

# 一种煤矸石的成分分析与组份鉴定

李悦, 伍林玲, 苏丹, 亓蒙, 张千峰\*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

Email: \*zhangqf@ahut.edu.cn

收稿日期: 2021年7月7日; 录用日期: 2021年7月21日; 发布日期: 2021年8月6日

## 摘要

本文通过X-射线荧光光谱分析(XRF)、X-射线衍射(XRD)对鄂尔多斯市的煤矸石进行元素分析、成分分析、主要成分的含量分析, 对其组分结构进行鉴定, 并通过红外光谱、激光拉曼光谱、X-射线衍射(XRD)光谱进行验证, 发现该煤矸石中氟化钙的含量较高, 可能为萤石。若能将其提取出来, 则可将煤矸石变废为宝, 发挥其潜在的经济价值。

## 关键词

煤矸石, 成分分析, 组分鉴定, 萤石

# Composition Analysis and Component Identification of a Kind of Coal Gangue

Yue Li, Linling Wu, Dan Su, Meng Qi, Qianfeng Zhang\*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Email: \*zhangqf@ahut.edu.cn

Received: Jul. 7<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jul. 21<sup>st</sup>, 2021; published: Aug. 6<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In this paper, the main components of the coal gangue in Ordos City were carried out by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray diffraction (XRD), the element analysis, composition analysis and content analysis, and its component structure was identified and verified by infrared spectrum, laser Raman spectrum and X-ray diffraction (XRD) spectrum. It was found that the content of calcium fluoride in coal gangue was high, which may be fluorite. The calcium fluoride could be turned into treasure and its potential economic value could be brought into play by extracting

\*通讯作者。

from the coal gangue.

## Keywords

Coal Gangue, Composition Analysis, Component Identification, Fluorite

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

煤炭成煤时,有一种与煤层伴生的黑灰色岩石,叫做煤矸石,其含碳量较低、比煤炭更加的坚硬[1]。在煤炭开采的过程中煤矸石会和煤炭一起作为混合物被挖掘出来,通过洗选加工过程可以获得我们想要的煤炭,而煤矸石会被丢弃,成为固体废弃物。鄂尔多斯市是内蒙古自治区煤炭资源产量大市,随着煤炭产量的逐年增加,煤矸石的数量也在成倍数的增加[2]。有数据统计,每生产1亿吨煤炭,排放煤矸石约1400万吨左右;每洗选1亿吨炼焦煤,排放矸石量约2000万吨,每洗选1亿吨动力煤,排放矸石量约1500万吨[3]。大量排放的煤矸石,不仅会占用土地,浪费土地资源,且煤矸石中含有的可燃物在一定条件下会发生自燃,排放有害气体对环境造成污染,影响矿区居民的身体健康[4]。基于上述问题,我们通过对新疆鄂尔多斯煤矸石进行成分分析,希望将煤矸石变废为宝、发挥其潜在的经济价值。

## 2. 理化性质

通常煤矸石的颜色为灰色、灰褐色或褐黑色,颜色的深浅与其含碳量有关。一般含碳量越多,相应的颜色就越深。经过风化后的煤矸石颜色会变浅,呈现浅灰色。由于有机质在煤矸石进行灼烧或者自燃后会挥发掉,此时的煤矸石呈现出白色、灰白色或黄白色[5]。

煤矸石的硬度约3级左右,其中含有泥岩、粉砂岩、页岩和砂岩等。风化程度越严重,力学性能(抗压强度)越低,抗压强度的范围为300~4700 Pa。

煤矸石的堆积密度为1200~1800 kg/m<sup>3</sup>,自燃煤矸石的堆积密度为900~300 kg/m<sup>3</sup>。通常情况下,煤矸石在自燃后结构疏松,孔隙率较高,因而自燃煤矸石的堆积密度低于煤矸石的。

煤矸石的密度介于2100~2900 kg/m<sup>3</sup>之间[6]。

## 3. 数据分析

### 3.1. 仪器

赛默飞世尔 ARLAdvant'X IntelliPower™ 3600 型扫描 X-射线荧光光谱仪、德国布鲁克公司 D8ADVANCE X-射线衍射仪、美国尼高力 Nicolet6700 傅立叶红外光谱仪、英国雷尼绍 renishawVia 激光共聚焦拉曼光谱仪。

X射线荧光光谱分析(XRF)是在 ARLAdvant'X IntelliPower™ 3600 型扫描 X-射线荧光光谱仪上通过分别在不同块状的煤矸石上进行混合取样,将混合样磨碎呈粉状进行测试记录的;X射线衍射(XRD)是在 D8ADVANCE X-射线衍射仪上调整角度范围为10度~80度扫描测试记录的;红外光谱是通过分别在不同块状的煤矸石上进行混合取样,将混合样磨碎呈粉状,与溴化钾均匀混合,压片,在 Nicolet 6700 FT-IR 红外光谱仪上进行测试记录;拉曼光谱是通过分别在不同块状的煤矸石上进行混合取样,将混合样磨碎

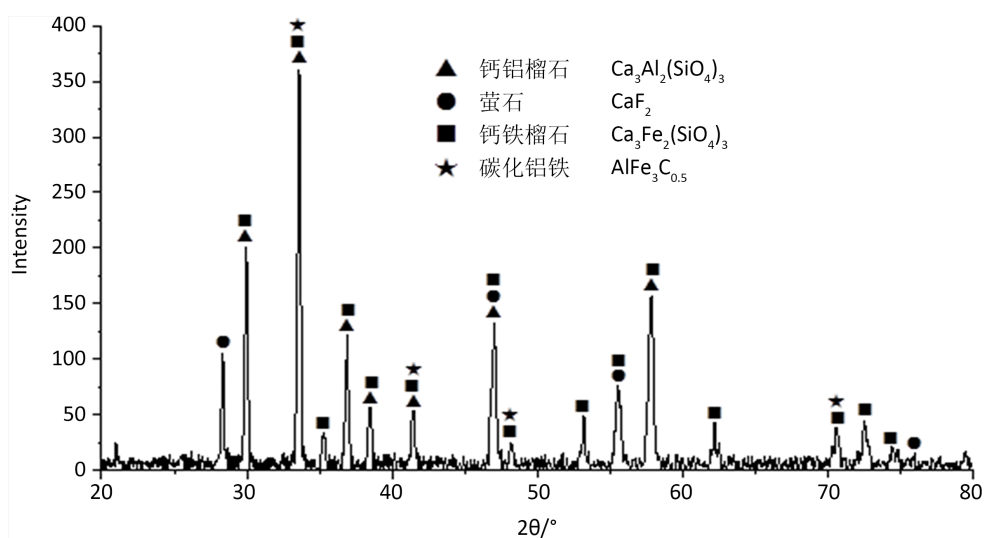
呈块状, 调整激发光源波长为 532 nm、光谱范围为 50~1800  $\text{cm}^{-1}$  下在 inVia 激光共聚焦拉曼光谱仪上进行测试记录。

### 3.2. 成分分析

**Table 1.** XRF data of coal gangue  
**表 1.** 煤矸石的 XRF 数据

Compound	Weight%	StdErr
CaO	35.58	0.24
SiO <sub>2</sub>	28.25	0.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.55	0.17
F	11.63	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.76	0.15

通过观察表 1 的 X-射线荧光光谱分析(XRF)的数据, 我们可以看出煤矸石中含有较多的元素有: C、O、F、Al、Si、Ca、Fe 等, 并推算出煤矸石里含有一定量的钙氧化物、硅氧化物、氟化物及金属氧化物等。



**Figure 1.** Powder X-ray diffraction (XRD) spectrum of coal gangue

**图 1.** 煤矸石的粉末 X-射线衍射(XRD)光谱

从图 1 的 X-射线衍射(XRD)图谱中我们可以得出煤矸石中的主要成分为  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$ 。

### 3.3. 含量分析

根据下列公式

$$\frac{\text{重量比}}{\text{相对分子质量}} = \text{物质的量占比}$$

由 X-射线荧光光谱分析(XRF)数据可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的重量比为 9.76%, 则其物质的量占比为 0.095%, 数据中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来源于  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , 因而  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  的物质的量占比为 0.095%。

以此类推,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的物质的量占比为 0.078%, 则  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  的物质的量占比为 0.078%。

同理可得, Ca 的物质的量占比为 0.636%, 而 Ca 元素分布在  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  中, 在上述中我们已得出  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  的物质的量占比, 经过加减法可得  $\text{CaF}_2$  的物质的量占比为 0.117%。

在 X-射线荧光光谱分析(XRF)数据中, Al 的物质的量占比为 0.191%, Al 元素来源于  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$ , 因而可得  $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$  的物质的量占比为 0.001%。

再根据公式

$$\frac{\text{各物质的量占比}}{\text{总物质的量占比}} = \text{含量比}$$

代入以上数据我们可估算出各个成分的含量, 如下表 2 所示。

**Table 2.** Composition and content of coal gangue

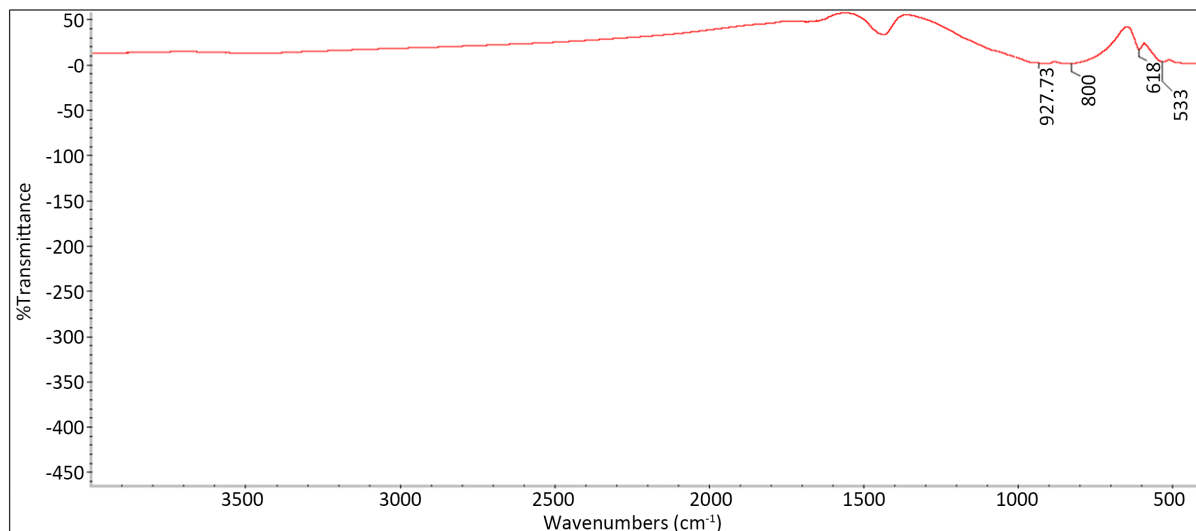
**表 2.** 煤矸石中成分及含量

成分	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$
物质的量占比(%)	0.095	0.117	0.078	0.001
含量比(%)	32.65	40.21	26.80	0.34

## 4. 谱图验证

通过 X-射线荧光光谱分析(XRF)、X 射线衍射(XRD)的谱图数据我们推测出了新疆鄂尔多斯煤矸石中的成分及其大概含量, 下面我们通过红外光谱、激光拉曼光谱、X 射线衍射(XRD)光谱来验证我们的分析。

### 4.1. 红外与拉曼光谱验证



**Figure 2.** Infrared spectra of coal gangue

**图 2.** 煤矸石红外光谱

由红外图谱(图 2)可知, 在  $927.73 \text{ cm}^{-1}$  处、 $800 \text{ cm}^{-1}$  出现的吸收峰为硅氧键的伸缩振动峰,  $618 \text{ cm}^{-1}$  处、 $533 \text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰可能为金属氧化物的伸缩振动峰。

但在红外光谱中我们不能看到低波段的吸收峰,因而我们需要通过激光拉曼光谱作为对红外光谱的补充,继续验证我们的判断与分析。

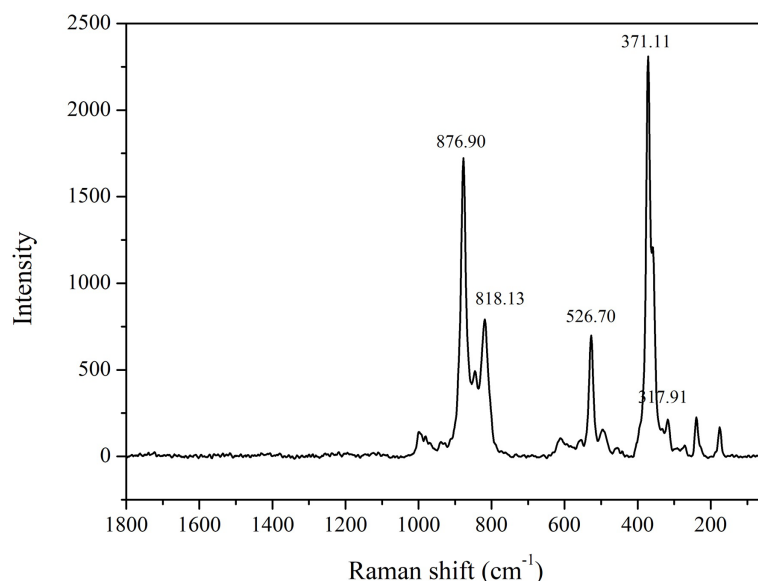


Figure 3. Raman spectra of coal gangue

图 3. 煤矸石拉曼光谱

由拉曼光谱(图 3)可知,在  $876.90\text{ cm}^{-1}$  出现了 Si=O 键的伸缩振动拉曼位移峰,  $818\text{ cm}^{-1}$  附近出现的是 O-Si=O 键的不对称弯曲振动拉曼位移峰,  $526\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 O-Si-O 键的对称弯曲振动拉曼位移峰,在  $371.11\text{ cm}^{-1}$  处出现的是 Ca-F 键的伸缩振动拉曼位移峰,  $317\text{ cm}^{-1}$  附近出现的是 F-Ca-F 键的对称弯曲振动拉曼位移峰。

#### 4.2. X-射线衍射(XRD)光谱分析

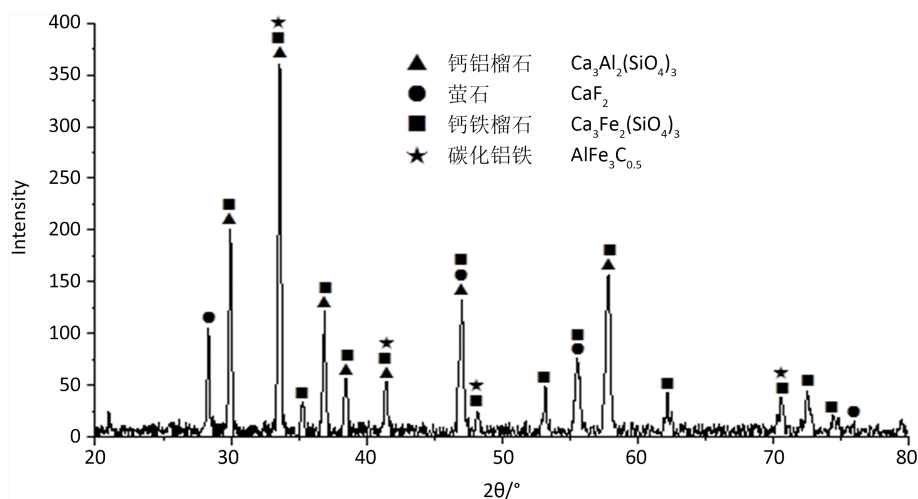


Figure 4. Powder X-ray diffraction (XRD) spectrum of coal gangue

图 4. 煤矸石的粉末 X-射线衍射(XRD)光谱

从 X-射线衍射(XRD)光谱(图 4)可见各衍射峰峰型尖锐,无漫峰,即煤矸石中的矿物质绝大多数是纯

晶物相, 由图谱可知, 煤矸石主要由钙铝石榴石、萤石、钙铁石榴石、碳化铝铁组成[7]。

## 5. 结论与建议

通过 X-射线荧光光谱分析(XRF)的谱图数据, 我们推测出了新疆鄂尔多斯煤矸石中的主要元素有 C、O、F、Al、Si、Ca、Fe 等, 通过 X-射线衍射(XRD)光谱我们得出其主要成分组成为  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$ 。结合算法计算我们分别得出了主要成分的大致含量, 其中,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  的含量大致为 32.65%,  $\text{CaF}_2$  为 40.21%,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  为 26.80%,  $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$  为 0.34%, 通过红外光谱确定该煤矸石中不存在有机物质, C 元素全部为  $\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5}$  中含有。拉曼光谱作为红外光谱在低波段的补充, 证明了该煤矸石中含有一定量的  $\text{CaF}_2$ , 并结合 X-射线衍射(XRD)光谱分析, 更加确认其含有  $\text{CaF}_2$  成分, 故分析得出新疆鄂尔多斯的煤矸石可能为萤石矿, 而萤石在冶金工业上可用作助熔剂, 化学工业中是制造氢氟酸的原料, 其应用广泛[8]。

$\text{CaF}_2$  作为一种无机化合物主要用于冶金、化工和建材三大行业, 其次用于轻工、光学、雕刻和国防工业, 具有十分广阔的应用前景[9]。查阅相关文献, 我们得知, 可以对萤石矿进行破碎、磨成 200 目的粉末后在浮选池里进行浮选处理, 在浮选时一边搅拌一边添加水玻璃和油酸, 对浮选后的萤石泡沫进行浓缩、过滤, 控制其含水量为 10% 左右, 则可从萤石矿中将  $\text{CaF}_2$  提取出来[10]。若能将煤矸石中的  $\text{CaF}_2$  提取出来, 煤矸石便可变废为宝, 具有可观的商业利用价值。

## 参考文献

- [1] 杨勇, 张自政, 张德海. 浅谈煤矸石的资源化综合利用[J]. 山东煤炭科技, 2010(5): 133-135.
- [2] 冯浩, 焦玲. 鄂尔多斯市煤矸石综合利用浅析和建议[J]. 化工管理, 2019(36): 18-19.
- [3] 石晓翠, 张志强. 新疆煤矸石排放及其利用研究[J]. 煤炭工程, 2008(10): 77-79.
- [4] 赵苏启. 煤矿矸石山灾害防范与综合利用[J]. 现代职业安全, 2005(12): 40-41.
- [5] 孙春宝, 董红娟, 张金山, 等. 煤矸石资源化利用途径及进展[J]. 矿产综合利用, 2016(6): 1-7+12.
- [6] 冷发光. 煤矸石综合利用的研究与应用现状[J]. 四川建筑科学研究, 2000(2): 44-46.
- [7] 祁星鑫, 等. 新疆主要煤区煤矸石的特征研究及其利用建议[J]. 煤炭学报, 2010, 35(7): 1197-1201.
- [8] 黄真. 结合实例着重讨论萤石化学成份[J]. 城市建设理论研究(电子版), 2011(23).
- [9] 边雪, 吴文远, 罗瑶, 等.  $\text{HCl-AICl}_3$  溶液络合浸出稀土氧化物和氟化钙的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(3): 322-329.
- [10] 刘伟. 一种利用萤石制备氟化钙的方法[P]. 中国专利, CN107983528A, 2016-10-27.