



利用煤矸石制备超细氢氧化铝的试验研究

王明玮, 杨 静, 马鸿文, 苏双青, 郭 锋

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:为探索煤矸石的高附加值和清洁利用,以内蒙古某地的煤矸石为原料,采用改良的碱石灰烧结法处理煤矸石,使煤矸石中的 SiO_2 组分转化为 CaSiO_3 ,然后将烧结熟料水溶后所得到的 NaAlO_2 溶液,经脱硅除杂及降低苛性比处理,利用碳酸化分解法制备超细氢氧化铝粉体。结果表明:煤矸石经加碱烧结后,熟料的 Al_2O_3 溶出率为 81%;碳酸化分解法制备超细氢氧化铝粉体为结晶度和分散性较好的拜耳石,颗粒尺寸大多在 300~500 nm 之间。

关键词:煤矸石;烧结;碳酸化分解;超细氢氧化铝

中图分类号:TF803.21

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2011)05-0049-03

Experimental Study on Preparation of Ultrafine Aluminum Hydroxide Powders from Coal Gangue

Wang Mingwei, Yang Jing, Ma Hongwen,
Su Shuangqing, Guo Feng

(School of Materials Science and Engineering, China University of
Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to research the new technique of high added value and clean use of coal gangue, the coal gangue from Inner Mongolia was used as raw materials, the improved soda lime sintering process was employed to deal with coal gangue by turning SiO_2 into CaSiO_3 . The purified NaAlO_2 solution was obtained by desilication of the initial NaAlO_2 solution from the dissolution of calcined clinkers. Then the ultrafine aluminum hydroxide powders were prepared by carbonization method. The results showed that the dissolution rate of Al_2O_3 of calcinated coal gangue was 81%. The prepared ultrafine aluminum hydroxide powders were bayerite with good crystallinity and dispersivity, and their particle size was mostly between 300~500 nm.

Key words: coal gangue; calcination; carbonization; ultrafine aluminum hydroxide powders

我国是煤炭资源大国,煤炭在能源消耗中所占比例约为 69%。在煤炭生产加工过程中产生大量的固体废物——煤矸石,其产量约占煤炭开采量的 10%~25%。仅 2007 年我国的煤炭产量就高达 25.5 亿 t,估计排放煤矸石超过 4 亿 t,目前已累计堆放煤矸石超过 30 亿 t,而且每年正以大于 1.6 亿 t 的速度增长。大量煤矸石长期堆放不仅占用大量土地,而且造成环境污染,危害人体健康,因此,煤矸石的综合利用,特别是煤矸石的高附加值、清洁利用研究迫在眉睫^[1-2]。煤矸石中氧化铝的质量分数为 20%~35%,是制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 的备用资源,但目前煤矸石大多用来生产砖、空心砌块等,这是对煤矸石中铝资源的巨大浪费^[3]。

超细氢氧化铝粉体平均粒径小于 1 μm ,具有比表面积大、密度小、白度高等许多优良的物理化学性能,可用作阻燃剂、造纸填料、牙膏摩擦剂等,获得高附加效益,如氢氧化铝超细粉可作为填料均匀分散在橡胶、塑料、聚合物中,改善材料的限氧指数和力学性能,提高其阻燃效果^[4-5]。本文中采用改进的碱石灰烧结法使 Al_2O_3 的溶出率超过 80%,并利用碳酸化分解法制备超细氢氧化铝,为煤矸石的高附加价值利用开辟新的技术途径。

1 试验部分

1.1 原料

主要原料为内蒙古某地的煤矸石,其化学组分如表 1 所示,主要组分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。

其他试剂为:工业纯碱 Na_2CO_3 ,天津碱厂;轻质碳酸钙,北京市金顶碳酸钙厂;氧化钙,分析纯,广东汕头市西陇化工厂;铝酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;九水合硅酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,北京化工厂;聚乙二醇

表 1 内蒙古某地煤矸石的主要化学成分

Tab.1 Chemical composition of coal gangue

组分	w/%	组分	w/%	组分	w/%
SiO_2	33.50	CaO	1.11	MnO	0.020
Al_2O_3	27.96	Na_2O	0.17	MgO	0.48
Fe_2O_3	1.68	K_2O	0.35	P_2O_5	0.079
TiO_2	0.74	H_2O^-	0.43	烧失量	34.24

收稿日期:2011-04-19,修回日期:2011-06-08。

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目,编号:2006BAD10B04;中国地质大学(北京)矿物材料开发应用国家专业实验室开放基金。

第一作者简介:王明玮(1985-),男,硕士研究生,研究方向为材料学。电话:010-82339647,E-mail 417093684@qq.com。

通信作者:杨静(1969-),女,副教授,研究方向为功能陶瓷材料和介孔材料。电话:010-82320512,E-mail yjcl@cugb.edu.cn。

20000,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;聚乙二醇 10000,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;聚乙二醇 2000,分析纯,广东汕头市西陇化工厂;聚乙二醇 400,分析纯,北京益利精细化学品有限公司。

由煤矸石的 X 射线衍射图谱(图 1)分析可知,该煤矸石的主要矿物相是高岭石。

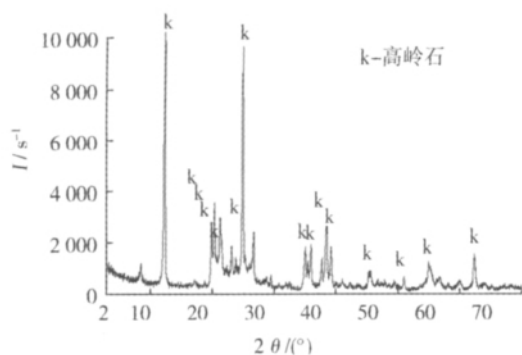


图 1 煤矸石的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of coal gangue

1.2 试验过程

将粉碎后的煤矸石按和轻质碳酸钙、纯碱以一定质量比进行配料^[1]。配料后在球磨机中混磨均匀,得到混合料,即生料。将生料放在马弗炉中于 1 050 ℃保温 2 h 制得烧结熟料。然后,将烧结熟料进行水溶,水溶条件为:熟料中氧化铝与水的质量比(简称为固液比)为 1:10,搅拌速率为 200 r/min,溶出温度为 70 ℃,溶出时间为 10 min。水溶出结束后,真空抽滤进行固-液分离,滤渣在常压、105 ℃下于干燥箱中恒温干燥 12 h 后进行化学组分分析。对滤液进行预脱硅除杂及深度脱硅后获得精制铝酸钠溶液。

精制铝酸钠溶液碳酸化分解法制备超细氢氧化铝的过程为:量取 NaAlO₂ 溶液,配成 100 mL 质量浓度为 60 g/L 的溶液,然后加入质量比 $m(\text{PEG20000}):m(\text{PEG10000}):m(\text{PEG2000}):m(\text{PEG400})=1:1:1:1$ 的混合分散剂,分散剂的质量分数为 4%,加入量为溶液中 Al₂O₃ 质量的 2%,在室温(25 ℃左右)条件下置于磁力搅拌器上均匀搅拌 30 min 后,先以 400 mL/min 的速度通入体积分数为 40%的 CO₂,当溶液突然混浊时,调节气体通入速度到指定流量,反应终点 pH 值为 12.5。将沉淀离心分离,并用 200 mL 蒸馏水洗涤 2~3 次,用 200 mL 无水乙醇洗涤 2 次,最后将滤饼在 105 ℃的烘箱中干燥 2 h,即得超细氢氧化铝产品,并对产品进行物相和形貌分析。

2 结果与分析

2.1 煤矸石煅烧及熟料水溶

煤矸石与碳酸钙、纯碱混合焙烧后所得熟料的 X 射线衍射图谱如图 2 所示。熟料水溶后过滤得到的固体为滤渣,熟料和滤渣的化学成分见表 2。由图 2 可以

看出,生料经 1 050 ℃焙烧 2 h 后,原料中高岭石、碳酸钙及碳酸钠的物相消失,所得熟料中主要物相有硅酸钠钙(Na₂CaSiO₄)、偏铝酸钠(NaAlO₂)和硅酸铝钠(Na_{1.95}Al_{1.95}Si_{0.05}O₄)。在烧结熟料可以水溶出部分氧化铝组分,而硅酸钠钙中的硅可以转变成具有高附加值的活性硅酸钙。

在熟料溶出过程中,其中的氧化铝并不能完全进

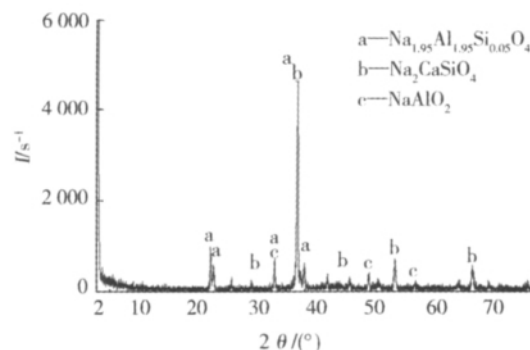


图 2 熟料的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD pattern of calcined product

表 2 熟料和滤渣的化学组分

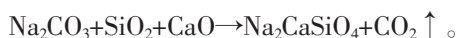
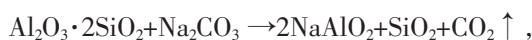
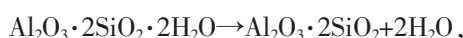
Tab.2 Chemical composition of calcined clinkers and residues %

样品	组分						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
熟料	20.9	15.2	1.13	0.03	31.2	29.4	0.07
滤渣	28.95	3.98	1.52	0.04	42.90	11.83	0.08

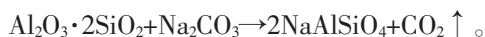
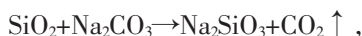
入溶液,可按下式计算 Al₂O₃ 的溶出率 $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$:

$$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3) = [(m(\text{Al}_2\text{O}_3)_c - m(\text{Al}_2\text{O}_3)_r) / m(\text{Al}_2\text{O}_3)_c] \times 100\%.$$

计算得到本试验中 Al₂O₃ 的溶出率为 81%。烧结及溶出过程中发生的主要化学反应^[6-8]如下:



在烧结过程中,也不排除以下副反应的发生:



副反应的发生造成了氧化铝的损失,同时在水溶出过程中,水解产生的 $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ 又会与 NaAlO₂ 发生反应生成不溶于水的水合铝硅酸钠^[9-11],使铝进入渣中,造成铝的二次反应损失。

2.2 精制铝酸钠溶液的制备

烧结熟料加水溶解后得到铝酸钠粗液的化学成分分析如表 3 所示,其特点是 Na₂O 与 Al₂O₃ 的物质的量比适中而硅量指数(铝酸钠溶液中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的质量比,为 21)低,必须脱硅才适于用碳分法制备超细氢氧化铝^[12]。量取碱浸滤液,添加适量晶种(自制水合铝硅酸钠),混合均匀后放入反应釜中,加热到 160 ℃并保温 6 h 进行预脱硅(一次脱硅)处理,自然降温到室温后真

空抽滤。脱硅后溶液的化学成分分析结果见表 3。

表 3 铝酸钠溶液的化学成分分析结果

Tab.3 Chemical composition of NaAlO₂ solution g/L

溶液	氧化物					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
铝酸钠粗液	2.38	49.21	0.001	0.001	0.03	65.77
一次脱硅	0.096	34.4	—	—	0.01	49.91
二次脱硅	0.018	35.79	0.001	—	0.01	51.21

由表中数据可以看出,通过一次脱硅,二氧化硅的质量浓度由 2.38 g/L 下降至 0.096 g/L,硅量指数由 21 高到了 358。此时,若利用该溶液为原料与二氧化碳发生反应,溶液中的二氧化硅杂质绝大部分会进入超细氢氧化铝产品中,影响其纯度,因此,需要对铝酸钠溶液进行深度脱硅(二次脱硅)。本试验中通过添加氧化钙,使其与溶液中的二氧化硅形成水化石榴石析出,达到脱硅除杂,提高铝酸钠溶液硅量指数的目的。二次脱硅后溶液的化学成分分析结果见表 3,所得铝酸钠溶液的 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.36$,硅量指数为 1 988,该溶液适合碳酸化分解法制备超细氢氧化铝。

2.3 碳酸化分解法制备超细氢氧化铝

铝酸钠溶液中含有的铝、少量硅均以配位离子的形式存在,而且配位形式多样,结构复杂,如 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 和 $\text{SiO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 等^[13]。关于铝酸钠溶液碳酸化分解的机理,迄今仍没有形成统一的观点,比较认可的主要有以下几点:1)碳分过程中氢氧化铝的形成途径不唯一,存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 自发水解或铝酸钠先形成某种中间相再转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等多种方式,这是铝酸钠溶液碳酸化生产氧化铝得以实现的最基本的化学原理;2)二氧化碳与氢氧化钠中和反应降低溶液 pH 值,即溶液碱性降低是碳分持续进行的主要推动力;3)碳分后期溶液出现过碳酸化,丝钠铝石的析出导致产品中钠含量明显升高。

以制得的铝酸钠溶液为铝源,采用碳分法制备得到的超细氢氧化铝产品,图 3 为超细氢氧化铝的 X 射线粉晶衍射谱图。可以看出,氢氧化铝的结晶度较好,为拜耳石结构。从超细氢氧化铝的扫描电镜(SEM)图像(图 4),可以看出,颗粒大小较均匀,尺寸大多在 300~500 nm 之间。

3 结论

内蒙古某地煤矸石中含有质量分数约 28%的氧化铝,是制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的良好资源。试验结果表明:将煤矸石与轻质碳酸钙、纯碱混合,在 1 050 ℃保温 2 h 所得熟料水溶 Al_2O_3 的溶出率为 81%。以烧结熟料溶出的铝酸钠溶液为初始溶液,经脱硅处理得到的铝酸钠溶液为铝源,采用碳酸化分解法成功制备了超细氢

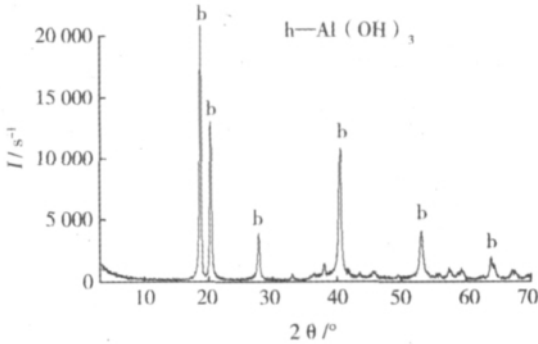


图 3 超细氢氧化铝的 X 射线衍射谱图
Fig.3 XRD pattern of ultrafine aluminum hydroxide powders

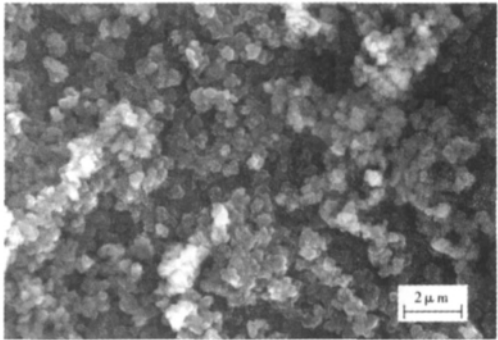


图 4 超细氢氧化铝的扫描电镜图像
Fig.4 SEM image of ultrafine aluminum hydroxide particles

氧化铝,产品为结晶度和分散性较好的拜耳石,颗粒尺寸大多在 300~500 nm。

参考文献(References):

[1] 郭锋. 煤矸石硅铝分离及富硅溶液用于制备超细氧化硅粉体的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010
[2] 刘小波. 我国煤矸石利用的现状与展望[J]. 煤矿环境保护, 1997, 11 (3): 35-37
[3] 郭伟. 煤矸石资源化的研究进展[J]. 中国矿业, 2007, 16(7): 85-87
[4] PANDEY J, JITENDRA K, PRATHEEP K. An overview on the degradability of polymer nano-composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004(5): 234-250
[5] 王建立, 和风枝, 陈启元. 阻燃剂用超细氢氧化铝的制备应用及展望[J]. 中国粉体技术, 2007, 16(1): 32-34
[6] 肖秋国, 傅勇坚, 张红, 等. 从煤矸石中提取氧化铝的影响因素[J]. 煤炭科学技术, 2002, 30(2): 60-62
[7] 李小斌, 谭培龙, 吕卫军, 等. 高岭石碱石灰的烧结过程[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4): 422-426
[8] 王捷. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006
[9] 陈滨. 氧化铝生产中熟料溶出二次反应与高浓度粗液制备技术[D]. 长沙: 中南大学, 2008
[10] 曾小强, 叶亚平, 王明文, 等. 粉煤灰分布溶出硅铝制备纯沸石分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (1): 19-23
[11] 陈万坤, 彭英才. 一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997
[12] 毕诗文. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
[13] BORSELLA E, BOTTI S. Laser-driven synthesis of non-crystalline alumina powders from gas-phase precursors[J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(10): 1345-1347