

粉煤灰烧结料盐酸浸出铝铁工艺研究

佟志芳* 邹燕飞 李英杰

(江西理工大学材料与化学工程学院, 赣州 341000)

摘要 对粉煤灰烧结料盐酸浸出提取铝铁的条件进行研究,分别采用正交试验与单因素试验考察了浸出温度、浸出时间、浸出酸浓度、液固比对烧结料中铝、铁的酸浸率的影响。结果表明,最佳浸出工艺条件为:在浸出温度为 100℃、浸出时间为 2h、浸出酸浓度 6mol/L、液固比为 4:1 时,粉煤灰铝铁浸出率可达到 96.92%。表明该工艺从粉煤灰烧结料中提取铝铁具有较好的效果。

关键词 粉煤灰烧结料 影响因素 正交实验 浸出率

中图分类号: TM628 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0067-03

Study on Technology of Hydrochloric Acid Leaching Al and Fe from Roasted Coal Fly Ash

Tong Zhifang Zou Yanfei Li Yingjie

(School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract The leaching of roasted coal fly ash using HCl as lixivium was studied. The orthogonal experiment and the mono-factor experiment were made to investigate the influence of leaching temperature, leaching time, concentration of hydrochloric acid, liquid-to-solid ratio on acid-leaching performance of Al and Fe from the roasted product. The results showed that the best technological conditions were as follow: leaching temperature was 100℃, leaching time was 1h, concentration of hydrochloric acid was 6mol/L, liquid-to-solid ratio 4:1. Under these conditions, the leaching rate was 96.92%, which showed that the extraction of Al and Fe from roasted coal fly ash had good effect.

Key words roasted coal fly ash influence factor orthogonal experiment leaching rate

目前粉煤灰的综合利用研究已涉及许多领域,其中利用粉煤灰制备无机净水剂则是综合利用研究的热点之一。我国 1995 年各种水处理剂的销售总量为 6.64 万 t,到 2000 年则高达 143.8 万 t,其中无机净水剂达到 130 万 t,其需求量是相当惊人的,市场潜力很大^[1]。本课题组长期从事利用固体废弃物粉煤灰制备无机净水剂的研究,该类产品具有市场用量大、制备简单、成本低、化废为宝等优点,已显示出很好的应用前景。

在回收利用粉煤灰中铝、铁、硅等有用资源时,关键是如何有效打开粉煤灰中 Al-Si 键,使其中铝、硅等元素得到有效释放而被充分利用。对此,国内外学者进行了大量研究工作,获得了许多方法。例如酸溶沉淀法^[2-4]、石灰烧结法^[5-7]、利用 Na₂CO₃ 代替 CaCO₃ 进行烧结反应的方法^[8,9],以及氟化物在酸性体系中助溶粉煤灰的方法^[10,11]等。研究结果表明,石灰烧结法能耗较高,成本也较高;用 Na₂CO₃ 进行烧结,Na₂CO₃ 消耗量大,成本高;而酸溶及氟化物在酸性体系助溶方法存在有用元素浸出率低的缺点。而以 KF

为助剂对粉煤灰进行焙烧活化、对焙烧产物酸浸的研究少见报道。

本文作者在对粉煤灰焙烧活化的基础上,对焙烧产物酸浸条件进行研究,以期得到有利于提取粉煤灰中铝、铁等资源的有效的新的方法,从而有效地进行资源综合利用。

1 实验部分

1.1 实验原料 以 KF 为助剂焙烧的粉煤灰烧结料,其化学成分 (wt%) 为: KAlSi₃O₆, 52.77; K₂SiF₆, 10.54; SiO₂, 16.31; Fe₂O₃, 7.71; 其它, 7.71; 烧失量, 5.14。据理学 Miniflex X-射线衍射仪分析,其主要物相为白榴石和氟硅酸钾,见图 1。图 1 中 L 代表白榴石 (KAlSi₃O₆), K 代表氟硅酸钾 (K₂SiF₆), S 代表 SiO₂, F 代表 Fe₂O₃。

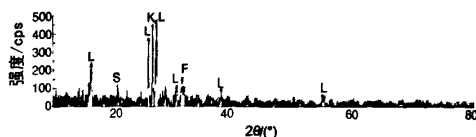


图1 粉煤灰烧结料的X-射线衍射图谱

1.2 实验方法及原理 以粉煤灰为原料、KF 为助剂,在粉煤灰与 KF 质量比为 5、焙烧温度为 800℃的条件下焙烧 1h,粉煤灰烧结料经研磨后,将粉煤灰烧结料

收稿日期: 2008-09-27

基金项目: 江西省教育厅资助项目 (赣教技字[2006]192号)

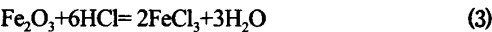
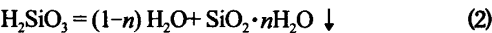
*通讯作者: Tel: 0797-8312204; E-mail: tongzhifang1998@126.com

和盐酸溶液按一定的液固比混合,在一定温度下恒温水浴浸出。充分搅拌下加热回流反应一定时间,冷却过滤,即得到氯化铝、氯化铁溶液。采用络合滴定法分析浸出液中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 含量,由此计算出铝铁的浸出率。

粉煤灰烧结料中的主要物相为 KAlSi_2O_6 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 K_2SiF_6 。其中 K_2SiF_6 、 SiO_2 在酸性条件下不反应。浸出过程主要反应为:



由于 H_2SiO_3 在酸性溶液中不能稳定存在,会发生分解,生成硅胶沉淀。



1.3 正交实验设计 为了寻找粉煤灰烧结料酸浸的较佳条件,在探索性实验的基础上,以浸出温度、浸出时间、浸出酸浓度、液固比作为影响因子,每个因子选择3水平,以粉煤灰中铝铁浸出率为主要参考指标,进行正交实验设计。选择 $\text{L}_9(3^4)$,其因素水平见表1。

表1 正交实验因子水平表

| 水平 | 因 子 | | | |
|----|------------|------------|-------------------|----------------|
| | 浸出温度 /℃ | 浸出时间 /h | 浸出酸浓度 /(mol/L) | 液固比 /(ml/g) |
| 1 | 60 | 1 | 4 | 4 : 1 |
| 2 | 80 | 2 | 6 | 6 : 1 |
| 3 | 100 | 3 | 8 | 8 : 1 |

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果及极差分析 按表1的因素水平进行正交实验,并对实验结果进行极差分析,结果见表2。

表2 正交实验结果

| 序号 | 浸出温度 D /℃ | 浸出时间 E /h | 浸出酸浓度 F /(mol/L) | 液固比 G /(ml/g) | 浸出率 /% |
|-------|--------------|--------------|---------------------|------------------|-----------|
| 1 | 60 | 1 | 4 | 4:1 | 66.52 |
| 2 | 60 | 2 | 6 | 6:1 | 83.22 |
| 3 | 60 | 3 | 8 | 8:1 | 85.66 |
| 4 | 80 | 1 | 6 | 8:1 | 85.59 |
| 5 | 80 | 2 | 8 | 4:1 | 91.31 |
| 6 | 80 | 3 | 4 | 6:1 | 85.92 |
| 7 | 100 | 1 | 8 | 6:1 | 92.51 |
| 8 | 100 | 2 | 4 | 8:1 | 93.81 |
| 9 | 100 | 3 | 6 | 4:1 | 97.29 |
| K_1 | 78.467 | 81.540 | 82.083 | 85.040 | |
| K_2 | 87.607 | 89.447 | 88.700 | 87.217 | |
| K_3 | 94.537 | 89.623 | 89.827 | 88.353 | |
| R | 16.070 | 8.083 | 7.744 | 3.313 | |

由表2可知,四因素影响的主次关系依次是D、

E、F、G,即浸出温度、浸出时间、浸出酸浓度、液固比。

另外,从最优化条件产生来看,若在同一因素下, K_i 值越大,说明在 i 水平下的相对指标越好,则由表2分析值可知,在D因素下 K_3 ,E因素下 K_3 ,F因素下 K_3 及G因素下 K_3 ,分别在各自因素条件下最大,但由于E、F、G因子的 K_3 影响与 K_2 相近,从节能、生产率和节约酸方面考虑,较合理的浸出条件为 $\text{D}_3\text{E}_2\text{F}_2\text{G}_2$,即浸出温度100℃、浸出时间2h、浸出酸浓度6mol/L、液固比6 : 1。

为了验证正交实验的结果,更仔细地考察各因素对铝铁浸出率的影响,又进行了单因素补充实验。

2.2 浸出温度对浸出率的影响 在浸出时间2h、液固比4 : 1及盐酸浓度6mol/L的条件下,考察浸出温度对烧结料铝铁浸出率的影响,实验结果见图2。

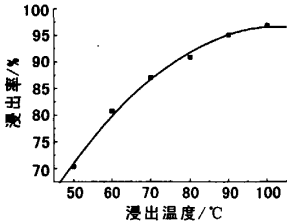


图2 浸出温度对浸出率的影响

从图2可看出,铝铁的浸出率随浸出温度的升高而增加,这是因为粉煤灰烧结料的浸出是液相与固相之间的反应,当温度升高时,由于分子运动速度加快,黏度减小,扩散系数增大,因此反应速度也在加快,促进了铝铁的浸出;当温度在90℃时铝铁浸出率达到95%以上,100℃时达到96.92%,随温度升高浸出率增长幅度逐渐趋缓。

2.3 浸出时间对浸出率的影响 在浸出温度100℃、液固比4 : 1及盐酸浓度6mol/l的条件下,考察浸出时间对烧结料铝铁浸出率的影响,实验结果见图3。

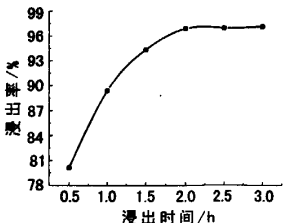


图3 浸出时间对浸出率的影响

从图3可看出,延长浸出时间有利于铝铁的浸出,浸出时间在0.5~2.0h范围内铝铁浸出率迅速上升,1.0h铝铁浸出率比0.5h提高了将近十个百分点,当浸出时间再延长时,铝铁的浸出率也有提高,但提高幅度逐渐趋缓,这是由于反应初期,随着时间的延长,浸出剂的浓度比较高,反应生成物层没有完全愈

合,固体反应物的活性质点能够充分与浸出剂盐酸接触,从而浸出率迅速提高,但当反应界面愈合后,内扩散速度缓慢,且浸出剂的浓度下降,从而导致浸出率提高趋缓。

2.4 盐酸浓度对浸出率的影响 在浸出时间 2h、反应温度 100℃及液固比 4:1 的条件下,考察盐酸浓度对烧结料铝铁浸出率的影响,实验结果见图 4。

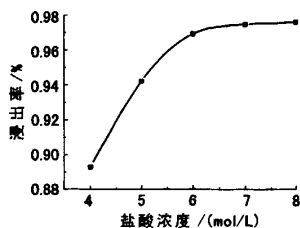


图4 盐酸浓度对浸出率的影响

从图 4 可看出,铝铁的浸出率随盐酸浓度的增加而提高,当盐酸浓度达到 6mol/L 时,铝、铁浸出率达 96.92%,再提高盐酸浓度对铝铁的浸出率变化不大。所以,盐酸浓度选择 6mol/L 较为合理。

2.5 液固比对浸出率的影响 在浸出时间 2h、反应温度 100℃及盐酸浓度 6mol/L 的条件下,考察液固比对烧结料铝铁浸出率的影响,实验结果见图 5。

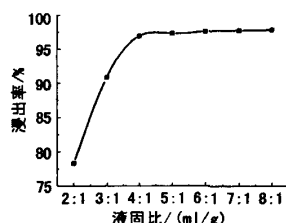


图5 液固比对浸出率的影响

从图 5 可看出,在液固比低于 4:1 时,随着液固比的增大,铝铁的浸出率提高较快;液固比 4:1 时,铝铁浸出率为 96.92%;当液固比大于 4:1 后,铝铁浸出率曲线趋缓,液固比 6:1 时,铝铁浸出率为 97.56%。实验结果与极差分析相符,当液固比大于 4:1 后,液固比对浸出率的影响比较小。对铝铁回收率、酸用量以及经济效益的综合考虑,虽然液固比 6:1 的浸出率高于 4:1 的,但仅高出 0.64%,而酸用量却要增加 50%,因此,在极差分析和单因素实验的综合分析比较的基础上,浸出液固比选为 4:1 较为合理。

2.6 浸出渣的物相组成分析 由图 6 可看出,浸出渣 X 衍射曲线中无明显衍射峰,浸出渣为非晶态物质,表明粉煤灰中的莫来石相全部被破坏。这也进一步解释了粉煤灰浸出率高的原因。

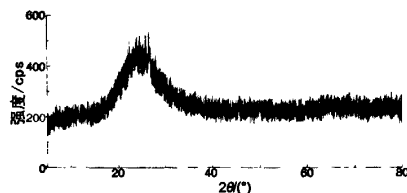


图6 浸出渣的X-射线衍射图谱

3 结论

1. 浸出正交实验的极差分析结果表明,四因素的主次关系是浸出温度、浸出时间、浸出酸浓度、液固比。通过单因素的验证实验,确定最佳浸出条件为:浸出温度 100℃、浸出时间 2h、浸出酸浓度 6mol/L、液固比 4:1,焙烧产物中铝铁浸出率达到 96.92%。

2. 由浸出渣的物相分析可知,渣 X 衍射曲线中无明显衍射峰,浸出渣为非晶态物质,表明粉煤灰中的莫来石相全部被破坏。

参考文献:

- [1] 唐福军,毕红梅,高金玲. 粉煤灰的资源化利用与研究现状 [J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2006, 18(6): 76-79.
- [2] 施善友,程建萍. 无机高分子净水剂发展评述 [J]. 化学教育, 2003(10): 4-5.
- [3] 董典同,张杰,郭建民,等. 利用钛白废酸从粉煤灰中提取铝的研究 [J]. 青岛建筑工程学院学报, 2003, 24(3): 50-52.
- [4] FERNANDEZ A, PALPMO A. Characterisation of fly ash: Potential reactivity as alkaline cements [J]. Fuel, 2003, 82: 2259-2265.
- [5] RAUTARAY S K, GHOSH B C, MITTTRA B N. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rich-mustard cropping sequence under acid laterotic soils [J]. Bioresource Technology, 2003, 90: 275-283.
- [6] DASTIDAR A G, AMYOTTE P R. Explosibility boundaries for fly ash/pulverized fuel mixtures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, A92: 115-126.
- [7] PENG F, LIANG K M, HU A M. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash [J]. Fuel, 2005, 84: 341.
- [8] KALAPATHY U, PROCTOR A, SHULTZ J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash [J]. Bioresource Technology, 2000, 73: 257.
- [9] 王丽华,王东升. 利用红外光谱确定碱法分解粉煤灰的碳酸钠用量的实验研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1240-1242.
- [10] 方荣利,陆胜,解晓斌. 利用粉煤灰制备高纯超细氧化铝粉体的研究 [J]. 环境工程, 2003, 21(5): 40-43.
- [11] 赵剑宇,田凯. 氟铵助溶法从粉煤灰提取氧化铝新工艺的研究 [J]. 无机盐工业, 2003, 35(4): 40-42.
- [12] 许士洪. 工业废渣合成 PAFCS 絮凝剂及其在处理造纸黑液中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2002.