

煅烧温度和添加剂对提高煤矸石中氧化铝溶出率的实验研究

崔莉¹ 王东飞² 张俊才² 程芳琴^{1*}

(1. 山西大学环境科学与工程研究中心, 太原 030006; 2. 潞安矿业集团公司技术中心, 长治 046204)

摘要 煤矸石是煤炭在开采、洗选过程中产生的固体废弃物, 其中二氧化硅、氧化铝和碳占到矸石总量的 90% 以上, 又是一种可以利用的资源。实验以山西潞安煤矿的洗矸为原料, 采用 SEM、IR 和 XRD 等分析测试手段对不同煅烧温度下的煤矸石进行微观形貌、化学键变化和矿物组成的分析研究, 确定氧化铝的活化温度区间; 并根据煤矸石的活化机理, 选择提高氧化铝溶出率的添加剂。实验结果为: 煤矸石中氧化铝的活化温度区间为 600 ~ 850 °C; 酸浸过程中添加氟化钠可以打开煤矸石中的 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, 使氧化铝溶出率达到 90% 以上, 和通常条件下氧化铝的溶出率相比提高 20% 左右。本研究为煤矸石高值利用提取氧化铝提供了技术基础, 也为粉煤灰等低铝含量矿物的开发利用提供借鉴。

关键词 煤矸石 氧化铝 煅烧温度 添加剂

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)03-0539-05

Study on the effect of calcine temperature and additives on aluminum oxide extraction from coal gangue

Cui Li¹ Wang Dongfei² Zhang Juncai² Cheng Fangqin¹

(1. Center of Environmental Science and Engineering, Taiyuan 030006;

2. Lu'an Mining Industry (Group) Co. Ltd. Technical Center, Changzhi 046204)

Abstract Coal gangue is industrial residue that is discharged when coal is excavated and washed in the production course of coal mine, and is one of industrial solid wastes with biggest discharge. Aluminum oxide (Al_2O_3), silicon dioxide (SiO_2), carbon (C) account for more than 90% of coal gangue; so coal gangue can be used. In this paper, in order to explore the mechanism of coal gangue activation, scanning electronic microscope (SEM), infrared (IR), X-ray diffraction (XRD) measurement were used to systematically study calcined coal gangue at different temperatures. Additive which can promote Al_2O_3 extraction was gained. The experimental results show that coal gangue is activated being calcined at the temperature between 600 °C and 850 °C. Alumina leaching rate reaches more than 90% with the additive of NaF. The alumina leaching rate is 20% higher than normal process. This study has a great significance on utilization of coal gangue resources, also provides reference for low aluminum mineral development and utilization.

Key words coal gangue; aluminum oxide; calcine temperature; additive

煤矸石是煤矿在采煤和煤炭洗选过程中排出的质地坚硬的固体废弃物, 其主要化学组成为 SiO_2 (52% ~ 65%)、 Al_2O_3 (16% ~ 36%) 和 C (4% ~ 25%) 等, 也是一种可以利用的资源。目前, 煤矸石利用的技术主要有 2 种, 一种是利用矸石中的低位热值发电, 技术比较成熟^[1]; 另一种是利用矸石生产矸石砖和生产水泥^[2~4], 目前已经有建成矸石砖和矸石生产水泥的生产线。但以上这 2 种途径煤矸石中的氧化铝利用率低。许多文献报道了利用煤矸石中氧化铝提取化学产品的方法^[5~9], 但提取工艺不成熟。

所以本研究以提高氧化铝的溶出率为目标, 进

行煤矸石中氧化铝煅烧和溶浸工艺研究。

新鲜的煤矸石本身无活性, 结构、晶相稳定^[10]。所以常温下氧化铝的溶出率低, 只有高温煅烧才能使煤矸石中的氧化铝组分转变为活性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 具有溶出特性; 但温度过高, 煤矸石烧结, 形成莫来石

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAB24B01); 山西潞安环能资助项目(2005 潞安技字 025)

收稿日期:2008-05-23; **修订日期:**2008-09-08

作者简介:崔莉(1985~), 女, 硕士研究生, 主要从事煤炭固体废弃物的研究工作。E-mail: cui.li.123@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cfangqin@sxu.edu.cn

和方石英等晶体,活性又会下降^[11,12]。因此,研究煤矸石煅烧活化机理及其活化的适宜温度很重要。

许多学者用酸法和碱法对氧化铝的溶出进行研究,认为碱法生产工艺难度较高,设备投资较大,且容易将含硅杂质带入含铝滤液^[13~15];酸法适用于粘土矿、煤矸石、高岭土、一水软铝石和三水铝石等矿物原料。本课题组在进行酸法提取煤矸石中氧化铝的实验研究中,找出了煤矸石溶出的优化条件,使氧化铝溶出率达到 71.49%^[16]。有学者在以煤矸石为原料生产水泥的过程中通过添加剂来激活粉煤灰和煤矸石的活性,但结果主要是提高了水泥的强度^[17,18],对提高氧化铝浸取率的研究少有报道。

本研究从不同温度煅烧活化煤矸石中氧化铝和酸浸溶出煅烧后煤矸石中氧化铝 2 个过程着手,进行煤矸石煅烧机理研究以及添加剂的选取实验研究,以期达到最大限度的提取氧化铝的目的。

1 实验部分

1.1 原材料

本实验所用的煤矸石取自于山西潞安王庄矿的洗选过程产生的煤矸石,颜色呈炭黑色。采用四分法在矸石山上取样,经破碎、粉碎后,采用我国能源部标准煤灰成分的分析方法(SD 323-1989)进行化学组分分析,其化学组分及其平均含量为: $\omega(\text{SiO}_2) = 41.45\%$, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 23.43\%$, $\omega(\text{C}) = 22.12\%$, $\omega(\text{CaO}) = 3.17\%$, $\omega(\text{MgO}) = 3.63\%$, $\omega(\text{SO}_2) = 0.30\%$ 。

将煤矸石块用 PE-250 × 400 型腭式破碎机破碎,然后将破碎后的物料用 GJ-1 型制样粉碎机粉碎,粉碎后的煤矸石物料用标准筛(按照 GB6003.1-1997 标准生产的直径为 200 mm 的标准分级筛)筛分,筛分出 60 ~ 80 目的煤矸石粉末备用。

1.2 煅烧温度对煤矸石活性的影响

将 60 ~ 80 目的煤矸石粉末平铺在耐高温的瓷板上,放入 DRZ-12 型温度控制器中,从室温分别缓慢升温至 600、650、700 和 750 ~ 1 000 °C (每隔 50 °C 为一煅烧温度),在每一煅烧温度下保温 2 h 后立即取出自然冷却,依次制得不同煅烧温度下的煤矸石试样;分别采用 JSM-6301 型扫描电子显微镜(SEM, 清华大学,产地:日本)、Nicolet Nexus670 型傅立叶红外光谱仪(IR, 清华大学,产地:美国)、BRUKER D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪(XRD, 清华大学,产地:德国)对煅烧前后的煤矸石进行微观形貌、化学键变化和矿物组成的分析。

1.3 添加剂对氧化铝溶出率影响的实验研究

1.3.1 添加剂的选取实验研究

依据文献^[16]的实验结果,在最佳的实验条件进行添加剂的选取研究。取 4 份 50 g 未煅烧的煤矸石,编号 1[#]、2[#]、3[#]和 4[#]。分别在 1[#]煤矸石和 2[#]煤矸石中添加 10 g 碳酸钠和 10 g 氧化钙,然后煅烧活化;3[#]和 4[#]煤矸石直接煅烧,4 份样品均在 650 °C 下煅烧 2 h。1[#]、2[#]和 4[#]煤矸石直接酸浸,3[#]煤矸石的酸浸过程中添加 10 g 氟化钠作为酸浸溶出氧化铝的助溶剂,酸浸条件相同。反应完成后,测氧化铝的溶出率,选择最佳添加剂。

1.3.2 添加剂最佳投加量的实验研究

在煅烧温度和酸浸条件一定的情况下,改变添加剂的投加量,分别为 0.5、0.75、1、1.25、2.5、5 和 10 g。反应完成后,测氧化铝的溶出率,综合经济、环境和溶出率等方面的因素,确定最佳添加剂的适宜投加量。

2 结果与分析

2.1 煅烧温度对煤矸石活性的影响研究

依据 1.2 进行煅烧活化温度对煤矸石活性的实验研究,把不同温度煅烧后得到的煤矸石样品用 SEM、XRD 和 IR 进行分析测试,实验结果如下:

2.1.1 SEM 结果

SEM 观察结果如图 1 所示。

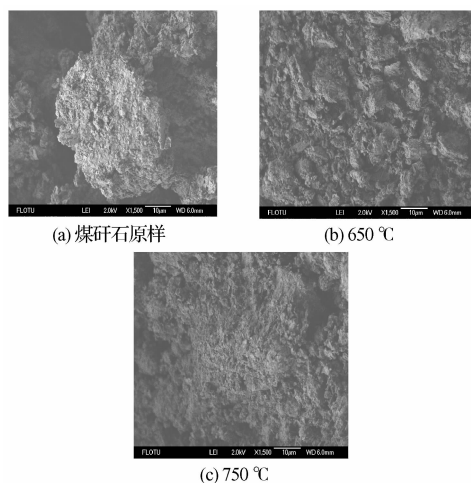


图 1 不同温度煅烧后煤矸石在扫描电镜下放大 1 500 倍的微观形貌

Fig. 1 SEM images of the samples magnified 1 500 times after calcination at different temperatures

图 1(a) 为未焙烧的煤矸石放大 1 500 倍后的表面形貌,由图可以看出:未煅烧煤矸石的结构比较致密,煤矸石为大的块状物;图 1(b) 和图 1(c) 分别

为煤矸石在 650 ℃ 和 750 ℃ 煅烧后放大 1 500 倍后的微观形貌,煤矸石颗粒趋于均匀,结构基本都呈现疏松状态,微孔多,这是因为煤矸石在高温煅烧过程中结构膨胀,由于碳燃烧、脱水等使其结构出现多微孔、多断键,处于内能很高的无定形态,活性较大。随着煅烧温度的升高,煤矸石又重新聚集成块状,如图 2 所示,因为煤矸石在高温下开始熔融,这些熔融物填充了煅烧过程中成分挥发后留下的空隙,使煤矸石呈现出大的块状物,活性下降;如果温度继续升至 1 000 ℃,形成莫来石与方石英^[19]。为了更清楚地观察到煤矸石熔融后的表面形貌,将 850 ℃ 煅烧后煤矸石放大 6 500 倍,如图 2(b) 所示,可以清晰观察到煤矸石表面有烧结现象,可见,温度继续升高,煤矸石就会烧结,活性降低。所以从煤矸石的微观形貌可以看出,650 ~ 750 ℃ 煅烧后的煤矸石具有好的反应活性。

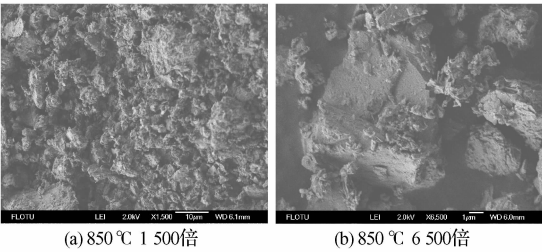


图 2 850 ℃ 煅烧后煤矸石在扫描电镜下分别放大 1 500 倍和 6 500 倍的微观形貌

Fig. 2 SEM images of the samples magnified 1 500 and 6 500 times after calcination at 850 ℃

2. 1. 2 XRD 结果

不同温度煅烧后煤矸石样品的 XRD 谱图如图 3 所示。

由图 3 可知,未焙烧的煤矸石主要含高岭石和石英 2 种晶体。经 600 ℃ 煅烧后的煤矸石含有石英和 σ -SiO₂ 2 种晶体,这是因为随着煅烧温度的升高,高岭石脱水形成偏高岭石,偏高岭石发生了分解反应,生成了 σ -SiO₂ 和无定型 γ -Al₂O₃,图中只观察到 σ -SiO₂ 在 2 θ 角约为 20°左右的锐峰,2 θ 角约为 26°、32°、46°和 48°为非晶质二氧化硅的宽化衍射峰。由于 γ -Al₂O₃ 具有无定型结构,高温下不稳定、结构松散,在分析图谱上观察不到 γ -Al₂O₃ 的衍射峰, γ -Al₂O₃ 易于被酸溶出。石英稳定存在于各煅烧温度后的煤矸石样品中。 σ -SiO₂ 存在于 600 ~ 850 ℃ 温度段。煅烧温度升至 900 ℃,已经完全没有 σ -SiO₂ 的衍射峰,石英为主要的结晶相。

可见,煤矸石在 600 ~ 850 ℃ 具有活性。此分析结果在 SEM 分析的基础上,进一步说明煤矸石高温

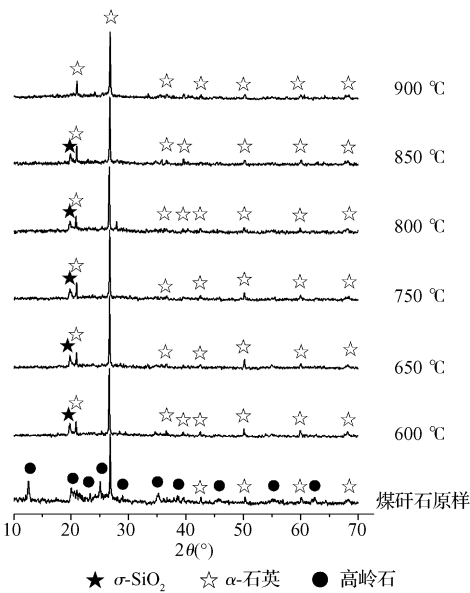


图 3 不同温度煅烧后煤矸石样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the samples after thermal treatment at different temperatures

煅烧活化的机理是偏高岭石发生了分解反应生成了无定型的 SiO₂ 和 Al₂O₃; 石英稳定存在于各温度段。

2. 1. 3 IR 分析

图 4 和图 5 分别为煤矸石原样的红外图谱及在不同温度煅烧后样品的红外图谱。

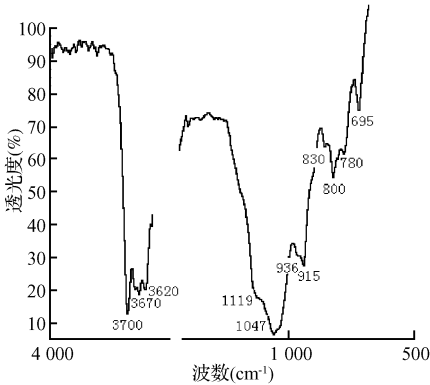


图 4 煤矸石原样的红外图谱

Fig. 4 IR spectrum of untreated sample

由图 5 可知,煤矸石在 600 ~ 900 ℃ 下热活化后的红外光谱图,每一温度对应的曲线形状相似、峰位相同,说明煤矸石在这些温度下热处理后的成分、结构相似。由 XRD 分析可知,煤矸石的主要成分是高岭石,它是含结构水的层状硅酸盐矿物,结构单元层由一层四面体片与一层八面体片叠置在一起构成,其中的结构羟基分布在铝氧八面体层中。原样中 Al—OH 3 670 cm⁻¹ 和 3 700 cm⁻¹ 是八面体表面羟

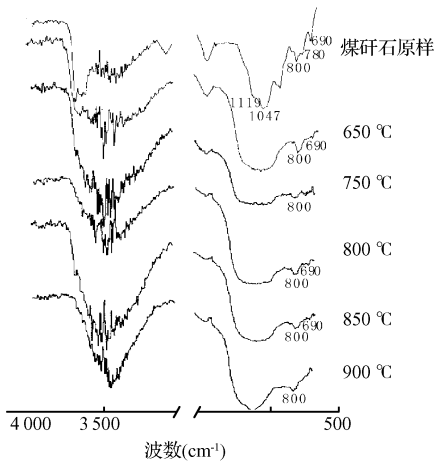


图 5 不同煅烧温度下煤矸石的红外光谱
Fig. 5 IR spectra of the samples after thermal treatment at different temperatures

基的伸缩振动,3 620 cm^{-1} 八面体和四面体之间内部羟基振动;900 ~ 950 cm^{-1} 波段属于 Al—O—OH 的弯曲振动,936 cm^{-1} 为表面羟基的面内弯曲振动,915 cm^{-1} 为内部羟基的振动;830 cm^{-1} 弱吸收峰是 Al—OH 的面内弯曲振动。在 650 °C 已经观察不到关于羟基的吸收峰,说明煤矸石中的高岭石在 650 °C 以前就脱水完全了,脱水后的高岭石结构处于一种无定型的不稳定状态,具有反应活性。中频区 1 000 ~ 1 200 cm^{-1} 波段的吸收属于 Si—O 伸缩振动,1 119 cm^{-1} 和 1 047 cm^{-1} 位置的吸收谱带属于 Si—O—Si 的反对称伸缩振动,在 650 ~ 850 °C ,随温度的升高,因为 SiO_2 的非晶质化,使此吸收峰呈明显的宽化效应。800、780 和 695 cm^{-1} 吸收峰作为石英 Si—O—Si 对称伸缩振动的特征吸收峰,在各温度煅烧样品中均单独出现,显示矿物石英稳定的存在各温度中,这和 XRD 的分析结果是极为一致的。

由以上分析测试手段可知,煤矸石活化的温度区是 600 ~ 850 °C ,650 ~ 750 °C 煅烧后的煤矸石具有更好的反应活性,温度继续升高,会产生烧结现象,煅烧温度升至 1 000 °C 以上,生成稳定的莫来石晶体 (mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ^[19],从而使其失去活性。此分析测试结果也验证了文献^[16]中不同煅烧温度对煤矸石中氧化铝的溶出率影响的实验结果。

2.2 添加剂对氧化铝溶出率的影响

2.2.1 添加剂的选择

由 2.1 煤矸石煅烧活化机理部分可知,煤矸石高温煅烧后其中氧化铝转化为活性的、易于被酸溶出的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;但由于接触面积、结构等原因,尚有少部分的氧化铝仍以高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 晶相存在,为提高氧化铝的溶出率,必须添加一些药

剂破坏这部分煤矸石中的 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 键。本实验选取 3 种不同添加剂,在 1.3.1 的实验条件下进行氧化铝的溶出实验研究,结果如表 1 所示。

表 1 不同添加剂对氧化铝的溶出影响
Table 1 Effect of different additives on Al_2O_3 dissolution

实验号	添加剂	添加量 (g)	氧化铝溶 出率(%)
1 [#]	碳酸钠	10	37.12
2 [#]	氧化钙	10	39.2
3 [#]	氟化钠	10	96.16
4 [#]	无添加剂	—	71.50

由表 1 可知,采用氧化钙和碳酸钠做添加剂低于无添加剂时氧化铝的溶出率,对氧化铝的溶出起到抑制作用。虽然在煅烧过程中适量添加氧化钙可以有效提高煤矸石的活性^[17],但主要是在高温下和煤矸石中的矿物发生化学反应,生成大量具有水硬性的硅酸盐矿物如:硅酸二钙 (C_2S) 和硅酸三钙 (C_3S),有利于改善煤矸石的胶凝活性,用于煤矸石生产硅酸盐水泥;但在氧化铝的酸浸提取过程中,生成的硅酸钙反而会消耗盐酸,和氧化铝反应的盐酸量减少,氧化铝的提取率降低。添加碳酸钠促进煤矸石煅烧过程中的活化^[20],在 900 °C 的高温下,可以大量生成易溶于水和酸的 NaAlSiO_4 (霞石) 和 NaAlO_2 ,然后用 HCl 酸浸反应产物得到可溶性盐 AlCl_3 ,但本实验温度 (750 °C) 低于文献固相反应的温度,没有大量的霞石生成,导致氧化铝的提取率不高。而添加氟化钠可以促进氧化铝的溶出,这是因为在酸性条件下,氟离子和 SiO_2 反应生成四氟化硅 SiF_4 ,破坏其网状结构,使 Al_2O_3 释放出来;四氟化硅气体跟氢氟酸作用生成氟硅酸 H_2SiF_6 ,氟硅酸又电离出氢离子,在加热条件下,释放出的氧化铝更易于与酸反应,从而实现了 Al_2O_3 从煤矸石的内部溶出;氟化钠在此过程中起到助溶剂的作用。其他易溶于水或酸的氟化物如氟化铵、氟化钾等都可以释放出氟离子起到促进氧化铝溶出的作用,但盐酸酸浸过程中加入氟化铵易形成氯化铵放出刺激性气味的氨气;氟化钾和氟化钠相比,价格昂贵。实验中,我们选取氟化钠作为助溶剂。实验结果表明,采用氟化钠助溶法可以提取煤矸石中氧化铝,氧化铝的溶出率可达 90% 以上。

2.2.2 添加剂最佳投加量的选取

在煅烧温度为 750 °C ,20% HCl 为 112 mL/50 g,酸浸时间为 3 h,固液比为 1:3 的酸浸条件下,在每组酸浸实验中,分别投加氟化钠 0.5、0.75、1、

1.25、2.5、5和10 g,酸浸反应一定时间后,对酸浸后的滤液进行氧化铝溶出率的分析。氧化铝的溶出结果随氟化钠投加量的变化趋势如图6所示。

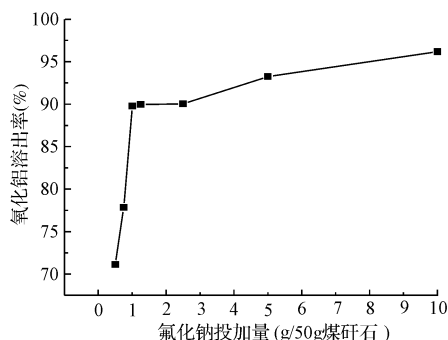


图6 氧化铝溶出率随氟化钠加入量的变化趋势

Fig.6 Effect of amount of NaF on Al_2O_3 dissolution

由图6可知,随着氟化钠投加量增加,氧化铝的溶出率不断提高。尤其是当氟化钠投加量在0.5~1 g这一阶段,氧化铝溶出率从71.12%提高到89.78%,溶出率提高了18.66%;以后随着氟化钠投加量的增加,氧化铝溶出率曲线趋于平缓,溶出率随氟化钠投加量的增加变化不大。氟化钠加入量为10 g时,氧化铝溶出率可以达到96.16%,但是氟化钠的大量投加会使氟离子残留,造成后续处理的不便,同时也对环境带来不利影响。

当氟化钠的投加量为1 g时,氧化铝溶出率基本达到了90%,此时滤液中氟离子含量为140 mg/L,采用氧化钙粉末处理此含氟滤液^[21],可以使滤液中含氟量降至<10 mg/L,达到国家废水排放标准。所以,氟化钠可以作为煤矸石利用中提高氧化铝溶出率的助溶剂,对于50 g实验煤矸石,其最佳投加量为1 g,即为煤矸石总量的2%。

3 结论

(1)通过扫描电镜、红外分析、X射线衍射等3种分析测试手段对煅烧后的煤矸石进行活性的研究,结果表明,煤矸石具有活性的主要原因在于煅烧前后煤矸石微观结构发生变化,在转变过程中,伴随着结构膨胀、微孔增多和羟基缺失等现象,使煤矸石表现出良好的反应活性;山西潞安煤矸石的主要矿物组成为高岭石和石英,600~850℃温度段为煤矸石的活化温度区,高于此温度会使煤矸石烧结,生成新的稳定的晶体而降低氧化铝的活性。

(2)氧化钙和碳酸钠不能促进酸浸过程中氧化铝的提取。氟化钠能够很好地打开煤矸石中所含高岭石的 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 键,对促进氧化铝的溶出具有

重要的作用,随着氟化钠投加量的增加,氧化铝溶出率呈现增高的趋势,当氟化钠的添加量为投加煤矸石量的2%时,氧化铝溶出率达到90%左右。

参考文献

- [1] 张月军, 张桂英, 胡亦工. 煤泥、煤矸石混烧在循环流化床锅炉中的应用. 能源技术, 2007, 28(3): 189~190
- [2] 赵镇魁. 煤矸石制烧结砖有特色的工艺环节. 砖瓦, 2005, (9): 23~27
- [3] 宋旭艳, 宫晨琛, 李东旭. 煤矸石活化过程中结构特性和力学性能的研究. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 358~363
- [4] 刘连成, 周洪彬. 低温烧成煤矸石水泥. 新型建筑材料, 2007, 34(5): 4~6
- [5] 刘圣勇. 煤矸石制取聚合氯化铝原理及工艺. 环境保护科学, 1997, 23(1): 43~45
- [6] 候福春, 谷明春. 利用煤矸石制备结晶氯化铝, 聚合氯化铝. 长春光学精密机械学院学报, 1999, 22(1): 65~67
- [7] 张宝军, 杨建国. 利用煤矸石生产聚合氯化铝的研究. 再生资源研究, 2001, (4): 28~30
- [8] 李建中. 用煤矸石生产结晶氯化铝及聚合氯化铝. 贵州化工, 1995, (2): 38~40
- [9] 刘红艳, 宋秀环, 郭晖. 利用煤矸石制取净水剂研究. 非金属矿, 2004, 27(4): 16~18
- [10] 宫晨琛, 陶星, 李东旭. 煅烧煤矸石的活性和结构性能研究. 材料导报, 2005, 19(2): 115~117, 120
- [11] 李永峰, 王万绪, 杨效益. 煤矸石热活化及影响因素. 煤炭转化, 2007, 30(1): 52~56
- [12] 宫晨琛, 宋旭艳, 李东旭. 煅烧活化煤矸石的机理探讨. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 88~93
- [13] 肖秋国, 傅勇坚, 张红, 等. 从煤矸石中提取氧化铝的影响因素. 煤炭科学技术, 2002, 30(2): 60~62
- [14] 李凡修, 陈武. 聚合氯化铝制备技术的研究现状和进展. 工业水处理, 2003, 23(3): 5~8
- [15] 韩秀山. 聚合氯化铝的生产及市场. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 5(4): 36~38
- [16] 程芳琴, 崔莉, 张红, 等. 煤矸石中氧化铝溶出的实验研究. 环境工程学报, 2007, 1(11): 99~103
- [17] 宫晨琛, 李东旭, 王晓钧. 增钙煅烧煤矸石的活性评价及其作用机理. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 842~846
- [18] 张长森, 房利梅. 碱激发煤矸石胶凝材料的硬化机理研究. 材料科学与工艺, 2004, 12(6): 597~601
- [19] Kakali G., Perraki T., Tsivilis S., et al. Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. Applied Clay Science, 2001, (20): 73~80
- [20] 王蕾, 马鸿文, 聂铁苗, 等. 利用粉煤灰制备高比表面积二氧化硅的实验研究. 硅酸盐通报, 2006, (2): 3~7
- [21] 张希祥, 王煤, 段德智. 氧化钙粉末处理高浓度含氟废水的实验研究. 四川大学学报(工程科学版), 2001, (6): 111~113