

粉煤灰酸浸液制备氧化铁红

许文杰¹, 李明玉^{1*}, 耿瑞², 卢峰¹, 刘吉军¹

(1. 暨南大学环境学院, 广东广州, 510630; 2. 山东理工大学国防教育学院, 山东淄博 255000)

摘要:以粉煤灰盐酸浸取液为料液, N503-TBP-煤油为萃取有机相, 对料液中的 Fe(III) 和 Al(III) 进行萃取分离; 同时, 将反萃液经结晶、煅烧得到氧化铁红。结果表明, 在萃取过程中, 当采用 40% N503 + 20% TBP + 40% 煤油 (体积分数) 为萃取有机相和相比为 O/A = 2:1 进行萃取时, 单级萃取率可达 98.60%。在反萃过程中, 当以 1.0 mol/L 草酸为反萃剂和相比 O/A = 1:1 进行反萃时, 单级反萃率可达 99.63%。所得反萃液经结晶和煅烧后制备氧化铁红, 经 XRD、FESEM 分析及其他指标检测表明, 其为纳米级 α -Fe₂O₃, 其中 Fe₂O₃ 质量分数为 98.68%, 优于 GB/T 1863—2008 的 A 类标准。

关键词:粉煤灰; 酸浸液; 萃取; 反萃; 煅烧; 氧化铁红

中图分类号: TQ622.15

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.032

Preparation of iron oxide red by fly ash acid leaching solution

XU Wen-jie¹, LI Ming-yu^{1*}, GENG Rui², LU Feng¹, LIU Ji-jun¹

(1. School of Environmental, Jinan University, Guangzhou 510630, China;

2. National Defense Education Institute of Shandong University of Technolog, Zibo 255000, China)

Abstract: By using fly ash hydrochloric acid leaching solution as feed liquid, the separation of Fe(III) and Al(III) from feed liquid is carried out with N503-TBP-kerosene as organic phase of extraction. Meanwhile, iron oxide red is prepared through crystallization and calcination of the stripping liquid. The results show that in the process of extraction, when 40% N503-20% TBP-40% kerosene (volume fraction) is used as organic phase of extraction and the phase ratio O/A = 2:1, the extraction rate reaches 98.60% in single stage. In the process of stripping, when 1.0 mol/L oxalic acid is used as stripping agent and the phase ratio A/O = 1:1, the stripping rate reaches 99.63% in single stage. The XRD and FESEM results of the obtained iron oxide red show that iron oxide red is α -Fe₂O₃, and belongs to nanoscale level. The content of Fe₂O₃ is 98.68%, which is better than the A standard of GB/T 1863—2008.

Key words: fly ash; acid leaching; extraction; stripping; calcination; iron oxide red

粉煤灰是燃煤电厂产生的主要工业固体废物^[1], 其主要化学成分有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等^[2]。近年来, 我国粉煤灰产量不断攀升, 预计到 2020 年, 其总累积堆存量将达到 30 亿 t^[3]。巨量的粉煤灰若不合理利用, 不仅占用大量的土地资源, 而且还造成土壤、水体和大气等污染^[4-5]。粉煤灰中 Al₂O₃ 质量分数在 15%~48%, 其中高铝粉煤灰是制备氧化铝的重要资源^[6]。在粉煤灰酸法浸取制备氧化铝过程中, 由于粉煤灰中含有一定量的 Fe₂O₃^[2], 所得酸浸液往往是铝盐和铁盐混合物, 需将 Al(III)、Fe(III) 进行有效分离。萃取分离具有选择性高, 回收率高, 操作简便, 能耗低和污染少等优点^[7]。因此, 笔者采用“N503-TBP-煤油”为萃取有机相, 对盐酸浸取液中的 Fe(III) 和 Al(III) 进行萃取分离。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

料液: 实验料液采用某粉煤灰制氧化铝厂的盐

酸浸液, 其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 料液主要化学成分

参数	$c(\text{HCl}) /$ (mol·L ⁻¹)	$\rho(\text{Fe}^{3+}) /$ (g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Al}^{3+}) /$ (g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Mg}^{2+}) /$ (g·L ⁻¹)	$\rho(\text{Ca}^{2+}) /$ (g·L ⁻¹)
数值	2.5	25.80	48.50	0.20	0.20

试剂: N503 (N,N'-二甲庚基乙酰胺, 质量分数 $\geq 95\%$); TBP (磷酸三丁脂, 质量分数 $\geq 99\%$); 煤油 (市售); 其他试剂均为分析纯。

仪器: 恒温振荡器; 梨形分液漏斗; 电感耦合等离子体发射质谱仪 (ICP-MS); 电热炉; 雷磁 PHSJ-6L 型 pH 计; XRD 测定仪; 场发射扫描电子显微镜 (FESEM); 程序升温炉。

1.2 实验步骤与工艺流程

将萃取剂 N503、TBP 和稀释剂煤油按照一定体积比配制萃取有机相。在室温下, 将萃取有机相和料液按一定相比 O/A 置于分液漏斗中, 振荡混

合,静置分相,分离负载有机相和萃余液;再以草酸为反萃剂进行反萃;最后将反萃液浓缩、结晶并经煅烧后制得氧化铁红。具体工艺流程如图 1 所示。

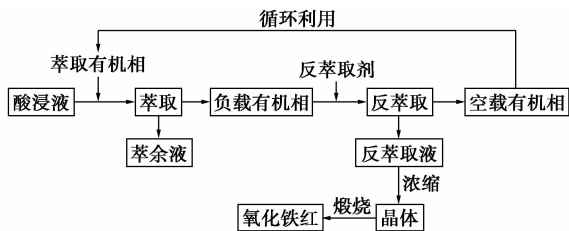


图 1 制备工艺流程

1.3 分析与表征

用重铬酸钾饱和容量法测定料液、萃余液和反萃液中铁含量,通过差减法反推出有机相中铁含量;用 ICP-MS 测定萃取前后金属元素含量;用 XRD 测定仪对产品物相成分进行表征;用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对产品微观形貌进行表征。

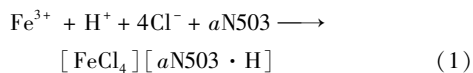
2 结果与讨论

2.1 萃取

2.1.1 N503 体积分数对 Fe(III) 萃取率的影响

在料液初始 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$, $c(\text{HCl}) = 2.0 \text{ mol/L}$ 和相比 $O/A = 1:1$ 的条件下,保持萃取有机相中 TBP 体积分数为 20%,考察 N503 体积分数对萃取率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,N503 体积分数在 5% ~ 40% 范围内,萃取率随 N503 体积分数增大而增大。这是因为采用 N503-TBP-煤油萃取有机相对料液中的铝铁进行萃取分离时,发生了以下萃取反应^[8]:



根据反应式(1)可知,N503 与体系中的 H^+ 形成 $[a\text{N503} \cdot \text{H}]^+$ 铯阳离子, Fe^{3+} 与 Cl^- 形成 $[\text{FeCl}_4]^-$ 配阴离子, $[a\text{N503} \cdot \text{H}]^+$ 与 $[\text{FeCl}_4]^-$ 缔合生成铯盐,促使反应式(1)向右进行。因此,当 N503 体积分数在 5% ~ 40% 之间递增时,铁的萃取率不断升高;但当 N503 的体积分数进一步增大时,体系黏度较大,影响油水分相,故后续实验选择 N503 的体积分数为 40%。

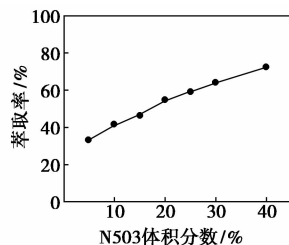


图 2 N503 体积分数与 Fe(III) 萃取率的关系

2.1.2 TBP 体积分数对 Fe(III) 萃取率的影响

保持料液初始 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$, $c(\text{HCl}) = 2.0 \text{ mol/L}$, 相比 $O/A = 1:1$ 和有机相中 N503 体积分数为 40% 的情况下,考察 TBP 体积分数对萃取率的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,铁的萃取率随 TBP 体积分数增加而缓慢增大。这与 TBP 和料液中 Fe(III) 发生萃取反应有关^[9]:



在萃取过程中,有机相中的 TBP 与料液中 H^+ 结合生成 $[b\text{TBP} \cdot \text{H}]^+$ 铯阳离子,继而与形成的

(上接第 132 页)

[12] Xiong Y, McLellan J M, Yin Y, et al. Synthesis of palladium icosahedra with a twinned structure by blocking oxidative etching with citric acid or citrate ion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 790 - 794.

[13] Chen Y, He B, Huang T, et al. Controlled synthesis of palladium icosahedra nanocrystals by reducing H_2PdCl_4 with tetraethylene glycol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2009, 348: 145 - 150.

[14] Yu Y, Zhao Y, Huang T, et al. Shape-controlled synthesis of palladium nanocrystals by microwave irradiation[J]. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 2377 - 2382.

[15] Dai Y, Mu X, Tan Y, et al. Carbon monoxide-assisted synthesis of single-crystalline Pd tetrapod nanocrystals through hydride formation[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7073 - 7080.

[16] Zhu H, Li G, Chi Q, et al. Controlled synthesis of tetrapod/Mitsubishi-like palladium nanocrystals[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14:

1531 - 1533.

[17] Huang X Q, Zheng N F. One-pot, high-yield synthesis of 5-fold twinned Pd nanowires and nanorods[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4602 - 4603.

[18] Xiong Y J, Cai H G, Wdey B J, et al. Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3665 - 3675.

[19] Chu Y T, Chanda K, Lin P H, et al. Aqueous phase synthesis of palladium tripod nanostructures for Sonogashira coupling reactions[J]. *Langmuir*, 2012, 28: 11258 - 11264.

[20] Wang A J, Li F F, Bai Z, et al. Large-scale electrosynthesis of Pd nanodendrites and their improved electrocatalytic properties for methanol oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 685 - 692.

[21] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*[M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1979. ■

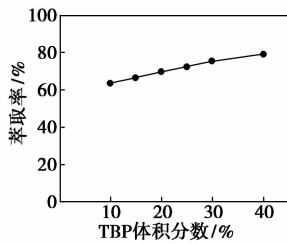


图3 TBP体积分数与Fe(III)萃取率的关系

$[\text{FeCl}_4]^-$ 配阴离子构成离子缔合体 $[b\text{TBP} \cdot \text{H}][\text{FeCl}_4]$ 进入有机相,从而推动反应式(2)向右进行。故增加萃取有机相中的 TBP 体积分数可提高体系对 Fe(III) 的萃取率。但相对于 N503 对萃取率的影响,增加 TBP 体积分数对提高 Fe(III) 的萃取率影响较小。另外,对比图 2 和图 3 可知,在用 N503 和 TBP 复合萃取剂对铝铁进行萃取分离时, N503 为主萃取剂, TBP 起辅助作用。在后续实验中,选择 TBP 体积分数为 20%。

2.1.3 HCl 浓度对 Fe(III) 萃取率的影响

保持 40% N503 + 20% TBP + 40% 煤油, 料液初始 $c(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$ 和相比 O/A = 1:1 不变, 考察料液中 HCl 浓度对萃取率的影响, 结果如图 4 所示。由反应式(1)、式(2)可知, $[\text{H}^+]$ 增加促使 H^+ 与 N503、TBP 形成更多的铟阳离子, $[\text{Cl}^-]$ 增加可促使 Cl^- 与 Fe^{3+} 形成更多的配阴离子, 所以 HCl 浓度增加, 同时推动反应式(1)和式(2)向右进行。故增加料液中的 HCl 浓度, 促进 Fe(III) 的萃取。考虑到实际料液组分和操作要求, 后续实验选择 HCl 浓度为 2.5 mol/L。

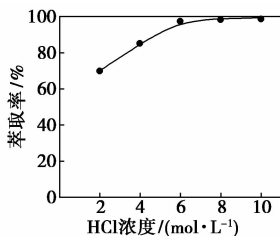


图4 HCl浓度与Fe(III)萃取率的关系

2.1.4 相比 O/A 对 Fe(III) 萃取率影响

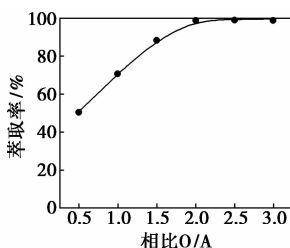


图5 相比 O/A 与 Fe(III) 萃取率的关系

其他条件保持不变, 考察相比 O/A 的变化对萃取率的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 当相比 O/A 由 0.5 增至 2.0 时, 萃取率由 50.32% 增至 98.60%, 继续增大相比, 萃取率变化不明显。因此, 后续实验中选择萃取相比 O/A = 2:1。

2.1.5 萃取前后料液中各元素质量浓度变化

根据单因素考察实验结果, 选择 40% N503 + 20% TBP + 40% 煤油为萃取有机相, 按照相比 O/A = 2:1, 对初始 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$ 的料液进行萃取。分别测定萃取前后料液中各元素质量浓度, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 萃取前后料液中 Fe(III) 的质量浓度由 30.05 g/L 下降到 0.36 g/L, 其他金属离子质量浓度基本不变。由此可见, 该萃取体系不仅对 Fe(III) 具有很高的萃取率, 而且对铁具有很好的选择性, 铁铝的分离系数高达 2.0×10^5 。

表2 萃取前后料液中各元素质量浓度及萃取率变化情况

名称	萃取前料液 质量浓度/ (g·L ⁻¹)	萃取后料液 质量浓度/ (g·L ⁻¹)	萃取率/ %	分离系数 $\beta_{\text{Fe/Al}}$
Fe ³⁺	30.05	0.36	98.80	2.0×10^5
Al ³⁺	48.50	48.48	0.04	
Mg ²⁺	0.20	0.20	0.00	
Ca ²⁺	0.20	0.20	0.00	

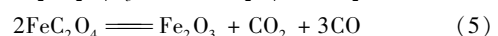
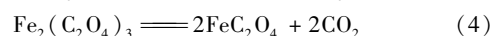
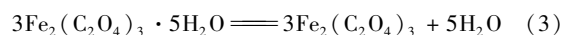
2.1.6 Fe(III) 的反萃

选取草酸为反萃取剂进行反萃, 因为草酸可与体系中 Fe(III) 发生络合反应形成翠绿色的 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [10]。相对于以蒸馏水为反萃剂, 草酸为反萃剂具有更高的反萃率。保持负载有机相中 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 29.69 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 和相比 O/A = 1:1, 进行反萃, 结果表明, 单级反萃率可达 99.63%。

2.2 氧化铁红的制备与表征分析

2.2.1 氧化铁红的制备

将反萃液浓缩、结晶, 并将晶体置于程序升温炉中, 在 400℃ 下煅烧 1 h。在煅烧过程中, 主要反应包括 [11]:



由式(3)~式(5)可知, 晶体在高温下先失去结晶水, 继而转化为 FeC_2O_4 , 最终转化为 Fe_2O_3 。故反萃液在高温煅烧后制得氧化铁红。

2.2.2 XRD 与 FESEM 表征

为研究产品物相成分及其微观形貌,将制得产品进行 XRD 和 FESEM 检测分析,结果如图 6 和图 7 所示。由图 6 可知,产品在 33.15、35.61、54.09° 均有强而尖锐的吸收峰,在 24.14、40.86、49.48、62.45、63.99° 均有强而较尖锐的吸收峰,与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) 的 XRD 标准谱图的特征吸收峰相吻合。因此,确定制备产物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

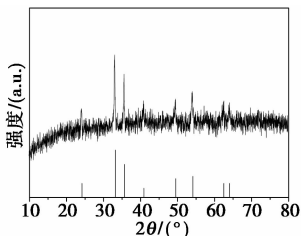


图 6 产品 XRD 谱图

产品 FESEM 图如图 7 所示。由图 7 可知,产品的微观颗粒为球形状,且粒度均在 30 ~ 50 nm 左右,属于纳米级别。

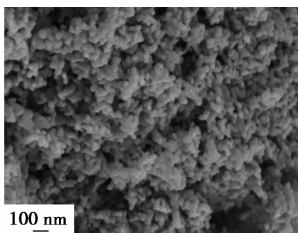


图 7 产品 FESEM 图

2.2.3 其他指标分析

根据氧化铁颜料 GB/T 1863—2008 中所述的测定方法,对产品的铁质量分数、水悬浮液 pH、颜色及 105℃ 挥发物的质量分数进行测定,结果如表 3 所示。

表 3 主要技术指标分析

项目	一级品	检测结果
Fe ₂ O ₃ 质量分数/%	95	98.68
水悬浮液 pH	5 ~ 7	6.73
产品颜色(与标样相比)	近似	近似
105℃ 挥发物的质量分数/%	≤1.0	0.15

由表 3 可知,产品的 Fe₂O₃ 质量分数为 98.68%,水悬浮液 pH = 6.73,颜色与标样颜色近似,105℃ 挥发物的质量分数为 0.15%。这几项技术指标均优于 GB/T 1863—2008 的 A 类标准。

3 结论

以 N503-TBP-煤油为萃取有机相,对粉煤灰盐酸浸取液中 Fe(Ⅲ)和 Al(Ⅲ)进行萃取分离,该萃取体系对 Fe(Ⅲ)具有良好的选择性,铁铝的分离系数 $\beta_{\text{Fe/Al}}$ 高达 2.0×10^5 。用 40% N503 + 20% TBP + 40% 煤油作萃取有机相,对盐酸介质中 Fe(Ⅲ)和 Al(Ⅲ)萃取分离时,在料液初始 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 30.05 \text{ g/L}$, $c(\text{HCl}) = 2.5 \text{ mol/L}$ 和相比 = 2:1 时,单级萃取率为 98.60%。以草酸作反萃剂进行反萃,当负载有机相中 $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 29.69 \text{ g/L}$, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 和相比 O/A = 1:1 时,单级反萃率高达 99.63%。对制得的氧化铁红进行 XRD、FESEM 分析和其他指标检测,表明其为纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,其中 Fe₂O₃ 质量分数为 98.68%,优于氧化铁颜料 GB/T 1863—2008 的 A 类标准。

参考文献

- [1] 鹿方. 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] 茅沈栋, 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Cao D Z, Selic E, Herbell J D. Utilization of fly ash from coal-fired power plants in china [J]. Journal of Zhejiang University-Science A, 2008, 9(5): 681-687.
- [7] 马荣骏, 罗电宏. 溶剂萃取的新进展及其在新世纪中的发展方向[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 6-11.
- [8] 王彩华, 崔玉民. N503 萃取 Fe³⁺ 等温线模型的建立与应用[J]. 衡水学院学报, 2010, 12(1): 44-47.
- [9] Saji J, Reddy M L P. Liquid-liquid extraction separation of iron (iii) from titania wastes using tbp-mibk mixed solvent system[J]. Hydrometallurgy, 2001, 61(2): 81-87.
- [10] Yu Z L, Shi Z X, Chen Y M, et al. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(2): 456-60.
- [11] 胡天麒, 冯宇, 蒲昭廷, 等. 固相反应法制备的草酸铁水合物的热分解动力学[J]. 太原理工大学学报, 2015, 46(5): 520-525. ■