

试验研究

煤矸石制备高附加值化工产品的研究现状

李平, 田红丽, 刘荣杰

(银川能源学院石油化工系, 宁夏 银川 750105)

摘要: 本文主要论述了煤炭资源开采过程中的废弃物—煤矸石的化工利用方法。以煤矸石为原料, 将其加工成高附加值的化工产品是煤矸石综合利用的一个发展方向。

关键词: 煤矸石; 化工产品

中图分类号: TQ536 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2014)03-0024-02

STUDY ON PRODUCING HIGH VALUE-ADDING CHEMICAL PRODUCTS FROM COAL GANGUE

LI Ping, TIAN Hong-li, LIU Rong-jie

(Department of Petrochemical Technology Yinchuan institute of energy,
Yinchuan 750105 China)

Abstract: This paper summarized comprehensive utilizations of the coal gangue, which is a kind of solid wastes from coal mining and separating. With coal gangue as the raw material, processing into high value-added chemical products is a development direction of comprehensive utilization of coal gangue.

Key word: Coal Gangue; Chemical Products

对于煤矸石的综合利用方法有很多种, 主要有作燃料发电、建筑材料(水泥和空心砖)、提取合金、作地方区域地形规划治理的材料、肥料和化工原料。由于煤矸石的化学组成主要是二氧化硅、氧化铝、炭、氧化铁、氧化钙、氧化钾等氧化物和一些稀有金属, 这些组成都是化工原料, 若以煤矸石为原料, 经过加工可以得到高附加值的化工产品: 氯化铝、分子筛、白炭黑、硫酸铝、造纸涂料和提取有价值的金属^[1]。

1 煤矸石制备 4A 分子筛

4A 分子筛是一种碱金属硅铝酸盐, 能吸附水、NH₃、H₂S、二氧化硫、二氧化碳、C₂H₅OH、C₂H₆、C₂H₄ 等临界直径不大于 4A 的分子。广泛应用于

气体、液体的干燥, 也可用于某些气体或液体的精制和提纯, 如氫气的制取。煤矸石虽然主要由硅、铝元素组成, 然而不同产地的煤矸石的具体化学

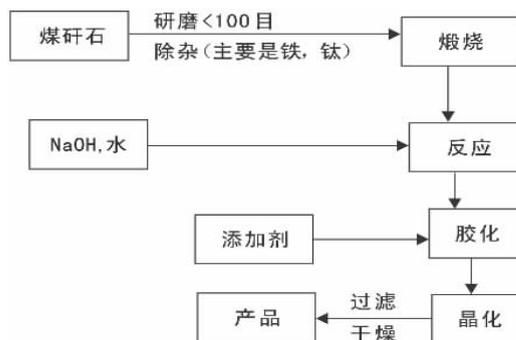


图1 煤矸石制 4A 分子筛工艺

组成有存在差异, 其工艺路线如图 1 所示。

根据煤矸石具体组成的不同, 对煤矸石的预处理、胶化和晶化反应也不尽相同。国学军^[2]利用碱液分别提取铝物种和硅物种, 再在适宜的配比

收稿日期: 2014-02-24

基金项目: 银川能源学院校级科研项目(2012-KY-Z-04)

第一作者简介: 李平(1983-) 男, 回族, 宁夏固原人, 讲师, 主要从事工业催化和煤化工方向研究, E-mail: liping4136@163.com.

下进行晶化反应。而袁峰^[3]在煤矸石预处理时加入了 NH_4Cl 以除去铁,在晶化阶段利用添加导向剂来合成 4A 分子筛。而合成过程都是相当复杂的,受到很多因素的影响,文献报道^[4,5]在实验中发现,合成 4A 分子筛的主要合成因素为碱液的浓度、晶化温度、晶化时间、反应物固液比及搅拌速度,而 4A 分子筛白度不合要求的原因是由于煤矸石原料中的 Fe、Ti 元素的存在所致,这一影响可通过对煤矸石原料选矿和预处理来解决。也有文献报道^[6]在合成过程中除添加导向剂外,还加入 5% 的柠檬酸进行水热合成可以制备出性能优良的 4A 分子筛。许红亮^[7]采用超声波辅助胶化,可以合成出 $1.6\ \mu\text{m}$ 左右、完美的 4A 分子筛晶体。

2 煤矸石制备聚合氯化铝和结晶氯化铝

聚合氯化铝 PAC 是一种无机高分子混凝剂,由于氢氧根离子的架桥作用和多价阴离子的聚合作用而生产的分子量较大、电荷较高的无机高分子水处理药剂。

聚合氯化铝的合成方法有很多种,以煤矸石为原料生产工艺可分为两步:第一步是得到结晶氯化铝,第二步是通过热解法或中和法得到聚合氯化铝。马艳然等人^[8]制备的 PAC 比市售的 PAC 具有更强的废水处理能力,其制备过程为:

(1) 将粉碎过筛的煤矸石在 $650\text{--}750^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h,自然冷却;

(2) 酸浸:煤矸粉与一定浓度的盐酸混合,在 110°C 下反应;

(3) 除杂:反应的滤液中加入硫化钠;

(4) 熟化、水解、聚合。

而过程的主要影响因素^[8,9]有:焙烧温度、加酸摩尔比、盐酸 pH 值、酸浸时间、酸浸温度等。

3 煤矸石制取造纸涂料

煤矸石生产造纸级涂料产品,不仅是煤矿科技进步的方向之一,也是增加煤矿经济效益的有效途径。张锦瑞^[10]用先盐浸-盐浸对煤矸石除铁,再依次经历①酸浸(18%浓度的盐酸)、②漂白(保险粉 4%, pH 值 1.5, 草酸 3%, 液固比 4:1, 温度室温)、③煅烧(1000°C , 2h), 结果浸出率为 50.6%, 白度 70.25%, 白度 $> 85\%$ 。张银年^[11]等人利用合适的工艺流程成功制取了白度 $> 90\%$ 的“双 90”高档煅烧高岭土造纸涂料,经检验主要指标达到美国

煅烧土质量标准。

另外国内首条煤矸石制取无机纤维并应用于造纸的生产线在河南省鹤壁洁联新材料科技有限公司已调试成功。

4 煤矸石制备白炭黑

白炭黑是白色粉末状 X-射线无定形硅酸和硅酸盐产品的总称,主要是指沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、超细二氧化硅凝胶和气凝胶,也包括粉末状合成硅酸铝和硅酸钙等。制备方法有气相法和沉淀法、溶胶-凝胶法。据文献报道^[12,13]气相-液相法下:煤矸石煅烧后与盐酸反应,滤渣与氟化氢反应,经水解得到 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 产率 $> 70\%$, 经表征为纳米级(10~15nm)。

5 煤矸石中有价元素的提取

煤矸石中除含有大量的有价元素(铝、硅、铁、钙等)和微量元素(农作物所需),还有稀有元素如镓、钒、钛、钴等。对这些稀有元素的提取是煤矸石深加工开发的一个方向。

刘广义^[14]等从煤矸石中提取镓的工艺主要是高温煅烧浸出和底纹酸性浸出两种方法。提取的镓经多级连续逆流萃取,可使镓富集 100 倍以上。

田爱杰^[15]以煤矸石/粉煤灰为原料,采用低温酸浸法(浸出液浓度为 6 mol/L 的 HCl 溶液,液固体积质量比 40:1)提取率达到了 90% 以上。并用正交实验考察了灼烧温度、灼烧时间、酸浸温度、酸浸时间等多个因素对镓提取率的影响,从而得到提取金属镓的最优条件。

6 展望

煤矸石由于其自身组成的特性,不再仅仅是一种闲置的废弃物,而是一种重要的原料,经过加工可以应用在工农业生产过程中。其中煤矸石作为化工原料生产高附加值的化工产品,今后将向着综合利用,减少污染,附加值更高的方向发展。

参考文献

- [1] 周翠红,常欣.煤矸石综合利用技术综述[J].选煤技术,2007,2:61-62.
- [2] 国学军.由煤矸石制备 4A 分子筛实验研究[J].辽宁师专学报.2012,4(12):99-100.

2.4 正交试验的分析

根据单因素实验结果分析可知,单体丙烯酰胺用量、反应时间、反应温度等因素均对产物性能产生影响。将反应物质量拟为定值,采用三因素三水平的正交实验确定优化的工艺条件,即:木质素磺酸钠 2.0 g,蒸馏水 100 mL,过硫酸钾 6×10^{-3} mol/L。设 A 为反应温度, B 为丙烯酰胺质量, C 为反应时间。正交试验的设计和实验结果如表 1。

表 1 正交实验设计及结果

序号	A 温度/°C	B 丙烯酰胺质量/g	C 反应时间/h	产率/%	粘度/(mpa·s)
1	45	6	3	23.437	6.54
2	45	8	4	54.063	17.31
3	45	10	5	53.919	17.26
4	55	6	4	30.041	7.92
5	55	8	5	42.706	16.29
6	55	10	3	41.212	15.57
7	65	6	5	29.066	7.59
8	65	8	3	40.303	13.00
9	65	10	4	43.058	14.29
K ₁ /3 43.806 27.515 34.984					
产 K ₂ /3 37.986 45.691 42.387					
率 K ₃ /3 37.476 46.063 41.897					
R 6.33 18.548 7.403					
K ₁ /3 13.703 7.350 11.703					
粘 K ₂ /3 13.260 15.533 13.173					
度 K ₃ /3 11.627 15.707 13.713					
R 2.076 8.357 2.010					

通过以上分析得出,三因素对共聚物的产率的影响顺序为单体丙烯酰胺用量大于反应时间大于反应温度。对共聚物粘度的影响顺序为单体丙烯酰胺用量大于反应温度大于反应时间。接枝共聚物的最优反应条件为: $K_2S_2O_8$ 作引发剂,反应温度为 45°C、单体丙烯酰胺质量为 8 g、反应时间为 4 h。

3 结论

(1) 实验结果表明,反应温度、单体丙烯酰胺浓度、反应时间对木质素磺酸钠接枝共聚反应都有影响。为保证较高的产率与粘度,和较低的成本:最佳反应温度为 40°C~50°C,单体丙烯酰胺用量 7~9 g,反应时间 3~5 h。

(2) 木质素磺酸钠与丙烯酰胺的接枝共聚反应的最佳条件为 $K_2S_2O_8$ 引发剂浓度 6×10^{-3} mol/L,反应温度为 45°C,反应时间为 4 h,单体丙烯酰胺与木钠比为 4:1,蒸馏水与木钠比 5:1。

参考文献

- [1] 贾陆军,王海滨,霍冀川,吕淑珍,雷永林,刘树信.接枝改性木质素磺酸钙的制备与应用[J].中国造纸学报,2009,(3):112-115.
- [2] 王晓红,刘静,李春,催恒律,郝臣.木质素磺酸盐与丙烯酰胺接枝改性研究[J].安徽农业科学,2010(16):8680-8682,8686.

(上接第 25 页)

- [3] 袁峰.黔西南煤矸石制备 4A 分子筛研究[J].环保科技,2009,1(15):4-6.
- [4] 廉先进.用煤矸石作原料合成 A 型沸石分子筛工艺条件的探讨[J].郑州大学学报(自然科学版),1998,2(30):36-37.
- [5] 付克明,路迈西.煤矸石制备 4A 分子筛研究[J].中国煤炭,2006,5(32):53-54.
- [6] 杨建利,杜美利.煤矸石制备 4A 分子筛的研究[J].西安科技大学学报,2013,1(33):64.
- [7] 许红亮.煤矸石制备 4A 分子筛工艺研究[J].非金属矿,2011,2(34):16.
- [8] 马艳然,于伯藻.从煤矸石中制备聚合氯化铝及应用研究[J].化学世界,2004,2:64-66.

- [9] 杨正虎,蔡会武.晋城煤矸石制备聚合氯化铝的研究[J].非金属矿,2012,2(35):30-32.
- [10] 张锦瑞,李玉凤.利用煤矸石制取造纸涂料的研究[J].选煤技术,2005,3:16-17.
- [11] 张银年,张鸿源.煤系高岭土制取造纸涂料的研究[J].矿产保护与利用,1997,2:22-23.
- [12] 徐竞.纳米白炭黑的气相—液相法制备[J].炭素,2008,136(4):38-40.
- [13] 薛彦辉,薛大兵,崔涛.利用煤矸石生产白炭黑和氢氧化铝的研究[J].能源环境保护,2008,5(22):28-29.
- [14] 刘广义,戴塔根.富镓煤矸石的综合利用[J].中国资源综合利用,2000,12:16-17.
- [15] 田爱杰.煤矸石/粉煤灰中镓的提取与分离[D].山东科技大学,矿物加工工程,2005.