

预加热-碳热还原-磁选法提取煤矸石中的铁

王健璋¹,王明华^{1*},宫振宇²,陈畅¹,王英鹏¹

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 南都华铂新材料科技有限公司, 安徽 合肥 236500)

摘要: 中国是全球最大的煤炭生产与消费国之一,每年的煤炭生产及消费总量平均达到 3×10^8 t。目前,我国累计堆积煤矸石总量已达 5×10^9 t,其中规模较大的矸石山有1900座,占用土地 15×10^7 m²,并且每年以 1.5×10^8 — 2.0×10^8 t的速度递增。如果能找到科学的利用方法,将这些大量存在的煤矸石变废为宝,则会产生重大的经济效益。煤矸石资源综合利用在中国尚处于发展阶段,主要集中在建筑材料领域方面,如制砖、生产水泥和其他建筑材料。此外,煤矸石也被用于发电和化工领域,如提取氧化铝和白炭黑等,但提取技术和利用率有限。目前,亟需开发煤矸石高值化的应用技术,以进一步提高其利用价值。煤矸石中除了含有大量硅铝外,还含有一定量的硫铁矿。考虑到铁的市场价值,可以采用碳热还原的方法还原出铁单质。然而,煤矸石中的碳大多以有机物的形式存在,不仅还原无法起到作用,还会在加热过程中导致煤矸石粉末黏连,以至于影响到铁的回收率。因此,提出先在空气气氛中焙烧煤矸石,以去除其中的有机物并将硫铁矿氧化为氧化铁,然后在焙烧后的物料中加入适量的碳,在氮气气氛中高温焙烧还原出铁粉,最后采用磁选法提取磁性铁。最佳还原条件为空气气氛中1000℃下预焙烧1h,再在氮气气氛中1100℃下碳热还原1.5h,其中碳氧摩尔比为2.0,煤矸石粒度为48μm。经过碳热还原后,TFe的回收率达到71.3%。除铁后的煤矸石含铁量低,适合做分子筛,以及掺杂于水泥、砖瓦、路基填料等,增加这些材料的强度。

关键词: 煤矸石;硫铁矿;有机物;预加热;碳热还原;磁选;提铁;分子筛

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)04-0668-06

引文格式: 王健璋,王明华,宫振宇,等. 预加热-碳热还原-磁选法提取煤矸石中的铁[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 668-673.

WANG Jianzhang, WANG Minghua, GONG Zhenyu, et al. Extraction of Iron from Coal Gangue by Preheating, Carbon Thermal Reduction and Magnetic Separation[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 668-673.

0 引言

煤矸石为采煤及洗煤过程中排放的固体废弃物^[1-4],是与煤层伴生的含碳量较低并比煤坚硬的一种黑灰色岩石。中国是一个煤炭生产与消费大国,每年的煤炭生产及消费总量平均达到 3×10^8 t左右。虽然现如今煤炭在中国的能源结构比例中占比低于60%,但产煤量仍然巨大,我国累计堆积矸石总量达 50×10^8 t,其中规模较大的矸石山有1900多座,占用土地达 15×10^7 m²,而且还在以每年 1.5×10^8 — 2.0×10^8 t的速度递增。如此巨量存在的煤矸石若找到科学利用的方法,将其变废为宝,则会产生重大的经济效益。

目前,煤矸石的资源化利用在中国尚处于发展阶段。煤矸石的综合利用,主要集中在建材原料(如

制砖、水泥和其他建筑材料)方面,有时也会被用于发电和化工领域中,但技术和利用率有限^[5-9]。尽管煤矸石的综合利用率逐年提高,但目前仍然面临一些问题,如技术不成熟、利用率偏低。为了更有效地利用煤矸石,需要加强其基础研究、完善产业链,并通过政策引导使其实现合理利用。同时,还需要开发煤矸石的高值化利用技术,如提取有价值组分等。

煤矸石主要成分是硅铝氧化物,且含量占比高达70%以上。硅铝氧化物是分子筛的主要成分,使用煤矸石合成的价格较高的分子筛,是煤矸石高附加值利用的重要途径^[10-13]。煤矸石中含有8%左右的铁,当铁含量超过2%时则不能合成合格的分子筛,铁会严重影响分子筛的外观颜色和形貌,因此在使用煤矸石合成分子筛之前要除去铁。煤矸石中的

收稿日期: 2022-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51074205)

作者简介: 王健璋,硕士研究生,研究方向为二次资源综合利用。E-mail: 1519479930@qq.com。

通信作者: 王明华,博士,副教授,研究方向为二次资源综合利用。E-mail: wangmh@smm.neu.edu.cn。

铁多以有机物或者硫化物的形式存在较难回收,本文先用马弗炉对煤矸石进行预加热,这样既能烧除其中的有机物,又能氧化硫铁矿中的硫铁化物,然后再进行碳热还原,最后采用磁选法分离出铁单质。降低了铁含量的煤矸石,可用来制备分子筛等高附

加值产品^[14-15]。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所需试剂及仪器分别列于表1和表2。

表1 实验所需试剂
Table 1 Chemicals used in the experiment

试剂名称	纯度	生产厂家
活性炭	分析纯	天津化工厂
氮气	普纯	沈阳顺泰特种气体有限公司
蒸馏水	分析纯	实验室自制

表2 实验所用仪器
Table 2 Instruments used in this study

仪器名称	仪器型号	生产厂家
鼓风干燥箱	DHG-9070	上海浦东革新科技仪器有限公司
分析天平	HZT-B	沈阳宇拓衡器有限公司
管式炉	DRZ-4	沈阳市电炉厂
马弗炉	SX2-4-10	成都一恒科技有限公司
搅拌机	JJE-1	金坛市江南仪器厂
X射线衍射系统	D8 DISCOVER	德国布鲁克衍射荧光事业部
X射线荧光光谱仪	AXIOS	PANalytical B. V.

1.2 煤矸石的化学组成

实验原料为抚顺市的煤矸石,铁质量分数为5%—17%,其中铁是以硫铁矿的形式存在^[6-7]。煤矸石的主要组成成分列于表3。

表3 煤矸石的化学组成
Table 3 Chemical compositions of the coal gangue

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	CaO	TiO ₂	其他
含量w/%	50.11	23.01	7.99	3.53	3.14	12.22

1.3 实验方法

首先,将煤矸石置于研钵内研磨,再用孔径为0.048 mm的样品筛进行筛分,使原料粒度小于48 μm,随后将其置于马弗炉内,在一定温度和空气气氛中进行预焙烧,待控温一定时间后冷却至室温。然后,加入不同比例的碳粉,两者通过研磨混合均匀,再加入一定量的粘结剂,用特制的模具在10 MPa的压强下压制成块,于97℃下干燥24 h。将干燥好的物料放入管式炉中并密封好,以100 mL·min⁻¹的流量通入普通氮气,等待10—15 min后打开控温程序进行加热,并在一定温度下进行碳热还原反应。待反应结束后,将管式炉内温度降温至200℃以下,此时关闭氮气通气阀,取出物料并研磨成粒径小于48 μm的粉末。最后,将充分研磨后的粉末与大量水混合均匀并进行磁选,磁选使用XCG50湿式磁选机,磁选强度为0.5—2 T。磁选后的物料经洗涤、

过滤、烘干后保存备用。

2 结果与讨论

2.1 条件实验

条件实验主要包括预焙烧和碳热还原,目的是考察预加热温度、不同保温时间、配碳量对硫化亚铁等物质焙烧氧化程度的影响,以及对TFe回收率的影响。其中,预焙烧过程中主要发生的化学反应为 $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$,而碳热还原过程中主要发生的化学反应为 $3\text{C} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{CO} \uparrow$ 。

2.1.1 预加热保温时间的影响

预加热焙烧是指在空气气氛中氧化煤矸石,目的是为了除去煤矸石粉末中的有机碳和S,防止有机物在还原过程中发生黏连,影响Fe的分离而降低TFe的回收率。拟定预加热温度为1 100℃,焙烧1 h,保温时间分别为0.5、1、1.5、2、2.5和3 h。碳热还原是指预加热氧化后的样品与碳混合,在高温氮气气氛中将Fe³⁺还原为铁单质的过程。碳热还原温度为1 100℃,还原时间为2 h。

图1为不同预加热保温时间对TFe回收率的影响。从图1可见,随着保温时间的延长,TFe回收率先提高后降低,当保温时间为1 h时TFe回收率值达到最高。这是因为保温时间较短,煤矸石粉末中的有机物未能完全烧除,在烧结过程中有机物容易使粉末颗粒发生黏连,同时矿样机械夹杂严重,因而

造成磁团聚及严重的微细粒团聚,导致许多弱磁性连生矿物及脉石等杂矿在磁选过程中也被选出,从而使 TFe 品位降低;保温时间过长,氧化铁和氧化铝在高温下形成了铁铝尖晶石,而这种高温稳定相中的氧化铁无法被还原,所以 TFe 回收率随着保温时间的延长反而降低。因此,最佳保温时间为 1 h。

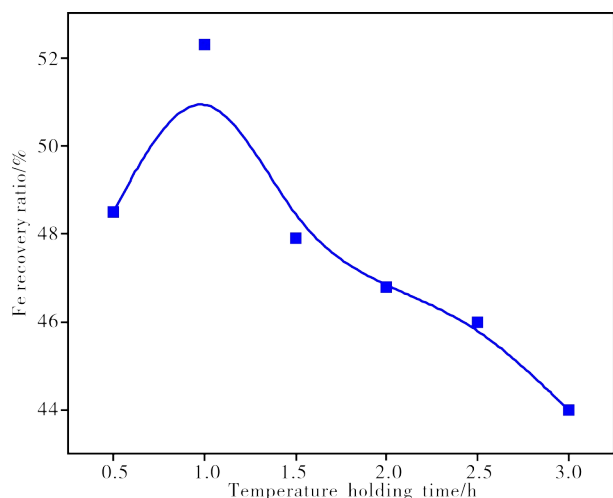


图1 预加热保温时间对铁回收率的影响

Figure 1 Effect of pre-heating time on Fe recovery ratio

2.1.2 预加热保温温度的影响

在实际生产中,除了保温时间外,保温温度也是需要考量的一个重要因素。在保证生产效率的同时,控制好温度也能避免能源的浪费。通过热力学计算,设预加热焙烧的保温温度分别为 800、900、1 000、1 100 和 1 200 °C,保温时间为 1 h,碳热还原温度设为 1 100 °C,还原时间为 2 h,考察预加热温度对煤矸石中 TFe 回收率的影响。

图2为预加热保温温度对 TFe 回收率的影响。从图2可见,随着保温温度的升高,TFe 回收率先升

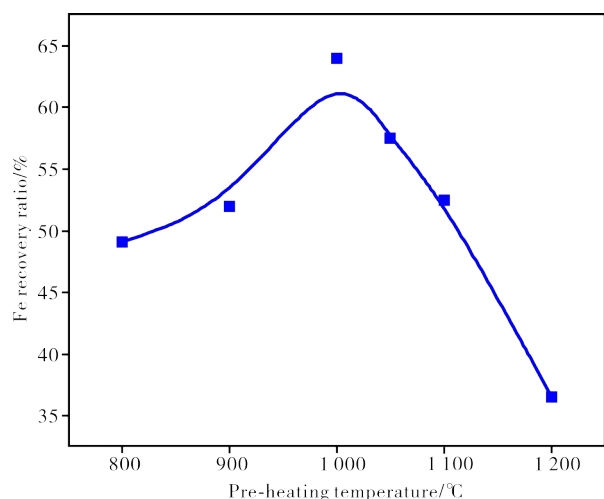


图2 预加热保温温度对铁回收率的影响

Figure 2 Effect of pre-heating temperature on Fe recovery ratio

后降,并在 1 000 °C 时达到最大值。由此可知,在预加热温度 1 000 °C 下能够提高 TFe 回收率。当温度达到 1 200 °C 及以上时,会有大量的莫来石相生成,莫来石相较于坚硬且会包裹住铁,从而使铁难以被还原,同时也难以通过磁选进行分离。因此,TFe 回收率下降。

图3为预加热前后煤矸石的图片。从图3可见,预加热前煤矸石颜色为黑灰色,加热后呈现红棕色。结果表明,氧化前煤矸石的铁成分为硫化亚铁,氧化后变成的红色的 Fe_2O_3 。表4为氧化后的煤矸石成分。由表4可知,经氧化后的煤矸石中 Fe_2O_3 含量高达 12.76%。这为之后的还原配碳量提供了数据支持。



图3 1 000 °C 下保温 1 h 的预热氧化前后煤矸石图片

Figure 3 Coal gangue before and after preheating and oxidation at 1 000 °C for 1 h

表4 预热氧化后的煤矸石代表性成分

Table 4 Representative composition of coal gangue after preheating oxidation

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	SO_3
含量 w/%	54.11	22.09	12.76	3.67	2.34	1.87	1.74	0.57

2.1.3 配碳量的影响

图4为配碳量对煤矸石残渣中铁质量分数的影响。从图4可见,随着配碳量的增加,煤矸石残渣中

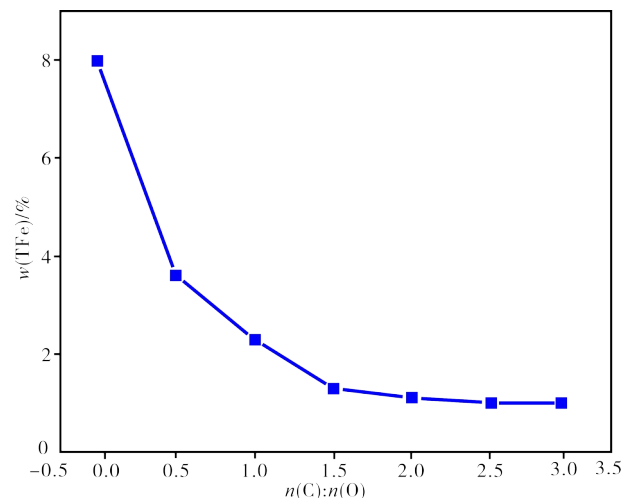


图4 配碳量对煤矸石残渣中铁含量的影响

Figure 4 Effect of added carbon content on iron content in coal gangue residue

铁质量分数呈先下降后平稳的趋势。当 $n(\text{C}):n(\text{O})=1.5$ 时铁质量分数下降趋势趋于平缓,当 $n(\text{C}):n(\text{O})=2.0$ 时趋于稳定,此时煤矸石残渣中铁质量分数由最初的7.99%降至2.10%,TFe的回收率达到70.17%。在焙烧过程中,大部分碳参与了还原反应,少部分的碳被氧气氧化,还有小部分碳未能接触到氧化铁而没有起到还原作用。因此,适宜的配碳量应为氧化铁中氧摩尔数的2倍。

2.1.4 还原时间的影响

由于还原时间的长短,决定了煤矸石粉末中铁的还原程度的高低。若还原时间过短,氧化铁未能与碳粉充分反应,从而降低了铁的回收率;还原时间过长,则会浪费能源,也有可能使还原后的单质铁被重新氧化。因此,有必要考察还原时间对TFe回收率的影响。

在预加热温度1000℃、保温1h,以及还原温度1100℃,还原时间分别为0.5、1、1.5、2、2.5、3和3.5h条件下,探索还原时间对TFe的回收率的影响,结果如图5所示。从图5可见,随着还原时间的延长,TFe的回收率呈现先升高后降低的趋势,当还原时间为1.5h时,TFe回收率最高达到71.3%。结果证明,达到一定还原时间后,再延长时间也不会获得更高的TFe回收率。这是因为还原时间过长,铁元素与硅铝等物质生成了硅铝铁尖晶石类化合物,反而降低了TFe回收率。

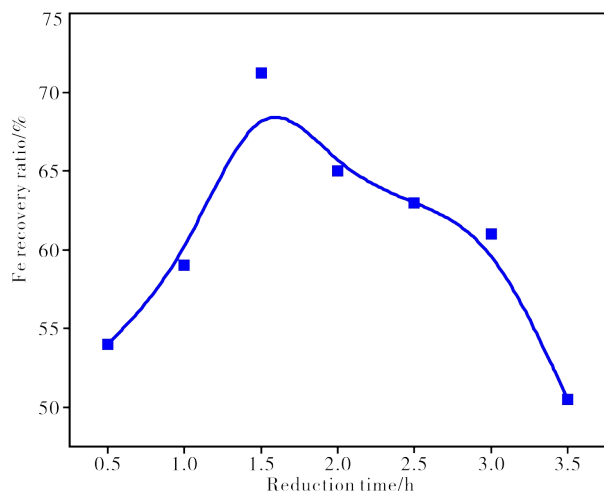


图5 还原时间对铁回收率的影响

Figure 5 Effect of reduction time on iron recovery

2.1.5 还原温度的影响

为了使氧化铁被还原,需要控制好还原温度。还原温度过低,达不到还原氧化铁的高温条件;还原温度过高,会使煤矸石中的高岭石脱水而彻底破坏其中的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构,从而生成高硬度的莫来石,该物质会包裹住还原铁粉,导致其无法通过

磁选分离出来。因此,通过控制预加热温度和时间,以及还原时间1.5h,还原温度分别设定为800、900、1000、1050、1100、1150和1200℃,考察还原温度对TFe回收率的影响,结果如图6所示。从图6可见,当还原温度为1100℃时,还原效果最佳,此时TFe回收率稳定在70%以上。

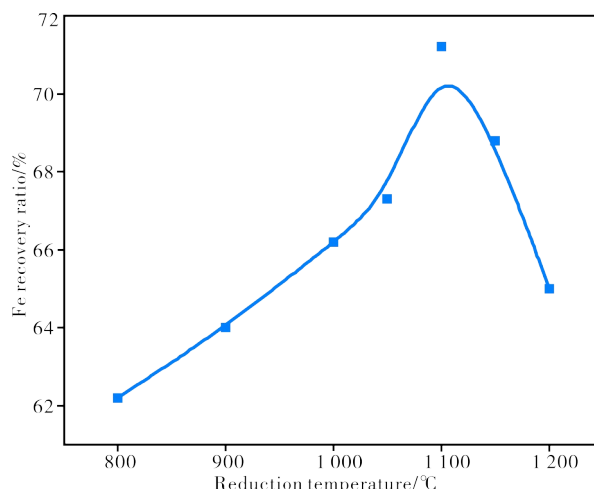


图6 还原温度对铁回收率的影响

Figure 6 Effect of reduction temperature on iron recovery

2.1.6 氧化钙的影响

氧化钙可使球团孔隙率增加,同时其与 Al_2O_3 和 SiO_2 结合在一定程度上破坏了原来的铁铝尖晶石和铁硅橄榄石矿相,使铁氧化物的还原更加容易。由于CaO与 Al_2O_3 、 SiO_2 结合生成 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的反应相比于FeO与 Al_2O_3 、 SiO_2 结合生成 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 的反应要容易进行,因此通过CaO可以将 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 中的FeO置换出来,而FeO又可进一步进行还原,从而提高了煤矸石粉末的还原率,即提高了TFe回收率。

取20g的煤矸石粉末,按照 $n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{CaO})=1:1$ 的条件称取11.88g的CaO,将二者搅拌均匀,在最佳实验条件下进行预加热、碳热还原和磁选,经烘干后得到15.38g的粉末,其中TFe含量为88.43%、TFe回收率为68.01%。

2.2 煤矸石粉末的X射线衍射分析

图7为未经高温焙烧的原料、1000℃预加热粉末和1100℃还原后的煤矸石粉末的X射线衍射图谱。从图7可以看出,3种不同处理条件下的煤矸石粉末的组成成分各有差异。未经高温焙烧的原料,其物相组成较为复杂,但以石英为主,还有少部分地开石和高岭土,其中铁以硫化物的形式存在,而碳大

多是以有机物的形式存在。经 1 000 °C 预加热的粉末,其中有机碳被消耗殆尽,同时铁的硫化物转变成了氧化铁,这有利于接下来的高温还原。经 1 100 °C 还原后的煤矸石粉末,其中地开石和高岭土由于失去羟基而转变为蓝晶石,而氧化铁在活性炭和高温的作用下被还原成铁单质。造成 TFe 回收率偏低,原因在于蓝晶石稳定且难以破坏,而铁单质通过磁选分离较为困难,又由于煤矸石中的一部分铁处在硅铝矿相的包裹之中,而该矿相坚硬难以破坏,最终导致 TFe 的回收率偏低。

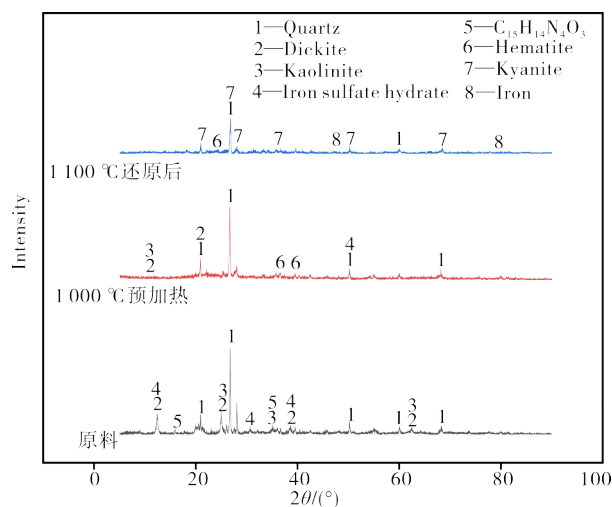


图7 不同条件下样品的XRD检测结果对比

Figure 7 XRD diagram comparison of samples under different conditions

3 结论

本文研究了碳热还原条件对煤矸石粉末中铁还原的影响。实验结果表明,最佳实验条件为煤矸石粒径 48 μm,预焙烧温度 1 000 °C,空气氛围中焙烧保温 1 h,碳热还原温度 1 100 °C 氮气气氛中还原 1.5 h,配碳量为氧化铁中氧摩尔数的 2 倍。在最佳实验条件下,经磁选后 TFe 的回收率最高可达 71.3%。除铁后的煤矸石中铁含量较低,适合做分子筛等高附加值产品,同时也可加入水泥、砖瓦、路基填料中增加材料的强度。本研究对于煤矸石的资

源化利用具有一定的实践指导意义。

参考文献:

- [1] 李欢,杨春明. 大宗工业固体废弃物煤矸石的综合利用研究进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2024, 47(1):1-9.
- [2] 竹涛,武新娟,刑成,等. 煤矸石资源化利用现状与进展[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1):380-390.
- [3] 张少华,王浩东. 我国煤矸石综合利用现状及产业化分析[J]. 资源节约与环保, 2024(2):24-27.
- [4] 陈维星,王理明,同帆,等. 烧结制度对煤矸石基支撑体的性能影响[J]. 材料科学与工艺, 2024, 32(1):71-79.
- [5] 张丹丹,吴胜清,胡盛,等. 煅烧条件对恩施矿区煤矸石中氧化铝提取的影响[J]. 非金属矿, 2014, 37(4):47-49.
- [6] 胡盛,张丹丹,石新雨,等. 恩施矿区煤矸石中白炭黑的提取试验[J]. 化工新型材料, 2015, 43(11):43-48.
- [7] 任英杰,赵永红,张广良. 煤矸石两步除铁合成低铁杂质 4A 沸石[J]. 无机盐工业, 2017, 49(1):42-45.
- [8] 任英杰,赵永红,张广良. 液固比对碱熔煤矸石水热合成 4A 沸石的影响[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(4):54-57.
- [9] 苏靖程,徐波,李凌月. 从高硫煤矸石中提取硫铁矿的试验研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2016, 7:74-78.
- [10] 毕银丽,苏高华,郭婧婷,等. 碱性粉煤灰对煤矸石硫污染防治技术[J]. 煤炭学报, 2007, 32(6):622-625.
- [11] 张武举,朱德庆,周国栋,等. 煤矸石自热式高效脱碳生产工艺[J]. 节能环保, 2024(2):1-3.
- [12] 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.
- [13] 唐伟桐,黄瑶,甘元初等. 煤矸石替代粉煤灰制备混凝土及其性能研究[J]. 建材技术与应用, 2024(1):18-24.
- [14] 王建华,赖益梁,刘刚,等. 煤矸石粉制备混凝土用复合掺合料的性能研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2024, 38(1):18-21.
- [15] 阎杰,单豆豆,王啸天,等. 活化煤矸石粉对煤矸石粗骨料混凝土性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2024, 50(1):139-145.

Extraction of Iron from Coal Gangue by Preheating, Carbon Thermal Reduction and Magnetic Separation

WANG Jianzhang¹, WANG Minghua^{1*}, GONG Zhenyu², CHEN Chang¹, WANG Yingpeng¹

(1. School of Metallurgy of Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Nandu Hua Pt New Material Technology Co., Ltd., Hefei 236500, China)

Abstract: China is a major producer and consumer of coal, with an average annual total coal production and consumption of around 300 million tons. China has accumulated a total of 5 billion tons of accumulated gangue, including more than 1 900 large-scale gangue hills, occupying 15 000 hectares of land, and this amount is increasing at a rate of 150 million to 200 million tons per year. If this vast amount of coal gangue can be scientifically utilized, it will transform waste into valuable resources, generating significant economic benefits. The resource utilization of coal gangue is currently in the development stage in China. Its comprehensive utilization of coal gangue mainly focuses on its use as a raw material for building materials, such as brick making, cement production, and other building materials. Coal gangue is also used in power generation and chemical industries, such as extracting alumina and white carbon black, but the technology and utilization rate are limited. It is necessary to develop and apply high-value technology for coal gangue to further enhance its utilization value. Besides containing a large amount of silicon aluminum phase, coal gangue also contains some pyrite. Considering the market value of iron, carbon thermal reduction can be used to reduce the elemental iron. The carbon in coal gangue mostly exists in the form of organic matter, which not only fails to play a reducing role, but also causes the coal gangue powder to adhere during the heating process, thereby affecting the iron recovery rate. Therefore, this article first calcines coal gangue in an air atmosphere to remove organic matter and oxidize pyrite to iron oxide. Then, an appropriate amount of carbon is added to the calcined material, and nitrogen is used as a protective gas for high-temperature calcination to reduce iron powder. Finally, magnetic iron is selected by magnetic separation. The optimal reduction condition is: 48 μm coal gangue is used, air calcination temperature is 1 000 $^{\circ}\text{C}$, holding time is 1 h, carbon oxygen molar ratio is 2.0, N_2 atmosphere carbon thermal reduction calcination temperature is 1 100 $^{\circ}\text{C}$, calcination time is 1.5 h, after carbon thermal reduction, the recovery rate of TFe reached 71.3%. Due to its low iron content, the coal gangue after iron removal is suitable for use as molecular sieve, cement, brick and tile, roadbed filler, etc., which increases the strength of the material.

Keywords: coal gangue; pyrite; organic material; pre-heating; carbon thermal reduction; magnetic separation; iron recovery; molecular sieve

(学术编辑:常成)