

利用粉煤灰制备高纯氧化铝新技术

吴玉胜, 张丽丽, 王宏涛, 冯鑫

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 粉煤灰是火力发电厂排放的固体废弃物, 实现高铝粉煤灰的高附加值利用是行业的研究热点。研究了硫酸氢铵溶液浸出粉煤灰制备高纯氧化铝的工艺技术, 结合 SEM、XRD 等手段对获得的产物进行了表征。结果表明, 通过调整相应的工艺参数可获得片状、条状等形貌的氧化铝前驱体产物。前驱体在 500 °C 条件下煅烧 4 h 可获得比表面积为 571.32 m²/g、孔体积为 0.75 cm³/g、孔径尺寸为 6.15 nm 的介孔氧化铝。随着煅烧温度的升高, 氧化铝颗粒趋于球形转变。经 1200 °C 煅烧形成的氧化铝粒径大约为 60 nm, 纯度 ≥99.92%。获得的氧化铝产品可用做催化剂载体材料、复合材料、精细陶瓷等领域。

关键词: 粉煤灰; 硫酸氢铵; 碳酸铝铵; 氧化铝; 浸出

中图分类号: TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)03-0195-05

New Technology of Preparing High Purity Alumina with Coal Fly as Raw

WU Yusheng, ZHANG Lili, WANG Hongtao, FENG Xin

(College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Coal fly ash is the major coal solid waste in thermal power plants. Extracting of aluminum from coal fly ash is environmentally and scientifically significant for disposing and utilizing waste materials as well as exploring new aluminum sources, and has attracted extensive attention recently. A new technology of preparing high purity alumina by leaching fly ash with ammonium hydrogen sulfate aqueous is introduced. The characterization of following products was carried by XRD, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption and Field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results show that the alumina precursor with discs or strip morphology can be obtained by controlling the corresponding technological parameters. The mesoporous γ -Al₂O₃ obtained by calcining AACH at 500 °C for 4 h exhibits high specific surface area of 571.32 m²/g, pore volume of 0.75 cm³/g and pore size of 6.15 nm. Alumina particles transform to spherical shape with increasing calcining temperature. The alumina with particle size in diameter about 60 nm and purity not less than 99.92% is obtained by calcining AACH at 1200 °C for 2 h. The so-called alumina product may be used as catalyst carrier material, composite material, fine ceramics and other aspects.

Key words: fly ash; ammonium hydrogen sulfate; ammonium aluminum carbonate; alumina; leaching

1 前言

高纯氧化铝具有优越的物理、热学、光学、力学性能, 是制作集成电路陶瓷基片、绿色照明用三基色荧光粉、汽车传感器、磁带添加剂、催化剂载体涂层、半导体及液晶显示器、透明高压钠灯管、精密仪表及航空光学器件等的重要基础材料, 也是 21 世纪新材料中产量

大、产值最高、用途最广的尖端材料之一^[1,2]。

粉煤灰是火力发电厂高温燃烧煤炭过程中产生的工业废渣, 目前全球每年产生大约 80×10⁸ t 粉煤灰, 我国 2015 年粉煤灰的排放量或已达 5.8×10⁸ t。粉煤灰堆积不仅占用大量土地, 花费大量资金征地、筑坝以及进行管理, 同时给周围环境造成巨大污染, 影响周围居民的工作和生活, 有时甚至会危及周围居民的生命财产, 给经济建设和生态环境造成巨大压力^[3-7]。

粉煤灰中含有 10~55 wt% 的氧化铝, 是重要的含铝资源, 开发利用粉煤灰生产氧化铝, 实现固体废弃物的绿色资源化生产, 具有重大的现实意义和长远战略意义, 已成为近几年的研究热点之一^[8-12]。本论文拟对硫酸氢

收稿日期: 2016-08-16

基金项目: 辽宁省优秀人才(LR2014004)

第一作者: 吴玉胜, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师, Email: wuyus@sut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.03.06

铵湿法浸出粉煤灰制备高纯氧化铝工艺技术进行研究, 以期高铝粉煤灰的高附加值利用提供技术支持。

2 实验

2.1 原料

本研究采用粉煤灰为内蒙古某热电厂提供的循环流化床锅炉灰, 其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 粉煤灰化学成分 (%)

Table 1 Chemical composition of fly ash (wt%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Others
45.05	40.21	4.36	4.40	0.35	1.43	4.20

实验所用硫酸氢铵和其它化学试剂均为分析纯, 购自国药集团。实验用水为去离子水。

2.2 试验方法

按化学计量比称取硫酸氢铵溶于去离子水中配制所需浓度的硫酸氢铵溶液, 将配制好的硫酸氢铵溶液和粉煤灰按液固比 8:1 加入容积为 200 mL 的反应釜中, 当空气加热均相反应器 (烟台建邦化工机械有限公司, JBJX-8/C-276) 的温度达到 160 °C 后, 将装入物料的反应釜固定在均相反应器中的旋转支架上, 开动搅拌浸出实验, 搅拌速度为 13 r/min。

浸出实验结束后打开反应釜进行固液分离, 获得的含铝浸出液经 3 次重结晶后调配成浓度为 0.2 mol/L 的硫酸铝铵溶液。将分析纯碳酸氢铵溶于热去离子水中配制浓度为 2.0 mol/L 的碳酸氢铵溶液, 用氨水将碳酸氢铵溶液的初始 pH 值调节到 9~10。在剧烈搅拌条件下利用蠕动泵将硫酸铝铵溶液加入到温度为 60 °C 碳酸氢铵溶液中, 加入硫酸铝铵溶液的过程中用氨水调节反应体系的 pH 在 8.5~10 范围内变化, 反应结束后进行固液分离, 所得固体为氧化铝前驱体产物。

采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型衍射仪分析确定样品的物相组成, 辐射源为 CuK α ($\lambda=0.1541$ nm), 运转时的管电压为 40 kV, 扫描范围 10~70°, 步长为 0.02°。利用 Bruker IF S66V 型傅立叶变换红外光谱仪分析样品结构, 测试样品的制备采用 KBr 压片法, 测试范围为 4000~470 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹/min, 测试温度为 20 °C。用日本日立公司生产的 SU8010 型场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌。

3 结果与分析

3.1 前驱体表征

图 1 为氧化铝前驱体产物的 XRD 图谱, 与标准卡片

的对比分析发现, 前驱体的 XRD 谱图对应的 PDF 卡片号是 76-1923, 最强衍射峰对应的 2 θ 角为 15.317°, 对应晶面为 (110), 表明氧化铝前驱体产物为碳酸铝铵 (AACH), 此外 XRD 谱图中的主峰形状较为尖锐, 半峰宽较小, 表明产物品粒尺寸较小, 结晶状态良好。从谱图中选用 2 θ 角小于 55° 的 3 条主要衍射峰的半高峰宽 β (2)、衍射峰对应的角度 θ (15.317°, 26.790°, 34.742°), 由 β 、 θ 值和式 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ (谢尔乐公式) 可计算出 AACH 的平均粒度应为 74.9 nm。

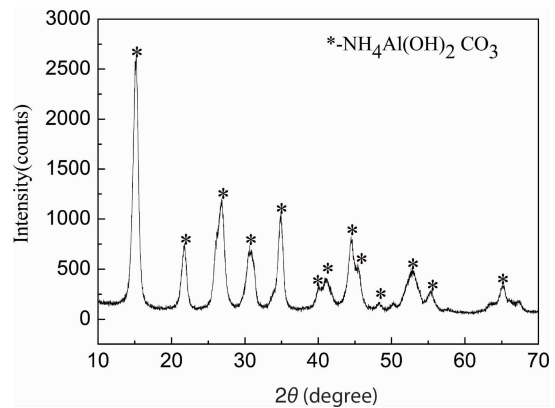


图 1 前驱体 XRD 图谱 (pH=9.5)

Fig. 1 XRD pattern of the precursor obtained at pH = 9.5

图 2 为前驱体 NH₄Al(OH)₂CO₃ 的 FTIR 图。3444 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于吸附水的 O-H 基团的伸缩振动引起的, 同时 1726 cm⁻¹ 处为吸附水的剪式弯曲振动。3013 cm⁻¹ 到 3172 cm⁻¹ 的宽泛吸收峰为 NH₄⁺ 的对称伸缩振动, 而 1393 cm⁻¹ 处是它的非对称振动吸收峰。1451 cm⁻¹ 和 1552 cm⁻¹ 分别为 CO₃²⁻ 的非对称和对称伸缩振动, 该分裂双峰是因为 CO₃²⁻ 属于 AACH 的碳酸盐官能团。1106 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 AACH 内部结构水的振动, 739 cm⁻¹、635 cm⁻¹

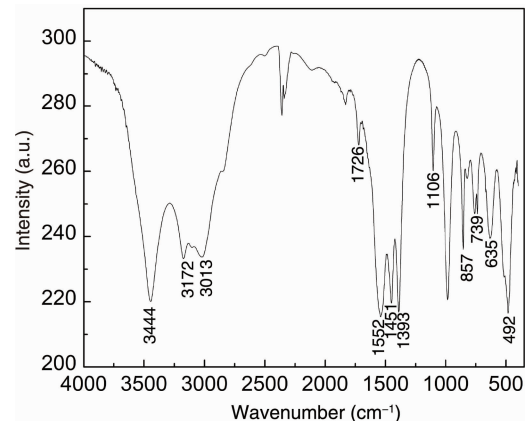


图 2 前驱体 FTIR 图谱 (pH=9.5)

Fig. 2 FTIR pattern of the precursor at pH = 9.5

和 492 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 Al-O 的扭曲、伸缩和弯曲振动，根据上述吸收峰所属官能团可进一步确认获得前驱体为 AACH。

3.2 前驱体煅烧产物表征

图3为前驱体在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧4h所得氧化铝产物的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线。可以看出， N_2 吸脱附曲线为 Langmuir IV 型^[13]，吸附和脱附存在滞后现象， P/P_0 在 $0.2 \sim 1.0$ 范围内存在一个 H_3 型滞后环，这是由于毛细管凝聚作用造成的。图3中的插图为样品的孔径分布曲线，可以看出孔径在 $0 \sim 10\text{ nm}$ 内分布，孔分布较窄，表明孔道的有序性较好。图4为前驱体在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧4h得到的氧化铝的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线。此时 N_2 吸脱附曲线与 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧形成的氧化铝的吸附曲线类似，均为 Langmuir IV 型， P/P_0 在 $0.2 \sim 1.0$ 范围内同样存在一个 H_3 型滞后环，说明两种煅烧温度条件下获得的氧化铝均为介孔氧化铝，但从图4中孔径的分布曲线可以看出经高温煅烧后孔径分布范围变宽，孔径在 $0 \sim 20\text{ nm}$ 内分布，说明温度的升高导致了孔洞的坍塌。

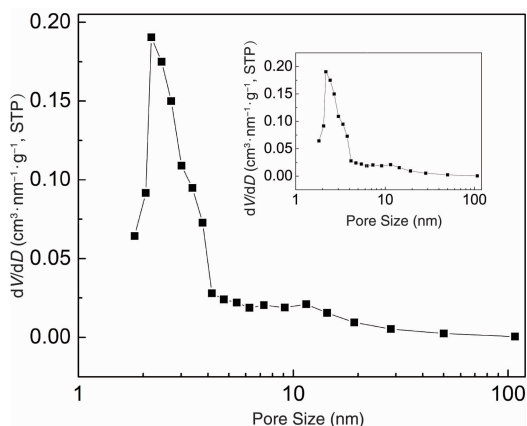


图3 前驱体经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧4h产物的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线
Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curves (deduced from the desorption branches) of the samples calcined at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

表2为前驱体经不同温度煅烧后其比表面积、孔体积和孔径大小的变化。从表2可以看出，前驱体经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所得介孔氧化铝的比表面积为 $571.33\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 、孔径尺寸为 6.15 nm 。经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后产物的比表面积、孔体积分别降低到 $150.67\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.51\text{ cm}^3/\text{g}$ ，但其数值依然较大，满足催化剂对氧化铝的指标要求。图5为前驱体经不同温度煅烧后的 XRD 图谱， $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的产物为无定型物相，只有少部分转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，随着温度升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，煅烧产物全部转化为结晶度较好的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。比表面积是催化

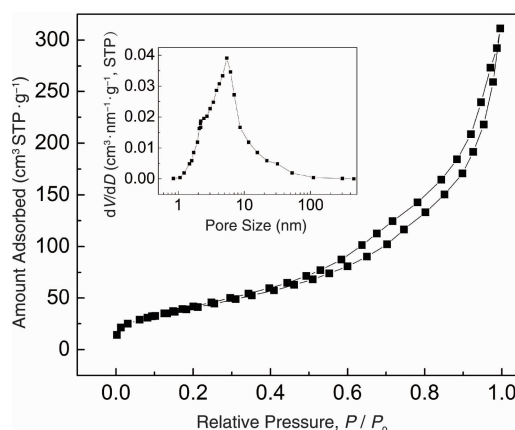


图4 前驱体经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧4h产物的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线
Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curves (deduced from the desorption branches) of the samples calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

表2 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧产物表征

Table 2 Characterizations of the samples calcined at $500\text{ }^\circ\text{C}$ and $900\text{ }^\circ\text{C}$

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
500	571.33	0.75	6.15
900	150.67	0.51	9.65

剂材料的一个非常重要的指标，用作催化剂的氧化铝比表面积越大表明其催化性能越好，目前商业氧化铝催化剂的比表面积一般在 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 左右，可见本实验获得的氧化铝经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后属于性能非常优异的催化剂材料。

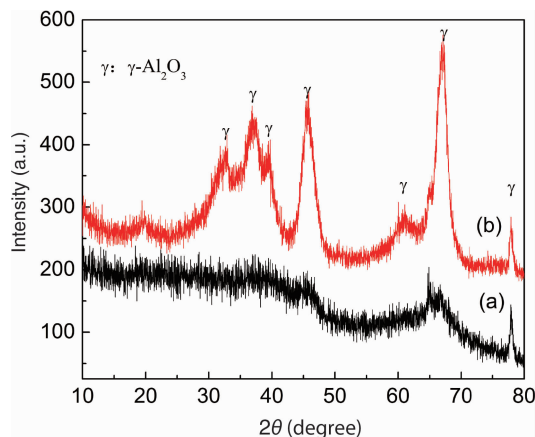


图5 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧产物 XRD 图谱：(a) $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，(b) $900\text{ }^\circ\text{C}$
Fig.5 XRD patterns of the samples calcined at different temperature：(a) $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，(b) $900\text{ }^\circ\text{C}$

3.3 煅烧温度与水热温度对产物形貌的影响

图 6 为获得的前驱体氧化铝及前驱体经不同温度煅烧后的 SEM 照片。从图 6a 可以看出, 采用该工艺获得的前驱体颗粒为短条状形貌, 条状颗粒的长度约 $0.7\ \mu\text{m}$ 、直径约 $100\ \text{nm}$ 。当前驱体放入马弗炉从室温以 $5\ \text{°C}/\text{min}$ 的升温速率升高到 $900\ \text{°C}$, 然后保温 $2\ \text{h}$ 后其外观形貌变化不大, 但有部分颗粒发生了烧熔现象。按照同样的升温速度使煅烧温度增加到 $1200\ \text{°C}$ 时, 产物颗粒大部分发生了烧熔, 条形颗粒分解为直径约 $60\ \text{nm}$ 的球形颗粒。所得氧化铝通过 ICP (Shimadzu ICPE-8100) 确

定其纯度 $\geq 99.92\%$, 属于高纯材料。

水热合成法是在高温、高压下在水 (水溶液) 或蒸汽等流体中进行有关化学反应的总称。水热法合成的氧化物粉体具有分散性好、大小可控、团聚少、晶粒结晶良好、晶面显露完整等特点, 晶格发育完整, 有良好的烧结活性, 已经成为制备具有特种形貌和晶体结构材料的主要方法。为了解水热处理对 AACH 形貌的影响, 实验对硫酸铝铵中和碳酸氢铵溶液获得的浆液直接转入反应釜中进行了水热观察。

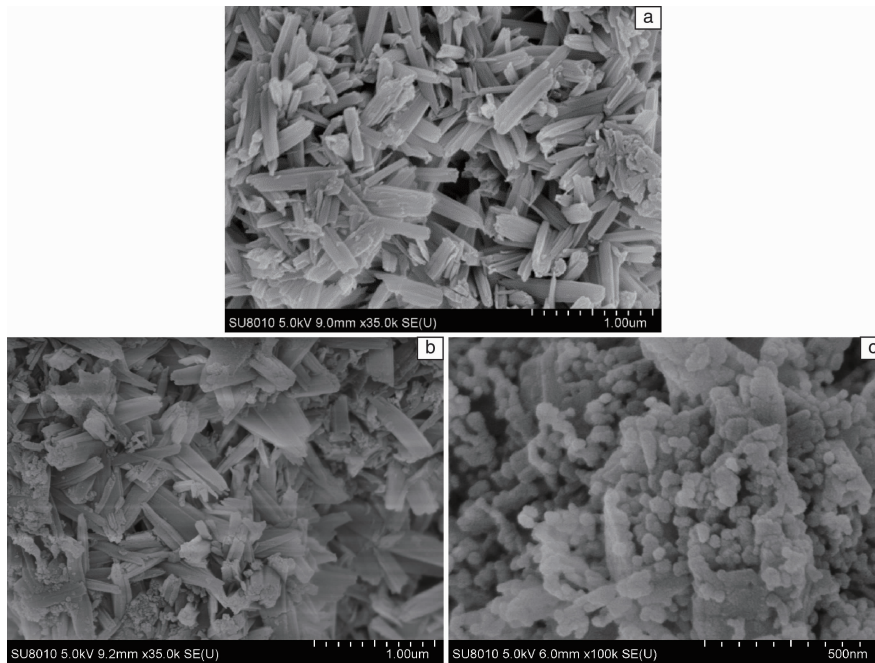


图 6 SEM 照片: (a) 体系 $\text{pH} = 9.5$ 时的前驱体, (b) $900\ \text{°C}$ 煅烧产物, (c) $1200\ \text{°C}$ 煅烧产物

Fig. 6 SEM images: (a) the precursors obtained at $\text{pH} = 9.5$, (b) the samples calcined at $900\ \text{°C}$, and (c) the samples calcined at $1200\ \text{°C}$

图 7 为水热温度分别为 $80\ \text{°C}$ 、 $120\ \text{°C}$ 、 $160\ \text{°C}$ 和 $200\ \text{°C}$ 的条件下保温 $6\ \text{h}$ 后所制备的前驱体的 SEM 电镜照片。可以看出, 当水热温度为 $80\ \text{°C}$ 时, 前驱体形状各异, 颗粒尺寸大小不均匀。当水热温度为 $120\ \text{°C}$ 时, 前驱体的形状为短棒状, 长度约 $500\ \text{nm}$, 直径为 $150\ \text{nm}$ 左右, 长径比为 3。当水热温度进一步升高到 $160\ \text{°C}$ 时, 获得的前驱体样品表面非常光滑, 呈同心度较好的长棒状形貌, 此时棒状颗粒的长度约为 $1500\ \text{nm}$, 直径约为 $125\ \text{nm}$, 长径比达到了 12。然而, 随着水热温度的进一步升高, 当水热温度为 $200\ \text{°C}$ 时, 前驱体由长棒状转变为片状形貌。通过 XRD 分析可知, 水热温度 $\leq 160\ \text{°C}$ 时产物的结晶相未发生变化, 均为 AACH, 当水热温度为 $200\ \text{°C}$ 时产物的结晶相为 $\text{AlO}(\text{OH})$, 物相的转变可能是导致水热产物的形貌

由棒状转变为片状的主要原因。

4 结 论

提出了利用硫酸氢铵溶液湿法浸出粉煤灰制备高纯氧化铝的新方法, 该方法工艺简单、可实现物料的循环生产、生产成本较低, 具有较好的应用前景。获得的前驱体产物可根据需要通过参数调整获得不同形貌的颗粒。前驱体在 $500\ \text{°C}$ 的条件下煅烧 $4\ \text{h}$ 获得的介孔氧化铝比表面积为 $571.32\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.75\ \text{cm}^3/\text{g}$, 孔径尺寸为 $6.15\ \text{nm}$, 属于优质的催化剂材料。前驱体经高温煅烧可获得纯度 $\geq 99.92\%$ 氧化铝产品, 随着煅烧温度的升高, 氧化铝颗粒趋于球形转变。采用该工艺制备的氧化铝产品可用做催化剂载体材料、复合材料、精细陶瓷等领域。

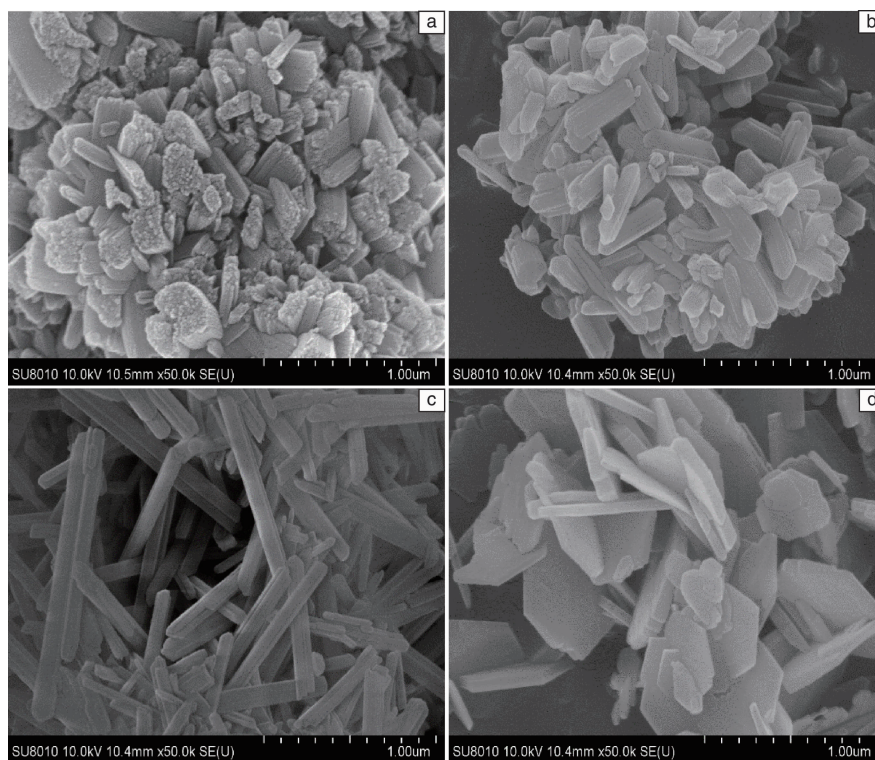


图7 不同水热条件下获得的前驱体的SEM照片：(a) 80 °C，(b) 120 °C，(c) 160 °C，(d) 200 °C

Fig. 7 SEM images of the precursors obtained by different hot water heat reaction: (a) 80 °C, (b) 120 °C, (c) 160 °C, and (d) 200 °C

参考文献 References

- [1] Zhang Ying (张英), Liu Wei (刘卫), Li Yang (黎阳). *China Ceramics* (中国陶瓷) [J], 2015, 51 (11): 31-34.
- [2] Tang Haihong (唐海红), Zhao Zhiying (赵志英), Jiao Shuhong (焦淑红), et al. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)* (有色金属-冶炼部分) [J], 2003, 3: 42-43.
- [3] Ahmaruzzaman M. *Prog Energy Combust Science* [J], 2010 (36): 327-363.
- [4] Izquierdo M, Querol X. *International of Coal Geology* [J], 2012 (94): 54-66.
- [5] Zhao Y, Ye J, Lu X, et al. *Journal of Hazard Materials* [J], 2010 (174): 108-112.
- [6] Soc'o E, Kalemkiewicz J. *Fuel* [J], 2009 (88): 1513-1519.
- [7] Wang C, Li J, Wang L, et al. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [J], 2009 (17): 513-521.
- [8] Vassilev S V, Vassileva C G. *Fuel* [J], 2007 (86): 1490-1512.
- [9] Yan L, Wang Y, Ma H, et al. *Journal of Hazard Materials* [J], 2012 (203-204): 221-228.
- [10] Blissett R S, Rowson N A. *Fuel* [J], 2012 (97): 1-23.
- [11] Bai G, Qiao Y, Shen B, et al. *Fuel Process Technology* [J], 2011 (92): 1213-1219.
- [12] Iyer R. *Journal of Hazard Materials* [J], 2002 (93): 321-329.
- [13] Padmaja P, Pillai P K, Warriar K G K. *Journal of Porous Materials* [J], 2004 (11): 147-155.

(编辑 吴琛)