



Release of sulfur from roasting the acid leaching tailings of vanadium-bearing stone coal minerals as the raw materials for preparing ceramsite

Chunguang SONG^{1,2,3}, Hongling ZHANG^{1,2,3*}, Yuming DONG^{1,2}, Lili PEI^{1,2,3}, Honghui LIU^{1,2},
Junsheng JIANG⁴, Hongbin XU^{1,2,3}

1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

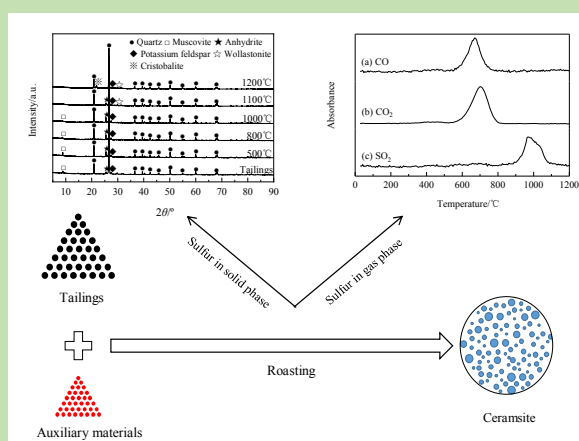
3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. RH Mining Resources Limited, Hong Kong 999077, China

Abstract: The acid leaching tailings of vanadium-bearing stone coal minerals (hereinafter referred to as “tailings”) is the solid waste discharged in the industry of vanadium extraction from stone coal. Using the tailings as raw materials for the preparation of ceramsite is an important way for the resource utilization of the tailings. Ceramsite can be widely used in many areas, and the main application is to be used as lightweight aggregate in construction industry. Lightweight aggregate has a critical requirement of sulfur content when it is used as building materials. The total contents of sulfate and sulfide, calculated by SO_3 , should be no higher than 1.0wt%.

Usually, the sulfur content (calculated by SO_3) of the tailings is much higher than 1.0wt%, which is much higher than the requirement of lightweight aggregate. So, it is necessary to study the release of sulfur during the preparation of ceramsite using tailings as raw materials. In this work, simultaneous thermogravimetric–Fourier transform infrared spectrometry (TG–FT-IR) analysis were used to investigate the weight loss, the exothermic/endothermic phenomenon, and releasing of gases in the process of roasting the tailings as the raw materials for preparing ceramsite. The sulfur contents of samples prepared by roasting tailings at different temperatures were tested, their crystal phases were characterized, the Gibbs free energies of several reactions were obtained by thermodynamic calculation, and the mechanism of sulfur releasing from tailings was discussed accordingly. The results showed that sulfur-containing substances in the tailings gradually decomposed and SO_2 was released with temperature increasing. Consequently, the sulfur content of samples gradually decreased with roasting temperature increasing. The sulfur content (0.44wt%) of samples obtained at 1200 °C can meet the requirements of lightweight aggregate. Intermediated phases such as wollastonite (CaSiO_3) might be formed by the reaction of anhydrite and quartz in the tailings, accompanied with the releasing of SO_2 . SiO_2 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 in tailings might be helpful for the releasing of sulfur.

Key words: acid leaching tailings; vanadium-bearing stone coal minerals; sulfur; ceramsite; lightweight aggregate



收稿: 2020-02-13, 修回: 2020-04-08, 网络发表: 2020-04-27, Received: 2020-02-13, Revised: 2020-04-08, Published online: 2020-04-27

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2018YFC1901906)

作者简介: 宋春光(1993–), 男, 河南省周口市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: songchunguang@ipe.ac.cn; 张红玲, 通讯联系人, E-mail: hlzhang@ipe.ac.cn.

引用格式: 宋春光, 张红玲, 董玉明, 等. 石煤钒矿酸浸尾渣高温焙烧制备陶粒过程元素硫释放规律. 过程工程学报, 2021, 21(2): 167–173.

Song C G, Zhang H L, Dong Y M, et al. Release of sulfur from roasting the acid leaching tailings of vanadium-bearing stone coal minerals as the raw materials for preparing ceramsite (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 167–173, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220045.

石煤钒矿酸浸尾渣高温焙烧制备陶粒过程元素硫释放规律

宋春光^{1,2,3}, 张红玲^{1,2,3*}, 董玉明^{1,2}, 裴丽丽^{1,2,3}, 刘宏辉^{1,2}, 江军生⁴, 徐红彬^{1,2,3}

1. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

2. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

4. 常青矿业资源有限公司, 香港 999077

摘 要: 以石煤钒矿酸浸提钒过程产生的尾渣为原料制备陶粒是实现尾渣资源化的重要途径之一。作为陶粒最主要用途的轻集料对硫含量有严格限制(以 SO_3 计, 硫酸盐和硫化物含量 $\leq 1.0\text{wt}\%$)。尾渣含硫量通常远高于 $1.0\text{wt}\%$, 故需深入研究尾渣制备陶粒过程元素硫的释放规律。借助热重-红外联用分析了以尾渣为原料制备陶粒过程中的质量、热量变化以及气体释放规律, 测试了不同温度焙烧所得样品的硫含量, 表征了其物相, 并结合热力学计算, 讨论了尾渣中硫的释放机理。结果表明, 随温度增加, 尾渣中的含硫物质逐渐分解并释放出 SO_2 气体, 样品的硫含量逐渐降低; 1200°C 下样品的硫含量可降低至 $0.44\text{wt}\%$, 满足轻集料硫含量要求; 尾渣中含有的 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 等组分可促进硫的释放。

关键词: 酸浸尾渣; 石煤钒矿; 硫; 陶粒; 轻集料

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0167-07

1 前言

石煤是我国特有的一种重要的钒矿资源, 储量丰富, 其 V_2O_5 总储量是钒钛磁铁矿的 6.7 倍, 约为 1.18 亿吨^[1,2]。我国各地区石煤钒矿的 V_2O_5 品位差别较大, 一般在 $0.1\%\sim 2.0\%$ 之间。由于钒品位低, 石煤提钒后产生大量的尾渣($120\sim 150\text{ t}$ 尾渣/ t V_2O_5)^[3]。随着石煤提钒行业的发展, 尾渣产生量逐年增加。目前已工业应用的石煤提钒工艺可分为火法提钒工艺和湿法提钒工艺^[4], 其中湿法提钒工艺(主要为酸浸提钒工艺)不仅可以减少烟气污染, 还能明显提高钒提取率, 有取代火法提钒工艺的趋势^[5-7]。石煤酸浸提钒工艺产生的尾渣(以下简称“尾渣”)主要成分为二氧化硅, 但同时含大量硫酸盐。该尾渣传统的处理方式为堆存和填埋, 不仅占用大量土地, 造成资源浪费, 还存在较大的环境安全隐患。高温焙烧制备陶粒是实现尾渣资源化的一个重要途径, 具有尾渣消纳量大、陶粒产品附加值高等优点。与目前常用的轻集料原料黏土、页岩等相比, 使用尾渣作为原料实现了变废为宝, 原料成本更低。随着国家“限黏禁实”、工业固废综合利用等政策的逐步深化, 利用工业固废替代黏土生产陶粒将具有广阔的发展前景^[8-11]。

目前已有将尾渣和其他原料混和后制备陶粒的报道。陈佳等^[12]将石煤提钒尾矿、粉煤灰、黏土以质量比 6:3:1 混和、造粒, 在预热温度 350°C 、预热时间 30 min、

焙烧温度 1180°C 、焙烧时间 12 min 条件下, 制得了吸水率 1.4%、堆积密度 691 kg/m^3 、筒压强度 10.7 MPa 的陶粒。时亮^[13]将石煤渣、黏土、六偏磷酸钠、有机钠盐以质量比 77:15:3:5 混和, 经 1220°C 焙烧 14 min, 制得的陶粒吸水率为 7.5%, 堆积密度为 776 kg/m^3 , 筒压强度为 2.1 MPa 。赵威等^[14]以商洛钒尾矿为主要原料, 加入钾长石、黏土为辅助原料, 以 2wt% SiC 为发泡剂, 在 1125°C 下保温 30 min 制得吸水率 3.1%、堆积密度 631 kg/m^3 、筒压强度 9.1 MPa 的轻质高强陶粒。

陶粒作为轻集料可广泛应用于建筑行业^[15]。前期研究表明, 以尾渣和赤泥为原料, 可制备得到吸水率 1.46%、堆积密度 728.76 kg/m^3 、颗粒强度 10.77 MPa 的轻集料用陶粒^[16]。然而, 轻集料用陶粒对硫含量有严格的要求(以 SO_3 计, 硫酸盐和硫化物含量不高于 $1.0\text{wt}\%$)。当使用尾渣为主要原料时, 因尾渣中硫含量通常较高, 且所用辅料中硫含量通常较低, 故陶粒中的硫主要来源于尾渣。因此, 研究尾渣制备陶粒过程硫的释放规律, 以尾渣为主要原料制备硫含量满足要求的轻集料用陶粒的工艺过程具有重要意义。

本工作借助热分析、硫含量测定、物相表征及热力学计算等方法, 对尾渣高温焙烧制备陶粒过程元素硫的释放规律进行了系统研究, 为该工艺过程的工艺参数遴选、优化和改进提供基础数据和理论依据。

2 实验

2.1 实验材料与试剂

实验用尾渣由某石煤提钒企业提供, 主要成分见表

表1 实验用尾渣的成分

Table 1 Compositions of the tailings used in this work

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	C	Others
Content/wt%	64.34	2.51	0.19	3.68	0.13	1.68	0.10	5.23	15.42	6.72

2.2 实验设备与分析仪器

ML104/02 电子分析天平(德国 METTLER 公司), BHY-PM4 行星式球磨机(北京博德恒悦科贸有限公司), SX-G08163 节能箱式电阻炉(天津中环电炉股份有限公司), DHP-9012 电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪和 Axios^{max} X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical B.V.公司), CS-2800 高频红外碳硫分析仪(钢研纳克检测技术有限公司), SDT Q600 热重-差式扫描量热分析仪(TG-DSC, 美国 TA 公司), 热重-红外联用(TG-FT-IR)分析系统(TG, STA449C 德国 Netzsch 公司; FT-IR, Equinox55, 德国 Bruker 公司)。

2.3 实验方法

尾渣经恒温鼓风干燥箱 105℃烘干、球磨、过 100 目(150 μm)筛后使用。称取 15 g 尾渣放入箱式电阻炉中按指定升温程序(升温速率 8℃/min, 到达设定温度停止加热)焙烧, 再随炉自然冷却至室温后取出, 得到不同温度焙烧后样品。焙烧后样品经研磨、过 200 目(74 μm)筛后, 进行物相分析和硫含量测定。

2.4 分析与表征方法

用 TG-DSC 检测样品在升温过程中的质量损失和热量变化, 用 TG-FT-IR 实时检测样品在升温过程中的质量变化和释放出的气体产物成分^[17], 温度范围为室温~1200℃, 升温速率为 8℃/min, 空气气氛, 载气流量 100 mL/min。样品中的碳、硫含量用高频红外碳硫分析仪测定。样品物相用 X 射线衍射仪测试。用 HSC 热力学软件计算 50~1750℃温度范围内相应化学反应的标准反应吉布斯自由能变。

3 结果与讨论

3.1 尾渣热重-红外联用分析

用 TG-DSC 研究尾渣随温度变化时的质量损失和热量变化规律, 结果如图 1 所示。从图中可以看出, 尾渣失重可分为三个主要阶段: 第一个阶段为室温~500℃, 主要对应尾渣中自由水及结合水的脱除, 此时

1. 其中, 碳、硫含量采用高频红外碳硫分析仪测定, 硫含量以 SO₃ 计, 其余成分采用 X 射线荧光光谱仪测定并以氧化物形式给出。可见, 尾渣主要成分为 SiO₂, 其硫含量以 SO₃ 计为 5.23wt%。

质量损失为 1.75%; 第二个阶段为 500~800℃, 可观察到明显的质量损失台阶, 此时质量损失为 15.61%, 同时 DSC 曲线出现放热峰; 第三个阶段为 800~1200℃, 对应的质量损失为 5.15%, DSC 曲线伴随着吸热变化。

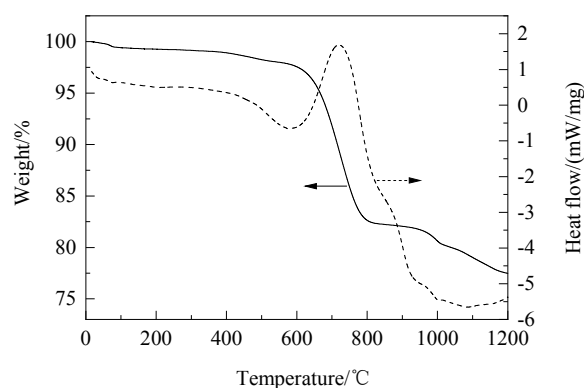


图1 尾渣 TG-DSC 分析结果

Fig.1 TG-DSC analysis results of tailings

采用 TG-FT-IR 实时检测尾渣在升温过程中释放出的气体^[18], 热重结果与图 1 基本一致, 气体红外分析结果如图 2 所示。根据 CO、CO₂ 和 SO₂ 的红外特征吸收峰位置, 分别以 2173、2359 和 1373 cm⁻¹ 的吸光度数据为代表, 对温度作图, 分析升温过程中气体的释放规律。由图 2 中(a)和(b)可知, 在室温~500℃间未观察到 CO 和 CO₂ 对应的峰, 500~800℃之间出现 CO 和 CO₂ 的峰, 800℃以后 CO 和 CO₂ 的峰消失, 表明尾渣中含碳物质的分解和碳的燃烧反应主要发生在 500~800℃间, 并主要以 CO 和 CO₂ 形式释放。由图 2 中(c)可知, 在室温~800℃之间未观察到 SO₂ 对应的峰, 而 800~1200℃之间出现 SO₂ 的峰, 1200℃以后 SO₂ 的峰消失, 表明原料中含硫物质在 800~1200℃以 SO₂ 形式释放。由于所用尾渣由石煤钒矿经历硫酸酸浸、洗涤、氧化钙中和等工序产出, 残留一定量的硫酸盐, 故这一阶段对应尾渣中硫酸盐的分解, 800~1200℃的 5.15% 的质量损失(图 1)应该也是由硫酸盐的分解造成的。综合 TG-DSC 和气体红外分析结果可知, 500~800℃间的失重和放热峰是由尾

渣中含碳物质分解和碳的燃烧从而释放 CO、CO₂ 造成的, 800~1200 ℃ 间的失重和热量变化是由尾渣中硫酸盐分解释放 SO₂ 造成的。

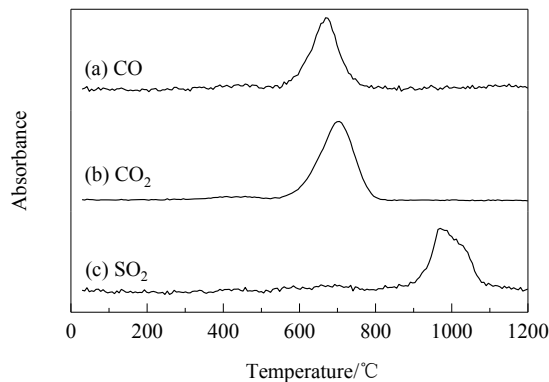


图 2 尾渣升温时气体红外实时检测结果
Fig.2 Real-time FT-IR analysis results of the gases released during heating tailings

3.2 碳硫含量分析

由 TG-FT-IR 分析可知尾渣在焙烧过程中的质量损失主要是由碳和硫的释放引起的。为了研究尾渣在制备陶粒过程中碳和硫元素的释放规律, 分别测定不同焙烧温度所得样品的碳、硫含量^[19], 并结合焙烧过程中尾渣的质量损失, 以初始碳/硫含量为基准, 计算不同温度时

碳、硫在固、气两相的分配比例, 结果如表 2 所示。

由表 2 中碳含量数据可知, 随焙烧温度升高, 样品的碳含量逐渐降低。由固相中碳分配比例可知, 碳元素质量损失集中在 500~800 ℃ 之间, 此温度区间碳元素质量损失占尾渣初始碳含量的 83.78%。结合热重和红外数据结果可知, 在此温度区间, 碳元素主要以 CO 和 CO₂ 形式进入气相。1200 ℃ 所得样品的碳含量仅为 0.28wt%, 固相中碳仅为尾渣初始碳含量的 1.41%, 98.59% 的碳都已释放。

由表 2 中硫含量数据可知, 随焙烧温度升高, 样品的硫含量逐渐降低。由固相中硫分配比例可知, 硫在 800~1200 ℃ 之间迅速降低, 其质量损失占初始硫含量的 60.24%。结合热重-红外联用数据, 此阶段硫主要以 SO₂ 形式进入气相。陶粒作为轻集料使用时, 其硫元素含量需满足国标《轻集料及其试验方法第 1 部分: 轻集料》(GB/T 17431.1-2010)规定, 即硫化物和硫酸盐含量之和(以 SO₃ 计)不高于 1.0wt%。1200 ℃ 所得样品的硫含量仅为 0.44wt%, 低于国标要求。1200 ℃ 焙烧后固相中硫含量仅为初始硫含量的 6.56%, 93.44% 的硫已释放。因此, 以尾渣为主要原料制备陶粒, 当焙烧温度高于 1200 ℃ 时, 陶粒样品的硫含量即可满足轻集料的应用要求。

表 2 尾渣碳硫含量随温度的变化
Table 2 Changes of the carbon and sulfur contents of tailings with temperature

Temperature/℃	25	500	800	1000	1100	1200
Carbon content/wt%	15.42	14.49	1.48	0.34	0.29	0.28
Sulfur content/wt%	5.23	4.79	4.26	3.14	2.06	0.44
Weight loss/%	—	2.44	17.94	18.82	20.02	21.70
Carbon entered in gas phase/%	—	8.33	92.11	98.22	98.52	98.59
Sulfur entered in gas phase/%	—	10.67	33.20	51.22	68.57	93.44
Carbon in solid phase/%	100.00	91.67	7.89	1.78	1.48	1.41
Sulfur in solid phase/%	100.00	89.33	66.80	48.78	31.43	6.56

3.3 硫释放机理分析

对尾渣及其经不同温度焙烧后得到的样品进行物相分析, 结果如图 3 所示。可见, 尾渣的主要物相为石英(SiO₂)、钾长石(KAlSi₃O₈)、白云母[(K, Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si_{3.1}Al_{0.9})O₁₀(OH)₂]和硬石膏(CaSO₄)。随焙烧温度升高, 白云母峰强逐渐减弱, 在 1100 ℃ 时消失; 硬石膏峰强也随焙烧温度升高逐渐减弱, 在 1200 ℃ 时消失; 在 1100 ℃ 时出现硅灰石相(CaSiO₃); 1200 ℃ 时, 石英发生相变, 出现方石英相。

由于所用尾渣为酸法提钒工艺所得, 尾渣产出过程经历了石煤钒矿硫酸酸浸、洗涤、氧化钙中和等工序, 因此尾渣中存在较多的以硬石膏形式存在的硫酸盐。有

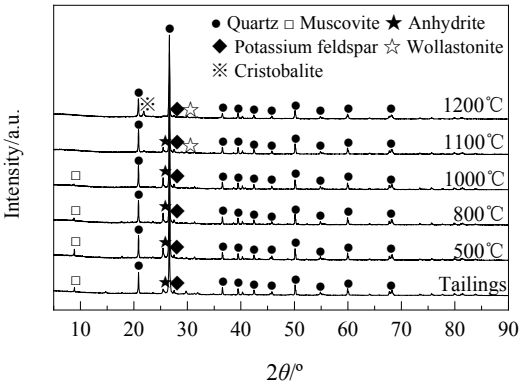
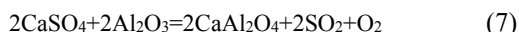
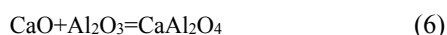
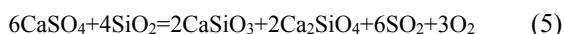
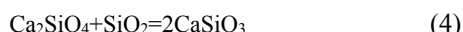
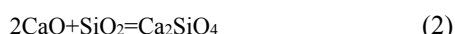
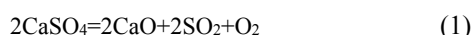


图 3 尾渣及其不同温度焙烧后样品的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of tailings and samples obtained by roasting tailings at different temperatures

研究表明,在温度低于 1200℃时, CaSO_4 分解缓慢;当温度高于 1250℃时, CaSO_4 分解迅速^[20,21]。然而,热重-红外联用分析和硫含量测试结果均表明,尾渣中的硫在较低温度就开始逐渐释放,1200℃时 93.44%的硫都已释放。因此,推测尾渣中硫在较低温度的释放与尾渣中含有的其他组分有关。

Yan 等^[21]采用 TG-DSC 方法研究了 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 的加入对 CaSO_4 分解的影响,发现:(1) SiO_2 的加入使 CaSO_4 的初始分解温度下降了 100~150℃,可能的原因有:高温下 SiO_2 与 CaSO_4 的分解产物 CaO 发生反应生成硅酸二钙(Ca_2SiO_4)和硅酸钙(CaSiO_3)[反应(1)~(5)],从而增大了 CaSO_4 的不稳定性,促进其分解; SiO_2 与 CaO 不断发生反应促使 CaSO_4 暴露出新的表面,进而提高 SO_2 的释放速率,促进 CaSO_4 的分解温度降低,分解速率提高;(2) Fe_2O_3 的加入使 CaSO_4 的初始分解温度降低约 20~50℃,并加快其分解速率。可能是由于铁离子的扩散效应增加了 CaSO_4 晶体中的空穴,使晶体产生位错,进而促使 SO_3 分子从 CaSO_4 晶体中释放;(3) Al_2O_3 的加入同样可降低 CaSO_4 的初始分解温度。可能是由于 Al_2O_3 与 CaO 发生反应生成铝酸钙(CaAl_2O_4)[反应(6)和(7)],增大了 CaSO_4 的不稳定性,降低了 CaSO_4 的分解温度;(4) 当 Fe_2O_3 和 SiO_2 同时存在时,高温下 CaSO_4 分解更快,初始分解温度降低 150~300℃,在 1000℃以下就开始分解,1250℃基本完全分解。Baker 等^[22]研究发现,白云母可提高 CaSO_4 的分解速率,在含钾矿物存在下, CaSO_4 的分解速率远大于不含钾矿物时的分解速率。



由表 1 可知,尾渣中含 SiO_2 64.34wt%, Fe_2O_3 0.19wt%, Al_2O_3 2.51wt%,由图 3 可知,尾渣中含白云母及钾长石,这些成分均有可能降低 CaSO_4 的初始分解温度,使尾渣中 SO_2 的释放温度远低于 1200℃。然而,不同温度焙烧后样品的 XRD 谱图中仅观察到较弱的硅灰石衍射峰,未观察到反应(1)~(7)中所示的其他产物的衍射峰,原因可能是由于尾渣中氧化铝、硫酸钙的含量远低于石英含量。

由于赤泥中含大量 Al_2O_3 , Fe_2O_3 及助熔成分(CaO ,

Na_2O 等),这些成分一方面可调节尾渣成分,另一方面有利于降低体系反应温度,在较低的温度下观察到物相变化。因此,采用 Fe_2O_3 , Al_2O_3 含量较高的赤泥(含 SiO_2 22.84wt%, Fe_2O_3 9.72wt%, Al_2O_3 24.01wt%, CaO 22.67wt%, Na_2O 7.63wt%)与尾渣按质量比为 30:70 混和后在不同温度下焙烧,所得样品的 XRD 谱如图 4 所示。由图可知,赤泥主要物相为钙霞石 [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]、方解石(CaCO_3)和赤铁矿(Fe_2O_3)。混和后物料焙烧时,随焙烧温度升高,白云母对应的衍射峰峰强逐渐减弱,在 1000℃时消失;硬石膏对应的衍射峰峰强逐渐减弱,在 1200℃时消失;在 1000℃时可观察到钙长石相($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)和蓝方石相 [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$]的衍射峰,随后,钙长石相的衍射峰峰强逐渐增强,而蓝方石相的衍射峰在 1200℃时消失。钙长石和蓝方石极有可能是氧化铝参与反应生成的中间产物,而该反应可能促进了尾渣中硫在较低温度下的释放。

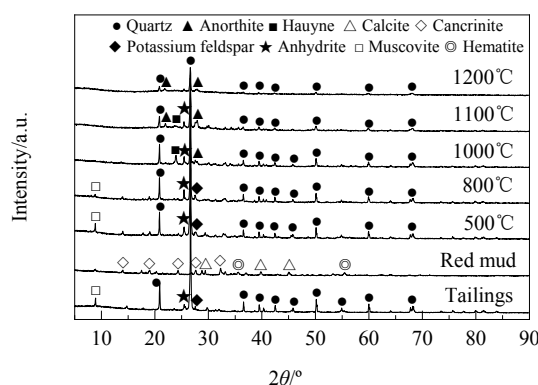


图 4 尾渣赤泥混合物不同温度焙烧后样品的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of samples obtained by roasting the mixture of tailings and red mud at different temperatures

3.4 热力学计算

结合物相分析和文献报道,推测高温下尾渣中的硫酸钙可能与含 SiO_2 , Al_2O_3 的矿物发生反应,生成新物相并释放出 SO_2 ,从而导致尾渣中硫在 800~1200℃之间大量释放,1200℃时 93.44%的硫都已释放。因此,结合不同温度物相分析的结果(图 3 和 4),对 CaSO_4 与 SiO_2 , Al_2O_3 之间可能发生的主要反应[反应(1), (8), (9)]进行热力学计算,结果见图 5。由于未找到蓝方石的热力学数据,因而未能对生成蓝方石的反应进行热力学计算。

由图 5 可知,当反应温度高于 1647℃时,反应(1)的 $\Delta_r G_m^0 < 0$, CaSO_4 可分解生成 CaO ,同时释放出 SO_2 和 O_2 ;当反应温度高于 1268℃时,反应(8)的 $\Delta_r G_m^0 < 0$, CaSO_4 可与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 ,同时释放出 SO_2 和

O₂; 当反应温度高于 1084 °C 时, 反应(9)的 $\Delta_r G_m^0 < 0$, CaSO₄ 可与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 反应生成 CaAl₂Si₂O₈, 同时释放出 SO₂ 和 O₂。

由热力学计算结果, SiO₂ 和 Al₂O₃ 可与 CaSO₄ 反应生成新物相, 从而降低 CaSO₄ 的分解温度, 促进 SO₂ 在较低温度下释放。结合 XRD 谱结果, 尾渣在 1100 °C 焙烧时出现的硅灰石相(CaSiO₃)可能由反应(8)引起; 尾渣和赤泥混合物在 1000 °C 焙烧时出现的钙长石相(CaAl₂Si₂O₈)可能由反应(9)引起。由于尾渣成分较复杂, 含多种具有助熔作用的氧化物(如 Fe₂O₃, K₂O, MgO, CaO, Na₂O 等), 因此实际发生反应的温度可能低于热力学计算的温度。

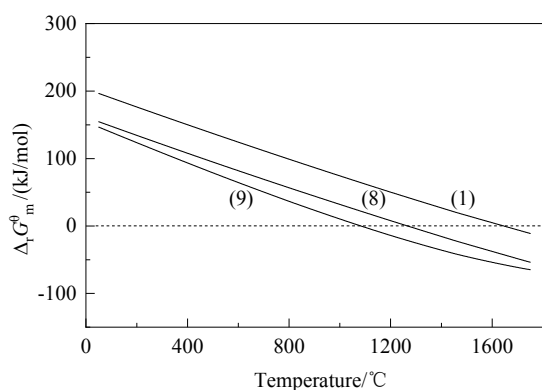
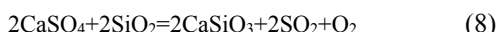


图 5 反应(1), (8), (9)的 $\Delta_r G_m^0$ 计算结果

Fig. 5 Thermodynamic calculation results of $\Delta_r G_m^0$ for reactions (1), (8) and (9)

4 结论

借助热分析、硫含量测定、物相表征及热力学计算等手段, 对尾渣制备陶粒过程中硫的释放规律进行了系统研究, 得到以下结论:

(1) 尾渣升温过程中主要存在三个失重阶段: 第一个阶段为室温~500 °C, 对应尾渣中自由水及结合水的脱除, 此阶段质量损失为 1.75%; 第二个阶段为 500~800 °C, 对应尾渣中含碳物质的分解和碳的燃烧释放出 CO 和 CO₂, 此阶段质量损失为 15.61%; 第三个阶段为 800~1200 °C, 对应尾渣中硫酸盐分解释放出 SO₂, 此阶段质量损失为 5.15%。

(2) 随焙烧温度增加, 样品的硫含量逐渐减小, 固相中硫在 800~1200 °C 之间迅速降低, 1200 °C 焙烧后固相中硫含量仅为初始硫含量的 6.56%, 所得样品的硫含

量仅为 0.44wt%, 低于国标 GB/T 17431.1-2010 要求。因此, 以尾渣为主要原料制备陶粒, 当焙烧温度高于 1200 °C 时, 在陶粒制备过程中可以同步实现硫的脱除, 直接得到硫含量满足轻集料应用要求的陶粒样品, 无需增加额外的脱硫成本。

(3) 尾渣中的硫主要以硬石膏形式存在, 硬石膏衍射峰峰强随焙烧温度升高逐渐减弱, 在 1200 °C 时完全消失; 在 1100 °C 时可观察到硅灰石相(CaSiO₃), 可能是由尾渣中硬石膏与石英发生反应生成, 同时释放出 SO₂。

(4) 热力学计算表明, 尾渣包含的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等成分可降低 CaSO₄ 分解温度, 促进硫以 SO₂ 的形式释放。

参考文献

- [1] 边颖, 张一敏, 任浏祎, 等. 某高钙、高碳型含钒石煤浮选方解石新工艺 [J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 693-702.
Bian Y, Zhang Y M, Ren L Y, et al. New process for calcite flotation from high calcium and carbon-type vanadium-bearing stone coal [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(4): 693-702.
- [2] 余德麒, 施正伦, 肖文丁, 等. 石煤灰渣二次焙烧稀酸浸出提钒工艺条件 [J]. 过程工程学报, 2010, 10(4): 673-678.
Yu D Q, Shi Z L, Xiao W D, et al. Influential factors of vanadium extraction by reburning and dilute sulfuric acid leaching of ash of stone coal [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(4): 673-678.
- [3] Zhang Y M, Bao S X, Liu T, et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: history, current status and future prospects [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 116-124.
- [4] 史伟. 石煤提钒行业固体废物环境影响评价研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013: 22-25.
Shi W. The research of environmental impact assessment on solid waste from industry of vanadium extraction from stone coal [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013: 22-25.
- [5] 华骏, 颜文斌, 高峰, 等. 湘西石煤湿法提钒中复合添加剂的研究 [J]. 矿冶工程, 2016, 36(1): 72-75.
Hua J, Yan W B, Gao F, et al. Effect of composite additive on wet process for extracting vanadium from stone coal [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(1): 72-75.
- [6] 万洪强, 宁顺明, 余宗华, 等. 石煤钒矿拌酸熟化浸出新工艺 [J]. 过程工程学报, 2013, 13(2): 202-206.
Wan H Q, Ning S M, She Z H, et al. New extraction process of vanadium from stone coal by acid curing [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(2): 202-206.
- [7] 魏昶, 麦毅, 樊刚, 等. 低品位含钒石煤酸浸提钒工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2010, (2): 12-14.
Wei C, Mai Y, Fan G, et al. Extracting vanadium from low-grade vanadium coal stone ore by acid leaching [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2010, (2): 12-14.
- [8] 李晓蛟, 刘云, 袁进. 粉煤灰烧制陶粒过程中二氧化硫的释放规律与形成机理 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 301-305.
Li X J, Liu Y, Yuan J. Emission and formation mechanism of sulfur dioxide in sintering process of coal ash ceramisite [J]. Chinese

- Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(1): 301–305.
- [9] Manuel Moreno-Maroto J, Gonzalez-Corrochano B, Alonso-Azcarate J, et al. A study on the valorization of a metallic ore mining tailing and its combination with polymeric wastes for lightweight aggregates production [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 212: 997–1007.
- [10] Lim Y C, Lin S K, Ju Y R, et al. Reutilization of dredged harbor sediment and steel slag by sintering as lightweight aggregate [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 126: 287–296.
- [11] Volland S, Kazmina O, Vereshchagin V, et al. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates [J]. Construction and Building Materials, 2014, 52: 361–365.
- [12] 陈佳, 陈铁军, 张一敏. 利用钒尾矿制备高性能陶粒 [J]. 金属矿山, 2012, (1): 161–165.
- Chen J, Chen T J, Zhang Y M. Vanadium tailing for high performance ceramics synthesis [J]. Metal Mine, 2012, (1): 161–165.
- [13] 时亮. 石煤提钒浸出渣制取陶粒和建筑用砖的工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009: 28–37.
- Shi L. Research on the process of preparing ceramics and building brick by leaching vanadium slag from stone coal [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009: 28–37.
- [14] 赵威, 王彬宇, 周春生, 等. 商洛钒尾矿烧制轻质高强陶粒的研究 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(9): 1858–1863.
- Zhao W, Wang B Y, Zhou C S, et al. Research on preparation of lightweight and high-intensity ceramics with Shangluo vanadium tailings [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(9): 1858–1863.
- [15] 汝莉莉, 陈刚, 王德永. 利用污泥生产建材用陶粒的工艺介绍 [J]. 砖瓦, 2019, (11): 76–79.
- Ru L L, Chen G, Wang D Y. Process of producing ceramics for building materials by using sludge [J]. Block-Brick-Tile, 2019, (11): 76–79.
- [16] Song C G, Zhang H L, Dong Y M, et al. Investigation on the fabrication of lightweight aggregate with acid-leaching tailings of vanadium-bearing stone coal minerals and red mud [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, DOI: 10.1016/j.cjche.2020.09.020.
- [17] Zhang Y, Kang L P, Li H M, et al. Characterization of moxa floss combustion by TG/DSC, TG-FTIR and IR [J]. Bioresource Technology, 2019, 288: 121516.
- [18] Huang J L, Liu J Y, Chen J C, et al. Combustion behaviors of spent mushroom substrate using TG-MS and TG-FTIR: thermal conversion, kinetic, thermodynamic and emission analyses [J]. Bioresource Technology, 2018, 266: 389–397.
- [19] 吴炳智, 蒯正好. 高频红外碳硫分析仪测定铁矿物硫含量 [J]. 化工技术与开发, 2011, 40(2): 40–43.
- Wu B Z, Kuai Z H. Determination of sulfur content in iron minerals by high frequency infrared absorption spectrometer [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2011, 40(2): 40–43.
- [20] 刘豪, 邱建荣, 徐朝芬, 等. 煤灰氧化物与钙基固硫产物的高温多相反应机理 [J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(32): 29–33.
- Liu H, Qiu J R, Xu C F, et al. Heterogeneous reactions mechanism of oxides in coal ash and calcium-based desulfurization residues at high temperature [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(32): 29–33.
- [21] Yan Z Q, Wang Z A, Liu H, et al. Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO_2 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 491–498.
- [22] Baker D C, Attar A. Sulfur pollution from coal combustion. Effect of the mineral components of coal on the thermal stabilities of sulfated ash and calcium sulfate [J]. Environmental Science & Technology, 1981, 15: 288–293.