

响应曲面法优化氨法焙烧后粉煤灰除铁工艺

王 鹏, 魏德洲

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过响应曲面法(RSM)对粉煤灰与硫酸铵焙烧产物的浸出液进行除铁工艺参数的优化. 以反应温度、溶液 pH 值和晶种加入量为变量, 反应后溶液中铝离子质量浓度和铁离子质量浓度为相应变量, 分别对黄铵铁矾法除铁过程和针铁矿法除铁过程建立相应的数学模型, 并对影响因素进行了分析. 通过实验对模型进行了检验, 其误差在 5% 以内, 表明模型具有一定的可靠性. 对模型进行求解后, 分别得出黄铵铁矾法除铁和针铁矿法除铁最佳工艺条件.

关 键 词: 响应曲面法; 黄铵铁矾法除铁; 针铁矿法除铁; 工艺条件

中图分类号: TF 046

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)11-1617-05

Optimization of Iron Removal Process for Calcine of Fly Ash and Ammonium Sulfate via Response Surface Methodology

WANG Peng, WEI De-zhou

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Peng, E-mail: wp_zx@sina.com)

Abstract: The optimization of process parameters of iron removal for leachable liquid which is from calcined production of the fly ash and ammonia sulfate was described. The corresponding mathematical model on iron removal by ammonium jarosite method and goethite method were established, respectively. In the above process, the reaction temperature, pH value and adding amount of seed precipitation were variable, and the concentration of aluminum ions and iron ions were corresponding variables. The affecting factors were analyzed at the same time. The models are checked by experiment, and the error is less than 5%, which indicates the models are reliable. After the solution of the models, the best process condition of iron removal is given via ammonium jarosite method and goethite method respectively.

Key words: response surface methodology (RSM); removal of iron by ammonium jarosite method; removal of iron by goethite method; process condition

目前我国粉煤灰的累计堆放高达数十亿吨^[1]. 在我国粉煤灰的利用主要集中在建筑、建材、农业等方面, 属于低附加价值利用, 尤其对于高铝粉煤灰(氧化铝质量分数大于 30%)无疑是种浪费^[2]. 硫酸铵焙烧法是活化粉煤灰的一个有效方法, 该方法处理粉煤灰的优点为: 处理粉煤灰量大, 氧化铝的提取转化率高, 工艺流程简单, 硫酸铵循环利用; 对设备要求不高, 因而易于产业化^[3]. 硫酸铵与粉煤灰混合后, 经焙烧、浸出后得到硫酸铝、硫酸铁和硫酸亚铁混合溶液. 传统的除

铁方法有高锰酸钾氧化法、铁氰化钾法和伯胺萃取法, 但这些方法由于过滤困难、工艺复杂、萃取剂价格昂贵, 从而限制了其工业化应用^[4]. 近年来, 国内外对黄铵铁矾法和针铁矿法除铁的工艺过程研究较多, 但均缺乏相应的数学模型, 对除铁过程中影响因素缺乏系统的分析, 这些都影响了粉煤灰氨法提取氧化铝工艺的进一步发展. 响应面方法(response surface methodology, RSM)是一种可用于多因素系统中的优化方法^[5]. 本文以硫酸铵与粉煤灰焙烧后浸出液为研究对象, 对除铁

实验过程中所涉及的反应温度、溶液 pH 值和晶种加入量参数进行优化,建立相应的数学模型,对整个除铁过程进行优化,也为深入研究除铁过程提供理论依据和技术支持.

1 实 验

1.1 响应面分析法的设计

一般来讲,响应面函数的选取应满足两个方面的要求:一方面,响应曲面函数的数学表达式在基本能够反映真实函数的特征的前提下,应尽可能简单明了;另一方面,应在响应面函数中选取尽可能少的待定系数,以减少结构计算的工作量.研究表明,采用一个二次多项式就能满足大多数工程要求,即

$$y(x) = a + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k c_i x_i^2 \text{ 或 } y(x) = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n c_i x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n d_{ij} x_i x_j.$$

式中: $y(x)$ 为响应面函数; $i = 1, 2, \cdots, n$ 为基本随机变量; a, b_i, c_i, d_{ij} 为待定系数,可以采用回归分析方法确定其具体数值^[6-7].

1.2 实验原理

高浓度的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中沉铁的方法决定于 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系平衡状态. 根据相图可知,在高价铁溶液内,相应的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度可能形成一些不同组分的化合物,在非常稀的溶液

中($\rho(\text{Fe}^{3+}) < 1 \text{ g/L}$)形成 $\alpha - \text{FeOOH}$ (针铁矿),在较浓的溶液中($\rho(\text{Fe}^{3+}) > 20 \text{ g/L}$)形成 $\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ (水和氢黄铁矾)^[8]. 因此对于高铁溶液除铁采用黄铁矾法,降低溶液中铁离子的含量;通过控制溶液的 pH 值,减少铝离子的损失率. 对于低铁溶液除铁采用针铁矿法,使得溶液中铁离子含量达到氧化铝生产要求;形成的针铁矿和铝铵矾加入硫酸氢铵使其溶解,溶液返回原溶出液中. 通过此流程,最终溶液中的铁离子通过黄铵铁矾的形式析出;铝离子在整个过程中没有损失. 反应过程中生成的黄铵铁矾、针铁矿和铝铵矾均非常容易过滤和洗涤.

2 结果与讨论

2.1 黄铵铁矾法除铁

为研究黄铵铁矾法除铁过程中各因素对最终溶液中铝离子浓度和铁离子浓度的影响,采用铝离子质量浓度为 40 g/L、铁离子质量浓度为 4 g/L、体积为 500 mL 的浸出液为研究对象. 反应温度、溶液 pH 值和加入晶种量为自变量(分别用 x_1, x_2 和 x_3 表示),其变化范围分别是: x_1 为 60 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$; x_2 为 1.0 ~ 2.0; x_3 为 0 ~ 15 g. 最终溶液中铝离子质量浓度和铁离子质量浓度为响应变量(分别用 Y_1 和 Y_2 表示),采用中心复合设计实验,实验结果和模型预测值如表 1 所示.

表 1 黄铵铁矾法除铁试验结果
Table 1 The test result of removal of iron by ammonium jarosite method

序号	x_1 $^{\circ}\text{C}$	x_2	x_3 g	Y_1 实验值 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Y_1 预测值 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Y_2 实验值 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Y_2 预测值 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	75.00	0.66	7.50	40.00	40.47	4.00	3.88
2	75.00	1.50	7.50	40.00	39.71	2.79	2.85
3	90.00	1.00	15.00	38.57	38.48	3.62	3.70
4	75.00	1.50	7.50	40.00	40.00	2.86	2.85
5	90.00	2.00	15.00	38.66	38.61	0.77	0.75
6	60.00	2.00	0.00	40.00	39.77	3.82	3.81
7	60.00	2.00	15.00	40.00	39.78	3.48	3.51
8	90.00	2.00	0.00	40.00	40.04	1.48	1.42
9	90.00	1.00	0.00	40.00	40.04	4.00	4.04
10	60.00	1.00	15.00	40.00	40.04	4.00	4.13
11	75.00	1.50	7.50	40.00	40.04	2.83	2.85
12	100.23	1.50	7.50	40.00	40.04	1.45	1.55
13	75.00	1.50	20.11	40.00	40.04	4.00	3.97
14	75.00	1.50	7.50	36.82	34.92	2.81	2.85
15	75.00	2.34	7.50	40.00	39.46	1.14	1.16
16	49.77	1.50	7.50	40.00	40.49	4.00	3.91
17	60.00	1.00	0.00	34.68	36.11	4.00	4.09
18	75.00	1.50	0.00	40.00	40.53	3.44	3.50
19	75.00	1.50	7.50	34.72	35.98	2.78	2.85
20	75.00	1.50	7.50	40.00	38.92	2.92	2.85

对表 1 中实验数据进行多元回归方差分析, 获得响应变量铝离子质量浓度 Y_1 和铁离子质量浓度 Y_2 与自变量反应温度 x_1 、溶液 pH 值 x_2 和加入晶种量 x_3 的二次回归方程预测模型为

$$Y_1 = 22.483\,63 + 0.213\,70x_1 + 16.488\,32x_2 + 0.126\,97x_3 - 0.105x_1x_2 - 5.777\,78 \times 10^{-4}x_1x_3 - 0.011\,333x_2x_3 - 5.507\,85 \times 10^{-4}x_1^2 - 3.804\,97x_2^2 - 4.072\,71 \times 10^{-3}x_3^2,$$

表 2 黄铵铁矾法除铁回归分析结果
Table 2 Results of regression analysis of removal of iron by ammonium jarosite method

来源	平方和	自由度	均方差	F 值	概率 P	R^2	\bar{R}^2
Y_1	50.04	9	5.56	16.94	<0.000 1	0.938 457	0.883 068
Y_2	21.10	9	2.34	251.49	<0.000 1	0.995 601	0.991 643

从表 2 可以看出,二次回归模型 F 值分别为 16.94 和 251.49,其对应的概率 P 均 <0.000 1, 即该 Y_1 和 Y_2 与回归方程总体关系显著. 对二次模型进行拟合优度检测和显著性检验,决定系数 R^2 分别为 0.938 457 和 0.995 601,调整的 \bar{R}^2 分别为 0.883 068 和 0.991 643. 说明回归方程对样本数据点的拟合优度较高,模型拟合效果较好. 从总体上来看,用该二次回归模型推出总体预测值是有效的. 在所考察的因素水平内,pH 值和温度对溶液中铝离子质量浓度和铁离子质量浓度影响较为显著,且存在一定的交互作用. 铝离子质量浓度受晶种的影响不大,表明铝离子不能在黄铵铁矾晶核表面吸附;加入晶种后,溶液中铁离子的质量浓度先降低,后变化不明显,存在最大值. 对影响模型的因素进行分析可知:影响黄铵铁矾法除铁过程中铝离子和铁离子质量浓度的最主要因素为溶液的 pH 值,其次为反应温度,晶种加入量的影响最小.

2.2 针铁矿法除铁

采用同样的方法对针铁矿法除铁条件进行优化. 采用铝离子质量浓度为 40 g/L、铁离子质量浓度为1 g/L、体积为 500 mL 的溶液为研究对象. 反应温度、溶液 pH 值和加入晶种量为自变量(分别用 x_1 、 x_2 和 x_3 表示),其变化范围分别是: x_1 为 60~90 ℃; x_2 为 2.0~3.0; x_3 为 0~15 g. 最终溶液中铝离子质量浓度和铁离子质量浓度为响应变量,分别用 Y_3 和 Y_4 表示,采用中心复合设计实验,实验结果和模型预测值如表 3 所示.

对表 3 中实验数据进行多元回归方差分析, 获得针铁矿法除铁过程中响应变量铝离子质量浓度 Y_3 和铁离子质量浓度 Y_4 与自变量反应温度 x_1 、溶液 pH 值 x_2 和加入晶种量 x_3 的二次回归方

$$Y_2 = -2.140\,98 + 0.104\,56x_1 + 5.778\,9x_2 - 0.056\,663x_3 - 0.077\,833x_1x_2 - 8.333\,33 \times 10^{-4} \times x_1x_3 - 0.022\,333x_2x_3 - 1.933\,75 \times 10^{-4}x_1^2 - 0.463\,95x_2^2 + 8.736\,66 \times 10^{-3}x_3^2.$$

从表 1 的实验值和预测值对比可以看出,实验值与预测值较为接近. 对回归方程进行 F 检验,其结果见表 2.

程预测模型为

$$Y_3 = -20.521\,8 + 0.535\,141x_1 + 43.722\,12x_2 + 0.095\,83x_3 - 0.112\,17x_1x_2 + 0.000\,656x_1x_3 - 0.085\,67x_2x_3 - 0.002\,85x_1^2 - 9.007\,64x_2^2 - 0.009\,34x_3^2,$$

$$Y_4 = 2\,069.749 - 20.899\,7x_1 - 575.842x_2 - 6.950\,52x_3 + 0.521\,833x_1x_2 + 0.026\,456x_1x_3 + 0.751x_2x_3 + 0.093\,571x_1^2 + 74.081\,44x_2^2 + 0.088\,401x_3^2.$$

从表 3 的实验值和预测值对比可以看出,实验值与预测值较为接近. 对回归方程进行 F 检验,其结果见表 4.

从表 4 可以看出,二次回归模型 F 值分别为 3 343.86和6 432.99,其对应的概率 P 均 <0.000 1, 即该 Y_1 和 Y_2 与回归方程总体关系显著. 对二次模型进行拟合优度检测和显著性检验,决定系数 R^2 分别为 0.999 66 和 0.999 8,调整的 \bar{R}^2 分别为 0.999 36 和 0.999 7. 说明回归方程对样本数据点的拟合优度较高,模型拟合效果较好. 从总体上来看,用该二次回归模型推出总体预测值是有效的. 在所考察的因素水平内,pH 值和温度对溶液中铝离子质量浓度和铁离子质量浓度影响较为显著,且存在一定的交互作用. 铝离子质量浓度受晶种的影响不大,表明铝离子不能在针铁矿所形成的晶核表面吸附;当大量针铁矿晶种存在时,晶种发挥作用,铁离子迅速吸附在晶种表面,并快速发生水解,最后脱落形成新晶核,在二次成核过程中不断地消耗铁离子,晶核直接长成大晶体,实现除铁^[9]. 对影响模型的因素进行分析可知:影响针铁矿法除铁过程中铝离子质量浓度的最主要因素为溶液的 pH 值,其次为反应温度,晶种加入量的影

响最小;影响铁离子质量浓度的最主要因素为反应温度,其次为溶液的 pH 值,晶种加入量的影响最小.

表 3 针铁矿法除铁试验结果
Table 3 The test result of removal of iron by goethite method

序号	$\frac{x_1}{\text{℃}}$	x_2	$\frac{x_3}{\text{g}}$	$\frac{Y_1 \text{ 实验值}}{(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{Y_1 \text{ 预测值}}{(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{Y_2 \text{ 实验值}}{(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{Y_2 \text{ 预测值}}{(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$
1	90.00	3.00	0.00	24.32	24.37	26.48	26.80
2	75.00	2.50	7.50	34.50	34.51	131.61	131.66
3	100.23	2.50	7.50	29.42	28.47	55.78	55.97
4	90.00	3.00	15.00	21.37	20.73	13.95	11.95
5	75.00	2.50	7.50	34.61	34.51	131.56	131.66
6	75.00	2.50	7.50	34.50	34.51	131.87	131.66
7	90.00	2.00	15.00	32.48	33.43	156.80	159.15
8	75.00	2.50	0.00	36.71	35.56	150.78	149.86
9	60.00	3.00	15.00	28.42	27.30	159.42	159.00
10	75.00	1.66	7.50	37.82	36.87	322.00	319.15
11	60.00	2.00	0.00	38.64	39.28	357.00	359.88
12	75.00	2.50	7.50	34.48	34.51	132.10	131.66
13	60.00	3.00	0.00	31.68	31.23	188.58	185.76
14	75.00	3.34	7.50	18.31	19.42	48.45	48.94
15	75.00	2.50	7.50	34.52	34.51	130.98	131.66
16	75.00	2.50	20.11	30.18	30.39	122.52	123.49
17	75.00	2.50	7.50	34.37	34.51	131.40	131.66
18	49.77	2.50	7.50	36.82	36.94	326.00	326.45
19	90.00	2.00	0.00	34.76	35.78	185.32	185.27
20	60.00	2.00	15.00	36.78	36.64	322.65	321.86

表 4 针铁矿法除铁回归分析结果
Table 4 Results of regression analysis of removal of iron by goethite method

来源	平方和	自由度	均方差	F 值	概率 P	R^2	\bar{R}^2
Y_3	570.01	9	63.33	3 343.86	<0.000 1	0.999 66	0.999 36
Y_4	189 265.77	9	21 029.53	6 432.99	<0.000 1	0.999 8	0.999 7

3 参数优化

优化的目的就是求解在黄铵铁矾法除铁过程中加入晶种最小量,使得铝离子质量浓度达到最

大,且铁离子质量浓度达到最小;在针铁矿法除铁过程中加入晶种的最小值,使得铝离子质量浓度最大,铁离子质量浓度小于 15 mg/L. 利用 Matlab 优化工具箱求解后,所得到的结果与实验结果进行对比分析,其结果见表 5.

表 5 对比分析结果
Table 5 The results of comparison and analysis

除铁方法	变量	$\frac{\text{反应温度}}{\text{℃}}$	pH 值	$\frac{\text{晶种加入量}}{\text{g}}$	$\frac{\text{铝离子质量}}{\text{浓度}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{\text{铁离子质量}}{\text{浓度}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$
黄铵铁矾法除铁	条件	60 ~ 90	1 ~ 2	min	max	min
	预测值	90	1.58	9.01	39.07	1.82
	实验值	90	1.58	9.01	39.88	1.78
	误差/%	—	—	—	2.03	2.24
针铁矿法除铁	条件	60 ~ 90	2 ~ 3	min	max	$<15\times10^{-3}$
	预测值	90	3	8.7	23.05	13.95
	实验值	90	3	8.7	22.43	13.55
	误差/%	—	—	—	2.76	2.95

从表 5 可以看出,整个除铁过程误差均在 5% 以内,说明模型是可靠的. 因此黄铵铁矾法除铁最佳工艺条件:温度为 90 ℃,pH 值为 1.58,晶种加入量为 9.01 g. 针铁矿法除铁最佳工艺条件:温度为 90 ℃,pH 值为 3.0,晶种加入量为 8.7 g.

4 结 论

1) 分别对黄铵铁矾法除铁过程和针铁矿法除铁过程建立相应的数学模型,经检验误差在 5% 以内,具有一定的可靠性.

2) 影响黄铵铁矾法除铁过程中铝离子和铁离子质量浓度的因素依次为溶液的 pH 值、反应温度和晶种加入量. 影响针铁矿法除铁过程中铝离子质量浓度的因素依次为溶液的 pH 值、反应温度和晶种加入量;影响铁离子质量浓度的因素依次为反应温度、溶液的 pH 值和晶种加入量.

3) 黄铵铁矾法除铁最佳工艺条件:温度为 90 ℃,pH 值为 1.58,晶种加入量为 9.01 g. 针铁矿法除铁最佳工艺条件:温度为 90 ℃,pH 值为 3.0,晶种加入量为 8.7 g.

参考文献:

[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 Jiang-feng, Shao Long-yi, Yu Li-feng. Preparation of M50 mullet derived directly from high alumina fly ash[J].

Mineral Petrol,2008,28(1):17-20.)

[2] Seidel A, Slusznv A, Shelef G, *et al.* Variation in fly ash properties with milling and acid leaching[J]. *Fuel*,2005,84(1):89-96.

[3] 李来时. 粉煤灰中提取氧化铝研究新进展[J]. 轻金属,2011(11):19-21.
(Li Lai-shi. New achievements of extracting alumina from fly ash[J]. *Light Metal*,2011(11):19-21.)

[4] 贾丽慧,刘安昌. 中国硫酸铝除铁技术的研究进展[J]. 无机盐工业,2006(8):71-75.
(Jia Li-hui, Liu An-chang. The research progress of technique of iron-removing from aluminum sulfate in China [J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2006(8):71-75.)

[5] Liu C B, Hu B, Chen S L. Utilization of condensed distillers soluble as nutrient supplement for production of Nixing and lactic acid from whey [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*,2007,137:875-884.

[6] Linder M, Kochanowski N, Fanni J, *et al.* Response surface optimization of lipase-catalyzed desertification of glycerol and n-3 polyunsaturated fatty acids from salmon oil[J]. *Process Biochemistry*,2005,40:273-279.

[7] Minem C, Pelizzetti E, Malato S, *et al.* Large solar plant photo catalytic water decontamination: degradation of pentachlompheno[J]. *Solar Energy*,2009,56(5):411-419.

[8] 梅光贵,王德润,周敬元. 湿法炼锌学[M]. 长沙:中南大学出版社,2001:220-225.
(Mei Guang-gui, Wang De-run, Zhou Jing-yuan. Hydrometallurgy of zinc [M]. Changsha: Central South University Press,2001:220-225.)

[9] Deng Y G, Chen Q Y. Removal of ferrous/ferric ions from zinc leaching solution by goethite process [J]. *Nonferrous Metals*,2010(8):31-37.