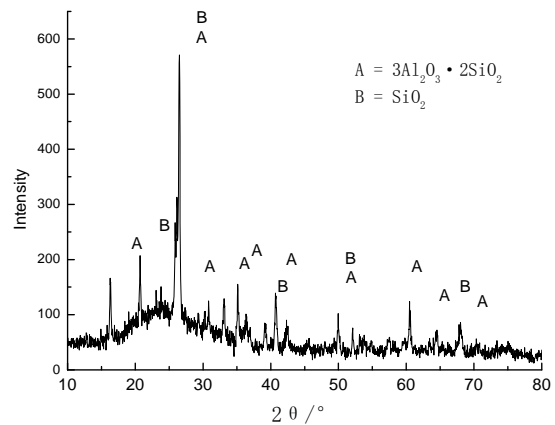
采用 UV2102PC 型紫外可见分光光度计,按 GB9734-88 标准规定的玫红三羧酸铵分光光度法测定浸出液中铝元素的含量;用 D/MAX-2200PC 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对原料粉煤灰和焙烧后粉煤灰进行物相组成分析,测定条件为:Cu 靶,管压为 40kV,管流为 20mA,扫描速度为 5°/min,步长(相对于 2θ)为 0.04°,发射狭缝(DS)为 1°,接收狭缝(RS)为 0.15mm,防散射狭缝(SS)为 1°,石墨单色器,2θ 扫描范围为 10°~80°;用 Quanta 200FEG 型扫描电子

显微镜(SEM)观察原料粉煤灰和焙烧后粉煤灰的形貌及微观区域能谱分析(EDS)。

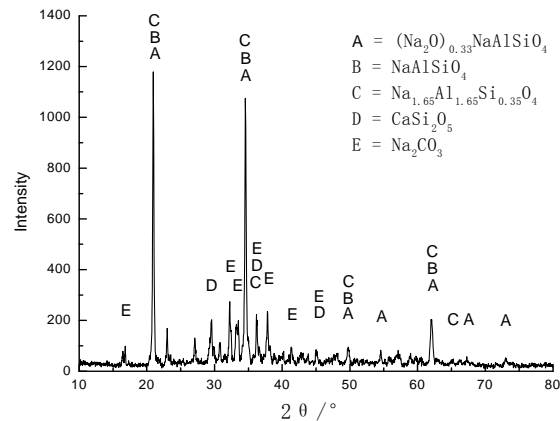
3 结果与讨论

3.1 粉煤灰的焙烧活化

取粒度小于 74μm 的粉煤灰,用浓度为 3mol/L 的 H₂SO₄ 溶液在 80℃ 下浸出 3h,矿浆浓度为 10%,粉煤灰中铝的浸出率为 10.19%。将粉煤灰与 57.5wt% 的 Na₂CO₃ 混合,在 850℃ 下焙烧 30min,随炉冷却、粉碎、过筛,取粒度小于 74μm 的焙烧产物,在相同条件下浸出,此时粉煤灰中铝的浸出率为 40.05%,可见加钠盐焙烧可显著提高粉煤灰中铝的浸出率。



(a) fly ash



(b) roasted fly ash

Fig.1 XRD spectra of fly ash and calcined fly ash
图 1 原料粉煤灰和焙烧后粉煤灰的 XRD 谱图

对原料粉煤灰和粉煤灰焙烧产物进行 X-射线衍射分析,XRD 图谱如图 1。从图 1(a)可见,原料粉煤灰的主要物相是莫来石 3Al₂O₃·2SiO₂ 和石英 SiO₂,在 2θ 为 22°~35° 的区域出现比较宽大的衍射特征峰,

表明有无定形硅酸盐玻璃体存在；从图 1 (b) 可见，焙烧后生成物的主要结晶物相为 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$ 、 NaAlSiO_4 、 $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$ 、 CaSi_2O_5 ，此外还有未反应完全的 Na_2CO_3 。原料中的莫来石在常温下化学性质稳定，活性较低，在硫酸溶液中难以浸出，而将粉煤灰和钠盐混合焙烧，破坏了莫来石中 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 键，生成了活性较高的霞石 NaAlSiO_4 及具有霞石结构的 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$ 、 $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$ ，它们是易被硫酸溶液浸出的结晶物相，因此达到提高浸出率的目的。

图 2 为焙烧后粉煤灰的 SEM 图和 EDS 谱图。从图 2 可以清晰地看出，焙烧后未发生反应的粉煤灰颗粒的表面非常光滑，而发生反应的粉煤灰颗粒表面生成了很多白色片状结构物质，表明将粉煤灰和钠盐混合焙烧后，在粉煤灰颗粒的表面有新的物质生成。对焙烧后粉煤灰颗粒表面的白色片状物进行能谱分析发现，其主要化学成分为 Na、Si、Al、Fe、Mg、K、Ca，其中 Na、Si、Al 含量较高。由图 3 (b) 可知，焙烧主要生成易被硫酸浸出的 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$ 、 NaAlSiO_4 、 $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$ 等。

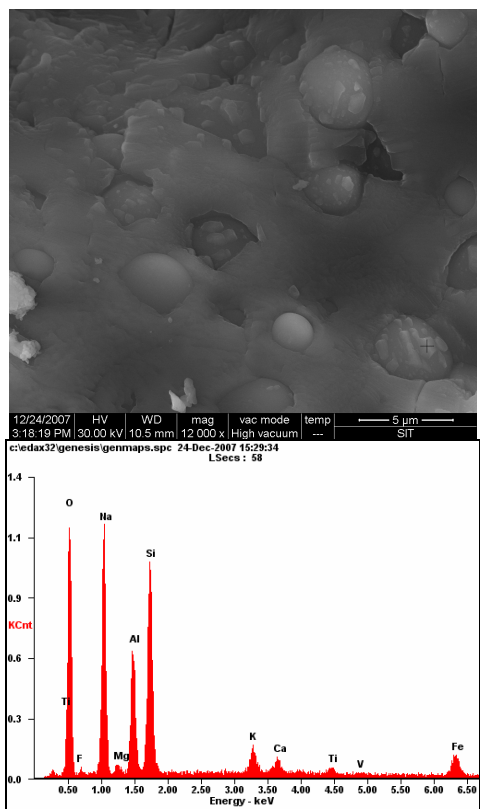


Fig.2 SEM micrographs and EDS of roasted fly ash
图 2 粉煤灰焙烧产物的 SEM 图和 EDS 谱图

3.2 不同工艺对粉煤灰中铝浸出的影响

粉煤灰经添加 Na_2CO_3 焙烧活化后，分别酸浸、微波场酸浸工艺浸取粉煤灰中铝，对比分析不同工艺对粉煤灰中铝浸出的影响。

3.2.1 焙烧-酸浸工艺

采用焙烧-酸浸工艺浸取活化粉煤灰中的铝。控制焙烧混合料中钠盐质量百分含量为 57.5%，焙烧时间为 2h；浸出用 H_2SO_4 溶液浓度为 2mol/L，浸出温度为 60°C ，浸出时间为 2h，矿浆浓度为 10%。浸出效果如图 3 所示。由图 3 中可以得出，随焙烧温度升高，铝的浸出率先升高后降低。焙烧温度从 700°C 上升到 900°C 过程中，莫来石与钠盐的反应不断加强，反应主要生成 NaAlSiO_4 类活化物质，直至 900°C 铝的浸出率达到峰值 42.38%。

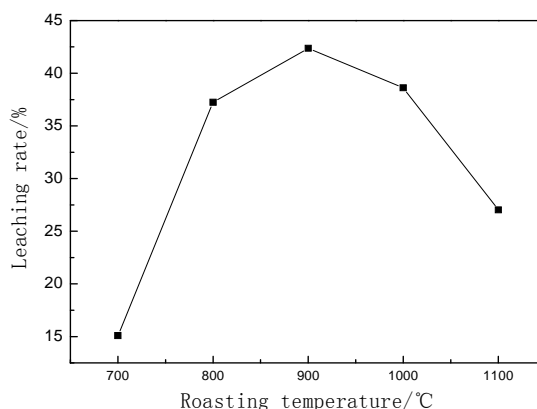


Fig.3 Influence of calcination temperature on aluminum leaching from fly ash

图 3 焙烧温度对粉煤灰中铝浸出的影响

3.2.2 焙烧-微波场酸浸工艺

粉煤灰经添加 Na_2CO_3 焙烧活化后，在微波作用下进行酸浸，浸出用 H_2SO_4 溶液浓度为 2mol/L，矿浆浓度为 10%。控制微波保温时间 1h，研究微波加热温度对粉煤灰中铝浸出的影响，结果如图 4 所示。

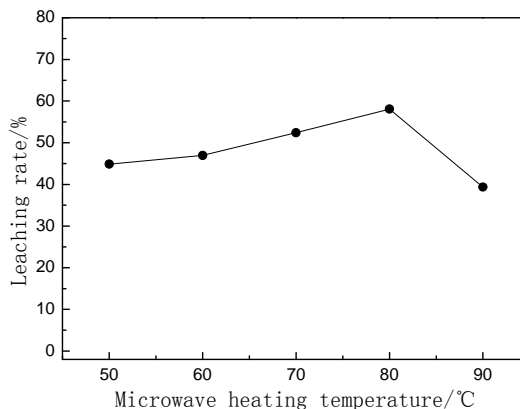
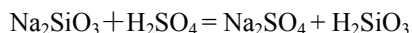
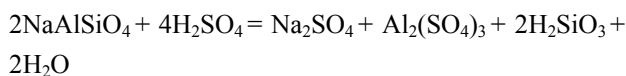


Fig.4 Influence of microwave heating temperature on aluminum leaching from fly ash

图4 微波加热温度对粉煤灰中有价元素浸出的影响

由图4可见,微波加热温度从50℃升高到80℃的过程,随微波加热温度升高,反应物分子能量提高,反应活性增大,铝的浸出率逐渐增大,80℃时达到58.08%;微波加热温度再升高,铝的浸出率下降。焙烧产物在酸浸条件下与硫酸的相关反应为:



粉煤灰焙烧产物在硫酸溶液中浸出,其中的硅酸盐与硫酸的化学反应属于强酸置换弱酸的反应,反应生成的硅酸易胶凝化而失稳,以胶态粒子、胶态沉淀物或凝胶出现,微波加热温度高于80℃后,浸出的硅酸过多,造成浸出液胶凝化而降低浸出率。

采用焙烧-微波场酸浸工艺时,铝的最高浸出率为59.17%,比焙烧-酸浸工艺时的40.05%提高了48%。采用微波加热的方式浸出,反应体系内部的极性物质(包括极性水分子)吸收微波能量,将电磁能迅速地转变为反应物分子热能,降低反应活化能,促使 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 键断裂,提高反应速率,提高粉煤灰中有价元素的浸出。

4 结论

- (1) 粉煤灰中铝以莫来石形式存在,较难浸出,用浓度为3mol/L的 H_2SO_4 溶液在80℃下直接浸出3h,粉煤灰中铝的浸出率仅为10.19%。将粉煤灰和 Na_2CO_3 混合焙烧,破坏莫来石中 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 键,生成了活性较高的霞石 NaAlSiO_4 类物质,可提高粉煤灰中铝的浸出率。
- (2) 采用焙烧-酸浸工艺,在本实验条件下,焙烧温度900℃时铝的浸出率达到42.38%,比直接酸浸时显著提高了四倍多。

- (3) 采用焙烧-微波场酸浸工艺,铝的最大浸出率为59.17%,比焙烧-酸浸工艺的最大浸出率提高了40%。微波加热浸出是一种高效、节能、环保的湿法冶金方法。

References (参考文献)

- [1] Qing Chengsong, Ren Shenglian, Song Chuanzhong, Features and utilization of fly ash in power station[J], Journal of hefei university of technology, 2003, 26 (4), P529-533.
庆承松,任升莲,宋传中,电厂粉煤灰的特征及其综合利用[J],合肥工业大学学报(自然科学版),2003,26(4),P529-533.
- [2] Jing Hongxia, Li Qiaoling, Wang Yakue, Study Oil the preparation of polyalumm-ferric silicate from coal ash[J], Chemical Engineer, 2006, 124 (1), P9-11
景红霞,李巧玲,王亚昆等,从粉煤灰中制备聚硅酸铝铁絮凝剂及应用研究[J],化学工程师,2006,124(1),P9-11
- [3] LIN jie, LIU RuiBin, CHEN Deng Fu. The progress in the technology of extracting the alumina oxide from the fly ash. Chinese Journal of process Engineering. 2004, (4): 271-274
- [4] A. Singer, J. Navrot and R. Shapira, Extraction of aluminum from fly-ash by commercial and microbiologically-produced citric acid, Applied Microbiology and Biotechnology,1982,16(4), P228-230
- [5] Wang Lei, Ma Hongwen, Zhang Xiaoyun, Study on Silica-alumina Separated in Reacted Product of Baked High-alumina Fly Ash, 2006, 53 (2), P29-32
王蕾,马鸿文,张晓云,高铝粉煤灰烧结反应产物硅铝分离的研究,中国非金属矿工业导刊,2006,53(2),P29-32
- [6] Liu Yingying, Li Laishi, Wu Yan, Further utilization of fly ash—Extractin alumina, 2006,(5),P20-23
刘瑛瑛,李来时,吴艳,粉煤灰精细利用-提取氧化铝研究进展,轻金属,2006,(5),P20-23
- [7] N. T. Bailey and R. J. Chapman. The use of coal spoils as feed materials from alumina recovery by acid leaching routes.V. The effect of fluoride addition on the extraction of aluminum with hydrochloric acid. Hydrometallurgy, 1978, (18), P337-350
- [8] Yi Shouzhi, Shi Shulan, Jia Qingzhu, Preparation and Application of Fly Ash Flocculants, China pulp & Paper, 2003, 22 (4), P50-52
衣守志,石淑兰,贾青竹,粉煤灰絮凝剂的制备与应用,中国造纸,2003,22(4),P50-52
- [9] M Al-Harashsheh, S W Kingman. Microwave-assisted leaching—a review[J]. Hydrometallurgy, 2004, 73 (3-4), P189-203.
- [10] Clark, D E, Folz, D C, West, J K, Processing materials with microwave energy [J]. Materials Science & Engineering. 2000, 287, P153-158.