

煤矸石煅烧活化提取氧化铝技术研究

贾敏, 杨磊

(神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 为了提高煤矸石资源化利用率, 对煤矸石进行了活化预处理。本文采用煅烧方式, 对煤矸石进行活化, 使煤矸石中的主要物相高岭石转换成了活性较高的偏高岭石。试验结果表明在活化温度 600 ℃、活化时间 20 min 条件下, 活化效率较佳。活化后的煤矸石与盐酸反应, 酸浸较佳参数为酸与煤矸石质量比 0.88:1、温度 160℃、时间 2 h, 煤矸石中的氧化铝溶出率可以达到 94.09%。之后, 酸浸液采用“一步酸溶法”工艺可以生产出国标冶金级氧化铝。该技术, 不仅可以解决煤矸石带来的环境问题, 而且还可缓解铝土矿资源短缺现状。

关键词: 煤矸石; 活化; 酸浸; 氧化铝

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.02.025

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-65325 (2020) 02-0140-005

煤矸石是煤矿开采过程中排放的固体废弃物, 我国目前堆积的煤矸石约 40 亿 t。这些煤矸石大量堆积不仅占用土地资源、污染环境, 而且造成地下水的污染以及煤矸石山体滑坡坍塌发生地质灾害, 严重威胁人类的生存环境。若实现该部分资源的综合利用, 不仅对该地区经济的可持续发展具有重要意义, 而且对于我国高岭土资源综合利用工业化, 也具有极其重要的意义。

内蒙古鄂尔多斯市准格尔露天煤矿是我国北方的重点产煤区。长期以来, 在煤炭开采过程中都将煤矸石抛弃, 造成资源的严重浪费。该地区的煤矸石属优质高岭岩, 极具开发利用价值。煤矸石经分析检测, 其主要为高岭石和勃姆石, 含少量石英。主要化学成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 、

Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 K_2O 和 Na_2O 等, 其中 Al_2O_3 含量可达 40% 以上。我国铝土矿资源短缺和对氧化铝需求量的增大之间的矛盾日益加剧, 而煤矸石中含有大量的氧化铝资源, 因此, 本文开展对煤矸石提取氧化铝的研究具有重要的理论意义, 对推进社会可持续发展具有重要现实意义。

1 试验部分

1.1 原料及分析

煤矸石来自内蒙古准格尔露天煤矿。试验首先对原料进行初步的破碎和球磨, 然后进行化学分析和 XRD 物相分析。化学分析结果见表 1, XRD 物相分析见图 1。

表 1 煤矸石化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of coal gangue

名称	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	LOI
煤矸石	36.90	38.98	1.01	0.00	0.03	0.33	0.07	0.10	22.94

收稿日期: 2019-01-11; 改回日期: 2019-03-02

作者简介: 贾敏 (1985-), 女, 硕士, 工程师。

从原样的化学分析和物相分析结果可以看出，其化学成分主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 ，铝硅比较高，铁、钛等杂质含量低。原样的矿物成分基本上是以高岭石为主，还含有矿物石英、一水铝石等，样品中的铝硅摩尔比接近高岭石的理论值，可视为高岭石的单矿岩。

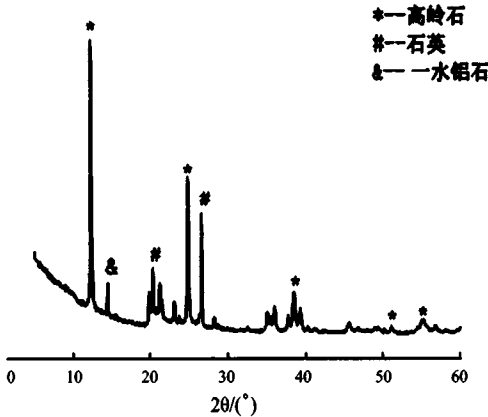


图 1 煤矸石 XRD 图谱
Fig. 1 Coal gangue XRD

1.2 试验设备及仪器

表 2 试验设备及仪器
Table 2 Test equipment and instruments

名称	厂家	型号
密封式制样粉碎机	镇江市丰泰化验制样设备有限公司	Y90L-6B5
卧式行星球磨机	北京盈安美诚科学仪器有限公司	QM-WX4
高频熔样机	成都贵恒科技有限责任公司	GHB-K2Z
均相反应器	上海博迅实业有限公司	GZX-9246MBE
马弗炉	北京盈安美诚科学仪器有限公司	TM3014
X 射线衍射仪	德国布鲁克	ULTIMA IV
X 荧光光谱仪	荷兰帕纳科	AXIOS-MAX

1.3 试验方法

1.3.1 煅烧活化

煤矸石可以通过多种方法活化^[1]，试验采用煅烧热激活法。通过逐级破碎、研磨再粉磨，使煤矸石粒度达到大于 $75\ \mu\text{m}$ 粒子质量分数小于 10%，见图 2。

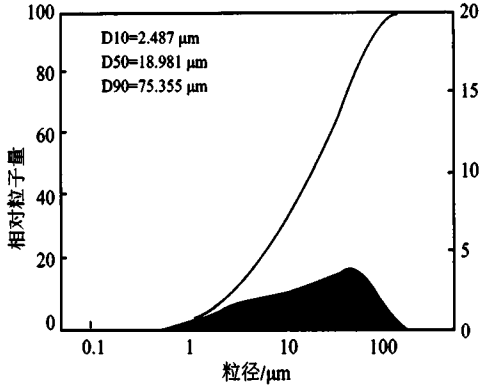


图 2 煤矸石粒径分布

Fig. 2 Coal gangue particle size distribution

粉磨之后的煤矸石测粒度，90% 以上的粒子都小于 $75\ \mu\text{m}$ 。采用 8 个温度点（500~850℃ 间隔 50℃）煅烧、7 个时间点（20~150 min）保温活化，然后自然冷却。

1.3.2 溶出试验

溶出条件采用“一步酸溶法”工艺中的溶出条件，条件为酸灰比 0.88:1，反应温度 160℃，反应时间 2 h^[2]。煤矸石中氧化铝溶出率计算公式如下：

$$\text{溶出率}(\%) = 1 - \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)_{\text{白泥}}}{(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)_{\text{粉煤灰}}} \times 100\%$$

1.3.3 制备氧化铝试验

煤矸石活化后，采用上述溶出条件溶出，之后采用神华准能集团自主研发出的“一步酸溶法”工艺流程^[3]制备氧化铝。流程如下：

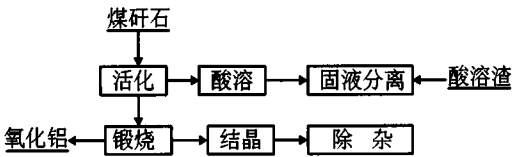


图 3 煤矸石制备氧化铝工艺流程

Fig. 3 Coal gangue preparation alumina process

2 结果与讨论

2.1 不同活化温度对煤矸石中氧化铝溶出率的影响

煅烧温度和时间是影响活化效果最直接的因素。魏博^[4]对比煅烧前后的煤矸石成分发现，煤矸石在 600~900℃ 的温度下煅烧 2 h，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。较优的煅烧温度

与时间是由煤矸石的种类直接决定的,王凯功等^[5]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℃,活化温度过高,会产生莫来石相,使活性降低。

选取活化温度在 500 ~ 850℃ 范围内每隔 50℃

对煤矸石进行活化,活化 2 h,之后对活化后的煤矸石进行溶出试验,活化后的煤矸石和酸溶后溶出渣化学成分见表 3,化学成分采用 X- 荧光光谱分析仪测试。

表 3 不同活化温度煤矸石和溶出渣化学成分 / %
Table 3 Chemical composition of coal gangue and dissolution slag at different activation temperature

活化温度 /℃	名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
未活化	煤矸石	36.90	38.98	1.01	0.00	0.03	0.33	0.07	0.10	22.94
	溶出渣	65.47	9.66	1.80	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	23.46
500	煤矸石	45.89	48.48	1.26	0.00	0.03	0.41	0.09	0.13	4.17
	溶出渣	81.01	7.64	2.08	0.00	0.00	0.08	0.02	0.01	9.69
550	煤矸石	46.31	48.92	1.27	0.00	0.03	0.42	0.09	0.13	3.30
	溶出渣	85.61	4.29	2.34	0.00	0.00	0.14	0.03	0.05	8.08
600	煤矸石	46.76	49.40	1.29	0.00	0.03	0.42	0.09	0.13	2.35
	溶出渣	86.01	3.22	2.46	0.00	0.00	0.09	0.02	0.06	8.66
650	煤矸石	47.12	49.78	1.30	0.00	0.03	0.43	0.09	0.13	1.60
	溶出渣	85.84	3.73	2.39	0.00	0.00	0.08	0.01	0.04	8.47
700	煤矸石	47.16	49.82	1.30	0.00	0.03	0.43	0.09	0.13	1.52
	溶出渣	86.35	3.38	2.36	0.00	0.00	0.08	0.01	0.02	8.32
750	煤矸石	47.67	50.36	1.31	0.00	0.03	0.43	0.10	0.14	0.46
	溶出渣	86.44	3.44	2.39	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04	8.22
800	煤矸石	47.39	50.07	1.30	0.00	0.03	0.43	0.10	0.13	1.03
	溶出渣	85.54	4.50	2.32	0.00	0.00	0.16	0.01	0.01	8.03
850	煤矸石	47.57	50.25	1.31	0.00	0.03	0.43	0.10	0.14	0.66
	溶出渣	86.18	4.37	2.47	0.00	0.00	0.10	0.00	0.05	7.39

分 别 将 500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃ 活化后的煤矸石为原料,固定盐酸 / 煤矸石质量比 0.88:1,反应温度 160℃,酸溶时间 2 h,在均相反应器中反应,反应结束后测定渣中氧化铝和氧化硅含量并根据上述溶出率计算公式得出铝的溶出率,结果见表 4 和图 4。

表 4 不同活化温度煤矸石中氧化铝溶出率
Table 4 Alumina dissolution rate in coal gangue with different activation temperature

活化温度 /℃	未活化	500	600	650	700	750	800	850
溶出率 / %	86.04	91.07	96.46	95.89	96.29	96.23	95.02	95.20

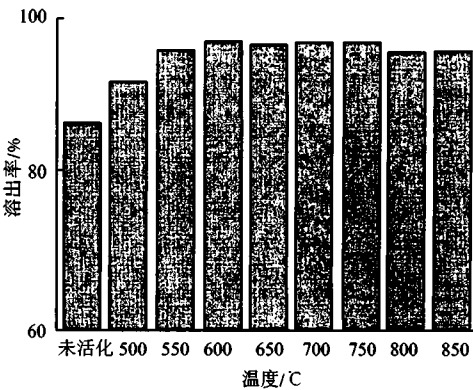


图 4 不同活化温度煤矸石中氧化铝溶出率对比
Fig. 4 Alumina dissolution rate in coal gangue with different activation temperature

从表 4 和图 4 可以看出,未活化煤矸石溶出率为 86.04%,与采用同一条件溶出下的粉煤灰溶

出率相当；随着活化温度的升高，煤矸石溶出率整体呈增大趋势，但增加幅度比较平缓。

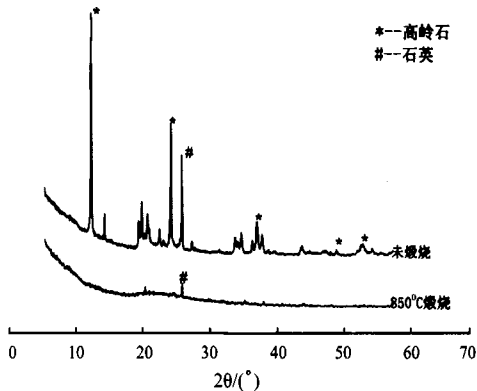


图 5 未活化和活化煤矸石 XRD
Fig. 5 Unactivated and activated coal gangue XRD

从图 5 可以看出，在 850℃ 煅烧活化后的煤矸石中主要物相变成了非晶态，说明煅烧活化使煤矸石中高岭石变成了非晶态偏高岭石，偏高岭石活性较高，致使其中的铝易溶解出来，溶出率增大。在 600~850℃ 煅烧之后溶出率趋于稳定，溶出率都在 95% 左右；温度继续升高至 900℃ 时，溶出率下降。

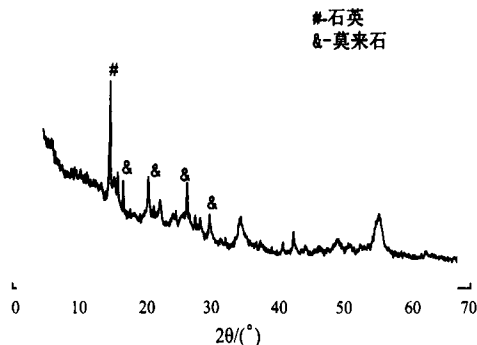


图 6 900℃ 活化时煤矸石 XRD
Fig. 6 XRD of coal gangue at 900 °C activation

从图 6 中可以看出，温度升高至 900℃ 时，活化后的煤矸石有部分莫来石相生成，使活性降低，氧化铝溶出率降低。从节能角度考虑，将 600℃ 选取为较优活化温度。

2.2 不同活化时间对煤矸石中氧化铝溶出率的影响

在较佳活化温度 600℃ 下，考察了不同活化时间对煤矸石中氧化铝溶出率的影响。活化时间分别为 20、30、40、60、90、120、150 min，活化后的煤矸石进行溶出试验，溶出条件与上述一致。不同活化时间煤矸石溶出渣化学成分见表 5。

表 5 不同活化时间煤矸石溶出渣化学成分 / %
Table 5 Chemical composition of coal gangue dissolution slag at different activation time

活化时间 /min	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
20	89.92	0.91	1.52	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	8.36
30	90.46	0.38	1.56	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	8.27
40	90.42	0.63	1.57	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	8.03
60	87.18	2.92	2.33	0.00	0.00	0.08	0.01	0.01	8.06
90	86.65	2.64	2.30	0.00	0.00	0.09	0.01	0.01	8.94
120	86.85	2.61	2.34	0.00	0.00	0.23	0.01	0.03	8.49
150	87.03	2.57	2.35	0.00	0.00	0.09	0.02	0.02	8.51

表 6 不同活化时间氧化铝溶出率
Table 6 Alumina dissolution rate at different activation time

活化时间 /min	20	30	40	60	90	120	150
溶出率 / %	94.09	95.62	96.36	96.83	97.12	97.15	97.20

从表 6 和图 7 可以看出，随着活化时间延长，氧化铝溶出率整体呈增大趋势，但增大不明显，从经济性角度考虑，选择较优活化时间为 20 min。因此，煤矸石的较优活化温度为 600℃，较优活化时间为 20 min，在此条件下，煤矸石溶出率就可以达到 94.09%，远远优于粉煤灰中氧化铝溶出率 (85%)^[6]，说明准格尔矿区煤矸石可以采用“一步

酸溶法”工艺生产氧化铝^[7]，缓解铝土矿资源相对短缺问题。

2.3 煤矸石酸溶制备氧化铝

煤矸石在上述较佳条件下，温度 600℃，时间 20 min 活化后，在均相反应器中加入盐酸 / 煤矸石质量比 0.88:1，反应温度 160℃，反应时间 2 h，之后经过树脂除铁、除钙、蒸发结晶、煅烧得到冶金级一级品氧化铝，Fe₂O₃ 含量为 0.007%（小于国标要求 0.02%）、SiO₂ 含量为 0.014%（小于国标要求 0.02%）、LOI 含量为 0.64%（小于国标

要求 1%)，氧化铝含量为 99.07% (大于国标要求 98.6%)，所以煤矸石活化后采用“一步酸溶法”工艺可以生产出冶金级氧化铝，生产氧化铝化学成分见表 7。

表 7 氧化铝成分分析 /%
Table 7 Alumina composition analysis

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	LOI
99.07	0.007	0.000	0.019	0.139	0.108	0.014	0.64

3 结 论

准格尔矿区煤矸石经过活化后，采用“一步酸溶法”工艺可以成功生产出冶金级氧化铝，并且在同样溶出条件下，煤矸石活化后的活性高于粉煤灰，氧化铝溶出率可达到 94% 左右，高于粉煤灰中氧化铝溶出率。这样，不仅可以利用煤矸石生产氧化铝，解决铝土矿资源短缺问题，还可以消除煤矸石存储、排放对环境的影响，解决了煤矸石带来的环境问题。

参考文献:

[1] 顾炳伟, 王培铭, 熊少波. 煤矸石的机械-热力复合活化研究 [J]. 新型建筑材料, 2006(6):43-46.
Gu B W, Wang P M, Xiong S B. Mechanical-thermal Composite Activation of Coal Gangue [J]. New Building Materials, 2006 (6): 43-46.
[2] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及

工业化发展研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.
Guo Z H. Study on the Extraction Technology and Industrial Development of Alumina from Fly Ash by "One-step Acid Solution" [J]. Coal Engineering, 2015, 47(7): 5-8.
[3] 陈东, 曹坤. 准格尔矿区煤矸石综合利用新途径 [J]. 中国煤炭, 2017, 43(10): 132-136.
Chen dong, Cao kun. New Ways of Comprehensive Utilization of Coal Gangue in Junge Mining Area [J]. China Coal, 2017, 43(10): 132-136.
[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.
Wei B, Zhang Y M, Bao S X. Effects of Calcining System on the Activity of Kaolin and the Properties of Geopolymers [J]. Nonmetallic Ore, 2016, 39(4): 31-34.
[5] 王凯功, 王飞. 煤矸石提取氧化铝技术的进展 [J]. 矿产综合利用, 2018, 5(10): 21-24.
Wang K G, Wang F. Progress of Alumina Extraction Technology from Coal Gangue [J]. Mineral Comprehensive Utilization, 2008, 5(10): 21-24.
[6] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 粉煤灰提取氧化铝工艺技术进展 [J]. 轻金属, 2014, 12: 4-9.
Liu Y H, Guo Z H, Chi J Z, et al. Technological Progress of Alumina Extraction with Fly Ash [J]. Light Metals, 2014, 12: 4-9.
[7] 高志娟. 酸法提取氧化铝工艺技术研究进展 [J]. 当代化工研究, 2018, 8: 79-81.
Gao Z J. Research Progress of Acid Extraction Technology for Alumina [J]. Contemporary Chemical Research, 2008(8): 79-81.

Study on Technology of Alumina Extraction from Coal Gangue Activated by Calcination

Jia Min, Yang Lei

(Shenhua Zhunneng Resources Comprehensive Development Company Limited, Erdos, Inner Mongolia, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate of coal gangue resources, the coal gangue was pretreated. In this paper, the calcination method is used to activate the coal gangue. The kaolinite in the coal gangue is converted into the highly active metakaolin. Test results show that the activation efficiency is best under the conditions of activation temperature of 600℃ and activation time of 20 min. Activated coal gangue reacts with hydrochloric acid, the optimum parameters for acid leaching: hydrochloric acid and the activated coal gangue mass ratio 0.88:1, temperature 160℃ time 2 h, the dissolution rate of alumina in coal gangue can reach 94.09%. After that, the acid leaching solution can produce the national standard metallurgical grade alumina by the "one-step acid dissolution method" process. This technology can not only solve the environmental problems, but also alleviate the shortage of bauxite resources.

Keywords: Coal gangue ; Activation; Acid leaching; Alumina