

以 KF 为助剂焙烧粉煤灰活化机理

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: 对以 KF 为助剂焙烧活化粉煤灰的条件进行研究, 并对 KF 活化粉煤灰及其在焙烧产物酸浸过程中的活化机理进行探讨。采用正交实验法, 考察粉煤灰与 KF 的质量比、焙烧时间、焙烧温度对焙烧产物中铝、铁的酸浸性能的影响。结果表明: 粉煤灰与 KF 的质量比、焙烧温度对铝、铁浸出率影响显著, 而焙烧时间则影响不大。最佳焙烧活化条件为: 焙烧时间 1 h、粉煤灰与 KF 的质量比 20:4、焙烧温度 800 °C, 此时焙烧产物中铝、铁浸出率达 96.92%。表明以 KF 为助剂对粉煤灰进行焙烧可以达到很好的活化效果。

关键词: 粉煤灰; 氟化钾; 正交实验; 活化机理

中图分类号: TF 821.03

文献标识码: A

Roasting activation mechanism of coal fly ash with KF assistant

TONG Zhi-fang, ZOU Yan-fei, LI Ying-jie

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

Abstract: The roasting activation of coal fly ash using KF as assistant was studied, and the action mechanism of KF was discussed in the process of roasting and acid-leaching. The orthogonal experiment was made to investigate the influence of mass ratio of coal fly ash to KF, roasting time, roasting temperature on aluminum and iron acid-leaching performance of the roasted product. The results show that the influence of mass ratio of coal fly ash to KF, the roasting temperature on the aluminum and iron leaching rate is remarkable, but the influence of the roasting time is not remarkable. The best condition of roasting activation is: roasting time 1 h, mass ratio of coal fly ash to KF 20:4 and roasting temperature 800 °C. Under this condition, the leaching rate is 96.92%, which shows that KF has good activation effect on roasting of the coal fly ash.

Key words: coal fly ash; potassium fluoride; orthogonal experiment; activation mechanism

粉煤灰是火力发电厂中煤在高温燃烧后所残留的固体废弃物。有关资料显示, 我国的煤年总消耗量约 11.06 亿 t, 到 2020 年, 我国粉煤灰的年总排放量加上目前我国已有的 20 亿 t 粉煤灰累积堆存量, 总的堆存量将达到 30 多亿 t^[1-3]。如果能对它们加以回收利用, 一方面可以解决大量粉煤灰堆积带来的污染等严重问题; 另一方面又可以使粉煤灰变废为宝, 成为一种廉价的二次资源。所以, 综合利用粉煤灰具有很高的研究价值和经济价值。

在回收利用粉煤灰中铝、铁、硅等有用资源时, 关键的问题是如何有效打开粉煤灰中 Al—Si 键, 使其铝、硅等元素得到有效释放而被充分利用。针对此问题, 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^[4-6]、石灰烧结法^[7-10]、利用 Na₂CO₃ 代替 CaCO₃ 进行烧结反应的方法^[11-12], 以及氟化物在酸性体系中助溶粉煤灰的方法^[13-14]等。研究结果表明, 石灰烧结法的能耗较高, 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价元素浸出率低的缺点。然而，以 KF 为助剂对粉煤灰进行焙烧活化的研究少见报道。本文作者以 KF 为助剂对粉煤灰进行焙烧活化，对焙烧产物进行酸浸，以粉煤灰中铝、铁浸出率为主要参考指标来考察 KF 的作用效果，并对 KF 的作用机理进行探讨，以期得到粉煤灰中铝、铁等资源提取利用的一种新的有效方法。

1 实验

1.1 原料及仪器设备

化学原料：KF，分析纯；HCl，分析纯。

粉煤灰原料：来源于南昌某火力发电厂，其化学成分见表 1。其中，SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃总含量达 90%以上；粒度分布见表 2，粒径小于 75 μm 的颗粒占 95%以上。通过理学 Miniflex X 射线衍射仪分析，其主要物相为莫来石和玻璃相，见图 1。

表 1 粉煤灰的化学成分

Table 1 Chemical compositions of coal fly ash (mass fraction, %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe(converted into Fe ₂ O ₃)		CaO
57.88	23.63	9.25		0.93
MgO	TiO ₂	K ₂ O	Others	Ignition loss
1.01	1.01	2.99	2.24	1.06

表 2 粉煤灰的粒度分布

Table 2 Particle size distribution of coal fly ash

Size distribution/ μm	<1.8	1.8–10	10–19	19–36	36–55	>54.9
Mass fraction/%	0.92	5.20	3.26	79.97	6.02	4.63

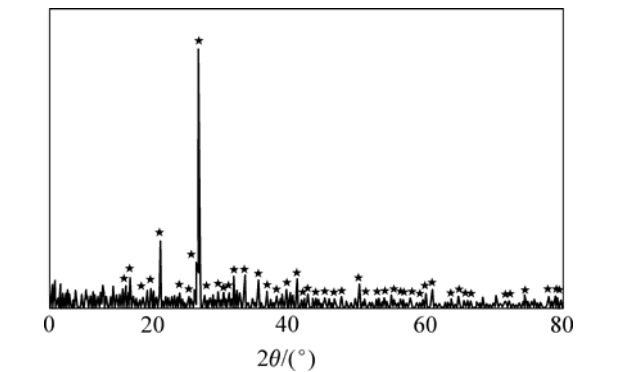


图 1 粉煤灰的 X 射线衍射谱
Fig.1 X-ray diffraction pattern of coal fly ash

实验设备：HH-4 型数显恒温水浴锅、箱式电阻炉、SHB-3 循环水真空泵。

1.2 实验方法

将 20 g 粉煤灰与一定量的 KF 助剂置于陶瓷研钵中，研磨混合均匀，然后放入马弗炉中，在一定温度下焙烧一定时间，冷却。将焙烧产物研磨后，取 10 g 烧结产物与盐酸(40 mL, 6 mol/L)放入 100 ℃ 的恒温水浴搅拌浸出 2 h，静置 10 min，抽滤分离浸出液，准确计量滤液体积，分析滤液中铝、铁含量，计算浸出率。

1.3 正交实验设计

为了获得焙烧活化的最佳条件，在单因素实验的基础上，以焙烧时间、焙烧温度、粉煤灰与 KF 的质量比作为影响因子，每个因子选择 3 水平(见表 3)，以粉煤灰中铝、铁的浸出率为主要参考指标进行正交实验。正交实验依据 L₉(3⁴)正交表选取前 3 列(第 4 列为空白)进行安排。

表 3 正交实验因素水平表

Table 3 Factors and levels of orthogonal experiments

Level	Factor		
	Roasting time, A/h	Roasting temperature, B/℃	m(coal fly ash): m(KF), C
1	1	600	20:3.0
2	2	700	20:3.5
3	3	800	20:4.0

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果及极差分析

按表 3 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 4。

由表 4 可知，R_A=2.426，R_B=17.440，R_C=17.380。三因素主次关系依次是 B，C，A，即焙烧温度、粉煤灰与 KF 的质量比、焙烧时间。A 因素下的 K₃，B 因素下 K₃及 C 因素下的 K₃分别在各自因素条件下最大，但由于 A 因素的影响较小，从节能和生产率方面考虑焙烧时间选 1 h 较合理，即 A₁B₃C₃，也就是实验序号 3 的配比为最佳配比。

表 4 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment

Number	Roasting time, A/h	Roasting temperature,	m(coal fly ash): m(KF),	Leaching rate/%
		B/℃	C	
1	1	600	20:3.0	61.41
2	1	700	20:3.5	81.54
3	1	800	20:4.0	96.92
4	2	600	20:3.5	75.55
5	2	700	20:4.0	88.86
6	2	800	20:3.0	80.19
7	3	600	20:4.0	80.98
8	3	700	20:3.0	73.02
9	3	800	20:3.5	93.15
K_1	239.87	217.94	214.62	
K_2	244.60	243.42	250.24	
K_3	247.15	270.26	266.76	
$\bar{K}_1$	79.957	72.647	71.540	
$\bar{K}_2$	81.533	81.140	83.413	
$\bar{K}_3$	82.383	90.087	88.920	
R	2.426	17.440	17.380	

2.2 方差分析

为了进一步了解实验过程因素水平的变化对实验结果的影响程度，对正交实验表 4 中的实验数据进行方差分析，计算结果见表 5。

表 5 正交实验的方差分析结果

Table 5 Result of variance of orthogonal experiment

Source of variation	Sum of square	Degree of freedom	F
A	9.097	2	6.540
B	456.333	2	328.061
C	473.364	2	340.305
Error	1.390	2	
General sum	940.184	8	

$F_{0.1}(2, 2)=9.000$, $F_{0.05}(2, 2)=19.000$, $F_{0.01}(2, 2)=99.000$ 。

1) 时间水平的变化对实验结果的影响。由表 5 可知，由于 A 因素水平变化所引起的偏差的平方和 $S_A=9.097$ ，占总偏差平方和的 0.968%。从显著检验角度分析知，A 因素的方差比 $F_A=6.540$ ， $F_A<F_{0.1}(2, 2)$ ，表明实验中时间水平的变动对实验结果无显著影响。

2) B、C 两因素水平的变动对实验结果的影响。从表 5 分析可知，B、C 两因素的方差比分别为 $F_B=328.061$ ， $F_C=340.305$ ，均大于 $F_{0.01}(2, 2)=99.000$ ，这表明，B、C 实验水平的变动对实验结果有显著影响。同时也说明 B、C 两因素是影响实验结果的主要因素。

3) 最佳条件的确定。由上述的分析及表 5 中的检验结果表明，实验的最佳条件为 $A_1B_3C_3$ ，这与前面的极差分析结果一致。

2.3 对比实验

为了进一步考察 KF 焙烧活化粉煤灰的作用效果，分别采用 3 种不同工艺处理粉煤灰，然后在盐酸浓度为 6 mol/L、液固比为 4:1、浸出温度为 100 ℃、浸出时间为 2 h 的浸出条件下进行酸浸实验，比较 3 种方法得到的物料中铝、铁的浸出性能。第 1 种工艺是对粉煤灰在 800 ℃焙烧 2 h 得到的物料进行酸浸；第 2 种工艺是对在焙烧时间为 1 h、粉煤灰与 KF 的质量比为 20:4、焙烧温度为 800 ℃的条件下焙烧得到的物料进行酸浸；第 3 种工艺是将未焙烧的粉煤灰与 KF 的质量比为 20:4 的物料进行酸浸。结果见表 6。

表 6 对比实验结果

Table 6 Results of contrast experiment

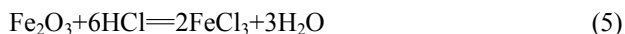
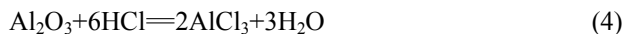
Technique	No.1	No.2	No.3
Leaching rate/%	10.78	96.92	38.67

由表 6 可知，第 1 种工艺的铝、铁浸出率最低，第 2 种工艺的铝铁浸出率最高，为 96.92%。从第 2 种与第 3 种工艺的对比可以看出，KF 在粉煤灰焙烧活化中起的作用，远远大于其在酸性体系中所起的作用，两者的铝、铁浸出率相差约 60%。因此，KF 在粉煤灰的焙烧过程中起着很重要的活化作用。

3 KF 的作用机理

从以 KF 为助剂对粉煤灰进行焙烧及对焙烧产物进行酸浸的对比实验可以看到，铝、铁具有较高的浸出率，证明 KF 起到了很好的活化作用。其中，KF 的作用可分为两个部分：一是由于 F^- 与 O^{2-} 的离子半径相近，在焙烧过程中 F^- 可以进入铝硅酸盐晶格中^[15-16]及由 Si—O—Al 形成的网络中，使原来的桥氧变为非桥氧，切断了 Si—O—Al 之间的联接，形成断网，促使晶格“松动”和活化，有利于内部扩散，降低反应的活化能，从而在酸浸过程中增加了盐酸与粉煤灰中

氧化铝的反应能力。二是在酸浸过程中, 焙烧过程添加的 KF 在酸性条件下, F⁻与铝硅酸盐中的硅反应产生氟硅化合物, 进一步破坏 Si—O—Al 之间的联接, 使物料中 Al 得以更好地浸出, 反应过程如下^[13]:



4 结论

1) 实验的极差分析结果表明, 三因素影响的主次关系是煤灰与 KF 的质量比、焙烧温度、焙烧时间。方差分析表明, 焙烧时间水平的变动对实验结果影响不大, 而煤灰与 KF 的质量比和焙烧温度水平的变动对实验的结果有显著影响。

2) 通过正交实验, 在焙烧时间为 1 h、粉煤灰与 KF 的质量比为 20:4、焙烧温度为 800 ℃的最佳条件下, 焙烧产物中铝、铁浸出率达到 96.92%。

3) 通过对比实验可知, KF 对粉煤灰焙烧具有较好的活化作用, 可以较好地打开粉煤灰中 Al—Si 键, 使其中的 Al 很好地得到释放。

REFERENCES

- [1] 庆承松, 任升莲, 宋传中. 电厂粉煤灰的特征及其综合利用[J]. 合肥工业大学学报, 2003, 26(4): 501–507.
QING Cheng-song, REN Sheng-lian, SONG Chuan-zhong. Features and utilization of fly ash in power station[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2003, 26(4): 501–507.
- [2] 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.
TANG Fu-jun, BI Hong-mei, GAO Jin-ling. Current research on the resource-oriented utilization of cinder[J]. Journal of Heilongjiang August First Land Reclamation University, 2006, 18(6): 76–79.
- [3] 刘兴德, 牛福生, 倪文. 粉煤灰的资源化利用现状与研究进展[J]. 建材技术与应用, 2005(1): 12–15.
LIU Xing-de, NIU Fu-sheng, NI Wen. Current research on the resource-oriented utilization of fly-ash[J]. Research and Application of Building Materials, 2005(1): 12–15.
- [4] 董典同, 张杰, 郭建民. 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.
DONG Dian-tong, ZHANG Jie, GUO Jian-min. Test on the aluminum abstraction from fly ash by using the waste acid of titanium dioxide industry[J]. Journal of Qingdao Institute of Architecture Engineering, 2003, 24(3): 50–52.
- [5] FERNANDEZ A, PALPMO A. Characterisation of fly ash: Potential reactivity as alkaline cements[J]. Fuel, 2003, 82: 2259–2265.
- [6] 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.
- [7] GHOLLMAN G, STEENBRUGGEN G, JANSSEN-JURKOVICOVA M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash[J]. Fuel, 1999, 78: 1225–1231.
- [8] DASTIDAR A G, AMYOTTE P R. Explosibility boundaries for fly ash/pulverized fuel mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, A92: 115–126.
- [9] PENG F, LIANG K M, HU A M. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash[J]. Fuel, 2005, 84: 341–347.
- [10] KALAPATHY U, PROCTOR A, SHULTZ J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash[J]. Bioresource Technology, 2000, 73: 257–261.
- [11] 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): 40–44.
FANG Rong-li, LU sheng, XIE Xiao-bin. The study of preparation of high-purity and ultrafine aluminum oxide from fly ash[J]. Environmental Engineering, 2003, 21(5): 40–44.
- [12] 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): 1240–1246.
WANG Li-hua, WANG Dong-sheng. Application of IR spectra to the study of comprehensive utilization of fly ash[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(8): 1240–1246.
- [13] 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.
XU Shi-hong. Synthesis of PAFCS with industrial residue and application in treatment of papermaking black liquid[D]. Wuhan: Wuhan University of Science & Technology, 2002.
- [14] 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.
ZHAO Jian-yu, TIAN Kai. Study on extraction of aluminium oxide from fine coal ash by solubilization of a monium fluoride[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(4): 40–42.
- [15] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
YANG Zhong-yu. Alumina production technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.
- [16] 李玉萍, 徐晓伟, 王碧燕. LiF 和 CaF₂ 助熔效果的研究[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(4): 429–432.
LI Yu-ping, XU Xiao-wei, WANG Bi-yan. Research on the fluxed effect of LiF and CaF₂[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(4): 429–432.

(编辑 陈卫萍)