

粉煤灰在碱性条件下的反应行为研究进展

聂轶苗, 刘攀攀, 夏淼, 刘淑贤, 王玲

(华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 粉煤灰是一种工业固体废弃物, 其二次资源利用涉及多个领域。其中利用粉煤灰制备矿物聚合材料和从粉煤灰中提取铝元素制备氧化铝是对其利用的两个主要途径。而在这两种不同的利用研究中, 都需要对粉煤灰在碱性条件下的反应行为进行研究, 因为这直接关系到从粉煤灰中提取铝元素的效率和粉煤灰基矿物聚合材料的性能。本文综合论述了国内外对粉煤灰在碱性条件下的主要元素溶出影响因素及其规律研究, 并对相应的测试方法和表征方法进行评述, 指出了目前有关粉煤灰在碱性条件下的变化研究中亟待解决的问题, 并对其部分问题提出了对应的解决方案。

关键词: 碱浸出; 粉煤灰; 反应行为; 铝; 硅

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.015

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0077-08

粉煤灰是煤粉在锅炉中经 1100 ~ 1500℃ 燃烧后, 由除尘器收集到的粉状固体废弃物。因粉煤灰中多含有比较高的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 可以对其进行二次资源利用。对粉煤灰的综合利用主要集中在提取有用元素^[1-2]、选取磁珠或漂珠^[3-4]、制备水泥或混凝土类制品^[5-6]和填充造地等土地复垦^[7-8]多个方面, 涉及到材料、冶金和矿物加工等领域。

利用粉煤灰制备矿物聚合材料是近年来对粉煤灰的开发利用途径之一, 矿物聚合材料是含有多种非晶质至半晶质相的三维铝硅酸盐矿物聚合物^[9-10], 多以铝硅酸盐矿物或含铝硅酸盐矿物的工业固体废弃物为主要原料, 与高岭石粘土和适量碱金属硅酸盐溶液充分混合后, 在 20 ~ 120℃ 的低温条件下成型硬化, 具有早强、耐酸碱、高强和渗透率低等优良性能而被广泛使用, 亦可替代部分水泥制品, 且制备工艺简单, 能耗低, 制备过程绿色无污染。

在粉煤灰基矿物聚合材料制备中, 由于原煤性质不同, 导致各地粉煤灰的化学成分和矿物组成不一样^[11], 使得制备出的矿物聚合材料性质不稳定^[12], 进而影响了粉煤灰的利用效率和矿物聚合材料的发展与应用。为了提高粉煤灰利用效率, 制备性能稳定的粉煤灰基矿物聚合材料, 首先需要弄清楚粉煤灰在矿物聚合材料形成过程中发生的各种反应, 需要研究粉煤灰在碱性溶液中的反应行为, 即粉煤灰中各组分或矿物在什么样的碱性条件下, 可能发生什么样的反应, 生成什么样的物质, 这些反应行为与材料的性能之间的关系如何, 在掌握这些影响因素及其规律的基础上, 才可能为粉煤灰的高效利用提供基础数据和技术支撑。

从粉煤灰中提取有用元素, 如从高铝粉煤灰中提铝, 常用酸法、碱法和酸碱联合法^[13-14]。酸法对设备腐蚀严重, 且对环境污染较大, 不易实

收稿日期: 2019-12-24; 改回日期: 2020-01-08

基金项目: 唐山市科技计划项目 (19130223g); 河北省高层次人才资助项目 (A201901053); 唐山市科学技术研究与发展计划项目 (19150210E); 河北省高等学校科学研究计划项目 (QN2015091)

作者简介: 聂轶苗 (1979-), 女, 博士, 教授, 主要从事矿物加工及矿物材料的教学与科研工作。

现大规模工业应用;碱法比较容易实现工业化,但会有大量硅钙渣生成,造成一定程度的硅资源的浪费,故常采用一定浓度 NaOH 溶液,首先将粉煤灰中非晶态 SiO_2 选择性溶解^[14-15],再对溶解的硅元素进行白炭黑^[16]等制品的制备,以有效降低高铝粉煤灰提铝过程中硅钙渣的生成量和提高粉煤灰综合利用效率。这也需要首先对粉煤灰在碱溶液中的反应行为进行透彻研究,这是从高铝粉煤灰中提铝的关键第一步。

1 碱性条件下粉煤灰反应行为的研究

为了详细地研究粉煤灰在碱性条件下所发生的反应,一般在实验室中称取 1~3 g 粉煤灰原灰,加入到碱溶液中,在一定条件下养护一段时间后过滤,得到滤液和滤渣。对滤液进行组分含量测试,得出粉煤灰中对应元素的溶出率^[12,17],或对滤渣重量测定,得出原灰的质量损失率^[18],亦可同时对其进行 XRD 和 IR 分析研究^[17-18]。可通过改变粉煤灰种类^[12]、碱溶液的种类及浓度^[12, 18]、液固比和养护条件^[17]等得到元素的溶出率和原灰的质量损失率数据。

在滤液滤渣过滤分离之前,可直接用蒸馏水或者沸水^[20]或酸溶液处理^[18-19]后对其过滤,然后进行 XRD、IR、SEM 及 NMR 测试分析。但这里有个前提,即原灰不与酸溶液反应。

可分别采用浸出率和反应率来表示溶出率。浸出率即是用蒸馏水过滤得到的数据,而反应率是用酸溶液处理碱液浸泡滤渣后得到的数据常用的元素溶出率也有两种表示方法,即百分比法如 Si 的溶出率为 30%,表示 1 g 原灰有 0.3 g 的硅溶出;毫克/克表示法,1 mg/g 表示 1 g 原灰有 1 mg 的硅溶出前者侧重元素溶解量的变化率,后者强调原灰质量的变化率。除了元素溶出率外,还可利用化合物比值表示反应前后的化合物含量变化,如常见的有 $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}/$

SiO_2 等^[21]。

1.1 碱性条件下粉煤灰的反应行为研究

碱性条件下,粉煤灰的反应行为研究主要集中在以下几个方面:一是粉煤灰的原料性质研究,集中在粉煤灰中玻璃体含量及其与活性之间的关系;二是影响粉煤灰中主要元素溶出的因素研究,主要集中在硅铝溶出率的影响因素;三是溶解过程研究;四是人工合成无定形物质,模拟矿物聚合材料的溶解-反应过程。

一般通过化学多元素分析得出粉煤灰的主要化学成分,通过 XRD 物相分析得出晶相和非晶相矿物组成^[22-23],如晶相的莫来石、刚玉、石英等和非晶相的玻璃体。由于玻璃相是非稳定态,因此常被认为是粉煤灰活性来源^[12,23]。可通过 XRPD 测量^[19]、Rietveld 全谱拟合法^[12]和退玻璃化实验等得出玻璃体物质含量。

Roy 等^[24]提出用 HF 酸浸出法来定量分析低钙粉煤灰中玻璃体含量,主要依据是结晶相莫来石、石英和氧化铝在常温常压下均不溶于 HF 酸,而 HF 酸可溶解玻璃体,从而测出其含量。马鸿文^[25]等,根据电子探针微区成分分析结果计算得出粉煤灰中高硅低铝近玻璃体含量。张战军^[15]等利用 XRD 定量分析和化学成分分析结果得到某高铝粉煤灰中玻璃相含量为 25%。

Fernandez-Jimenez A 等^[19]对比了 HF 浸出法和 Rietveld 全谱拟合法测试所得低钙粉煤灰中玻璃体含量,结果表明,采用后者所得数值偏大一点。

由于高钙和低钙粉煤灰中,可溶于 HF 的组分所对应物相不同,历超^[12]分别采用不同的方法对高钙和低钙粉煤灰中玻璃体进行定量分析,对低钙粉煤灰中玻璃体含量用 Rietveld 全谱拟合法进行计算,然后用 HF 浸出法验证,最后得出低钙粉煤灰中玻璃体质量百分比含量为 72.6%;采用 PDF2 组合全谱拟合和热重分析相结合的方法,得出某高钙粉煤灰中,玻璃体含量为 81.41%。

既然粉煤灰的主要活性来源，特别是低钙粉煤灰的主要活性来源被认为是玻璃体，而且一般认为，粉煤灰参与反应的速度越快，是因其中玻璃体含量越高，那么反过来说，是不是玻璃体含量越高，粉煤灰的活性越强？最终制备得到的矿物聚合材料的各种性能就越好？目前还未见有直接研究数据。但是通过对比玻璃体物质含量高低不同的粉煤灰制备矿物聚合材料的研究发现，玻璃体物质含量高的，制备得到的最终材料性能不一定较好，主要原因是影响材料最终性能的因素除了玻璃体物质含量之外，粉煤灰的粒度分布和未燃烧物质含量^[26]等有可能对粉煤灰反应活性和最终材料性能做贡献。

1.2 碱性条件下影响粉煤灰参与反应的因素研究

表征粉煤灰参与反应的能力大小有宏观表征法和微观表征法。宏观表征法多以对粉煤灰基矿物聚合材料各种性能测试结果（如元素溶出率）来表征，而微观表征法多是根据对应材料微观结构和形貌来表征。要考虑的影响因素比较多，如碱的种类（是否加石灰）、碱浓度^[12, 18, 27]、作用温度^[18]、液固比^[28-30]、作用时间^[12, 31]和搅拌速度^[30, 32]等。

1.2.1 碱种类对粉煤灰中元素溶出率的影响

用于激发粉煤灰活性的碱溶液常见的有NaOH、KOH、Ca(OH)₂、钾水玻璃和钠水玻璃等。

在NaOH溶液中，常温下高钙和低钙粉煤灰中Si和Al的溶出率均比较高^[12]，后者分别为8.148 mg/g和0.964 mg/g，前者分别为16.55 mg/g和9.432 mg/g。主要原因可能是NaOH溶液pH值较高，达14，碱性强，使得粉煤灰中化学键更易断裂，同时，与高钙粉煤灰相比，由于低钙粉煤灰聚合度高，即各种碱金属离子或者碱土金属离子等玻璃网络调整体元素含量低，所以低钙粉煤灰中Si和Al的溶出率要低。

在Ca(OH)₂溶液中，常温下高钙和低钙粉煤

灰中Si和Al的溶出率均比较低^[12]，并且前者比后者稍高，但均不足0.05 mg/g。Fraay认为，能够使粉煤灰表面的Si-O键和Al-O键断裂，可使硅和铝溶出的最低pH值为13.3，或者说当溶液pH值大于13.6^[33]，硅的溶出量才会急速增加，而Ca(OH)₂溶液的pH值只有12.1。

同样浓度的NaOH溶液对粉煤灰中硅铝元素的溶出率要比KOH溶液高些^[34]，特别是在碱溶液浓度比较高的条件下。当溶液浓度为10 mol/L时，硅铝元素的溶出率达到最大值，NaOH溶液的Si和Al溶出率分别为2840和2160 mg/L，而KOH溶液的Si和Al的溶出率分别为1820和1050 mg/L。

单独用Na(K)水玻璃对粉煤灰激发时，随着水玻璃模数从0逐渐增加到1.4时，制品的抗压强度逐渐增大，28 d强度达42.1 MPa^[35]，而后随着模数继续增大，强度出现降低的趋势。碱激发剂模数与粉煤灰体系的反应放热速率关系研究结果表明，模数为1.0时，体系反应放热量最大^[36]，在模数1.0~2.0范围内，体系放热量逐渐减小。激发剂种类影响研究^[37]表明，钠水玻璃对硅铝相的溶解性比钾水玻璃要好。

当碱激发剂中含有可溶性硅酸盐^[38-40]时，会加快硅铝质凝胶相形成，矿物聚合材料的反应速率会加快。

1.2.2 碱浓度对粉煤灰中元素溶出率影响

碱激发剂的浓度是粉煤灰中元素溶出率的主要影响因素之一，常用NaOH溶液或KOH溶液浓度为1~15 mol/L，20℃低钙粉煤灰中Si元素和Al元素的溶出率均出现了逐渐增加的趋势^[12]，在碱浓度为3~10 mol/L时Si和Al元素的溶出率分别为2 mg/g和1.5 mg/g，在碱浓度为15 mol/L时，Si和Al的溶出率分别为7 mg/g和3 mg/g。在相同条件下，高钙粉煤灰中对应元素溶出率要高，在碱浓度为5 mol/L和7 mol/L时，Si和Al元素溶出率分别为6 mg/g和3 mg/g，在碱浓度为5 mol/L为

10 mol/L 时, Si 和 Al 元素溶出率分别为 15mg/g 和 10 mg/g。

Jiang^[17]的研究结果表明, 随着碱浓度升高, 粉煤灰中 Si 元素的溶出率逐渐升高, 在 NaOH 溶液浓度为 6 mol/L 时, Si 溶出率达 38.79%, 之后随着碱浓度升高, 基本保持这一水平, 而 Al 元素的溶出率小, 变化比较平缓, 但总体呈先增加后降低再增加的趋势, 在碱浓度为 3 ~ 8 mol/L 时, Al 溶出率较高, 为 9.23% 左右。

Chen^[18]研究结果表明, KOH 溶液处理时, 粉煤灰的质量损失率随着 KOH 溶液浓度增大 (1 ~ 10 mol/L), 质量损失率均出现逐渐增高的趋势。

1.2.3 溶出温度对粉煤灰中元素溶出率的影响

溶出温度对粉煤灰中元素溶出率的影响较大^[41], 实验结果得出各元素溶出率的变化规律矛盾的两种情况: 一种是随着溶出温度由 20℃ 逐渐增加至 80 ~ 90℃ 时, 硅和铝元素的溶出量逐渐增加^[12,17]。粉煤灰的质量损失率, 随着温度升高均出现逐渐增高^[18]的趋势。另一个结果是 25℃ 时元素的溶出率高于 85℃ 时的元素溶出率^[31], 其原因主要是在 85℃ 时生成了更多的类沸石和方钠石。同样地, 在 85℃ 时, 硅铝溶出率最大, 而后随着温度升高, 二者溶出率反而下降, 原因是温度升高, 有利于生成类沸石矿物^[17], 致使溶液中二者含量降低。

1.2.4 溶出时间对粉煤灰中元素溶出率的影响

溶出时间对粉煤灰中 Si 和 Al 元素的溶出规律相同^[12], 高钙粉煤灰和低钙粉煤灰都是在溶出时间为 60 min 时, 这两种元素的溶出率大幅提高, 远远高于时间较短的 (1、5、10 和 30) min 对应溶出率。但是二者的溶出速率不同。根据文献^[31]可分为三个阶段: 开始较快, 且 Al 溶出速率 > Si 溶出速率; 而后二者溶出速度趋于平缓, Al 溶出速率 ≤ Si 溶出速率; 最后是溶出速率变慢, Si 溶出速率 > Al 溶出速率。之所以出现这种情况, 可能与粉煤灰中硅与铝赋存状态有关, 这还需要进

一步研究。

在固定碱浓度的条件下, 随着溶出时间的延长, 硅和铝元素的溶出量逐渐增加, 而钙元素的溶出量逐渐减小, 这可能是 Ca^{2+} 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀, 亦或是溶出的 Ca^{2+} 与 Al^{3+} 生成 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[3] 的缘故。

1.2.5 固液比对粉煤灰中元素溶出率的影响

当碱溶液浓度等条件不变时, 随着固液比的逐渐增加, 硅铝元素的溶出率呈递增趋势^[23,29], 如在 10 mol/L KOH 溶液中, 固液比为 (0.5、0.8、1.6、2.4) g/mL 时, Si 的溶出率分别为 (1820、2610、3450 和 3820) mg/L, 同时 Al 的溶出率分别为 (1050、1340、1680 和 1860) mg/L, 但是 Ca 和 Mg 的溶出率却都随着固液比的增加出现先减小后增大的趋势, 如 Ca 的溶出率分别为 (238、17 和 36) mg/L。

1.2.6 其他影响因素

还有其他一些因素影响粉煤灰在碱性溶液中的反应能力, 如养护条件^[42]和颗粒粒度^[23]等。一些预处理会强化粉煤灰中元素的溶出, 进而增强粉煤灰参与反应的能力, 如微波处理^[28]、加压处理^[41, 43]和机械活化^[44]等。

1.3 碱性条件下粉煤灰溶解过程

在粉煤灰溶解过程, 是先溶出硅还是先溶出铝, 或者是硅的溶出率高还是铝的溶出率高的问题, 目前并没有一致的结论。一般认为, Si-O 键的键能强于 Al-O 键的键能, 所以在碱溶液中, 应该是 Al-O 先断裂。但是刘晓婷^[45]等认为, 一定浓度的苛性碱能使粉煤灰中部分的玻璃态的 SiO_2 溶解出来, 并使脱硅后颗粒粒度减小, 如 d50 由脱硅前的 44.4 μm 减小为 14.6 μm。文献^[31]研究表明, 硅铝元素的溶出速率与粉煤灰中硅和铝的赋存状态有关, A.Fernandez-Jimenez 认为粉煤灰中的活性硅含量、玻璃体含量和颗粒粒级分布都会影响粉煤灰在碱溶液中的反应能力。

周秋生等^[20]研究表明, 在 120℃, 浓度为 5 mol/L

的NaOH溶液中,粉煤灰中玻璃体很快被分解,生成铝酸钠和硅酸钠,180℃时,添加石灰,当溶液浓度高于30 g/L时,可有效分解石英和莫来石,形成铝雪硅钙石和铝酸钠。

在粉煤灰中硅铝等元素溶出的同时,还有一些晶相物质生成,如方钠石^[15,17]、钠基菱沸石、Y型沸石和P型沸石等,他们可能会阻止粉煤灰的进一步反应,N.Granizo^[27]认为这些物质的生成与实验原料中可溶性硅的多少有关。

对于粉煤灰在碱溶液中溶解后所形成的物质具体以什么形式存在,特别是非晶态物质,大多是通过最终生成的材料或制品进行核磁共振后,再进行聚合度分析,计算其中桥氧数,推测其结构,同时可结合扫描电镜进行形貌观察。如M.Criado^[21]在对含不同SiO₂/Na₂O的粉煤灰进行碱激发反应研究中,得出了生成物中凝胶、沸石及玻璃体含量,但是对于其中所含元素在溶液中的溶解、解离、各种平衡以及它们之间的相关关系等还有待更进一步研究。

有关粉煤灰在碱性条件下的动力学和热力学研究很少,如Chen^[18]对粉煤灰溶解过程进行了动力学分析,但粉煤灰在碱性溶液中反应的有关热力学方面的研究还未见有报道。

2 碱性条件下粉煤灰反应行为的测试方法

粉煤灰在碱性条件下的溶解行为研究中,需要在对原料中各种元素赋存状态和实验中获得的产物进行测试,为粉煤灰的反应行为提供直接或间接证据。如对其滤渣进行激光粒度分析和沉降分析^[45],分析其反应前后颗粒粒度变化,利用扫描电镜观察粉煤灰溶解前后的形貌变化,同时对滤液进行元素含量测试,得到元素溶出量,进而计算其溶出率等相关数据。

粉煤灰中玻璃体的结构特征常采用聚合度来

表征,一般认为,聚合程度越高,活性越差。常用的聚合度测定方法有气相色谱法和核磁共振法,杨南如^[46]等用三甲基烷化气相色谱技术发现矿渣中有十多种低聚硅酸盐阴离子。利用核磁共振对粉煤灰溶解前后进行化学微结构分析,将[SiO₄]⁴⁻四面体的聚合结构按照[SiO₄]⁴⁻四面体结合的数目来区分,可初步得出Q₀, Q₁, Q₂, Q₃和Q₄等与单个硅氧四面体相连的四面体个数,从而反映出硅氧四面体联结情况^[23],而TMC-GC可以对各种硅酸阴离子的组分进行定量。通过粉煤灰在碱溶液中溶解前后的XRD物相分析,可从XRD图谱中得出非晶相鼓包位置及大小^[47],以确定非晶相参与溶解的程度;通过红外光谱分析,可研究粉煤灰中Si-O基团在溶解前后的变化,通过其振动方式的改变,推测其结构上的变化等。

利用高分辨透射电镜(HRTEM)可对非晶态进行更为细致的观察^[47],为粉煤灰中玻璃体物质的研究提供直接证据。利用X射线光电子能谱(XPS)对粉煤灰内Si、Al、Ca、O、C元素^[47-48]的内层电子结合能化学位移测量,可提供对应化合物的化学键和电荷分布等方面的信息。利用拉曼光谱分析可以得到粉煤灰玻璃体物质中的价键和结构信息^[12,49]等,为后绪的粉煤灰应用提供数据支撑。

由于粉煤灰中每种元素在一定浓度碱溶液中的溶出速率不同,因此可以通过调节碱浓度,控制不同组分的溶出,从而制备得到不同Ca/Si的凝胶类物质或者前驱体^[12,40],一般碱度越高,Ca/Si比越小。利用水合硝酸铝和正硅酸乙酯制备不同硅铝比的Al₂O₃-SiO₂粉体^[50-51],然后研究其在碱激发剂作用下的变化,以此来推论矿物聚合材料的形成过程,这也是一种研究思路和方法,只是如何评价合成的物质结构与实际粉煤灰结构之间的关系等,还需要深入研究。

3 展 望

随着各种测试技术的进步,粉煤灰在碱溶液中反应行为研究取得了一定进展,但仍有不足之处,如钙元素在粉煤灰溶解过程中所起的作用;溶解条件与溶解后物质状态之间的关系;溶解的动力学研究;粉煤灰溶解过程中,其他非玻璃体(即:非硅和铝元素)在其中所起的作用等,这些都需进一步研究。

参考文献:

- [1] 苏双青,马鸿文,邹丹,等.高铝粉煤灰碱溶法制备氢氧化铝的研究[J].岩石矿物学杂志,2011,30(6):981-986.
- SU S Q, MA H W, ZOU D, et al. Study on preparation of aluminum hydroxide from high alumina coal ash by alkali dissolution method [J]. Petrology and Mineralogy, 2011, 30 (6) : 981-986.
- [2] 李超,王丽萍,郭昭华,等.粉煤灰中锂提取技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2018(4):46-50.
- LI CH, WANG L P, GUO Z H, et al. Research progress on extraction technology of lithium from fly ash [J]. Nonferrous Metals (Smelting Section). 2018 (4): 46-50.
- [3] 钱觉时,施惠生.粉煤灰的分选技术[J].粉煤灰综合利用,2004(2):29-32.
- QIAN J S, SHI H S. Separation technology of fly ash [J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash, 2004(2): 29-32.
- [4] 吴先锋,李建军,朱金波,等.粉煤灰磁珠资源化利用研究进展[J].材料导报,2015,23:103-107.
- WU X F, LI J J, ZHU J B, et al. Research progress on resource utilization of magnetic fly ash beads [J]. Materials Review, 2015, 23:103-107.
- [5] 龙湘敏,谢友均,刘宝举.超细粉煤灰在低水胶比浆体中的密实填充作用[J].混凝土,2002(3):38-40.
- LONG X M, XIE Y J, LIU B J. Density filling of ultrafine fly ash in low water-binder ratio paste [J]. Concrete. 2002(3) : 38-40.
- [6] 王海龙,申向东.粉煤灰对轻骨料混凝土耐久性影响的试验研究[J].新型建筑材料,2009(4):1-4.
- WANG H L, SHEN X D. Experimental study on the effect of fly ash on durability of lightweight aggregate concrete [J]. New Building Materials, 2009 (4):1-4.
- [7] 张蕾娜,冯永军,王兆锋.新型土地复垦基质配比实验及盐分冲洗定额研究[J].农业工程学报,2004(4):268-272.
- ZHANG L N, FENG Y J, WANG Z F. Study on the ratio test of new land reclamation matrix and salt washing quota [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004(4) : 268-272.
- [8] 李雨芯,邱媛媛.矿山固体废弃物在土地复垦中的应用[J].有色冶金设计与研究,2008(1):38-40.
- LI Y X, QIU Y Y. Application of mine solid waste in land reclamation [J]. Design and Research of Nonferrous Metallurgy.2008 (1):38-40.
- [9] Davidovits J, Davidovics M. Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites[J]. Ceram Eng Sci Proc 9, 1988, 835-842.
- [10] 马鸿文,杨静,任玉峰,等.矿物聚合材料:研究现状与发展前景[J].地学前缘,2002,9(3):397-407.
- MA H W, YANG J, REN Y F, et al. Research status and development prospect of mineral polymer materials [J]. Earth Science Frontiers, 2002,9 (3) : 397-407.
- [11] 马志斌,常可可,燕可洲,等.不同负荷下循环流化床锅炉粉煤灰的理化性质研究[J].洁净煤技术,2016(4):20-25.
- MA Z B, CHANG K K, YAN K Z, et al. Study on physicochemical properties of fly ash in circulating fluidized bed boiler under different loads [J]. Clean Coal Technology, 2016(4) : 20-25.
- [12] 历超.矿渣、高/低钙粉煤灰玻璃体及其水化特性研究[D].北京:清华大学博士论文,2011.
- LI C. Study on vitreous and hydration characteristics of slag and high/low calcium fly ash [D]. Beijing: Tsinghua University PhD Dissertation. 2011.
- [13] 王蕾,马鸿文,聂铁苗,等.利用粉煤灰制备高比表面二氧化硅的试验研究[J].硅酸盐通报,2006,25(2):3-7.
- WANG L, MA H W, NIE Y M, et al. Experimental study on preparation of high specific surface silica from fly ash [J]. Chinese Journal of Ceramics, 2006,25 (2) : 3-7.
- [14] 杜淄川,李会泉,包炜军,等.高铝粉煤灰碱溶脱硅过程反应机理[J].过程工程学报,2011,11(3):442-447.
- DU Z C, LI H Q, BAO W J, et al. Reaction mechanism of alkali dissolution and desilication of high alumina pulverized coal ash [J]. Journal of Process Engineering, 2011, 11 (3) : 442-447.
- [15] 张战军,孙俊民,董军武.从高铝粉煤灰中提取非晶态SiO₂的试验研究[J].矿物学报,2007,27(2):137-142.
- ZHANG Z J, SUN J M, DONG J W. Experimental study on the extraction of amorphous SiO₂ from high alumina coal ash [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27 (2) : 137-142.
- [16] 李歌,马鸿文,刘浩,等.粉煤灰碱溶脱硅液碳化法制备白炭黑的实验与硅酸聚合机理研究[J].化工学报,2011,62(12):3580-3587.
- LI G, MA H W, LIU H, et al. Study on preparation of white carbon black by carbonization of alkali desilication liquid from fly ash and the mechanism of silicate polymerization [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 62 (12) : 3580-3587.

- [17] JIANG Z Q, YANG J, MA H W, et al. Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015, 25: 2065-2072.
- [18] Chen Chen, Weiliang Gong, Werner Lutze, et al. Kinetics of fly ash geopolymerization[J]. J Mater Sci, 2011, 46: 3073-3083.
- [19] A. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, A. Palomo, et al. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction[J]. Fuel, 2006: 1960-1969.
- [20] 周秋生, 李龙腾, 彭志宏, 等. 高铝粉煤灰在碱溶过程中的结构演变及行为[J]. 矿业工程, 2014, 34(5): 89-92.
- ZHOU Q S, LI L T, PENG Z H, et al. Structural evolution and behavior of high-aluminum fly ash in the process of alkali dissolution[J]. Mining Engineering. 2014, 34(5): 89-92.
- [21] M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, et al. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37: 671-679.
- [22] 钱觉时, 吴传明, 王智. 粉煤灰的矿物组成(上)[J]. 粉煤灰综合利用, 2001(1): 26-31.
- QIAN J S, WU C M, WANG Z. The mineral composition of fly ash (part one) [J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash. 2001(1): 26-31.
- [23] 聂铁苗. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)-H}_2\text{O}$ 体系矿物聚合材料制备及反应机理研究[D]. 北京: 中国地质大学. 2006.
- NIE Y M. Study on the preparation and reaction mechanism of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)-H}_2\text{O}$ system mineral polymer materials [D]. Beijing: Doctoral Dissertation of China University of Geosciences. 2006
- [24] Arjuan P., Silbee M R., Roy D.M. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ashes[C]. Proceeding of the 10th international congress of the chemistry of cement. 1997 (6) 2: 2-6.
- [25] 马鸿文, 杨静, 刘贺, 等. 硅酸盐体系的化学平衡:(1) 物质平衡原理[J]. 现代地质, 2006, 20(2): 329-339.
- MA H W, YANG J, LIU H, et al. Chemical equilibrium of silicate system:(1) principle of material equilibrium[J]. Geoscience, 2006, 20 (2): 329-339.
- [26] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements[J]. Fuel. 2003, 82: 2259-2265.
- [27] N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics[J]. Ceramics International. 2014, 40: 8975-8985.
- [28] 符秀峰, 徐本军, 黄彩娟. 微波碱溶法从粉煤灰中浸出硅、铝的实验研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 196-198.
- FU X F, XU B J, HUANG C J. Experimental study on the leaching of silicon and aluminum from fly ash by microwave alkali solution[J]. Hydrometallurgy, 2014, 33 (3): 196-198.
- [29] Phair J W, van Deventer J S J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of water-based inorganic polymers[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(3): 289-304.
- [30] 李军旗, 蒲锐, 陈朝轶, 等. 碱法对粉煤灰的预脱硅处理[J]. 轻金属, 2010 (11): 11-13.
- LI J Q, PU R, CHEN Z Y, et al. Pre-desilication of fly ash by alkaline process [J]. Light Metals. 2010 (11): 11-13.
- [31] N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics[J]. Ceramics International, 2014 (40): 8975-8985.
- [32] 贺实月, 李会泉, 李少鹏, 等. 煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力学[J]. 中国有色金属学报, 2014 (7): 1888-1894.
- HE S Y, LI H Q, LI S P, et al. Kinetics of alkali dissolution and desilication of high alumina coal ash in pulverized coal furnace [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 7: 1888-1894.
- [33] 贾耀东, 阎培渝. 粉煤灰中 SiO_2 在不同碱性条件下的溶出量及与火山灰活性指数的关系[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1074-1078.
- JIA Y D, YAN P Y. Dissolution amount of SiO_2 in fly ash under different alkaline conditions and its relationship with volcanic ash activity index [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society. 2009, 37 (7): 1074-1078.
- [34] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(3): 289-304.
- [35] 侯云芬, 王栋民, 李俏, 等. 水玻璃性能对粉煤灰基矿物聚合物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 61-64, 68.
- HOU Y F, WANG D M, LI Q, et al. Effect of properties of sodium silicate on mineral polymer based on fly ash [J]. Chinese Journal of Ceramics, 2008, 36 (1): 61-64, 68.
- [36] 梁健俊. 水玻璃模数与矿渣掺量对碱激发粉煤灰/矿渣复合体系的影响[S]. 广州: 广州大学, 2017.
- LIANG J J. Effect of sodium silicate modulus and slag content on alkali activated fly ash/slag composite system [S]. Guangzhou: Guangzhou University, 2017.
- [37] Phair J W, Van Deventer J S J. Characterization of fly ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate[J]. Ind Eng Chem Res. 2002, 41(17): 4242-4251.
- [38] Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated flyashes: A cement for the future[J]. Cem Concr Res. 1999, 29(8): 1323-1329.
- [39] Rees Catherine A, Provis John L, Lukey Grant C, et al. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation[J]. Langmuir, 2007, 23(17): 676-682.
- [40] 张云升, 孙伟, 郑克仁, 等. ESEM 追踪 K-PSDS 型地

聚合物水泥的水化 [J]. 建筑材料学报, 2004, 7(1):8-13.

ZHNG Y S, SUN W, ZHENG K R, et al. ESEM tracking hydration of K-PSDS geopolymers cement [J]. Journal of Building Materials, 2004, 7 (1) : 8-13.

[41] 杜淄川, 李会泉, 包炜军, 等. 高铝粉煤灰碱溶脱硅过程反应机理 [J]. 过程工程学报, 2011, 11(3):442-447.

DU Z C, LI H Q, BAO W J, et al. Reaction mechanism of alkali dissolution and desilication of high alumina pulverized coal ash [J]. Journal of Process Engineering. 2011, 11 (3) : 442-447.

[42] 宋智强. 不同养护方式对高性能混凝土耐久性的影响 [S]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.

SONG Z Q. Influence of different cure modes on durability of high performance concrete [S]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017.

[43] 郭国栋. 粉煤灰资源化利用中碱溶法溶出硅铝研究 [S]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2005.

WU G D. Study on the extraction of silicon and aluminum from fly ash by alkali solution [S]. Urumqi: Xinjiang University, 2005.

[44] 梁金奎. 粉煤灰中硅铝铁的强化浸出及聚硅酸硫酸铝铁絮凝剂的合成 [S]. 上海: 上海海洋大学, 2008.

LIANG J K. Enhanced leaching of silicon, aluminium and iron from fly ash and synthesis of polyaluminium silicate sulfate flocculant [S]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2008.

[45] 刘晓婷, 王宝冬, 肖永丰, 等. 高铝粉煤灰碱溶预脱硅过程研究 [J]. 中国粉体技术, 2013, 19(6):24-27.

LIU X T, WANG B D, XIAO Y F, et al. Study on pre-desilication process of high alumina coal ash by alkali solution [J]. China Powder Technology, 2013, 19 (6) : 24-27.

[46] 钟白茜, 杨南如. Si-NMR 法和 TMC-GC 法研究水泥水化速度及 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体聚合结构 [J]. 南京化工学院学

报, 1994, 16 (3): 26-32.

ZHONG B X, YANG N R. Study on hydration rate and $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedron polymerization structure of cement by Si-NMR and TMC-GC [J]. Journal of Nanjing Institute of Chemical Technology, 1994, 16(3): 26-32.

[47] 张蕾, 陈吉浩, 张磊, 等. 不同种类粉煤灰的 XPS 分析 [J]. 煤炭技术, 2018, 37:344-347.

ZHANG L, CHEN J H, ZHANG L, et al. XPS analysis of different types of fly ash [J]. Coal Technology, 2018, 37:34-347.

[48] 祝丽萍, 倪文, 高术杰, 等. 赤泥 - 矿渣 - 石膏 - 少熟料胶凝材料的初期水化过程 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(4):766-770.

ZHU L P, NI W, GAO S J, et al. Preliminary hydration process of red mud-slag-gypsum - little clinker cementitious material [J]. Chinese Journal of Ceramics, 2012, 31 (4) : 766-770.

[49] 杨丹. 通过拉曼光谱研究粉煤灰空心微珠的结构特征和光谱特性 [J]. 光谱学与光谱分析. 2016, 36(10): 253-254.

YANG D. Study on the structure and spectral characteristics of fly ash hollow beads by raman spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(10): 253-254.

[50] 黄栋. 化学合成法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 粉体及地质聚合物性能研究 [S]. 南宁: 广西师范大学, 2016.

HUANG D. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Powders by Chemical Synthesis and Study on Properties of Geopolymer [S]. Nanning: Guangxi Normal University, 2016.

[51] 郑广俭. 无定形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 粉体制备及地质聚合反应机理研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2011.

ZHENG G J. Study on the preparation of amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powder and the mechanism of geological polymerization [D]. Nanning: Guangxi University, 2011.

Research Progress of Fly Ash Reaction Behavior in Alkaline Conditions

Nie Yimiao, Liu Panpan, Xia Miao, Liu Shuxian, Wang Ling

(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Fly ash is a kind of industrial solid waste, and its secondary resource utilization involves many fields. Among them, the use of fly ash to prepare mineral polymer materials and the extraction of aluminum from fly ash to prepare alumina are the two main ways to use it. In these two different utilization studies, it is necessary to study the reaction behavior of fly ash under alkaline conditions, because this is directly related to the efficiency of extracting aluminum from fly ash and properties of fly ash-based mineral polymer materials. This article comprehensively discusses the domestic and foreign research on the main elements dissolution of fly ash under alkaline conditions and its laws, and reviews the corresponding test methods and characterization methods. It is pointed out that the current related fly ash under alkaline conditions Issues that need to be resolved urgently in the study of changes in the country, and some corresponding solutions have been proposed.

Keywords: Alkaline leaching; Fly ash; Reaction behavior; Aluminum; Silicon