

## 煤矸石提取氧化铝技术的进展

王凯功, 王飞

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 为了提高煤矸石的资源化利用效率, 降低煤矸石在制作陶瓷材料 Sialon 时铝的消耗量, 从提高煤矸石活性机理和氧化铝的提纯工艺两方面, 论述目前从煤矸石中提取氧化铝材料的工艺流程, 评述由煤矸石提取氧化铝的不同生产工艺中存在的问题以及各种改进方法, 为未来的煤矸石的综合利用提供技术理论支持。结合目前的技术进展, 对工艺流程中不同环节进行技术评述, 以完善从煤矸石中提取氧化铝技术。

**关键词:** 煤矸石; 氧化铝; 工艺流程; 活性提高; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.004

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2018)05-0021-04

煤矸石是煤矿开采中剩下的活化能低、不易被开发利用的一种固体废弃物。为了解决煤矸石造成的问题, 国家提出了《煤矸石综合利用技术政策要点》, 要求加强煤矸石的资源化利用, 建立煤矸石资源数据库<sup>[1]</sup>。目前, 我国通过循环流化床技术将煤矸石用于发电, 通过烧结制作煤矸石烧结砖用于建筑行业, 还有将煤矸石用于填充采空区、用于路基维护等。但是这些利用技术基本上还是属于粗放型的手段, 没有真正实现煤矸石的资源化利用, 不能从根本上完全解决煤矸石产量巨大的问题<sup>[2]</sup>。煤矸石的主要成分有二氧化硅、三氧化二铝等矿物质, 是建筑水泥的主要成分和工业原料。为了提高硅铝元素的利用率, 诸多学者提出了煤矸石提取氧化铝, 同时制取水泥的工艺技术。

### 1 煤矸石煅烧活化机理

#### 1.1 煤矸石活化原理

煤矸石主要成分为石英、高岭石等, 常温下都属于稳定性高和具有完整晶型的聚合态矿物,

且硅铝的含量相对较高。因此被广泛的用于建材行业和用于氧化铝的提取。

常温下, 煤矸石特别稳定, 很难与其它物质发生反应。诸多学者根据该特点提出机械活化、煅烧活化等多种手段改变煤矸石的活化能, 提高物质活性, 用于工业生产。最常用的活化手段是煅烧。煅烧是一种通过加温提高物质活化能的方法, 主要机理<sup>[3]</sup>是利用高温增加煤矸石各微观粒子的动能, 使二氧化硅和氧化铝分子中的结合水因为剧烈的热运动而逸出, 同时钙、镁、铁等阳离子以极大的概率补充到空隙位置, 致使硅氧四面体和铝氧三角体之间的桥键断裂, 不能充分地聚合成长链, 从而形成大量的自由端的断裂点, 破坏了物质分子因有序排列而生成热力学稳定的致密的玻璃相结构, 使得烧成后的煤矸石中含有大量的活性氧化硅和氧化铝, 达到活化的目的。

#### 1.2 影响煅烧效果的因素

##### 1.2.1 煅烧温度和时间

煅烧温度和时间是影响煅烧效果最直接的因素。宫晨琛<sup>[3]</sup>发现, 温度升高, 煤矸石的活性不

收稿日期: 2017-03-24; 改回日期: 2017-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(51374152), 山西省自然科学基金(2013011042-3)资助

作者简介: 王凯功(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿山安全管理与资源利用、瓦斯防治。

断增强, 温度达到 700~900℃和 1100℃时, 硅铝结合分子中的结合水开始分离散失, 同时煤矸石内的晶体结构发生变化, 饱和的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  键断裂, 使得煤矸石的化学组成和矿物结构改变, 游离态的二氧化硅和氧化铝分子增多, 溶出量增大, 通常 700℃被称为低温活性区和 1100℃被称为高温活性区。魏博<sup>[4]</sup>对比煅烧前后的煤矸石成分发现, 煅烧温度和时间的合理搭配也直接影响煅烧效果。实验发现煤矸石在 600 ~ 900℃的温度下煅烧 2h, 矿物晶体结构会发生改变, 原有高岭土转化为非晶态偏高岭土, 而在 800℃煅烧 4 h 后, 其活化效果最好, 活性硅铝的溶出率可达到最大值。诸华军等<sup>[5]</sup>的研究表明, 最优的煅烧时间温度搭配是 900℃下加热 6 h。在该条件下铝分子的配位数会由 6 变为 5 和 4, 以配位数 5 为主, 得到的产物活性最高。王美荣等<sup>[6]</sup>研究高温煅烧改变高岭土的硅铝结构发现, 硅铝之间连接键断裂是煤矸石活性增强的主要原因。彭军芝等<sup>[7]</sup>发现, 600℃煅烧 6 h 或者 700 ~ 900℃煅烧 2 h 后, 高岭土内部片状及管状晶体尺寸变小, 晶体排列被打乱, 形成了结晶度差、活性高的过渡相。

有研究认为, 最优的煅烧温度与时间是由煤矸石的种类直接决定的。一般认为, 煤矸石如果以高岭石为主要矿物, 则最合理的活化温度为 700~900℃; 如果以水云母为主要矿物, 则煅烧温度应该控制在 850℃左右; 而以绿泥石为主要矿物的煤矸石, 煅烧温度则应控制在 800~900℃。

### 1.2.2 活化辅助剂

为了更好的促进煤矸石煅烧活化效果, 添加煅烧辅助剂提取煤矸石中的氧化铝是目前煤矸石煅烧利用的基本手段。常用的辅助剂是氧化钙, 所以也叫增钙煅烧。增钙煅烧<sup>[8]</sup>的活化就是通过将煤矸石与含钙物质一起煅烧使煤矸石活化性能提高, 从而破坏硅铝元素在煤矸石中的存在状态, 使其可以轻易与酸碱溶液反应生成硅酸根和铝酸根离子, 增加离子在溶液中的含量, 有助于实现煤矸石中金属元素的提取和利用。李东旭等<sup>[9]</sup>发

现, 增钙煅烧的方式可以破坏铝氧多面体聚合态结构中的六配位结构, 网络结构断裂, 数量明显减少。宫晨琛<sup>[8]</sup>同样发现, 加入氧化钙提高了煤矸石活化能力, 同时作为矿化剂的萤石和石膏能够在加热过程中进入结构骨架或填充于硅附近裂隙, 使得硅铝之间的键断裂, 硅氧四面体聚合体裂解, 硅氧单体量增加, 活性增强。陈杰等<sup>[10-11]</sup>则以碳酸钠为活化辅助剂, 与煤矸石粉一同煅烧, 可以与以莫来石存在的氧化铝反应生成易溶于酸性介质的霞石, 与硫酸反应后, 铝离子浸出明显, 有助于从煤矸石中提取氧化铝。

### 1.2.3 煅烧方式

目前, 煅烧方式是决定煅烧能耗的主要因素, 除了一般的马弗炉加热煅烧, 微波作为一种高效清洁、整体加热的手段, 已经被应用于煤矸石的煅烧活化。与传统方法相比, 煅烧速度可以提升 4 到 12 倍, 温度也会下调 200℃之多。张长森<sup>[12]</sup>对江苏镇江的煤矸石进行不同时间的微波辐射发现, 微波辐射 8 min 效果较佳, 煤矸石中的高岭石、伊利石特征峰消失, 尖锐的峰形开始变得弥散, 这说明高岭石、伊利石失去结构水, 其层状结构和晶体结构被破坏, 分解成活性的二氧化硅和氧化铝, 活化率达到 91.92%。为了提高微波作用效率, 有学者<sup>[13]</sup>更是设计了微波高效利用设备, 该设备通过多级加热, 在保证有效加热的基础上, 还降低了能耗。

## 2 氧化铝提纯工艺

### 2.1 氧化铝制取原理

目前, 在煤矸石提取氧化铝行业中, 最常用的提取方法是酸法和碱法。酸法提取机理在于, 煤矸石中的氧化铝易溶于盐酸或硫酸中, 而硅杂质等不溶于酸。碱法主要分为苛性钠碱法和烧碱法, 烧碱法又分为碱石灰烧碱法和石灰石烧碱法<sup>[14]</sup>。根据我国的煤矸石类型, 通常采用烧碱法。

### 2.2 影响制取效果的因素

在氢氧化铝制备阶段, 酸浸溶液的浓度和水浴温度直接影响煤矸石中铝的溶解效果, 一般水

浴温度保持在 50℃ 为最佳。其次就是氢氧化铝沉淀制取的 pH 值控制。一般氢氧化铁沉淀产生要求的 pH 值为 11 ~ 13, 而氢氧化铝沉淀产生的 pH 值为 6 ~ 7, 碱性过强容易转化生成偏铝酸物质。氧化铝的制取主要是通过加热设备中加热氢氧化铝固体, 去除氢氧化铝中的水分, 最终生成氧化铝。加热氢氧化铝的温度通常为 140 ~ 150℃, 加热较长时间, 生成  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 加热到 950 ~ 1200℃ 会转化为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。合理控制加热温度能够有效降低能耗。

### 3 煤矸石提取氧化铝的工艺

#### 3.1 工艺流程

根据煅烧方式和氧化铝提取方式的相互搭配, 煤矸石提取氧化铝的工艺有多种形式。任根宽<sup>[15]</sup>将煤矸石与碳酸钙、萤石共同加热-烧结-冷却-自粉化, 与碳酸钠溶液搅拌混合, 过滤得到偏铝酸钠溶液, 最后用络合滴定法分析铝离子的含量, 由此计算出氧化铝的含量。任根宽<sup>[16]</sup>提出了煤矸石提取氧化铝的清洁工艺, 石灰石和煤矸石分别经混合研磨均匀, 在 1260℃ 下煅烧, 自然冷却后得到熟料, 在一定条件与 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液充分搅拌反应, 过滤, 其滤液即为  $\text{NaAlO}_2$  溶液。 $\text{NaAlO}_2$  溶液经脱硅、碳分后, 得到氢氧化铝。而过滤得到的滤饼(赤泥)经过低温改性, 可直接作为水泥使用。孟宪民<sup>[17]</sup>将煅烧后的煤矸石粉与硫酸混合搅拌均匀, 分离不溶杂质, 然后添加氨水调节 pH 值, 逐步去除铁离子。将剩下的液体加热浓缩、洗涤、重结晶, 提高铝离子纯度, 在加氨水获得氢氧化铝。这是典型的酸浸法。诸多学者研究发现, 煤矸石提取氧化铝的主要步骤可以概括为: 细磨、焙烧、酸浸(或碱溶)、去杂、浓缩、煅烧。

#### 3.2 主要影响因素

刘成龙<sup>[18-19]</sup>采用单因素实验方法和正交实验方法对贵州盘县煤矸石进行氧化铝提取研究, 实验表明最佳和酸浸提取条件为酸矸质量比 1.4, 反应时间 4 h, 反应温度 170℃, 氧化铝的提取率达

98.47%。官长平<sup>[20]</sup>研究认为, 在助溶剂/样品质量比 0.22、盐酸浓度 5 mol/L、浸取时间 2 h、浸取温度 108℃ 的情况下, 氧化铝提取率最佳, 为 70.40%。李瑜等<sup>[14]</sup>确定酸浸取的最佳条件为: 酸溶液体积与煤矸石样品质量比为 15 mL/g、硫酸摩尔浓度 3 mol/L、浸取时间 2 h、助溶剂与煤矸石样品质量比为 0.2, 较佳提取率为 79.6%。任根宽研究表明<sup>[16]</sup>较佳煅烧活化条件: 石灰石与煤矸石质量比为 2.5; 萤石用量为 1% (质量分数); 煅烧温度为 1260℃; 烧成时间为 1.5 h。溶出的最佳工艺条件为: 溶出温度 85℃; 溶出时间为 2.0h;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量分数为 9%; 液固比为 3.5 煤矸石中氧化铝的溶出率高达 90.5%。

可见, 除了控制前期的煅烧温度、时间等, 还要注意控制后续酸洗浓度及温度、pH 值、煅烧分解的温度和时间等。从煤矸石的种类出发, 探究不同煤种的最优条件是煤矸石提取氧化铝工艺的主要研究内容。

### 4 结 语

(1) 煅烧阶段是决定煤矸石活化性能最重要的阶段, 必须要解煤矸石活化过程中物质组分的变化, 结合化学原理尝试外界物质的利用, 比如增钙煅烧, 根据不同物质的特殊性质, 提高煤矸石的活性。同时, 要深入掌握煤矸石中物质在煅烧过程中微观结构的变化, 确定最优参数, 采用先进工艺设计, 比如微波技术<sup>[21-25]</sup>。

(2) 煤粉提取氧化铝最重要的作业是铝离子的分离、提取。该阶段必须注重微观粒子在不同条件下的化学反应机理和动力学研究, 采用先进的观测设备或者实验方案了解铝离子溶解的较优条件和铝离子析出的最优过程。

(3) 从混合物中提纯某物质最主要的困难不仅仅在于固体杂质的分离, 更重要的是某些微观粒子的去除。掌握煤矸石中物质的特性和彼此间的差异是提高氧化铝纯度的主要研究内容。

## 参考文献:

- [1] 左鹏飞. 煤矸石的综合利用方法 [J]. 煤炭技术, 2009, 28 (1): 186-189.
- [2] 马正先, 马云东, 马志军, 等. 阜新地区煤矸石资源综合化利用 [J]. 有色矿冶, 2005, 21 (s1): 181-183.
- [3] 宫晨琛, 宋旭艳, 李东旭. 煅烧活化煤矸石的机理探讨 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23 (1): 88-91.
- [4] 魏博, 张一敏, 包申旭. 煅烧制度对高岭土活性及地聚物性能的影响 [J]. 非金属矿, 2016, 39 (4): 31-34.
- [5] 诸华军, 姚晓, 华苏东. 煅烧制度对偏高岭土胶凝活性的影响 [J]. 非金属矿, 2007, 30 (3): 6-8.
- [6] 王美荣, 林铁松, 何培刚, 等. 热处理温度对偏高岭土活性的影响及其表征 [J]. 硅酸盐通报, 2010, 29 (2): 268-271.
- [7] 彭军芝, 桂苗苗, 傅翠梨. 煅烧制度对高岭土的结构特征及胶凝活性的影响 [J]. 建筑材料学报, 2011, 14 (4): 482-485.
- [8] 宫晨琛, 李东旭, 王晓钧. 煤矸石增钙煅烧的机理 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35 (7): 881-885.
- [9] 李东旭, 宋旭艳, 宫晨琛. 增钙煤矸石的结构特征及其活化机理研究 [J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(3): 10-14.
- [10] 陈杰, 刘永, 黄庆享. 粉煤灰纯碱煅烧熟料的铝浸出率研究 [J]. 西安科技大学学报, 2016, 36(4): 589-593.
- [11] 陈杰, 高尚勇, 李思琼. 高铝粉煤灰的活化 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 593-597.
- [12] 张长森, 邓育新, 吴其胜. 微波活化煤矸石反应活性及胶凝性能. 环境工程学报, 2013, 7(8): 3170-3174.
- [13] 连明磊, 孔德顺, 宋说讲, 等. 一种微波活化煤矸石的装置 [P]. 中国: 201320694009.8, 2013.11.05.
- [14] 李瑜, 舒新前, 张蕾. 酸浸法提取煤矸石中  $Al_2O_3$  的研究 [J]. 环境污染与防治, 2013, 35(7): 70-73.
- [15] 任根宽, 张克俭. 煤矸石提取氧化铝工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2010, 42(8): 54-56.
- [16] 任根宽. 煤矸石提取氧化铝活化过程的研究 [J]. 非金属矿, 2012, 35(2): 50-52.
- [17] 孟宪民, 仇是胜, 高西峰. 从煤矸石中提取氧化铝 [J]. 中国资源综合利用, 1999(5): 11-13.
- [18] 刘成龙, 夏举佩. 基于固相法浸取煤矸石中有价组分铁、铝、钛 [J]. 材料导报, 2015, 29(14): 124-130.
- [19] 刘成龙, 夏举佩, 自桂芹. 基于微波辅助和响应曲面设计提取煤矸石中氧化铝 [J]. 环境工程学报, 2015(10): 5071-5077.
- [20] 官长平, 严朝晖. 酸浸法提取煤矸石中  $Al_2O_3$  优化条件的研究 [J]. 四川有色金属, 2011(4): 35-39.
- [21] 赵志曼, 袁波. 微波辐照激发煤矸石活性机理研究 [J]. 矿冶工程, 2002, 22(3): 54-56.
- [22] 赵振新, 马步伟, 李宛卓. 微波法提取煤矸石中氧化铝的试验研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 120-123.
- [23] 秦华, 江传力, 宋春来. 微波活化矸石固定微生物菌群的净水研究 [J]. 非金属矿, 2015(1): 73-75.
- [24] 连明磊, 霍霞, 胡江良. 活性炭辅助微波协同活化煤矸石过程 [J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(5): 452-457.
- [25] 龙樱, 赵志曼. 微波辐照活化云南未燃煤矸石可行性探讨 [J]. 建材发展导向, 2009, 7(3): 44-46.

## Technology Development of Alumina Extraction from Coal Gangue

Wang Kaigong, Wang Fei

(College of Mining Engineering of TUT, Taiyuan, Shanxi, China)

**Abstract:** In order to improve coal gangue utilization efficiency and reduce the consumption of coal gangue in producing ceramics Sialon aluminum, improve the activity of coal gangue from two aspects of mechanism and purification technology of alumina, the technological process of extracting alumina material from coal gangue materials was reviewed. In this paper the different problems existing in the alumina production process and improvement methods were discussed, which provided technical support of comprehensive utilization of coal gangue in the future. Combining with the present technological progress, technical reviews of different aspects of the process were reviewed to improve the extraction of alumina from coal gangue.

**Keywords:** Coal gangue; Alumina; Flowsheet; Activity improvement; Comprehensive utilization