



移动扫码阅读

张又中, 车敏, 刘义青, 等. 热活化-酸浸法提取煤矸石中铝和铁的实验研究 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 179-187.

ZHANG Youzhong, CHE Min, LIU Yiqing, et al. Experimental study on the extraction of aluminum and iron from coal gangue by thermal activation and acid leaching method [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 179-187.

热活化-酸浸法提取煤矸石中铝和铁的实验研究

张又中, 车敏, 刘义青*, 车紫嫣, 付永胜

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川成都 611756)

摘要: 煤矸石作为煤炭开采和洗选过程中的伴生固体废弃物, 每年的排放量较大, 不仅会浪费土地资源, 还会对生态环境造成影响。由于煤矸石中富含 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等金属氧化物, 因此从中提取铁和铝是煤矸石资源化利用的一个重要途径。采用热活化-酸浸法提取煤矸石中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} , 通过单因素实验, 以液固比、硫酸浓度、酸浸时间和酸浸温度为实验变量, 研究其对 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浸出率的影响。在此基础上, 利用 Design-Expert 13 和 Box-Behnken 进行响应面优化实验, 并建立了高拟合度的回归模型。结果表明, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的最佳浸出条件为酸浸温度 $91.71\text{ }^\circ\text{C}$ 、硫酸浓度 $2.84\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 $5.90:1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及酸浸时间 3.04 h , Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出率分别为 66.039% 、 35.844% , 为煤矸石资源利用提供一定的参考价值。

关键词: 煤矸石; 酸浸法; 浸出率; 响应面

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0179-09

Experimental study on the extraction of aluminum and iron from coal gangue by thermal activation and acid leaching method

ZHANG Youzhong, CHE Min, LIU Yiqing*, CHE Ziyan, FU Yongsheng

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

Abstract: A massive amount of coal gangue (an accompanying solid waste) is produced during coal mining and washing processes, leading not only to the wastage of land resources but also to environmental impacts. Due to the abundant presence of metal oxides such as Fe_2O_3 and Al_2O_3 in coal gangue, the extraction of iron and aluminum from it serves as a crucial pathway for the resource utilization of coal gangue. In this study, a thermal activation-acid leaching method was used to extract Fe^{3+} and Al^{3+} from coal gangue. Through single-factor experiments, with variables including liquid-to-solid ratio, acid concentration, acid leaching time, and acid leaching temperature, the influence of these factors on the leaching rates of Fe^{3+} and Al^{3+} was investigated. Subsequently, response surface optimization experiments were conducted using Design-Expert 13 and Box-Behnken methods, and a regression model with a high fitting degree was established. The results of the regression model indicated that the optimal conditions for leaching Fe^{3+} and Al^{3+} were as follows: Acid leaching temperature of $91.71\text{ }^\circ\text{C}$, acid concentration of $2.84\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, liquid-to-solid ratio of $5.90:1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, and acid leaching time of 3.04 h . Under these conditions, the leaching rates of Fe^{3+} and Al^{3+} were

收稿日期: 2023-12-06

修回日期: 2024-01-05

接受日期: 2024-01-08

DOI: 10.20078/j.eep.20240201

基金项目: 四川省科技厅应用基础研究资助项目(2021YJ0385)

作者简介: 张又中(1998—), 男, 四川德阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制。E-mail: 1627184564@qq.com

通讯作者: 刘义青(1989—), 男, 江苏盐城人, 讲师, 主要研究方向为水污染控制。E-mail: liuyq@swjtu.edu.cn

66.039% and 35.844%, respectively. These findings provide a valuable reference for the resource utilization of coal gangue.

Keywords: Coal gangue; Acid leaching; Leaching rate; Response surface

0 引 言

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中产生的固体废弃物。我国煤矸石的堆放量极大,据统计,累计已达 70 亿 t^[1],且每年排放超过 2 亿 t^[2]。因缺乏有效的处理方法和资源化利用手段,废弃煤矸石大量堆积,严重占用土地资源^[3]。煤矸石在堆放过程中,其内部热量无法及时散发,还可能发生自燃现象,产生 SO₂、NO_x 等有毒有害气体^[4]。在风化和雨水淋溶作用下,部分重金属离子会进入水体、土壤环境中,极大地危害人类健康和生态环境^[5]。然而,煤矸石作为煤炭的伴生产物,其中含有大量 Al₂O₃、Fe₂O₃ 等金属氧化物^[6],从中提取铝、铁元素是煤矸石资源化的重要途径之一。

目前从煤矸石中提取铝、铁元素主要有 2 种典型方法:碱法和酸法。碱法是加入石灰石或碱石灰等,通过高温煅烧提取。此方法能耗较高,过程较为复杂,产生大量废渣^[7]。酸法是通过硫酸或者盐酸酸浸活化煤矸石,得到含 Fe³⁺和 Al³⁺的酸浸液,从而提取铁和铝。官长平等^[8]采用盐酸浸出煤矸石中的 Al₂O₃,最高浸出率达 70.40%,但酸消耗量大且对设备的耐腐蚀性要求较高。YANG 等^[9]采用水化学法提取煤矸石中 Al₂O₃,最高浸出率为 94.68%,但该方法对煤矸石中铝的含量要求较高。本文采用硫酸法提取煤矸石中的 Fe³⁺和 Al³⁺,相较于传统硫酸法,采用低浓度硫酸进行酸浸成本更低;相较于碱法,废渣更少;相较于盐酸法,硫酸易得且更加安全环保。

响应面优化法是将数理统计方法和实验设计相结合,建立模型的数学统计方法,较正交法可以更加直观、全面地反映整个区域内因素与响应值的关系,最初应用于物理实验拟合,后广泛应用于化工、农业、环境等领域。于茜等^[10]利用响应面优化法对煤矸石焙烧过程中工业废渣硼泥的固硫效果进行了优化,固硫率达到 89.35%。优化结果表明对煤矸石固硫影响因素依次为固硫剂用量>焙烧温度>焙烧保温时间。张雨涵等^[11]采用响应面法优化 CaCl₂ 去除煤矸石中的铁杂质实验,优化结果表明最佳工艺条件下除铁率为 95.23%,各

影响因子由大到小排序为焙烧温度、CaCl₂ 添加量、焙烧时间。本文使用的煤矸石原料来自四川攀枝花,通过硫酸提取 Fe³⁺和 Al³⁺,首先以液固比、硫酸浓度、酸浸时间以及酸浸温度作为实验变量进行单因素实验,再根据实验结果设计响应面优化实验,最后通过建立显著的回归模型,分析得到酸浸煤矸石提取 Fe³⁺、Al³⁺的最佳条件。

1 实验材料与方法

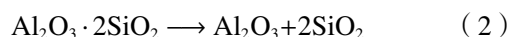
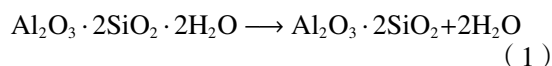
1.1 原料、试剂及仪器

本实验所用煤矸石来自四川攀枝花某煤矿矸石场,通过实验测定其主要成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 和 TiO₂,相对含量分别为 56.59%、22.40%、7.27%、1.96% 和 1.73%;通过煤矸石的 X 射线衍射图谱,确定主要矿相为石英和高岭石。实验所用 98% 的 H₂SO₄、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)均为分析纯。

本实验所用设备主要有 HCY-4D 型恒温磁力水浴锅、FA2004N 型电子天平、TD-420 型台式低速离心机、XA-2 型固体样品粉碎机、JXR1400-50A 型马弗炉等。

1.2 实验方法

由于原煤矸石活性较低,因此在酸浸实验前,对煤矸石进行焙烧热活化处理,使活性较低的高岭石结构转化为活性较高的无定形偏高岭石^[12](式(1~2)),提高后续 Fe³⁺和 Al³⁺的浸出率。



取一定量煤矸石进行研磨过筛(150 目),将粉末均匀铺在坩埚中,再置于马弗炉中进行焙烧(焙烧温度 800 °C、升温速度 5 °C/min、焙烧时间 2 h)。

将 10 g 冷却后的粉末置于锥形瓶中,加入一定浓度的硫酸,在恒温磁力水浴锅中搅拌反应一段时间后取出,通过离心得到的上层清液即为酸浸液。酸浸液中组分为 Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Ti²⁺、H⁺、SO₄²⁻、OH⁻。

1.3 分析方法

参考《高岭土及其试验方法》(GB/T 14563-14565-93)采用 EDTA 络合滴定法测定酸浸液中

金属离子浓度。浸出率是衡量煤矸石中氧化铁和氧化铝溶出率的重要指标。计算公式如下:

$$\eta_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{m_{\text{煤矸石}} \times F \times 0.7} \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}^{3+}}}{m_{\text{煤矸石}} \times A \times 0.5} \times 100\% \quad (4)$$

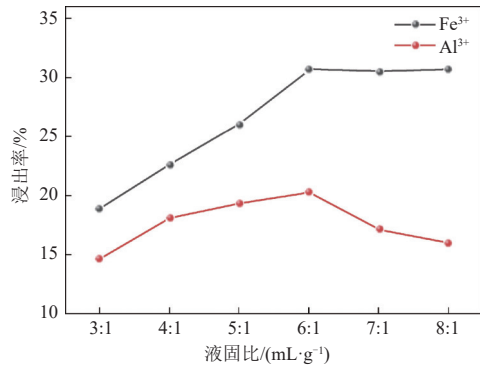
式中: η_{Fe} 、 η_{Al} 分别为铁和铝的浸出率, %; $m_{\text{Fe}^{3+}}$ 、 $m_{\text{Al}^{3+}}$ 为浸出液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的质量, g; $m_{\text{煤矸石}}$ 为所用煤矸石的质量, g; F 、 A 分别为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 在煤

矸石中的质量比; 0.7 为 Fe_2O_3 中铁的质量比例; 0.5 为 Al_2O_3 中铝的质量比例。

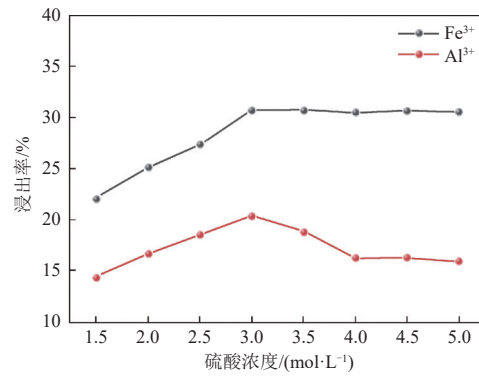
2 结果与讨论

2.1 单因素试验

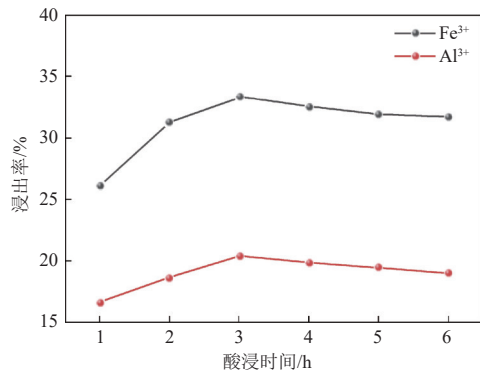
称取 10 g 活化煤矸石粉末, 考察不同液固比、硫酸浓度、酸浸时间、酸浸温度条件对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出率的影响, 实验结果如图 1 所示。



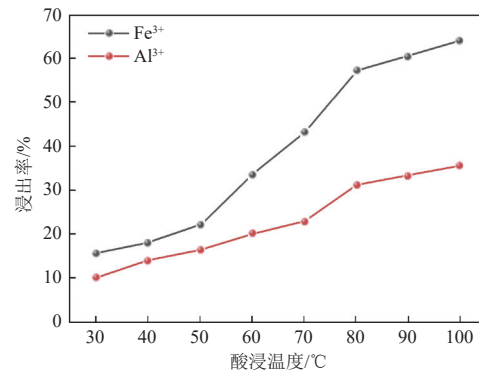
实验条件: 硫酸浓度 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酸浸时间 2 h、酸浸温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。
(a) 液固比



实验条件: 液固比 $6:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、酸浸时间 2 h、酸浸温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。
(b) 硫酸浓度



实验条件: 液固比 $6:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、硫酸浓度 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酸浸温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。
(c) 酸浸时间



实验条件: 液固比 $6:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、硫酸浓度 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酸浸时间 3 h。
(d) 酸浸温度

图 1 液固比、硫酸浓度、酸浸时间、酸浸温度对金属离子浸出率的影响

Fig. 1 Influence of liquid-solid ratio, sulphuric acid concentration, acid leaching time and acid leaching temperature on the leaching rate of metal ions

图 1(a) 结果表明, 在液固比较低时, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浸出率会随着液固比的增加而升高。液固比较低时, 硫酸含量较低, 煤矸石中金属氧化物与硫酸反应不完全, 因此金属离子的浸出率并不高。随着液固比逐渐增大, 硫酸含量增加, 使得反应更加充分, 从而促进金属离子浸出。当液固比达到 $6:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 煤矸石与硫酸充分反应, 此时的浸出率主要取决于温度。当液固比继续提高, 后续 Fe^{3+} 浸出率基本无明显变化, 但 Al^{3+} 浸出率有所下降, 因为液固比过大, 硫酸相对浓度降低, 煤矸石中的部分铝元素被禁锢于铝硅酸盐晶格中^[13],

不利于反应进行, 所以 Al^{3+} 浸出率降低。

图 1(b) 结果表明, 随着硫酸浓度升高, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浸出率随之提高, 当硫酸浓度达到 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2 种离子浸出率达到最高。当硫酸浓度较低时, 铝、铁未完全反应, 导致浸出率不高; 提高硫酸浓度, 煤矸石与硫酸反应更加充分, 浸出率不断变大。继续增加硫酸浓度到 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时 Fe^{3+} 浸出率达到平衡, 无明显变化; Al^{3+} 浸出率有所下降, 是因为硫酸浓度增大, 硫酸氧化性增强, 导致煤矸石中氧化铁与硫酸反应在表面形成致密的薄膜^[14], 阻止了 Al^{3+} 的进一步反应, 此外硫酸浓度过大, 硫

酸与铝氧化物产生的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 会以晶体的形式从酸浸液中析出,在离心时与酸浸液分离,使 Al^{3+} 浸出率降低^[15]。

图1(c)结果表明,随着酸浸时间的推移, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浸出率逐渐升高,当酸浸3 h时, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浸出率达到最高,继续延长酸浸时间, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出率有所下降。刚开始煤矸石中铝和铁的化合物不断与溶液中 H^+ 发生反应,随着反应时间延长,游离态的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 不断增加,所以浸出率不断提高。当反应时间达到3 h时,此时煤矸石中可参与反应的铁和铝基本完全溶出,酸浸反应趋于平衡。当反应时间超过3 h后,煤矸石中Ca与 SO_4^{2-} 生成的微溶物会和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 发生共沉淀^[16],在离心过程中,滤渣中的沉淀物会带走部分 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。此外, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 还可能与溶液 SO_4^{2-} 、 SiO_4^{2-} 和 Cl^- 等阴离子形成复杂配合物,这些配合物的稳定性大于EDTA与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的稳定性^[17-18],因此导致 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的浸出率有所下降。

图1(d)结果表明,随着酸浸温度升高, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出率明显升高。因为高温会增强煤矸石中物质活性,促进酸浸反应进行^[19]。当酸浸温度超过80 °C时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出率上升速率有所减缓,这是因为温度过高,加快溶液水分蒸发,使得硫酸浓度增加,从而导致煤矸石表面出现钝化现象,对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出形成一定的阻碍作用^[17]。即使酸浸温度超过80 °C, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浸出率仍然保持上升趋势,说明酸浸温度对反应影响较大,因此选择最佳酸浸温度为100 °C,此时 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的浸出率分别为64.01%和35.69%。

综上所述,各因素的最佳条件为酸浸温度100 °C、硫酸浓度 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酸浸时间3 h以及液固比 $6:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此时 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的浸出率分别为64.018%和35.686%。

2.2 响应面优化分析

响应面优化分析采用 Design-Expert 13 软件进行实验设计和分析,单因素实验结果采用 Box-Behnken 进行响应面分析。选取酸浸温度、酸浸时间、液固比和硫酸浓度4个因素作为实验变量,以 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的浸出率为指标,根据 Box-Behnken 中心组合试验设计原理进行四因素三水平优化实验见表1。

表1 响应面分析因素与水平

Table 1 Test factors and levels of response surface

| 水平 | 因素 | | | |
|----|------------|-----------|--|--|
| | A: 酸浸温度/°C | B: 酸浸时间/h | C: 液固比/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) | D: 硫酸浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) |
| -1 | 80 | 2 | 5 | 2.5 |
| 0 | 90 | 3 | 6 | 3.0 |
| 1 | 100 | 4 | 7 | 3.5 |

2.2.1 响应面实验结果

响应面实验设计可用于优化单因素实验结果^[20]。根据 Box-Behnken 试验设计原理,响应面分析试验共设计了29个试验点以估计误差,试验方案及结果见表2。结果表明 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浸出的最优条件为酸浸温度91.71 °C、硫酸浓度 $2.84 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、液固比 $5.90:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及酸浸时间3.04 h,此时 Fe^{3+} 浸出率为66.039%, Al^{3+} 浸出率为35.844%。

表2 响应面实验设计方案及结果

Table 2 Response surface design test scheme and test results

| 实验编号 | A: 酸浸温度/°C | B: 酸浸时间/h | C: 液固比/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ | D: 硫酸浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | Fe^{3+} 浸出率/% | Al^{3+} 浸出率/% |
|------|------------|-----------|---|---|------------------------|------------------------|
| ① | 0 | 0 | -1 | 1 | 62.016 | 33.348 |
| ② | -1 | 0 | 0 | -1 | 57.280 | 30.339 |
| ③ | -1 | 0 | 0 | 1 | 55.689 | 30.938 |
| ④ | 1 | -1 | 0 | 0 | 58.322 | 32.982 |
| ⑤ | 1 | 0 | 0 | 1 | 59.108 | 32.527 |
| ⑥ | 0 | 0 | 1 | -1 | 61.427 | 34.313 |
| ⑦ | 0 | 0 | 0 | 0 | 67.047 | 36.929 |
| ⑧ | 0 | -1 | 0 | 1 | 64.983 | 35.821 |
| ⑨ | 0 | 0 | 1 | 1 | 63.765 | 33.866 |
| ⑩ | 0 | 0 | 0 | 0 | 66.595 | 34.616 |

续表

| 实验编号 | A: 酸浸温度/°C | B: 酸浸时间/h | C: 液固比/(mL·g ⁻¹) | D: 硫酸浓度/(mol·L ⁻¹) | Fe ³⁺ 浸出率/% | Al ³⁺ 浸出率/% |
|------|------------|-----------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| ⑪ | 1 | 1 | 0 | 0 | 60.837 | 33.259 |
| ⑫ | 0 | 1 | 1 | 0 | 62.252 | 34.027 |
| ⑬ | 0 | 1 | 0 | 1 | 62.704 | 34.482 |
| ⑭ | 0 | 0 | 0 | 0 | 64.020 | 35.679 |
| ⑮ | -1 | 1 | 0 | 0 | 56.475 | 30.464 |
| ⑯ | 0 | -1 | -1 | 0 | 62.802 | 33.500 |
| ⑰ | 0 | 0 | 0 | 0 | 66.162 | 36.000 |
| ⑱ | 0 | 0 | 0 | 0 | 65.337 | 35.250 |
| ⑲ | 1 | 0 | 0 | -1 | 62.016 | 33.143 |
| ⑳ | -1 | 0 | -1 | 0 | 57.438 | 31.223 |
| ㉑ | 0 | 1 | -1 | 0 | 62.763 | 33.348 |
| ㉒ | 1 | 0 | 1 | 0 | 60.562 | 33.455 |
| ㉓ | 0 | -1 | 1 | 0 | 64.217 | 34.054 |
| ㉔ | 0 | -1 | 0 | -1 | 64.767 | 34.116 |
| ㉕ | -1 | -1 | 0 | 0 | 56.435 | 30.339 |
| ㉖ | 1 | 0 | -1 | 0 | 58.401 | 33.045 |
| ㉗ | -1 | 0 | 1 | 0 | 54.903 | 29.170 |
| ㉘ | 0 | 1 | 0 | -1 | 63.431 | 34.768 |
| ㉙ | 0 | 0 | -1 | -1 | 65.062 | 35.679 |

2.2.2 Fe³⁺浸出率响应面实验结果分析

通过 Design-Expert 13 软件对表 2 中 Fe³⁺浸出率实验结果进行方差分析,得到的二次多项式回归方程如下:

$$Y = 65.83 + 1.75A - 0.26B - 0.11C - 0.48D + 0.62AB + 1.17AC - 0.33AD - 0.48BC - 0.24BD + 1.35CD - 6.47A^2 - 1.15B^2 - 1.7C^2 - 0.87D^2$$

分析得到的回归方差模型结果见表 3。由表 3 可知,回归模型 P 值 $< 0.000 1$,说明模型极为显著 ($P < 0.01$),并具有较好的统计学意义;失拟项为 $0.718 8 > 0.05$,说明回归方程拟合度较好,模型与实际实验差距较小,可以充分反应实际情况^[21]。此外模型决定系数 $R^2 = 0.955 6$,校正系数 $R_{adj}^2 = 0.911 3$,表明该回归模型可以预测响应面上 91.13% 的数据变化^[22],实验准确率很高。根据 P 值的大小可以分析出各个因素对实验结果影响度大小,从表 3 数据可以得出各因素对 Fe³⁺浸出率影响程度由大到小的排列顺序:酸浸温度 > 硫酸浓度 > 酸浸时间 > 液固比。

为了清晰直观地得到各因素之间的交互作

用,采用 Design-Expert 13 绘制二次回归方程的响应面图(图 2),其中颜色越接近红色,表明 Fe³⁺浸出效果越好,同时相应面图形陡峭程度也能说明交互的因变量对指标结果影响程度^[23]。

由图 2(a)可知酸浸温度与时间的交互作用对 Fe³⁺浸出率的影响,酸浸时间不变,随着酸浸温度提高 Fe³⁺浸出率先上升后下降;酸浸温度不变,随着酸浸时间延长 Fe³⁺浸出率变化缓慢。响应面 3D 曲面图坡度较陡峭,说明酸浸温度与时间的交互作用显著。由图 2(b)可知酸浸温度与液固比的交互作用对 Fe³⁺浸出率的影响,液固比不变,随着酸浸温度提高 Fe³⁺浸出率先显著上升后下降;酸浸温度不变,液固比对 Fe³⁺浸出率影响较小。响应面 3D 曲面图坡度较陡,说明酸浸温度与液固面的交互作用显著,与方差分析一致。由图 2(c)可知酸浸温度与硫酸浓度的交互作用对 Fe³⁺浸出率的影响,酸浸温度不变,硫酸浓度对 Fe³⁺浸出率影响较小;硫酸浓度不变,随着酸浸温度提高 Fe³⁺浸出率先显著上升后下降。响应面 3D 曲面图坡度较陡,说明酸浸温度与浓度的交互作用显著。由图 2(d)(e)(f)可知,响应面 3D 图坡度平缓,说明

表 3 Fe³⁺浸出率回归方程方差分析
Table 3 Analysis of variance of regression model of Fe³⁺ leaching rate

| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F值 | P值 | 显著性 |
|----------------|-----------|-----|-----------|-----------|----------|-----|
| 模型 | 330.640 0 | 14 | 23.620 0 | 21.550 0 | <0.000 1 | 显著 |
| A: 酸浸温度 | 36.840 0 | 1 | 36.840 0 | 33.610 0 | <0.000 1 | 显著 |
| B: 酸浸时间 | 0.783 1 | 1 | 0.783 1 | 0.714 4 | 0.412 2 | 不显著 |
| C: 液固比 | 0.153 2 | 1 | 0.153 2 | 0.139 8 | 0.714 1 | 不显著 |
| D: 硫酸浓度 | 2.720 0 | 1 | 2.720 0 | 2.490 0 | 0.137 2 | 不显著 |
| AB | 1.530 0 | 1 | 1.530 0 | 1.400 0 | 0.256 7 | — |
| AC | 5.510 0 | 1 | 5.510 0 | 5.030 0 | 0.041 6 | — |
| AD | 0.433 3 | 1 | 0.433 3 | 0.395 3 | 0.539 6 | — |
| BC | 0.927 1 | 1 | 0.927 1 | 0.845 8 | 0.373 3 | — |
| BD | 0.222 4 | 1 | 0.222 4 | 0.202 9 | 0.659 3 | — |
| CD | 7.250 0 | 1 | 7.250 0 | 6.610 0 | 0.022 2 | — |
| A ² | 271.410 0 | 1 | 271.410 0 | 247.610 0 | <0.000 1 | — |
| B ² | 8.630 0 | 1 | 8.630 0 | 7.870 0 | 0.014 0 | — |
| C ² | 18.770 0 | 1 | 18.770 0 | 17.120 0 | 0.001 0 | — |
| D ² | 4.920 0 | 1 | 4.920 0 | 4.490 0 | 0.052 5 | — |
| 残差 | 15.350 0 | 14 | 1.100 0 | — | — | — |
| 失拟项 | 9.650 0 | 10 | 0.965 3 | 0.678 3 | 0.718 8 | 不显著 |
| 误差 | 5.690 0 | 4 | 1.420 0 | — | — | — |
| 总和 | 345.990 0 | 28 | — | — | — | — |

酸浸时间和液固比、酸浸时间和硫酸浓度、液固比和硫酸浓度的交互作用不显著。

2.2.3 Al³⁺浸出率响应面实验结果分析

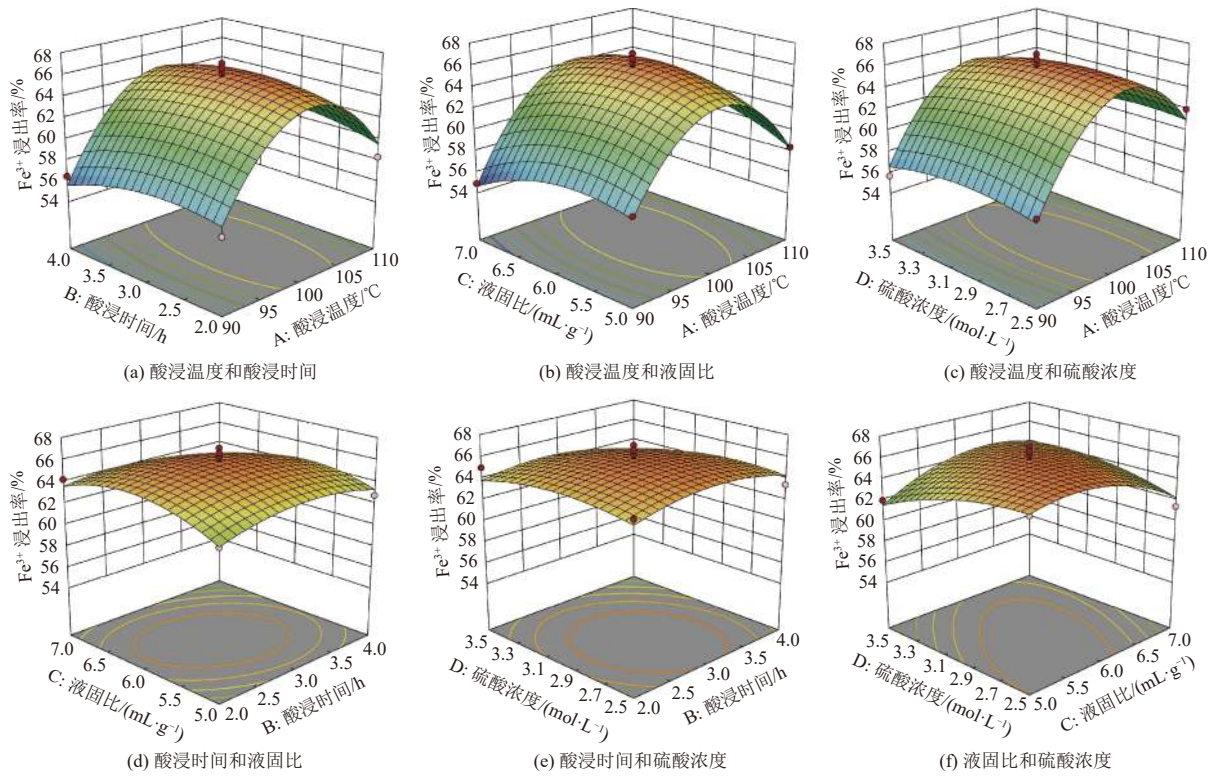
通过 Design-Expert 13 软件对表 2 中 Al³⁺浸出率实验结果进行方差分析,得到的二次多项式回归方程如下:

$$Y = 35.69 + 1.33A - 0.039B - 0.10C - 0.11D + 0.038AB + 0.62AC - 0.30AD - 0.031BC - 0.50BD + 0.47CD - 3.25A^2 - 0.71B^2 - 0.98C^2 - 0.44D^2$$

分析得到的回归方差模型结果见表 4。通过表 4 可以看出,回归模型的 P 值<0.000 1,说明模型极为显著(P<0.01),并具有较好的统计学意义;失拟项为 0.722 0 > 0.05,说明回归方程的拟合度较好,模型与实际实验差距较小,可以充分反应实际情况。此外模型决定系数 R²=0.922 4,校正系数 R_{adj}²=0.844 7,表明该回归模型可以预测响应面上

84.47% 的数据变化,实验准确率较高。根据 P 值的大小可以分析出各个因素对实验结果影响度的大小,从表 4 的数据可以得出各因素对 Al³⁺浸出率影响程度由大到小的排列顺序为酸浸温度>硫酸浓度>液固比>酸浸时间。各因素之间的交互作用对 Al³⁺的浸出率响应面图形见图 3。

由图 3(a)可知酸浸温度与时间的交互作用对 Al³⁺浸出率的影响,酸浸时间不变,随着酸浸温度提高 Al³⁺浸出率先显著上升后下降;酸浸温度不变,酸浸时间 Al³⁺浸出率影响微弱。响应面 3D 曲面图坡度较陡,说明酸浸温度与酸浸时间的交互作用显著。由图 3(b)可知酸浸温度与液固比的交互作用对 Al³⁺浸出率的影响,液固比不变,随着酸浸温度提高 Al³⁺浸出率先显著上升后下降;酸浸温度不变,液固比对 Al³⁺浸出率影响为先缓慢上升后下降。响应面 3D 曲面图坡度较陡,说明酸浸温度与液固面的交互作用显著。由图 3(c)可

图 2 各因素交互作用对 Fe^{3+} 浸出率的影响Fig. 2 Influence of the interaction of various factors on the leaching rate of Fe^{3+} 表 4 Al^{3+} 浸出率回归方程方差分析Table 4 Analysis of variance of regression model of Al^{3+} leaching rate

| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F值 | P值 | 显著性 |
|----------------|-----------|-----|----------|-----------|-----------|-----|
| 模型 | 94.870 0 | 14 | 6.780 0 | 11.880 0 | < 0.000 1 | 显著 |
| A: 酸浸温度 | 21.170 0 | 1 | 21.170 0 | 37.110 0 | < 0.000 1 | 显著 |
| B: 酸浸时间 | 0.018 0 | 1 | 0.018 0 | 0.031 5 | 0.861 7 | 不显著 |
| C: 液固比 | 0.132 1 | 1 | 0.132 1 | 0.231 5 | 0.637 8 | 不显著 |
| D: 硫酸浓度 | 0.157 6 | 1 | 0.157 6 | 0.276 2 | 0.607 4 | 不显著 |
| AB | 0.005 8 | 1 | 0.005 8 | 0.010 1 | 0.921 4 | — |
| AC | 1.520 0 | 1 | 1.520 0 | 2.660 0 | 0.125 1 | — |
| AD | 0.368 6 | 1 | 0.368 6 | 0.646 2 | 0.434 9 | — |
| BC | 0.003 9 | 1 | 0.003 9 | 0.006 8 | 0.935 2 | — |
| BD | 0.991 1 | 1 | 0.991 1 | 1.740 0 | 0.208 6 | — |
| CD | 0.887 3 | 1 | 0.887 3 | 1.560 0 | 0.232 8 | — |
| A ² | 68.320 0 | 1 | 68.320 0 | 119.760 0 | < 0.000 1 | — |
| B ² | 3.280 0 | 1 | 3.280 0 | 5.740 0 | 0.031 1 | — |
| C ² | 6.200 0 | 1 | 6.200 0 | 10.870 0 | 0.005 3 | — |
| D ² | 1.250 0 | 1 | 1.250 0 | 2.190 0 | 0.161 4 | — |
| 残差 | 7.990 0 | 14 | 0.570 5 | — | — | — |
| 失拟项 | 5.010 0 | 10 | 0.500 9 | 0.673 0 | 0.722 0 | 不显著 |
| 误差 | 2.980 0 | 4 | 0.744 3 | — | — | — |
| 总和 | 102.860 0 | 28 | — | — | — | — |

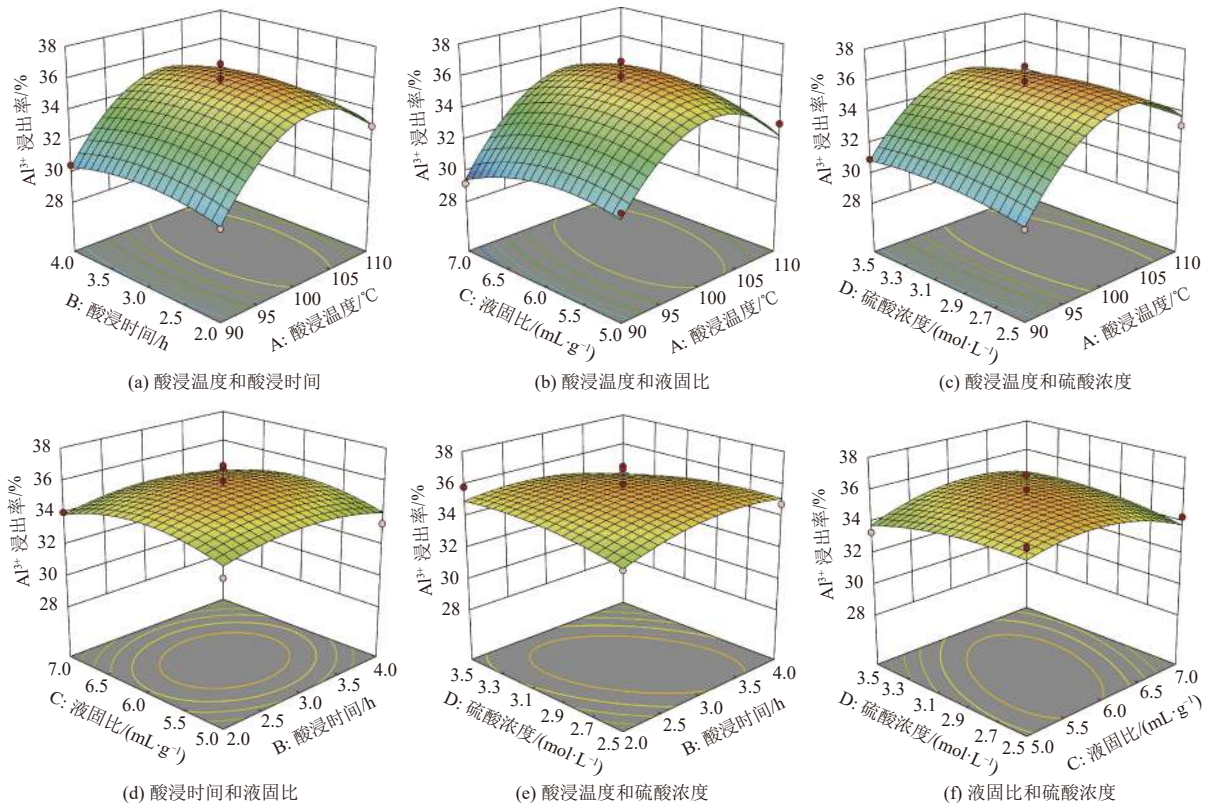


图 3 各因素交互作用对 Al³⁺浸出率的影响

Fig. 3 Influence of the interaction of various factors on the leaching rate of Al³⁺

知酸浸温度与硫酸浓度的交互作用对 Al³⁺浸出率的影响，酸浸温度不变，硫酸浓度对 Al³⁺浸出率影响较小；硫酸浓度不变，随着酸浸温度提高 Al³⁺浸出率先显著上升后下降。响应面 3D 曲面图坡度较陡，说明酸浸温度与浓度的交互作用显著。由图 3(d)(e)(f)可知，响应面 3D 图坡度平缓，说明酸浸时间和液固比、酸浸时间和浓度、液固比和硫酸浓度的交互作用不显著，与 Fe³⁺结果相同。

3 结 论

(1) 本文采用焙烧活化-硫酸酸浸煤矸石提取其中的铁和铝，选取 4 个因素为实验变量并进行单因素实验，通过对酸浸过程中 Fe³⁺和 Al³⁺浸出率的研究，确定了各因素的最佳条件为酸浸温度 100 ℃、硫酸浓度 3.0 mol·L⁻¹、酸浸时间 3 h 以及液固比 6 : 1 mL·g⁻¹。

(2) 在单因素实验的基础上，利用 Design-Expert 13 软件进行响应面优化实验设计和分析，确定各因素对 Fe³⁺浸出率影响程度由大到小为酸浸温度>硫酸浓度>酸浸时间>液固比，对 Al³⁺浸出率影响程度由大到小为酸浸温度>硫酸浓度>液固比>酸浸时间。

(3) 通过响应面优化实验，确定 Fe³⁺和 Al³⁺浸出的最优条件为酸浸温度 91.71 ℃、硫酸浓度 2.84 mol·L⁻¹、液固比 5.90 : 1 mL·g⁻¹ 以及酸浸时间 3.04 h，此时 Fe³⁺浸出率为 66.039%、Al³⁺浸出率为 35.844%。

参考文献 (References) :

- [1] 周楠, 姚依南, 宋卫剑, 等. 煤矿矸石处理技术现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报, 2020, 37(1): 136-146.
ZHOU Nan, YAO Yanan, SONG Weijian, et al. Present situation and prospect of coal gangue treatment technology[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2020, 37(1): 136-146.
- [2] 李雅迪. 我国煤矸石综合利用现状与展望[J]. 煤炭经济研究, 2024, 44(4): 127-133.
LI Yadi. Current situation and prospects of coal gangue's comprehensive utilization[J]. Coal Economic Research, 2024, 44(4): 127-133.
- [3] LIU Yanguang, YU Linan, ZHOU Aiguo. Analysis of coal gangue pollution control technology[J]. Advanced Materials Research, 2013, 683: 941-944.
- [4] TAN W F, WANG L A, HUANG C. Environmental effects of coal gangue and its utilization[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016, 38(24): 3716-3721.

- [5] CHENG F, CUI L, MILLER J D, et al. Aluminum leaching from calcined coal waste using hydrochloric acid solution[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2012, 33(6): 391-403.
- [6] ZHOU Chuncui, LIU Guijian, YAN Zhicao, et al. Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion[J]. *Fuel*, 2012, 97: 644-650.
- [7] 刘成长. 从煤矸石中提取氧化铝和二氧化硅的新工艺[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2009(1): 49-52+5.
LIU Chengzhang. A new process for extraction of aluminum oxide and silicon dioxide from coal refuse[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2009(1): 49-52+5.
- [8] 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.
GUAN Changping, YAN Zhaohui. Study on the dissolving ratio of alumina of coal gangue treated with acids[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2011(4): 35-39.
- [9] YANG Quancheng, ZHANG Fan, DENG Xingjian, et al. Extraction of alumina from alumina rich coal gangue by a hydro-chemical process[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(4): 192132.
- [10] 于茜, 刘文刚, 刘文宝, 等. 高硫煤矸石焙烧固硫的 Box-Behnken 响应面法优化研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(2): 265-271.
YU Xi, LIU Wengang, LIU Wenbao, et al. Roasting and sulfur fixation of high-sulfur coal gangue by box-behken response surface methodology[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2023, 44(2): 265-271.
- [11] 张雨涵, 赵雪淞, 李婷婷, 等. 基于响应面法的煤矸石氯化焙烧除铁工艺参数优化[J]. *煤炭转化*, 2024, 47(1): 81-90.
ZHANG Yuhan, ZHAO Xuesong, LI Tingting, et al. Optimization of process parameters for iron removal by chlorination roasting of coal gangue based on response surface methodology[J]. *Coal Conversion*, 2024, 47(1): 81-90.
- [12] 姚苏琴, 查文华, 刘新权, 等. 萍乡废弃煤矸石理化特性及热活化性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(7): 2280-2287.
YAO Suqin, ZHA Wenhua, LIU Xinquan, et al. Physico-chemical and thermal activation properties of waste coal gangue in Pingxiang mining area[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(7): 2280-2287.
- [13] 薄朋慧, 李神勇, 吴士豪, 等. 平朔矿区粉煤灰中有价锂元素的浸出实验研究[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(7): 1351-1356.
BO Penghui, LI Shenyong, WU Shihao, et al. Efficient leaching of valuable lithium from coal fly ash of Pingshuo mining area[J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(7): 1351-1356.
- [14] 徐岩, 彭德强, 刘静宇, 等. 影响煤矸石中氧化铝浸出效果的因素探索[J]. *选煤技术*, 2018, 46(1): 20-22+27.
XU Yan, PENG Deqiang, LIU Jingyu, et al. Study on the factors affecting the leaching-out of alumina from coal refuse[J]. *Coal Preparation Technology*, 2018, 46(1): 20-22+27.
- [15] 李瑜, 舒新前, 张蕾, 等. 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.
LI Yu, SHU Xinqian, ZHANG Lei, et al. Study on the acid leaching of Al_2O_3 from coal gangue[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2013, 35(7): 70-73.
- [16] 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 Lixuan, XIA Jupei, ZHANG Zhaoshu. Affecting factors on the alumina extracting from the coal gangue with sulfuric acid[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(2): 88-91.
- [17] 杨玉萍, 张远飞, 曾芙蓉. 提取条件对煤矸石中铁和铝提取率的影响[J]. *煤炭转化*, 2018, 41(6): 66-71.
YANG Yuping, ZHANG Yuanfei, ZENG Furong. Effect of extraction condition on the extraction ratio of aluminium and iron in coal gangue[J]. *Coal Conversion*, 2018, 41(6): 66-71.
- [18] 周朋朋, 舒新前, 何药. 酸浸法提取煤矸石中氧化铁的动力学分析[J]. *煤炭转化*, 2011, 34(4): 50-53.
ZHOU Pengpeng, SHU Xinqian, HE Di. Dynamic analysis on the iron oxide in coal gangue with the extraction method of acid leaching[J]. *Coal Conversion*, 2011, 34(4): 50-53.
- [19] YANG Peng, LI Dandan, ZHANG Weijun, et al. Flocculation-dewatering behavior of waste activated sludge particles under chemical conditioning with inorganic polymer flocculant: Effects of typical sludge properties[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 930-940.
- [20] LEE Y R, TIAN M, ROW K H. Optimized synthesis conditions of ionic liquid-silica using response surface methodology[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(18): 6189-6193.
- [21] 陈雅, 雷静, 廉苇佳, 等. 响应面法优化杏酒发酵工艺[J]. *新疆农业科学*, 2021, 58(8): 1519-1528.
CHEN Ya, LEI Jing, LIAN Weijia, et al. Screening and optimization of clarifiers for Thompson seedless wine[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2021, 58(8): 1519-1528.
- [22] 任何军, 林雯雯, 鲁松, 等. 热活化过硫酸盐降解氧氟沙星特性及响应面优化[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2021, 51(3): 887-897.
REN Hejun, LIN Wenwen, LU Song, et al. Degradation of ofloxacin by thermally activated persulfate and its response surface optimization[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2021, 51(3): 887-897.
- [23] IDREES M, ADNAN A, SHEIKH S, et al. Optimization of dilute acid pretreatment of water hyacinth biomass for enzymatic hydrolysis and ethanol production[J]. *EXCLI Journal*, 2013, 12: 30-40.