

高铁型煤系高岭土矿物学属性及其煅烧相变与活化效能

杨红梅^{1,2,3}, 吴 逍^{1,2}, 杨宜坪^{1,2}, 苏小丽⁴, 王辅亚^{1,2}, 朱建喜^{1,2,3}, 何宏平^{1,2,3}

(1. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 煤矸石含有丰富的高岭土矿物资源, 对其进行资源化利用是处置这类大宗固体废弃物的重要途径, 但其加工方式常受到矿物学属性的制约。以产自四川宜宾的高铁型煤系高岭土为例, 采用 X 射线荧光光谱法、X 射线粉晶衍射、扫描电子显微镜和热重-差示扫描量热法等分析测试手段研究了该煤系高岭土的化学成分、物相组成、微观形貌和热效应特征, 探讨了矿物属性对热活化制备偏高岭土的影响。结果表明, 宜宾煤系高岭土的主要组成矿物及其质量分数为低结晶度的高岭石(56%)、固定碳(15%)、石英(12%)和含铁矿物(11%)等; 在煅烧过程中, 高岭石从 413 °C 开始脱除羟基, 晶层在 550 °C 逐渐变得无序, 受其他组分影响, 830 °C 时完全转变为非晶态的偏高岭石, 质量损失合计 26.24%; 同时, 黄铁矿和菱铁矿发生氧化, 煅烧产物中出现含量较高的赤铁矿。此煤系高岭土经煅烧后活性显著增强, Al₂O₃ 溶出率在 750 °C 时达到最高(68.47%, 质量分数)。本工作可为高铁型煤系高岭土资源的综合利用提供矿物学依据和开发指导。

关键词: 煤矸石; 煤系高岭土; 高岭石; 偏高岭石; 煅烧活化

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3142-08

网络出版时间: 2024-08-28



中国煤炭资源储量丰富, 在燃煤开发利用过程中产生了大量煤矸石等固体废弃物^[1]。目前, 煤矸石的堆存规模已达 60 多亿 t, 占地超 1.3 万公顷^[2], 造成土壤污染和生态景观破坏, 还可能引发地质灾害^[3]。然而, 煤矸石中含有较多高岭石矿物, 这种固体废弃物同时也是宝贵的非金属矿物资源。因此, 充分资源化利用煤矸石具有环境保护和经济发展的双重效益。

近年来, 煤矸石固体废弃物的处置技术取得显著进展, 多地煤矸石中的高岭石得到了有效利用。牟国栋等^[4]研究了煤矸石的纳米结构, 成功烧制硅酸锌结晶釉; 王国平等^[5]用阜新煤矸石制备阿利特-硫铝酸盐水泥; 吕思雨等^[6]用煤矸石制备莫来石陶瓷, 发现铝源和铝硅比直接影响莫来石的生成量; Teklay 等^[7]也发现含高岭石较多的煤矸石煅烧后出现较强的火山灰反应活性; Li 等^[8]煅烧煤矸石制备催化材料, 用于高效活化过氧单硫酸盐及苯酚降解。由此可见, 热活化处理是加工利用煤矸石

的主要途径, 可激发矿物的化学活性并制备多种工业产品^[9]。

高岭石矿物是煅烧煤系高岭土的化学活性来源, 但由于成煤地质条件差异, 不同产地的煤系高岭土中高岭石含量和性质显著不同^[10-11], 对其加工利用形成关键制约。例如, 山西朔州煤矸石中高岭石结晶度较好, 呈现出明显的层状结构, 其转变为偏高岭土的温度高达 900 °C^[12]。湘中地区的煤矸石中高岭石含量较低、晶形和结晶度较差, 同时伴生有较多绢云母^[13]。这些煤系高岭土的矿物属性对下游工业产品的性能存在明显制约, 如高铁低铝的煤系高岭土适用于制备微晶玻璃^[14], 高钛的煤系高岭土可冶炼硅铝钛合金^[15], 含高岭石-绢云母组合的煤系高岭土适用于煅烧制备建材产品。值得注意的是, 煤矸石中一般含有少量铁杂质, 按 Fe₂O₃ 质量分数的高低可分为高铁型(<1.0%)、中铁型(1.0%~3.5%)、次高铁型(3.5%~8.0%)和高铁型(>8.0%)^[2]。由于煤矸石的铁含量大多高于 3.5%, 高

收稿日期: 2024-02-22。 修订日期: 2024-03-28。

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2020B0101370003)。

第一作者: 杨红梅(1990—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 吴 逍(1991—), 男, 博士。

Received date: 2024-02-22. Revised date: 2024-03-28.

First author: YANG Hongmei (1990—), female, Master candidate.

E-mail: yanghongmei@gig.ac.cn

Correspondent author: WU Xiao (1991—), male, Ph.D.

E-mail: wuxiao@gig.ac.cn

铁型煤系高岭土构成了这类大宗固体废弃物的主体。因此,充分了解高铁型煤系高岭土的矿物学属性,对于煤矸石的资源化利用十分重要。

高铁型煤系高岭土在中国普遍分布,特别是在西南煤炭资源生产基地多年来已排放和堆存了巨量典型的高铁型煤系高岭土^[16],但其矿物学属性研究程度还比较低^[17-18],高岭石的结晶程度和确切含量可能对煅烧过程中的矿物相变和活性激发形成显著制约。本工作以产自四川宜宾的高铁型煤系高岭土为研究对象,详细研究其矿物学特征并开展热活化实验,探讨矿物学属性对煤系高岭土活化效能的影响机制,这可为评价煤系高岭土的热活化效能提供科学依据。

1 实验

1.1 原料

样品产自四川省宜宾市芙蓉矿区的煤系高岭岩,采集 5 kg 代表性样品,于烘箱内 105 °C 干燥 2 h,然后用小型罐磨机球磨 30 min,过 0.08 mm 方孔筛密封保存,将干燥后的颗粒样品用于实验和分析,记为“宜宾煤系高岭土”。

1.2 表征方法

样品的化学成分分析采用荷兰帕纳科公司的 Axios (PW4400) 型 X 射线荧光光谱仪(XRF) (波长色散型)测定,工作条件为:钨靶,管压 60 kV,管流 100 mA;样品的物相分析采用德国布鲁克公司的 D8 Advance X 射线粉末晶体衍射仪(XRD),测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步进扫描,步长 0.02°,每步时间 0.3 s,发散狭缝(DS)为 0.3°,防散射狭缝(SS)为 0.005 rad,接收狭缝(RS)为 0.1 mm;微观形貌观察采用美国 FEI 公司的 Quanta 250 环境扫描电子显微镜(SEM),工作电压 15 kV;热分析采用德国耐驰公司的 STA 449 F3 Jupiter 同步热重-差热(TG-DSC)分析仪,空气气氛,升温速率 20 °C/min,分析范围为 50~1 200 °C。

采用酸溶法评价煅烧煤系高岭土的反应活性,以其在稀盐酸(0.1 mol/L HCl)中溶出 Al^{3+} 的量计算单位质量煅烧煤系高岭土中的 Al_2O_3 溶出量^[19], Al_2O_3 的分析方法参照国家标准 GB/T 176—2017 《水泥化学分析方法》^[20]中的乙二胺四乙酸(EDTA)直接滴定铁铝含量(基准法)。操作步骤为:称取 0.5 g 样品,置于锥形瓶中,加入 50 mL 的稀盐酸(0.1 mol/L),加热搅拌 3 h,过滤后稀释定容至 250 mL。取 25 mL 溶液并稀释至 100 mL,调整 pH

值至 1.8~2.0,温度加热至 60~70 °C,以磺基水杨酸钠为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定 Fe_2O_3 后,再将滴定铁后的溶液 pH 值调至 3.5,在煮沸的条件下以 EDTA-铜和 PAN 指示剂[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚],用 CuSO_4 标准溶液滴定剩余的 EDTA,然后依据式(1)计算 Al_2O_3 的含量。分析所用的盐酸、氨水、乙二胺四乙酸及指示剂均为市售,分析纯。

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V \times 10}{m \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V}{m} \quad (1)$$

式中: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为三氧化二铝的质量分数,%; $T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度, mg/mL; V 为滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL; m 为煅烧煤系高岭土样品中 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 的质量, g。

1.3 热活化处理

将烘干的煤系高岭土颗粒置于马弗炉中,分别在不同煅烧温度下进行热活化处理。实验前采用标准缩分法(堆锥四分法)进行取样,每次称取 15 g 样品,精确至 0.01 g,均匀分散在陶瓷坩埚表面,放入预先设置的温度环境(400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900 °C)中,快速升温至目标温度,保温 1.5 h 后取出,采用风扇迅速降至室温(~25 °C),立即将样品置于干燥器中保存。

2 结果与讨论

2.1 化学成分

对宜宾煤系高岭土样品的主量元素进行了 XRF 分析,测试结果如表 1 所示。由表 1 可见,煤系高岭土的化学组成主要为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , 其次是 CaO , MgO , SO_3 和 TiO_2 , 这些氧化物质量分数之和为 71.84%。值得注意的是,宜宾煤系高岭土的 Fe_2O_3 质量分数达到 8.54%, 显著高于贵州单寨(0.7%~1.3%)、陕西府谷(1.0%~1.5%)和内蒙古龙泉沟(0.5%~1.0%)等地产出的煤系高岭土^[21], 这表明宜宾煤矸石属于高铁型煤系高岭土 [$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 8\%$]。

表 1 宜宾煤系高岭土的化学分析结果
Table 1 Chemical analysis results of Yibin coal-measure kaolin

								w/%
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	Loss	Sum
36.07	19.91	8.54	2.83	1.39	1.69	1.41	28.14	99.98

w is mass fraction.

宜宾煤系高岭土烧失量值达 28.14% (质量分数), 高于一般的煤系高岭土(平均值约为 15%)^[22], 这可能与其中的挥发分和固定碳有关。为进一步确

定样品的挥发分和固定碳含量, 参照煤的全工业分析方法对其进行分析, 测试结果如表 2 所示。由表 2 可见, 该煤系高岭土具有低硫、中固定碳和中灰分的特征, 而收到基低位发热量为 5.032 MJ/kg。由于发热量不高, 该煤系高岭土尽管难以直接作为燃料, 但若作为火山灰活性原料加工^[23], 可同时利用高岭石资源和固定碳热能, 也有助于降低煤系高岭土热处理过程中的能耗。

表 2 宜宾煤系高岭土的全工业分析结果

Table 2 Results of industrial analysis of Yibin coal-measure kaolin

w/%					Calorific value/ (MJ·kg ⁻¹)
Water	Sulfur	Ash	Volatile	Carbon	
3.25	0.46	71.08	10.41	15.26	5.032

2.2 矿物组成

采用 XRD 对宜宾煤系高岭土样品的物相组成进行鉴别和半定量分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 煤系高岭土的主要组成矿物及其质量分数为高岭石(Kln, 56%)和石英(Qz, 12%), 含铁矿物包括针铁矿(Gth, 3%), 赤铁矿(Hem, 3%)、菱铁矿(Sd, 3%)和黄铁矿(Py, 2%), 另含少量的方解石(Cal, 3%)和锐钛矿(Ant, 1%)。该煤系高岭土中高岭石的含量较高, 据此进行估算, 在当地每年排放约 420 万 t 煤矸石中, 高岭石资源量可达到 233 万 t, 这表明宜宾煤矸石可提供大宗高岭石矿物资源。此外, 含铁矿物的总量高达 11%, 表明铁元素的赋存状态主要以针铁矿(α -FeOOH)、赤铁矿(Fe_2O_3)、菱铁矿(FeCO_3)和黄铁矿(FeS_2) 4 种独立矿物的形式存在, 宜宾煤系高岭土中的铁杂质属于自由铁。

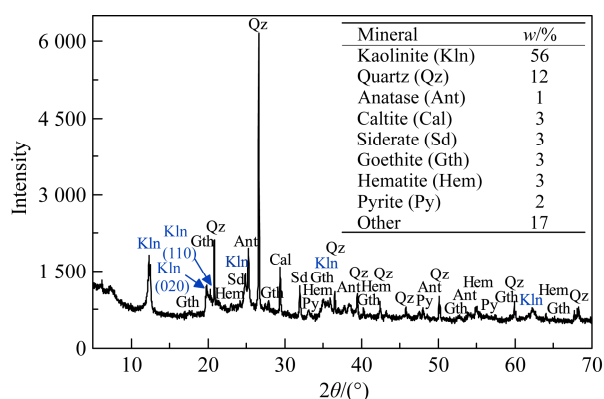


图 1 宜宾煤系高岭土的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Yibin coal-measure kaolin

为进一步明确宜宾煤系高岭土中高岭石的结晶程度, 依据高岭石(JCPDS 10527)的衍射峰对其[001]

方向的有序度进行评估。由于高岭石($11\bar{1}$)晶面间距($d=0.421$ nm)与石英的(110)晶面间距($d=0.426$ nm)相近, 受后者强度影响, 无法准确读取高岭石($11\bar{1}$)的衍射强度, 难以采用 Hinckley 指数表征其有序度, 而提纯实验也无法有效分离去除细粒的石英。杨雅秀等^[24]提出通过比较(110)面和(020)面的强度比值分析结晶度, 即 $I_{(110)}/I_{(020)}$, 比值越大结晶度越好。根据这一表征方法, 读取(110)面和(020)面的强度分别为 1 135 和 1 230, 计算二者的比值, 得到宜宾煤系高岭土中高岭石的有序度为 0.92, 结晶度接近较无序等级。与河曲(1.29)、浑源(1.07)、朔州(1.02)等地区产出的高岭石相比^[25], 宜宾煤系高岭土中的高岭石有序度较低, 这可能与其沉积环境、成岩后生条件等有关。然而, 由于存在较多晶格缺陷, 低结晶度的高岭石更容易在加热升温过程中被改造, 有利于其反应活性在热处理过程中的激发。

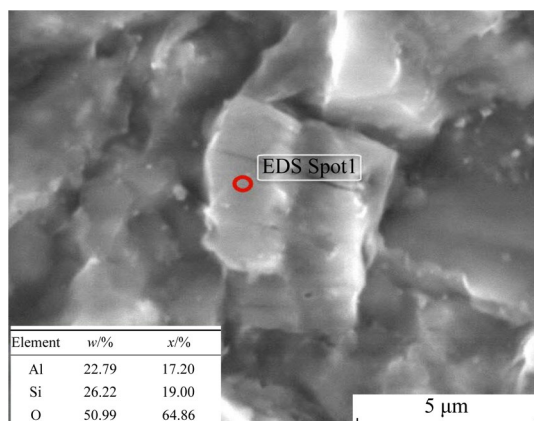
采用 SEM 对宜宾煤系高岭土样品的微观形貌进行了观察, 结果如图 2 所示。高岭石多呈薄片状或层状紧密堆叠, 片径一般小于 5 μm , 片晶边缘不平整, 可见明显的层状解理(图 2a)。在高岭石颗粒表面选点, 进行能谱分析(EDS), 结果如图 2a 中的附表所示。此高岭石的化学组成较为纯净, Si、Al 和 O 元素组成与理想值相近, 未检测到杂质元素。此外, 在高岭石边缘还发现嵌布有细颗粒的石英、锐钛矿、方解石等矿物(图 2b)。

2.3 热效应特征

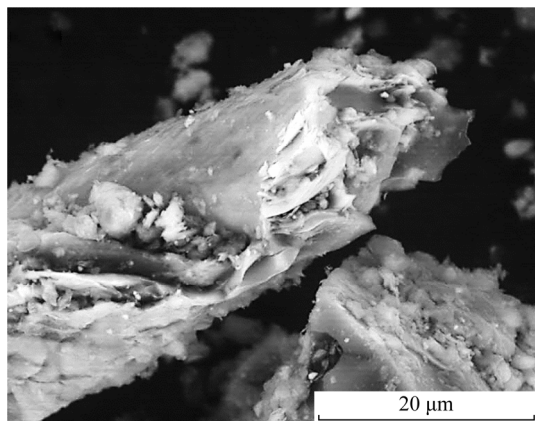
对宜宾煤系高岭土样品的热效应特征进行了分析, 测试结果如图 3 所示。由图 3 可见, 煤系高岭土中的吸附水大约在 200 $^{\circ}\text{C}$ 之前释放, 此阶段质量损失率约为 0.59%, 差热(DSC)曲线开始出现缓慢的放热峰, 这可能是煤系高岭土中的部分有机质受氧化引起, 挥发分主要在此阶段中释放。在 413 $^{\circ}\text{C}$ 时, DSC 曲线由放热峰转变为平缓曲线, 热重(TG)曲线也表明样品在此温度下开始质量下降, 推断此时高岭石开始脱去羟基。当温度升至 480 $^{\circ}\text{C}$ 时, 质量损失率和放热量明显上升, 这可能达到了煤的燃点, 开始燃烧放热, 其放热峰部分掩盖了高岭石的吸热现象。温度升高至 830 $^{\circ}\text{C}$ 后, TG 曲线不再发生明显变化, 而 DSC 曲线在 980 $^{\circ}\text{C}$ 时的放热变化可能与莫来石相的生成有关^[18]。

宜宾煤系高岭土在室温~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 间表现的热效应主要包括煤的燃烧、高岭石脱水和相变过程。当煅烧温度升至 830 $^{\circ}\text{C}$ 时, 主要热效应变化已经完成,

高岭石脱水重量和煤的灼烧质量损失率合计 26.24%，这与此煤系高岭土的烧失量值相近。



(a) Layered structure and chemical composition of kaolin



(b) Edge of kaolin

x is mole fraction.

图 2 宜宾煤系高岭土的微观形貌和元素组成
Fig. 2 Morphology of Yibin coal-measure kaolin

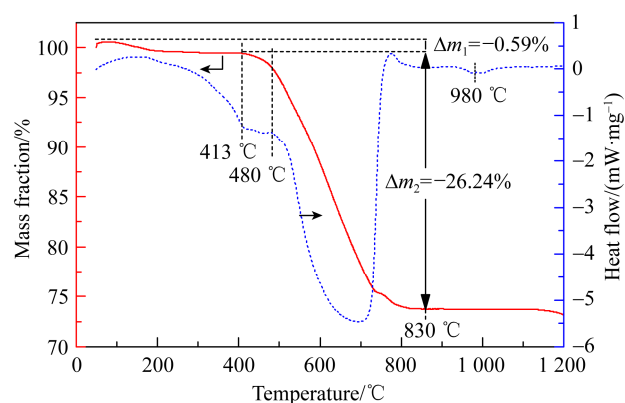


图 3 宜宾煤系高岭土的 TG-DSC 同步热分析曲线
Fig. 3 TG-DSC simultaneous thermal analysis curves of Yibin coal-measure kaolin

2.4 煅烧过程中的物相变化

为进一步查明宜宾煤系高岭土在煅烧过程中的物相变化,对在不同温度($T=400\sim900\text{ }^{\circ}\text{C}$)煅烧后的煤

系高岭土样品进行了 XRD 分析,结果如图 4 所示。

由图 4 可见,以石英的衍射峰为参照,随着煅烧温度的升高,高岭石(001)和(110)的衍射峰逐渐减弱,当温度升高至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,二者完全消失,表明高岭石脱去结构内羟基,晶层沿 c 轴方向堆叠的有序度降低,结构转变为非晶态偏高岭石,非晶态物质的包峰逐渐显著,煅烧煤系高岭土的物相变化与前人研究总体一致^[26]。

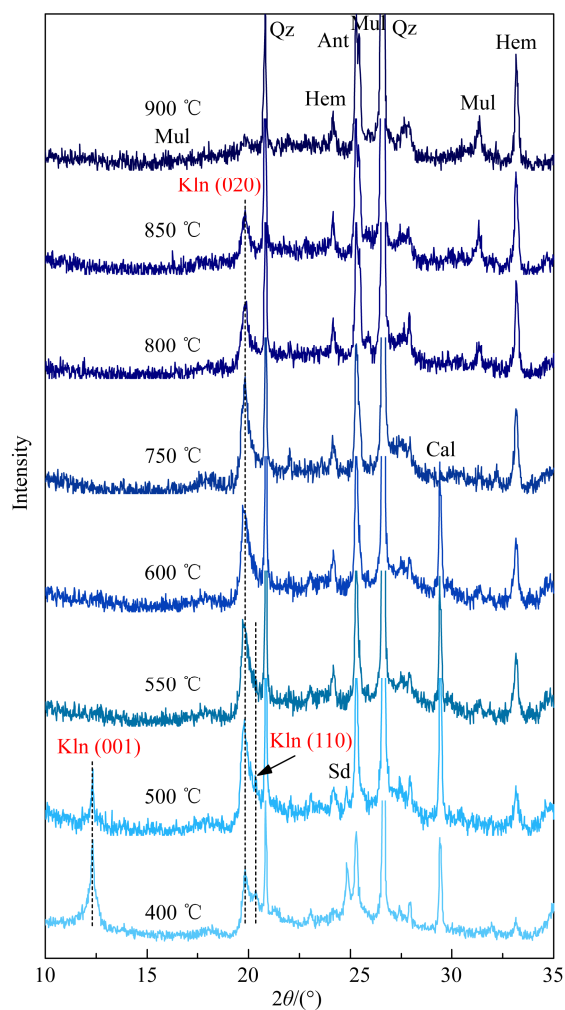


图 4 不同温度煅烧后的宜宾煤系高岭土的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of Yibin coal-measure kaolin calcined at different temperatures

值得注意的是,当煅烧温度高于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,原高岭石的(020)衍射峰在 $d=0.446\text{ nm}$ ($2\theta=19.8^{\circ}$)位置并未随着(001)和(110)一起消失,而是在 $550\sim850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时逐渐发生宽化,直至 $850\sim900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才弥散消失,因其靠近非晶态物质包峰的位置,这一细微现象以往被认为是无定形态的结构特征。通过对比发现,在吉林通化二道江煤矿^[27]和内蒙古包头石拐煤矿^[28]产生出的高岭土经 $700\sim850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧获得的偏高岭石

XRD 谱中, $d=0.446$ nm 处的衍射峰也都依然存在。结合纯相高岭石高温相变过程的核磁共振(MAS NMR)研究^[29]分析, 在升温脱水过程的初始阶段, 高岭石在垂直层面的方向上晶层开始错位无序, 尽管 Si—O 四面体片层结构处于一种畸变的三配位(Q^3)结构态, 但仍然延续了层状的主体结构, 这与 550~750 °C 煅烧的样品中稳定的 $d=0.446$ nm 位置衍射峰一致。但随着温度的升高, 高岭石中部分羟基脱失, Al—O(OH)片层结构发生崩塌和重组, 在 750~850 °C 的温度范围内, 除了煅烧前的六配位形式(Al^{VI})以外, 还形成四配位(Al^{IV})和五配位(Al^V) 2 种新的配位形式, 而 $d=0.446$ nm 位置衍射峰也明显衰减; 而当煅烧温度升至 900 °C 以后, Si 结构态 Q^3 转变为四配位(Q^4), 此衍射峰也同时消失, 表明结构再次发生了明显变化, 这可能与高温下的 SiO_2 分凝现象有关^[29]。因此, (020)衍射峰的消失可作为一个标志高岭石晶层完全破坏的信号, 这里的变化表明宜宾煤系高岭土热活化过程主要发生在 550~850 °C。

此外, 宜宾煤系高岭土中的含铁矿物在煅烧过程中发生显著变化。随着煅烧温度的升高, 黄铁矿和菱铁矿与空气中的氧气发生反应, 二价铁氧化为三价铁, 同时释放出挥发分(SO_2 和 CO_2), 生成的固体产物最终以赤铁矿出现, 而针铁矿也向赤铁矿转变, 这些过程共同导致赤铁矿的绝对含量显著增加。与原样相比, 煅烧后的宜宾煤系高岭土的外观颜色呈现明显的褐红色。相应地, 在 XRD 谱(图 4)中发现, 赤铁矿 $d(104)$ 衍射峰显著增高, 而菱铁矿和黄铁矿的衍射峰消失。因此, 在高温下煅烧 1.5 h 后, 煤系高岭土的矿物组成变为以石英、锐钛矿和赤铁矿为主, 高岭石含量显著减少。

2.5 矿物相变对活性激发的影响

煅烧后的煤系高岭土是一种人工火山灰质材料, 高岭石煅烧后转变为非晶态偏高岭石, 脱去羟基引起晶层破坏, 形成无定形的 Al_2O_3 、 SiO_2 和大量断键, 这种多微孔的介稳态物质具有较高化学活性。因此, 可通过测定煅烧后煤系高岭土中的酸溶性 Al_2O_3 含量来表征其反应活性高低^[30–31], 这一测试方法已被广泛应用于煤矸石火山灰材料的活性评价^[32]。

对在不同温度煅烧 1.5 h 后的宜宾煤系高岭土样品进行酸处理, 分析计算样品中 Al_2O_3 的溶出量, 如图 5 所示。样品质量损失率分析显示, 随着活化温度从 400 °C 升高至 900 °C, 宜宾煤系高岭土的煅

烧质量损失率从~11%逐渐增高至~27%, 当温度高于 600 °C 后趋于稳定。金属氧化物溶出结果显示, Fe_2O_3 溶出率稳定在约 93.00% (质量分数, 下同)附近, 而 Al_2O_3 溶出率则呈现先增高后降低的规律。经计算发现, 450 °C 煅烧后 Al_2O_3 溶出率为 55.58%, 当煅烧温度升高至 750 °C, Al_2O_3 溶出率增长了 13%, 达到最高值 68.47%。当煅烧温度为 850 °C 时, 活性 Al_2O_3 的溶出率下降至 47.50%, 这是由于部分 Al 在高温下转变为稳定的 Al^{VI} 形式^[27], 从而导致偏高岭石化学反应活性变差^[33]。

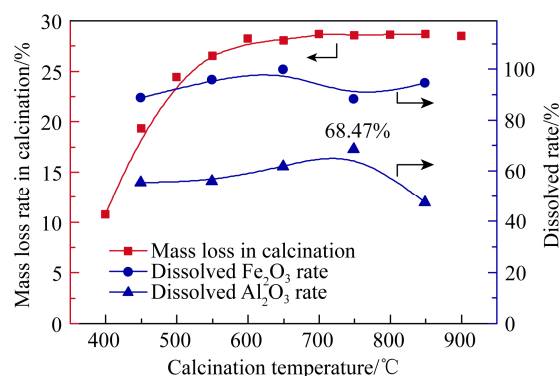


图 5 不同温度煅烧后的宜宾煤系高岭土的质量损失率和 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 溶出率

Fig. 5 Mass loss rate and dissolved Fe_2O_3 , Al_2O_3 rate of Yibin coal-measure kaolin calcined at different temperatures

由此可见, 宜宾煤系高岭土中高岭石的活化过程与其结构在高温下的演变密切相关。在 750 °C 煅烧 1.5 h 的条件下, 煤系高岭土中的高岭石在最大程度上转变为非晶态偏高岭石, 这可能与结构中 Al 的配位变化有关^[34]。当羟基大量脱除后, 铝氧八面体片层结构破坏, Al 的配位形式变为五配位(Al^V)^[33], 由此释放出活性 Al_2O_3 。同时, Fe_2O_3 在 900 °C 以下较为稳定, 尚未与 Al_2O_3 反应生成铁铝尖晶石。因此, 750 °C 煅烧的煤系高岭土表现出较高的化学反应活性。

2.6 宜宾高铁型煤系高岭土的开发利用策略

对中国多地煤矸石化学成分进行初步统计^[2], 发现含铁量较高的煤系高岭土 [$w(Fe_2O_3) > 3.5\%$] 占比达到 59%。这表明, 尽管高铁型煤系高岭土的品质较差, 但却是规模最大的一类高岭石资源, 因此对其进行资源化利用具有重要意义。与低铁型煤系高岭土经除铁后可进行深加工的利用方式不同, 高铁型煤系高岭土应依据其矿物学特征制定科学的开发利用策略。

宜宾煤系高岭土主要产自中国西南地区的主要

煤炭生产基地, 其 Fe_2O_3 质量分数达到 8.54%, 属于典型的高铁型煤系高岭土, 远高于山西和内蒙古等北方地区产出的典型煤系高岭土矿的含铁量 (0.5%~1.5%)^[21]。尽管其中的铁杂质主要以独立矿物形式存在, 但含铁矿物的种类多, 无法采用某种单一的除铁技术去除, 导致开发利用难度大、成本高。目前, 宜宾高铁型煤系高岭土的资源化利用主要面临 2 个问题: 一方面, 高含量的铁杂质对煅烧高岭土白度、耐火度、摩擦系数和化学性质造成严重影响, 难以达到造纸、橡胶、特种陶瓷、耐火材料以及石油化工的工业要求 [$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 1.0\%$]; 另一方面, 宜宾煤矸石固体废弃物年排放量和堆存量巨大, 生态环境保护形势严峻, 迫切要求进行大规模资源化利用以快速消纳。

在现有的煤系高岭土利用途径中, 煅烧高岭土的铁杂质含量对其在建材领域(如水泥、再生骨料等)中的应用性能影响较小^[2, 5, 17-18, 23], 且建材产品巨大的消耗量, 可满足固废处置的要求。因此, 将宜宾煤系高岭土进行热加工制备煅烧高岭土是一条合理可行的资源化利用方式。这种人工火山灰材料具有良好的水化性能, 在混凝土和地质聚合物等胶凝体系中部分替代水泥, 或制备保温隔热墙体等高性能建筑材料, 有利于降低对资源和能源的消耗^[35]。

3 结论

1) 中国西南宜宾地区产出的煤矸石是一种典型的高铁型煤系高岭土, 主要矿物及其质量分数为低结晶度的高岭石(56%)、石英(12%)和含铁矿物(11%), 另含有 15.26% 的固定碳, 可利用的发热值达到 5.032 MJ/kg;

2) 此煤系高岭土中的高岭石经煅烧后转变为非晶态偏高岭石, 高岭石从 413 °C 开始脱去羟基, 晶层有序度在 550 °C 开始降低, 830 °C 时完全转变为非晶态的偏高岭石, 由脱水、碳质灼烧和碳酸盐矿物分解导致的质量损失率为 26.24%;

3) 热活化实验发现, 经 750 °C 热处理 1.5 h 后, 煅烧高岭土化学反应活性较高, Al_2O_3 的活化率达到 68.47% (质量分数), 热加工获得的材料具有良好的火山灰活性, 这种资源化利用方式可同时实现煤矸石固体废弃物的环境治理和节能减排目标。

参考文献:

- [1] LI J Y, WANG J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *J Clean Prod*, 2019, 239: 117946.
- [2] 王玉涛. 煤矸石固废无害化处置与资源化综合利用现状与展望[J].

煤田地质与勘探, 2022, 50(10): 54-66.

WANG Yutao. *Coal Geol Explor*, 2022, 50(10): 54-66.

- [3] 刘玉荣, 党志, 尚爱安. 煤矸石风化土壤中重金属的环境效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1): 64-66.
LIU Yurong, DANG Zhi, SHANG Aian. *J Agro Environ Sci*, 2003, 22(1): 64-66.
- [4] 牟国栋, 马喆生, 施倪承, 等. 煤矸石的纳米结构研究及其用其烧制结晶釉的试验[J]. *矿物岩石*, 2000, 20(1): 95-98.
MU Guodong, MA Zhesheng, SHI Nicheng, et al. *J Mineral Petrol*, 2000, 20(1): 95-98.
- [5] 王国平, 孙传敏, 张平萍, 等. 用阜新煤矸石制备阿利特-硫铝酸盐水泥的试验研究[J]. *地质论评*, 2005, 51(5): 600-605.
WANG Guoping, SUN Chuanmin, ZHANG Pingping, et al. *Geol Rev*, 2005, 51(5): 600-605.
- [6] 吕思雨, 马爱琼, 李辉, 等. 利用煤矸石制备莫来石陶瓷[J]. *材料科学与工程学报*, 2022, 40(1): 104-109.
LV Siyu, MA Aiqiong, LI Hui, et al. *J Mater Sci Eng*, 2022, 40(1): 104-109.
- [7] TEKLAY A, YIN C G, ROSENDAHL L, et al. Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 61/62: 11-19.
- [8] LI C Q, WANG S D, ZHANG X W, et al. *In-situ* preparation of coal gangue-based catalytic material for efficient peroxymonosulfate activation and phenol degradation[J]. *J Clean Prod*, 2022, 374: 133926.
- [9] ROJAS M F, CANEDA-MARTÍNEZ L, SÁNCHEZ DE ROJAS GÓMEZ M I, et al. Future eco-efficient cements prepared with kaolinite-based industrial wastes[M]//*Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2020: 398-404.
- [10] 程宏飞, 刘钦甫, 王陆军, 等. 我国高岭土的研究进展[J]. *化工矿产地质*, 2008, 30(2): 125-128.
CHENG Hongfei, LIU Qinfu, WANG Lujun, et al. *Geol Chem Miner*, 2008, 30(2): 125-128.
- [11] 程宏飞, 高宇龙, 梁绍暹, 等. 中国高岭土(岩)矿床新成因分类[J]. *地球科学与环境学报*, 2023, 45(5): 1110-1117.
CHENG Hongfei, GAO Yulong, LIANG Shaoxian, et al. *J Earth Sci Environ*, 2023, 45(5): 1110-1117.
- [12] 刘玉林, 刘长淼, 刘岩, 等. 我国朔州地区煤矸石的矿物学特征及煅烧组分变化研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(3): 100-105.
LIU Yulin, LIU Changmiao, LIU Yan, et al. *Conserv Util Miner Resour*, 2020, 40(3): 100-105.
- [13] 张术根, 刘纯波, 王万军, 等. 湘中地区煤矸石的矿物学特征研究[J]. *湖南地质*, 2003, 22(2): 96-100.
ZHANG Shugen, LIU Chunbo, WANG Wanjun, et al. *Hunan Geol*, 2003, 22(2): 96-100.
- [14] 罗冰, 张雨依, 宋美琪, 等. 煤矸石和石棉尾矿制备多孔微晶玻璃的研究[J]. *非金属矿*, 2022, 45(5): 102-106.
LUO Bing, ZHANG Yunong, SONG Meiqi, et al. *Non Met Mines*, 2022, 45(5): 102-106.
- [15] 田莉, 于晓萌, 秦津. 煤矸石资源化利用途径研究进展[J]. *河北环境工程学院学报*, 2020, 30(5): 31-36.
TIAN Li, YU Xiaomeng, QIN Jin. *J Hebei Univ Environ Eng*, 2020, 30(5): 31-36.
- [16] 凌超发, 张旭. 宜宾市煤矸石综合利用研究[J]. *中州煤炭*, 2015(4): 126-128.
LING Chaofa, ZHANG Xu. *Zhongzhou Coal*, 2015(4): 126-128.
- [17] 祝小靓, 高育欣, 郭照恒, 等. 煅烧-细磨高/低钙煤矸石特性及其活性研究[J]. *混凝土*, 2021(6): 93-97.
ZHU Xiaoliang, GAO Yuxin, GUO Zhaocheng, et al. *Concrete*, 2021(6):

- 93–97.
- [18] GUO Z H, XU J J, XU Z H, et al. Performance of cement-based materials containing calcined coal gangue with different calcination regimes[J]. *J Build Eng*, 2022, 56: 104821.
- [19] 郭伟. 煤矸石的活性激发及活性评价方法的探讨[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
- GUO Wei. Research on coal gangue activation and its activity evaluation method[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005.
- [20] 中国建材检验认证集团股份有限公司, 上海众材工程检测有限公司, 中国建材检验认证集团江苏有限公司, 广东省质量监督水泥检验站(广州), 天津津贝尔建筑工程试验检测技术有限公司, 中国建筑材料科学研究总院. GB/T 176—2017 水泥化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [21] 黄艳芳, 付倩, 董家乐, 等. 我国高岭土矿中铁杂质特征及除铁技术研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2023(5): 14–20.
- HUANG Yanfang, FU Qian, DONG Jiale, et al. *China Non Met Miner Ind*, 2023(5): 14–20.
- [22] 吴红丹, 于吉顺, 张锦化, 等. 不同产地煤系高岭土的结晶度及有序度研究[J]. *非金属矿*, 2010, 33(4): 24–27.
- WU Hongdan, YU Jishun, ZHANG Jinhua, et al. *Non Met Mines*, 2010, 33(4): 24–27.
- [23] ZHANG Y L, LING T C. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 234: 117424.
- [24] 杨雅秀, 张乃娴. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 36.
- [25] 刘钦甫, 许红亮, 张鹏飞. 煤系不同类型高岭岩中高岭石结晶度的区别[J]. *煤炭学报*, 2000, 25(6): 576–580.
- LIU Qinfu, XU Hongliang, ZHANG Pengfei. *J China Coal Soc*, 2000, 25(6): 576–580.
- [26] LIU Y Y, LEI S M, LIN M, et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series Kaolin[J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 143: 159–167.
- [27] 魏存弟, 马鸿文, 杨殿范, 等. 煅烧煤系高岭石的相转变[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(1): 77–81.
- WEI Cundi, MA Hongwen, YANG Dianfan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2005, 33(1): 77–81.
- [28] 张金山, 孙春宝, 曹钊, 等. 煤系高岭岩制备偏高岭土实验研究[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(9): 64–67.
- ZHANG Jinshan, SUN Chunbao, CAO Zhao, et al. *Inorg Chem Ind*, 2016, 48(9): 64–67.
- [29] 郭九皋, 何宏平, 王辅亚, 等. 高岭石–莫来石反应系列: ^{27}Al 和 ^{29}Si MASNMR 研究[J]. *矿物学报*, 1997, 17(3): 250–259.
- GUO Jiugao, HE Hongping, WANG Fuya, et al. *Acta Mineral Sin*, 1997, 17(3): 250–259.
- [30] 郑水林, 李杨, 许霞. 温度对煤系煅烧高岭土物化性能影响的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(4): 417–420.
- ZHENG Shuilin, LI Yang, XU Xia. *J Chin Ceram Soc*, 2003, 31(4): 417–420.
- [31] WANG H M, LIU X M, ZHANG Z Q. Pozzolanic activity evaluation methods of solid waste: A review[J]. *J Clean Prod*, 2023, 402: 136783.
- [32] 郭伟, 李东旭, 陈建华, 等. 煤矸石火山灰活性的快速评价方法[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(4): 489–494.
- GUO Wei, LI Dongxu, CHEN Jianhua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(4): 489–494.
- [33] 彭晖, 崔潮, 蔡春声, 等. 偏高岭土活性的煅烧温度影响及测定方法研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(8): 2078–2084.
- PENG Hui, CUI Chao, CAI Chunsheng, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2014, 33(8): 2078–2084.
- [34] 何宏平, 胡澄, 郭九皋, 等. 高岭石及其热处理产物的 ^{29}Si , ^{27}Al 魔角旋转核磁共振研究[J]. *科学通报*, 1993, 38(6): 570–572.
- HE Hongping, HU Cheng, GUO Jiugao, et al. *Chin Sci Bull*, 1993, 38(6): 570–572.
- [35] 白志民, 肖仪武. 低温煅烧高岭土火山灰活性对水泥石结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(7): 715–720.
- BAI Zhimin, XIAO Yiwu. *J Chin Ceram Soc*, 2003, 31(7): 715–720.

Mineralogical Properties, Phase Transformation, and Reactivity Activation of Iron-Rich Coal-Measure Kaolin Clay During Calcination

YANG Hongmei^{1,2,3}, WU Xiao^{1,2}, YANG Yiping^{1,2}, SU Xiaoli⁴, WANG Fuya^{1,2}, ZHU Jianxi^{1,2,3}, HE Hongping^{1,2,3}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Introduction The extraction and utilization of coal inevitably lead to the generation of significant solid waste, including coal gangue. This byproduct is rich in kaolin mineral resources, and their effective utilization presents a critical strategy for the management of such a bulk solid waste, offering substantial environmental and economic benefits. The processing methodologies are often hindered by the inherent mineralogical properties of the materials. Kaolinite minerals are central to the chemical reactivity in calcined coal kaolin clay, the content and characteristics of kaolinite can vary significantly in different coal kaolin sources due to the diversity in coal-forming geological conditions. It is thus necessary to clarify the mineralogical properties of kaolinite from various sources for the innovative application of coal gangue. In this paper, a high-iron coal-series kaolin clay was analyzed. In addition, the impact of mineralogical properties on the thermal activation and preparation of calcined kaolin clay was also investigated.

Methods A high-iron coal-series kaolin clay was obtained as a representative sample from Sichuan, China. The chemical composition, phase composition, microstructure, and thermal behavior of the high-iron coal-series kaolin properties were determined

by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray powder crystal diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC).

Results and discussion The results reveal that the chemical composition of Yibin coal-series kaolin clay is predominantly composed of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 , with small contents of CaO , MgO , SO_3 and TiO_2 , accounting for a total oxide mass of 71.84%. This coal-series kaolin clay could be categorized as high-iron coal-series kaolin clay because the content of Fe_2O_3 is 8.54%. The coal-series kaolin clay calcinated exhibits a loss mass of 28.14%, which is attributed to the volatile matter and fixed carbon (15% in the mass). The principal minerals of high-iron coal-series kaolin clay along with their respective mass fractions are low-crystallinity kaolinite (56%), quartz (12%), and iron-bearing minerals such as goethite (Gth, 3%), hematite (Hem, 3%), siderite (Sd, 3%), and pyrite (Py, 2%). Furthermore, a small amounts of calcite (Cal, 3%) and anatase (Ant, 1%) also appear. The micro-morphology of the kaolinite is thin flakes or tightly stacked layers of minerals with a diameter of less than 5 μm , having a distinct laminar dissolution, and edges encrusted with small particles of calcite, quartz, anatase and other minerals.

In the calcination process, kaolinite initiates the loss of hydroxyl groups at 413 $^{\circ}\text{C}$, and the crystalline layers progressively become disordered at 550 $^{\circ}\text{C}$. It completely transforms into amorphous metakaolin at 830 $^{\circ}\text{C}$, accompanied by a total weight loss of 26.24%. Hematite is ultimately formed through the oxidation of pyrite and siderite, releasing volatile components such as SO_2 and CO_2 . Goethite also converts to hematite, leading to an increased hematite content in the calcined product, which remains more stable at <900 $^{\circ}\text{C}$. In the thermal activation experiment, the kaolinite in coal gangue kaolin clay undergoes a maximal transformation into amorphous metakaolin, entailing the removal of a substantial number of hydroxyl groups and the disruption of the alumina octahedral sheet structure. This results in a shift of aluminum coordination to five-fold (Al^{V}), creating amorphous Al_2O_3 , SiO_2 , and numerous broken bonds, significantly enhancing chemical reactivity. At 750 $^{\circ}\text{C}$, the dissolution rate of Al_2O_3 peaks is 68.47% by mass. These results imply that the structural evolution of kaolinite at elevated temperatures is closely related to the activation process of kaolinite in Yibin coal gangue kaolin clay.

Conclusions The results showed that heat treatment could transform Yibin coal gangue kaolin clay into calcined kaolin clay as a resource. This synthetic pozzolanic material exhibited favorable hydration properties, rendering it suitable for the fabrication of high-performance building materials, such as thermally insulated walls, thereby contributing to the conservation of resources and energy. This material could also have a potential for the partial substitution of cement in cementitious systems like concrete and geopolymers. This study could provide a mineralogical foundation and offer a developmental guidance for the comprehensive utilization of high-iron coal-series kaolin clay.

Keywords coal gangue; coal-measure kaolin; kaolinite; metakaolin; calcination activation