循环流化床粉煤灰在碱液中硅、铝的溶出及聚合研究

张香兰,杨国明,吕飞勇,汤 茜 (中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:为提升循环流化床粉煤灰的利用价值,研究了温度、碱浓度、时间、液固比对粉煤灰中硅、铝溶 出率的影响,分析了溶出液中硅、铝的聚合行为。结果表明:温度、碱浓度、时间、液固比对煤灰中活性 硅、铝的溶出影响显著;当碱浓度为9 mol/L、反应温度90 ℃、反应时间4 min、液固比为20 时,硅的溶 出率最大,达70%;当碱浓度为6 mol/L、反应温度75 ℃、反应时间16 min、液固比为20 时,铝的溶出 率最大,达82%;当溶出温度为90 ℃、溶出液中硅浓度>0.05 mol/L、铝浓度>0.07 mol/L 时,硅、铝会 相互聚合。聚合时,硅、铝首先形成硅铝酸盐胶体,随后聚集为硅铝酸盐溶胶,最后联结形成硅铝酸盐 凝胶。

关键词:循环流化床;粉煤灰;硅;铝;溶出率;聚合

中图分类号:TQ170 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2018)03-0108-06

Dissolution and polymerization of Si and Al in alkaline solution by circulating fluidized bed fly ash

ZHANG Xianglan, YANG Guoming, LYU Feiyong, TANG Xi

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to increase the utilization rate of circulating fluidized bed fly ash, the effects of alkali concentration, temperature, reaction time, liquid-solid ratio on Si, Al dissolution rate were studied. Results demonstrate that alkali concentration, temperature, time, liquid-solid ratio affect the dissolution of active Si and Al in fly ash. When the alkali concentration is 9 mol/L, the reaction temperature is 90 $^{\circ}$ C, the reaction time is 4 min and the liquid-solid ratio is 20, Si dissolution rate is 70%. When the concentration of alkali is 6 mol/L, the reaction temperature is 75 $^{\circ}$ C, the reaction time is 16 min and the liquid-solid ratio is 20, Al dissolution rate is 82%. When the dissolution temperature reaches 90 $^{\circ}$ C, Si and Al concentration are higher than 0.05 mol/L and 0.07 mol/L separately, Si and Al in the solution will polymerized. With the concentration of Si and Al increase, aluminosilicate colloids is formed first, then these colloids aggregates to form aluminosilicate sol, finally aluminosilicate gel is formed.

Key words: circulating fluidized bed; fly ash; Si; Al; dissolution rate; polymerization

0 引 言

循环流化床粉煤灰具有未燃碳含量高、矿物结 晶相少、无玻璃微珠、活性组分易溶出等特点^[1-3]。 我国循环流化床粉煤灰年产量已达 0.8 亿 t,对其资 源化综合利用迫在眉睫。目前,粉煤灰在制备沸 石^[4]、低聚物^[5]、白炭黑^[6]及脱硅提铝^[7]等领域研 究广泛,且都以粉煤灰的碱溶为基础。 碱溶时,硅、铝的溶出率与其存在状态^[8]及溶 出条件^[9-10]有关。孙振华等^[8]发现碱溶过程中粉 煤灰中的莫来石相和刚玉相未被破坏,无定型硅铝 酸盐则被溶解。邬国称^[11]、杜淄川等^[12]发现,SiO₂ 的溶出率远大于 Al₂O₃;蒋周青等^[13]研究了粉煤灰 在液固比为4、碱浓度1~10 mol/L、反应温度75~ 160 ℃ 的条件下溶出 0.5~10 h 时溶液体系中硅、 铝的溶出规律;吴艳等^[14]发现粉煤灰在温度为 110

收稿日期:2018-02-07;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.03.020

作者简介:张香兰(1968—),女,山西阳泉人,教授,博士生导师,博士,研究方向为洁净煤技术和多孔材料。E-mail:zhxl@cumtb.edu.cn 引用格式:张香兰,杨国明,吕飞勇,等.循环流化床粉煤灰在碱液中硅、铝的溶出及聚合研究[J].洁净煤技术,2018,24(3):108-113.

ZHANG Xianglan, YANG Guoming, LYU Feiyong, et al. Dissolution and polymerization of Si and Al in alkaline solution by circulating fluidized bed fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3):108–113.

℃、碱浓度为 50%、液固比为 2.2、反应时间为 60 min 时,SiO₂ 溶出效果最好。上述研究主要关注某一时间 下溶出率随溶出反应条件的变化,或单一溶出反应条 件下溶出率随时间的变化,对溶出率达到峰值后的下 降行为以及溶出液中硅铝聚合行为未进行深入研究。 笔者以循环流化床粉煤灰为原料,结合 XRD、TEM 等 分析手段,研究了碱浓度、温度、时间、液固比对粉煤 灰中硅、铝溶出率的影响;考察了不同浓度下溶出液 中硅、铝的聚合行为和微观形貌。

1 试 验

1.1 试验原料

所用药品均为分析纯,循环流化床粉煤灰取自 山西朔州电厂,其扫描电镜如图1所示,粉煤灰的主 要化学组成和 XRD 谱图分析见表1、图2。由图1 可知,灰中的微粒呈不规则状,不存在结构致密、 不利于活性组分溶出的球形微珠^[3]。由表 1 可知, 灰中 SiO₂、Al₂O₃ 总含量达 85% 以上,为高铝粉煤 灰。图 2 中 2 θ =20°~30°区域存在较为明显的"丘 状"衍射峰和部分石英峰,无莫来石峰,表明灰中 的 SiO₂、Al₂O₃,尤其是 Al₂O₃,主要以更易与碱液反 应的非晶态存在^[15-16]。



图 1 循环流化床粉煤灰扫描电镜 Fig. 1 SEM of circulating fluidized bed fly ash

表 1 粉煤灰的主要化学组成 Table 1 Main chemical compositions of fly ash

组成	SiO_2	Al_2O_3	CaO	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	TiO_2	K ₂ O	MgO	LOI
含量/%	43.62	42.22	3. 89	2.54	1.86	1.18	1.11	4.818



Fig. 2 XRD analysis of fly ash

1.2 碱溶试验

将 NaOH 溶液置于转速为 500 r/min 的磁力搅 拌器上加热至所需温度;加入粉煤灰,在相应时刻吸 取反应液并迅速冷却,然后放入 2 000 r/min 的离心 机中离心 8 min,取出;采用分光光度计测定上清液 中硅、铝离子浓度,并考察温度、碱浓度、时间、液固 比等对原料中硅、铝溶出率的影响。

1.3 溶出液中的硅、铝单体的聚合行为试验

将粉煤灰在碱浓度6 mol/L、反应温度60 ℃、液固比为20的条件下反应2 h,反应后静置12 h 后取4份上清液:一份溶于无水乙醇中终止聚合反应,一

份静置7d后溶于无水乙醇中,其余2份分别在100 ℃干燥箱中蒸发6、12h后溶于无水乙醇中,采用 TEM 对处理后的试样进行聚合行为研究。

1.4 样品表征

采用 KYKY-EM3900M 型高性能扫描电子显微 镜进行微观形貌分析,设备分辨率为 3.0 nm,放大 倍数为 6~300 000 倍,加速电压为 0~30 kV;利用 日本岛津公司 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF)进行元素组成分析,设备 X 射线光管为 Rh 靶,4 kW,测试元素范围为 B~U;采用日本理学 D/max-2500PC 型全自动粉末 X-射线衍射仪 (XRD)对原灰及碱溶后的残留物进行物相分析,设 备电压为 40 kV,电流为 100 MA;采用场发射透射电 镜(TEM)进行形貌表征,设备的点分辨率 ≤ 0.20 nm,线分辨率 ≤ 0.102 nm,信息分辨率 ≤ 0.14 nm², 加速电压为 50~300 kV,放大倍数为 60~1 000 000 倍。

2 试验结果与分析

2.1 温度对粉煤灰中硅、铝溶出的影响 选取反应温度为 60、75、90 ℃,固定碱浓度为

洁净煤技术

6 mol/L、液固比为 20,操作步骤按 1.2 节进行。温度对粉煤灰中硅、铝的溶出率及溶出液中硅、铝浓度的影响如图 3 所示,不同反应条件下粉煤灰的 XRD 图谱如图 4 所示。



图 3 温度对粉煤灰中硅、铝溶出率和溶出液中硅、 铝浓度的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the dissolution rate and concentration of Si and Al from fly ash







由图 3 可知,反应温度为 60 ℃时,在 0 ~40 min 内,硅、铝的溶出率均随反应时间的延长而增加;当 反应温度升至 75 ℃时,硅、铝的溶出速率明显加快, 在 16 min 时溶出率达到峰值,且铝的溶出率最大, 为 82%;当反应温度为 90 ℃时,硅、铝的溶出率在 5 min 时已接近最大值,保持最大值约 10 min 后又 迅速下降。NaOH 溶液与粉煤灰的反应主要为非晶 态的 SiO₂、Al₂O₃ 与 NaOH 的反应,其方程式为

 SiO_2 (非晶态) + 2NaOH === Na_2SiO_3 + H_2O

(1)

 Al_2O_3 (非晶态) + 2NaOH === 2NaAlO₂ + H₂O (2)

图4中反应2h的XRD图谱显示粉煤灰中的 丘状峰几乎消失,表明以硅、铝为主的非晶态物质已 溶入碱液中。温度升高使硅、铝溶出速率明显加快, 75℃溶出率达到最大时,粉煤灰中的非晶态硅、铝 已大量溶出,剩余部分为难溶于碱液的硅、铝氧化 物^[12];与60℃时相比,90℃时的XRD图谱显示有 强的羟基方钠石峰出现,即已溶出的硅、铝单体相互 聚合生成羟基方钠石^[17],即

 $8Na^{+}(aq) + 6Al(OH)_{4}^{-}(aq) + 6H_{2}SiO_{4}^{2-}(aq) =$ Na₈Al₆Si₆O₂₄ · (OH)₂(H₂O)₂(s) +

$$10H_2O(1) + 100H^-(aq)$$
 (3)

羟基方钠石的生成标准吉布斯自由能随着温度 的升高急剧下降,最佳生成温度在90℃以上,羟基 方钠石的生成降低了溶液中的硅、铝浓度并覆盖在 粉煤灰表面,阻碍了碱液与粉煤灰的进一步反 应^[18];且溶液中硅、铝浓度的下降不利于聚合的继 续进行,故 20 min 后,硅、铝溶出率变化较小且浓度 各处于0.05、0.09 mol/L 附近,此时硅、铝之间不再 相互作用;Tanakq等^[19]在85℃碱溶4h时,溶出液 中的硅、铝浓度各为0.07、0.09 mol/L,并保持继续 下降的趋势,其变化趋势及最终平衡时的浓度与本 文相近。

2.2 碱浓度对粉煤灰中硅、铝溶出的影响

试验在碱液浓度为3、6、9 mol/L,固定反应温度 为90 ℃、液固比为20的条件下进行,粉煤灰中硅、 铝的溶出率及溶出液中硅、铝的浓度随碱浓度变化 关系如图5 所示。

由图 5 可知,碱浓度为 3 mol/L 时,体系中硅、 铝的溶出率在 0 ~ 6 min 呈增加趋势,6 min 后,硅的 溶出率维持在 26%,铝的溶出率介于 20% ~ 30%; 碱浓度为 6 mol/L 时,硅、铝溶出率在 4 min 时分别 达 65%、48%,维持 10 min 后又迅速下降,最终平衡 浓度与 3 mol/L 时接近;当碱浓度增至 9 mol/L 时, 硅的初始溶出率与 6 mol/L 时接近,但铝的溶出率 在 4 min 时可达 70%,之后硅、铝溶出率都呈下降趋 势。高碱浓度下,OH⁻从溶液中向粉煤灰内部扩散 推动力大,粉煤灰表面和内部活性硅、铝的溶出速度 高于硅铝的聚合速度,硅、铝浓度和溶出率高;随着 溶出的进行,粉煤灰中活性硅、铝含量下降,此时, 硅、铝的聚合速率大于溶出速率,故硅、铝浓度和溶 出率迅速下降。低碱浓度下,扩散能力和碱溶速度





低,硅、铝的浓度缓慢增加;后期由于聚合能力大于 溶出,溶出液中的硅、铝浓度分别降至 0.05、 0.07 mol/L,说明硅、铝在 90 ℃时不再聚合。

2.3 反应时间对粉煤灰中硅、铝溶出的影响

在反应温度 60 ℃、碱浓度为 6 mol/L、液固比为 40 条件下,研究粉煤灰中硅、铝的溶出率及溶出液 中硅、铝的浓度随反应时间的变化,如图 6 所示。

由图 6 可见, 硅、铝的溶出率在 60 min 前呈增 加趋势, 60 min 后, 硅的溶出率增长变缓, 最后维持 在 73% 左右, 铝几乎全部溶出。在反应初期, 非晶 态硅、铝与碱液以稳定的速率反应, 硅、铝的溶出率 逐步增加; 80 min 后, 粉煤灰中非晶态物质几乎全部 溶出, 溶液中硅、铝浓度趋于稳定。由于 60 ℃时不 利于溶出硅、铝的聚合且溶出的皆为非晶态硅、铝, 故灰中非晶态的硅、铝分别约占灰中硅、铝总量的 73%、90%, 这与粉煤灰的 XRD 中显示原灰中有大 量非晶态物质存在相一致。

2.4 液固比对粉煤灰中硅、铝溶出率的影响

在反应温度为60 ℃、碱浓度为6 mol/L、液固比 为1~40条件下反应120 min。粉煤灰中硅、铝的溶 出率及溶出液中硅、铝浓度随液固比的变化如图 7 所示。

由图 7 可知,液固比为 1~2 时,铝的溶出率低于 10%,硅的溶出率不足 5%;液固比为 20 时,硅、铝的溶出率都在 50% 左右,即随着液固比的增大,



图 6 溶出时间对粉煤灰中硅、铝溶出率及溶出液中硅、 铝浓度的影响

Fig. 6 Effect of time on the dissolution rate and concentration of Si and Al from fly ash



图7 成回比对初床成于些、印格山平及格山水于些、 铝浓度的影响

Fig. 7 Effect of L/S on the dissolution rate and concentration of Si and Al from fly ash

硅、铝溶出率显著增加。当液固比小于2时,溶液中 的固体粉煤灰含量大,不利于碱液向粉煤灰的扩散, 也不利于溶解的硅、铝之间的扩散和相互作用,而此 时硅单体之间可相互结合形成 SiO₂ 胶体,导致溶液 中硅浓度较低。液固比的增加使碱液对粉煤灰扩散 的阻力减小,利于粉煤灰中硅、铝的溶解。

洁净煤技术

2.5 溶液中硅、铝聚合行为

对不同液固比下的溶出液,以 HNO₃ 调至 pH= 1 后进行硅、铝浓度的测定。此条件下粉煤灰中硅、 铝溶出率及溶出液中硅、铝浓度如图 8 所示。



图 8 pH=1 时,液固比对粉煤灰中硅、铝溶出率及溶出 液中硅、铝浓度的影响



图 7、8 比较可知, pH=1 时, 硅、铝的溶出率增加。文献[20]研究表明, pH<2 时, 溶液中的硅主要以H_sSiO⁴₄及H_sSiO²⁺的形式存在, 此时铝也以阳离子形式存在, 故降低溶液 pH 值可使硅、铝聚合物解聚。可见本文的碱溶条件下测出的溶液中硅、铝溶出率低于粉煤灰中硅、铝的实际溶出率, 反映了溶解后未聚合的硅铝情况。进一步比较溶液中硅、铝的浓度和硅、铝溶出率的增加值, 可以发现: 较低的液固比有利于溶出的硅、铝聚合为凝胶; 调节 pH 值后, 溶液中硅浓度在液固比<10 时增加幅度大, 表明溶液中硅会自聚合。

2.6 溶液中硅铝聚合物的微观结构

粉煤灰碱溶液在不同条件下处理后的 TEM 如 图9所示。从图9(a)可知,粉煤灰碱溶出液中的硅 单体、铝单体已相互聚集为团状的硅铝酸盐胶体,大 小不一的硅铝酸盐胶体颗粒又相互组成硅铝酸盐多 聚体溶胶,此时溶胶的聚集性不强,形成溶胶的胶体 粒子较分散地在溶胶的不同位置构成溶胶的支链、 侧链。图9(b)为粉煤灰碱溶上清液静置7d的情 况,更多的硅、铝酸盐胶体聚集为硅铝酸盐溶胶,与 初始时相比,此时的溶胶体积变大,支链、侧链结合 更多的胶体粒子并与主链连接,溶胶有形成凝胶的 趋势。图9(c)为粉煤灰碱溶上清液100℃下蒸发6 h的样品,可以看出,水分蒸发使溶液中硅、铝浓度 迅速增大,硅、铝溶胶相互联结成具有密实网络结构 的硅铝酸盐凝胶,温度和浓度对硅铝聚合反应的影 响比时间的影响更大;由图9(d)可知,粉煤灰硅、铝 溶出液的水分进一步蒸发会形成硅铝凝胶,此时,凝 胶的联结程度大大增强。



3 结 论

1) 在温度较低时, 粉煤灰中硅、铝的溶出率随 溶出时间的延长缓慢增加, 最后保持恒定; 当温度升 高时, 硅、铝的溶出率快速达到最高值, 之后由于羟 基方钠石的生成, 溶出率逐渐下降; 碱浓度对硅、铝 溶出率的影响与温度类似; 随液固比增大, 硅、铝溶 出率都呈增加趋势。

2)温度和溶出液中硅、铝浓度的增加有利于已溶出硅、铝间的聚合;90 ℃时,溶出液中硅浓度>
 0.05 mol/L、铝浓度>0.07 mol/L时,硅、铝会相互聚合;降低溶液的pH值可以阻止聚合反应的发生。

3)溶出液中的硅、铝聚合时,硅单体、铝单体首 先相互结合形成硅铝酸盐胶体,硅铝酸盐胶体相互 聚集形成硅铝酸盐溶胶,水分的丢失使硅铝酸盐溶 胶相互链接形成网状的硅铝酸盐凝胶。

参考文献(References):

- [1] ZHAO J, WANG D, LIAO S. Effect of mechanical grinding on physical and chemical characteristics of circulating fluidized bed fly ash from coal gangue power plant [J]. Construction & Building Materials, 2015, 101:851-860.
- [2] LEE S H, KIM G S. Self-cementitious hydration of circulating flu-

idized bed combustion fly ash [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2017, 54(2):128-136.

- [3] 王恩.煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较
 [J].洁净煤技术,2016,22(4):26-29.
 WANG En. Mineralogy properties comparison of PC fly ash and CFB fly ash[J]. Clean Coal Technology,2016,22(4):26-29.
- [4] JHA V K, NAGAE M, MATSUDA M, et al. Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8):2507-2514.
- [5] KOMLJENOVIC M, BASCAREVIC Z, BRADIC V. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(3):35-42.
- [6] SHI F, LIU J X, SONG K, et al. Cost-effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(43):2241-2246.
- [7] SUN Zhenhua, BAO Weijun, LI Huiquan, et al. Mineral phase transition of desilicated high alumina fly ash with alumina extraction in mixed alkali solution [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 153:109-117.
- [8] 孙振华,包炜军,李会泉,等. 高铝粉煤灰预脱硅碱溶提铝过程中的物相转变规律[J]. 过程工程学报,2013,13(3):403-408. SUN Zhenhua, BAO Weijun, LI Huiquan, et al. Phase transformation of high alumina fly ash during alkali dissolution and aluminum extraction from pre desilication[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2013,13(3):403-408.
- [9] CRIADO M, FERNÁNDEZ-JIMÈNEZ A, PALOMO A. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description [J]. Fuel, 2010, 89 (11): 3185 3192.
- [10] JIANG Z Q, YANG J, HONG-WEN M A, et al. Reaction behaviour of Al₂O₃, and SiO₂, in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6):2065-2072.
- [11] 邬国栋,叶亚平,钱维兰,等.低温碱溶粉煤灰中硅和铝的溶出规律研究[J].环境科学研究,2006,19(1):53-56.
 WU Guodong, YE Yaping, QIAN Weilan, et al. Research on the rules of leaching silicon and aluminum from fly ash in alkaline solution at low temperature[J]. Research of Enviorment Sciences, 2006,19(1):53-56.
- [12] 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 Zichuan, LI Huiquan, BAO Weijun, et al. Reaction mecha-

nism of alkali dissolution desilication process of high alumina fly ash[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11 (3):442-447.

- [13] JIANG Z Q, YANG J, HONG M A, et al. Reaction behaviour of Al₂O₃, and SiO₂, in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6):2065-2072.
- [14] 吴艳,翟玉春,牟文宁,等. 粉煤灰提铝渣中二氧化硅在高浓度碱液中的溶解行为[J].中国有色金属学报,2008,18(S1):
 407-411.

WU Yan,ZHAI Yuchun,MU Wenning, et al. Dissolving behavior of SiO₂ in residue of fly ash detached A1₂O₃ in highly concentrated alkali solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1);407–411.

- [15] GOMES S, FRANCOIS M. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and 29Si MAS NMR[J]. Cement & Concrete Research, 2000, 30(2):175-181.
- [16] 张战军,孙俊民,姚强,等. 从高铝粉煤灰中提取非晶态 SiO₂ 的实验研究[J]. 矿物学报,2007,27(2):137-142.
 ZHANG Zhanjun, SUN Junmin, YAO Qiang, et al. Experimental study on the extraction of amorphous SiO₂ from high alumina fly ash[J]. Acta Mineralogica Sinica,2007,27(2):137-142.
- [17] 杨波,王京刚,张亦飞,等.常压下高浓度 NaOH 浸取铝土矿 预脱硅[J].过程工程学报,2007,7(5):922-927.
 YANG Bo, WANG Jinggang, ZHANG Yifei, et al. Preconcentration desilication of bauxite under atmospheric pressure with high concentration of NaOH[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2007,7(5):922-927.
- [18] 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].矿冶工程,2014,34(5):89-92.
 ZHOU Qiusheng,LI Longteng, PENG Zhihong, et al. Structure e-volution of high-aluminum coal fly ash during alkaline treatment process[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2014,34(5): 89-92.
- [19] TANAKA H, FUJII A. Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and-X zeolites by twostep process [J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20 (5): 473-479.
- [20] 朱小丽,刘红,江露英,等.聚硅酸稳定性的研究[J]. 硅酸盐 通报,2012,31(1):13-18.
 ZHU Xiaoli,LIU Hong,JIANG Luying, et al. Study on the stability of polysilicic acid[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012,31(1):13-18.