

我国煤矸石的特性及其提取氧化铝研究进展

曾鹏¹, 谢海云^{1,2}, 晋艳玲¹, 张培¹, 柳彦昊¹, 陈家灵¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南昆明 650093;
2. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南昆明 650093

中图分类号: TD849.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0021-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.003

摘要 煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的固体废弃物, 堆积量大。在国家双碳战略的背景下, 实现煤矸石的综合利用日益受到重视。分析总结了我国煤矸石的资源量、组成与含铝组分的特点, 对从煤矸石中提取氧化铝的工艺进展进行了归纳。主要包括酸法、碱法提取氧化铝的原理、工艺流程和工业化进程, 指出了制约其工业化的关键问题, 提出加快研究和完善环保高效的煤矸石提取氧化铝技术, 以促进煤矸石的高值化利用。

关键词 煤矸石; 氧化铝; 工艺流程; 酸法

引言

煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的工业固体废弃物^[1], 当前我国煤矸石累计堆存量已达 70 亿 t^[2]。大量煤矸石的堆积导致土地资源浪费, 环境严重污染^[3]。国家发展和改革委员会出台了“关于加快推进大宗固体废弃物综合利用示范建设的通知”(发改环资[2021]1045 号)文^[4]和国家新修订的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》(2020 年 9 月 1 日实施)^[5], 为固体废物的管理和治理提出了新的规划, 同时指出要加快大宗固体废弃物的综合利用。目前, 我国煤矸石主要用于充当建材原料、提取化工产品与矿山复垦绿化^[6]。煤矸石中含有大量的 Al、Fe 和 Mg 等有色金属, 占比最大的金属铝以氧化铝的形式赋存其中, 但一直以来未能得到有效利用, 如何合理高效利用煤矸石中的氧化铝是一个亟待解决的重要课题。

氧化铝是一种重要的化工产品, 常作为催化剂和吸附剂, 也是金属铝的重要来源。我国铝土矿资源匮乏, 对外依存度高^[7]。煤矸石一直被认为是提取铝、硅的潜在来源, 因此研究和完善煤矸石提取氧化铝的技术工艺, 能有效提高煤矸石的利用效率。目前从煤矸石中提取氧化铝的难点主要在于煤矸石矿相结构稳定、氧化铝回收率低、尾渣利用难度大^[8]。近 20 年来, 研究人员通过改进工艺、优化方法和改良技术, 在煤矸石提铝方面取得了很大的进展。工艺方法研究主

要集中于酸法和碱法^[9]。本文以煤矸石为研究对象, 分析总结了我国煤矸石的组成特点, 系统梳理和综述了从煤矸石中提取氧化铝的工艺方法及其原理、工业化进程, 目的是为从煤矸石中提取氧化铝技术的完善与进步提供一定的参考。

1 我国煤矸石的特性

煤矸石资源量决定其研究的可行性, 化学成分决定煤矸石的物理化学性质, 矿物组成决定煤矸石是否具有利用价值。

1.1 资源量特点

我国是煤炭生产和消费大国, 每年煤矸石排放量占煤炭产量的 10%~25%, 是我国排放量仅次于尾矿的第二大工业固体废弃物^[10]。据《中国能源报》数据显示, 2021 年排放量约为 7.43 亿 t, 且每年以 3 亿 t 的速度持续增加^[11]。截至目前, 我国煤矸石累计堆存量约为 70 亿 t, 主要分布在山西、内蒙古、河南、河北、陕西和黑龙江等重要煤炭资源开发利用地区, 形成的煤矸石山约有 2 600 余座^[12]。在当前注重生态保护、延伸煤炭产业链和建设资源环保型社会及经济发展方式转变的背景下, 煤矸石的综合利用日益被人们所重视。

1.2 化学组成

煤矸石的化学组成主要为 SiO₂ 和 Al₂O₃, SiO₂ 含

收稿日期: 2022-05-23

作者简介: 曾鹏(1999—), 男, 江西宜春人, 硕士研究生, 主要从事矿物资源加工研究, E-mail: 2283120881@qq.com。

通信作者: 谢海云(1973—), 女, 甘肃天水人, 博士, 教授, 主要从事矿物加工和湿法冶金研究, E-mail: xie-haiyun@163.com。

量在 30%~60% 之间, Al_2O_3 含量在 20%~40% 之间, Fe_2O_3 和 CaO 的含量之和普遍低于 10%^[13]。但是, 以高岭土为主要组分的煤矸石, Al_2O_3 含量可以达到

40%。高铝煤矸石(Al_2O_3 含量>30%)主要集中于我国西北地区的矿区, 我国北方部分矿区煤矸石的化学组成见表 1^[14-15]。

表 1 我国北方部分矿区煤矸石的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions and contents of coal gangue in some mining areas of north China

产地	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O
山西大同	42.28	39.37	0.33	0.58	0.15	0.09	0.36	0.94
山西阳泉	44.78	39.05	0.45	0.66	0.44	0.05	0.10	0.15
山西平朔	41.30	35.98	0.28	0.12	0.21	0.65	0.07	0.07
山西官地	57.19	33.53	3.72	1.55	0.53	0.81	0.81	1.18
山西蒲城	45.20	38.12	0.18	0.12	0.10	0.04	0.22	0.15
内蒙古大青川	46.35	37.62	0.53	0.33	0.09	0.98	0.03	0.08
内蒙古海勃湾	50.72	44.17	1.88	0.71	0.51	/	/	/
陕西铜川	44.75	37.43	0.99	0.07	0.15	1.43	0.88	0.56
安徽淮北	45.67	37.75	0.28	0.62	0.48	0.29	0.88	0.19
江苏徐州	45.73	38.69	0.47	0.09	0.16	0.45	0.14	0.16

1.3 矿物组成

煤矸石是采煤过程和洗煤过程中排放的固体废物, 是一种在成煤过程中与煤层伴生的一种含碳量较低、比煤坚硬的黑灰色岩石, 属沉积岩类。煤矸石中的矿物种类有^[16-17]: (1) 铝土矿, 主要组成为一水铝石和三水铝石, 煤矸石中 Al_2O_3 含量>40%; (2) 硅酸盐类矿物, 主要组成为石英、正长石和普通辉石, 其中石英含量最高; (3) 黏土矿物, 主要组成为蒙脱石、高岭石和水白云母, 占比最大的 SiO_2 和 Al_2O_3 在煤矸石中的含量分别为 40%~70% 与 15%~30%; (4) 碳酸盐类矿物, 主要组成为方解石、白云石与菱铁矿。

1.4 含铝组分性质特点

煤矸石中普遍含有高岭石和石英矿物晶体相, 碳酸盐矿物方解石是煤矸石中主要的含钙矿物^[18]。煤矸石的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 具有稳定的 Al—O 和 Al—O—Si 结构, 常温下为具有完整晶型的聚合态矿物, 性质稳定且难与其他物质反应^[19]。通常采用高温煅烧、降低比表面积等手段提高煤矸石的活性。其中高温煅烧是最常用的活化方法, 即利用高温(通常为 900 ℃)增加煤矸石各微观粒子的动能, 使 SiO_2 和 Al_2O_3 分子中的结合水因为剧烈的热运动而逸出, 同时铝氧八面体结构受到破坏, 一部分铝由 6 配位变为 4 配位, 使得烧成后的煤矸石中含有大量的活性氧化铝^[20-21], 达到活化的目的。目前, 从煤矸石提取氧化铝的难点与问题主要有: (1) 能耗大, 如常需高温煅烧; (2) 除杂难度大, 如铝铁分离困难; (3) 产生废渣量大, 如石灰烧法产生大量硅酸钙废渣。

综上所述, 煤矸石中含有大量的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 因此, 在实现煤矸石的综合利用时, 铝硅资源的回收利用是不可忽视的一部分。我国大部分煤矸石中高岭土含量丰富, 活性易于激发, 可从中提取氧化铝, 以降低我国铝土矿资源的对外依存度, 实现煤矸石的高值化利用。

2 煤矸石酸法提取氧化铝

酸法一般采用硫酸或盐酸作为浸取剂, 在特定温度下酸浸煤矸石, 煤矸石中的氧化铝与酸反应得到铝盐溶液, 浸出煤矸石中的 Al^{3+} , 留下不与酸反应的非晶态 SiO_2 , 从而实现硅铝分离, 滤渣经除杂纯化后得到氧化铝^[22]。酸法主要包括硫酸法、盐酸法与硫酸铵法。

2.1 硫酸法

硫酸作为易得的工业副产品, 成本低, 并且作为一种活性强的二元无机强酸, 能与绝大多数的金属反应, 对煤矸石中的含铝矿物也具有较好的溶出性能。而且硫酸作为溶出剂具有很好的稳定性以及极强的反应活性, 应用于酸法提取煤矸石中的氧化铝, 还能够一定程度上起到活化煤矸石的作用^[23-24]。硫酸法是先先将煤矸石干燥细磨、高温煅烧, 再使用硫酸对其进行酸浸, 固液分离后得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 而含硅成分不与酸反应, 从而实现铝硅分离。用碱去除含有杂质的铝盐溶液, 经碳分、煅烧过程即可得到氧化铝产物^[25]。整个过程煤矸石中含铝组分的主要转化为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 。硫酸法主要的工艺流程如图 1, 过程中发生的主要化学反应如式(1)~(5)^[23]:

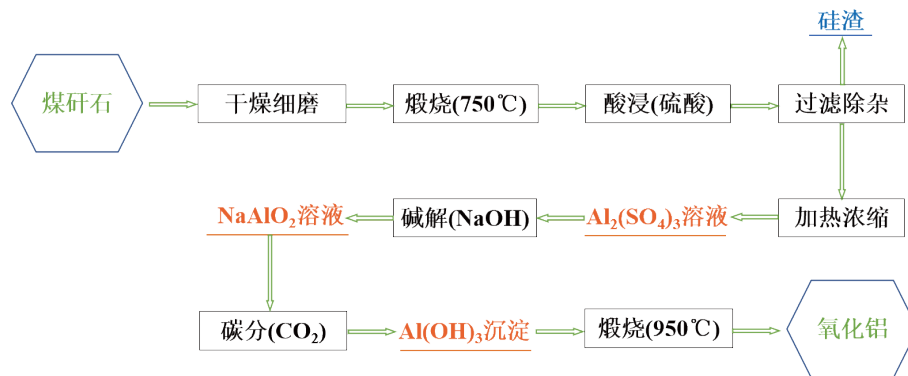
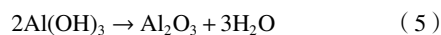
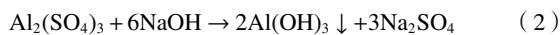
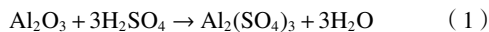


图 1 煤矸石硫酸法提取氧化铝的工艺流程

Fig. 1 Process flow of extracting alumina from coal gangue by sulfuric acid method



硫酸法的工业化前景一直被国内外研究工作者所看好,因此进行了许多相关试验研究。谷立轩等^[26]以山西柳林煤矸石为研究对象进行了硫酸法提取氧化铝的试验,在煅烧温度为 750℃、酸浸温度为 100℃、酸浸时间为 1 h、酸矸比为 1:1 的条件下,煤矸石中氧化铝的浸出率达到了 95%。刘成龙等^[27]以贵州某地煤矸石为研究对象,以浓硫酸为介质酸浸提取煤矸石中的氧化铝,在反应时间为 4 h、反应温度为 170℃、酸矸质量比为 1.3:1 的条件下进行酸浸试验,最后发现煤矸石中氧化铝的浸出率达到了 98.74%。

根据加压湿法冶金的原理,有学者提出了加压酸浸提取氧化铝的工艺。因为在加压酸浸过程中,反应体系温度高于常压液体的沸点,浸出动力学条件对浸出更为有利^[28]。李浩林等^[29]以贵州某地煤矸石为研究对象,以硫酸加压浸出煤矸石中的氧化铝,在反应时间为 130 min、反应温度为 150℃、酸矸比 1.3:1 的条件下进行酸浸试验,最后发现煤矸石中氧化铝的浸出率达到了 99.32%。使用硫酸法时,添加氟化物(氟化铵、氟化钠)作为助溶剂,可以破坏煤矸石中莫来石晶相和玻璃体结构,来提高氧化铝的浸出效果^[30-31]。崔莉等人^[32]以山西潞安煤矿的煤矸石为研究对象,进行了酸浸提取煤矸石中氧化铝的试验。结果表明,最佳热活化温度为 800℃ 左右,酸浸过程添加氟化钠后,煤矸石中氧化铝的溶出率达到了 90% 以上,比普通条件下氧化铝的浸出率提高了 20 个百分点左右。但氟化物的引入导致产生了含氟废水,处理不当会造成环境污染。

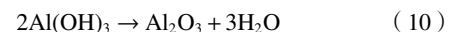
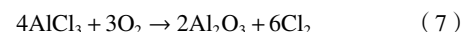
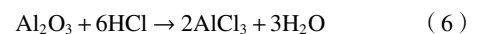
贵州紫森源集团投资有限公司与昆明理工大学合作研发了两步硫酸法工艺,该工艺主要原理是煤矸石粉磨、除铁后与稀硫酸按一定比例混合,先在低温下与易反应的碳酸盐和非晶相矿物进行第一步酸浸反应,矿浆经固液分离后,滤渣再与硫酸在高温下进行强化溶出,经固液分离得到浓度较高的硫酸铝溶液,

再经除杂、浓缩结晶和焙烧制得氧化铝产品,滤渣可用来生产白炭黑^[33]。2016 年 5 月中旬顺利完成中试,该公司形成了一套完整的“煤矸石有价元素产业化开发与利用”配套技术和工艺,可为地区甚至全国煤矸石资源化利用提供产业化技术支持。

两步硫酸法工艺技术渣量少、成本低,但存在酸浸时间长、对设备耐酸性要求高等缺点。

2.2 盐酸法

盐酸法的基本原理是利用煤矸石中的含铝矿物与盐酸发生反应生成氯化铝,而煤矸石中的氧化硅不与盐酸反应,从而实现铝、硅分离。得到的酸浸液经除杂工序去除溶液中的氯化铁、氯化镁等杂质,获得氯化铝精制液,精制液经浓缩、低温加热、碱溶和酸化得到氢氧化铝晶体,煅烧晶体后获得氧化铝产品,过程中产生的酸气可回收再利用^[34-35]。整个过程煤矸石中含铝组分的主要转化为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, 过程中发生的主要反应如式(6)~(10)^[27]。



燕可洲等^[36]以潞安矿区煤矸石为研究对象,采取盐酸法提取氧化铝。结果表明,煅烧温度为 800℃ 时,煤矸石中氧化铝的平均浸出率为 62.4%。且经估算,潞安矿区每消耗 1 000 kg 煤矸石,可以提取得到 131.6 kg 氧化铝,同时产生富含 SiO_2 (约为 83.9%) 的酸浸渣 500 kg,可用于制取白炭黑等硅系产品。李景阳等^[37]利用酸法从阜新地区煤矸石中提取氧化铝,在焙烧温度为 700℃、焙烧时间为 1 h、盐酸浓度为 7 mol/L、固液比为 1:5 的条件下进行试验,最后测得氧化铝提取率约为 35%,且获得的氧化铝质量较高。韩丽娜等^[38]以低浓度 NaOH、KOH 和 Na_2CO_3 作为联合活化剂采用超临界水活化法活化煤矸石,然后以盐酸浸出煤矸石提取氧化铝。经历脱硅、碳分、煅烧后,煤矸石中

氧化铝的提取率达到了 78.9%，且产品纯度达到了 99.3%。

在众多盐酸法的实例中，具有代表性的为神华集团针对内蒙古准格尔矿区高铝富镓煤矸石发电后产生的粉煤灰研发出的“一步酸溶法”。煤矸石经煅烧后得到粉煤灰，加入盐酸对其浸出，浸出液经分离洗涤得到白泥和氯化铝溶液，白泥可用来生产白炭黑

和橡塑填料。氯化铝溶液经除杂、蒸发结晶、煅烧后得到氧化铝，提取过程中释放出的盐酸气体经酸气吸收装置回收处理进行循环利用，“一步酸溶法”工艺流程见图 2^[39-40]。神华集团于 2011 年 8 月完成了利用煤矸石发电产生的粉煤灰酸法生产 4 000 t/a 氧化铝中试工厂建设，该中试线连续运行 43 d，日产氧化铝达 11.6 t，标志着该工艺具备工业化的条件。

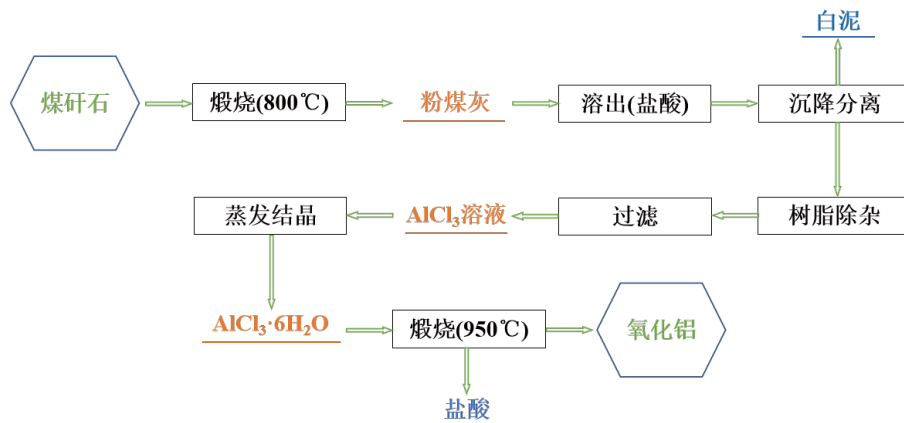


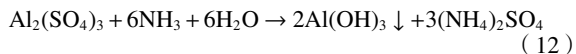
图 2 煤矸石“一步酸溶法”提取氧化铝的工艺流程^[39-40]

Fig. 2 Process flow of extracting alumina from coal gangue by “one-step acid dissolving method”^[39-40]

“一步酸溶法”工艺技术铝浸出率高，酸可循环利用，而且可以联产金属镓、铁红等多种金属，实现了对煤矸石中多种有用组分的综合回收利用。但该方法存在对设备耐酸性要求高、操作难度大等缺点。

2.3 硫酸铵法

将煤矸石与硫酸铵混合，在高温下煅烧，然后使用稀酸溶液溶解煅烧熟料，固液分离得到硫酸铝溶液，去除酸浸渣中的杂质氧化硅，再将氨加入到酸浸液中或者在酸浸液中通入氨气，过滤、煅烧滤渣得到氧化铝^[41-42]。整个过程煤矸石中含铝组分的主要转化为： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 。过程中发生的主要反应如式(11)~(12)^[38]：



隋丽丽等^[43]在硫酸铵与粉煤灰质量比为 9 : 1 的条件下焙烧(550 °C)粉煤灰，经浸出除杂后发现氧化铝的溶出率达到了 81%。薛茹君等^[44]将煤矸石焙烧活化后与硫酸铵反应得到硫酸铝铵溶液，经萃取除铁后与碳酸氢铵发生反应制得碳酸铝铵，将其热解煅烧制得粒径约为 70 nm、 Al_2O_3 含量 >99.95% 的高纯度超细氧化铝。

浙江大学和东北大学与华电集团一起精心合作研发了硫酸铵烧结法工艺路线，也已具备工业化条件。将原煤和高铝煤矸石按照一定操作要求火力发电制得粉煤灰，然后将其与硫酸铵按一定比例混合均匀，

并在反应窑体内经高温焙烧制得熟料，再将熟料进行浸出、过滤、沉淀等操作得到氢氧化铝，将氢氧化铝煅烧得到氧化铝^[45]。经过多年的技术研发，该公司于 2012 年建设投资了 5 000 t/a 粉煤灰提取氧化铝中试项目，目前项目已取得良好效果。

2.4 酸法小结

综上所述，由于煤矸石中的二氧化硅不与酸反应，酸法更易实现铝硅分离，且在提铝过程中使用的酸大部分可实现循环利用，实现减量化生产，节约成本，因此更被研究者们与企业所青睐。但是目前酸法工艺在实现工业化时都存在一些问题，不同酸法提取工艺的比较见表 2。

从表 2 可知，酸法都具有酸可循环利用、流程短、渣量小等优点，但依旧存在设备耐腐蚀性要求高、酸耗量大、酸浸时间长等缺点。不过相比而言，硫酸法具有硫酸易得、成本更低、更安全环保的优势，因此应注意硫酸法工艺条件的优化与新技术的发展。

3 煤矸石碱法提取氧化铝

碱法类似铝土矿烧结法，即利用氢氧化钠、生石灰等碱类或石灰石、碳酸钠等碱性原料在一定条件下与煤矸石混合高温焙烧，使其中的铝单独分离出来。

3.1 石灰石烧结法

石灰石烧结法类似拜尔法，然而煤矸石铝硅比较

表 2 煤矸石提取氧化铝酸法工艺的比较

Table 2 Comparison of alumina acid extraction process from coal gangue

工艺方法	优点	缺点
硫酸法	耗能低, 氧化铝浸取率高, 硫酸易得且成本低	对设备腐蚀性要求高, 酸浸时间长, 氧化铝提取率不高
盐酸法	酸可循环利用, 工艺流程短, 产品多元化	对设备腐蚀性要求高, 成本高, 酸浸过程会产生有毒气体氯气
硫酸铵法	可循环使用硫酸铵, 渣量小, 工艺流程短, 烧结体系温度低	硫酸铵与煤矸石原料配比较高, 氧化铝提取率不高

低, 拜尔法不适用处理煤矸石, 提取效率低下且经济效益不佳, 但是可以借鉴许多拜尔法工艺进行分离提纯。石灰石烧结法工艺流程包含物料烧结、熟料自粉化、碱溶出、脱硅、碳分以及煅烧过程^[46]。主要原理为将煤矸石与石灰石混合高温烧结, 煤矸石中的含铝晶体物质和非晶体物质与石灰石反应生成铝酸钙和

硅酸二钙, 将活化后的熟料经碳酸钠碱浸, 其中的铝酸钙以偏铝酸钠溶出, 而硅酸二钙不溶于水和碳酸钠, 从而实现铝硅分离^[47], 再经过一系列手段处理得到氧化铝。整个过程煤矸石中含铝组分的主要转化为: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \rightarrow NaAl(OH)_4 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$ 。主要工艺流程见图 3, 过程中发生的主要反应如式(13)~(17)^[46]:

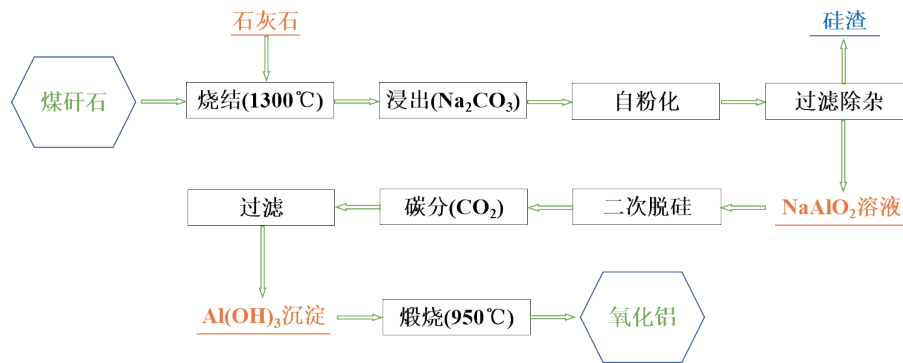
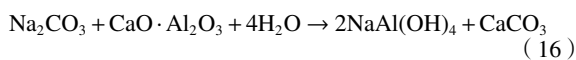
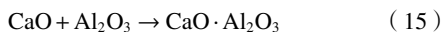
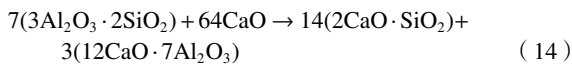
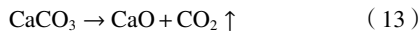


图 3 煤矸石石灰石烧结法提取氧化铝的工艺流程

Fig. 3 Process flow of alumina extraction from coal gangue by limestone sintering method



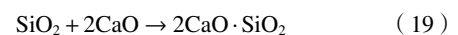
任根宽等^[48]采取石灰烧结法从煤矸石中提取氧化铝, 在石灰饱和系数为 0.9、温度为 1 260 °C 的条件下进行烧结, 然后以质量浓度为 100 g/L 的 Na_2CO_3 在温度为 85 °C、浸出时间为 100 min 的条件下进行碱浸, 经除杂提纯后发现煤矸石中氧化铝的浸出率达到了 85.6%。张校阳等^[49]采用石灰石烧结法从煤矸石中提取氧化铝, 在烧结温度为 1 340~1 360 °C、出炉温度为 700~900 °C、保温时间为 60 min 的条件下进行烧结, 经除杂、碳分、煅烧后发现煤矸石中氧化铝的溶出率达到了 80% 以上。

石灰石烧结法工艺技术成熟, 成本低且原料烧结后不需要研磨, 但石灰的使用导致产生了大量硅酸钙废渣, 烧结温度高于酸法, 因此能耗较大。

3.2 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法是以煤矸石、石灰和碳酸钠为原料,

根据一定的碱比和钙比将煤矸石、碳酸钠和石灰石混合煅烧, 形成可溶的偏铝酸钠和不溶的硅酸二钙, 熟料经破碎、浸出、分离、脱硅、碳分和焙烧等过程制得氧化铝^[50]。整个过程煤矸石中含铝组分的主要转化为: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$ 。碱石灰烧结法与石灰石烧结法具有一定的相似性, 两者的不同之处在于烧结介质及烧结反应的差异, 烧结反应如式(18)~(19):



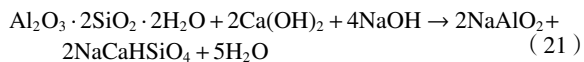
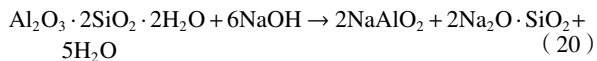
耿学文等^[51]使用碱石灰烧结法从煤矸石中提取氧化铝, 在温度为 1 200 °C、 CaO/SiO_2 与 Na_2O/Al_2O_3 (摩尔比) 分别为 2.1 和 1.0 的条件下进行煅烧, 经除杂提纯后发现煤矸石中氧化铝的溶出率达到了 94%。

为了进一步优化工艺, 有学者提出了预脱硅—碱石灰烧结法。预先脱硅, 减少了后续石灰的使用, 废渣减少的同时氧化铝产品的纯度也提高了。伍泽广等^[52]以山西平朔矿区的煤矸石为原料, 进行了预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝的工艺研究。在 950~1 000 °C 的温度下进行煅烧, 然后在反应温度为 90 °C、碳酸钠溶液浓度为 15% 的条件下进行碱浸, 最后制得的氧化铝粉末粒径为 20~50 nm 且纯度较高。

虽然预先脱硅工艺的引入减少了废渣的产生量,提高了煤矸石中硅的利用率,但是过程中产生的残渣含碱过高,不能直接用来制备水泥,且整个过程能耗较高。

3.3 亚熔盐法

由于拜尔法不适用于处理低铝硅比矿石,研究者们提出了用高浓度 NaOH 浸出铝土矿中氧化铝的方法,在此基础上,研究出了一种从煤矸石中提取氧化铝的方法—亚熔盐法,即利用 NaOH 亚熔盐介质的高反应活性对煤矸石进行分解、转化,使煤矸石中的铝、硅组分发生有利于实现铝、硅分离的物相变化^[53]。主要原理为将一定量的煤矸石、NaOH 与一定苛性比的铝酸钠溶液混合,经加温浸出、固液分离后得到铝酸钠溶液,后经碳分、煅烧即可得到氧化铝。Ca(OH)₂ 的加入可以促进煤矸石中高岭石的分解与转化,也能降低碱耗。还可通过调控反应条件,使渣相转化为不含铝的 NaCaHSiO₄,从而提高 Al₂O₃ 的浸出率。上述过程中发生的主要化学反应如式(20)~(21)^[54]:



杨权成^[54]采用亚熔盐法提取煤矸石中的氧化铝,得出试验最优条件为:浸出温度 260 ℃、NaOH 浓度为 47.5%、浸出时间 120 min、搅拌转速 650 r/min。在此条件下,煤矸石中的氧化铝浸出率达到了 92.6%。丁健^[55]在亚熔盐法的基础上优化粉煤灰提铝技术,在 NaOH 质量分数为 45%、反应温度为 260 ℃ 条件下反应 60 min,将一段低温溶出液直接蒸发结晶得到氧化铝,溶出渣再用于二段高温溶出中,最后发现煤矸石中氧化铝的溶出率达到了 93%。

煤矸石在 NaOH 亚熔盐介质中能够高效分解,转化温度较传统方法大幅降低,降低了能耗。但由于成本与设备的限制,工业化难度较大。

3.4 碱法小结

碱法技术成熟、操作简单,获得的氧化铝产品纯度也较高,但也存在一些问题,不同碱法工艺的比较见表 3。

由表 3 可知,碱法因为烧结温度高于酸法,能耗较大,石灰的使用也导致产生了大量废渣,废渣无法充分有效利用会导致环境污染问题,因此实现大规模工业化生产的难度较大。同时,煤矸石中的 SiO₂ 会与碱反应,导致除杂难度大于酸法。综上所述,可从资源损耗、突破传统烧结方法的动力学传质障碍、尾渣处理等方面对碱法工艺进行优化,在提高氧化铝回收率的同时,避免提铝过程产生的污染危害。

表 3 煤矸石提取氧化铝碱法工艺的比较

Table 3 Comparison of alkali processes for extracting alumina from coal gangue

工艺方法	优点	缺点
石灰石烧结法	成本低,原料烧结后不需研磨	产生大量硅酸钙废渣,能耗大
碱石灰烧结法	对比石灰石烧结法,残渣量小	能耗大,废渣含碱无法直接利用
亚熔盐法	氧化铝回收率高,操作简单	耗能大,成本高,工业化难度大

4 结论

(1)煤矸石的化学组成主要为 SiO₂ 和 Al₂O₃, Al₂O₃ 含量在 20%~40% 之间。高铝煤矸石(Al₂O₃ 含量 >30%) 主要集中于我国西北地区,活性易于激发,是铝土矿的有效替代品。因此,从煤矸石中提取氧化铝,可降低我国铝土矿对外依存度。

(2)目前从煤矸石中提取氧化铝的工艺方法主要包括酸法、碱法。酸法主要包括硫酸法、盐酸法和硫酸铵法,碱法主要包括石灰石烧结法、碱石灰烧结法和亚熔盐法。整个提铝过程主要为煅烧、浸出、脱硅除杂、碳分(结晶)、热解,是否能取得良好指标取决于浸出与除杂过程的效果好坏。

(3)煤矸石的利用正在向高附加值化利用转变。但生产工艺存在局限性,酸法使用硫酸和盐酸对设备耐腐蚀性要求高;碱法虽然技术成熟、操作简单,但存在能耗高、产生废渣量大等问题。相比而言,酸法中的硫酸法具有原料易得、成本更低、更安全环保的优势,因此应注意硫酸法工艺的推广和优化。后续研究的重点可从突破传统高温烧结方法的动力学传质障碍、提高氧化铝的提取效率、降低资源的损耗、研究新型耐腐蚀材料出发,改良现有技术,研究和发展新技术。

(4)煤矸石作为提取铝的潜在来源,建设煤矸石提取氧化铝项目,对于缓解我国铝土矿资源紧缺有重要意义。目前,国内已有多家企业以酸法提铝工艺建设了生产线,但采取的生产工艺仍存在生产成本低、废渣产量大且难处理、能耗高等缺点。因此,在国家提出加快大宗固废实现高值化综合利用的背景下,建议科研人员和企业加大研发力度,研究和完善环保高效的煤矸石提取氧化铝新技术,在推动产业化、效益最大化的同时,实现经济环保高效的生产方式。

参考文献:

- [1] CHEN P Y, ZHANG L H, WANG Y H, et al. Environmentally friendly utilization of coal gangue as aggregates for shotcrete used in the construction of coal mine tunnel[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2021, 15: e00751.
- [2] 王红美. 煤矸石综合利用现存问题分析与解决对策研究[J]. *资源*

- 节约与环保, 2022(1): 115-117.
- WANG H M. Analysis of existing problems and countermeasures of comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2022(1): 115-117.
- [3] 杜恒. 煤矸石处置与综合利用研究[J]. 能源与环保, 2022, 44(3): 139-145.
- DU H. Research on coal gangue disposal and comprehensive utilization[J]. *China Energy and Environmental Protection*, 2022, 44(3): 139-145.
- [4] 国家发展改革委办公厅. 国家发展改革委办公厅关于加快推进大宗固体废弃物综合利用示范建设的通知[J]. *再生资源与循环经济*, 2022, 15(2): 3.
- Office of the National Development and Reform Commission. Circular of the office of the national development and reform commission on accelerating the demonstration construction of comprehensive utilization of solid waste[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2022, 15(2): 3.
- [5] 李鹏, 夏元鹏, 张立魁, 等. 煤矸石综合利用产业政策和方向[J]. *陕西地质*, 2021, 39(2): 96-101.
- LI P, XIA Y P, ZHANG L K, et al. Industrial policy and development direction of the comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Geology of Shaanxi*, 2021, 39(2): 96-101.
- [6] 李振, 雪佳, 朱张磊, 等. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 165-178.
- LI Z, XUE J, ZHU Z L, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(6): 165-178.
- [7] XIE M Z, LIU F Q, ZHAO H L, et al. Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2281-2288.
- [8] GUO Y X, YAN K Z, CUI L, et al. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification[J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 33-41.
- [9] 赵利军. 非铝土矿氧化铝提取与中国的粉煤灰资源[J]. *神华科技*, 2017, 15(4): 88-92.
- ZHAO L J. Non-bauxite alumina extraction and fly ash resources in China[J]. *Shenhua Science and Technology*, 2017, 15(4): 88-92.
- [10] 赵双菊, 张彩朗, 杨小妹. 我国煤矸石综合利用现状综述[J]. 建材发展导向, 2012, 10(6): 47-51.
- ZHAO S J, ZHANG C L, YANG X S. Review on comprehensive utilization of coal gangue in China[J]. *Development Guide to Building Materials*, 2012, 10(6): 47-51.
- [11] 仲蕊. 煤矸石资源化综合利用提质空间大[N]. 中国能源报, 2022-06-13(9).
- ZHONG R. Large space for quality improvement of coal gangue resource utilization [N]. *China Energy News*, 2022-06-13 (9).
- [12] 邓颖兰, 魏恺颀, 赵迪斐, 等. 我国煤矸石固体废弃物在建筑与环境修复领域的资源化利用[J]. *能源研究与利用*, 2021(5): 33-36.
- DENG Y L, WEI K J, ZHAO D F, et al. Utilization of coal gangue solid waste in construction and environmental restoration in China[J]. *Energy Research & Utilization*, 2021(5): 33-36.
- [13] LI J Y, WANG J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.
- [14] 司鹏. 煤矸石酸法提铝的活化技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- SI P. Research on activation technology of extracting aluminum from coal gangue by acid method [D]. Shanghai: East China University of Science And Technology, 2011.
- [15] 李化健. 煤矸石的综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 9.
- LI H J. Comprehensive Utilization of Coal Gangue [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 9.
- [16] 贾敏. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 46-52.
- JIA M. The current situation research on comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 46-52.
- [17] 曹金钟, 田晓贺, 李玉麟. 我国煤矸石的综合利用技术现状[J]. *现代矿业*, 2016, 32(7): 284-285+292.
- CAO J Z, TIAN X H, LI Y L. Comprehensive utilization technology of coal gangue in China[J]. *Modern Mining*, 2016, 32(7): 284-285+292.
- [18] 周海亮. 煤矸石的特性分析及综合利用研究[J]. 山西化工, 2021, 41(6): 221-223.
- ZHOU H L. Characteristics analysis and comprehensive utilization of coal gangue [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 201, 41(6): 221-223.
- [19] CAO Z, CAO Y D, DONG H J, et al. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 146: 23-28.
- [20] LI C, WAN J H, SUN H H. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 515-520.
- [21] CAO P X, LI G H, JIANG H, et al. Extraction and value-added utilization of alumina from coal fly ash via one-step hydrothermal process followed by carbonation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 323: 129174.
- [22] XIAO J, LI F C, ZHONG Q F, 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.
- [23] 李宛霖, 夏举佩, 郑光亚, 等. 煤矸石酸浸提取多金属过程[J]. 化工科技, 2019, 27(3): 41-45.
- LI W L, XIA J P, ZHENG G Y, et al. Extraction of polymetallics from coal gangue by acid leaching[J]. *Science & Technology In Chemical Industry*, 2019, 27(3): 41-45.
- [24] MATJIE R H, BUNT J R, HEERDEN J H P V. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(3): 299-310.
- [25] 夏举佩, 刘成龙, 杨荣, 等. 高铁低铝煤矸石酸法提取铝、铁研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(03): 248-251.
- XIA J P, LIU C L, YANG R, et al. A new approach to acid leaching separation of aluminum and iron from the iron-abundant and aluminum-low coal gangue[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(03): 248-251.
- [26] 谷立轩, 夏举佩, 张召述. 影响酸法提取煤矸石中氧化铝主要因素的试验研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(2): 88-91.
- GU L X, XIA J P, ZHANG Z S. Affecting factors on the alumina extracting from the coal gangue with sulfuric acid[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(2): 88-91.
- [27] 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.
- LIU C L, XIA J P, ZHANG Y B. Optimization and kinetics on extracting of alumina from coal gangue by acid leaching[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(4): 579-583.
- [28] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016: 58.
- JIANG K X. Pressure hydrometallurgy[M]. Beijing: Higher Education

- Press, 2016: 58.
- [29] 李浩林, 夏举佩, 曾德恢, 等. 加压酸浸煤矸石中氧化铝工艺及动力学研究[J]. 煤炭转化, 2020, 43(2): 89-96.
LI H L, XIA J P, ZENG D H, et al. Dynamics analysis and technical of leaching alumina from coal gangue by pressured acid leaching process[J]. Coal Conversion, 2020, 43(2): 89-96.
- [30] 朱明燕, 金会心, 聂登攀, 等. 煤矸石氟盐烧结法铝硅分离及制备白炭黑的实验研究[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2407-2411.
ZHU M Y, JIN H X, NIE D P, et al. The study of Sintering coal gangue villiamite to separate aluminum, silicon and preparation of silica[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(10): 2407-2411.
- [31] 钞晓光. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺研究现状[J]. 化工管理, 2017(15): 75-77.
CHAO X G. Research status of acid extraction of alumina from fly ash[J]. Chemical Enterprise Management, 2017(15): 75-77.
- [32] 崔莉, 王东飞, 张俊才, 等. 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[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 539-543.
CUI L, WANG D F, ZHANG J C, et al. Study on the effect of calcine temperature and additives on alumina oxide extraction from coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(3): 539-543.
- [33] 李浩林. 煤矸石加压酸浸提取氧化铝工艺及动力学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
LI H L. dynamics analysis and technical of leaching alumina from coal gangue by pressured acid leaching process[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [34] YANG Q C, ZHANG F, DENG X J, et al. Extraction of alumina from alumina rich coal gangue by a hydro-chemical process[J]. Royal Society open science, 2020, 7(4): 192132.
- [35] 张宇娟, 张永锋, 孙俊民, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝工艺研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 66-70.
ZHANG Y J, ZHANG Y F, SUN J M, et al. Research progress on extraction of alumina from high-aluminum fly ash[J]. Modern chemical industry, 2022, 42(1): 66-70.
- [36] 燕可洲, 郭彦霞, 张俊才, 等. 潞安矿区煤矸石用于氧化铝提取的研究[J]. 煤炭转化, 2014, 37(4): 85-90.
YAN K Z, GUO Y X, ZHANG J C, et al. Study on alumina extraction from coal gangue in Lu'An mining area[J]. Coal Conversion, 2014, 37(4): 85-90.
- [37] 李景阳, 郭宇, 吕兴旺, 等. 从阜新地区煤矸石中提取氧化铝的工艺研究[J]. 天津化工, 2017, 31(3): 16-19.
LI J Y, GUO Y, LV X W, et al. Extraction of alumina from coal gangue in Fuxin area by acid leaching method[J]. Tianjin Chemical Industry, 2017, 31(3): 16-19.
- [38] HAN L N, REN W G, WANG B, et al. Extraction of SiO_2 and Al_2O_3 from coal gangue activated by supercritical water[J]. Fuel, 2019, 253: 1184-1192.
- [39] 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 D, CAO K. New method for coal gangue comprehensive utilization in Jungar mining area[J]. China Coal, 2017, 43(10): 132-136.
- [40] 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 and Industrial Development of One-Step Acid dissolution Technology for Alumina Extracting from Fly Ash[J]. Coal Engineering, 2015, 47(7): 5-8.
- [41] WU Y S, XU P, CHEN J, et al. Effect of Temperature on Phase and Alumina Extraction Efficiency of the Product from Sintering Coal Fly Ash with Ammonium Sulfate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(11/12): 1363-1367.
- [42] DING J, MA S H, XIE Z L, et al. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review[J]. Waste Management, 2017, 60: 375-387.
- [43] 隋丽丽, 翟玉春. 硫酸铵焙烧粉煤灰提氧化铝[J]. 矿冶, 2016, 25(4): 33-35+52.
SUI L L, ZHAI Y C. Extracting aluminum oxide from roasting fly ash by ammonium sulfate[J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(4): 33-35+52.
- [44] 薛茹君, 吴玉程, 陈晓玲. 煤系高岭土制取高纯氧化铝——萃取除铁[J]. 矿物学报, 2009, 29(2): 164-168.
XUE R J, WU Y C, CHEN X L. Preparation of ultra-pure and ultra-fine alumina from kaolinite in coal measures —— extraction separation of Fe^{III} [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(2): 164-168.
- [45] 郑光亚. 煤矸石酸溶物制备氧化铝工艺及机理研究[D]. 云南: 昆明理工大学, 2020.
ZHENG G Y. Preparation process and mechanism of alumina from coal gangue acid solution [D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [46] 曹雨桐, 马北越, 付高峰. 煤矸石高值化利用研究进展[J]. 耐火与石灰, 2021, 46(2): 35-39.
CAO Y T, MA B Y, FU G F. Research progress of high value utilization of coal gangue[J]. Refractories & Lime, 2021, 46(2): 35-39.
- [47] 张维涛, 陈延信, 赵博, 等. 富铝煤矸石低钙烧结法提铝的实验研究[J]. 煤炭转化, 2022, 45(3): 61-70.
ZHANG W T, CHEN Y X, ZHAO B, et al. Experimental study on extracting from aluminum-rich coal gangue by low-calcium sintering[J]. Coal Conversion, 2022, 45(3): 61-70.
- [48] 任根宽, 朱登磊, 谭超. 从煤矸石中提取活性氧化铝的清洁化工艺[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(1): 160-163.
REN G K, ZHU D L, TAN C. Renovation on the cleansing technology in leaching of active alumina from the coal gangue[J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(1): 160-163.
- [49] 张俊阳, 董军武, 孙培梅. 从煤矸石中提取氧化铝熟料烧成过程工艺研究[J]. 湿法冶金, 2011, 30(4): 316-319.
ZHANG J Y, TONG J W, SUN P M. Study on sintering process of raw materials in extracting alumina from coal gangue[J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 30(4): 316-319.
- [50] 朱科明, 张馨圆, 王乐, 等. 粉煤灰碱法提取氧化铝工艺研究进展[J]. 轻金属, 2019(9): 4-8.
ZHU K M, ZHANG X Y, WANG L, et al. Progress in alkali extraction of alumina from fly ash[J]. Light Metals, 2019(9): 4-8.
- [51] 耿学文, 马鸿文, 苏双青, 等. 高铝煤矸石脱硅滤饼碱石灰烧结法制备氢氧化铝的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31(6): 635-639.
GENG X W, MA H W, SU S Q, et al. The preparation of aluminum hydroxide from high-alumina gangue desilication residues based on soda lime sintering method[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2012, 31(6): 635-639.
- [52] 伍泽广. 煤系高岭土制备多品种氧化铝和硅质无机填料研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2012.
WU Z G. Study on preparation of various alumina and siliceous inorganic fillers from coal kaolin[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2012.
- [53] YANG Q C, MA S H, ZHENG S L, et al. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al-rich fly ash using mild

hydrochemical process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 1187–1195.

[54] 杨权成. 煤矸石提取氧化铝及其制备功能材料研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2020.

YANG Q C. Extraction of alumina from coal gangue and preparation of

functional materials[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2020.

[55] DING J, MA S H, ZHENG S L, et al. Study of extracting alumina from high-alumina PC fly ash by a hydro-chemical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 58–64.

A Review on Characteristics and Alumina Extraction of Coal Gangue in China

ZENG Peng¹, XIE Haiyun^{1,2}, JIN Yanling¹, ZHANG Pei¹, LIU Yanhao¹, CHEN Jialing¹

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Coal gangue is a solid waste produced in the process of coal production and processing, with a large accumulation. Under the background of national dual-carbon strategy, the comprehensive utilization of coal gangue attracts worldwide attention. The characteristics of the resources, composition and aluminum-containing components of gangue in China were analyzed. Furthermore, the technological progress of extracting alumina from coal gangue was summarized including the principle, technological process, and industrialization process of acid and alkali extraction of alumina, and the key problems constraining its industrialization were pointed out. It was proposed to accelerate the research and improve the environmental protection and efficient alumina extraction technology from coal gangue to promote the high-value utilization of coal gangue.

Keywords: coal gangue; alumina; process flow; acid hydrolysis

引用格式: 曾鹏, 谢海云, 晋艳玲, 张培, 柳彦昊, 陈家灵. 我国煤矸石的特性及其提取氧化铝研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 21–29.

ZENG Peng, XIE Haiyun, JIN Yanling, ZHANG Pei, LIU Yanhao, CHEN Jialing. A review on characteristics and alumina extraction of coal gangue in china[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(6): 21–29.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn