

高铝粉煤灰除铁的实验研究

曹 健¹, 李金洪¹, 董 宏²

1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 神华准格尔能源有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯市 010300

摘 要: 粉煤灰是电厂煤粉高温燃烧后的固体废弃物, 也是用于提取氧化铝和制备陶瓷、微晶玻璃、耐火材料等高附加值产品的潜在资源。粉煤灰中的杂质铁对制备上述制品的工艺选择和制品质量、性能均有重大影响。本文对内蒙古准格尔电厂高铝粉煤灰(CFB 灰)进行了脱碳除铁的实验研究。实验表明, 粉煤灰经 900℃煅烧 2 h, 基本上可除去碳; 除铁的优化工艺条件为: 盐酸浓度 20%, 液固比 5:1, 温度为 80℃, 搅拌时间为 60 min, 除铁率达 80% 以上。

关 键 词: 粉煤灰; 除铁; 酸浸; 脱碳

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2010)03-0274-05

Study of Iron Removal from High Alumina Fly Ash

CAO Jian¹, LI Jinhong¹, DONG Hong²

1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Shenhua Group Zhungeer Energy Co. Ltd., Ordos, Inner Mongolia 130026, China

Abstract: Fly ash is a kind of solid waste generated in high temperature combustion of coal at coal-fired power plants. Fly ash is also potential resource for extracting alumina, and for producing ceramics, glass-ceramics, temperature refractory matters and other high value-added products. The iron impurity in fly ash is one of the main factors to cause poor property and performance of the final products. This paper conducted experimental studies on decarburization and iron removal of high-aluminum fly ash of Jungar power plant in the Inner Mongolia. The results showed that carbon can be removed completely from fly ash after 2 h calcination at 900 °C; the optimum iron removal condition, which gives more than 80% of iron removal rate, is 20% hydrochloric acid-leaching, liquid-solid ratio 5:1, and stirring for 60 min at 80 °C.

Key words: fly ash; iron removal; acid-leaching; decarburization

粉煤灰是电厂煤粉高温燃烧后的固体废弃物。可通过大灰量利用和制备高附加值制品进行综合利用^[1]。前者主要用于水泥、混凝土、结构填充料和废物固化^[2], 后者除回收有用金属和提取氧化铝^[3]外, 可用于制备陶瓷、微晶玻璃、耐火材料等高附加值产品。粉煤灰中的杂质(铁和碳)含量是影响制品质量和性能的主要因素之一。

目前, 国内外主要采用磁选、浮选与酸浸以除铁。磁选是利用磁性差别分离铁矿物^[4]。普遍应用的电磁法方法简单, 有效, 成本低, 但对较弱磁性粉

末的效果很差^[5]; 甚至会去除含较多 Si、Al 的空心磁珠(即低铁珠)^[6,7], 造成原料的浪费。浮选法是加入一定的药剂分离杂质^[4]。吸附浮选法可使高岭土中的 Fe₂O₃ 由 0.72% 降至 0.15% 以下^[8]。浮选工艺对粘土和细粒级的含铁矿物效果较好, 但除铁效率不高, 能耗大^[5]。酸浸法是用酸进行选择性溶解以达到除铁的目的。常用的酸溶剂为硫酸和盐酸。浓酸破坏玻璃相矿物和莫来石的表面, 形成大量孔洞^[9], 使铁进入溶液^[10], 大大提高了铁的去除率。综观各种方法, 以酸浸法除铁的效果和效益较

收稿日期: 2009-11-30, 2010-01-15 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40602008); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助(NCET-08-0828)

第一作者简介: 曹健(1986—), 男, 本科生, 材料科学与工程专业。

通讯作者: 李金洪, 男, 教授。E-mail: jinzhong@cugb.edu.cn.

好。张金明等^[11]用干式高梯度磁选除铁,将粉煤灰含铁量从 13.5% 降到 3.7%,精灰产量为 60.2%;吴艳等^[10]用酸浸法除去提铝渣中铁,除铁率达到 75.5%;Prakash 等^[12]用添加表面活性剂的方法除铁,使非磁性灰中铁含量仅为 0.2%。

本文采用化学分析和 XRD 方法研究内蒙古准格尔矸石电厂粉煤灰成分特征的基础上,进行了煅烧脱碳和酸浸除铁的实验研究。

1 粉煤灰及预处理

1.1 粉煤灰特征

实验用粉煤灰(CFB 灰)取自内蒙古鄂尔多斯市准格尔电厂。电厂锅炉为低床压、高床温的方式,床压为 4~6 kPa,床温为 850~900℃。CFB 灰的主要化学成分:SiO₂ 35.38, Al₂O₃ 42.9, Fe₂O₃ 1.61, FeO 0.32, CaO 4.55, MgO 0.65, K₂O 0.2, Na₂O 0.48, H₂O⁻ 2.4, TiO₂ 1.51, MnO⁻ 0.1, P₂O₅ 0.01, SO₃ 1.35, 烧失量 10.13, TOL 99.18。

CFB 灰主要呈非晶态,含少量结晶态的矿物,如赤铁矿、石英、石膏和氧化铝(α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃;其中 α -Al₂O₃ 含量更低,结晶程度差,未在 XRD 图中显现出来)。石英为原煤中的残留物,赤铁矿是原煤矸石中含铁矿物经高温转化而成,石膏为煤中的硫与添加的脱硫剂燃烧过程中的反应产物^[13,14],氧化铝是由煤中含铝矿物分解而成。

1.2 脱碳处理

因 CFB 灰比渣的烧失量大,循环流化床锅炉中碳的燃烧速率比煤粉炉低。同时不同粒径的煤在燃烧过程中有不同临界速度和飞出速度,为了让粗颗粒不致沉积,保证 CFB 锅炉内有很好的流化性,一般选用的运行速度为平均粒径煤粒的临界流化速度的 1.5~2 倍,在此运行速度下质轻的碳粒进入流化床后未经充分燃烧很快就随烟气带出床层,使飞灰含碳量(残碳)增高^[13]。本实验通过粉煤灰在不同温度下煅烧的烧失量的比较,确定脱碳的最佳温度。

分别将 20 g 粉煤灰置于坩埚,在马弗炉中于 700℃、800℃、900℃下煅烧 2 h。结果如图 1 所示。由图 1 可见,随煅烧温度的升高,烧失量提高,说明脱碳率升高。煅烧温度在 850~900℃时,烧失量基本不变,说明粉煤灰中碳已基本被去除。

1.3 除铁实验

取原样 200 g 在 900℃下煅烧 2 h,得粉煤灰约 180 g,按固:液:球=1:1:1.5 进行湿法球磨 4 h,粉体粒度为 $d_{90} \leq 10 \mu\text{m}$,干燥后待用。

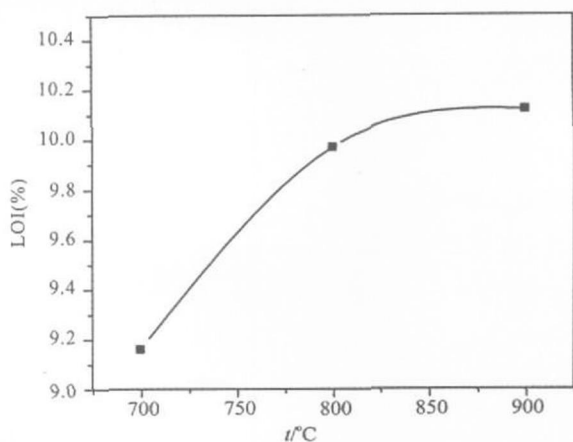


图 1 煅烧温度对烧失量的影响

Fig. 1 Effect of heating temperature on LOI

除铁实验主要设备有电动搅拌器、恒温水浴锅、鼓风干燥箱、分析天平;试剂为盐酸(分析纯)。铁含量检测主要仪器有:分析天平、分光光度计、电磁炉、移液管、比色管、容量瓶、烧杯等。主要试剂为盐酸、0.01 mol/L 硫酸铁按标准溶液,20% 磺基水杨酸、浓氨水、去离子水等。

铁的浓度-吸光度标准曲线绘制:用移液管吸取 5.0 mL 0.01 mol/L $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液,注入 100 mL 容量瓶中,稀释到刻度,摇匀。用移液管分取硫酸铁按标准溶液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 mL 于 50 mL 比色管中,水稀释至 25 mL 左右,加入 20% 的磺基水杨酸 5 mL,用浓氨水中和至颜色变黄,再过量 2 mL,用水稀释至刻度,摇匀。10 min 后用 1 cm 的比色杯在 420 nm 处测吸光度^[15]。所得铁浓度-吸光度曲线见图 2。

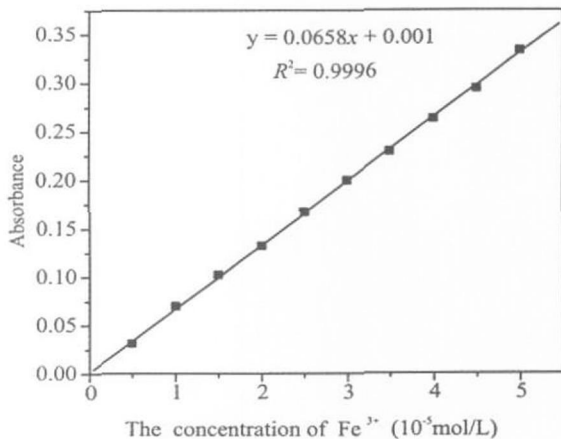


图 2 铁的浓度-吸光度标准曲线

Fig. 2 The standard concentration-absorbance curve of Fe³⁺

实验样品中铁含量的测量方法^[15,16]:称样品 100 mg 左右,加浓盐酸 6 mL,在电磁炉上加热煮沸^[16]使固态铁完全转化为铁离子,过滤,使样品中

的铁离子转移到溶液中,用蒸馏水清洗滤纸表面残留的铁离子,置入 100 mL 容量瓶中定容。在 100 mL 容量瓶中取 10 mL 溶液于 50 mL 比色管中,水稀释至 25 mL 左右,加入 20% 的磺基水杨酸 5 mL,用浓氨水中和至变黄色,再过量 2 mL,用水稀释至刻度,摇匀。10 min 后用 1 cm 的比色杯在 420 nm

处测吸光度^[15]。

2 除铁结果与讨论

本实验采用盐酸酸浸的方法除铁,研究了盐酸浓度、反应温度、反应时间和液固比 4 个因素对除铁效果的影响。

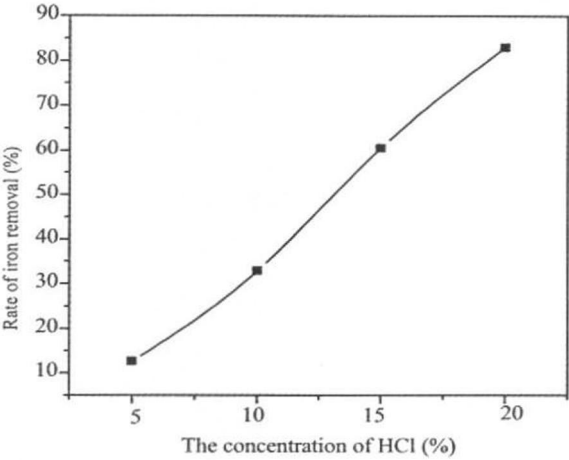


图 3 盐酸浓度对除铁率的影响

Fig. 3 Effect of HCl concentration on iron removal

(1) 盐酸浓度的影响: 盐酸浓度(质量分数)分别为 5%、10%、15%、20%,液固比 4: 1, 80℃恒温水浴搅拌 1 h。结果如图 3 所示。

由图 3 可见,盐酸浓度较小时除铁效果较差,除铁率随浓度(5%~20%)的增加而提高。综合考虑盐酸的性质、成本等因素,酸浸浓度选为 20%。

(2) 温度的影响: 温度对加速试剂与试料的反应速度,缩短酸浸反应时间都具有重要影响^[17]。实验

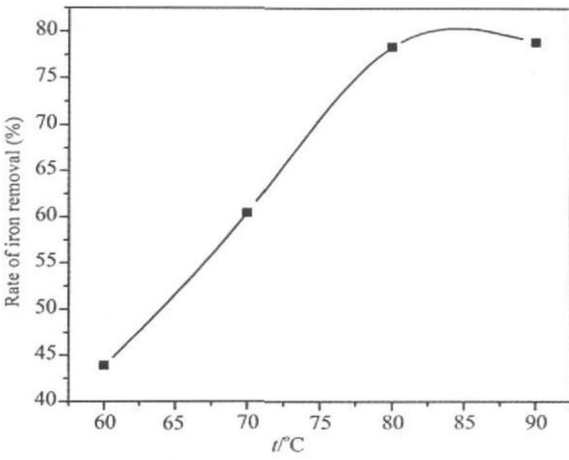


图 4 酸浸温度对除铁率的影响

Fig. 4 Effect of immersing temperature on iron removal
反应温度分别为 60℃、70℃、80℃、90℃。液固比 4: 1, 恒温搅拌 1 h。结果如图 4 所示。

由图 4 可见,温度对除铁效果的影响较为显著。低于 60℃时,除铁率较低;60~80℃时,随温度的升高除铁率大幅度提高;高于 80℃后除铁率保持稳定。综合考虑盐酸的性质、成本等因素,酸浸温度选为 80℃。

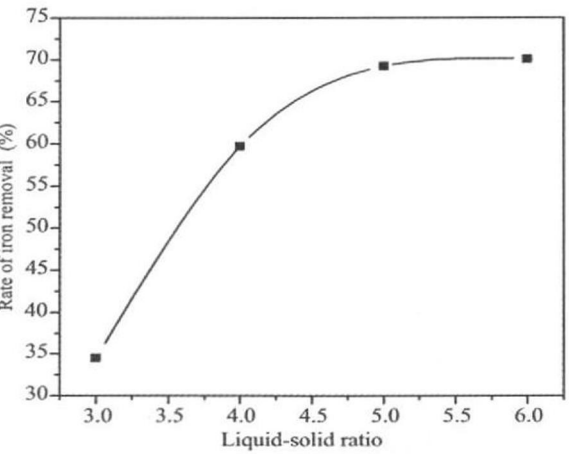


图 5 液固比对除铁率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on iron removal

(3) 液固比的影响: 液固比大,试剂用量大,反应时间长,所需设备容积大^[4];在不影响除铁率的前提下,尽可能减小液固比;但液固比太小,不利于灰浆

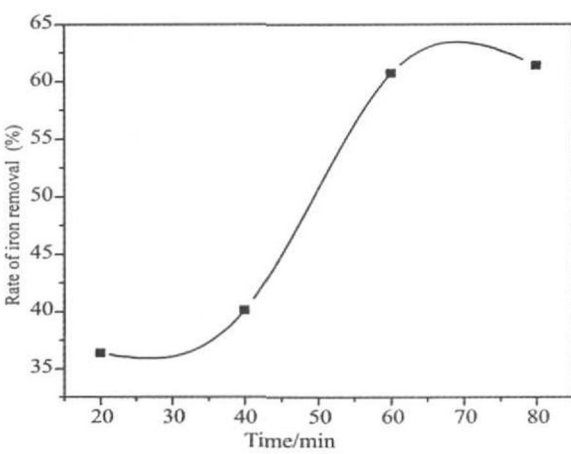


图 6 搅拌时间对除铁率的影响

Fig. 6 Effect of stirring time on iron removal
的输送、澄清和洗涤^[3]。液固比可控制为 4: 1~6: 1^[17]。本实验采用 80℃恒温搅拌浸出 1 h,液固比分别选为 3: 1、4: 1、5: 1、6: 1。结果见图 5。

由图 5 可见, 随液固比的增大, 除铁率逐渐增大。液固比在 3: 1~ 4: 1 时除铁率明显增大, 4: 1~ 5: 1 时缓慢增加, 5: 1 后基本不再增加。综合考虑盐酸性质、成本等因素, 酸浸液固比选为 5: 1。

(4) 搅拌时间的影响: 本实验所选时间分别为 20、40、60 和 80 min, 液固比为 4: 1, 80℃ 搅拌。结果见图 6。

由图 6 可以看出, 20~ 40 min 除铁率缓慢增加, 40~ 60 min 除铁率呈急剧增加, 60 min 之后基本保持稳定。综合考虑盐酸性质、成本和其他因素, 酸浸搅拌时间选为 60 min。

3 酸浸前后的物相变化

分别对粉煤灰处理前后的 4 个样品进行了 XRD 分析。

4 个样品为: 1) 原样粉煤灰; 2) 900℃ 煅烧 2 h 的试样; 3) 900℃ 煅烧 2 h+ 20% 盐酸酸浸(液固比 4: 1, 80℃ 搅拌 60 min) 的试样; 4) 900℃ 煅烧 2 h+ 15% 盐酸酸浸(液固比为 4: 1, 90℃ 搅拌 60 min) 的试样。结果如图 7 所示。

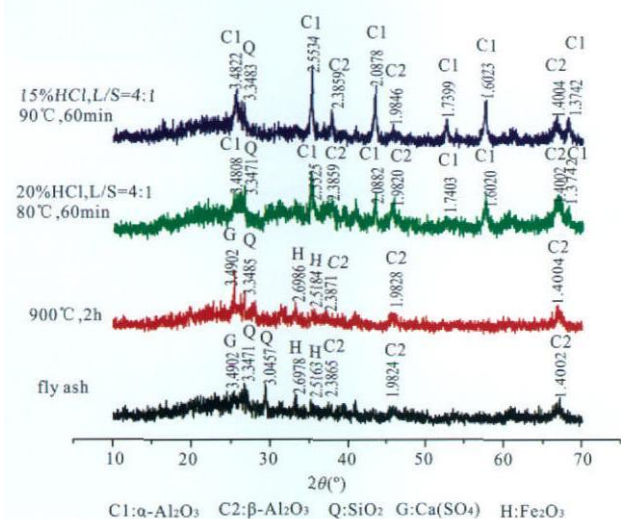
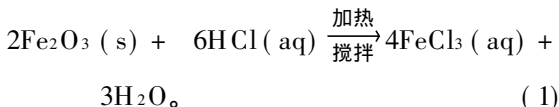


图 7 粉煤灰酸浸前后的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD spectrograms of fly ash before and after acid leaching

从图 7 可以看出, 原样粉煤灰主要为非晶相, 含少量的氧化铝、石英、石膏、赤铁矿等, 这些矿物的衍射峰强度低, 表明结晶程度较差; 经 900℃ 煅烧 2 h 后, 物相基本不变; 经酸浸处理后, 赤铁矿和石膏消失, 只有氧化铝和石英。

酸浸除铁的主要反应为:



酸浸过程中赤铁矿被溶解, 大部分铁以离子形式存在于溶液中, 经过滤与反复洗涤铁被除去。过程中液固比关系到盐酸的参与量是否足够, 盐酸浓度、温度关系到反应速率, 搅拌能增大反应面积, 从而提高反应速率。

4 结 论

(1) 内蒙古准格尔电厂流化床温度较低, 粉煤灰中含有较多的碳。粉煤灰在 900℃ 煅烧 2 h 后脱碳效果较好, 基本上可全部除去碳。

(2) 盐酸浓度对除铁率有很大的影响, 在浓度为 5%~ 20% 时呈近似线性关系, 较理想的浓度为 20%; 搅拌温度、液固比与除铁率呈近似抛物线关系, 在 80℃、液固比为 5: 1 时除铁效果较好。搅拌时间在 40~ 60 min 时除铁率急剧增加, 搅拌 60 min 的效果较为理想。

(3) 粉煤灰原样主要为非晶相, 还含有少量的结晶较差的氧化铝、石英、石膏、赤铁矿等。酸浸后赤铁矿和石膏消失, 仅剩氧化铝和石英。铁去除率达 80% 以上(粉煤灰中氧化铁含量为 0.4%)。

参考文献 (References):

- [1] 陈江峰, 邵龙义, 于利锋. 准格尔电厂高铝粉煤灰直接制备 M50 莫来石的实验研究[J]. 矿物岩石, 2008, 28(1): 17—20. Chen Jiangfeng, Shao Longyi, Yu Lifeng. Preparation of M50 mullite derived directly from high-alumina fly ash: A case study for the Jungar power plant in Inner Mongolia, northern china[J]. Mineral Petrol, 2008, 28(1): 17—20. (in Chinese with English abstract)
- [2] EPA. Using coal in highway construction: Guide to Benefits and Impact [R]. EPA- 530-K- 05-002, 2005, 4—7.
- [3] Iyer R S, Scott J A. Power station fly ash: a review of value-added utilization outside of the construction industry [J]. Resources Conservation & Recycling, 2001, 31: 217—228.
- [4] 李玉凤. 利用煤矸石制取造纸涂料的研究[D]. 唐山: 河北理工学院, 2003. Li Yufeng. Research on dope for papermaking with coal gangue[D]. Tangshan: Hebei University of Technology, 2003. (in Chinese with English abstract)
- [5] 韩辉, 李竟先, 吴基球. 陶瓷原料除铁增白的方法[J]. 中国陶瓷, 2009, 45(1): 16—18. Han Hui, Li Jingxian, Wu Jiqu. The whitening methods of iron removal from the ceramic raw materials[J]. Chinese Ceramics, 2009, 45(1): 16—18. (in Chinese with English abstract)
- [6] 张金明, 孙仲元, 黄枢. 电厂粉煤灰高梯度磁选除铁的初步研究[A]. 第二届全国矿产资源综合利用学术会议论文集[C]. 1988: 82—88. Zhang Jinming, Sun Zhongyuan, Huang Shu. A preliminary

- study on iron removal of power plant ash by the way dry type high gradient magnetic separation[A]. The collection of the 2th national conference of mineral resource multi utilization [C]. 1988: 82—88. (in Chinese)
- [7] 李辉, 商博明, 徐德龙, 冯绍航, 王建礼. 粉煤灰中磁珠的微观结构及化学组成[J]. 矿业研究与开发, 2006, 26(6): 65—68.
- Li Hui, Shang Boming, Xu Delong, Feng Shaohang, Wang Jianli. Microstructure and chemical composition of ferrous micro bead separated from fly ash[J]. Mining R & D, 2006, 26(6): 65—68. (in Chinese with English abstract)
- [8] 袁延英. 高岭土的几种除铁方法[J]. 国外金属矿选矿, 2000: 19—23.
- Yuan Yanying. Some ways of iron removal from the kaolin clay [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000: 19—23. (in Chinese)
- [9] 李来时. 电厂粉煤灰高附加值利用——从粉煤灰中提取氧化铝的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2007.
- Li Laishi. High value added use of fly ash from power plant — Extracting alumina from fly ash[D]. Shengyang: Northeastern University, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [10] 吴艳, 翟玉春, 牟文宁. 粉煤灰提铝渣的除铁工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2007(6): 37—39.
- Wu Yan, Zhai Yuchun, Mu Wenning. Technical study on iron removal from fly ash residues by acid leaching[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2007, (6): 37—39. (in Chinese with English abstract)
- [11] 张金明, 孙仲元, 黄枢. 干式高梯度磁选粉煤灰除铁研究[J]. 有色金属选矿部分, 1989, (2): 12—14.
- Zhang Jinming, Sun Zhongyuan, Huang Shu. An experimental study on iron removal of fly ash by the way dry-type high gradient magnetic separation[J]. Nonferrous Metals, 1989, (2): 12—14. (in Chinese)
- [12] Prakash S, Mohanty J K, Das B, Venugopal R. Technical note characterisation and removal of iron from fly ash of Talcher area Orissa India [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(1): 123—126.
- [13] 黄忠静. 准格尔矽石电厂 CFB 灰中镓提取工艺研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- Hong Zhongjing. Research on preparation of gallium from Zhungeer circulating fluidized bed ash[D]. Changchun: Jilin University, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [14] 袁兵. 准格尔矽石电厂 CFB 灰中提取冶金级氧化铝工艺研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- Yuan Bing. CFB Zhungeer coal Power Plant ash metallurgical grade alumina extraction Process research[D]. Changchun: Jilin University, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [15] 陈惠强. 磺基水杨酸光度法测定铁[J]. 科技信息, 2008(5): 17.
- Chen Huiqiang. Study on the spectrophotometric determination of iron with sulphosalicylic Acid[J]. Science & Technology in Formation, 2008(5): 17. (in Chinese)
- [16] 刘群, 余伟明. 磺基水杨酸光度法测定循环水中铁[J]. 工业水处理, 2003, 23(3): 55—56.
- Liu Qun, Yu Weiming. Determination of iron in circulating water with sulphosalicylic acid photometry [J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(3): 55—56. (in Chinese with English abstract)
- [17] 林国梁. 矿石可选性研究[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 139—142.
- Lin Guoliang. Research of mineral separability[M]. Beijing: Metallurgical Industry Publishing House, 1998: 139—142. (in Chinese)