

文章编号:1674-2869(2011)09-0056-05

焙烧对石煤钒矿孔结构的影响

何东升^{1,2},冯其明²,张国范²

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074;

2. 中南大学资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:分别采用 BET 法、BJH 法和 HK 法测定了石煤原矿、石煤 750 °C 焙烧渣、1 050 °C 焙烧渣 3 种样品的比表面积、中孔和微孔分布。结果表明,石煤原矿中主要以中孔为主,最可几孔径为 4 nm,主要为墨水瓶状孔;750 °C 焙烧 3 h,由于有机质氧化,原矿中微孔减少,中孔增加;1 050 °C 焙烧 3 h,孔数量急剧减少,大量中孔和微孔消失,只有少量大孔,比表面积显著减小。

关键词:石煤;钒;焙烧;孔;比表面积

中图分类号:TF802.67

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.014

0 引 言

石煤是我国储量巨大的低品位钒矿资源,石煤提钒最早采用的工艺为添加氯化钠焙烧—水浸工艺,该工艺污染严重且钒回收率低。近年来,研究人员开发出一些新的石煤提钒工艺,主要有氧化焙烧—酸浸—溶剂萃取—沉钒—制精钒工艺^[1]、氧化焙烧—碱浸—溶剂萃取—沉钒—制精钒工艺^[2]、低钠复合添加剂循环氧化焙烧—水浸—酸浸—离子交换—沉钒—制精钒工艺^[3]、钙化焙烧—低酸浸出—离子交换—制精钒工艺^[4]以及直接酸浸—溶剂萃取—沉钒—制精钒工艺^[5]、加压酸浸—溶剂萃取—制精钒^[6]等。石煤提钒工艺可分为两类,一类是先焙烧后浸出,一类是不焙烧直接浸出,目前以前者为主。焙烧与浸出一样,是石煤提钒的关键环节。石煤物料在焙烧过程中,会发生一系列物理的、化学的变化,矿石颗粒孔隙结构也会发生相应变化。由于相关的热解、氧化反应大多是在颗粒内部的孔隙中进行,孔隙结构的变化反过来又会影响反应的进行。石煤焙烧渣需进入浸出环节,在浸出过程中,化学反应多发生两相界面上,而反应界面多少与孔结构相关,若焙烧渣裂隙或孔隙发达,则有利于浸出剂离子(如 H⁺)扩散,有益于浸出反应的进行^[7-8]。本文针对焙烧过程中石煤孔结构的变化规律进行研究。

1 实 验

1.1 样 品

石煤矿样来源于湖南某地,矿石中主要矿物为石英,其次为伊利石、高岭石、黄铁矿及方解石等,有机碳含量 18%左右。

1.2 方 法

石煤矿石经过破碎、磨矿后,75.2% 小于 0.075 mm。每次取 30 g 石煤原矿,装入耐火瓷舟中,置入马弗炉中焙烧一定时间后取出瓷舟,冷却,取样,对样品进行孔分析。测试仪器为美国 Quantachrome 公司 Autosorbi/monosorb 自动比表面分析仪。在 77 K 温度下测定样品的 N₂ 吸附性能,测定前在 300 °C 真空脱附 3 h,用 BET 法计算比表面积,用 BJH 法、HK 法分别计算中孔和大孔分布、微孔分布。

2 结果与讨论

研究结果^[9-10]表明,石煤焙烧过程中,随焙烧温度提高,会先后发生有机质氧化、黄铁矿氧化、方解石分解、石英相变等。焙烧温度超过 800 °C 时,颗粒之间开始发生轻度“熔融”粘结现象;焙烧温度提高,物料“烧结”。选取了不同温度段两个温度点(750 °C 与 1 050 °C)焙烧渣,进行孔分析,与原矿进行对比。1 050 °C 焙烧渣因为焙烧温度过高,有低熔点物质生成,产生液相,焙烧渣形成“玻

收稿日期:2011-06-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50974133);武汉工程大学科学研究基金资助项目(13105043)

作者简介:何东升(1979-),男,湖北大悟人,讲师,博士。研究方向:化学选矿。

通讯作者:冯其明,男,教授,博士生导师。研究方向:有色金属矿选矿、资源综合利用。

璃体”,浸出率极低^[9].

2.1 石煤原矿孔结构

2.1.1 吸附等温线 根据吸附-脱附等温线结果,可以获得比表面积、孔容、孔径分布和孔类型等信息. 吸附等温线主要有六种类型^[11],图 1 为石煤原矿吸附-脱附等温线,该等温线符合Ⅲ型吸附等温线特征,即气体-固体之间微弱相互作用的特征曲线.

根据图 1,吸附分支在 $P/P_0 < 0.5$ 段,吸附量随 P/P_0 增加,变化较小;在 $P/P_0 > 0.5$ 段,随 P/P_0 增大,吸附量逐渐增加;相对压力接近 1 时,吸附量急剧增加. 脱附分支在 $P/P_0 < 0.95$ 时开始与吸附分支分离,在 $P/P_0 = 0.5$ 处陡降,在 $P/P_0 < 0.5$ 段和吸附分支基本重合. 脱附分支和吸附分支分离形成较明显的 H3 型吸附回线.

图 1 中,在 $P/P_0 < 0.5$ 段,吸附分支与脱附分支基本重合,即没有形成吸附回线,说明在较小的孔径范围内,多为一端闭合的孔^[12]. 在 $P/P_0 > 0.5$ 范围,出现较明显的吸附回线,这说明在较大孔径范围内,一端闭合的孔较少. 一般来说,平行板壁狭缝状开口毛细孔和墨水瓶状孔会形成 H3 型吸附回线^[13]. 也就是说,石煤原矿中,孔径相对较小的孔,大多是一端闭合的孔,孔径相对较大的孔,大多是墨水瓶状孔或平行板壁狭缝状毛细孔.

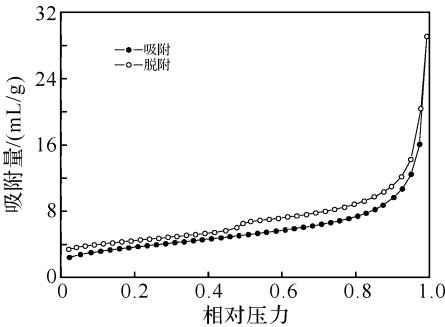


图 1 石煤原矿 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of stone coal ore

2.1.2 孔分布 孔分布是孔结构重要特征之一,比表面积、微孔中孔体积比、微孔中孔平均半径,都可以由孔分布信息计算出来^[14]. 依据孔的平均宽度,孔可分为微孔($< 2\text{ nm}$)、中孔($2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$)和大孔($> 50\text{ nm}$).

图 2 为 BJH 法解析石煤原矿中孔分布曲线,由图 2 可看出,原矿中孔较多,大孔较少,且大部分中孔孔径为 4 nm 左右. 图 3 为 HK 法解析解析石煤原矿微孔分布曲线, $1 \sim 1.8\text{ nm}$ 大小的微孔含量较多,峰值对应的孔径为 1.3 nm . 由此可见,石煤原矿中同时存在微孔、中孔和大孔,中孔最

多,微孔次之,大孔较少. 大孔主要是原生孔、外力孔、矿物质孔和气孔,中孔大多是链间孔,微孔则主要是分子结构孔^[15].

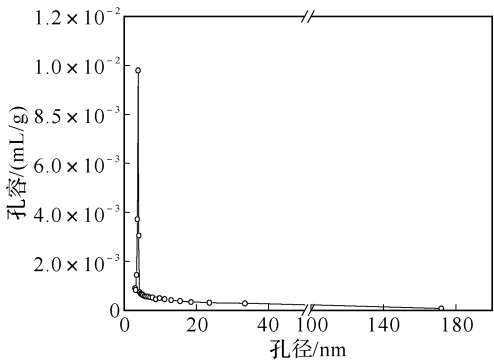


图 2 BJH 法解析石煤原矿中孔分布

Fig. 2 BJH pore size distribution of stone coal ore

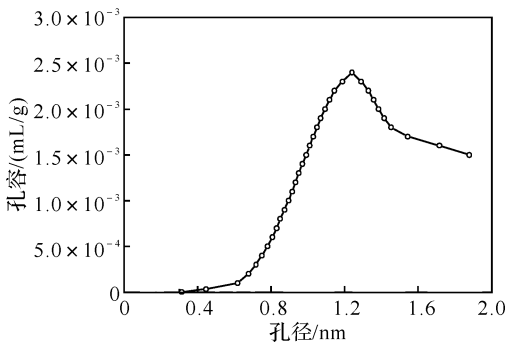


图 3 HK 法解析石煤原矿微孔分布

Fig. 3 HK pore size distribution of stone coal ore

2.2 750 ℃焙烧渣孔结构

2.2.1 吸附等温线 图 4 为石煤 750 ℃焙烧渣 N₂ 吸附-脱附等温线. 图 4 中,在 $P/P_0 < 0.9$ 左右范围内,吸附量变化不大; $P/P_0 > 0.9$ 后,随相对压力增加,吸附量急剧增加,等温线陡起,这可能是因为气体发生凝聚. 在图 4 中,存在吸附回线,回环比较狭窄,为非典型回线,属于 H3 和 H4 两种回线的叠加. P/P_0 在 $0.5 \sim 0.9$ 范围时,吸附分支和脱附分支都接近水平; P/P_0 在 $0.9 \sim 1$ 范围时,吸附分支和脱附分支都变为近似竖直. 由此可知,石煤 750 ℃焙烧渣中既有一端封闭型孔,也有两端开口型孔.

2.2.2 孔分布 图 5、图 6 分别为 BJH 法、HK 法解析石煤 750 ℃焙烧渣孔分布曲线. 由图 5、图 6 可以看出,750 ℃焙烧渣中孔较多,大孔较少,最可几孔径约为 3.8 nm ,微孔以 1.0 nm 左右孔径的孔为主. 与未焙烧的石煤原矿相比,750 ℃焙烧后,矿石中孔分布状态变化不大,还是以中孔和微孔为主,但微分孔容减小.

2.3 1 050 ℃焙烧渣孔结构

2.3.1 吸附等温线 图 7 为石煤 1 050 ℃焙烧

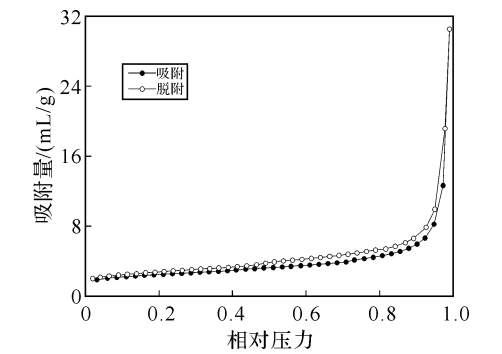


图 4 750 °C 焙烧渣 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of roasted residue of stone coal under 750 °C

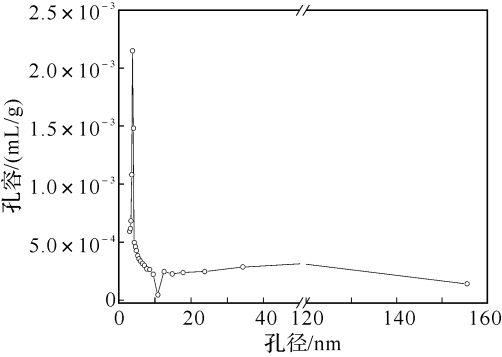


图 5 BJH 法解析 750 °C 焙烧渣中孔分布

Fig. 5 BJH pore size distribution of roasted residue of stone coal under 750 °C

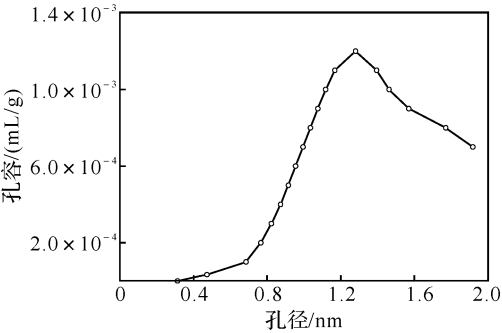


图 6 HK 法解析 750 °C 焙烧渣微孔分布

Fig. 6 HK pore size distribution of roasted residue of stone coal under 750 °C

渣 N₂ 吸附-脱附等温线, 观其形状, 其属于Ⅲ型等温线. 由图 7, 在 $P/P_0 < 0.9$ 范围内, 吸附量几乎无变化; P/P_0 为 $0.9 \sim 1.0$ 范围时, 吸附量急剧增加. 与石煤原矿及 750 °C 焙烧渣不同, 1 050 °C 焙烧渣吸附-脱附等温线中没有吸附回线, 说明该样品中绝大多数孔是一端闭合的孔, 两端开口的孔或者墨水瓶状的孔几乎没有, 可见, 石煤原矿中两端开口的孔在 1 050 °C 焙烧后变为闭合型孔.

2.3.2 孔分布 图 8 为 BJH 法解析的 1 050 °C 焙烧渣中孔分布曲线. 由图 8 可知, 样品中孔容量很小, 孔容量数量级为 10^{-5} mL/g, 远小于石煤原

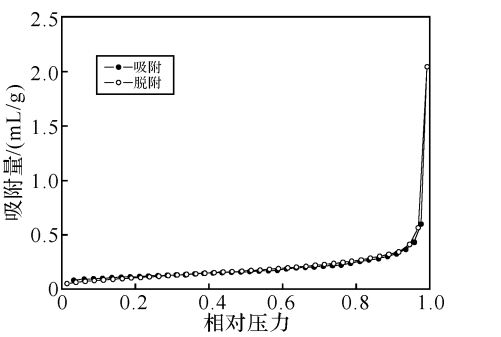


图 7 1 050 °C 焙烧渣 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of roasted residue of stone coal under 1 050 °C

矿及 750 °C 焙烧渣孔容量 (分别为 10^{-2} mL/g 和 10^{-3} mL/g), 可见, 样品中孔数量很少. 根据图 8, 样品以中孔为主, 孔尺寸主要分布在 3.4 nm 和 4 nm 左右.

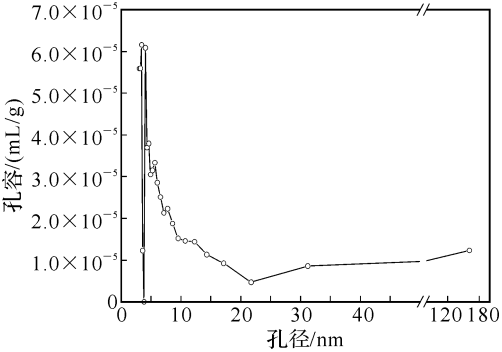


图 8 BJH 法解析 1 050 °C 焙烧渣中孔分布

Fig. 8 BJH pore size distribution of roasted residue of stone coal under 1 050 °C

图 9 为 HK 法解析的 1 050 °C 焙烧渣微孔分布曲线, 曲线上有两个峰值, 对应的孔尺寸分别为 1.2 nm 和 1.6 nm. 由图 9 可知, 1 050 焙烧渣微孔分布广泛.

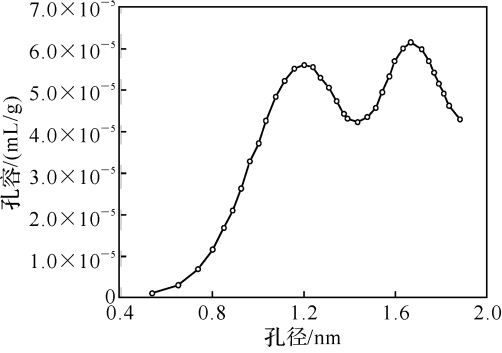


图 9 HK 法解析 1 050 °C 焙烧渣微孔分布

Fig. 9 HK pore size distribution of roasted residue of stone coal under 1 050 °C

表 1 为石煤原矿、750 °C 焙烧渣和 1 050 °C 焙烧渣比表面积、总孔容和平均孔径比较. 表 1 中, 750 °C 焙烧渣与石煤原矿相比, 比表面积减小, 总

孔容略有增加,平均孔径由 13.69 nm 增加到 21.36 nm,说明 750 ℃焙烧后,石煤中微孔数量减小,中孔数量有所增加.原因可能是在焙烧过程中有机质发生氧化反应,有机质中的微孔随之消失,且形成一些中孔大小的孔腔.

表 1 焙烧渣与石煤原矿孔参数比较

Table 1 S_{BET} , v_{pore} and d_{pore} of different samples			
样品	比表面 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	总孔容 $V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	平均孔径 $D_{\text{pore}}/\text{nm}$
石煤原矿	13.15	0.045 03	13.69
750 ℃焙烧渣	8.845	0.047 24	21.36
1 050 ℃焙烧渣	0.427 8	0.003 163	29.57

1 050 ℃焙烧后,比表面积、总孔容都显著减小,比表面积仅为原矿的 1/30,总孔容为原矿的 1/14,说明焙烧过程中大量微孔和中孔消失,孔数量大幅减少.原因是由于焙烧过程中颗粒熔融,使颗粒内部的孔隙闭合,另一方面是由于生成液相,颗粒内部的孔隙被液相所填充.1 050 ℃后,平均孔径约为焙烧前 2.16 倍,这是因为高温下物料烧结,形成少数直径非常大的孔腔,使平均孔径增加.

3 结 语

石煤原矿中主要以中孔为主,大孔较少,最可几孔径为 4 nm,中孔主要是链间孔.原矿在 750 ℃焙烧 3 h 后,有机质中的微孔消失,微孔数量减小,中孔数量增加,平均孔径增加.原矿在 1 050 ℃焙烧 3 h 后,大量微孔和中孔消失,仅剩少量大孔,比表面积和总孔容均大幅降低.焙烧温度对焙烧渣孔隙结构有显著影响,焙烧渣孔结构与其浸出性能之间关系有待深入研究.

参考文献:

[1] 鲁兆伶.用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J].湿法冶金,2002,21(4):172-183.
[2] He Dongsheng, Feng Qiming, Zhang Guofan, et al. An environmentally-friendly technology of vanadium

extraction from stone coal[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(12): 1184-1186.
[3] 陈铁军,邱冠周,朱德庆.循环氧化法石煤提钒新工艺试验研究[J].煤炭学报,2008,33(4):454-458.
[4] 邹晓勇,彭清静,欧阳玉祝,等.高硅低钙钒矿的钙化焙烧过程[J].过程工程学报,2001,1(2):189-192.
[5] 李晓健.酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J].湖南有色金属,2000,16(3):21-23.
[6] Li Minting, Wei Chang, Fan Gang, et. al. Extraction of vanadium from black shale using pressure acid leaching [J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(3~4): 308-313.
[7] 王力军,罗远辉,高洪山,等.难处理金矿二次包裹现象研究[J].稀有金属,2005,29(4):424-428
[8] 何东升.石煤型钒矿焙烧-浸出过程的理论研究[D].长沙:中南大学,2009.
[9] 何东升,冯其明,张国范,等.含钒石煤氧化焙烧机理[J].中国有色金属学报,2009,19(1):195-200.
[10] 何东升,冯其明,张国范,等.石煤空白焙烧过程热力学分析[J].武汉工程大学学报,2010,32(11):46-49.
[11] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles Methodology and Applications[M]. Academic Press, Harcourt Brace& Company, 1999.
[12] Brunauer S. Pore Structure of Solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1976, 48(4): 401-405.
[13] Dubinin M M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents; characteristics of their adsorption properties and microporous structures [J]. Pure and Applied Chemistry, 1989, 61(11): 1841-1843.
[14] Kowalczyk P, Gunko V M, Terzyk A P, et al. The comparative characterization of structural heterogeneity of mesoporous activated carbon fibers [J]. Applied Surface Science, 2003, 26(1~4): 67-77.
[15] 张慧.煤孔隙的成因类型及其研究[J].煤炭学报,2001,26(1):40-43.

Effect of roasting on pore structure of stone coal ore

HE Dong - sheng^{1,2}, FENG Qi - ming², ZHANG Guo - fan²

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Specific surface area, mesopore size distribution and micropore size distribution of stone coal, calcinate of stone coal at 750 °C and calcinate of stone coal at 1 050 °C were investigated by BET method, BJH method and HK method respectively. It indicated that the pore of stone coal ore is structured mainly by ink-bottle-like mesopore, and the most probable pore size is 4 nm. After roasted at 750 °C for 3 h, the organic matters in stone coal were oxidated, resulting in remarkable drop in the number of micropore and an increase in the numbers of mesopore. After roasted at 1 050 °C for 3 h, most of mesopore and micropore disappeared, only very little megalospore remained, and the specific surface area sharply reduced.

Key words: stone coal; vanadium; roasting; pore; specific surface area

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 55 页)

Application study on anchoring in stability of high cutting slope

GUO Zhi - ming, WANG Ming - hua

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Many artificial rock slopes come into being in constructing large water conservancy facilities. It is an important issue to engineering practice that we make engineering treatment plan according to the feature of the high slope. The high cutting slope of Xiakou wharf is at the joint side of hard and soft rock, whose physiographic form is different. Crannies in the slope may grow up. The structure of the slope is bedded and cataclastic, and the stability of the slope is under the control of its bedding. In the early stage of the artificial rock slope coming into being, different scales of the slip failure often take place. Based on engineering geological investigation, the underlying assumption of small deformation and finite element analysis theory, the stability coefficient of the high cutting slope was typically analyzed; the underlying sliding surface was determined; the potential sliding body for the engineering geological body was dissected; push power curve for the potential sliding surface was made; the thought of anchoring and patand was brought forward to make decision of the the control and treatment of an artificial rock slope failure.

Key words: anchoring; artificial high rock slope; rock mass; bedding slope

本文编辑: 龚晓宁