

硫酸铵焙烧活化—硫酸浸出粉煤灰提铝熟料的动力学研究

赵 梓¹, 赵爱春¹, 刘宸嘉¹, 王 晔¹, 高 旭¹, 张延安²

(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)

摘要:研究了以粉煤灰为原料,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 焙烧活化—硫酸浸出法提铝,考察了液固体积质量比、反应温度、反应时间及硫酸浓度对铝浸出率的影响,探究了熟料酸浸过程动力学。结果表明:在液固体积质量比 8/1、反应温度 90 °C、反应时间 120 min、硫酸浓度 20%优化条件下,铝浸出率为 84.64%;浸出动力学公式为 $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = 6.03393e^{-22.0454/RT}t$,反应活化能为 22.0454 kJ/mol。

关键词:粉煤灰;硫酸铵;焙烧活化;酸浸;动力学

中图分类号:TF821;TF803.21

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2024)02-0129-05

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.003

粉煤灰是燃煤电厂的主要副产物,近年来我国粉煤灰年产量维持在 6~8 亿 t^[1-2],综合利用率约为 80%^[3-4],大量未处理的粉煤灰以堆存为主,占用土地的同时还污染环境。粉煤灰的主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ,高铝粉煤灰中 Al_2O_3 质量分数甚至超过 50%^[5-6],因此,利用粉煤灰提取 Al_2O_3 具有重大战略意义。

目前粉煤灰提取铝的方法主要包括碱石灰烧结法^[7-8]、硫酸浸出法^[9]、酸碱联合法^[10]、硫酸铵焙烧法等^[11]。碱法工艺繁长,熟料溶出过程易产生大量残渣^[12];在低液固质量比条件下,直接使用硫酸浸出粉煤灰易出现自阻碍现象^[13],该法回收率较高但生产成本较大。酸碱联合法在酸和碱消耗量较低,但硫酸铝焙烧分解的能耗相对较高;通过使用助剂硫酸铵与粉煤灰焙烧从中提取铝,成本较低,环境污染也较小,设备的腐蚀程度较低,适于工业化生产。

试验以某粉煤灰为原料,研究了硫酸铵焙烧—硫酸浸出提铝,考察了液固体积质量比、反应温度、反应时间及硫酸浓度对铝浸出率的影响,探讨了浸出动力学。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

粉煤灰:取自山西朔州二电厂,主要晶相为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、夕线石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、石英(SiO_2),XRD 结果如图 1 所示,XRF 分析结果见表 1。

试验用主要试剂见表 2。

主要设备及仪器:水热合成反应釜,LC-KH-5 型,力辰科技设备有限公司;隔膜真空泵,AP-01P 型,盐城普瑞奇实验仪器有限公司;布氏漏斗,001 型,盐城普瑞奇实验仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,101-00B 型,长葛市明途机械设备有限公司

收稿日期:2023-11-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(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资助项目(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(2020003);太原科技大学研究生教育创新项目(SY2022012)。

第一作者简介:赵梓(1998—),女,硕士研究生,主要研究方向为有色金属湿法冶金。

通信作者简介:赵爱春(1985—),女,博士,教授,主要研究方向为冶金固废资源化利用及高压湿法冶金。E-mail:zhaoaichun1985@126.com。

限公司;恒温搅拌蒸馏锅,YAZD5型,上海宝蓝实验仪器制造有限公司;电子天平,JD200-3型,沈阳龙腾电子有限公司;箱式电阻炉,JXR1650-30型,成都极托仪器设备有限公司。

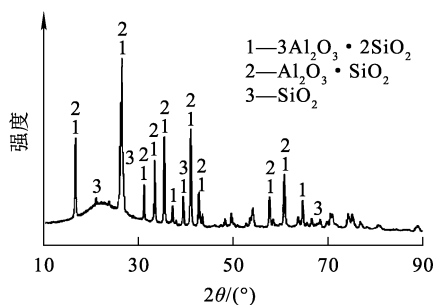


图1 粉煤灰的XRD图谱

表1 粉煤灰的化学组成 %

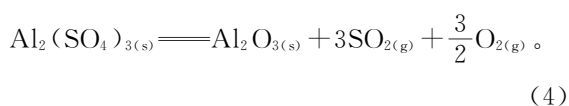
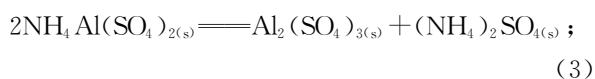
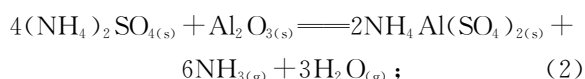
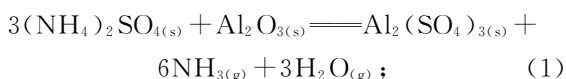
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	MgO
41.5	40.9	2.26	1.36	0.253	0.399	0.330

表2 试验用主要化学试剂

药剂名称	分子式	纯度	生产厂家
粉煤灰			朔州二电厂
硫酸	H ₂ SO ₄	AR	西陇化工股份有限公司
硫酸铵	(NH ₄) ₂ SO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	西陇化工股份有限公司
蒸馏水	H ₂ O		实验室自制

1.2 试验原理及方法

经球磨并加入硫酸铵高温焙烧过的粉煤灰,其硅铝键已大部分断裂,原本坚硬的外壳也被破坏,这使得它能更有效地与H₂SO₄接触并产生化学反应。其中,粉煤灰中金属氧化物与硫酸结合会生成溶于水的硫酸盐物质,这些物质会在高温环境下进一步分解成为Al₂O₃,反应方程式如下:



硫酸铵与粉煤灰(Al₂O₃)按照质量比8/1混

合均匀放入坩埚中,使用箱式电阻炉在580℃下焙烧120min,反应结束后取出坩埚,冷却,将焙烧熟料研磨成微粒状态,按照一定液固体积质量比与一定浓度的硫酸溶液倒入反应釜中,用硫酸对活化后的粉煤灰进行酸浸,设置磁力搅拌器的搅拌速度为300r/min,加热保温冷却再通过固液分离洗涤获得酸浸液,测定浸液中铝含量。

2 试验结果与讨论

2.1 熟料浸出影响因素分析

2.1.1 液固体积质量比对铝浸出率的影响

反应温度80℃,反应时间120min,硫酸浓度15%,液固体积质量比对铝浸出率的影响试验结果如图2所示。

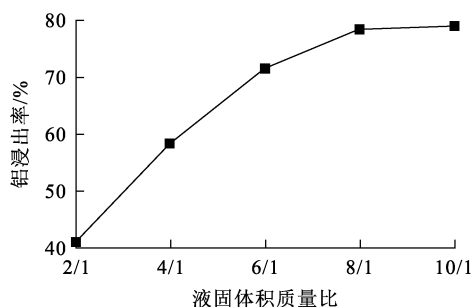


图2 液固体积质量比对铝浸出率的影响

由图2看出:随液固体积质量比增大,铝提取效果也相应增强;液固体积质量比大于8/1时,铝浸出率逐渐平稳,表明液固体积质量比为8/1时,已经达到酸浸过程所需酸量,而且反应逐渐达到平衡状态,如果进一步增大液固质量比可能会加大酸浸液处理难度,从而不利于实际生产的操作。综合考虑,确定液固体积质量比为8/1。

2.1.2 反应温度对铝浸出率的影响

反应时间120min,硫酸浓度15%,液固体积质量比8/1,反应温度对铝浸出率的影响试验结果如图3所示。可以看出:随反应温度升高,铝浸出率大幅提升;温度超过80℃时,铝浸出率始终保持在78%以上,这说明升高温度有利于铝的浸出;然而,当温度升高至90℃后,铝浸出率逐渐趋于稳定,表明反应已经接近平衡状态。由于高温有利于硫酸蒸发,使得和粉煤灰发生化学反应的有效酸量下降,从而导致铝浸出率下降,因此,综合考虑,确定反应温度为90℃。

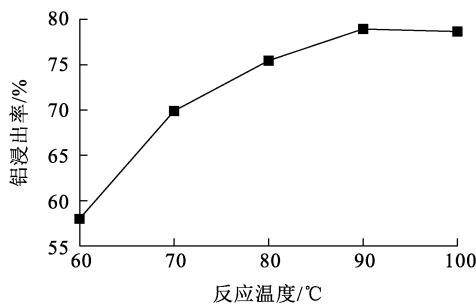


图 3 反应温度对铝浸出率的影响

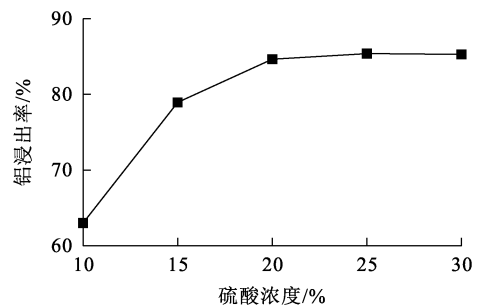


图 5 硫酸浓度对铝浸出率的影响

2.1.3 反应时间对铝浸出率影响

液固体积质量比 8/1,硫酸浓度 15%,反应温度 90 °C,反应时间对铝浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

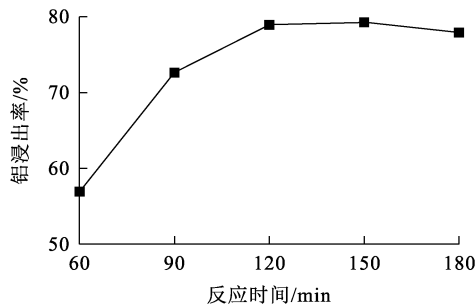


图 4 反应时间对铝浸出率的影响

由图 4 看出:反应时间从 60 min 延长至 90 min,铝浸出率迅速提升;反应时间从 90 min 延长至 120 min,铝浸出率的上升趋势则逐渐减缓;反应 120 min 后,铝浸出率开始趋于平稳,但反应 150 min 后,铝浸出率又有所下降,这是因为随硫酸铝浓度增大,更多的硫酸根释放出来,使得原溶液中的游离酸含量较低,导致铝离子水解过程更加明显,造成铝浸出率逐渐下降。综合考虑,确定反应时间为 120 min。

2.1.4 硫酸浓度对铝浸出率的影响

液固体积质量比 8/1,反应温度 90 °C,反应时间 120 min,硫酸浓度对铝浸出率的影响试验结果如图 5 所示。可以看出,铝浸出率随硫酸浓度增大而提高:硫酸浓度为 20%时,铝浸出率达 84.46%;继续增大硫酸浓度,铝浸出率升高趋势减缓,浸出反应逐渐达到平衡。考虑到高浓度的硫酸具有较强腐蚀性和较大黏度,可能会阻碍化学反应发生。综合考虑,确定硫酸浓度为 20%。

2.2 浸出过程的动力学

硫酸与焙烧产物的反应属于液-固相反应,浸出过程可按照收缩未反应核模型来解释其动力学过程。结合酸浸反应,可认为该液-固反应过程的主要步骤如下:1)硫酸根离子和氢离子从硫酸中释放出来并附着于粉煤灰焙烧产品的表面形成硅胶固态物质,这些物质会进一步渗透至内部未发生反应的熟料固体层;2)硫酸会在粉煤灰焙烧熟料颗粒表面上产生界面化学反应。内扩散控制或界面化学反应控制可能是铝浸出反应控制步骤的主要方式,也可能受两者综合控制。

不同温度下铝浸出率与反应时间的关系,如图 6 所示。

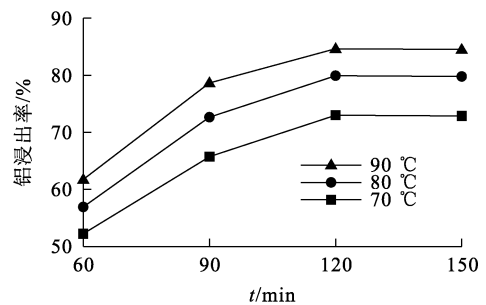


图 6 不同温度下铝浸出率与反应时间的关系

由图 6 看出:反应时间从 60 min 延长至 120 min,铝浸出率随之增大,在 120 min 之后变化不明显。

当反应速率受到界面化学反应控制时,动力学方程式如下:

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_1 t; \quad (5)$$

当反应速度受到固体产物层内部扩散控制时,动力学方程式如下:

$$1 + 2(1-x) - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t; \quad (6)$$

式中: x —铝浸出率,%; t —浸出时间,min; k_1 —外扩散控制的速率常数,min⁻¹; k_2 —内扩散控制的速率常数,min⁻¹。

将图 6 数据分别带入式(5)和(6)中,并且把得到的数据用 origin 进行线性拟合,试验结果如图 7、8 所示,不同温度下反应速率常数与相关系数见表 3。

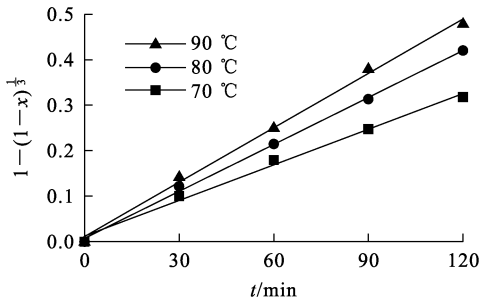


图 7 $1-(1-x)^{\frac{1}{3}}-t$ 的拟合曲线

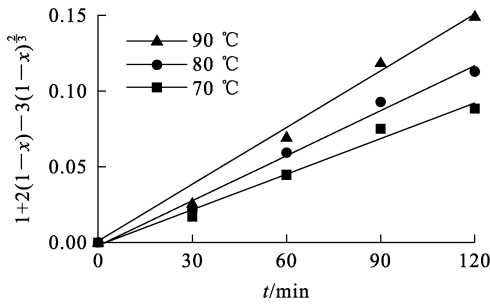


图 8 $1+2(1-x)-3(1-x)^{\frac{2}{3}}-t$ 的拟合曲线

表 3 反应速率常数与相关系数的变化情况

T/K	界面化学反应控制		内部扩散控制	
	$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R^2	$k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R^2
343	0.002 61	0.993 32	0.000 78	0.989 01
353	0.003 44	0.998 24	0.000 92	0.989 04
365	0.003 99	0.996 69	0.001 31	0.990 19

相关系数越接近 1 则表面越符合实际浸出动力学模型。由图 7、8 和表 3 看出: $1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=k_1 t$ 与时间 t 在不同温度下呈现出良好的线性相关性,这表明酸浸提铝反应过程受界面化学反应控制。

阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式如下:

$$k=Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

式中: k —化学反应速率常数,min⁻¹; T —热力学温度,K; E_a —表观活化能,kJ/mol; R —理想气体常数,

8.314 J/(mol·K); A —指前因子,min⁻¹。

依据式(7),对不同温度下 $1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=k_1 t$ 与时间 t 之间的关系进行线性回归分析,试验结果如图 9 所示。通过计算得到 $E_a=22.045 4 \text{ kJ/mol}$,指数前因子 $A=6.033 93$,代入界面化学反应控制反应方程中,得到动力学方程如下:

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=6.033 93e^{\frac{-22.045 4}{RT}} t \quad (8)$$

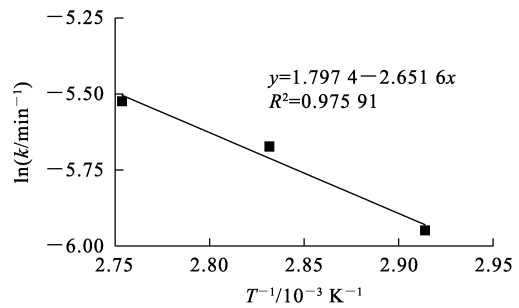


图 9 $\ln k-T^{-1}$ 的拟合曲线

3 结论

粉煤灰采用硫酸铵焙烧活化—硫酸浸出提铝是可行的。粉煤灰与硫酸铵的焙烧熟料在温度 90 °C、硫酸浓度 20%、液固体积质量比 8/1、浸出时间 120 min 最佳条件下,铝浸出率为 84.64%。酸浸提铝过程的动力学行为符合收缩未反应核模型,受界面化学反应控制,表观活化能为 22.045 4 kJ/mol,动力学方程如下:

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=6.033 93e^{\frac{-22.045 4}{RT}} t$$

试验结果为粉煤灰提铝实际生产中减少能源损耗、加快化学反应速率、强化浸出效果进而提高生产效率方面提供了理论支持,在粉煤灰高值化利用开发方面具有重要的现实意义。

参考文献:

[1] TONG R P,WANG Y R,ZHAO X,et al. Modeling health impacts of air pollutant emissions from the coal-fired power industry based on LCA and oriented by WTP:a case study [J]. Environmental Science and Pollution Research International,2022,29(23):34486-34499.
 [2] 张志明,桂联政,廖达琛,等. 燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展[J]. 能源环境保护,2023,37(4):1-11.
 [3] 李琴,杨岳斌,刘君,等. 我国粉煤灰利用现状及展望[J]. 能源研究与管理,2022(1):29-34.
 [4] 袁鹏. 我国粉煤灰综合利用现状及发展趋势[J]. 福建建材,

- 2022,255(7):116-118.
- [5] SUN L, LUO K, FAN J, et al. Experimental study of extracting alumina from coal fly ash using fluidized beds at high temperature[J]. *Fuel*,2017,199:22-27.
- [6] 刘宸嘉,赵爱春,李旭,等.粉煤灰提取氧化铝研究进展[J]. *中国有色冶金*,2023,52(1):75-83.
- [7] 胡小龙,陈炜,孙志娟,等.烧结—酸溶法从粉煤灰中溶出铝试验研究[J]. *湿法冶金*,2020,39(1):23-25.
- [8] 黄前,邹丽霞,兰鹏,等.碳酸钠焙烧粉煤灰提铝研究[J]. *中国煤炭*,2019,45(10):70-74.
- [9] 徐育,徐本军,黄彩娟.从粉煤灰中酸溶铝的试验研究[J]. *湿法冶金*,2013,32(1):47-49.
- [10] 肖永丰,陈爱国,张雨薇,等.粉煤灰提铝硅渣碱溶脱硅反应及其动力学[J]. *硅酸盐通报*,2021,40(2):542-547.
- [11] 李来时,翟玉春,吴艳,等.硫酸浸取法提取粉煤灰中氧化铝[J]. *轻金属*,2006(12):9-12.
- [12] 陈滨,张淑英.烧结法熟料高浓度溶出过程二次反应的抑制[J]. *湖南工业大学学报*,2011,25(3):8-12.
- [13] MATJIE R H, BUNT J R, HEERDEN J H P, et al. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal [J]. *Minerals Engineering*,2004,18(3):299-310.

Kinetics of Aluminum Extraction Clinker from Fly Ash by Ammonium Sulfate Roasting Activation—Sulfuric Acid Leaching

ZHAO Zi¹, ZHAO Aichun¹, LIU Chenjia¹, WANG Ye¹, GAO Xu¹, ZHANG Ting'an²

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

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Minerals, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Aluminum was extracted from fly ash by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ roasting activation—sulfuric acid leaching method. The effects of liquid volume/solid mass ratio, reaction temperature, reaction time and sulfuric acid concentration on the leaching rate of aluminum were investigated. The kinetics of acid leaching process of clinker was studied. The results show that the leaching rate of aluminum is 84.64% under the conditions of liquid volume/solid mass ratio of 8/1, reaction temperature of 90 °C, reaction time of 120 min and sulfuric acid concentration of 20%. The leaching kinetic formula is $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = 6.03393e^{\frac{-22.0454}{RT}}t$, and the reaction activation energy is 22.0454 kJ/mol.

Key words: fly ash; ammonium sulfate; roasting activation; acid leaching; dynamics