

粉煤灰中非晶相含量定量分析研究进展

聂轶苗, 陈阳, 翟培鑫, 刘攀攀, 王玲, 刘淑贤

(华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 利用粉煤灰这种工业固废制备矿物聚合材料时, 其活性来源主要是处于亚稳定态的非晶相, 而非晶相含量的多少与由其制备的材料性能密切相关。文中综述了目前定量分析粉煤灰中非晶相含量的常用测试方法及分析结果, 重点给出了 XRD-Rietveld 法、选择性化学溶解法两种方法的基本原理、应用及优缺点, 并提出了目前研究中存在的主要问题及可能采取的途径, 为粉煤灰中非晶相定量分析提供了思路 and 方向。

关键词: 粉煤灰; 非晶相; 定量分析; XRD-Rietveld 法; 选择性化学溶解法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.016

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0121-06

粉煤灰是一种发电副产物, 长期大量堆放不仅影响环境而且是对“二次资源”的一种极大浪费, 国内外对其进行了大量综合利用研究^[1-3], 如提取有用元素^[4]、制备水泥或混凝土等制品^[5]、合成各种多孔材料^[6]、土地复垦^[7]等, 利用粉煤灰制备矿物聚合材料是粉煤灰开发利用的有效途径之一, 由于制备工艺简单、制备过程绿色无污染, 制品性能良好, 得到了广泛关注。

在利用粉煤灰制备矿物聚合材料的研究中, 由于粉煤灰原料物化性质受原煤种类、燃烧方式、收集方法等影响, 导致不同产地的粉煤灰, 其化学成分不同、矿物组成不同, 使得最终制备的材料性能不同, 张永娟等^[8]采用灰色关联分析法, 将粉煤灰原料性质与材料制品强度进行关联性分析后, 表明粉煤灰中的非晶相含量、非晶相解聚程度都和粉煤灰的活性呈正关联, 且关联度值高达 0.9 以上, 因此, 对粉煤灰中非晶相含量的测试分析是粉煤灰综合利用的关键步骤之一。

采用传统的 X 射线衍射法可对粉煤灰中非晶相进行定性分析, 但不能给出具体含量, 而其含量高低, 对粉煤灰的活性大小至关重要, 进而会影响到粉煤灰基矿物聚合材料的制备及制品性能, 因此, 粉煤灰中非晶相含量的定量分析是粉

煤灰高效综合利用的关键环节之一。目前, 定量分析的方法主要有 XRD-Rietveld 法、化学溶解法。本文主要针对这两种常用方法进行基本原理、优缺点及应用综述, 在此基础上提出目前仍存在的问题并给出可能的解决问题的途径。

1 XRD-Rietveld 法

传统的 X 射线定量分析方法, 仅分析单峰, 而对于晶相多、衍射谱复杂的样品, 由于各相衍射峰的重叠覆盖会增大定量分析难度^[9]。XRD-Rietveld 法是 Hugo M Rietveld 在 1967 年用全谱衍射峰形拟合法修正晶体结构时, 发明的一种新型晶体结构精修方法, 解决了因衍射峰重叠而造成的衍射数据损失问题, 而后, Hill 和 Howard 采用 Rietveld 精修办法对物相进行定量分析, 之所以精修可以定量分析是因为多相混合物中每一相的质量分数与 Rietveld 精修的标度因子^[9]、每个晶胞所含的化合式分子单位数、化合式分子质量和晶胞体积是成比例的。

1.1 XRD-Rietveld 法基本原理

该方法可作为物相定量分析的基本原理可用下式 (1) 表示:

收稿日期: 2021-01-01

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, 硕士研究生导师, 主要从事矿物加工及矿物材料的教学与科研工作。

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^n S_k(ZMV)_k} \quad (1)$$

式中 W_i 为 n 物相系统中, 第 i 相的质量百分数, S 、 Z 、 M 、 V 分别代表 Rietveld 比例因子、单胞化学式数、化学式分子质量及单胞体积。

若体系中所有物相均为能确定的已知晶体结构的结晶相, 则根据式 (1) 和比例因子可算出系统中各物相的相对含量; 若体系中含有未知的物相或非晶相, 利用上述方法无法计算出各物相的相对含量, 则需在体系中加入某种已知含量的内标物质, 这时利用式 (1) 可得已知晶体物相的相对含量, 则未知结构物相或非晶相的质量百分数与其之和为 100%。

由此可见, 以上计算可得出未知物相的总和, 但并不能得出未知单独物相的百分比。

1.2 拟合结果可靠性指标

在数据分析处理过程中, 循环使用非线性最小二乘法, 直到获得计算结果与观测结果的差值最小。最优拟合对应的最小差值, 采用两者间的残差 S_Y 量化表示:

$$S_Y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

其中 W_i 为 $1/y_i$, y_i 为第 i 步观测强度, y_{ci} 为第 i 步计算强度。

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varnothing (2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (3)$$

式中 s 、 K 、 L_K 、 \varnothing 、 P_K 、 A 、 F_K 、 y_{bi} 分别为标度因子、密勒指数、包含洛伦兹、极化和多重因子、峰形函数、择优取向函数、吸收因子、结构因子、第 i 步的背底强度。

拟合结果的可靠性 (精修顺序是否正确、数据处理过程中参数的调整是否合适及最终结果好坏) 利用残差因子 R 值判断, 常见 R 因子: 衍射谱 R 因子 (R_p , R -pattern factor)、加权衍射谱 R 因子 (R_{WP} , R -weighted pattern factor)、Bragg R 因子 (R_B , R -Bragg factor)、结构因子 R 因子 (R_E , R -structure factor)、期望值 R 因子 (R_E , R -expected factor)、拟合优度 χ (χ^2 : Goodness of Fit), 其中精修结果中最常用的是 R_p 和 R_{WP} , 拟合度指标 S 也用于判断拟合结果是否可靠。一般 $R_{WP} < 15\%$ 且 $1 < S < 2$ 时, 认为 Rietveld 拟合结果可信。

1.3 常见精修软件及应用

针对 XRD Rietveld 方法定量分析, 需要相关软件进行数据分析与处理, 自 1979 年 R.A.Young 等人发表第一个 Rietveld 分析软件 DBWS 以来, 出现有很多类似软件, 如 GSAS (PC-GSAS 和 EXPGUI 两个版本)、FULLPROF、BGMN、JANA 2000 等, 这些软件中图形显示功能较差, 且运行速度较慢。后续又有一些新的软件出现, 如 TOPAS (Total Pattern Analysis Solutions)、XRD Rietveld-PONKCS (Partial or No Known Crystal Structure) 等, 增加了精修的精确程度等。

不少学者采用 XRD Rietveld 方法对所研究的样品进行物相定量分析, 取得了很好的结果, 如邢文忠^[10]用 TOPAS 分别对玻璃原料中的石灰石、石灰石与石英粉、石英与叶腊石、高岭土三相混合物进行矿相定量分析, 误差在 2.5% 左右。赵丕琪^[11]利用 TOPAS 软件对不同体系中硅酸盐水泥熟料中的主要矿相 (C_2S 、 C_3S 、 C_3A 、 C_4AF) 进行定量分析校正, 各单矿物相对含量的绝对误差加和约 5%。唐续龙^[12]以金红石型 TiO_2 为内标物, 借助 Maud 分析软件, 对石景山电厂粉煤灰的物相组成进行了定量分析。许闽^[13]利用 XRD Rietveld-PONKCS 法对通用硅酸盐水泥中的矿物组成进行定量分析, 残差因子 $R_{WP}=5.5\%$, $S=1.36$ 。

1.4 XRD-Rietveld 法优缺点

XRD-Rietveld 法具有测试过程简单、自动化程度高、分析速度快等优点, 可以最大程度解决重叠峰、同质多晶等问题, 引起了科研工作者的重视。但事实上, 由于实际矿物相组成的复杂性, 如普通硅酸盐水泥常常由十多种物相组成, 同时样品中物相存在固溶现象, 导致 XRD 峰位偏移和展宽等问题; 另一方面, 未知晶体结构或晶体结构文件不完整或可靠性低, 而 Rietveld 法需要精确的晶相组成^[9], 否则定量结果是非晶相和未知晶相的和; 外加内标物的污染或内标物与被测样品的 X 射线吸收系数必须接近等条件要求等, 这些因素都使得经典的 Rietveld 法定量分析的结果不够准确甚至有时无法使用, 因此在利用 XRD-Rietveld 法进行非晶相含量定量分析时, 如果物相中只有一种非晶相或者将物相中除晶相以外的物相均视为一种非晶相, 则可采用 XRD-Rietveld 法进行, 如果物相中存在两种或两种以上

非晶相且均需要给出具体含量时，则采用这种方法时需要慎重。

由于粉煤灰中硅、铝元素偏析现象严重，在默认所有的非晶相为同一种的前提下，可采用 XRD-Rietveld 法对其中非晶相含量进行测定，如 Fernandez-Jimenez、Palomo^[14] 和厉超^[15]。

2 选择性化学溶解法

选择性化学溶解法主要原理是酸或碱能溶解粉煤灰中非晶相，而不溶解其中的晶相物质，这样通过过滤进行固液分离，分别对滤液和滤饼进行测试分析，即可得出粉煤灰在相应反应中的变化规律，由此确定粉煤灰中非晶相物质具体含量，如采用化学多元素分析或谱学方法（ICP、原子吸收、紫外分光光度等）测试分析滤液中元素含量，利用 XRD、SEM、IR 测试方法可对滤饼中反应剩余物（可能有生成物）进行物相分析与形貌观察及元素存在状态研究。

下面根据选择性化学溶解法的溶解液不同，按照酸溶解、碱溶解、酸-碱混合溶解三种方法分别进行综述。

2.1 酸溶解法

作为矿相定量分析的常用方法，酸溶解法的基本原理是利用各种酸的特性，针对粉煤灰中非晶相与晶相物质反应活性的差异进行选择溶解，如非晶相硅与氢氟酸发生反应，生成氟化硅，以气相形式与固体分离，而以晶相状态存在的莫来石及刚玉与氢氟酸基本不反应。酸溶解法中常用的酸有氢氟酸和盐酸。

Roy 首先提出了用 HF 酸浸定量分析低钙粉煤灰玻璃体含量，Fernandez-Jimenez 和 Palomo^[14] 利用 HF 酸浸所得玻璃体含量与 Rietveld 全谱拟合相比较，发现 HF 浸出得到的非晶相含量数值比后者偏小。厉超^[15] 采用 20%HF 酸溶液（1 g/20 mL）对低钙粉煤灰在室温下进行两段酸浸各 5 h，重量损失即为反应掉的玻璃体含量，同时对滤液中的硅、铝离子浓度进行测试，同时与 Rietveld 全谱拟合结果相比，比较接近，由此认为该测试玻璃体含量的方法可靠。

对于粉煤灰中非晶相物质的酸溶实验研究，由于粉煤灰种类不同、非晶相含量不同，酸的种类、酸溶温度及作用时间、酸溶次数等也不尽相

同，对于这方面的研究还比较少，但是粉煤灰在不同酸溶液中的元素溶出率及粉煤灰形貌方面的变化等研究较多，可用来借鉴参考，因为通过研究粉煤灰中各物相在酸液中变化规律，可得出其中非晶相的溶解特性。

HF 酸室温下，在 0.25 mol/L^[16] 至 10 mol/L^[17] 浓度范围内对粉煤灰作用 1~24 h，随 HF 酸浓度增大，玻璃相表面侵蚀程度加剧，晶体相（莫来石、石英）的特征峰强度随酸浓度增加而增加，温度升到至 90℃ 时，二氧化硅溶出率升到至 65.37%^[18]；采用不同固液比 HCl 溶液（1 g/mL、10 g/mL）对粉煤灰作用，发现盐酸可侵蚀玻璃体中含 Al 部分，并认为盐酸是通过水的作用侵蚀玻璃，其浓度越大，水的含量越低，因此，稀盐酸对玻璃相的侵蚀能力强于浓盐酸，对不同种类粉煤灰进行 20%（质量分数）HCl 溶液 95℃ 浸出 2 h 溶出实验^[19]，结果表明，除硅元素外，铝、铁、钙、钾和钛五种元素在 HCl 溶液中的溶出率均较高，只是不同类型粉煤灰各元素溶出率具有较大差异。

酸溶解法中，当温度比较低时，非晶相中元素的溶出率较低，温度较高时，则溶出率相应提高，但当温度升高到一定程度后，会导致部分发育不完善晶体参与反应，使定量分析结果不准确^[20-21]。由于粉煤灰种类不同，不同种类粉煤灰中所含非晶相含量不同，在使用酸法选择性溶解非晶相进行定量分析时，还需要针对具体的粉煤灰进行所用酸的种类、浓度及作用时间和酸浸次数等影响因素研究，以得到优化的实验条件，同时结合对溶解滤渣的 XRD 及 SEM 等测试分析进行综合分析和判定，既能使全部非晶相参与反应，又不会对晶相造成影响。

2.2 碱溶解法

相比酸溶液，粉煤灰中的非晶相更易溶于碱溶液中，同时晶相物质如石英、莫来石等在低温碱溶液中，几乎不参与反应，因此，可用碱溶液溶解粉煤灰中的非晶相物质，通过对未溶部分（滤饼）和溶出液的测试研究，定量得出粉煤灰中非晶相的含量。常用的碱性溶液为 KOH 和 NaOH 溶液。

笔者实验研究结果表明，在这两种碱溶液溶解粉煤灰中非晶相物质时，温度对其反应的影响

最为明显,浓度次之,有不少学者详细研究了反应温度、反应时间、作用浓度等影响因素对非晶相溶出率或硅铝两元素溶出率的影响,结果表明,一般随着反应温度升高、反应时间增长、作用浓度增大,相应的溶出率均出现增高的趋势,但并非温度越高越好,不同粉煤灰的最高溶出率点各不相同,如在 KOH 浓度为 7.5 mol/L,反应温度 60℃ 以上,经 336 h,液固比为 40 时^[22],非晶相均参与了反应;在 4 mol/L 的 NaOH 溶液中,75℃ 反应 4 h 时高铝粉煤灰中开始有新的晶相物质生成^[23],导致溶液中元素含量减小。

对于粉煤灰中非晶相的溶解动力学研究比较少,贺实月^[24]研究了粉煤灰中非晶态 SiO₂ 在 NaOH 溶液中溶解的影响因素(如 NaOH 溶液初始浓度、搅拌速度、反应温度)及其影响规律,通过固液多相反应缩芯模型拟合的方法,得出非晶态 SiO₂ 溶出过程前期为表面反应控制,后期为固膜扩散控制。

单一用碱溶解粉煤灰中的非晶相物质,如果温度较低或碱溶液浓度比较低时,或没有新的晶相物质生成时,可对其中非晶相物质的溶解进行实验研究,但此时非晶相含量并不一定能完全溶解,也就是说,采用碱溶解法定量分析粉煤灰中非晶相含量时,应结合滤饼的 XRD 等测试分析结果进行综合研究,避免由于新晶相物质的生成对非晶相含量定量分析造成影响。

事实上,当溶液中存在足够液相环境和碱浓度供给^[25]时,容易生成类沸石相或其他晶相物质,如 Na-PI 型沸石^[26](100℃,NaOH 溶液为 1.0-2.0 mol/L)、羟基方钠石^[26](100℃,NaOH 溶液浓度高于 3.5 mol/L)、方钠石^[27](灰碱比 1:0.3)、沸石^[27](灰碱比 1:0.5 和 1:0.7)、钠十字沸石^[23](温度高于 75℃、4 mol/L NaOH 溶液中反应 4 h)、P 型沸石^[23](温度高于 85℃)、A 型沸石^[23](温度高于 120℃)、A 型沸石与羟基方钠石和 P 型沸石同时存在、linde Type F(K)^[22](KOH 浓度高于 5 mol/L)等,因此,此时不适宜采用碱溶解法进行非晶相含量定量研究。

2.3 碱-酸混合溶解法

当粉煤灰在碱性条件下发生溶解并会有新的物质生成时,无论是对溶出液中元素含量分析,还是对滤饼的质量或成分研究,都会对非晶相含量的定量分析结果造成一定误差影响,也就是

说,虽然非晶相易与碱反应,也可实现非晶相与晶相物质的高效分离^[28-29],但该方法可能存在沸石副反应发生严重^[30-31]和部分非晶相硅溶解不完全^[32-33]等问题。因此,在对粉煤灰进行碱性溶出特性研究的基础上,对滤饼进行酸溶实验,即:利用一定种类和浓度的酸溶液对生成的类沸石^[32]或方钠石^[23,30]或 linde Type F(K)^[22]进行溶解,具体实验条件和工艺流程需要根据粉煤灰性质及最终实验结果确定。

A Fernandez-Jimenez^[34]利用碱溶液(8 mol/L NaOH 溶液,3 d,85℃)作用两种不同种类粉煤灰,然后再用浓度为 1:20 的 HCl 溶液对进行酸溶实验,结合 XRPD Rietveld 和 NMR(核磁共振)测试分析结果,定量给出粉煤灰中参与反应的非晶相量,同时指出其中参与反应的玻璃态 SiO₂ 和玻璃态 Al₂O₃ 的量。陈晨^[22]在 Fernandez-Jimenez^[34]方法基础上进行了改进,对粉煤灰反应程度及动力学^[35]进行了研究,但基本原理仍是一致的,即:用稀盐酸溶液(W_{HCl}:W_{H2O}=1:20)选择性溶解粉煤灰在碱性条件下形成的固相反应物。胡朋朋^[36]采用碱-酸-碱联合法对粉煤灰中玻璃相进行溶解,通过对比粉煤灰原灰与溶出后滤饼的 XRD 物相组成,发现 20~25°处凸起峰消失,说明玻璃相溶解。张建波^[37]采用酸碱联合法,逐步削弱沸石自发反应,实现了非晶态铝硅酸盐的逐步梯级分离,为莫来石等晶相与铝硅酸盐非晶相之间的高效分离提供基础实验数据和新的研究思路。

这种酸-碱混合溶解法可有效避免粉煤灰中结晶程度不高物相参与反应或反应过程中有新的晶相物质生成导致非晶相定量分析受到影响的情况,但是针对不同粉煤灰在碱性条件下生成的晶相物质,应进行相应的酸种类、浓度、作用时间和温度的实验研究,以确定合理的碱-酸混合溶解条件。

3 其他方法

除了 XRD-Rietveld 法和选择性化学溶解法外,还可以利用其他一些方法对粉煤灰中非晶相进行定量分析,如化学物相分析及计算结合 XRD、SEM^[37]、NMR^[14]等进行综合分析。

A Fernandez-Jimenez^[14]通过对比采用 XRD-Rietveld 法、选择性化学溶解法和核磁共振三种方法对粉煤灰中非晶相含量定量分析实验结果,表明三种方法均行之有效,只是数值稍有差别。张

战军等^[27]结合定量X射线衍射分析和粉煤灰的化学成分分析结果, 得出了粉煤灰中玻璃相含量为25%; 张谦等^[38]采用回归分析方法, 由电子探针结果和微晶玻璃的化学分析, 得到微晶玻璃材料中玻璃相的物质质量分数。

由于粉煤灰中非晶相物质在反应温度低时溶出率较低, 而在反应温度高时又可能生成类沸石等物质, 影响对其定量分析结果, 可考虑结合一些预处理方法, 提高非晶相物质的元素溶出率, 如马领军等^[39]采用粉煤灰水热处理联合酸浸方法, 提高元素溶出率, 不失为一种巧妙的定量分析粉煤灰中非晶相含量的思路。

4 存在问题及解决思路

虽然XRD-Rietveld法、选择性化学溶解法及其他一些方法均可对粉煤灰中非晶相含量进行定量分析, 但仍存在一些问题, 如: 粉煤灰中一些结晶程度比较低的物质是否会对定量分析结果有影响? 影响大小如何? 甚至采用选择性化学溶解时, 对于晶相物质(莫来石和石英)在相应实验条件下是否参与了反应仍有争议; 由于粉煤灰本身化学成分和物相组成的复杂性, 是否能厘定其中非晶相含量定量分析的方法范畴? 能否为粉煤灰的高效分类阶梯利用制定对应的活性测定标准?

针对粉煤灰中非晶相物质含量的定量分析中存在的问题, 可以从几个方面入手: 首先是对非晶相物质的各种物理、化学性能研究透彻, 如Si/Al比的变化对其酸或碱溶解性的影响; 然后通过预处理等手段, 增大非晶相物质与晶相物质的差异性, 这样有利于将二者很好的鉴定和区别, 进而提高非晶相含量定量分析的准确度, 该思路可扩宽以上几种方法定量研究非晶相含量的范围; 除此之外, 对不同类型粉煤灰进行对应的来源-过程-非晶相含量及性能系统研究, 在弄清粉煤灰中非晶相含量及其与粉煤灰来源和粉煤灰制品性能之间关系的基础上, 为不同类型粉煤灰的高效利用奠定基础。

参考文献:

[1] 肖永丰. 粉煤灰提取氧化铝方法研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):165-162.
XIAO Y F. Study on the methods of leaching alumina from fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):165-162.
[2] 高桂梅. 粉煤灰中氧化铝硫酸直接浸取工艺优化[J]. *矿*

产综合利用, 2019(6):110-116.

GAO G M. Optimization process of extraction of alumina by sulfuric acid direct leaching from the fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):110-116.

[3] 聂轶苗, 刘攀攀, 夏淼, 等. 粉煤灰在碱性条件下的反应行为研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):77-84.

NIE Y M, LIU P P, XIA M. Research progress of fly ash reaction behavior in alkaline conditions[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):77-84.

[4] 张旭. 准格尔电厂粉煤灰中铝、锂、镓、稀土元素浸出工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.

ZHANG X. Study on leaching process of Aluminum, Lithium, Gallium and Rare Earth Elements in fly ash from Zhungeer powder plant[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2018.

[5] 王东明, 张世宇, 姚苏皖, 等. 改性硅灰、粉煤灰对超高性能混凝土(UHPC)性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2021(11):1-5,11.

WANG D M, ZHANG S Y, YAO S W, et al. Influence of modified silica fume or fly ash on the performance of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2021(11):1-5,11.

[6] 于成龙, 熊楠, 宋杰, 等. 近20年来中国利用粉煤灰合成分子筛研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):26-35.

YU C L, XIONG N, SONG J, et al. Development of molecular sieves composition from fly ash in China in the last two decades[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):26-35.

[7] 卓庆奉, 巴蕾, 王奇峰. 掺粉煤灰的混合充填骨料配比优化实验[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):187-192,199.

ZHUO Q F, BA L, WANG Q F. Optimum experiment of aggregate proportion for mixed filling with fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):187-192,199.

[8] 张永娟, 张雄. 粉煤灰活性影响因子的研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2006(5):8-11.

ZHANG Y J, ZHANG X. Research on the factors influencing fly ash activity[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2006(5):8-11.

[9] 朱文嘉. Rietveld法的理论分析及其在相分析中的应用[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.

ZHU W J. Theoretical analysis of Rietveld method and its application in phase analysis[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.

[10] 邢文忠, 洪秀成, 章林, 等. 基于Rietveld法TOPAS定量分析在玻璃原料中的应用研究[J]. *玻璃纤维*, 2018(1):20-23.

XING W Z, HONG X C, ZHANG L, et al. Research on the application of Rietveld-based TOPAS quantitative analysis for glass raw materials[J]. *Fiber Glass*, 2018(1):20-23.

[11] 赵丕琪, 王培铭, 刘贤萍. 基于Rietveld法硅酸盐水泥熟料定量结果的准确性分析[J]. *功能材料*, 2015, 5(46):05095-05100.

ZHAO P Q, WANG P M, LIU X P. Accuracy in quantitative phase analysis of Portland cement clinkers by Rietveld method[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 5(46):05095-

05100.

[12] 唐续龙. 基于 Rietveld 全谱拟合的粉煤灰物相定量研究[J]. 有色冶金节能, 2015, 1:48-51.

TANG X L. Quantitative analysis of mineral phase in fly ash based on Rietveld Whole Pattern Fitting[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2015, 1:48-51.

[13] 许闽, 杨克条, 吴和平, 等. 全谱拟合 XRD Rietveld-PONKCS 法定量分析通用硅酸盐水泥中的矿物组分含量[J]. 水泥, 2020(2):60-65.

XU M, YANG K T, WU H P, et al. Quantitative determination of mineral content in the common Portland cement by the XRD Rietveld-PUONCKS method[J]. Cement, 2020(2):60-65.

[14] A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, et al. Quantitative determination of phase in the alkali activation of fly ash. Part I: Potential ash reactivity[J]. Fuel, 2006, 85:625-634.

[15] 厉超. 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, 2011.

LI C. Research on the glass phase of slag, high calcium fly ash and low calcium fly ash and their hydration mechanism[J]. Beijing: Tsinghua University, 2011.

[16] 吴林丽, 姚广春, 刘宜汉, 等. 粉煤灰颗粒 HF 酸表面改性处理[J]. 有色矿冶, 2004, 20(5):37-40,25.

WU L L, YAO G C, LIU Y H, et al. Counter-measures for bauxite resources of alumina enterprise surface acid treatment of fly ash[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2004, 20(5):37-40,25.

[17] 李晔. 粉煤灰各组分絮凝性、酸碱处理对絮凝性的影响及其影响机理的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2006.

LI Y. Research of fly ash adsorb ability, effect of acid /alkali on the samples' adsorb ability and the effect mechanism[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.

[18] 张永康. 高铝粉煤灰处理过程中的结构演变[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

ZHANG Y K. Structure evolution of high-aluminum coal fly ash during the treating process[D]. Changsha: Central South Universtiy, 2012.

[19] 张学里, 燕可洲, 马志斌, 等. 不同炉型潞安煤灰理化及酸/碱溶解特性[J]. 煤炭转化, 2020, 43(1):81-88.

ZHANG X L, YAN K Z, MA Z B, et al. Physicochemical and acid/alkali dissolution characteristics of Lu'an coal ash from different types of furnace[J]. Coal Conversion, 2020, 43(1):81-88.

[20] LI C, LI Y, SUN H H, et al. The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials[J]. Journal of the American Ceramic Society. 1994(6): 1773-1778.

[21] Liang D, Readey DW. Dissolution kinetics of crystalline and amorphous silica in hydrofluoric-hydrochloric acid mixtures[J]. Journal of the American Ceramic Society. 1987(70): 570-577.

[22] 陈晨, 贡伟亮, 李琴, 等. 粉煤灰碱浸出体系反应过程分析: I 影响因素[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(10):122-125,131.

CHEN C, GONG W L, LI Q, et al. Analysis of reaction process

of fly ash in alkaline system: reaction influencing factors[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(10):122-125,131.

[23] 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.

[24] 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, 24(7):1888-1894.

HE S Y, LI H Q, LI S P, et al. Kinetics of desilication process of fly ash with high aluminum from pulverized coal fired boiler in alkali solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7):1888-1894.

[25] Xu H, van Deventer JSJ. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochem Eng Aspects, 2003(216):27-44.

[26] Miki Inada, Yukari Eguchi, Naoya Enomoto, et al. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition[J]. Fuel, 2005(84):299-304.

[27] 张战军, 孙俊民, 姚强, 等. 从高铝粉煤灰中提取非晶态 SiO_2 的实验研究[J]. 矿物学报, 2007, 27(2):137-142.

ZHANG Z J, SUN J M, YAO Q, et al. Research on the extraction of amorphous SiO_2 from high-aluminium fly ash[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(2):137-142.

[28] Liu XT, Wang BD, Xian YF, et al. Pre-desilication process of alumina-rich fly ash in alkali solution[J]. China Powder Science and Technology. 2013(19): 24-27.

[29] Su SQ, Yang J, Ma HW, et al. Preparation of ultrafine aluminum hydroxide from coal fly ash by fly ash by alkali dissolution process[J]. Integrated Ferroelectrics. 2011(128): 155-162.

[30] Zhang J B, Li S P, Li H Q, et al. Preparation of mullite ceramic for high-alumina coal fly ash through mechanical-chemical synergistic activation[J]. Ceramics International, 2017(43):6532-6541.

[31] Zhu GR, Tan W, Sun JM, et al. Effects and mechanism research of the desilication pretreatment for high-aluminum fly ash[J]. Energy & Fuels, 2013(27): 6948-6954.

[32] Zhang JB, Li HQ, Li SP, et al. Mechanism of mechanical-chemical synergistic activation for preparation of mullite ceramics from high-alumina coal fly ash[J]. Ceramics International. 2018(44): 3884-3892.

[33] 李辉, 诸葛丽君, 史诗, 等. NaOH 激发粉煤灰基胶凝材料的水化产物[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2):234-239.

LI H, ZHUGE L J, SHI S, et al. Hydration products of fly ash based cementing material activated by NaOH[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(2):234-239.

[34] A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, et al. Quantitative determination of phase in the alkali activation of fly ash. Part II: Degree of reaction[J]. Fuel, 2006(85):1960-1969.

(下转第 132 页)

Application and Research Status of Organophosphine Compounds in Beneficiation and Metallurgy

Tao Jun¹, Ge Yingyong^{1,2}, Liu Shunbing¹, Gao Qin¹, Fang Ji¹

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China; 2.Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing & Environment, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Organophosphine compounds have broad application prospects in industrial production and daily life. Their flexible polar and nonpolar groups make them have adjustable properties. There are many kinds of organic phosphine compounds and their derivatives, and their physical and chemical properties are also different, which makes organic phosphine compounds more and more widely used in production and life, especially in beneficiation and metallurgy. This paper lists some organic phosphine agents that have obtained good data in laboratory test or excellent performance in industrial application, and some representative phosphorus compound beneficiation and metallurgy reagents. Referring to some current research results and combined with production practice, this paper makes a specific classification research on them, and looks forward to their future development and application trend.

Keywords: Organophosphorus compounds; Application; Research status; Forecast

[35] 陈晨, 贡伟亮, 李琴, 等. 粉煤灰碱浸出体系反应过程分析: II 反应动力学[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12):6-9.

CHEN C, GONG W L, LI Q, et al. Analysis of reaction process of fly ash in alkali system: reaction kinetics[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(12):6-9.

[36] 胡朋朋. 高铝粉煤灰中锂的赋存状态及预脱硅过程浸出规律研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.

HU P P. Occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash and its leaching behaviors during pre-desilication[J]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

[37] 张建波, 李占兵, 杨晨年, 等. 粉煤灰中非晶态硅赋存形态及定量分析方法研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3):116-121.

ZHANG J B, LI Z B, YANG C N, et al. Investigation on the occurrence morphology and quantitative analysis of amorphous

silicon in coal fly ash[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(3):116-121.

[38] 张谦, 何涌, 吕彦杰, 等. 微晶玻璃中物相含量的回归分析计算[J]. 分析测试学报, 2008, 4(27):415-418.

ZHANG Q, HE Y, LV Y J, et al. Quantitative analysis of crystal phases in glass ceramics by linear regression method[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 4(27):415-418.

[39] 马领军, 石鹏程, 韩丽娜, 等. 粉煤灰的水热预处理联合酸浸过程元素溶出行为研究[J]. 太原理工大学学报, 2020, 51(3):338-344.

MA L J, SHI P C, HAN L N, et al. Dissolution rule of elements of hydrothermal pre-activation combined with acid leaching of fly ash[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2020, 51(3):338-344.

Research Progress of Quantitative Determination of the Amorphous Phase in Fly Ash

Nie Yimiao, Chen Yang, Zhai Peixin, Liu Panpan, Wang Ling, Liu Shuxian

(School of Mining Engineering, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The main parameters in the control of the preparation mineral polymer using fly ash, as a by-product of coal-fired steam powder plants, is the composition and the content of the amorphous phase in the fly ash. The popular methods to quantitative determination of the amorphous phase were summarized, especially the Rietveld X-ray powder diffraction (XRPD) method and selective chemical treatments, including their principles, merits and demerits, respectively. On the describes of these methods and its applications, the major questions and development directions were put forward, which sorting out the amorphous phase research thoughts and providing the basic direction for the amorphous phase determination of fly ash.

Keywords: Fly ash; Amorphous phase; Quantitative determination; Rietveld X-ray powder diffraction (XRPD) method; Selective chemical treatments