

引文格式:刘田田,陈金慧,李淑明,等. 煤矸石钠化焙烧反应机理与过程调控研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 467-475.

LIU Tiantian, CHEN Jinhui, LI Shuming, et al. Reaction mechanism and process regulation of sodium-assisted roasting of coal gangue[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 467-475.

煤矸石钠化焙烧反应机理与过程调控研究

刘田田¹, 陈金慧², 李淑明², 程 萌², 应子文³, 王建成¹, 吴桂选²

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 山西 太原; 3. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京)

摘要:【目的】为提升煤矸石中有价金属的回收效率, 以山西朔州煤矸石为对象, 采用 Na_2CO_3 为焙烧剂, 在200~900 °C范围内系统研究其钠化焙烧反应机理及过程调控。【方法】利用SEM、FTIR、XRD、XPS和TG-DSC等手段分析了焙烧过程中煤矸石的微观结构演化和物相转化特征。【结果】结果表明, 800 °C为最优焙烧温度, 此时煤矸石由致密层状结构转变为多孔无定形态, 生成结晶良好的霞石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 铝配位由 $[\text{AlO}_6]$ 向 $[\text{AlO}_4]$ 转变, 显著增强反应活性。动力学结果显示, 热分解符合Kissinger模型, 主反应阶段的表现活化能为 $52.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。热力学计算表明, 反应 $\text{SiO}_2 + \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 在全温区均具有自发性, 800 °C时体系吉布斯自由能趋于一致, 实验与模拟结果一致。本研究揭示了煤矸石钠化焙烧的结构演化与热力学机制, 为高铝固废的高值化利用提供理论依据。

关键词:煤矸石; 钠化焙烧; 动力学; 热力学模拟; FactSage

中图分类号:TQ170.9 **文献标识码:**A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20250611 **文章编号:** 1007-9432(2026)03-0467-09

Reaction Mechanism and Process Regulation of Sodium-Assisted Roasting of Coal Gangue

LIU Tiantian¹, CHEN Jinhui², LI Shuming², CHENG Meng², YING Ziwen³,
WANG Jiancheng¹, WU Guixuan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;
2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi, China; 3. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, China)

Abstract:【Purposes】To enhance the recovery efficiency of valuable metals from coal gangue, in this study, the mechanism and process regulation of sodium roasting are investigated with Na_2CO_3 as an activator within the temperature range of 200–900 °C. 【Methods】The phase transformation behavior and structural evolution during roasting were systematically characterized by SEM, FTIR, XRD, XPS, and TG-DSC analyses. 【Results】Results indicate that 800 °C is the optimal roasting temperature, at which the dense lamellar structure of coal gangue transforms into a porous amorphous morphology and crystalline nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) can be formed. The coordination environment of aluminum changes from octahedral $[\text{AlO}_6]$ to tetrahedral $[\text{AlO}_4]$, leading to enhanced reactivity. Kinetic

收稿日期: 2025-10-25; 修回日期: 2025-12-03

基金项目: 国家重点研发计划 2024YFC2910900 和 2024YFC3907704; 国家自然科学基金 52404421; 中国博士后科学基金 2024M751661

第一作者: 刘田田, 博士研究生, (E-mail) ltt18235273216@163.com

通信作者: 吴桂选, 博士, 研究员, 主要从事计算热化学与人工智能交叉领域的基础和应用研究, (E-mail) wuguixuan@sxicc.ac.cn

analysis based on the Kissinger model reveals an apparent activation energy of $52.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for the main reaction stage. Thermodynamic calculations by using HSC Chemistry and FactSage show that the reaction $\text{SiO}_2 + \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{NaAlSiO}_4$ exhibits negative Gibbs free energy across the entire temperature range, indicating its spontaneous behavior. At 800°C , the Gibbs free energy reaches equilibrium, consistent with the experimental results. This study elucidates the structural evolution and thermodynamic stability mechanism of sodium-roasted coal gangue, providing theoretical guidance for the efficient metals extraction and resources utilization of high-alumina solid wastes.

Keywords: coal gangue; sodium roasting; kinetics; thermodynamic simulation; FactSage

1 引言

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中产生的固体废弃物,是中国储量最大、排放量最高的工业固废之一^[1,2]。由于含有复杂的铝硅酸盐矿物及少量高岭石、石英和赤铁矿等成分^[3],其直接资源化利用受限,大量堆存不仅占地资源,还可能释放重金属和酸性物质,造成环境风险^[4-7]。然而,煤矸石中富含Al、Fe、Ga和Ti等有价值元素,特别是氧化铝含量较高,为替代铝土矿、实现固废资源化提供了重要途径^[8-11]。

焙烧活化是提高煤矸石金属回收率的关键环节^[12-15]。通过高温热解和相变反应,焙烧可破坏矿物晶格结构,使惰性相转变为可溶性活性相^[16]。其中,钠盐活化因成本低、来源广、活化效果显著而受到关注。研究表明, Na_2CO_3 、NaOH等碱性盐能有效促进Al-O-Si键断裂,生成可酸溶的霞石(NaAlSiO_4)或钠铝硅酸盐,从而显著提高铝的浸出效率^[17-20]。例如,CUI等^[17]指出,添加30% Na_2CO_3 并在 850°C 焙烧可使氧化铝浸出率由48.6%升至91.2%。LIU等^[21]发现 Na_2CO_3 在焙烧过程中可促进高岭石的脱羟与晶格重构,使浸出率提高至88.5%。GUO等^[16]和CHENG等^[22]则指出 Na_2CO_3 在焙烧过程中不仅促进了矿物结构的重排与晶格断裂,还参与形成中间相 NaAlSiO_4 ,该相在后续酸

浸过程中易被分解溶出,从而显著提高铝的浸出反应速率。

尽管已有研究验证了钠盐焙烧的可行性,但其反应机理及过程调控规律仍存在不足。目前,关于 Na_2CO_3 用量、焙烧温度与时间对矿物相转化路径、元素迁移行为及活化程度的系统研究尚不充分,尤其是在不同温度条件下反应动力学及产物演化机制方面的认知仍不完善。因此,本文以煤矸石为研究对象,选取 Na_2CO_3 为焙烧剂,通过调控焙烧温度(焙烧时间固定为1 h, Na_2CO_3 用量为30%),系统研究了煤矸石钠化焙烧反应机理与过程调控规律,为煤矸石的高值化利用及金属元素绿色提取提供理论依据和技术支撑。

2 实验材料与研究方法

2.1 材料

实验原料为中国朔州某一电厂煤矸石。采用分析纯度的 Na_2CO_3 对煤矸石进行高温焙烧。所有试剂均由国药化学试剂有限公司生产。煤矸石样品的半定量化学成分通过X射线荧光光谱仪(XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan)测定,其氧化物含量如表1所示,仅供参考,并不意味着各元素仅以氧化物形式存在。通过X射线衍射仪(XRD, MiniFlex 600, Rigaku, Japan)确定了样品的主要矿物为高岭石、石英以及少量赤铁矿(图3a)。

表1 煤矸石的化学成分(wt)
Table 1 Chemical compositions of coal gangue (wt)

成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	SO_3	Na_2O	MgO	Ga_2O_3	TiO_2	Others
质量分数	33.70	52.90	5.92	1.02	4.19	0.05	0.24	0.08	1.51	0.39

2.2 方法

2.2.1 实验方法

将干燥后的 Na_2CO_3 与煤矸石按0.3:1质量比混合均匀,置于刚玉坩埚中,在马弗炉内于 $200\sim 900^\circ\text{C}$ 区间焙烧1 h,冷却至室温后取样。

2.2.2 表征方法

利用热重分析(TG-DTG, STA 449 F5, NETZSCH, Germany)研究了 Na_2CO_3 和煤矸石质量比为0.3时煤矸石的活化过程。以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从 24°C 升至 1100°C ,该过程采用空气气氛,最终得到样品热

重(TG)曲线和差示扫描量热法(DSC)曲线。使用X射线衍射仪(XRD, MiniFlex 600, Rigaku, Japan)对煤矸石相进行表征。使用扫描电子显微镜(SEM, JSM7610F-plus, JEOL, Japan)、能量色散光谱仪(EDS)和能量色散X射线光谱(EDX)分析在不同焙烧比例、温度和时间下矿物形态、元素种类和含量。使用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Nicolet Corporation, Nicolet IS10, US)测量了煤矸石和浸出残渣的红外光谱。使用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, US)在 100 W Al K α 辐射下测定了煤矸石中有价金属从初始状态到最佳焙烧条件的价态变化。

3 结果与讨论

3.1 焙烧产物宏观形貌结构演变(SEM分析)

未焙烧煤矸石(图1(a))呈致密块状结构。元

素分布图(图1(k)–(o))显示Al、Si和O元素在空间中高度重叠,表明样品主要由结晶良好的铝硅酸盐矿物组成,而Fe信号较弱,含量较低。在200~800℃焙烧过程中(图1(b)–(h)),煤矸石形貌由致密块体逐渐转变为结构疏松、孔隙发达的多孔形态。该结构演化主要归因于碳质组分燃烧、结构水脱除及矿物分解等过程引起的体积膨胀和化学键断裂,从而形成高反应活性的无定形结构。元素面分布图(图1(p)–(t))显示,焙烧产物中Na、Al、Si和O含量超过90%,且Na在颗粒表面明显富集,证实Na₂CO₃与铝硅酸盐发生固相反应生成霞石(NaAlSiO₄),并实现Na⁺有效嵌入,为后续金属浸出提供了结构基础。当温度升至900℃时(图1(i)),颗粒出现重新聚集并形成块状体,局部熔融导致孔隙被填充,结构致密化,反应活性显著下降。综合分析可知,800℃焙烧的煤矸石具有发达的多孔结构和稳定的钠赋存形态,表现出最佳反应活性。

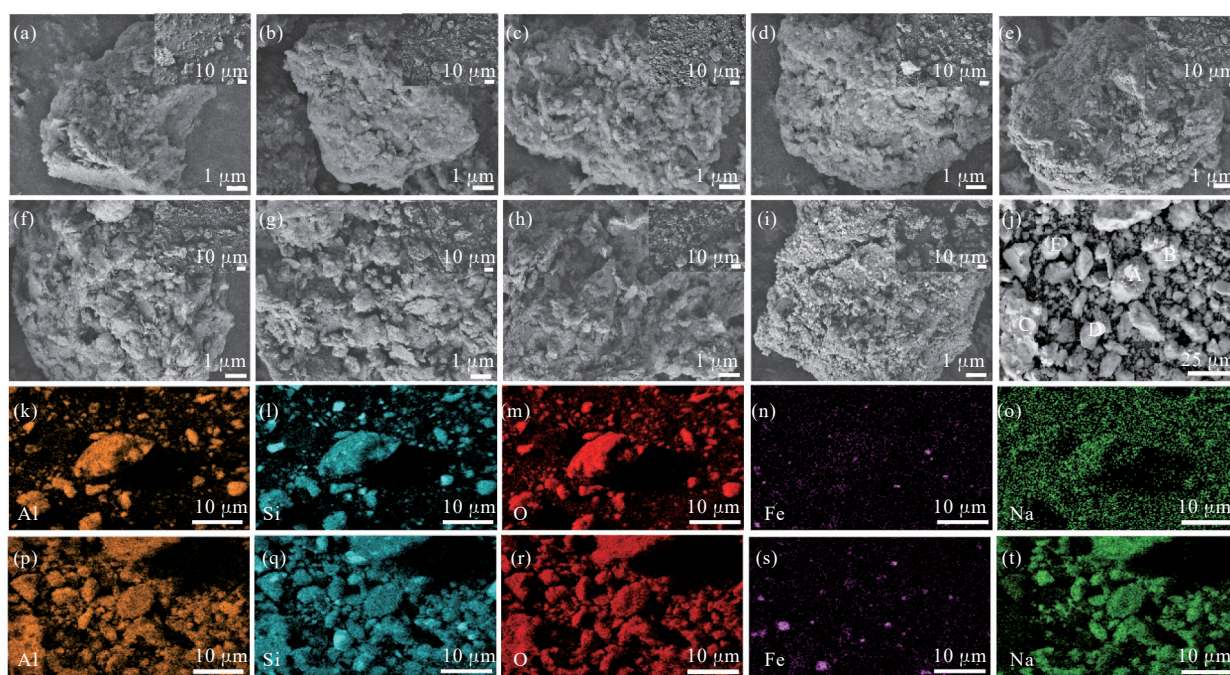


图1 (a)煤矸石原样;(b)–(i) Na₂CO₃焙烧活化煤矸石在200、300、400、500、600、700、800、900℃下的SEM图;(k)–(o)原煤矸石的SEM-EDS图;(j)、(p)–(t) Na₂CO₃在800℃焙烧产物的SEM-EDX和SEM-EDS图

Fig.1 (a) Raw coal gangue; (b)–(i) SEM images of Na₂CO₃-activated coal gangue samples roasted at 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, and 900 °C; (k)–(o) SEM-EDS mappings of raw coal gangue; (j), (p)–(t) SEM-EDX and SEM-EDS images of Na₂CO₃ roasting products at 800 °C

3.2 不同焙烧温度下官能团结构演变(FTIR分析)

本研究通过傅里叶变换红外光谱系统揭示了煤矸石在钠化焙烧过程中的结构演化路径。光谱特征的连续变化构成了从有序层状硅酸盐经非晶化中间态向架状硅酸盐转变的完整证据链。

在热活化初期(≤600℃),位于3 698.71与

3 616.02 cm⁻¹的尖锐双峰归属于高岭石单元层间内表面羟基的伸缩振动。随温度升高发生强度减弱并于600℃完全消失,表明层状结构中的羟基完全脱除。同步消失的910.57与690.76 cm⁻¹峰反映Al–OH弯曲振动及Si–O–Al伸缩键断裂,共同证实了八面体配位铝的结构坍塌。与此同时,1 034 cm⁻¹处宽谱带的频移与476.82 cm⁻¹特征峰的宽化现象,揭示

了硅氧四面体网络聚合度的降低及其向亚稳态非晶相转化的过程。当温度升至 700 °C 以上时, 689 cm^{-1} 处出现新的特征峰, 为霞石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 中 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_4]$ 四面体耦合伸缩振动, 且在 800 °C 时峰强最大, 表明晶体结构重组完成并形成稳定的霞石相。同时, 1 034 cm^{-1} 主峰系统性地向低波数位移至 980 cm^{-1} , 反映 Na^+ 取代后硅氧网络聚合度下降。进一步升温至 900 °C 虽未产生新峰, 但部分样品因局部熔融导致晶格无序化。综上, 800 °C 为 Na_2CO_3 焙烧煤矸石结构转化的最优温度。

3.3 焙烧过程晶体物相结构演变(XRD 分析)

不同焙烧温度下煤矸石的 XRD 图谱如图 3 所示。原煤矸石主要由高岭石和石英组成, 并含少量赤铁矿。在 200~500 °C 低温阶段, 高岭石衍射峰逐渐减弱并出现硅铝酸钠中间相的微弱峰, 表明脱羟与初步钠化反应同时发生。当温度升至 600~700 °C 时, 高岭石衍射峰完全消失, 体系中出现明显的偏铝酸钠 (NaAlO_2) 衍射峰, 而石英峰仍保持稳定, 显示 SiO_2 化学惰性较高。此阶段 Na_2CO_3 已与铝硅酸盐发生显著反应, 但矿相尚未完全转化。在 800 °C 条件下, 偏铝酸钠和中间硅铝酸盐峰完全消

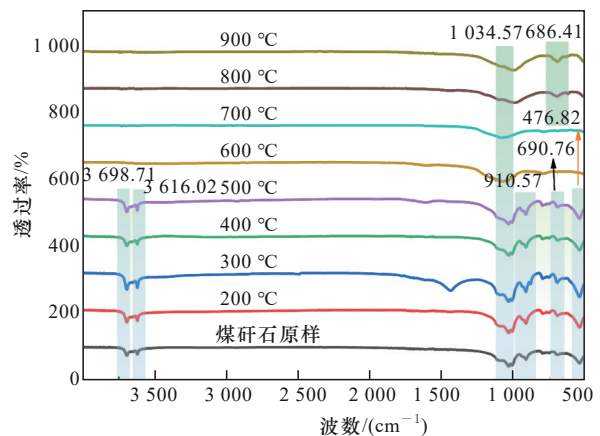


图 2 不同焙烧温度下煤矸石的傅立叶变换红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of coal gangue samples at different roasting temperatures

失, 生成结晶度良好的霞石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 其衍射峰尖锐且强度最高, 说明晶相结构发育完善, 为该体系的最优焙烧温度。继续升温至 900 °C 时, 出现富钠硅酸盐相 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) 及部分未反应相, 霞石峰强度下降, 说明高温导致相分解和晶体纯度下降。综上, Na_2CO_3 活化煤矸石在 800 °C 实现由高岭石向霞石的完全转化, 焙烧反应的热力学与动力学条件在该温度下达到最佳平衡。

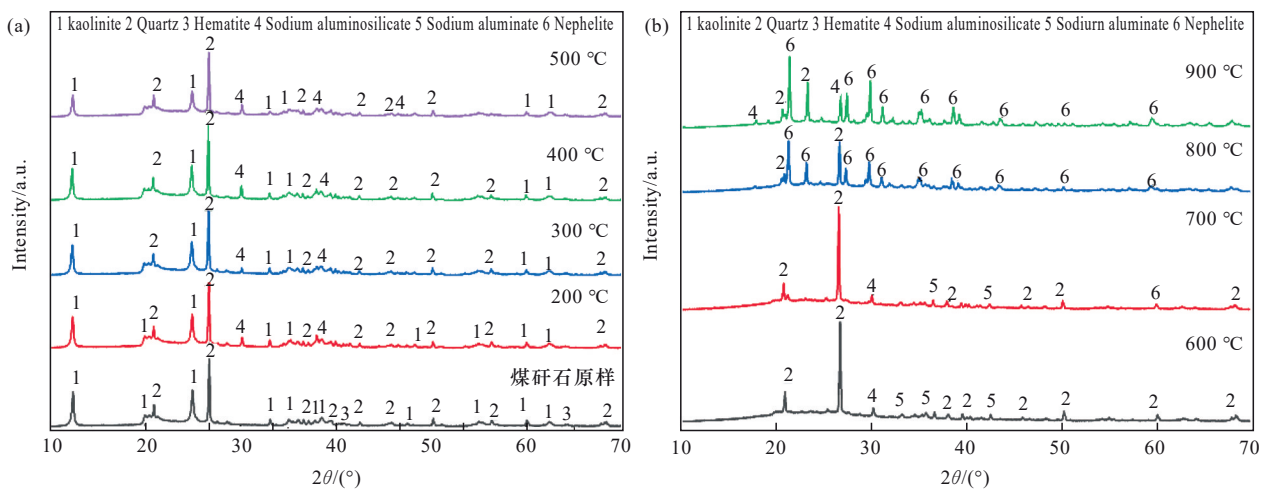


图 3 钠化焙烧不同温度下煤矸石的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of coal gangue and Na_2CO_3 roasting products at different temperatures

3.4 基于 XPS 的表面元素价态分析

为阐明钠化焙烧对煤矸石微观结构的活化机制, 采用 XPS 对比分析了原始煤矸石及经 Na_2CO_3 混合体系 (800 °C 焙烧 1 h) 处理产物的表面元素化学态演变, 如图 4 所示。原始煤矸石中 Al 2p 结合能为 74.12 eV (图 4(a)), 处于典型铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 的特征结合能范围 (74.10~75.00 eV), 表明铝主要以结晶态铝硅酸盐形式存在。经钠化焙烧后, Al 2p 结合能位移至 73.87 eV ($\delta = -0.25$ eV), 进入铝氧

四面体 $[\text{AlO}_4]$ 的特征区间 (73.40~74.55 eV), 证实 $[\text{AlO}_6] \rightarrow [\text{AlO}_4]$ 的配位转变 (图 4(c))。同步观察到的 Si 2p 结合能从 102.33 eV 迁移至 101.84 eV ($\delta = -0.49$ eV) (图 4(b), (d)), 此负向位移反映了硅氧网络聚合度的降低, 与非桥氧键 (Si-O-Na) 的形成密切相关。

3.5 煤矸石 TG 和化学反应动力学分析

3.5.1 热重分析

碱熔工艺通过在高温条件下使 Na_2CO_3 与煤矸

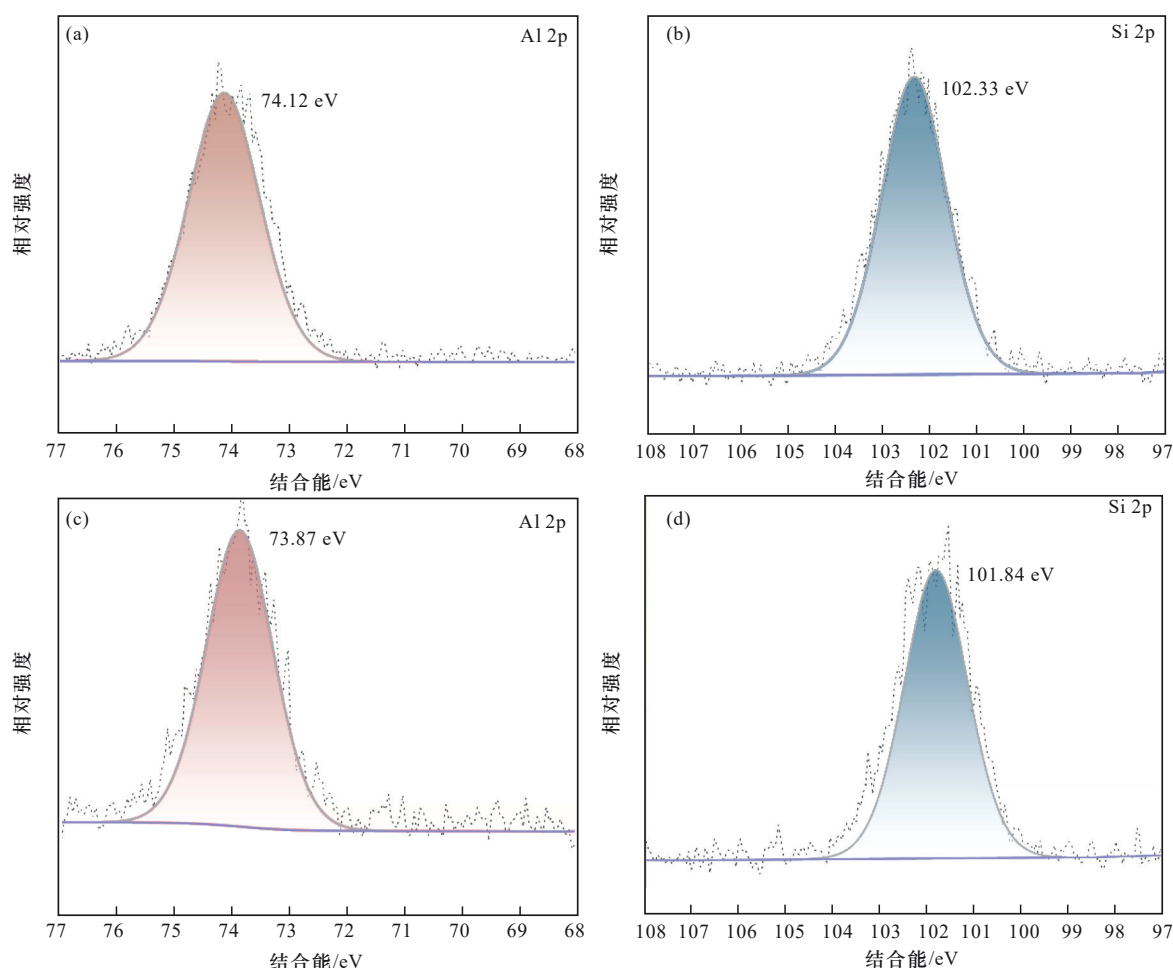


图4 煤矸石初始样品中(a) Al和(b) Si的XPS光谱;最佳焙烧条件下样品中(c) Al和(d) Si的XPS光谱

Fig.4 XPS spectra of (a) Al and (b) Si in raw coal gangue; XPS spectra of (c) Al and (d) Si in the sample with optimum roasting conditions

石中惰性硅铝酸盐矿物发生反应,将其转化为可溶性钠盐或易酸解的活性物质,从而实现有价元素的有效提取。为了明确煤矸石- Na_2CO_3 体系的关键反应温度区间,本研究进行了热重分析(TG/DSC),结果如图5(a)所示。结果表明,样品在加热过程中主要经历了三个明显的失重阶段。第一阶段位于20~80℃区间,失重率约为1%,这主要归因于样品表面吸附水的蒸发。第二阶段发生在300~700℃,失重率约为15%,对应于高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)脱羟基生成无定形偏高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)反应,表明结构水脱除。第三阶段位于700~900℃,失重率约为7%。此阶段偏高岭石及其他硅铝组分与 Na_2CO_3 发生固相反应,生成 NaAlSiO_4 和 NaAlSiO_2 ,同时 Na_2CO_3 分解释放 CO_2 ,导致质量进一步下降。TG曲线在800℃之后趋于平缓,表明体系的主要质量变化与化学反应已基本完成。

3.5.2 化学反应动力学分析

为了研究煤矸石热分解过程的反应机理及速

率,本研究采用Kissinger法和Kissinger-Crane法,结合不同升温速率下的DSC曲线(图5(b)-(d)),计算了各反应阶段的动力学参数,包括活化能(E_a)、指前因子(A)及反应级数(n)。Arrhenius方程可以用式(1)表示:

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中: K 为反应速率常数; E_a 为表观活化能, J/mol; A 为前因子, min^{-1} 。

质量作用定律可用式(2)表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \times (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

式中: K 为反应速率常数; α 为转化率; n 为反应级数; t 为反应时间, s。

在恒定的升温速率 β 下,结合式(1)和式(2),可以得到式(3)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \times e^{-E_a/RT} \times (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

改变升温速率并结合式(3),利用Kissinger法以及Kissinger-Crane法可以分别计算出煤矸石热

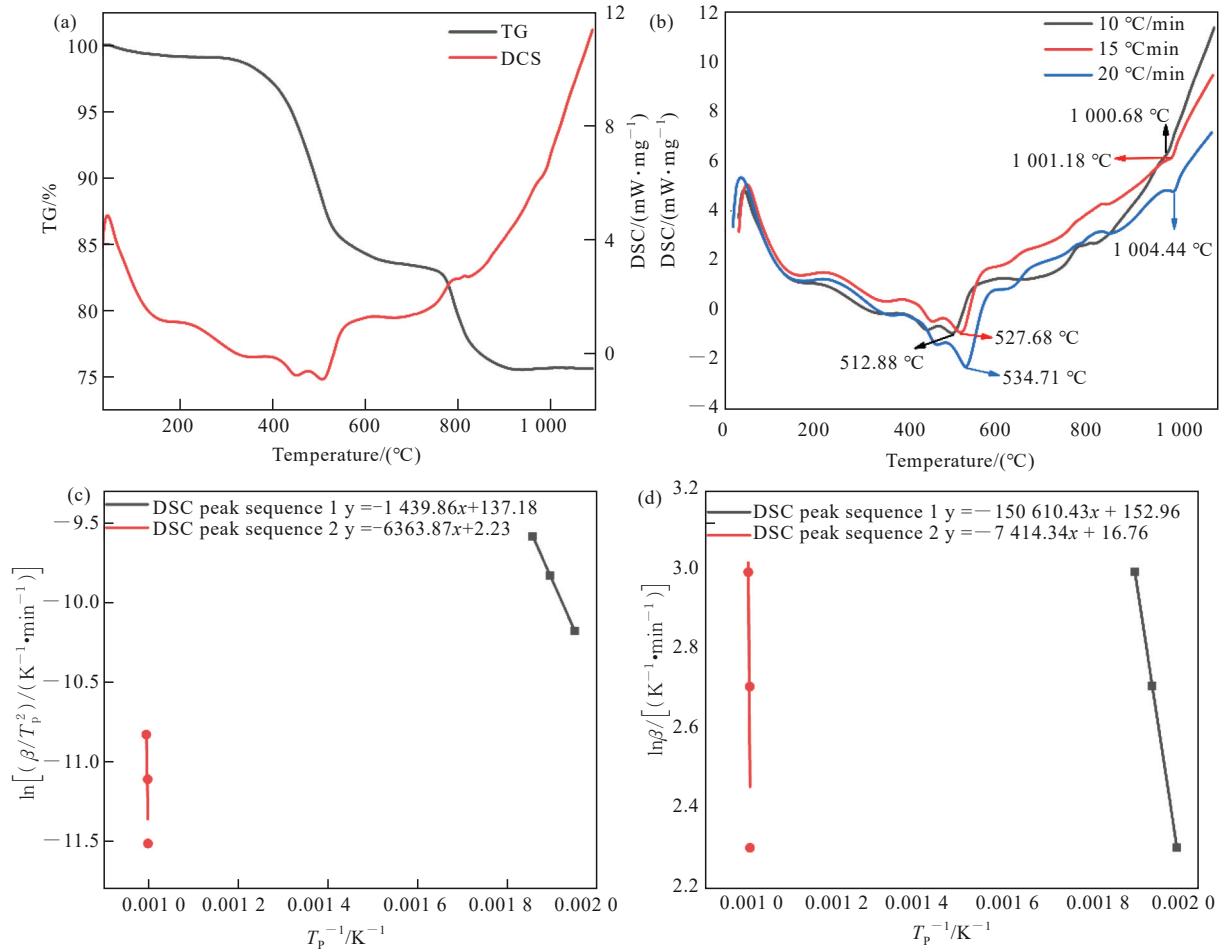


图5 (a) 混合样品中煤矸石与Na₂CO₃的TG-DSC曲线图;(b) 不同加热速率下煤矸石与Na₂CO₃的DSC曲线;煤矸石不同升温速率下的函数关系;(c) $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $1/T_p$ (d) $\ln\beta$ 和 $1/T_p$

Fig.5 (a) TG-DSC curves of mixed coal gangue-Na₂CO₃ sample, (b) DSC curves of mixed coal gangue-Na₂CO₃ samples at different heating rates; Functional relationships of coal gangue at different heating rates: (c) $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$; (d) $\ln\beta$ and $1/T_p$

分解各步骤的化学反应的动力学参数。根据 Kissinger 的假设,在差热曲线上峰值温度 T_p 处反应速率最大,并且符合反应动力学方程,则对式(1—3)进行微分和取对数处理,可得到式(4)。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (4)$$

为了获得峰值温度 T_p ,使用热重分析仪在不同升温速率下获得煤矸石的 DSC 曲线,结果如图 5b 所示。可以发现,在不同的升温速率下,三条 DSC 曲线上都出现了两个主要的峰值,意味着有两个 DSC 峰序;并且随着升温速率的增加,每个峰序的峰值温度向高温方向移动。该实验现象是由于随着升温速率的增加,单位时间内产生的热效应增加,增加了热惯性,从而导致了温差变大,最终使得峰值温度向高温方向移动。

通过 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 拟合,可以获得不同 DSC 峰序下的线性方程,结果如图 5(c) 所示。如表 2 所

示,利用拟合方程和式(4),通过斜率和截距可以计算出煤矸石与 Na₂CO₃ 热分解反应的活化能(E_a)和指前因子(A)。

此外,转换率也可以通过式(5)来表示。

$$\alpha = \frac{H_a}{H_a^*} \quad (5)$$

式中: H_a 为转化率为 α 时反应热, $J\cdot g^{-1}$; H_a^* 为总反应热, $J\cdot g^{-1}$ 。

将式(5)代入式(3),再进行微积分处理,可以得到式(6):

$$\frac{d^2 H_a}{dT^2} = A \times \frac{H_a^*}{\beta} \times e^{-E_a/RT} \times [(1-\alpha)^n \times \frac{E}{RT^2} - n(1-\alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT}] \quad (6)$$

在峰值温度 T_p 处,可以将式(6)转换为式(7)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1-\alpha}{n} \times \frac{E}{RT_p^2} \quad (7)$$

再将式(7)代入式(3),可以获得式(8)。

$$\frac{E}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \times n(1-\alpha)^{n-1} \times e^{-E_a/RT_p}. \quad (8)$$

对式(8)两边取对数,并用 $1/T_p$ 进行微积分处理,可以得到式(9)。

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\left(\frac{E}{nR} + 2T_p\right). \quad (9)$$

当 E/nR 的值远大于 $2T_p$ 的值时,可以忽略 $2T_p$; 因此,可以将式(9)转换为式(10)。

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR}. \quad (10)$$

通过 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 拟合,可以获得不同 DSC 峰序下的线性方程,结果如图 5(d)所示。利用所得到的拟合方程和式(10),通过斜率可以计算出煤矸石热分解反应级数,结果如表 2 所示。在煤矸石与 Na_2CO_3 的热分解过程中,DSC 第一峰序处的反应阶段活化能最高,所以该反应阶段最可能是整个热分解过程的限制步骤。煤矸石热分解的速率方程可以通过该反应阶段的反应速率来表示,如式(11)所示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.92 \times 10^4 \times e^{-52910/RT} \times (1-\alpha)^{0.86}. \quad (11)$$

表 2 煤矸石在不同升温速率下不同反应阶段的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of coal gangue and Na_2CO_3 at different heating rates during different reaction stages

DSC 峰序列	拟合直线		$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A/(\text{min}^{-1})$	n
	$\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$	$\ln \beta - 1/T_p$			
1	$y = -6\,363.87x + 2.23$	$y = -7\,414.34x + 16.76$	52.91	5.92×10^4	0.86
2	$y = -1\,439.86x + 137.18$	$y = -150\,610.43x + 152.96$	1\,235.79	$2.875.61 \times 10^{59}$	0.99

3.6 煤矸石焙烧过程热力学模拟与验证

3.6.1 基于 HSC Chemistry 的热力学分析

为探讨煤矸石钠化焙烧的热力学本质,本研究采用 HSC Chemistry 软件对关键反应的吉布斯自由能(ΔG)进行计算,结果如图 6 所示。主要化学反应如下:

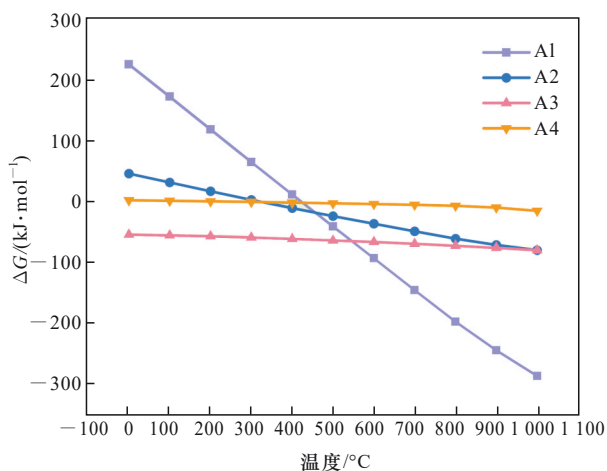
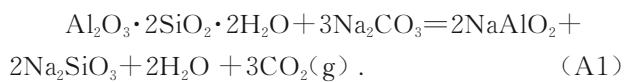


图 6 A1-A4 反应的吉布斯自由能与温度的关系

Fig.6 Relationships between Gibbs free energy and temperature for reactions A1-A4

热力学计算结果表明,反应 A1-A4 的 ΔG 均随焙烧温度升高而显著降低,升温对反应的热力学推

动力具有增强作用。具体而言,A1(0~500 °C)、A2(0~300 °C)及 A4(0~200 °C)在低温区间 ΔG 为正值,需克服能垒才能启动反应;而 A3(霞石生成反应)在整 0~950 °C 范围 ΔG 始终为负,表明其热力学自发性强。这一特征揭示了 SiO_2 在焙烧过程中的关键作用: SiO_2 的存在不仅促进了中间产物 NaAlO_2 的消耗,更驱动体系向热力学稳定的 NaAlSiO_4 结晶方向进行,此发现与前述 XRD 及 FTIR 分析结果高度吻合。此外,当温度升至 800 °C 以上时,各反应 ΔG 趋于一致,验证了实验确定的最佳焙烧温度。此温度下,体系具备充足的动力学能量与协调的固相反应环境,保证高岭石完全转化为结晶度良好的霞石产物,为煤矸石高值化利用提供理论依据。

3.6.2 基于 FactSage 的热力学平衡计算

为进一步验证 HSC 计算结果,并揭示不同组分配比下的相平衡规律,本文利用 FactSage 8.3 对 SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 三元体系在 800 °C、101.325 kPa 条件下进行了热力学平衡计算,如图 7 所示。结果显示,当体系中 Na_2CO_3 含量较低时,平衡相以 Al_2O_3 和莫来石为主,说明此时 Na^+ 尚未充分参与反应,钠化作用较弱。随着 Na_2CO_3 含量的增加,体系逐渐转入以 NaAlO_2 为主的相区,表明 Na^+ 已开始显著活化 Al-O 键,形成 NaAlO_2 中间相,为霞石的生成奠定了结构基础。当 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 与 SiO_2 的比例接近 1:1:1 时,体系进入以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaAlSiO}_4 + \text{CO}_2$ 为主要组分的平衡区,霞石成为最稳定的固相,与实验焙烧产物完全一致。若进一步提高 Na_2CO_3

含量,则体系中逐渐形成富钠硅酸盐相(如 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)并增加玻璃相,固相霞石的稳定性下降,表明过量碱对晶相生成不利。总体而言,FactSage

计算结果与HSC热力学模拟的吉布斯自由能变化趋势高度一致,均表明霞石在800℃附近热力学最稳定。

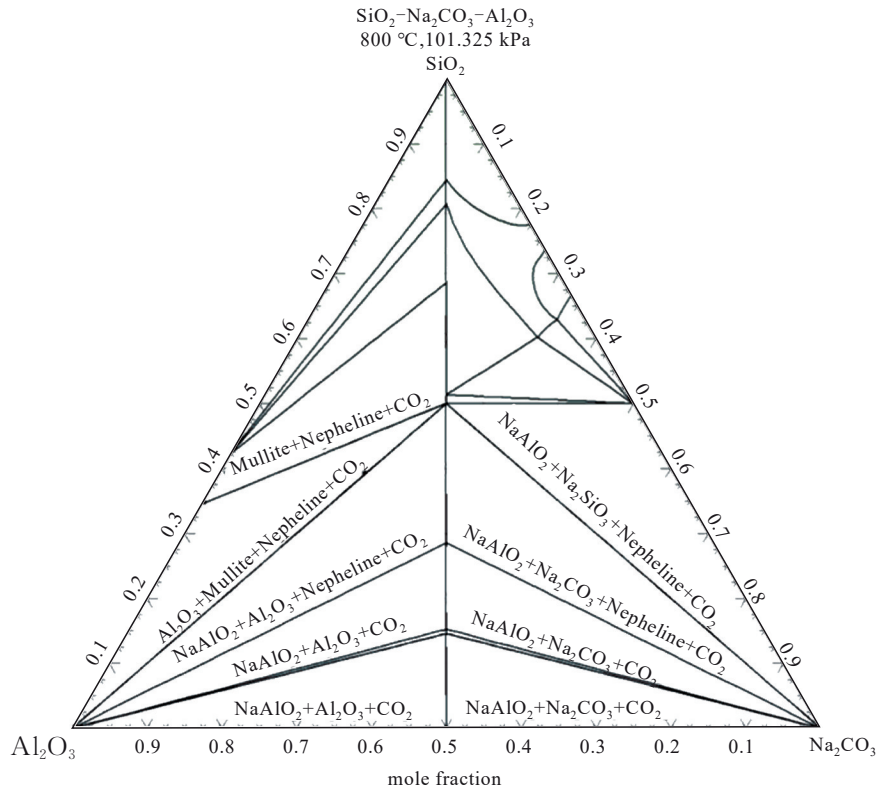


图7 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元体系在800℃、101.325 kPa条件下的热力学平衡相图

Fig.7 Thermodynamic equilibrium phase diagram of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ternary system at 800 °C and 101.325 kPa

4 结论

本研究系统揭示了煤矸石焙烧过程的反应机理与调控规律。通过多尺度表征与理论模拟相结合,确认800℃为最优焙烧温度,此时煤矸石由致密晶体结构成功转化为富含孔隙的无定形形态,并生成结晶度良好的目标产物霞石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)。FT-IR与XRD分析完整揭示了从高岭石脱羟、非晶化至霞石形成的物相转化路径,而XPS结果进一步证实了铝的配位环境由惰性的八面体向活性的四面

体转变,同时硅氧网络聚合度降低,显著提升了反应活性。动力学分析表明,该过程受化学反应步骤控制,表观活化能为 $52.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,并建立了相应的速率方程。热力学模拟则从能量角度佐证了实验结论,显示在800℃时体系吉布斯自由能变化趋于协调,关键物相转化反应得以充分进行。本研究从结构演变、动力学及热力学层面为煤矸石钠化焙烧工艺的优化与有价金属的高效提取提供了坚实的理论依据。

参考文献:

- [1] 郭彦霞,张圆圆,程芳琴.煤矸石综合利用的产业化及其展望[J].化工学报,2014,65(7):2443-2453.
GUO Y X,ZHANG Y Y,CHENG F Q.Industrial development and prospect about comprehensive utilization of coal gangue[J].
CIESC Journal,2014,65(7):2443-2453.
- [2] 吴丹蕾,吉登高,郭精茂,等.磁性煤矸石地质聚合物类芬顿降解苯酚[J].太原理工大学学报,2023,54(1):81-90.
WU D L,JI D G,GUO J M,et al.Fenton-like degradation of phenol over $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CGGP}$ [J].Journal of Taiyuan University of
Technology,2023,54(1):81-90.
- [3] ZHENG Q,ZHOU Y,LIU X,et al.Environmental hazards and comprehensive utilization of solid waste coal gangue[J].Prog-
ress in Natural Science:Materials International,2024,34(2):223-239.
- [4] GAO S,ZHAO G H,GUO L L,et al.Utilization of coal gangue as coarse aggregates in structural concrete[J].Construction and

- Building Materials, 2021, 268: 121212. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmal.2020.121212>.
- [5] ZHAO G, WU T, REN G, et al. Reusing waste coal gangue to improve the dispersivity and mechanical properties of dispersive soil[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 404: 136993.
- [6] GAO Y, HUANG H, TANG W, et al. Preparation and characterization of a novel porous silicate material from coal gangue[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 217: 210–218.
- [7] WU C, JIANG W, ZHANG C, et al. Preparation of solid-waste-based pervious concrete for pavement: A two-stage utilization approach of coal gangue[J]. Construction and Building Materials, 2022, 319: 125962.
- [8] LI J, WANG J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 117946.
- [9] 郭文超, 朱晓波, 张治国, 等. 煤矸石焙烧活化-酸浸提取氧化铝的实验研究[J]. 煤炭转化, 2023, 46(6): 80–89.
- GUO W C, ZHU X B, ZHANG Z G, et al. Experimental study on extraction of alumina from coal gangue by roasting activation-acid leaching[J]. Coal Conversion, 2023, 46(6): 80–89.
- [10] HAN Q, WANG C, CHEN H, et al. Porous Tantalum and Titanium in Orthopedics: A Review[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2019, 5(11): 5798–5824.
- [11] WU X L, QIN W Q, WU S K, et al. Recovery of gallium from zinc concentrate by pressure oxygen leaching[J]. Rare Metals, 2013, 32(6): 622–626.
- [12] XIE Y, HAN Z, KHAN A, et al. Selective extraction of lithium from coal gangue utilizing a two-stage roasting process[J]. Minerals Engineering, 2025, 224: 109197.
- [13] WU H, YANG J, HUANG L, et al. Full-components utilization: Study on simultaneous preparation of sodalite and separation of yttrium from coal gangue by chlorination roasting process[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 332: 125802.
- [14] YUAN S, HUANG C, BAI Z, et al. A novel utilization of high-Fe bauxite through co-roasting with coal gangue to separate iron and aluminum minerals[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(7): 2166–2178.
- [15] QIN Q, GENG H, DENG J, et al. Waste-free technologies of coal gangue processing: Extraction of metals and improvement of soil[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 361: 131203.
- [16] GUO Y, YAN K, CUI L, et al. Effect of Na_2CO_3 additive on the activation of coal gangue for alumina extraction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 131: 51–57.
- [17] 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 aluminum oxide extraction from coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(3): 539–543.
- [18] 武但宇, 庄故章, 刘梅, 等. 碳酸钠焙烧活化——硫酸浸出提取煤矸石中氧化铝的研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 27–32.
- WU D Y, ZHUANG G Z, LIU M, et al. Study on Al_2O_3 Leaching by H_2SO_4 after Na_2CO_3 roasting activation of coal gangue[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 27–32.
- [19] ZHANG S, YU L, LV Y, et al. High efficiency selective recovery of Al from high-alumina fly ash by multistage activation and carbonation on-site application scale[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506: 160003.
- [20] LIU T, CHEN J, LI X, et al. Recycling and resource utilization of coal fly ash: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 375: 133791.
- [21] 刘倩, 金会心, 朱明燕, et al. 煤矸石焙烧过程中的物相转化及铝硅活性研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 222–225.
- LIU Q, JIN H X, ZHU M Y, et al. Phases transformation and activity of aluminum and silicon during roasting process of coal gangue[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(3): 222–225.
- [22] 程芳琴, 崔莉, 张红, 等. 煤矸石中氧化铝溶出的实验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 11: 99–103.
- CHENG F Q, CUI L, ZHANG H, et al. Study on aluminum oxide extraction from coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 11: 99–103.

(编辑: 万 佳)