

粉煤灰酸浸提铝及其动力学

佟志芳, 李英杰, 邹燕飞

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 对 KF 为助剂焙烧活化粉煤灰酸浸提铝过程进行了研究, 考察了粉煤灰焙烧活化和盐酸浸出条件对粉煤灰中铝浸出率的影响及其浸出过程动力学. 结果表明, 焙烧活化优化条件为: 时间 1 h、温度 800 °C、粉煤灰与 KF 质量比为 20:4. 浸出温度 90 °C、浸出时间 2 h、盐酸浓度 4 mol/L、液固比 4 mL/g 的条件下, 铝提取率达到 92.46%. 粉煤灰烧结产物加热酸浸过程符合收缩未反应核模型, 反应级数为 0.371 8, 反应活化能为 43.49 kJ/mol, 过程速率为化学反应速率控制.

关键词: 粉煤灰; 焙烧活化; 提取; 动力学

中图分类号: TF821 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)03-0503-05

1 前言

粉煤灰是无机煤在高温燃烧后残留的固体废弃物. 到 2020 年, 我国粉煤灰总堆存量将达到 30 多亿 t^[1,2]. 粉煤灰中含有许多可回收利用的元素, 如 Al, Si 等, 如果能提取出来加以利用, 一方面可以解决粉煤灰占用土地、污染环境等问题, 另一方面也可以使之成为一种廉价的再生资源.

在回收利用粉煤灰中 Al, Si 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, 使其中 Al, Si 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, 如酸溶沉淀法^[3-5]、石灰烧结法^[6-8]、利用 Na₂CO₃ 代替 CaCO₃ 进行烧结反应^[9,10], 以及氟化物在酸性体系中助溶粉煤灰^[11,12]等. 研究结果表明, 石灰烧结法的能耗较高(焙烧温度 1300 °C), Na₂CO₃ 烧结法中 Na₂CO₃ 消耗量大、配比高, 酸溶及氟化物在酸性体系助溶方法存在有用元素浸出率低的缺点. 而以 KF 为助剂对粉煤灰进行焙烧活化、对焙烧产物酸浸的研究少见报道.

本工作以 KF 为助剂焙烧活化粉煤灰, 生成含易溶于酸的白榴石(KAlSi₂O₆)的熟料, 熟料酸浸提取铝. 实验表明该工艺与其他方法相比具有焙烧温度低、KF 配比低、铝提取率高、成本低等优点. 对粉煤灰焙烧活化和酸浸条件对粉煤灰中铝浸出率的影响及浸出动力学进行了阐述.

2 实验

2.1 原料及仪器设备

化学原料: KF 和 HCl 均为分析纯.

粉煤灰原料来自南昌某火力发电厂, 其化学成分见表 1. 其中 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 总含量达 90% 以上. 据理学 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 composition of coal fly ash (% , ω)

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

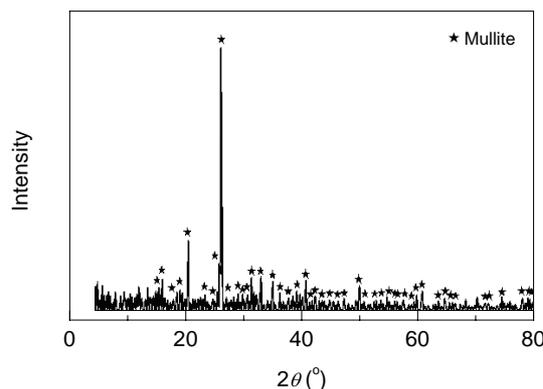


图 1 粉煤灰的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD pattern of coal fly ash

主要仪器: HH-4 型数显恒温水浴锅、SX5-12 型箱式电阻炉、SHB-3 型循环水真空泵.

2.2 实验过程

焙烧: 称取一定量粉煤灰, 加入焙烧添加剂 KF, 混合均匀, 放入坩锅中, 置入马弗炉中焙烧, 温度为 600~800 °C, 焙烧一定时间后, 取出坩锅, 自然冷却后作为浸出用样, 即焙烧产物.

浸出：将焙烧产物研磨后，浸出实验在恒温水浴槽中进行，用 500 mL 三口烧瓶为浸出容器，并在烧瓶中放置搅拌桨，水浴加热，温度波动范围为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。实验开始时将配好的盐酸加入烧瓶，水浴加热到反应温度，再加入粉煤灰烧结料开始计时并搅拌。为了防止水分蒸发，三口烧瓶接有冷凝装置。待达到指定时间时，迅速移取少量料液进行液固分离，采用络合滴定法分析浸出液中的 Al^{3+} 含量，由下式计算铝的浸出率：

$$R = m_{\text{Al}} / (m n_{\text{Al}}) \quad (1)$$

式中， m_{Al} 为酸溶铝的质量， m 和 n_{Al} 分别为粉煤灰质量及铝的质量百分比。

实验工艺流程见图 2。

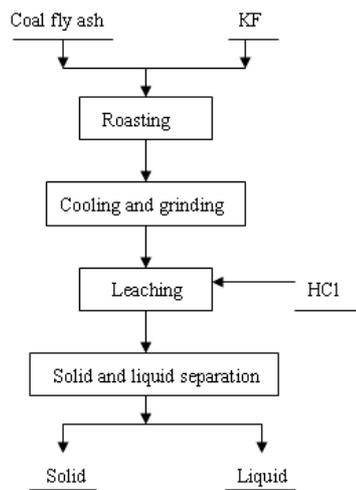


图 2 粉煤灰提取铝的工艺流程图

Fig.2 Flow chart of extraction of aluminum from coal fly ash

3 结果与讨论

3.1 焙烧活化的影响因素与分析

为了确定焙烧活化的较优工艺条件，在探索性实验

的基础上，以焙烧时间、焙烧温度、粉煤灰与 KF 质量比作为影响因素，焙烧产物在浸出温度 90°C 、浸出时间 2 h、盐酸浓度 4 mol/L 、液固比 4 mL/g 条件下浸出。以粉煤灰中铝的浸出率为主要指标进行正交实验，并对实验结果进行极差分析，结果见表 2。

由表 2 可知， $r_A=2.02$ ， $r_B=18.32$ ， $r_C=17.31$ ，三因素主次关系是 $B>C>A$ ，即焙烧温度 $>$ 粉煤灰与 KF 质量比 $>$ 焙烧时间。A, B, C 因素下的 K_3 分别在各自条件下最大，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，即焙烧时间 1 h、焙烧温度 800°C 、粉煤灰与 KF 质量比为 20:4，即实验 3 的配比为较优配比。

表 2 正交实验结果

No.	Roasting time, A (h)	Roasting temp., B ($^\circ\text{C}$)	Coal fly ash/KF, C (ω)	Leaching rate of Al (%)
1	1	600	20:3.0	56.23
2	1	700	20:3.5	77.21
3	1	800	20:4.0	92.46
4	2	600	20:3.5	70.37
5	2	700	20:4.0	83.94
6	2	800	20:3.0	76.38
7	3	600	20:4.0	75.79
8	3	700	20:3.0	67.64
9	3	800	20:3.5	88.52
K_1	75.30	67.46	66.75	
K_2	76.90	76.26	78.70	
K_3	77.32	85.79	84.06	
r	2.02	18.32	17.31	

3.2 浸出影响因素分析

针对焙烧产物酸浸过程，考察了浸出温度、浸出时间、盐酸浓度、液固比对焙烧产物中铝浸出率的影响，实验结果见图 3。由图可知，综合考虑铝回收率、酸用量及经济效益，较优的工艺条件为浸出温度 90°C ，浸出时间 2.0 h，盐酸浓度 4 mol/L ，液固比 4 mL/g ，在此条件下焙烧产物中铝提取率为 92.46%。

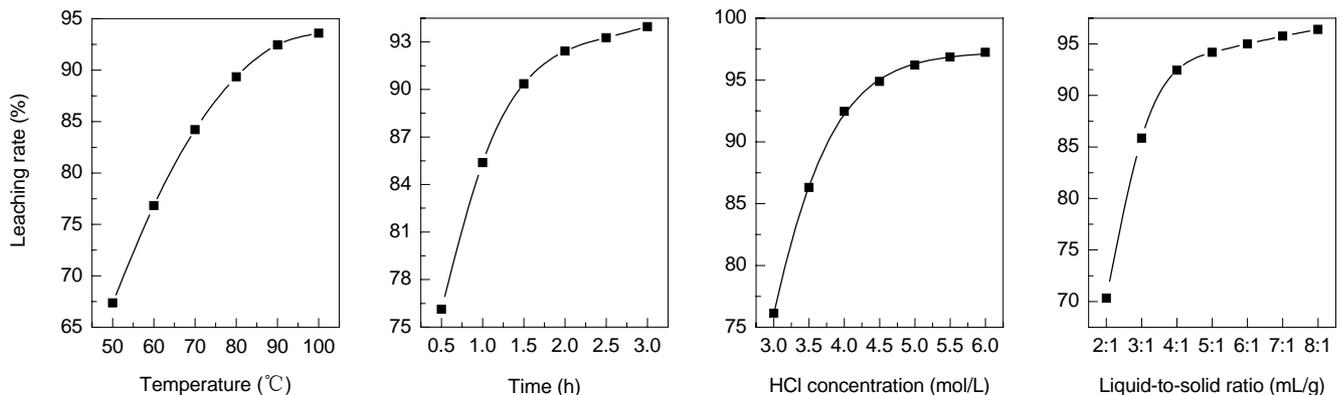


图 3 浸出条件对浸出率的影响

Fig.3 Effects of different leaching conditions on leaching rate

4 浸出过程动力学

本工作首次在焙烧活化粉煤灰过程中采用 KF 为助剂, 关于其焙烧产物的浸出机理研究目前未见报道. 而焙烧产物酸浸提铝是粉煤灰铝资源利用最为关键的环节之一. 为探讨焙烧产物中铝浸出规律, 查明浸出过程中浸出反应的控制步骤, 本工作对粉煤灰焙烧产物酸浸提铝过程中的浸出动力学进行了研究.

4.1 浸出动力学模型

据理学 Miniflex X 射线衍射仪分析, 粉煤灰较优焙烧活化条件下, 焙烧产物的主要物相为 $KAlSi_2O_6$, SiO_2 , Fe_2O_3 和 K_2SiF_6 , 见图 4. 其中 K_2SiF_6 , SiO_2 在酸性条件下不反应, 而 $KAlSi_2O_6$, Fe_2O_3 与盐酸溶液的反应是典型的液-固反应^[13], 反应方程式为

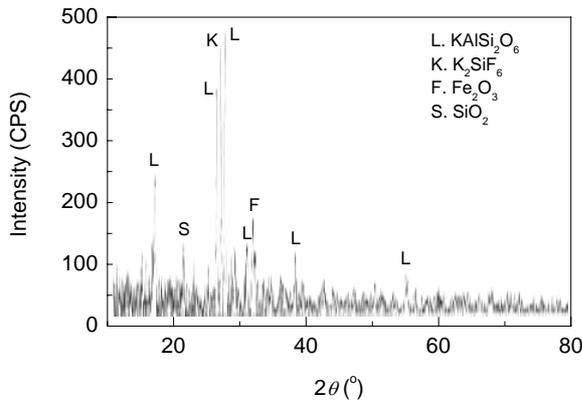
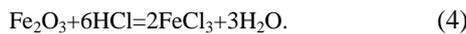
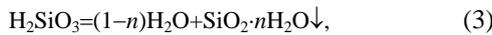


图 4 粉煤灰烧结料的 X 射线衍射谱
Fig.4 XRD pattern of the roasted coal fly ash

H_2SiO_3 在酸性溶液中不能稳定存在, 会发生分解, 生成硅胶沉淀:



本实验采用窄粒径粉煤灰活化产物在浸出反应液固比为 20 mL/g 的条件下进行. 由式(2)~(4)可计算出粉煤灰烧结料完全反应后溶液中的盐酸浓度仅下降 10%, 盐酸大大过量, 在浸出过程中可认为浓度近似不变. 在高速搅拌条件下, 液膜阻力已消除. 在浸出反应过程中, 硅胶固体产物覆盖在未反应的粉煤灰烧结料表面. 因此, 可认为该液-固反应过程经历以下 3 个步骤: (1) 盐酸通过硅胶固态产物膜扩散到未反应粉煤灰烧结料表面; (2) 盐酸在粉煤灰烧结料颗粒表面进行界面化学反

应; (3) 反应产物通过硅胶固态产物层进行扩散.

本工作选择收缩未反应芯模型来描述粉煤灰烧结料酸浸过程. 在已消除外扩散对浸出过程的限制后, 收缩未反应核模型控制步骤可能为固膜内扩散控制、表面化学反应控制、化学反应与固膜内扩散混合控制^[14,15]. 粉煤灰烧结料浸出过程的控制步骤符合哪种类型, 还需实验证实.

4.2 盐酸浓度的影响

在浸出温度 90℃、液固比 20 mL/g 条件下, 分别考察了不同盐酸浓度时的铝浸出率 α , 并采用尝试法^[16] 将实验数据代入不同控制步骤表达式作动力学关系图, $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与 t 呈直线关系(图 5), 表明该浸出过程属化学反应步骤控制类型.

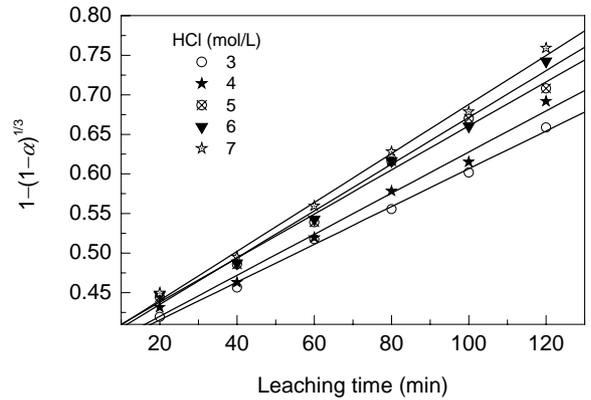


图 5 不同 HCl 浓度下 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与浸出时间的关系
Fig.5 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ vs. time at different hydrochloric acid concentrations

由图 5 可得到不同 HCl 浓度下的斜率即表观反应速率常数 K_1 和各曲线的线性相关系数 R , 见表 3.

表 3 不同 HCl 浓度下的浸出速率常数

Table 3 Rate constant values at different HCl concentrations		
HCl (mol/L)	$K_1 (\times 10^{-3} s^{-1})$	R
3	2.39	0.9980
4	2.60	0.9943
5	2.78	0.9956
6	2.95	0.9953
7	3.09	0.9975

根据化学反应控制方程^[17], 其中 $K_1 = kC^n M / (d\rho) [K_1$ 为表观速率常数, k 为界面反应速率常数, C 为盐酸的初始浓度(mol/L), n 为反应级数, M, d, ρ 分别为固体反应物的摩尔质量、颗粒初始直径和密度]. 对表 3 中不同 HCl 浓度作 $\ln K_1 - \ln C$ 图, 如图 6 所示. 经线性回归得到的直线斜率为 0.3718, 即反应级数为 0.3718. 线性相关系数 R 为 0.9992.

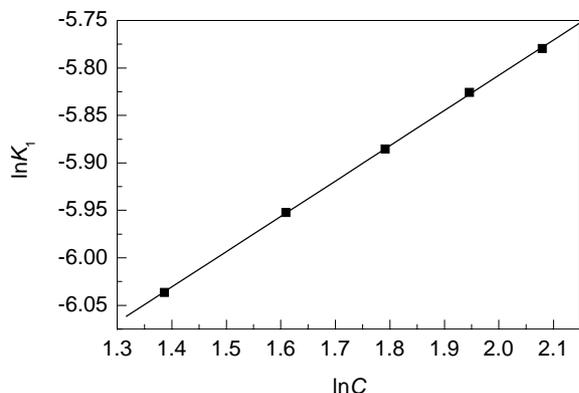


图6 $\ln K_1$ 与 $\ln C$ 的关系曲线
Fig.6 Curve of $\ln K_1$ vs. $\ln C$

4.3 反应温度的影响

在盐酸浓度 4 mol/L、液固比 20 mL/g 的条件下, 分别选取不同温度进行实验. 不同温度下将 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 对不同时间 t 作图, 如图 7 所示.

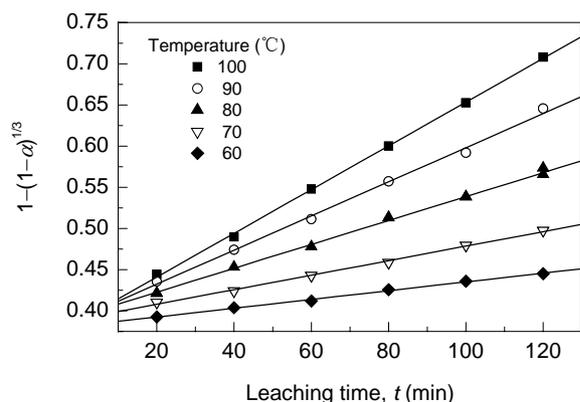


图7 不同温度下 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与浸出时间的关系
Fig.7 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ vs. time at different temperatures

从图 7 可看出, $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与反应时间 t 呈较好的线性关系, 表明粉煤灰烧结构料浸出反应速率受化学反应控制. 由图 6 可得不同温度下的表观速率常数 K_1 和线性相关系数 R , 见表 4.

表 4 不同温度下的浸出速率常数

Table 4 Rate constant values at different temperatures

T (K)	K_1 ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)	R
333	0.5326	0.9984
343	0.8816	0.9984
353	1.4800	0.9989
363	2.0700	0.9983
373	2.6600	0.9997

根据阿累尼乌斯(Arrhenius)^[18]公式:

$$K_1 = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5)$$

式中, A 为前因子, E 为反应活化能(J/mol), R 为摩尔

气体常数, T 为热力学温度. 将表 5 中的 K_1 值代入式(5), 进行一次回归, 见图 8, 可得 $E=43.49 \text{ kJ/mol}$, $A=3.59 \times 10^3$, 线性相关系数为 0.9934. 由此可以看出, 表观活化能在典型的化学反应活化能范围内, 进一步证明了粉煤灰烧结构料浸出反应速率受化学反应控制.

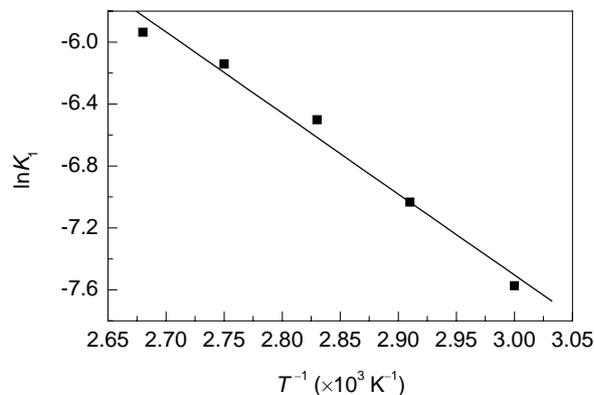


图8 $\ln K_1$ 与 T^{-1} 关系曲线
Fig.8 Correlation of $\ln K_1$ vs. T^{-1}

5 结论

(1) 以 KF 为助剂焙烧活化粉煤灰, 烧结构活化实验的极差分析结果表明, 三因素的主次关系是粉煤灰/KF 质量比 > 焙烧温度 > 焙烧时间. 实验的较优条件为 $A_1B_3C_3$, 即焙烧时间 1 h、粉煤灰/KF 质量比 20:4、焙烧温度 800°C .

(2) 以盐酸浸出烧结构料, 单因素浸出实验结果表明, 较优浸出条件为: 浸出温度 90°C , 浸出时间 2 h, 浸出酸浓度 4 mol/L, 液固比 4 mL/g, 焙烧产物中铝浸出率为 92.46%.

(3) 在反应温度 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 、盐酸浓度 $3\sim 7 \text{ mol/L}$ 、液固比 20 mL/g 的条件下, 盐酸浸出粉煤灰烧结构料过程符合液-固多相反应的收缩未反应核模型, 表观反应级数为 0.3718, 反应表观活化能为 43.49 kJ/mol, 浸出过程为化学反应控制.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 施善友, 程建萍. 无机高分子净水剂发展评述 [J]. 化学教育, 2003, 24(10): 4-5.
- [3] 董典同, 张杰, 郭建民, 等. 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.
- [4] Fernandez A, Palpmo A. Characterisation of Fly Ash: Potential Reactivity as Alkaline Cements [J]. Fuel, 2003, 82: 2259-2265.
- [5] 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]. Bioresour. Technol., 2003,

- 90: 275–283.
- [6] Dastidar A G, Amyotte P R. Explosibility Boundaries for Fly Ash/Pulverized Fuel Mixtures [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2002, A92: 115–126.
- [7] Peng F, Liang K M, Hu A M. Nano-crystal Glass-ceramics Obtained from High Alumina Coal Fly Ash [J]. *Fuel*, 2005, 84: 341–343.
- [8] Kalapathy U, Proctor A, Shultz J. A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash [J]. *Bioresour. Technol.*, 2000, 73: 257–259.
- [9] 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): 1240–1242.
- [10] 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): 40–43.
- [11] 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.
- [12] 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. 56–59.
- [13] Corma A, Mifsud A, Sanz E. Kinetics of the Acid Leaching of Palygorskite: Influence of the Octahedral Sheet Composition [J]. *Clays Clay Miner.*, 1990, 25: 197–205.
- [14] 莫鼎成. 冶金动力学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 93.
- [15] Sohn H, Wadsworth M E. Metallurgical Extraction Rate Equation [M]. 郑迪吉, 译. 北京: 机械工业出版社, 1984. 35–50.
- [16] 佟志芳, 毕诗文, 李慧莉, 等. 高炉铝酸钙炉渣浸出过程动力学 [J]. *过程工程学报*, 2005, 5(4): 399–402.
- [17] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 154–174.
- [18] 华一新. 冶金过程动力学导论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 28.

Extraction of Aluminum from Coal Fly Ash by Acid Leaching and Its Kinetics

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

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

Abstract: The conditions of roasting activation of coal fly ash with KF as assistant and extraction of aluminum by acid leaching were studied. The effects of conditions of roasting activation and acid leaching on the leaching rate of aluminum from coal fly ash were investigated, and the leaching kinetics studied. The results show that the optimal conditions of roasting activations were obtained as: under time 1 h, mass ratio of coal fly ash to KF 20:4, and temperature 800 °C; and the optimal conditions of leaching temperature 90 °C, leaching time 1 h, concentration of hydrochloric acid 4 mol/L, and liquid-to-solid ratio 4 mL/g, the leaching rate of aluminum reached 92.46%. The acid leaching process of roasted coal fly ash could be modeled with the shrinking core model. The apparent reaction progression was 0.371 8, and the apparent activation energy 43.49 kJ/mol. The leaching rate was controlled by chemical reaction.

Key words: coal fly ash; roasting activation; extraction; kinetics