

粉煤灰在熔融 NaOH 体系中的脱硅过程研究

李军丽,赵昌明

(辽宁科技大学材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:根据粉煤灰的化学组成,通过正交试验优化粉煤灰在熔融 NaOH 体系中的脱硅过程,考察反应温度、反应时间和碱矿比对粉煤灰中 SiO_2 脱硅率的影响,利用 XRD 和 SEM 分析浸出渣的物相组成和结构。结果表明:粉煤灰在熔融 NaOH 体系中脱硅过程优化试验条件为:反应温度为 450°C ,反应时间为 90 min,碱矿比为 5:1。在优化试验条件下进行多次重复试验,脱硅率可达 96.5%。浸出渣的 XRD 分析结果表明:随着反应时间的延长, SiO_2 与 NaOH 反应趋于完全。

关键词:粉煤灰;二氧化硅;碱熔融;浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.021

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0093-04

近年来,随着电力工业的迅猛发展和燃煤火力发电厂规模不断扩大,粉煤灰的排放量也逐年递增。目前,中国粉煤灰堆积总量超过 30 亿 t,占地面积达 500 km^2 以上^[1]。粉煤灰不仅占用土地、危害环境,而且制约了国民经济建设的可持续发展。

由于粉煤灰化学成分性质稳定,影响了粉煤灰的广泛利用。目前,国内粉煤灰处理主要应用于农业^[2-3]、建材^[4-7]、建工^[8]、筑路等方面,大量渣仍采用堆砌处理或回填^[9]等处理方式。上述处理工艺的不足在于粉煤灰中 Si、Al、Ti、Fe 等有价元素作为废弃物处理会造成资源损失。因此,研究处理粉煤灰的新工艺和新技术,对粉煤灰进行高附加值绿色化综合利用具有重要意义。

针对粉煤灰回收铝、硅等有价元素,国内外已开展了大量工作,其处理方法可归纳为酸法、碱法和酸碱联合法^[10-12],但都存在一定的问題。酸法存在循环酸量大,设备易腐蚀,酸蒸汽污染环境等问題;碱法中石灰石烧結法和碱石灰烧結法产生的废渣处理困难,易产生二次堆积;酸碱联合法工艺长,控制要求高,成本高等问題。

本文采用熔融 NaOH 处理粉煤灰,考察反应温

度、反应时间和碱矿比对粉煤灰中 SiO_2 脱硅率的影响,确定优化脱硅工艺。焙烧后熟料经溶出所得溶液可作为生产白炭黑化工产品的原料,脱硅渣可用作生产氧化铝原料。该工艺与其他处理工艺相比具有生产成本低、低污染、生产设备腐蚀程度低等优点,对粉煤灰的综合利用具有十分重要的意义。

1 试 验

1.1 试验原料

试验所用粉煤灰其化学成分见表 1,由表 1 可知粉煤灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 含量较高,极具综合利用价值;X 射线衍射及扫描电镜分析见图 1、2,粉煤灰绝大部分成不规则形体,粒度大小不均,其主要物相为 $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ 和 SiO_2 ;试验中所用 NaOH 为工业级,纯度大于等于 99%;水为去离子水。

表 1 粉煤灰的化学组成/%

Table 1 Composition of fly ash

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	其他
44.19	48.05	2.79	1.31	3.35	0.48	0.49	0.35	0.94

收稿日期:2016-12-30;改回日期:2017-01-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674141,51174111);辽宁省教育厅项目(2016TSPY02);辽宁省化学冶金工程重点实验室开放课题基金项目(USTLKFSY201502);辽宁科技大学青年基金项目(2015QN01)

作者简介:李军丽(1978-),女,讲师,博士,研究方向为矿物冶金。

通讯作者:赵昌明,博士,副教授,电话:15842066669;E-mail:lnzhaochangming@163.com.

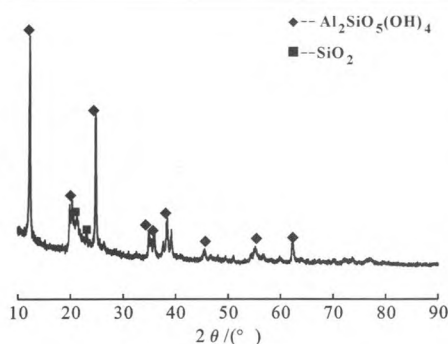


图1 粉煤灰的 XRD

Fig. 1 XRD pattern of fly ash

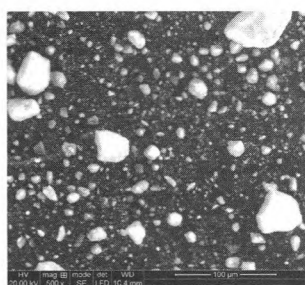


图2 粉煤灰的 SEM

Fig. 2 SEM pattern of fly ash

1.2 试验仪器

试验仪器: DHG-9070A 型烘箱; ACS-1AL 电子天平; SHZ-D(Ⅲ) 循环水式真空泵。

采用日本理学公司 Rigaku Ultima IV 射线衍射仪(XRD)和 SSX-550 扫描电子显微镜分析粉煤灰和浸出渣的形貌与结构。

1.3 试验方法

按一定的碱矿比(NaOH 质量与粉煤灰的质量比)定量称取粉煤灰与 NaOH, 用研钵将其均匀混合, 装入镍坩埚并置于马弗炉内, 到达设定温度后开始计时。焙烧结束后, 待温度降到室温时, 将镍坩埚取出并放入盛有去离子水的烧杯中进行浸出。浸出结束后, 使用循环水式负压抽滤机进行固液分离, 得到的渣经过滤、洗涤后保存, 进行 XRD、SEM 结构表征测定; 浸出液中二氧化硅含量采用氟化钠滴定法测定。计算公式如下:

$$\alpha = \frac{A_1}{A_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为 SiO_2 的脱硅率; A_1 为滤液中 SiO_2 的质量; A_2 为粉煤灰中所含 SiO_2 的质量。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 反应时间对 SiO_2 脱硅率的影响

在反应温度为 450°C , 碱矿比为 5:1 时, 考察反应时间对粉煤灰中二氧化硅脱硅率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 反应时间从 30 ~ 90 min 的过程中二氧化硅的浸出率不断提高, 当时间达到 90 min 后, 随着反应时间的延长二氧化硅的脱硅率也随之降低。这是由于整个脱硅过程存在两个反应: 一个反应为粉煤灰中的可溶性 SiO_2 和 Al_2O_3 与 NaOH 反应生成硅酸钠与铝酸钠进入溶液的溶解反应; 而另一个反应为已溶解的二氧化硅与溶液中的铝酸钠反应生成水合铝硅酸钠的析出反应。

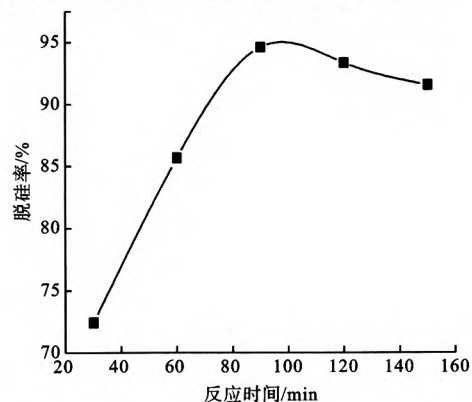


图3 反应时间对二氧化硅脱硅率的影响

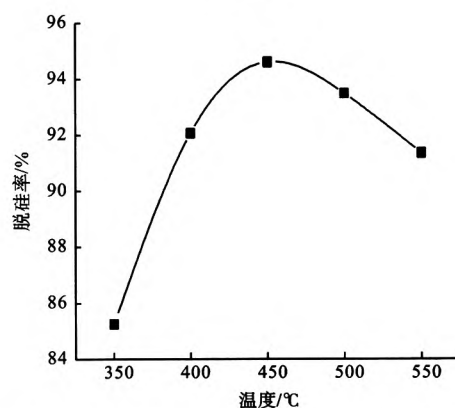
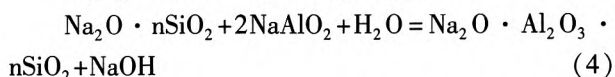
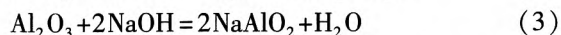
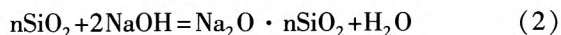
Fig. 3 Effect of reaction time on desilication rate of SiO_2 

图4 反应温度对二氧化硅脱硅率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on desilication rate of SiO_2 

反应初期, 溶解反应和析出反应不断进行, 从而

二氧化硅脱硅率会迅速升高,待反应超过 90 min 后,与硅酸钠的生成速率相比,铝硅酸钠析出的速率更大,致使二氧化硅脱硅率降低。综合考虑控制反应时间为 90 min 为宜。

2.1.2 反应温度对 SiO_2 脱硅率的影响

在反应时间为 90 min,碱矿比为 5 : 1 时,考察反应温度对粉煤灰中二氧化硅脱硅率的影响,见图 4。由图 4 可见,二氧化硅脱硅率随着温度的升高先增加而后降低,这是因为 NaOH 和粉煤灰是液-固相之间的反应,当反应温度升高时,分子运动速度加快,体系中粘度减小,扩散系数增大,液固相传质加强,扩散速度加快,有利于反应的进行。但是当温度超过 450℃ 后,铝硅酸钠析出的速率较大,抑制硅酸钠的生成,致使二氧化硅脱硅率降低。综合考虑控制反应温度为 450℃ 为宜。

2.1.3 碱矿比对 SiO_2 脱硅率的影响

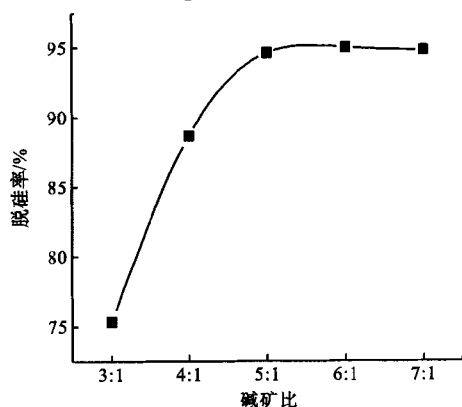


图 5 碱矿比对二氧化硅脱硅率的影响

Fig. 5 Effect of alkali to ore ratio on desilication rate of SiO_2

在反应温度为 450℃,反应时间为 90 min 时,考察碱矿比对粉煤灰中二氧化硅浸出率的影响,见图 5。由图 5 可知,随着碱矿比的增加,二氧化硅浸出率先逐渐增大而后减小,这是因为体系中 NaOH 浓度高,体系中 OH^- 离子的浓度增加,使 NaOH 和粉煤灰反应更加充分,同时也加快二氧化硅脱硅率。但是当碱矿比大于 6 : 1 时,高浓度的 NaOH 促使溶液中的硅酸钠达到过饱和,加速了溶液中铝和硅离子反应生成钠硅渣沉淀的反应^[13],而钠硅渣会在反应物表面形成保护层抑制 SiO_2 的浸出,此外,碱矿比过大,会导致 NaOH 的大量浪费,综合考虑控制为碱矿比 5 : 1 为宜。

2.2 正交试验

在单因素试验基础上,采用正交表 $L_9(3^4)$ 设计正交试验,研究各影响因素同时作用时,确定粉煤灰在熔融 NaOH 溶液体系中脱硅过程的优化试验条件。以 SiO_2 脱硅率为指标,各因素和水平见表 2,正交试验结果见表 3。

通过极差法对试验结果进行分析,由极差值 R 可知:(1)各因素在选定范围内影响 SiO_2 脱硅率的主次关系:碱矿比影响最为显著,其次是反应温度和反应时间;(2)粉煤灰在熔融 NaOH 体系中脱硅过程的优化试验条件为:反应温度为 450℃,反应时间为 90 min,碱矿比为 5 : 1,在优化试验条件下进行多次重复试验, SiO_2 脱硅率稳定在 96.5% 以上。

表 2 因素水平

Table 2 Factor levels

水平	A 反应温度/℃	B 碱矿比	C 反应时间/min
1	350	4 : 1	60
2	400	5 : 1	90
3	450	6 : 1	120

表 3 正交试验结果

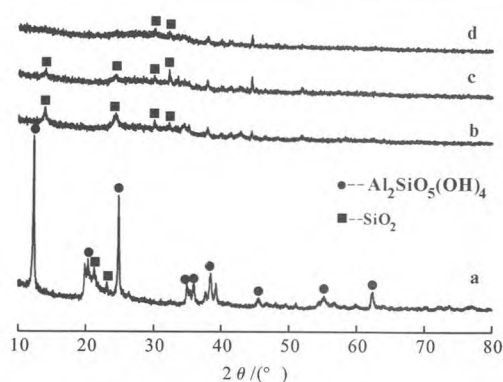
Table 3 Results of the orthogonal test

No.	A	B	C	$\alpha_{\text{SiO}_2}/\%$
1	350	4 : 1	60	77.42
2	350	5 : 1	90	85.25
3	350	6 : 1	120	87.20
4	400	4 : 1	90	89.30
5	400	5 : 1	120	93.33
6	400	6 : 1	60	90.52
7	450	4 : 1	120	88.56
8	450	5 : 1	60	85.68
9	450	6 : 1	90	95.37
k_1	83.290	83.293	85.593	
k_2	89.250	91.030	88.110	
k_3	89.870	88.087	88.707	
R	6.580	7.737	3.114	

2.3 浸出渣分析

2.3.1 浸出渣的 XRD 分析

在优化试验条件下,粉煤灰在熔融 NaOH 体系中反应不同时间所得浸出渣的 XRD 谱图见图 6。由图 6 可知,反应前 30 min,渣相主要为 SiO_2 ,随着反应时间的延长, SiO_2 衍射峰强度降低,说明 SiO_2 继续与 NaOH 反应。反应 90 min 后,渣相中 SiO_2 衍射峰强度极低,反应趋于完全。整个过程 SiO_2 的量逐渐减少。



a: 粉煤灰; b: 30min; c: 60min; d: 90min

图6 不同反应时间浸出渣的XRD

Fig. 6 XRD patterns of the residue produced by alkaline leaching at different reaction time

2.3.2 浸出渣的SEM分析

粉煤灰在熔融 NaOH 体系中浸出渣的 SEM 谱图中可看到细小颗粒之间有“粘结”现象,颗粒与颗粒的接触边缘模糊化,颗粒层面形状较不规则,近似为椭圆和长方形。

3 结 论

(1)通过正交试验优化粉煤灰在熔融 NaOH 体系中的脱硅过程,考察了反应温度、反应时间和碱矿比对粉煤灰中 SiO₂脱硅率的影响。结果表明,在熔融 NaOH 体系中,粉煤灰脱硅过程的优化试验条件为:反应温度为 450℃,反应时间为 90 min,碱矿比为 5:1。在优化试验条件下进行多次重复试验,二氧化硅脱硅率稳定在 96.5% 以上。

(2)浸出渣的 XRD 分析结果表明,随着反应时间的延长, SiO₂和 NaOH 反应趋于完全。

(3)该工艺具有生产成本低、低污染、生产设备腐蚀程度低等优点,对粉煤灰的综合利用具有十分

重要的意义。

参考文献:

- [1] 吴元峰,仪桂云,刘全润,等. 粉煤灰综合利用现状[J]. 洁净煤技术,2013,19(16):100-104.
- [2] Yao Z T, Ji X S, Sarker P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. Earth-Science Reviews, 2015, (141):105-121.
- [3] Ram L C, Mastro R E. Fly ash for soil amelioration; A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments[J]. Earth-Science Reviews, 2014 (128):52-74.
- [4] Seidel A, Slusznv A, Shelef G, et al. Variation in fly ash properties with milling and acid leaching[J]. Fuel, 2005, 84(1):89-96.
- [5] 郝成伟,吴伯麟,杨涛. 利用粉煤灰和沙漠石英砂制备烧结砖的研究[J]. 新型建筑材料,2007(3):16-18.
- [6] 范辉荣,胡明玉,刘波. 烧结粉煤灰轻质承重砖研究[J]. 江西科学,2007,25(6):710-712.
- [7] Tayfun Cicek, Mehmet Tanriverdi. Lime based steam autoclaved fly ash bricks[J]. Construction and Building Materials, 2006, 28:1-6.
- [8] 马井娟,张春鹏,袁少华. 粉煤灰在大体积混凝土中的应用[J]. 低温建筑技术,2006(3):155-156.
- [9] 梁小平,苏成德. 粉煤灰综合利用现状及发展趋势[J]. 河北理工学院学报,2005,27(3):148-150.
- [10] Padilla R, Sohn H Y. Sodium aluminate leaching and desilication in lime-soda sinter process for alumina from coal wastes[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1985, 16(4):707-713.
- [11] 王占修,张秀全,丁建础. 粉煤灰提取氧化物研究进展[J]. 无机盐工业,2011,43(4):15-17.
- [12] 高岗强,李守诚. 我国高铝粉煤灰提取氧化铝的产业化进展[J]. 内蒙古科技与经济,2012,251(1):19-20.
- [13] 刘桂华,李小斌,彭志宏,等. 浓碱高苛性比铝酸钠溶液中水合铝硅酸钠形成的动力学研究[J]. 高等学校化学学报,1999,20(8):1262-1265.

Study on Desilication Process of Fly Ash in Molten NaOH System

Li Junli, Zhao Changming

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning, China)

Abstract: Based on the composition of fly ash, the desilication process of fly ash in molten NaOH system was optimized by orthogonal experiment. The effects of reaction temperature, reaction time and alkali to ore ratio on desilication rate of SiO₂ in fly ash were investigated. The composition and structure of leaching residue were detected by XRD and SEM. The results showed that the optimal desilication experimental conditions of fly ash in molten NaOH were obtained with the reaction temperature of 450℃, reaction time of 90min and alkali to ore ratio of 5:1. The results of plentiful repeated experiments showed that the desilication rate of SiO₂ achieves 96.50% under the optimum conditions. The results of XRD analysis showed that the reaction of SiO₂ with NaOH was gradually complete with the extended of reaction time.

Keywords: Fly ash; Silicon dioxide; Alkali fusion; Leaching