

高铁粉煤灰制备氧化铁颜料的试验研究

齐雅楠,康自华*,聂登攀,罗斌,吴怡逸,戴毅,彭昌琴
(贵州民族大学化学工程学院,贵州 贵阳 550000)

摘要:以硫酸浸出粉煤灰中的铝、铁离子,以碱为沉淀剂,根据铝、铁离子水解 pH 差异沉淀出氢氧化铁前驱物,经煅烧制备氧化铁颜料,并探究酸浸温度、pH 区间以及煅烧温度对氧化铁颜料提取率的影响。利用 X 射线衍射(XRD)等表征手段对其物相组成进行表征。结果表明,在酸浸温度为 150℃、时间为 4 h 的优化工艺条件下,酸浸铝铁的效果最佳;在 pH 为 5 时沉淀效果最佳,沉淀率可达 98%;煅烧温度为 550℃、时间为 4 h 时,其氧化铁产率可达 98%。在优化条件下,氧化铁颜料产率可达 98%,纯度可达 97%。

关键词:高铁粉煤灰;颜料氧化铁;酸浸碱沉;高值化;pH 调节

中图分类号:TQ622.1+5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0165-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.033

Experimental study on preparation of pigment-grade ferric oxide from fly ash with high iron content

QI Ya-nan, KANG Zi-hua*, NIE Deng-pan, LUO Bin, WU Yi-yi, DAI Yi, PENG Chang-qin
(School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550000, China)

Abstract:Through the reduction and separation methods, aluminum and iron ions are leached from fly ash by sulfuric acid. Taking alkali as precipitant, the precursor of ferric hydroxide is precipitated according to the pH difference of aluminum and iron ions hydrolysis. Iron oxide pigment is prepared through the calcination of the precursor. The influence of acid leaching temperature, pH range and calcination temperature on the extraction rate of iron oxide pigment is explored. The phase composition of samples is characterized by means of X-ray diffraction (XRD), etc. It is shown that leaching aluminum and iron by acid achieves the best effect under the optimum conditions that the temperature and time of acid leaching is 150℃ and 4 h, respectively. At a pH of 5, the precipitation effect is the best, and the precipitation rate can reach 98%. The yield of ferric oxide can reach 98% when the calcination temperature is 550℃ and the calcination time is 4 h. Under the optimized conditions, the yield and purity of ferric oxide pigment can reach 98% and 97%, respectively.

Key words:fly ash with high iron content; pigment-grade ferric oxide; acid leaching and alkali precipitation; high value; pH adjustment

固体废弃物粉煤灰不仅会造成大气、土壤和水污染,而且占用大量的土地资源^[1-7]。氧化铁是重要的化工原料之一,具有物化稳定性好、颜色高遮盖率和无毒性等优点,被广泛应用于颜料、建材等领域。为了充分利用粉煤灰的高价值,需将粉煤灰中有价值元素分解和浸出并进行有效的分离,这是影响所制备的产物是否满足行业需求的最基本因素。研究发现,干法制备过程对设备的要求较高,且产品质量也无法与湿法相比,因此工业生产一般采用湿法制备氧化铁红。

为了实现粉煤灰的工业高效综合利用,以高铁粉煤灰为对象进行研究,采用酸浸碱取法工艺实现各种化合物的有效分离,从而制得氧化铁颜料。刘成龙等^[8]采用绿色化工工艺对煤矸石酸浸制备氧化铁红产品,通过单因素实验对氧化铁品质进行优化,制备了氧化铁产品。肖景波等^[9]通过酸浸氨沉

法分析了铝铁的高效分离,通过氨水并流方式测定 pH,并对分离过程中各影响因素进行分析,从而实现了铝铁的有效分离。陈硕等^[10]利用伯胺 N₁₉₂₈-TBP 萃取和氯化钠反萃法制备了短棒状纳米 α-Fe₂O₃,通过考查各种影响因素得到最优制备条件。

相较于酸浸氨沉法或萃取法,酸浸碱取法提供了一种新的只采用湿法工艺实现铝铁分离的方式。酸浸碱取法处理高铁粉煤灰不会产生有害烟气和有机相物质,剩余酸可重复投入使用,不仅能够提高粉煤灰的产率,也可对固体废物进行低成本化利用和高值化,对制备氧化铁颜料起到循环利用的效果。

目前,对粉煤灰提取颜料级氧化铁的研究较少,因此,笔者综合考虑粉煤灰实验过程中各因素对氧化铁颜料浸出率、产率和纯度的影响,采用酸浸碱取法制备颜料级铁红,使得产率得到有效提高。

收稿日期:2021-10-11;修回日期:2022-06-26

基金项目:贵州省教育厅创新群体重大科研项目(黔教教 KY[2018]016);贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2020]4Y014,黔科合支撑[2021]一般 484,黔科合基础[2020]1Y406);贵州民族大学自然科学类校基金项目(黔科合平台人才[2018]5778-YB20)

作者简介:齐雅楠(1997-),女,硕士研究生,主要从事无机膜分离技术及应用研究,458031702@qq.com;康自华(1979-),男,博士后,副教授,主要从事无机膜分离技术及应用、化工控制过程、铝电解研究,通讯联系人,58691314@qq.com。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:实验所用粉煤灰为贵州某公司所遗弃的高铁粉煤灰,通过电感耦合等离子体发射光谱法、微波消解/原子荧光法等检测高铁粉煤灰中所含成分,结果如表 1 所示。相比于文献[11]中所取粉煤灰中氧化铁成分质量分数为 9.2%,该粉煤灰中化学成分氧化铁的质量分数为 24.26%,属于高铁粉煤灰^[11]。

表 1 主要化学成分 %

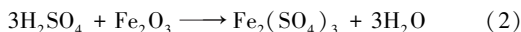
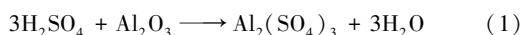
| 主要成分 | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | ZrO ₂ |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|
| 质量分数 | 24.88 | 24.26 | 17.85 | 8.36 | 3.73 |
| 主要成分 | TiO ₂ | K ₂ O | S | SiO | 其他 |
| 质量分数 | 3.68 | 2.34 | 1.63 | 1.09 | 12.18 |

仪器:ICPE-9820 型 ICP 发射光谱仪;AFS-230E 型原子荧光光度计;远红外快速干燥箱;聚四氟乙烯内衬反应釜;TD5C 台式低速离心机;KQ-250B 超声波清洗机;SX-4-10 箱式电阻炉;XRD 检测仪等。

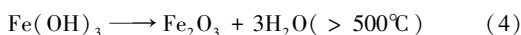
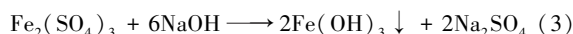
1.2 实验原理

以硫酸浸出粉煤灰中的铁、铝离子,经抽滤去除硅及不溶于酸的杂质,通过碱沉淀氢氧化铁,调节氢氧化铁和氢氧化铝的 pH 沉淀区间,根据沉淀区间差异使得铝铁元素得以有效分离,通过对氢氧化铁和氢氧化铝的溶度积常数和浓度分析,可得 pH 控制体系终点为 4.98~5.46,从而实现铝铁分离^[12]。

金属氧化物与硫酸反应生成水溶性物质,二氧化硅与硫酸不反应,从而可通过抽滤滤除。其反应式为:



铝铁酸浸液中加入氢氧化钠与三价铁生成氢氧化铁沉淀,氢氧化铁受热分解成氧化铁和水,其反应式为:



通过 ICP 及化学分析等方法分析浸出渣及浸出液中有价元素的质量分数变化^[13]。根据元素谱线的性质,浸出液中铝、铁等元素的离子浓度可以通过 ICP 来测定,其浸出率的计算式为:

$$\eta_i = [(c_i \times 1000 \times V_i) / (m_{\text{灰}} \times w_i)] \times 100\% \quad (5)$$

式中: η_i 为浸出率,%; c_i 为离子质量分数,%; V_i 为

浸出液体积,mL; $m_{\text{灰}}$ 为粉煤灰质量,g; w_i 为粉煤灰中元素的质量分数,%。

1.3 实验步骤与工艺流程

实验步骤如下:①取 5 g 粉煤灰与一定量浓度为 3.68 mol/L 硫酸(固液比为 1:5),在温度为 150℃ 下用 100 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜浸出;②浸出液经循环水真空泵抽滤、去离子水洗涤后,将滤液中加入浓度为 2 mol/L 的氢氧化钠溶液,调节 pH 沉淀区间为 4.98~5.46;③沉淀后超声震动 5 min,用循环水真空泵抽滤;④将滤渣在远红外干燥箱内经 60℃ 烘干 4 h,粉末装入坩埚放进马弗炉内煅烧,煅烧温度为 550℃,煅烧 4 h 制得氧化铁颜料;⑤经超声震动后用离心机离心后再洗涤固体;⑥固体经远红外干燥箱烘干后装入真空瓶保存。制备流程如图 1 所示。

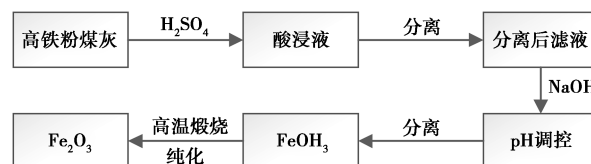


图 1 粉煤灰硫酸浸出制备氧化铁颜料流程

2 不同条件下对氧化铁颜料产率和纯度的影响

2.1 同一固液比下硫酸浓度对铝铁浸出率的影响

酸浸是制备氧化铁颜料的关键部分^[14],酸浸过程中硫酸物料比对浸出率会产生较大影响。在浸出温度为 150℃、浸出时间为 4 h 及物料比一定的条件下,考察硫酸浓度对铝铁浸出率的影响,结果如图 2 所示。

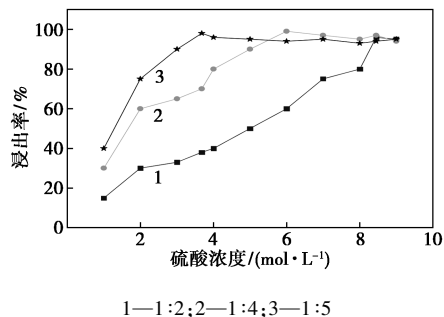


图 2 不同物料比对铝铁浸出率的影响

由图 2 可知,当物料比为 1:2 时,随着硫酸浓度增加,相应的酸浸效果呈现出上升趋势,但浸出率达到终点的速率缓慢,在硫酸浓度为 8.45 mol/L 时得到的最高浸出率为 92.86%;当物料比为 1:4 时,随

随着硫酸浓度的增加,铝铁浸出率达到理想效果更加快速,在硫酸浓度为 6.21 mol/L 得到最高浸出率 97.15%;当物料比为 1:5 时,随着硫酸浓度的不断增加,铝铁浸出率达到峰值的趋势更加迅速,并在硫酸浓度为 3.68 mol/L 时得到最佳浸出率为 98%。由于硫酸浓度不断增加,铝铁浸出率逐渐达到饱和状态,但浸出率会受到物料比影响^[15]。因此,在单一因素研究中,可得在物料比为 1:5、硫酸浓度为 3.68 mol/L 的条件下,酸浸效果最佳,可达到 98%。

2.2 酸浸时间、酸浸温度对铝铁浸出率的影响

在物料比为 1:5、硫酸浓度为 3.68 mol/L、酸浸温度为 150℃ 时,考察酸浸时间对铝铁浸出率的影响,结果如图 3 所示。

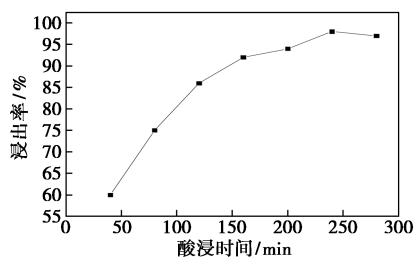
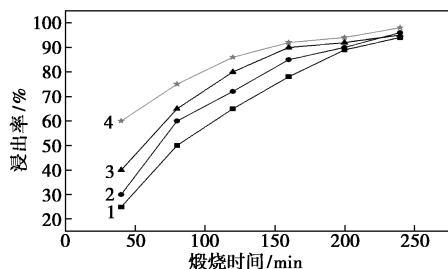


图 3 酸浸时间对铝铁浸出率的影响

由图 3 可知,随着酸浸时间的增加,铝铁浸出率呈直线上升趋势并逐渐趋于饱和^[16],在酸浸时间为 4 h 时达到峰值,但随着酸浸时间过长,未及时滤除多余杂质导致酸浸率略呈下降的趋势^[17]。因此,酸浸时间为 4 h 时,浸出效果最佳。

在物料比为 1:5、硫酸浓度为 3.68 mol/L 的酸浸条件下,考察酸浸温度对铝铁浸出率的影响,结果如图 4 所示。



1—120℃;2—130℃;3—140℃;4—150℃

图 4 酸浸温度对铝铁浸出率的影响

由图 4 可知,在不同温度下铝铁浸出率都随时间的增加而升高,但在相同时刻,温度为 150℃ 时的铝铁浸出率优于其他温度时的铝铁浸出率,且在时间为 40 min 时,不同温度下铝铁浸出率相差较大^[18]。故在制备氧化铁颜料的工艺中,酸浸温度为

150℃ 时的浸出效果最佳,浸出率可达 98.15%。

最优铝铁浸出率条件下得到的酸浸母液经真空抽滤烘干后所得滤渣的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 中可以看出,酸浸后硅离子以及不溶于酸的化合物经过滤后去除,这是因为只有铁铝离子可被硫酸浸出,只需将滤液中的铝铁元素进行有效分离,同时也为保证制备氧化铁颜料的纯度。

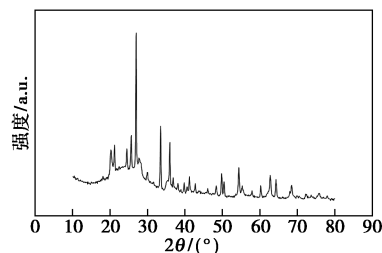


图 5 酸浸液抽滤后滤渣的 XRD 图谱

2.3 pH 对实验产率和纯度的影响

为控制沉淀过程中由局部碱性过强造成的其他物质共沉淀,确保反应的均衡性、稳定性,以碱为 pH 调节剂,通过控制滤液中 pH 来实现物质的有效分离。在滤液中加入一定量的氢氧化钠,根据铝、铁离子水解 pH 差异,通过氢氧化铝和氢氧化铁溶度积常数及铁在酸浸液中的浓度,计算铁沉淀 pH 区间。pH 对氢氧化铁沉淀率的影响如图 6 所示。由图 6 可知,当 pH 大于 5.0 时,随着其他相的沉淀,产物中存在除所需成分之外的相对沉淀率产生一定影响^[19]。因此,pH 为 5 时,其沉淀率最高且可达 97.86%。粉煤灰沉淀试验结果如表 2 所示。

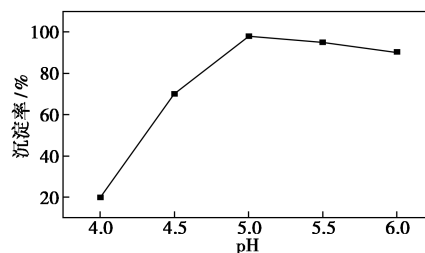


图 6 pH 调节对氢氧化铁沉淀率的影响

表 2 粉煤灰沉淀试验结果

| 取样时间/min | 浸出液 pH | 浸出率/% |
|----------|--------|-------|
| 5 | 3.5 | 0 |
| 5 | 4.0 | 20.12 |
| 5 | 4.5 | 71.23 |
| 5 | 5.0 | 97.86 |
| 5 | 5.5 | 96.51 |
| 5 | 6.0 | 96.37 |

续表

| 取样时间/min | 浸出液 pH | 浸出率/% |
|----------|--------|-------|
| 5 | 6.5 | 96.97 |
| 10 | 3.5 | 0 |
| 10 | 4.0 | 20.24 |
| 10 | 4.5 | 70.01 |
| 10 | 5.0 | 97.11 |
| 10 | 5.5 | 95.82 |
| 10 | 6.0 | 96.15 |
| 10 | 6.5 | 96.60 |

氢氧化钠溶液浓度对铁沉淀率的影响如图 7 所示,由图 7 中可以看出,溶液浓度高于 2 mol/L 时铁沉淀率开始下降,这是因为沉淀剂浓度升高时,导致整个反应体系 pH 变化幅度较大,引起局部沉淀过快,附带杂质进而使纯度下降^[20]。所以,氢氧化钠溶液浓度为 2 mol/L 时沉淀率最高,达 96.21%。

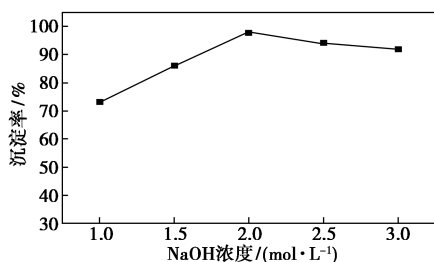
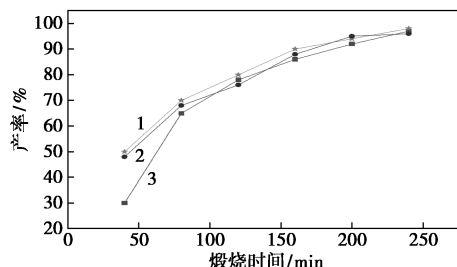


图 7 氢氧化钠溶液浓度对氢氧化铁沉淀率的影响

2.4 煅烧温度对产率的影响

煅烧温度对氧化铁颜料产率的影响如图 8 所示。



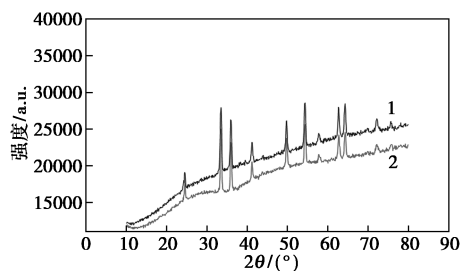
1—500℃; 2—550℃; 3—600℃

图 8 煅烧温度对氧化铁颜料产率的影响

由图 8 中可以看出,铁红的产率和纯度随煅烧时间延长逐渐升高。此外,铁红产率受煅烧温度的升高而升高,且随着时间的延长颜色加深^[21]。因此,确定最佳煅烧温度为 550℃、煅烧时间为 4 h,此时,颜料级铁红产率为 97.59%。

2.5 分析与表征

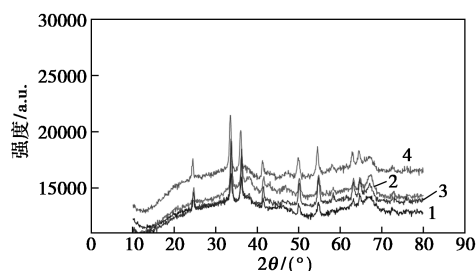
制得产品的 XRD 检测分析结果如图 9 所示。由图 9 可知,产品在 33.16、35.59、54.04° 均有强而尖锐的吸收峰,在 24.14、40.84、49.46、62.46、63.97° 均存在较强且尖锐的吸收峰,其特征吸收峰与氧化铁红颜料的 XRD 标准谱图相符^[22]。因此,确定制备该产物为氧化铁红颜料。



1—标准样品; 2—实验样品

图 9 颜料级铁红的 XRD 谱图

由于 pH 对颜料级铁红影响较大,因此对不同 pH 下氧化铁红的 XRD 谱图进行对比分析,结果如图 10 所示。



1—pH=6.5; 2—pH=6; 3—pH=5.5; 4—pH=5

图 10 不同 pH 浸出颜料级铁红的 XRD 谱图

3 结果与讨论

利用酸浸碱取的复合调节体系对粉煤灰酸浸溶液中的氧化铁进行制备,考察了硫酸及 NaOH 的浓度、时间、pH 调节区间、煅烧温度和煅烧时间对铁红产率和浓度的影响^[23]。通过调节 pH 沉淀区间来增加沉淀率,并经多因素考察得到最优工艺条件^[11],得到如下结论:

(1) 当硫酸浓度为 3.68 mol/L、物料比为 1:5、酸浸温度为 180℃、浸出时间为 4 h 时,高铁粉煤灰中超过 98% 的铁被浸出。

(2) 优化条件下通过氢氧化铝和氢氧化铁溶度积常数及铁在酸浸液中的浓度计算铁沉淀 pH 区间为 5 时铁的沉淀率超过 96%。

(3) 酸浸碱调节 pH 体系,最终 pH 对产物影响

较大,反应终点 pH 为 5.0 时,产物的纯度最高;高于 6.0 时,产物含有部分杂质沉淀以至于影响产物的纯度。经过温度 550℃ 和时间 4 h 的煅烧后生成氧化铁。

(4) 经过超声、离心、烘干后,制备出颜料级氧化铁。通过以上研究使得固体废物转化为高值氧化铁颜料,符合绿色环保和循环利用的发展趋势,为工业发展创造了一定的经济效益和市场价格。

参考文献

- [1] 鹿启.高铝粉煤灰提取氧化铝的研究现状[J].有色矿冶,2008,24(5):25-27.
- [2] Yu J, Li X, Fleming D, et al. Analysis on characteristics of fly ash from coal fired power stations[J]. Energy Procedia, 2012, 17: 3-9.
- [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.
- [4] 茅志栋,李镇,方莹.粉煤灰资源化利用的研究现状[J].混凝土,2011,(7):82-84.
- [5] 任启欣,赵亮,李超.粉煤灰对环境的危害及其在建材中的应用[J].能源与节能,2015,(10):113-115.
- [6] 王伟,周华强.粉煤灰对环境的危害及其综合利用[J].建材技术与应用,2007,(5):4-6.
- [7] 许文杰,李明玉,耿瑞,等.粉煤灰酸浸液制备氧化铁红[J].现代化工,2017,37(4):133-136.
- [8] 刘成龙,李艳,梁浩,等.基于环境友好的酸浸煤矸石制备 α -氧化铁研究[J].无机盐工业,2018,50(12):64-67.
- [9] 肖景波,吴怡然,陈居玲,等.粉煤灰铝铁分离实验研究[J].无机盐工业,2017,49(1):46-48.
- [10] 陈硕,王立久.酸浸法提取粉煤灰中铝铁及纳米氧化铁的制备[J].材料科学与工程学报,2018,36(6):1003-1009.
- [11] 邱庆龄. TiO_2 基复合光催化剂的制备及其在污水处理中的应用研究[J].功能材料,2019,50(10):10173-10177,10185.
- [12] 王冲,范兴祥,罗劲松,等.氧化焙烧碲化铜渣——碱浸碲试验[J].有色金属(冶炼部分),2019,(3):40-43.
- [13] 张文,李来时.硫酸铵粉煤灰混合焙烧法提取氧化铝的实验研究[J].轻金属,2017,4(11):14-18.
- [14] 吕国志,张延安,赵爱春,等.酸浸及萃取对高铁铝土矿中有价元素分离特性的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2013,34(10):1442-1445,1455.
- [15] 贾光林,李明玉,王琪瑶,等.粉煤灰酸浸溶液中铁铝离子的萃取分离[J].过程工程学报,2015,15(4):584-588.
- [16] Liu Peng, Wu Xiaowei, Peng Jianbiao, et al. Critical effect of iron red pigment on photoaging behavior of polypropylene microplastics in artificial seawater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 24-27.
- [17] Wang Kun, Liu Yan, Zhang Ting an, et al. Investigation of the smelting reduction mechanism and of iron extraction from high-iron red mud [J]. Materials Research Express, 2020, 7(12): 35-65.
- [18] Elly Kizlary, Nikolaos Iosifidis, Evangelos Voudrias, et al. Public Health-waste management; findings from nanjing university in waste management provides new insights (Critical effect of iron red pigment on photoaging behavior of polypropylene microplastics in artificial seawater) [J]. Ecology Environment & Conservation, 2020, 25(6): 567-666.
- [19] Wen Xiaochun, Lei Guo, Bao Qipeng, et al. Metals research-metalurgy; reports on metallurgy from Chinese academy of sciences provide new insights (purification of specularite by centrifugation instead of flotation to produce iron oxide red pigment) [J]. Mining & Minerals, 2020, 14: 8-14.
- [20] Jiang Liangpeng, Fu Jingjing, He Chunxia. Reliability analysis of wood-plastic composites in simulated seawater conditions: Effect of iron oxide pigments [J]. Journal of Building Engineering, 2020, 31: 98-112.
- [21] Xiao Liu, Peng Gao, Shuai Yuan, et al. Clean utilization of high-iron red mud by suspension magnetization roasting [J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 58-73.
- [22] 陈永杨,施险峰,马利群,等.纯氧法合成氧化铁红晶种的研究[J].现代化工,2020,40(7):180-182,186.
- [23] 杨源,邓志敢,魏昶,等.利用湿法炼锌赤铁矿法沉铁渣制备铁红工艺[J].工程科学学报,2020,42(10):1325-1334. ■
- [7] Yaghoubi A, Nikje M A. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 338-344.
- [8] Zhang Q, Lin X, Chen W, et al. Modification of rigid polyurethane foams with the addition of nano-SiO₂ or lignocellulosic biomass [J]. Polymers, 2020, 12(1): 107-117.
- [9] 刘秀玉,张冰,韩祥祥,等.空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2020,37(9):2094-2104.
- [10] 王福玲,梅启林,黄志雄.空心玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫材料性能研究[J].国外建材科技,2005,(6):1-3.
- [11] 夏凡,吴晓青.增强聚氨酯硬质泡沫塑料压缩性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2009,(3):53-55.
- [12] Yakushin V, Bel'Kova L, Sevastyanova I. Properties of rigid polyurethane foams filled with glass microspheres [J]. Mechanics of Composite Materials, 2012, 48(5): 579-586.
- [13] Cheng J J, Shi B B, Zhou F B, et al. Effects of inorganic fillers on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10): 40253.
- [14] 王鹏.空心玻璃微珠表面改性对固体浮力材料性能影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2016. ■

(上接第 164 页)