

煤矸石中氧化铝溶出的实验研究

程芳琴 崔莉 张红

(山西大学环境科学与工程研究中心,太原 030006)

张俊才 范世民

(潞安矿业(集团)有限公司技术中心,长治 046204)

摘要 煤矸石是主要的煤系固废,其中氧化铝的含量占到25%左右,又是一种可以利用的资源。本实验以山西潞安煤矿的煤矸石为原料,采用正交试验的方法,研究了盐酸作为酸浸介质浸取煤矸石中氧化铝。主要影响因素为煅烧温度、酸量、固液比及酸浸时间,最佳工艺条件为:煅烧温度为650℃,酸量为225mL(按照煤矸石中氧化铝和盐酸反应的摩尔比为1:6计)、固液比为1:3、酸浸时间为3h,单因素重复试验结果和正交实验的结果相符,在最佳条件下,氧化铝的溶出实验验证结果表明,三氧化二铝溶出率为71.49%。本研究对实现煤矸石的资源化综合利用具有重要的意义。

关键词 煤矸石 氧化铝 正交实验 溶出率

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)11-0099-05

Study on aluminum oxide extracted from coal gangue

Cheng Fangqin¹ Cui Li¹ Zhang Hong¹ Zhang Juncai² Fan Shimin²

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

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

Abstract Coal gangue, which contains about 25% of Al_2O_3 , is a main solid waste of coal industry, but it is also a useful resource. Orthogonal experiment was used to find the optimum technical condition of acid leaching Al_2O_3 from coal gangue, which was taken from Lu'an Coal Mining Company, Shanxi Province. The experimental results show that: the optimum technical conditions are that calcine temperature is 650℃, quantity of 20% hydrochloric acid is 225 mL (about six times by mol of Al_2O_3 contained in coal gangue) per 100 grams coal gangue, ratio of solid to liquid is 1:3, and reaction time is 3 hours. Result of single-factor affecting experiment is in accord with orthogonal experiment. Aluminum leaching rate is 71.49% under the optimum conditions. This study has great significance on utilization of coal gangue resources of Shanxi Province.

Key words coal gangue; aluminum oxide; orthogonal experiment; leaching rate

煤矸石是煤炭开采、洗选和加工过程中产生的固体废弃物,同时含有碳、铝和硅等有用元素,也是可利用的资源,具有双重性^[1]。我国矸石产量约为原煤总产量的15%左右,累计积存已达34亿t,占地达13000多 hm^2 ,并以年排放量1.7亿t的速度增长,而煤矸石的综合利用率尚不到30%,剩下煤矸石大多堆放在矿井四周^[2]。煤矸石的大量堆积不仅是一种资源浪费,而且还带来的严重的环境污染和生态破坏。目前煤矸石主要用来制砖、生产水泥,有的直接用于填埋^[3-5],占煤矸石平均质量分数25%的 Al_2O_3 资源却没有得到合理的利用。因此,对煤矸石中有用元素的提取及综合利用,具有重要的意义。

近年来,国内专家学者对煤矸石中氧化铝的提取工艺进行了研究。根据氧化铝的溶出方式不同,可分为酸法和碱法。传统生产氧化铝使用的拜耳法为碱法^[6,7]。由于强碱与二氧化硅发生反应,既耗

费碱液,又会将含硅杂质带入浸取液,增加了除硅工艺,所以铝硅比较高的矿物适合用碱法,如铝土矿、一水硬铝石($\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$),其氧化铝的含量为40%~60%。现在也有学者研究利用碳酸钠溶液从煤矸石中提取三氧化二铝组分生产铝系列产品^[8],然而,工业化应用很少。对于氧化铝含量相对较低的煤矸石,用酸法效果更理想。许多文献^[9-14]报道了以煤矸石为原料,通过酸浸提取其中的 Al_2O_3 生产絮凝剂结晶氯化铝和聚合氯化铝,这些文章都对煤矸石生产絮凝剂的工艺过程作了介绍,但是没有对工艺条件及其参数的准确选取作详尽的分析及说明,氧化铝提取率偏低。

基金项目: 国家科技支撑项目资助(2007BAB24B01);山西潞安环境“2005潞安技字025”资助项目

收稿日期: 2007-01-06; **修订日期:** 2007-09-05

作者简介: 程芳琴(1964~),女,教授,主要从事工业废弃物处理与资源化。E-mail: cfangqin@sxu.edu.cn

本文作者以山西潞安的煤矸石为原料,从酸法提取煤矸石中的氧化铝入手,采用正交试验研究影响煤矸石中 Al_2O_3 提取的诸多因素,并进行科学分析,得到较优的工艺参数,并通过单因素影响实验对正交实验的结果进行验证,使煤矸石中氧化铝得到较高的提取率,以制备各种铝盐系列产品。本研究结果不仅具有显著的经济效益,提高当地煤矸石的废物资源化利用率,而且对于酸法制备聚合氯化铝的方法研究具有积极的理论意义。

1 实验部分

1.1 设备与原料

设备:DRZ-12 型电阻炉温度控制器,JB50-D 型增力电动搅拌机,MH-500 型电子调温加热套,SHZ-C 型循环水式多用真空泵,回流装置。

试剂:20% HCl 溶液,0.02 mol/L EDTA,0.02 mol/L $CuSO_4$,1:1 氨水,醋酸-醋酸钠缓冲溶液,10% 磺基水杨酸,0.1% PAN。

原料:实验所用的原料为山西潞安石圪节煤矿的煤矸石,在 750℃ 焙烧 2 h 后测其化学组分为: $\omega(SiO_2) = 48.80\%$, $\omega(Al_2O_3) = 23.43\%$, $\omega(Fe_2O_3) = 1.66\%$, $\omega(CaO) = 2.29\%$, $\omega(MgO) = 4.27\%$, $\omega(SO_2) = 0.40\%$ 。

1.2 实验原理

经分析,煤矸石中主要的矿物组分为高岭石 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$),它是硅氧四面体和铝氧八面体构成的 1:1 型的粘土矿物,层间有共同的氧原子联结在一起组成晶胞^[15]。高岭石粘土颗粒是由晶胞在 C 轴方向上一层一层重叠,而在 A 轴和 B 轴方向上延伸而形成的,晶胞之间是氢氧层与氧层相对,形成结合力较强的氢键,因而晶胞间联结紧密,不易分散。其结构如图 1 所示。研究^[16-19]表明,磨细的新鲜矸石(风化矸石)胶凝作用很弱,煅烧后的煤矸石能够表现出火山灰活性。宋旭艳等^[20]利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)和核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)等测试方法对煤矸石活化过程进行追踪测定,结果表明,煅烧后的煤矸石结构基本都呈疏松状态,煤矸石在高温煅烧过程中伴有结构膨胀、成分挥发,其结构与多微孔、多断键、多可溶物(如 SiO_2 , Al_2O_3)、内能更高的无定形态结构相对应(含有晶体),从而表现出良好的火山灰活性。同时煤矸石在煅烧的过程中结晶态的高岭石由于脱羟基转化为非晶态的偏高岭石 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$),偏高岭石具有大的比表面积和高的化学反应活性,其中的 Al_2O_3 可以酸浸出来。化学方程式为:

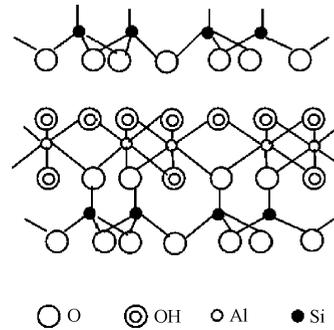
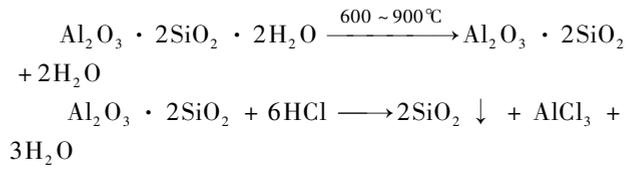


图 1 高岭石的微观结构

Fig. 1 Microstructure of kaolinite

即高岭石在 600 ~ 900℃ 时可以生成活性较高的偏高岭石,温度继续升高时形成新的莫来石和方石英晶体,活性降低,铝的溶出率下降。实验过程中,我们在此活性阶段进行酸浸氧化铝的提取实验研究,在综合考虑各影响因素的前提下,从而找出最佳的氧化铝浸取条件。

1.3 实验方法

煤矸石的煅烧:把煤矸石置于坩埚中放入 DRZ-12 型电阻炉中,从室温升到煅烧温度后,保温 2 h,自然冷却取出。

物料的粉碎:冷却后的煤矸石采用球型粉磨机磨碎至 60 目以下。

酸浸:把磨碎的物料置于 20% 的盐酸中进行反应,酸浸温度为 105 ~ 108℃ (水和盐酸的共沸温度)。酸浸反应的实验装置如图 2 所示。

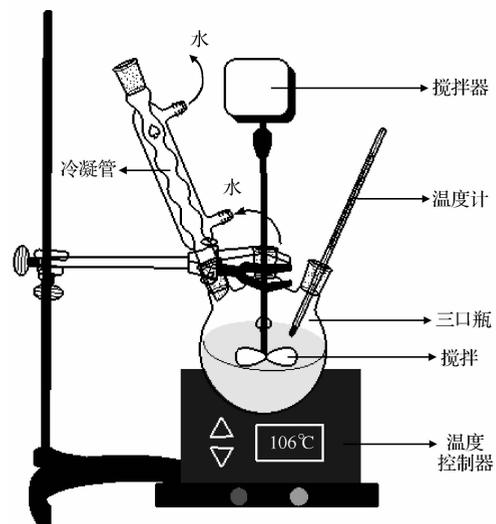


图 2 酸浸反应的实验装置

Fig. 2 Equipment of lixiviating experiment

固液分离:酸浸反应一定时间后采用抽滤的方法固液分离,滤液留作分析,滤渣用于生产硅酸盐系列产品。

滤液分析:酸浸反应后的滤液做 Al_2O_3 的含量分析。根据原料中 Al_2O_3 的含量,进行氧化铝溶出率的计算。

1.4 实验设计

煤矸石提取氧化铝的 2 个关键步骤是煅烧和酸浸过程。

(1) 由 1.2 可知,煅烧温度是很重要的影响因素,它直接影响着煤矸石中氧化铝的活性,其中矿物高岭石向非晶形的活性偏高岭石转变的温度为 $600 \sim 900^\circ C$,确定其 3 个水平为 $650^\circ C$ 、 $750^\circ C$ 和 $850^\circ C$ 。

(2) 酸浸过程是煤矸石中氧化铝的溶出过程,影响煤矸石溶出率的主要因素有酸量、酸浸时间、固液比(酸浸过程中投加煤矸石固体粉料的质量和液体(包括 20% 盐酸和反应后期加入的水)的质量之比)。酸不足量,氧化铝溶出率低,酸过量又会导致酸的浪费,因此在一定范围内,取欠量、足量和过量 3 个水平,对于 100 g 煤矸石(煤矸石中 Al_2O_3 的含量为 23.43%),20% 的盐酸量水平分别为 200、225 和 250 mL;酸浸时间短,反应不完全,氧化铝溶出率低,时间过长,耗时增加成本,根据文献阅读和实验情况,确定了 3 个时间水平,分别为 1、2 和 3 h;当反应体系进入反应后期,反应液过于粘稠,就会导致传质阻力增大,不利于固液的充分接触,影响反应的进行,为此,在反应后期需要对反应液进行稀释达到一定的固液比,稀释程度过大则会造成酸液浓度过低,所以,反应过程中一定的固液比是很重要的,固液比选取 1:2、1:3 和 1:4 3 个水平。

综上,酸法提取煤矸石中的铝组分,其影响因素主要有煅烧温度、酸量、浸取时间、粉化料与浸取液比率等,各因素的水平如表 1 所示。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验表设计

Table 1 Levels of factors for the orthogonal design

水平	因素			
	煅烧温度 ($^\circ C$)	20% 盐酸 (mL)	固液比	酸浸时间 (h)
1	650	200	1:2	1
2	750	225	1:3	2
3	850	250	1:4	3

2 实验结果及与数据分析

2.1 正交实验结果及数据分析

根据正交表安排实验,其结果如表 2 所示,其中

k_1 、 k_2 、 k_3 分别表示各因素水平为 1、2、3 时,正交实验氧化铝溶出率的平均值, R 为各因素 3 个水平间的极差。各因素 3 个水平和氧化铝溶出率的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出,各因素不同水平下,煤矸石中氧化铝的溶出率有变化。

表 2 正交表实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

实验号	煅烧温度 ($^\circ C$)	20% 盐酸 (mL)	固液比	酸浸时间 (h)	氧化铝溶出率 (%)
1	650	200	1:2	1	53.00
2	650	225	1:3	2	69.33
3	650	250	1:4	3	71.96
4	750	200	1:3	3	67.74
5	750	225	1:4	1	50.82
6	750	250	1:2	2	64.21
7	850	200	1:4	2	62.80
8	850	225	1:2	3	69.32
9	850	250	1:3	1	56.03
k_1	64.76	61.18	62.18	53.28	$\sum_{i=1}^n x_i/n$
k_2	60.92	63.16	64.37	65.45	
k_3	62.72	64.07	61.86	69.67	
R	3.84	2.89	2.51	16.39	$R = k_{max} - k_{min}$

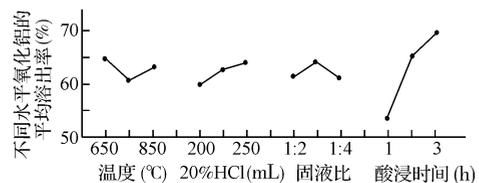


图 3 不同影响因素和水平下煤矸石中氧化铝的溶出率
Fig. 3 Relations between Al_2O_3 leaching rate and factors

2.1.1 极差分析

极差 R 是 k 值的最大值和最小值之差,极差大意味着该因素对测定指标的影响大,通常是主要影响因素;极差小,则意味着该因素的影响程度小,是次要影响因素。从图 3 中可以看出,酸浸时间的极差最大,其他 3 个因素的极差较小。所以影响氧化铝溶出率的主次因素顺序为:酸浸时间、煅烧温度、20% 的盐酸量和固液比。

2.1.2 方差分析

为了判断各因素之间氧化铝溶出率的显著性差异,进行方差分析。结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,酸浸时间对氧化铝溶出率有极显著的影响($P = 0.001$),煅烧温度、酸量和固液比对氧化铝溶出率的影响不显著($P < 0.05$)。

表3 各因素间的方差分析
Table 3 ANOVA analysis of orthogonal design

因素	变异来源	平方和	自由度	均方	F	显著性水平
温度	组间	22.150	2	11.075	0.145	0.868
	组内	458.691	6	76.449		
	总	480.842	8			
酸量	组间	13.068	2	6.534	0.084	0.921
	组内	467.774	6	77.962		
	总	480.842	8			
固液比	组间	89.938	2	44.969	0.690	0.537
	组内	390.904	6	65.151		
	总	480.842	8			
酸浸时间	组间	434.443	2	217.222	28.090	0.001
	组内	46.398	6	7.733		
	总	480.842	8			

2.1.3 因素水平分析

进一步对各因素水平对氧化铝溶出率进行分析,可知:

(1)煅烧温度为 650℃,氧化铝的溶出率最高,为了进一步优化设计、节约能耗,还应该对煅烧温度更低的情形进行实验。

(2)20%的盐酸量为 250 mL 时,氧化铝的溶出率最大;但由图 3 可以看出,酸量为 225 mL 时氧化铝溶出率曲线趋于平缓,从经济、能源等综合角度考虑 225 mL 最佳。

(3)酸浸时间越长,氧化铝的溶出率越高,但时间过长会降低设备的生产能力,经济上不合算。在一定的酸量和煤矸石的前提下,以 3 h 为宜,时间过长只会耗时且增加成本。

(4)固液比以 1:3 为宜,固液比过大就会稀释酸液,影响反应。

由以上实验可得,对于实验煤矸石,较优的氧化铝溶出率的水平组合为:酸浸时间(3 h)、煅烧温度(650℃)、酸量(225 mL/100 g 煤矸石)和固液比(1:3)。

2.2 单因素验证实验

2.2.1 温度的影响实验

仅改变煅烧温度,在 20% 的盐酸量、固液比和酸浸时间一定的前提下进行氧化铝的溶出实验,结果如表 4 所示。

表4 煅烧温度对氧化铝溶出率的影响

Table 4 Influence of calcined temperature on leaching rate of Al_2O_3

实验号	煅烧温度 (℃)	V_{HCl} (mL/100 g)	固液比	酸浸时间 (h)	氧化铝溶出率 (%)
1	600	250	1:4	3	60.44
2	650	250	1:4	3	71.96
3	750	250	1:4	3	70.11
4	850	250	1:4	3	66.90

由表 4 可以看出,在同样的酸浸条件下,600℃溶出率明显低于其他温度下氧化铝的溶出率,由此可见,煤矸石在 600℃煅烧时,氧化铝的活化程度不高。结合正交实验的结果可得,650℃为实验煤矸石的最佳活化温度。

2.2.2 酸量的影响实验

在一定的煅烧温度、固液比和酸浸时间下,改变盐酸量,氧化铝的溶出结果如表 5 所示。

表5 酸量对氧化铝溶出的影响

Table 5 Influence of acid quantity on leaching rate of Al_2O_3

实验号	煅烧温度 (℃)	V_{HCl} (mL/100 g)	固液比	酸浸时间 (h)	氧化铝溶出率 (%)
1	750	250	1:4	3	67.24
2	750	225	1:4	3	67.20
3	750	200	1:4	3	60.70

由表 5 可以看出,在同样的焙烧温度、固液比和酸浸时间下,对于每 100 g 煤矸石,盐酸量为 225 mL 和 250 mL 时溶出率相当,酸量为 200 mL 时溶出率最小,综合考虑成本以及对环境的影响等方面,225 mL 最佳,和正交实验得出的结果一致。

2.2.3 固液比的影响实验

在一定的煅烧温度、酸量、酸浸时间下,改变固液比,所得的氧化铝的溶出率结果如表 6 所示。

表6 固液比对氧化铝溶出的影响

Table 6 Influence of proportion of solid to liquid on leaching rate of Al_2O_3

实验号	煅烧温度 (℃)	V_{HCl} (mL/100 g)	固液比	酸浸时间 (h)	氧化铝溶出率 (%)
1	750	200	1:2	3	61.33
2	750	200	1:3	3	67.74
3	750	200	1:4	3	60.70

由表 6 可知,固液比为 1:3 时氧化铝的溶出率远远大于固液比为 1:4 和 1:2 时的溶出率。可见,固液比过小,反应液过于粘稠,不利于氧化铝的溶出;反之,过大又会使盐酸的浓度过低,反应程度下降。所以,固液比为 1:3 时最佳,和正交实验的结果相符。

2.2.4 酸浸时间的影响实验

在一定的煅烧温度、酸量、固液比下,改变酸浸时间,所得的氧化铝的溶出率结果如表 7 所示。

由表 7 可知,酸浸时间为 3 h 时氧化铝的溶出率最高,随着酸浸时间的延长,氧化铝的溶出率没有明显的增加,反应时间的延长反而会造成反应设备的损耗和能耗,因此,最佳的酸浸时间为 3 h,和正交实验的结果一致。

表 7 酸浸时间对氧化铝溶出的影响

Table 7 Influence of lixiviating time on leaching rate of Al_2O_3

实验号	煅烧温度 ($^{\circ}C$)	V_{HCl} (mL/100 g)	固液比	酸浸时间 (h)	氧化铝溶出率 (%)
1	750	225	1:4	1	50.82
2	750	225	1:4	2	61.32
3	750	225	1:4	3	69.29
4	750	225	1:4	3.5	69.42
5	750	225	1:4	4.0	69.50
6	750	225	1:4	4.5	69.53

2.3 最佳条件下氧化铝的溶出实验验证

根据正交实验和单因素分析的结果,在较优水平组合下进行实验,分析氧化铝的溶出率,结果如表 8 所示。

表 8 较优水平下氧化铝溶出结果

Table 8 Leaching rate of Al_2O_3 under the condition of optimum levels

煅烧温度 ($^{\circ}C$)	V_{HCl} (mL/100 g)	固液比	酸浸时间 (h)	氧化铝溶出 率(%)
650	225	1:3	3	71.49

从表 8 可知,在正交实验得出的优化组合下,氧化铝的溶出率为 71.49%,而正交实验的实验 3 氧化铝的溶出率为 71.96%,主要原因是实验 3 中盐酸量为 250 mL,盐酸量大虽然在一定程度上有利浸出率的提高,但过量的酸并不能完全反应,这样,一方面提高了产品成本,另一方面酸易挥发,污染环境,此外,酸量大, H^+ 浓度大,游离酸过多,在制备铝盐絮凝剂的过程中也不利于盐基度的提高。综合考虑,100 g 焙烧后的煤矸石消耗浓度为 20% 的盐酸 225 mL 为最佳。

3 结 论

(1)对氧化铝的溶出率影响的主次因素顺序为:酸浸时间、煅烧温度、酸量和固液比。以潞安石圪节煤矸石为原料进行氧化铝溶出最优的条件为:酸浸时间(3 h)、煅烧温度($650^{\circ}C$)、酸量(225mL,按照煤矸石中氧化铝和盐酸反应的摩尔比为 1:6 计),固液比(1:3)。

(2)不同地区煤矸石的成分波动很大,适合一个地方的溶出条件,并不一定适合另一个地方的煤矸石,就是同一个地区的煤矸石成分波动也很大。因此,对不同地区的煤矸石,要具体问题具体分析,通过试验来解决。该试验得到的煤矸石中氧化铝溶出的研究方法,为煤矸石制备铝盐产品提供有效实

验依据,具有很好的推广应用价值。

参 考 文 献

- [1] 曹建军,刘永娟,郭广礼. 煤矸石的综合利用现状. 环境污染治理技术与设备, **2004**,5(1): 19~22
- [2] 张凤辰. 煤矸石及其综合利用. 节能环保, **2005**,(1): 54~56
- [3] 赵镇魁. 煤矸石制烧结砖有特色的工艺环节. 砖瓦, **2005**,(9): 23~27
- [4] 王景贤,王立久. 煤矸石少熟料水泥及其耐久性研究. 水泥工程, **2005**,(9): 21~24
- [5] 杨凤玲,严生. 低温合成煤矸石水泥工艺参数的试验研究. 水泥技术, **2005**,(5): 23~26
- [6] 孟凡勇,薛可轶,高庆宇,等. 煤矸石制取含铝产品的研究进展. 煤炭加工与综合利用, **2003**,(6): 36~39
- [7] 蒋馥华,张萍,申照全. 碱法从铝土矿制备聚合氯化铝. 环境工程, **1994**,12(4): 50~53
- [8] 方荣利,吕淑珍,阳勇福. 用高效分散剂碳化法从煤矸石中制备超细氢氧化铝粉体. 环境污染治理技术与设备, **2006**,7(3): 138~143
- [9] 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
- [10] 闫峰兵,姜小东. 煤矸石的综合利用——制备结晶氯化铝. 能源基地建设, **2000**,(4): 58
- [11] 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
- [12] 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
- [13] 候福春,谷明春,闫景辉. 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
- [14] 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
- [15] Jorge C. Miranda-Trevino¹, Cynthia A. Coles. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. Applied Clay Science, **2003**,23: 133~139
- [16] 杨志强,张仁水. 煤矸石的特性及应用. 山东矿业学院学报, **1994**,13(1): 67~71
- [17] 杨志强. 探索煤矸石活性的实验研究. 中国建材, **1993**,(9): 45~46
- [18] 冯彬. 煤矸石活性的研究. 上海环境科学, **2000**,19(7):349~351,353
- [19] Paulo Sérgio Lima Souza, Denise C. C. Dal Molin. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. Cement and Concrete Research, **2005**,35:1993~1998
- [20] 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