

不同加碱活化方法对粉煤灰合成沸石的影响

付克明¹, 张勤善¹, 朱虹², 原东林¹

(1. 焦作大学化工与环境工程学院, 河南 焦作 454100;

2. 焦作市房管局住宅开发公司, 河南 焦作 454151)

摘要:粉煤灰中含有一些活性较差的莫来石和石英结晶体,在直接水热条件下,它们很难参与沸石晶体的合成反应,严重影响了粉煤灰合成沸石晶体产品的纯度和结晶度。通过对湿法加碱-煅烧和干法加碱-煅烧两种活化方法的比较,证明了湿法加碱-煅烧方法不仅完全消除了粉煤灰中原有的结晶,生成了大量高活性的硅铝酸盐矿物,而且能在后续的水热合成过程中促进沸石向单晶转化。本文的研究对粉煤灰合成高质量沸石晶体具有一定的指导作用。

关键词:粉煤灰;湿法加碱-煅烧;干法加碱-煅烧;水热合成;沸石晶体

中图分类号:X773 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)03-0034-05

1 引言

粉煤灰的主要化学组成为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 矿物组成以玻璃相为主, 含少量结晶矿物如石英、莫来石, 还含有少量未燃炭, 经过适当的预处理, 大多数粉煤灰可成为合成沸石晶体的优质原料。目前合成沸石晶体普遍采用的是水热合成法^[1], 该方法为利

用粉煤灰生产高附加值产品提供了一个新途径。

水热合成前对粉煤灰进行一定温度下的煅烧处理, 能起到活化和除杂的作用, 有利于提高粉煤灰的反应活性和产品的白度。为更有效地活化粉煤灰, 常采用粉煤灰干法加碱煅烧的方法, 此方法对消解粉煤灰的莫来石和石英结晶体有一定的作用, 但由于混合度较差, 活化效果有限, 合成沸石晶体的结晶

究及进展[J]. 湿法冶金, 2007, 26(2): 71~74.

[8]程华月, 陈少纯, 邹家炎. 从铅锌冶炼炉渣中回收镓的工

艺方案研究及可行性分析[J]. 矿冶, 2007, 16(3): 58~60, 100.

Study on the Recovery of Gallium and Phosphorus from Phosphorus Industry Flue Dust

XU Ke^{1,2}, DENG Tong², LIU Jun-tan¹, PENG Wei-gong¹,

(1. Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou Henan, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)

Abstract: In this work the effects of reaction temperature, sulfuric acid concentration, liquid - to - solid ratio and reaction time on sulfuric acid leaching of gallium and phosphorus from phosphorus industry flue dust were studied. The results showed that gallium and phosphorus extracion increased with increasing temperature, sulfuric acid concentraion, liquid - to - solid ratio and reaction time. The optimum condition for the recovery of gallium was: temperature 80℃, sulfuric acid concentration 2mol/L, liquid - to - solid ratio 8:1, reaction time 6h, phosphorus was more soluble than gallium, phosphorus could be effectively recovered during the extraction of gallium.

Key words: Flue dusts; Gallium; Phosphorus; Leaching

收稿日期: 2008-11-17

基金项目: 河南省杰出青年基金资助项目(0612002400)

作者简介: 付克明(1965-), 男, 博士, 副教授, 主要从事资源利用和环境工程等方面的研究工作。

度、纯度和白度都较低。作者在深入研究粉煤灰煅烧活化方法的基础上,提出并研究了湿法加碱-煅烧活化新工艺,其方法主要是先将碱溶于少量水后再与粉煤灰混合煅烧,并采用水热法进行合成沸石晶体的实验,在碱料比为0.6:1和较短时间内,合成出白度和结晶度都较高的P型沸石晶体。本文通过实验对两种加碱煅烧方法及合成沸石晶体进行了

分析研究。

2 实 验

2.1 实验原料和设备

原材料:分析纯的固态 NaOH,青海省都兰化学试剂厂;粉煤灰来自河南焦作电厂,其化学成分见表1,XRD 分析、SEM 照片见图1和图2。

表1 焦作电厂粉煤灰的化学成分/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Loss
45.04	30.55	7.02	1.12	6.01	3.24	1.10	0.46	3.65

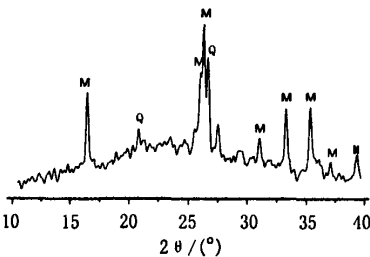


图1 粉煤灰的XRD图谱
(M-莫来石,Q-石英)



图2 粉煤灰的SEM照片

主要设备: SX-4-10型箱形高温电阻炉; ZNB101-1型电热鼓风干燥箱; ZOHW型调温电热套; Y-2000型X射线粉末衍射仪(XRD); DXS-10ACRT扫描电子显微镜(SEM)。

2.2 实验过程及条件

实验中取磁选、酸溶后粉煤灰300g,在700℃煅烧60min进行不同碱料比的干法加碱和湿法加碱煅烧。每次取煅烧料20g置于三口烧瓶中,再放入调温电热套中,在搅拌条件下升温至75℃成胶1.5h,然后升温到沸腾状态,进行4h的沸石晶化。晶化结束后,立即热过滤、洗涤、烘干,样品进行XRD和SEM测试。水热合成沸石晶体实验条件见表2。

3 结果与分析

3.1 实验结果

粉煤灰经700℃、60min干法和湿法加碱-煅烧后,粉煤灰的XRD分析和SEM照片见图3~6。

根据表2条件合成沸石的XRD图谱如图7所示。

3.2 讨论与分析

由表1可知,粉煤灰的主要化学成分是SiO₂和Al₂O₃,还含有一些金属氧化物杂质,n(SiO₂)/n(Al₂O₃)(简称Si/Al)为2.51,粉煤灰含有的结晶成

表2 不同加碱煅烧方式及合成沸石晶体实验条件

样品	Si/Al	加碱量/g	总碱量/g	液固比	总碱度/M	晶化温度/℃	晶化时间/h	搅拌强度/r·min ⁻¹
FJH-02	2.51	6	16	5:1	4.0	103	4	300
FJH-03	2.51	16	16	5:1	4.0	103	4	300
FSJ-08	2.51	6	20	6:1	4.0	102	4	300
FSJ-12	3.5	16	16	6:1	3.3	102	4	300
FSJ-15	3.0	10	12	6:1	2.5	102	4	300

注:FJH表示干法加碱煅烧,FSJ表示湿法加碱煅烧。

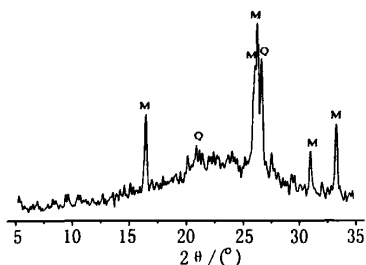


图3 干法加碱煅烧粉煤灰的 XRD 图谱

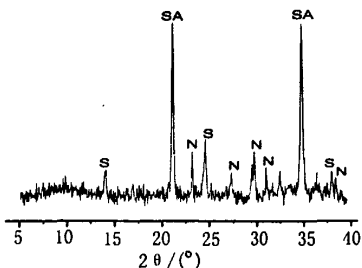


图4 湿法加碱煅烧粉煤灰的 XRD 图谱

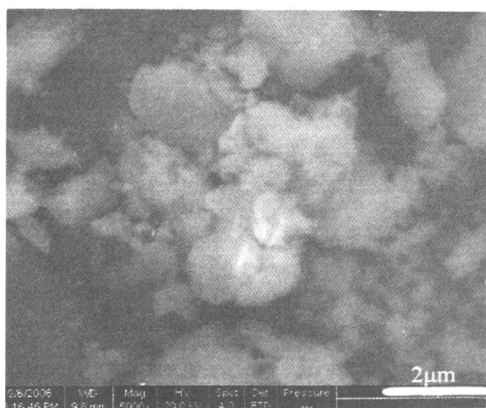


图5 干法加碱煅烧粉煤灰的 SEM 照片

分主要是石英和莫来石(见图1),它们的活性较差,不易与碱液反应。粉煤灰主要由不同粒径的空心或密实的球体组成,通常呈光滑的表面,不易和其他物质发生化学反应(见图2)。

经 760℃、60min 干法加碱煅烧后的粉煤灰,其石英和莫来石的峰值有所降低,含量有所减少,SEM 图片中可见少量的絮状凝胶物质(图3和图5),说明干法加碱煅烧有一定的活化作用。

经 700℃、60min 煅烧的湿法加碱-煅烧料,不仅完全消除粉煤灰中的石英和莫来石晶体,并且

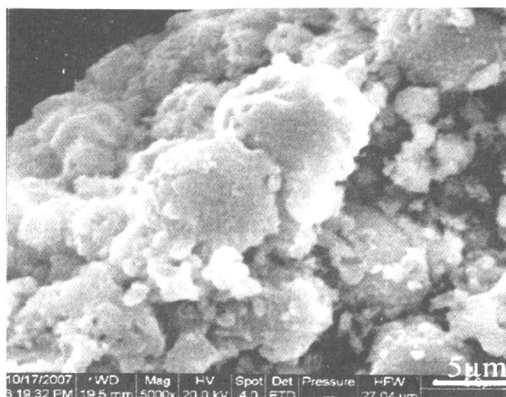


图6 湿法加碱煅烧粉煤灰的 SEM 照片

还生成了以硅铝酸钠为主的一些沸石晶体(见图4),此时的粉煤灰全部变为不规则形的碱熔物(见图6)。湿法加碱-煅烧后,粉煤灰的白度显著提高。这是因为湿法加碱煅烧时,粉煤灰中的铁质被分解,并进入形成的沸石晶体晶格中,成为同晶型的晶体,从而抑制了铁的显色作用^[2]。

有研究^[3-4]证明,在 $\text{Si}/\text{Al} = 2.51$ 的条件下可形成 P、X 型沸石晶体的混晶,但碱度等条件不同会对产品种类产生很大影响。由表2和图7可看到, FJH-02 和 FJH-03 试样的 $\text{Si}/\text{Al} = 2.51$, FJH-02 样是粉煤灰干法少量加碱煅烧料的合成样品,其 XRD 图谱中不含莫来石和石英晶体,合成产物主要是霞石和少量的方钠石,说明干法加碱煅烧对粉煤灰原样中晶体的熔解作用增强; FJH-03 是全加碱干法煅烧样,其碱熔作用更强,合成产物基本上是纯度较高的方钠石沸石晶体。方钠石的 Si/Al 较低,易于在较高的碱度下生成,它是霞石结晶进一步转化的结果^[5]。A. Moline^[6]等的研究表明,采用干法加碱煅烧后的粉煤灰合成的沸石,在纯度、结晶度等方面都明显优于通常的水热合成沸石,也优于未加碱煅烧的粉煤灰合成的沸石。

湿法少量加碱煅烧样 FSJ-8 的 $\text{Si}/\text{Al} = 2.51$, 由图7可知,本实验中的主要晶化产物为 P 型沸石和霞石。随着 Si/Al 的增加,湿法加碱煅烧碱量的增大, P 型沸石晶体的结晶度也随之提高,实验样品 FSJ-12 的 $\text{Si}/\text{Al} = 3.5$, 合成的 P 型沸石晶体结晶度较高。由此可知,粉煤灰的活化程度高、 Si/Al 较

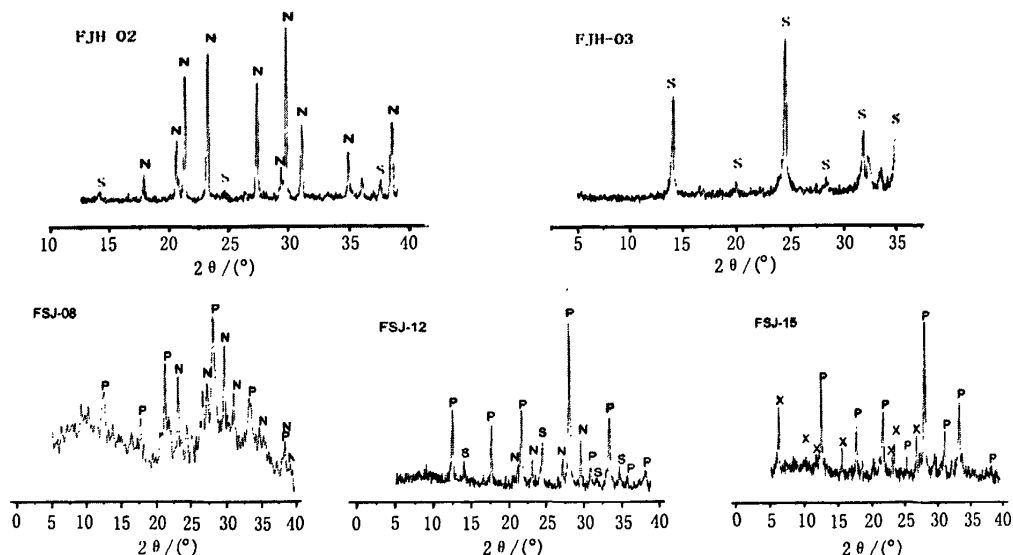


图7 不同加碱煅烧条件合成沸石晶体的XRD图谱
(S-方钠石,N-霞石,Q-石英,M-莫来石,P-P型沸石,X-X型沸石)

大和增加碱度有利于P型沸石的生长;FSJ-15样品的 $\text{Si}/\text{Al}=3.0$,合成了P+X型沸石晶体的混晶,表明当粉煤灰的 $\text{Si}/\text{Al}=3.0$ 以下时,适当降低碱度,有利于X型沸石晶体的生成。

干法和湿法加碱煅烧是粉煤灰活化的两种方法,由于干法加碱煅烧时,粉煤灰与碱的混合度不高,会导致活化程度的不均匀,其活化效果一般较湿法加碱煅烧效果差,合成的产品多是 Si/Al 较低的沸石或是晶化不完全的中间产物。另外,煅烧温度对活化效果也有较大影响。郭伟等^[7]的研究表明:900℃煅烧的粉煤灰试样的活性比800℃时要高,但煅烧温度超过900℃后,活性基本没增加,甚至会减弱,这主要是粉煤灰在高温下产生晶型转变的结果。因此,煅烧粉煤灰时,并不是温度越高越好。

4 结 论

1. 粉煤灰主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成,是合成沸石的优质原料,但由于粉煤灰中含有一些活性较差的石英和莫来石结晶和杂质,合成沸石前需进行活化和除杂。

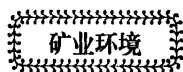
2. 实验证明,加碱煅烧对粉煤灰的活化作用较好,煅烧温度应控制在900℃以下。

3. 随着 Si/Al 的增加、碱度的增大,湿法加碱煅

烧产物中P型沸石晶体的结晶度也随之提高,合成样品中往往含有少量方钠石。控制 $\text{Si}/\text{Al}=3.0$ 以下,碱度2.5M以下时,有利于X型沸石晶体的生长。

参考文献:

- [1] Maurizio de Gennaro, Alessio Langella, Piergiulio Cappellotti, et al. Hydrothermal conversion of crystal glass to zeolite. Monocationic model glasses [J]. Clay and Clay Minerals, 1999, 47(3): 348 ~ 357.
- [2] Vaughan, D., 1999. In: Seddon, K., Zaworotko, M. Crystal Engineering: The design and application of functional solids [M]. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. 451 ~ 472.
- [3] 陈泉水. 粉煤灰制备4A分子筛工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2001(1): 10 ~ 11.
- [4] 张术根, 申少华, 等. 廉价矿物原料沸石分子筛合成研究 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [5] 王德滋. 光性矿物学 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1975.
- [6] A. Molina, C. Poole. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash [J]. Minerals Engineering, 17(2004): 167 ~ 173.
- [7] 郭伟, 李东旭, 杨南如. 煅烧煤矸石在碱溶液中的离子溶出特性及其结构 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1230 ~ 1232.



云南某选矿厂环境影响评价

郭成顺¹, 曾小波²

(1. 云南省普洱市环境监测站, 云南 普洱 665000;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:分析了云南某选矿厂建厂后可能对当地环境造成影响的因素,并提出了一些合理的防护措施,结果表明:该项目的建设从环境保护角度来看是可行的。

关键词:矿山;环境影响评价;生态恢复;选矿;可持续发展

中图分类号:X506 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)03-0038-05

矿业是人类生存、经济建设和社会发展的重要基础,特别是我国正处于工业化进程的高速发展阶段,对矿石的需求与日俱增。云南省矿产资源丰富,矿业作为云南省五大支柱产业之一,占全省工业总产值的30%~40%,丰富的矿产资源为云南的经济建设作出了重大的贡献,然而严峻的矿山生态环境制约着当地经济的可持续发展,因此迫切需要加强矿山的环境保护与管理工作。^[1~4]

自上世纪60年代末以来,许多国家都逐渐认识

到,解决矿山环境问题不能单纯依赖整治工作,而应防治结合,环境影响评价制度作为预防和减轻环境污染的基本手段,得到了广泛的采用^[5]。本文对云南某年处理15万t铁矿石选矿厂进行环境影响评价,旨在查明该项目上马可能对项目所在地及比邻地区的环境带来的影响,据此提出避免或最大限度减轻其不利影响的措施。

1 建设项目基本情况

The Effect of Different Alkalinizing Activation Methods on Synthesis of Zeolites from Fly Ash

FU Ke-ming¹, ZHANG Qin-shan¹, ZHU Hong², YUAN Dong-lin¹

(1. Jiaozuo University, Jiaozuo, Henan, China;

2. Housing Development Company, Jiaozuo Housing Management Bureau, Jiaozuo, Henan, China)

Abstract: In the composition of fly ash, there are some crystals with less activity, such as quartz and mullite. Under the condition of direct hydrothermal synthesis, they are very difficult to participate in synthetic reaction with zeolite crystals, thus have severe effect on the purity and crystalline degree of zeolites. By means of comparing wet-method alkalinizing calcination and dry-method alkalinizing calcination, experiment results have proved that wet-method alkalinizing calcination not only can eliminate original crystals in fly ash, produce a large amount of silicoaluminate with high activity, but also can promote zeolite to convert into single crystal in the subsequent process of hydrothermal synthesis. The thesis has certain instructive function to synthesize high quality zeolites from fly ash.

Key words: Fly ash; Wet-method alkalinizing calcination; Dry-method alkalinizing calcination; Hydrothermal synthesis; Zeolite

收稿日期:2008-11-03; 改回日期:2008-12-15

作者简介:郭成顺(1979-),男,助理工程师,主要从事环境监测、环境影响评价、清洁生产研究等工作。