

利用粉煤灰制取磷酸盐微孔材料的研究

马俊杰,张召述,董占能

(昆明理工大学 生物与化学工程学院,云南 昆明 650224)

摘要:通过物理和化学方法制孔,控制工艺条件使粉煤灰中的 Al_2O_3 、 SiO_2 在高温下和磷酸反应生成聚合 $AlPO_4$ 与 $SiO_2 \cdot P_2O_5$ 而得到的磷酸盐微孔材料,具有较好的力学性能;本文通过正交实验方法探讨了影响材料力学性能的几个工艺因素.

关键词:粉煤灰;磷酸盐材料;微孔

中图分类号:TQ536.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-855X(2003)01-0132-04

Research of Making Tiny - pore Phosphatic Material with Coal Ash

MA Jun-jie, ZHANG Zhao-shu, DONG Zhan-neng

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: Making pores by physical and chemical methods and controlling technological conditions, tiny - pore phosphatic material which has greater mechanical and thermal properties can be got by the reaction of most components (Al_2O_3 and SiO_2) in coal ash with phosphoric acid to get $AlPO_4$ and $SiO_2 \cdot P_2O_5$. The article discusses technological factors affecting the properties of material through orthogonal experiments.

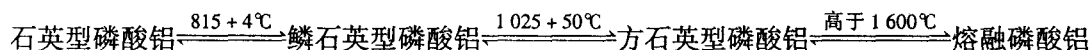
Key words: coal ash; phosphatic material; tiny - pore;

0 引言

粉煤灰是从燃煤电厂烟道气里回收的灰色粉末,粒径为 $1 \sim 500 \mu m$,主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 及残余炭组成,根据煤种及烟气处理方式的不同,组成及物理形态有所差异.作为一类大宗固体废物,我国火力发电厂年排粉煤灰已达 1.6 亿吨,排灰用水达 10 多亿吨;贮灰占地达 50 多万亩^[1],严重污染环境,浪费资源.如何充分合理利用粉煤灰已是新世纪面临的重大课题.

20 世纪 80 年代我国才开始就粉煤灰利用进行系统研究,并相继产生了大量适用技术,近年来,随着环境保护和自然资源短缺矛盾的日趋突出,粉煤灰综合利用技术得到了长足发展,目前已广泛应用于建筑、建材、农业、化工、煤炭、石油、冶金、机械等诸多领域,使粉煤灰综合利用率达到了 40% 以上.根据国家资源综合利用“十五”规划,到 2005 年,粉煤灰综合利用率要达到 65% 以上,为了达到这个目标,就必须走大宗利用与深度开发和精细利用相结合的发展道路.

磷酸盐材料作为一种新型材料,具有可塑性、高温瓷化性、耐火性及相对密度小、质轻等特点,已经被用在建材、高温炉修补、耐火砖等方面.以前做磷酸盐材料主要是用金属铝及氢氧化铝,还有二氧化硅凝胶与磷酸反应,并通过高温晶型转变来实现的.其主要反应机理是 Al_2O_3 与 SiO_2 两种成分可以与磷酸在高温下反应分别生成 $AlPO_4$ 与 $SiO_2 \cdot P_2O_5$ 晶体.二者都有各种晶型.其中磷酸铝的多晶转化情况如下:



$SiO_2 \cdot P_2O_5$ 晶体有四种晶态.其中两种是低温型晶体(SiO_2)(PO_3)₂,可溶于水;另两种 $SiO_2 \cdot P_2O_5$ 是高温型晶体,不溶于水,也不和 HF 反应.其转变温度为 1030°C ^[2].

利用上述原理,以粉煤灰为主要原料,与磷酸反应,通过烧制约取磷酸盐材料.

收稿日期:2002-09-18;基金项目:云南省自然科学基金(项目编号:2001E0012Q).

第一作者简介:马俊杰(1975.7~),男,硕士研究生;主要研究方向:磷化工.

1 实验路线及原理

工艺路线如图 1.

由于粉煤灰是在 1500℃ 以上的高温得到的灰色粉末, 其中的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 主要是以惰性的玻璃态存在的, 其很难与磷酸反应直接制取磷酸铝盐, 所以粉煤灰必须首先活化, 使原来的网络结构破坏, 得到新生的活性游离态 Al₂O₃ 与 SiO₂. 它们在适当条件下就可以和磷酸发生化学反应形成磷酸盐, 当不稳定的磷酸盐发生脱水、聚合、晶型转变时就发生了颗粒表面之间的相互粘结, 从而使材料具有强度; 另一方面, 在化学反应、烧结过程中均可产生气体, 在材料强化过程中抑制气体不逸出来, 这样就可以得到既有强度, 又有宏观气孔的磷酸盐微孔材料.

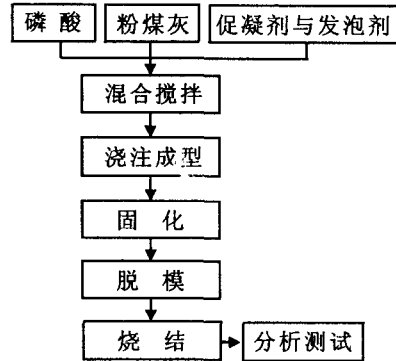


图 1 利用粉煤灰制取磷酸盐微孔材料的工艺路线

2 实验

2.1 原料

粉煤灰采用昆明电厂的二级粉煤灰, 其化学组成见表 1.

磷酸采用云南省江川磷肥厂生产的浓湿法磷酸, 其中 P₂O₅ 的质量含量为 47%.

2.2 主要实验设备

搅拌机、箱式电阻炉、电热恒温干燥箱、天平一台、模具一套、万能试验机.

2.3 实验

大量探索性实验结果表明: 影响材料性能的主要因素有发泡剂含量、促凝剂含量、磷酸浓度、液灰比. 为了找出它们对材料性能的影响程度, 制订了表 2 和表 3 的试验方案.

实验步骤: 将粉煤灰与发泡剂、促凝剂充分研磨混匀; 加入已配好的磷酸溶液, 并快速搅拌, 将料浆浇注到模具中; 室温下静置 24 h 后脱模; 然后放到恒温干燥箱中干燥 24 h; 再将材料放到电阻炉中烧结.

各个实验的升温速度 (2.70℃/min) 控制都严格要求一致. 烧结曲线如图 2.

每组实验 3 个试样, 测试其力学性能 (抗折强度与抗压强度)、密度, 进行数据分析, 找出优化方案和主次影响因素.

3 数据处理及因素分析

正交实验结果及极差 (R) 分析结果见表 3.

发泡剂含量、促凝剂含量、磷酸浓度及液灰比对抗压、抗折强度及密度的影响趋势图分别见图 3、图 4、图 5 及图 6.

表 1 粉煤灰化学组成 单位: %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	C
55	23	10.92	3.28	1.38	< 3

表 2 因素及水平表

水平	因素			
	发泡剂 质量含量/%	促凝剂 质量含量/%	磷酸 浓度/%	液灰比
1	2	2	60	0.5
2	3	4	40	0.44
3	4	6	20	0.4

注: 表中的发泡剂与促凝剂含量是指以粉煤灰为基; 液灰比指磷酸溶液 (ml): 灰 (g).

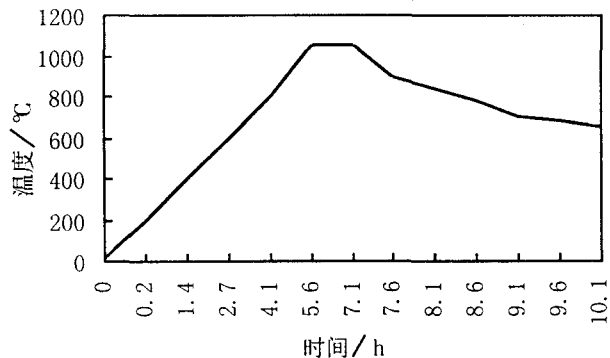


图 2 烧结曲线图

表3 正交实验的极差(R)分析表

实验号	发泡剂含量	促凝剂含量	磷酸浓度	液灰比	抗折强度 /MPa	抗压强度 /MPa	密度 /g·cm ⁻³
1	1(2%)	1(2%)	3(20%)	2(0.44)	0	0	0.979
2	2(3%)	1	1(60%)	1(0.5)	4.69	6.37	0.749
3	3(4%)	1	2(40%)	3(0.4)	4.79	6.72	1.130
4	1	2(4%)	2	1	5.60	6.86	0.871
5	2	2	3	3	0	0	1.062
6	3	2	1	2	4.48	6.23	0.717
7	1	3(6%)	1	3	6.74	7.42	1.100
8	2	3	2	2	4.88	7.49	1.074
9	3	3	3	1	0	0	0.737
抗折强度	位级 1Σ	12.34	9.48	11.91	10.29	抗折强度总和为 31.18	
	位级 2Σ	9.57	10.08	11.37	9.36		
	位级 3Σ	9.27	11.62	0	11.53		
	R	3.07	2.14	3.91	2.17		
抗压强度	位级 1Σ	14.28	13.09	16.02	13.23	抗压强度总和为 41.09	
	位级 2Σ	13.86	13.09	17.07	13.72		
	位级 3Σ	12.95	14.91	0	14.14		
	R	1.33	1.82	9.07	6.14		
密度	位级 1Σ	2.950	2.86	2.57	2.36	密度总和为 8.42	
	位级 2Σ	2.89	2.65	3.08	2.77		
	位级 3Σ	2.58	2.91	2.78	3.29		
	R	0.37	0.26	0.51	0.94		

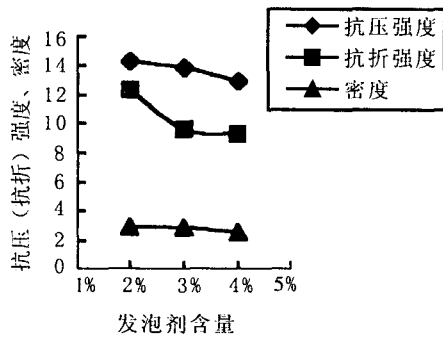


图3 发泡剂含量对各项指标的影响

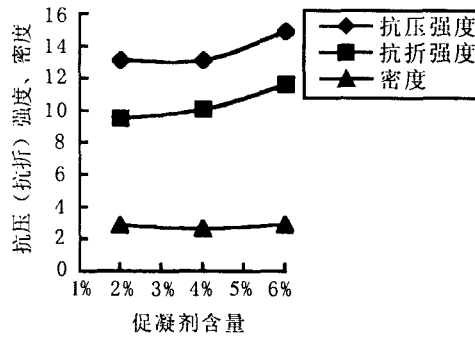


图4 促凝剂含量对各项指标的影响

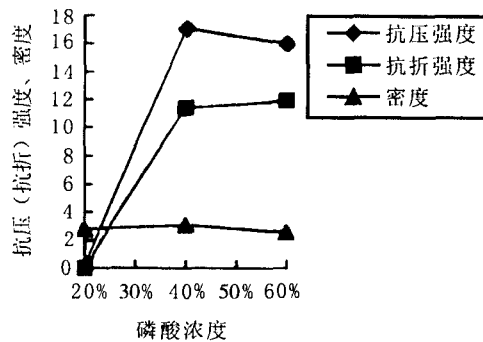


图5 磷酸浓度对各项指标的影响

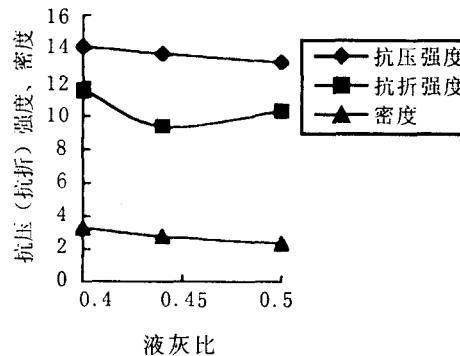


图6 液灰比对各项指标的影响

4 试验结果分析

4.1 发泡剂含量的影响

加入发泡剂的目的是用来减小材料的密度,并且在材料内部形成微孔.图3显示:随着发泡剂比例的增加,密度、抗折与抗压强度均呈减小趋势,但差别并不明显.而且从孔的均匀性来看,当发泡剂的含量为4%时,孔因相互连通而出现大孔,并使孔的均匀性降低.从这一实验现象可以认为,当材料中的空隙越多,泡沫化程度越高,将使强度下降.就总体而言,发泡剂的作用效果没有得到充分发挥,需要在发泡的同时进行稳泡,比如使发泡剂足够细,并且使发泡剂与物料混合非常均匀,这样使孔较小不易连通.

4.2 促凝剂含量的影响

从图4看出,促凝剂可使抗压与抗折强度提高,其原因是除了提高生坯强度外,在烧结过程中仍然参与磷酸盐的聚合反应,降低粉煤灰颗粒表面张力,使高温液相增加,从而有助于强度的提高.至于对密度影响不大的主要原因是所选用的促凝剂并不参与制孔,量太少,浆体粘度减少,不能保持气体;量太多,将抑制发泡.

4.3 磷酸浓度的影响

从图5与表3的极差分析可以看出,磷酸浓度对材料的抗折、抗压强度影响最大;还有随着磷酸浓度的提高,材料的抗折强度与抗压强度均快速升高,随后缓慢下降,其原因可能是:磷酸浓度小,水含量高,不足以进行液固反应;浓度过高,粘度增大,反应产物中混杂有大量未反应的磷酸,引起聚合磷酸盐的性能下降.另外,磷酸浓度对密度的影响不大.因为在发泡剂一定和磷酸过量的情况下,如果能够完全反应,发气量将保持一定,不发生明显的体积变化.

4.4 液灰比的影响

从图6和极差分析看出,液灰比对密度有影响:液灰比增大密度减小,当液灰比太大时,材料初期难以成型,干燥时间也需相应延长,而且产生许多大孔,使孔的均匀性降低,还有因粘度小,气孔不能保持,可能因塌陷而影响外观质量.液灰比太小时,塑性差,成型困难,由于没有表面吸附,颗粒空隙多,气体易逸出,反过来影响材料的容重.另一方面,液灰比对强度的影响还主要是磷酸与固体的质量比在发生作用.酸量不足和太多均不利于强度的增长.

5 结论

通过对影响粉煤灰磷酸盐微孔材料性能的可能性因素,如磷酸浓度、液灰比、发泡剂、促凝剂,初步研究表明:它们对材料性能均有不同程度的影响,其中磷酸浓度是影响材料抗折、抗压强度的主要因素,而液灰比是影响密度的主要因素.而就总体而言,材料的强度、微孔均匀度、变形状况均有待改善;同时磷酸盐材料的高温反应机理和强化机理均有待进一步研究.

参考文献:

- [1] 何凤山. 必须重视粉煤灰综合利用[J]. 粉煤灰综合利用, 2001, (1): 47
- [2] 陈嘉甫, 谭光薰. 磷酸盐的生产及应用[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1989. 12: 453 ~ 454
- [3] 张俊. 磷精细化学生产工艺[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1998. 12.