

综合评述

煤矸石制备气凝胶研究进展

郝名远¹, 陈欢乐¹, 李淑敏², 胡博², 夏晨康¹, 尚阳², 张鑫源¹, 刘维海¹, 苗洋¹, 高峰¹

1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;
2. 阳煤集团纳谷(山西)气凝胶科创城管理有限责任公司研发中心, 山西 阳泉 045000

中图分类号: TD849+.5; TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0172-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.025

摘要 煤矸石是煤炭开采加工过程产生的废弃物,其体量大、污染高和处理难,煤矸石含有大量的硅铝成分,是一种很宝贵的硅铝资源。气凝胶是一种结构可控的多孔轻质材料,它是目前已知体积密度最小的固体物质,可应用于保温隔热、催化和航天等多种领域。如何利用廉价的原材料制备高性能气凝胶从而降低生产成本,实现高值化利用是发展气凝胶材料的关键技术之一。阐述了煤矸石在煅烧活化和碱熔活化两种活化方式下硅铝的溶出效果,以及水洗和溶剂置换、离子液体萃取、阳离子交换树脂等对活化浸出溶液的几种除杂手段,并对比了一步溶出法和两步溶出法制备 SiO₂ 气凝胶和 SiO₂-Al₂O₃ 气凝胶的工艺方案以及最终产品性能,旨在为煤矸石的高值化利用及气凝胶的低成本制备提供参考。

关键词 煤矸石;气凝胶;活化;除杂;溶出法

0 引言

煤矸石作为煤炭开采过程中伴随的废弃物已经成为了我国矿业固废之首,据不完全统计,现在我国煤矸石堆积量已经超过 70 亿 t。煤矸石的巨量堆存不仅占用土地,更重要的是带来的环境污染^[1-3]。我国各地煤矸石的化学成分如表 1 所示^[4],主要为 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 等,其中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 两种化学成分的占比最高,有些甚至可达到 90% 以上,若能够对其有效利用,将是一种宝贵的硅铝原材料^[5]。煤矸石的主要矿物成分为高岭石、石英、伊利石和白云石等,如果不对其进行活化处理,则难以被直接利用^[6]。由于煤矸石活化以及后期工艺的成本,以煤矸石为原材料制备相应的白炭黑、氯化铝、氧化铝和水玻璃等硅铝化工产品带来的收益并不高,目前煤矸石主要的应用还是制砖和路基回填等这些低值化应用^[7]。

气凝胶是一种由纳米颗粒或聚合物分子链构架成三维网络结构的多孔材料,具有低密度、高孔隙率、高比表面积、低热导率和高孔体积等特点^[8],其独特的构造和性能使气凝胶在保温隔热、吸附分离、光电催化、

吸声隔音和储能转换等领域有着广阔的应用前景^[9]。SiO₂ 气凝胶由于原料丰富,是目前产量最大的一种气凝胶,已经在保温隔热方面得到了广泛应用,但 SiO₂ 气凝胶力学性能较差,易吸水导致孔隙结构坍塌,其使用范围受到了限制^[10]。Al₂O₃ 气凝胶凭借其较高的耐温性,受热温度可达 1 000 ℃,在高温催化领域有所应用,但其制备难度较大,温度 1 000~1 200 ℃会发生相变,导致气凝胶收缩,比表面积降低^[11-12]。SiO₂-Al₂O₃ 气凝胶具有更好的热稳定性,但制备硅铝复合气凝胶比较复杂,难度在于铝溶胶和硅溶胶的复合,不易形成稳定的三维网络骨架结构^[13-14]。目前许多学者通过含有硅铝成分的原料如粉煤灰和煤矸石等一步制备硅铝气凝胶或分步得到纯相的 SiO₂ 气凝胶,其制备方法简单,成本较低,但存在凝胶体系强度不够,稳定性较差等缺点。

本文针对煤矸石制备气凝胶的研究进展做了综合叙述。以煤矸石为原料制备气凝胶,依托于煤矸石中硅铝资源丰富,所以无论是制备超轻的硅气凝胶,或是兼具两种气凝胶特点的硅铝复合气凝胶,相对于生产氧化铝和水玻璃等化工产品能带来更大的收益,而且

收稿日期: 2021-10-23

基金项目: 阳煤纳谷气凝胶科创城揭榜招标项目(YK20002)

作者简介: 郝名远(1998—),男,研究生。主要从事气凝胶的研究。E-mail: hao_mingyuan@qq.com。

陈欢乐(1999—),男,研究生。主要从事气凝胶的研究。E-mail: 1603235067@qq.com。

通信作者: 苗洋, E-mail: miaoyang198781@163.com。

增加了煤矸石的一条高值化应用途径,最重要的是煤矸石原料来源广泛,成本低廉,用其制备气凝胶具有相当好的应用前景。目前,以煤矸石为原料制备气凝胶的工艺主要分为两种:(1)煤矸石碱溶活化后,一步溶出法制备 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶(图 1);(2)煤矸石煅烧活化后,经过酸浸碱溶两步溶出法提取硅溶液来制备 SiO_2 气凝胶(图 2)。

表 1 不同煤矸石的化学成分 /%

煤矸石	SiO_2 含量	Al_2O_3 含量	Fe_2O_3 含量	CaO 含量	MgO 含量
山西	48 ~ 71	7 ~ 55	0.3 ~ 18.0	0.3 ~ 8.5	0.5 ~ 33.0
新疆	9.7 ~ 70.2	0.2 ~ 17.1	1.1 ~ 5.4	1.2 ~ 18.5	1.1 ~ 18.3
淮南	56.2 ~ 57.7	27.3 ~ 27.8	6.2 ~ 10.7	1.1 ~ 1.6	0.5 ~ 1.8
贵州	23.0 ~ 48.6	6.3 ~ 27.6	1.1 ~ 19.0	0.1 ~ 13.9	0.4 ~ 3.6

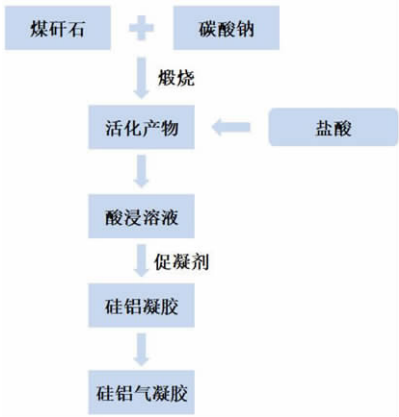


图 1 一步溶出法制备气凝胶
Fig. 1 Preparation of aerogel by one-step method

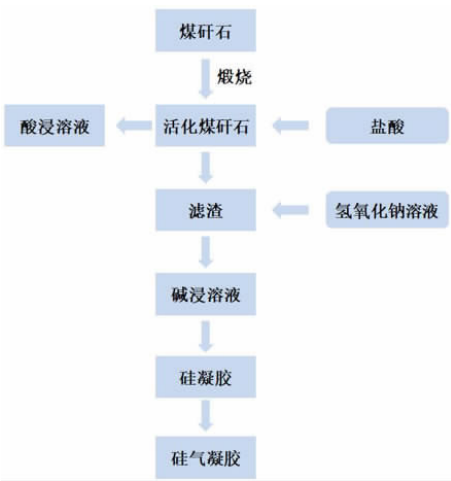


图 2 两步溶出法制备气凝胶
Fig. 2 Preparation of aerogel by two-step method

1 煤矸石的活化以及硅铝成分浸出

煤矸石中的高岭石等含硅铝的矿物成分非常稳

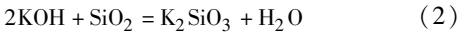
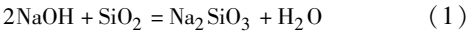
定,不经活化处理难以被直接利用^[15],常见的活化处理方法主要为煅烧活化和碱熔活化。对煤矸石进行煅烧处理,采用酸碱两步溶出法对煤矸石中硅铝等化学成分有效溶出,可以得到酸性的富铝溶液和碱性的富硅溶液。若加入 NaCO_3 、 K_2CO_3 和 NaOH 等活化试剂,经过煅烧活化处理之后,活化试剂与高岭石等反应生成相应的霞石类矿物,硅铝成分能直接被溶出。

1.1 煤矸石煅烧活化与硅铝成分浸出

经过高温煅烧之后,高岭石转变为偏高岭石,随着温度的升高转变为无定形的氧化铝和二氧化硅,煤矸石中高岭石等含硅铝成分的矿物结构被破坏,易溶于酸和碱中,其活性提高,将其酸浸会得到富铝溶液,可以用来制备铝质产品。煅烧活化工艺简单,煅烧过程中对设备的损耗小,且产出规模量大,工业上应用最为广泛。反应温度、盐酸浓度、盐酸用量和矿浆固液比都是影响酸浸过程的重要因素。

Jin Xiao^[16]等将煤矸石与 HCl 以液固比 3 : 1 (质量比)在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h,提取了 Si 和 Al 来制备 Al_2O_3 和 SiC ,得到了纯度为 98.70% 的氧化铝。杨正虎^[17]将煤矸石置于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧,并在酸浸温度为 $109\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸浸时间为 3 h、液固比为 3 ml/g 时,氧化铝的浸取率最大,可达 81.57%。酸浸温度升高和时间延长均会使氧化铝的提取率提高,但同时也有 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 等离子溶出,对后期溶液的除杂也提出了更高的要求。刘成龙^[18]将酸浸温度升至 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸浸时间延长为 4 h、酸矸质量比为 1.4,氧化铝的提取率可高达 98.47%。崔树军^[19]则采用硫酸浸出的方式,当煅烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸浸温度为 $85\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸浸时间为 5 h、在充分搅拌的条件下氧化铝的浸出率可达 89%。对于制备氧化铝气凝胶,随着 Al^{3+} 浸出率的增加,煤矸石中其他金属阳离子也在酸浸过程中被浸出,这也大大增加了溶液除杂的难度。

煤矸石酸浸过滤之后得到滤渣的主要成分为 SiO_2 ,如反应式(1)和式(2),滤渣中的 SiO_2 与碱反应得到偏硅酸钠溶液,促使溶液凝胶化来制备硅气凝胶,同酸浸过程一样,碱的浓度、碱浸温度、碱浸时间和矿浆液固比都是影响碱浸过程的重要因素。



秦岭^[20]、范剑明^[21]和纪利春^[22]等都对碱溶进行了研究,得出温度越高,时间越长, SiO_2 浸出率越高的结论,详细数据记录于表 2 中。除了直接用碱溶液提取酸渣中的 SiO_2 外,也可添加 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 等碱性添加剂,可与酸渣中的 SiO_2 反应生成熔融态 Na_2SiO_3 ,经过水淬骤冷和热水溶解等方式,直接得到纯度更高的 SiO_2 水玻璃溶液。正如余复幸等^[23]将酸渣与 Na_2CO_3 按 Si/Na 为摩尔比 1 : 1 混合后,在

1 000 ℃ 下煅烧 1 h, 对其进行水淬骤冷, 再经热水溶解之后, 制备得到模数为 1 的水玻璃。自桂芹等^[24]以同样的方式, 用 Na₂SO₄ 取代 Na₂CO₃, 加入少许焦炭, 在 1 100 ℃ 下煅烧 1 h, 水淬骤冷, 将熔融体于水中在 80 ℃ 下溶解 90 min, 得到模数为 1.24 的水玻璃, 其二氧化硅溶出率为 72.56%。

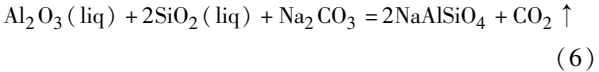
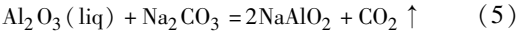
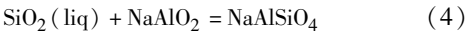
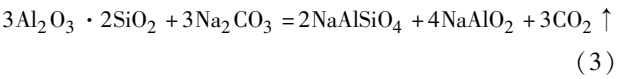
表 2 不同碱浸条件下 SiO₂ 浸出率

Table 2 Extraction rates of SiO₂ under different alkaline leaching conditions

碱浸试剂	试剂浓度	碱浸温度	碱浸时间	碱浸液固比	SiO ₂ 浸出率	参考文献
NaOH	6 mol/L	97 ℃	1 h	4 : 1	85%	[20]
NaOH	6 mol/L	95 ℃	2 h	10 : 1	69.74%	[21]
NaOH	4.5 mol/L	95 ℃	1.5 h	4 : 1	62.5%	[22]

1.2 煤矸石碱熔活化与浸出

在煤矸石中通过添加助剂 NaCO₃、NaOH、CaCO₃ 或 KOH 等对煤矸石进行活化处理, 如发生反应, 如反应式(3~6)所示, 可将煤矸石中的硅铝成分转变为易溶于酸和碱的霞石类矿物, 有效提高煤矸石中的硅铝提取率。



Han 等^[25]以 NaOH、Na₂CO₃ 和 KOH 为活化剂对煤矸石进行超临界水活化(SCW), 煤矸石中的高岭石相分别转化为可溶于酸的钙矾石、方钠石和钾硅钙石, 并得出在以 Na₂CO₃ 为活化剂时 Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 的浸出率最高, 分别为 73.9% 和 79.4%, KOH 为活化剂时 Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 浸出率高于 NaOH, 图 3 是煤矸石碱活化后提取 Si 和 Al 的工艺流程示意图。Mahloujifar 等^[26]研究了双组分 K₂CO₃ - kaolinite 和三组分 K₂CO₃ - Na₂CO₃ - kaolinite 在不同温度下的熔融状况。K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 都能与煤矸石中主要成分高岭石反应生成相应的钾型或钠型铝硅酸盐。胡芳华^[27]对活化后煤矸石离子溶出进行探讨, 得出生成的矿物主要为可溶于酸和碱的霞石类(NaAlSiO₄)矿物, 活化之后经一步酸溶, 硅铝的溶出率高于直接煅烧活化的煤矸石。崔莉^[28]采用碳酸钠助剂活化煤矸石的方式, 探究出浓度为 6 mol/L 的盐酸中酸浸 1 h, 氧化铝的提取率可高达 95%, 通过控制温度和酸的浓度可以达到一定的除杂效果。

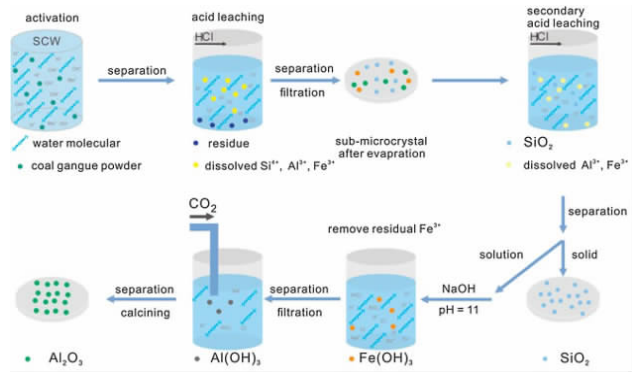


图 3 煤矸石碱活化制备 SiO₂ 和 Al₂O₃ 工艺示意图^[25]
Fig. 3 Schematic diagram of preparation of SiO₂ and Al₂O₃ from coal gangue by alkali activation^[25]

2 溶液除杂

煤矸石经过煅烧活化或碱熔活化之后浸出, 不仅 Si 和 Al 大量溶出, 杂质离子 Fe、Ca、Mg、K、Na 和 Ti 等也在酸浸后大量溶出, 很大程度上影响了后续凝胶的制备以及气凝胶的性质等, 因此除杂过程是十分必要的。杂质可分为两部分, 一部分是容易去除, 一部分是难以去除。通过水洗或溶剂置换等方式可去除大量的杂质离子, 改善气凝胶的品质。溶液中参与凝胶并难以去除的杂质离子, 使用离子液体萃取和离子交换树脂等方式可快速高效地去除, 但是价格比较高昂。除此之外, 还有使目标离子与特定试剂生成易于分离的产物以达到除杂目的方法, 这样既可以避免多次的溶剂洗涤从而达到节约成本的目的。

2.1 水洗和溶剂置换的除杂方式

煤矸石的浸出液中含有杂质离子, 若使其溶液凝胶, 由于杂质离子不参与凝胶过程, Cl、K、Ca 和 Na 等离子通过多次水洗和溶剂置换, 其含量大大降低, 这种水洗和溶剂置换除去杂质离子的方式, 成本低廉, 使得工业大规模生产 SiO₂ 气凝胶以及 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶成为可能。陈伟等^[29]通过盐酸溶解高岭土得到硅铝复合溶液, 并加入 1,2 - PO 促凝, 制备了硅铝凝胶, 老化后采用去离子水浸泡凝胶, 发现随着洗涤次数的增加, 氯化钠含量减少, 但同时氧化铝的含量也减少, 最后得到最佳洗涤次数为 5 次, 大部分的杂质离子被去除。Wu X 等^[30]将碱熔活化后的粉煤灰进行酸浸制备 SiO₂ 气凝胶, 通过溶剂置换和表面改性, 观察了用 TMCS + 正己烷 + 乙醇改性后气凝胶的 EDS 能谱, 发现只有部分 Si 和 O 元素的出现, 由于没有检测到其他元素, 杂质离子都被去除。孔德顺等^[31]将煤矸石酸浸后的酸浸渣与 NaCO₃ 混合经过高温煅烧之后提取酸浸渣中的硅元素, 避免酸浸渣中其他杂质的引入, 最终可以得到纯度很高的偏硅酸钠溶液。水洗和溶剂置换的方式虽可以去除大量杂质离子, 但是溶液中参与

凝胶且难以去除的离子,难以通过水洗和溶剂置换的方式去除。

2.2 离子液体萃取除杂

对于用煤矸石制备 SiO_2 气凝胶以及 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶来说,需要特别纯净的硅铝溶液。煤矸石的酸浸液中含有参与凝胶过程中的 Fe 和 Mg 杂质离子,使用离子液体可以快速高效的去除特定阳离子,从而得到纯净的硅铝溶液用于制备 SiO_2 气凝胶和 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶。离子液体可与金属离子络合或螯合形成疏水性的离子或分子,从而将金属离子萃取去除。例如崔莉^[32]等得到煤矸石酸浸液之后利用纯离子液体 Cyphos IL101 和 Aliquat 336 从酸浸液体系中萃取除铁,发现当水相中盐酸质量浓度为 3 mol/L、 Fe^{3+} 的浓度为 13.5 g/L 时, Fe^{3+} 的萃取率在 99.5% 以上,且对 Al 的萃取效率很低,以达到快速除去溶液中的 Fe 杂质离子。不同的离子液体可快速除去溶液中的不同杂质离子,得到极为纯净的硅铝前驱体溶液,但是离子液体价格昂贵,难以被工业上大规模应用。

2.3 阳离子交换树脂除杂

阳离子交换树脂可将溶液中阳离子置换为树脂本身携带的氢离子,以达到除去阳离子的目的。将滤渣碱浸得到的偏硅酸钠溶液或者碱溶活化后的酸浸溶液通过阳离子树脂可以快速的除去溶液中的 Fe、Ca、Mg、Na 和 Al 等金属阳离子,同时得到不含金属阳离子的硅酸溶胶,进而得到纯净的 SiO_2 凝胶,对于制备单元 SiO_2 气凝胶特别适用。Wei 等^[33]使用小麦壳灰提取出一定纯度的硅酸钠溶液来制备气凝胶,通过阳离子交换树脂的方式,快速去除了溶液中的 Na^+ ,避免了 NaCl 的掺入对凝胶后续老化和干燥过程中带来的影响,并探究了阳离子交换树脂对不同模数的硅酸钠溶液中 Na^+ 去除的影响,最终制备出的气凝胶相对于直接采用酸催化得到的气凝胶,质量上有了很大的提升。Fei S 等^[34]以粉煤灰为原料,活化后提取得到偏硅酸钠溶液,通过阳离子交换树脂除去 Na^+ ,最终制备出了性能优良的 SiO_2 气凝胶。张宁^[35]将高岭土碱熔活化并酸浸后抽滤得到了澄清的富 Si - Al 溶液,并通过钠型 732 阳离子交换树脂,除去溶液中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Na^+ 等杂质阳离子,获得较为纯净的具有一定浓度的硅酸溶胶,制备出了性能优异的 SiO_2 气凝胶。阳离子交换树脂除杂的方式快速有效,且树脂可以重复利用,使得大规模制备高质量的 SiO_2 气凝胶成为可能,不足之处在于溶液中铝离子也会被去除,难以直接制备耐温性更好的 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶。

3 气凝胶制备

近年来,以煤矸石为源已成功制备出性能良好的 SiO_2 气凝胶和 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶。对煤矸石中的硅铝成分进行有效提取之后,通过溶液凝胶处理、老化、改性和干燥等手段,使得凝胶中的液体被空气取代后得到最终成品气凝胶。目前以煤矸石为源制备气凝胶工艺可分为煅烧活化—酸碱溶出的两步溶出法以及碱熔活化直接溶出的一步溶出法两种方式,都可以得到性能良好的气凝胶产品。两步溶出法制备气凝胶工艺成熟,对设备损耗低,可满足工业大规模生产的要求,但制备的多为单元 SiO_2 气凝胶,无法在 600 °C 以上稳定使用。一步溶出法制备可以得到 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶,在更高温度下使用,一步法在碱溶煅烧时对设备提出了更高的要求。

3.1 两步溶出法制备气凝胶

煤矸石高温煅烧活化后,通过盐酸和硫酸等酸浸法将煤矸石中的绝大部分金属阳离子去除,再对酸渣进一步碱溶,这种两步法能够得到较为纯净的偏硅酸钠溶液。通过阳离子树脂交换得到酸性的硅酸溶胶,再经过凝胶、老化、改性和干燥等工艺得到 SiO_2 气凝胶。

李妍洁^[36]采用煤矸石煅烧活化,酸渣碱溶之后得到偏硅酸钠溶液,经过调整 pH 得到凝胶,经过改性和干燥处理得到 SiO_2 气凝胶,所制备的气凝胶密度为 0.094 8 g/cm³,孔隙率高达 90%,并有很好的疏水性能,图 4 为 SiO_2 气凝胶的扫描电镜图和气凝胶的疏水性能图。朱金萌^[37]对煤矸石进行高温煅烧,并对酸浸后的酸渣碱溶,将煤矸石制备的偏硅酸钠溶液通过阳离子交换树脂快速除杂,最终制备成密度为 0.203 0 g/cm³、比表面积最高可以达到 962 m²/g 的 SiO_2 气凝胶,最终样品也具备很好的疏水性能。煤矸石制备 SiO_2 气凝胶过程中,提高 SiO_2 的浸出率十分重要。Pinghua Zhu^[38]对煤矸石煅烧活化采取盐酸酸浸出去金属离子的手段,将酸渣与碳酸钠活化助剂混合煅烧产物用盐酸酸浸,不仅可有效的提高 SiO_2 的浸出率,也使 SiO_2 更容易浸出。采用三甲基氯硅烷对凝胶进行改性处理,最终得到了孔隙率高达 90%、比表面积为 690 m²/g、密度为 0.19 g/cm³、热导率为 0.026 5 W · (m · K)⁻¹ 的 SiO_2 气凝胶。煤矸石煅烧活化后经过酸浸和碱浸溶出的两步法制备 SiO_2 气凝胶,无论是煤矸石的煅烧活化和硅铝成分浸出,还是 SiO_2 气凝胶制备流程,目前的工艺已经越来越成熟,使煤矸石作为原料大规模制备 SiO_2 气凝胶已成为可能。

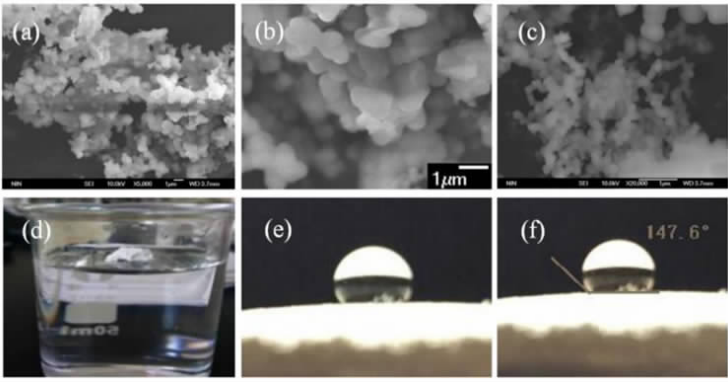


图 4 SiO₂ 气凝胶的扫描电镜图(a) (b) (c)和气凝胶的疏水性能(d) (e) (f)^[36]
Fig. 4 SEM image of SiO₂ aerogel (a) (b) (c) and hydrophobic properties of gas gel (d) (e) (f)^[36]

3.2 一步溶出法制备气凝胶

煤矸石制备 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶则是先对煤矸石进行碱熔活化,生成易溶于酸和碱的霞石类矿物,再经过酸浸,得到一定比例的粗硅铝复合溶液,通过除杂、凝胶、老化、改性和干燥等手段便可得到气凝胶。相较于用煤矸石制备 SiO₂ 等单元气凝胶,采用碱熔活化的方式得到的溶液成分更加复杂,除杂和凝胶化等操作难度也有所增加。

刘博^[39]采用 NaOH 为活化助剂,对煤矸石进行碱溶活化,氨水作为调凝剂对酸浸后的硅铝溶液进行凝胶化处理,采用真空冷冻干燥的方法,最终得到了比表面积为 483 m²/g、平均孔径为 10.29 nm、气凝胶堆积密度为 0.37 g/cm³ 的性能优异的 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶。程倩^[40]采用碳酸钠为活化助剂,对活化后的煤矸石用盐酸酸溶,用氨水作为调凝剂调节溶液 pH,最终制备的气凝胶为白色,其比表面积可达 585.53 m²/g、平均孔径为 3 nm,且具有良好的疏水性能,接触角最大为 132°,所制备的 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶可作为保温材料应用于建材等领域。Jinmeng Zhu^[41]采用碱熔活化的方式,采用溶胶-凝胶法制备得到凝胶,通过水洗除杂的方式除去杂质离子,最终得到了比表面积为 493.15 m²/g、密度为 0.3475 g/cm³、接触角可达 134°的超轻 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶。表 2 为煤矸石制备气凝胶的详细数据。到目前为止,煤矸石碱溶活化后酸浸一步法浸出的方式,由于溶液成分复杂,采用离子液体等除杂手段无疑大大增加其成本投入,而凝胶后通过溶剂置换杂质离子大大增加了整个工艺的制备周期,使得煤矸石制备 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶不像煤矸石制备 SiO₂ 单元气凝胶在工艺上成熟,但是 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶相较于 SiO₂ 单元气凝胶却有更高的使用温度,对于高质量的 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶使用温度可以高于 SiO₂ 单元气凝胶近一倍,最高可达 1 200 ℃,经过一步溶出法制备 SiO₂ - Al₂O₃ 复合气凝胶有着可憧憬的前景。

表 3 煤矸石为源制备气凝胶

Table 3 Preparation of aerogel from coal gangue							
类型	密度 /(g·cm ⁻³)	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	孔隙率 /%	平均孔 径/nm	导热率 /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	疏水 角/(°)	参考 文献
硅气凝胶	0.094 8	—	95.67	—	0.024 8	147	[36]
硅气凝胶	0.203 0	962	88.32	20.77	0.022 9	133	[37]
硅气凝胶	0.19	690	90	—	0.026 5	—	[38]
硅铝气凝胶	0.37	483	—	10.29	—	—	[39]
硅铝气凝胶	—	585.53	—	3	—	132	[40]
硅铝气凝胶	0.3475	493.5	—	4.8	—	134	[41]

4 结语

到目前为止,煤矸石中硅铝成分的提取率都可以达到 95% 以上,几乎可以达到煤矸石中硅铝成分的全利用。煤矸石硅铝浸出液含有的杂质离子会增加气凝胶制备工艺的难度,影响气凝胶的品质,采用离子液体和阳离子交换树脂除杂方式价格高昂,难以大规模使用,目前主要是水洗和溶剂置换的除杂手段,其成本低,容易控制且去除率高。所制备的 SiO₂ 气凝胶和 SiO₂ - Al₂O₃ 气凝胶都具有低密度、高比表面积和高孔隙率等特点,以及很好的隔热性能、疏水性能,能够广泛应用于保温隔热和吸附等领域。目前由煤矸石所制备的 SiO₂ - Al₂O₃ 凝胶强度低、铝掺入量少,对凝胶后续的老化、改性和干燥提出了更高的要求,对于溶液凝胶化的机理和手段还需要更深入的探讨。

参考文献:

[1] 林漫亚. 煤矸石的综合利用[J]. 上海建材, 2018(2): 36 - 38.
[2] 秦建良. 煤矸石的危害及综合利用现状[J]. 广州化工, 2015, 43(4): 25 - 27.
[3] 李灿华, 向晓东, 刘思, 等. 煤矸石环境危害性及其资源化利用[J]. 武钢技术, 2016, 54(2): 58 - 62.
[4] 李贞, 王俊章, 申丽明, 等. 煤矸石物化成分对其资源化利用的影响[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 34 - 44.
[5] 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.

[6] YANG J, ZHANG X, LIU Y, et al. Synthesis of Ultrafine Silica Powder Using the Silica Source Alkali – Leached from Coal Gangue[J]. Integrated Ferroelectrics, 2015, 161(1): 10–17.

[7] JIAYAN, LI, et al. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239.

[8] 史亚春,李铁虎,吕婧,等. 气凝胶材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013,27(9):20–24.

[9] 吴晓栋,宋梓豪,王伟,等. 气凝胶材料的研究进展[J]. 南京工业大学学报:自然科学版,2020,42(4):405–451.

[10] 罗斌,姜勇刚,冯军宗,等. 常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶复合材料研究进展[J]. 材料导报,2018,32(5):780–787.

[11] 李华鑫,赵春林,陈俊勇,等. 氧化铝气凝胶研究进展[J]. 金属世界,2018,198(4):32–38.

[12] ALMEIDA C, GHICA M E, DURES L. An overview on alumina – silica – based aerogels [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 282.

[13] 巢雄宇,袁武华,石清云,等. SiO₂ 掺杂 Al₂O₃ 气凝胶改性研究[J]. 现代技术陶瓷,2017,38(2):114–121.

[14] 邢志祥,汪李金,钱辉,等. Al₂O₃ – SiO₂ 气凝胶隔热材料的研究进展[J]. 安全与环境工程,2018,25(3):177–182.

[15] 郝志飞,张印民,张永锋,等. 准格尔地区煤矸石的矿物学分析和热活化研究[J]. 硅酸盐通报,2016,35(4):1198–1202.

[16] XIAO J, LI FC, et al. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC[J]. Hydrometallurgy, 2015, 155: 118–124.

[17] 杨正虎,蔡会武,张勋,等. 晋城煤矸石制备聚合氯化铝的研究[J]. 非金属矿,2012,35(2):31–32.

[18] 刘成龙,夏举佩,张永波. 酸浸提取煤矸石中氧化铝工艺优化及其动力学[J]. 过程工程学报,2015,15(4):579–583.

[19] 崔树军,张庆甫,张建云,等. 煤矸石中提取铝的工艺探讨[J]. 非金属矿,2010,33(3):25–27.

[20] 秦岭,夏举佩,张召述. 煤矸石酸渣制备水玻璃工艺研究[J]. 硅酸盐通报,2011(6):1420–1424.

[21] 范剑明. 高铝煤矸石铝硅分级提取试验研究[J]. 无机盐工业,2019, 51(11):65–68.

[22] 纪利春,相亚军,任根宽. 酸碱联合法从低温活化煤矸石提取硅铝铁[J]. 非金属矿,2014,37(3):12–14.

[23] 余复幸,夏举佩,周新涛. 煤矸石酸浸渣干法制备水玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014,33(1):170–174.

[24] 自桂芹,夏举佩,刘成龙,等. 煤矸石酸浸渣 – 硫酸钠碳热法制备水玻璃的试验研究[J]. 非金属矿,2015,38(1):55–58.

[25] HAN L, REN W, WANG B, et al. Extraction of SiO₂ and Al₂O₃ from coal gangue activated by supercritical water[J]. Fuel, 2019, 253(1): 1184–1192.

[26] MAHLOUJIFAR M, MANSOURNIA M, et al. Kaolinite fusion in carbonate media: KAlSiO₄ – NaAlSiO₄ phase transformations and morphological study[J]. Materials research express, 2019(6): 2053–1591.

[27] 胡芳华,王万绪,杨敢益,等. 活化煤矸石离子溶出特性初探[J]. 煤炭转化,2008,31(4):98–101.

[28] 崔莉,郭彦霞,曹丽琼,等. 活化煤矸石酸浸过程中金属离子的溶出[J]. 煤炭转化,2016,39(3):86–91.

[29] 陈伟,凌轩,李蒙蒙,等. 高岭土制备铝掺杂 SiO₂ 气凝胶研究[J]. 武汉理工大学学报,2017(10):15–19.

[30] WU X, FAN M, MCLAUGHLIN J F, et al. A novel low – cost method of silica aerogel fabrication using fly ash and trona ore with ambient pressure drying technique[J]. Powder Technology, 2018, 323: 310–322.

[31] 孔德顺,吴红. 煤矸石除杂及碱融活化制取硅酸钠的试验研究[J]. 无机盐工业,2013,45(8):42–44.

[32] 崔莉. 煤矸石铁铝溶出动力学及离子液体萃取除铁研究[D]. 太原: 山西大学,2016.

[33] LIU SW, WEI Q, CUI SP, et al. Hydrophobic silica aerogel derived from wheat husk ash by ambient pressure drying[J]. Journal of Sol Gel Science & Technology, 2016, 78(1): 60–67.

[34] FEI S, LIU JX, SONG K, et al. Cost – effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying[J]. Journal of Non – Crystalline Solids, 2010, 356(43): 2241–2246.

[35] 张宇. SiO₂ – Al₂O₃ 气凝胶的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学,2016.

[36] 李妍洁. 煤矸石制备块状 SiO₂ 气凝胶及其特性研究[D]. 西安: 西安科技大学,2018.

[37] 朱金萌. 以煤矸石为硅源制备 SiO₂ 气凝胶材料及其性能研究[D]. 西安: 西安科技大学,2015.

[38] ZHU P, ZHENG M, ZHAO S, et al. A novel environmental route to ambient pressure dried thermal insulating silica aerogel via recycled coal gangue[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2016, 3211: 1–9.

[39] 刘博,刘墨祥,陈晓平. 用废弃煤矸石制备高比表面积的 SiO₂ – Al₂O₃ 二元复合气凝胶[J]. 化工学报,2017,68(5):2096–2104.

[40] 程倩,王水利,杜美利. 用煤矸石制备 SiO₂ – Al₂O₃ 气凝胶的研究[C]. 北京: 中国科协年会,2016.

[41] ZHU J, GUO S, LI X. Facile preparation of a SiO₂ – Al₂O₃ aerogel using coal gangue as a raw material via an ambient pressure drying method and its application in organic solvent adsorption[J]. RSC Advances, 2015, 5(125): 103656–103661.

Research Progress on the Preparation of Aerogel from Coal Gangue

HAO Mingyuan¹, CHEN Huanle¹, LI Shumin², HU Bo², XIA Chenkang¹, SHANG Yang², ZHANG Xinyuan¹, LIU Weihai¹, MIAO Yang¹, GAO Feng¹

1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;
2. Research and development Center of Nagu (Shanxi) Aerogel Innovation City Management Co. LTD. Yangmei Group, Yangquan 045000, Shanxi, China;

Abstract: Coal gangue is the waste produced in the process of coal mining and processing. It has large volume, high pollution and difficult to deal with. Coal gangue contains a lot of silicon and aluminum components, so making full use of it will be a very valuable silicon and aluminum resources. Aerogel is a kind of porous lightweight material with controllable structure. It is a solid substance with the smallest known volume density. It can be used in many fields such as thermal insulation, catalysis and aerospace. How to use cheap raw materials to prepare high performance aerogel to reduce production cost and realize high value utilization is one of the key technologies to develop aerogel materials. The dissolution effect of silica and aluminum from coal gangue under calcination activation and alkali fusion activation, as well as several means of removing impurities from activated leaching solution, such as water washing, solvent replacement, ionic liquid extraction and cation exchange resin, are described. The process scheme and final product performance of SiO₂ aerogel and SiO₂ - Al₂O₃ aerogel prepared by one - step dissolution method and two - step dissolution method were compared, aiming to provide reference for high - value utilization of coal gangue and low - cost preparation of aerogel.

Keywords: coal gangue; aerogel; activation; purification; dissolution method

引用格式:郝名远,陈欢乐,李淑敏,胡博,夏晨康,尚阳,张鑫源,刘维海,苗洋,高峰. 煤矸石制备气凝胶研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022,42(1):172-178.
HAO Mingyuan, CHEN Huanle, LI Shumin, HU Bo, XIA Chenkang, SHANG Yang, ZHANG Xinyuan, LIU Weihai, MIAO Yang, GAO Feng. Research progress on the preparation of aerogel from coal gangue[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 172-178.