

# 硫酸氢铵与石棉尾矿混合焙烧浸取 MgO 过程分析

孙红娟<sup>1</sup>, 宋鹏程<sup>1,2</sup>, 彭同江<sup>1,3</sup>, 谭道永<sup>1</sup>, 张海阳<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 绵阳市环境监测中心站, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 主要化学成分是 SiO<sub>2</sub> 和 MgO 的石棉尾矿与作为化学助剂的硫酸氢铵混合焙烧后可提取 MgO 并分离出活性 SiO<sub>2</sub> 残渣。本文研究了这一焙烧过程中主要金属氧化物的浸取率(以 MgO 表征)、焙烧产物水浸残渣剩余量及其与物相组成之间的相互关系, 获得了优化的混合焙烧工艺参数, 并结合焙烧水浸产物的物相变化, 分析了焙烧过程中矿物和生成物的变化。结果表明, 在 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO(摩尔比)为 4、焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 2 h、尾矿粒度为 120 目的条件下, 石棉尾矿中的矿物分解最为彻底, MgO 提取率最高; 焙烧过程中, 水镁石、方解石和富铬斜绿泥石反应活性高, 蛇纹石次之, 滑石最差; 石棉尾矿中的金属氧化物与硫酸氢铵反应形成可溶硫酸盐, 而硅氧四面体骨架转变成无定形活性 SiO<sub>2</sub> 残骸。研究结果对石棉尾矿的资源化利用和环境保护具有重要意义。

**关键词:** 石棉尾矿; 硫酸氢铵; MgO; 活性 SiO<sub>2</sub>

中图分类号: X753; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0853-07

## Research on MgO extracted in chrysotile asbestos tailings with ammonium bisulfate via mix-roasting

SUN Hong-juan<sup>1</sup>, SONG Peng-cheng<sup>1,2</sup>, PENG Tong-jiang<sup>1,3</sup>, TAN Dao-yong<sup>1</sup> and ZHANG Hai-yang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Mianyang Environmental Monitoring Central Station, Mianyang 621010, China; 3. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Based on the fact that the compositions of chrysotile asbestos tailings are mainly SiO<sub>2</sub> and MgO, the authors efficiently extracted MgO from chrysotile asbestos tailings with ammonium bisulfate via mix-roasting, and investigated the interrelationships between MgO extracting rate, washing mix-roasting residue and phase so as to get the optimal mix-roasting parameters. According to the physical phase variation of the washing mix-roasting residues, the authors analyzed the change of minerals and products in the mix-roasting process. The result shows that the optimum conditions for the elimination of metal oxides in mix-roasting were 4 for NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO molar ratio, 500℃ for the roasting temperature, 2 h for the roasting time, and 120 mesh for the particle size. Brucite, calcite and kotschubeite were most reactive in the mix-roasting process, followed by serpentite and then by talc. The metal oxides in chrysotile asbestos tailings were changed into soluble sulfate after being reacted with ammonium bisulfate. Meanwhile, Si-O tetrahedral sheet was retained and modified, and finally active silica residue was preserved. The results obtained by the authors have an important significance for the efficient utilization of chrysotile asbestos tailings.

收稿日期: 2015-09-07; 修订日期: 2015-09-21

基金项目: 四川省创新团队项目(14TD0012); 固体废物处理与资源化教育部重点实验平台基金(14tdgk02)

作者简介: 孙红娟(1976-), 女, 博士, 教授, 主要从事石棉尾矿资源化利用研究, E-mail: sunhongjuan@awust.edu.cn; 通讯作者: 彭同江(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事固体废物处理与资源化研究, E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

**Key words:** chrysotile asbestos tailings; ammonium bisulfate; MgO; active silica

石棉尾矿是温石棉(纤蛇纹石石棉)开采和选矿过程中产生的尾渣,主要物相组成为蛇纹石、磁铁矿、滑石、水镁石等,主要化学成分为 MgO、SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。其中 MgO 含量为 37%~43%, SiO<sub>2</sub> 含量为 36%~42%。尾矿的堆积容易引发一系列的环境问题,全国石棉尾矿累积堆放量约 5 亿吨,在国家大力提倡资源再生高效利用和循环经济的前提下,结合矿物学特征分析,提取有价值组分是一种高效、合理的利用方式。

石棉尾矿中有价组分的提取工艺主要有酸浸法和焙烧法。酸浸法一直是国内外的研究热点,并已有大量实验研究。这些研究主要以蛇纹石、石棉或石棉尾矿为原料,加入无机酸(Trefler *et al.*, 2004; Wypych *et al.*, 2004; Mendelovici and Fros, 2005; Liu *et al.*, 2007; Myroslav *et al.*, 2011; Marisa and Javier, 2013)或有机酸(Marisa and Javier, 2013)进行酸浸反应,蛇纹石和其他杂质矿物中的金属氧化物与酸反应形成可溶盐,经水浸、过滤形成粗制镁盐,滤渣经洗涤获得活性多孔 SiO<sub>2</sub> 残渣。课题组前期研究工作(姜延鹏等, 2010; 曾丽等, 2012)中,以硫酸铵为化学助剂与石棉尾矿混合焙烧,经水浸后分别获得粗制镁盐和活性多孔 SiO<sub>2</sub> 残渣。粗制镁盐经分步沉淀除杂后获得精制镁盐,可用于制备氢氧化镁、氧化镁或碱式碳酸镁等镁系列化合物(宋鹏

程等, 2013)。活性多孔 SiO<sub>2</sub> 残渣加碱溶解可获得偏硅酸钠溶液,直接碳化或加酸沉淀可制备纳米白炭黑。Experience 等(2013)也选用硫酸铵与蛇纹石混合焙烧,精制镁盐制备 Mg(OH)<sub>2</sub>, 然后与 CO<sub>2</sub> 进行固碳反应,制备碳酸镁,过程中产生的硫酸铵循环使用。可见对分离石棉尾矿中 MgO 和 SiO<sub>2</sub> 的工艺,选用的化学助剂对金属氧化物浸取至关重要。

本文在前人研究的基础上,选用酸性比硫酸铵更强的硫酸氢铵为化学助剂,与石棉尾矿混合后焙烧,探讨焙烧条件对 MgO 浸取率和焙烧产物水浸残渣的影响,对石棉尾矿去除金属氧化物的作用过程进行研究。通过研究焙烧产物水浸残渣剩余量与金属氧化物浸取率(以 MgO 表征)的关系以及焙烧产物水浸残渣的物相变化,获得了分离 MgO 和 SiO<sub>2</sub> 的优化工艺参数,并进一步确定了焙烧过程中石棉尾矿矿物物相和反应产物的变化。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

石棉尾矿样品采自阿克塞红柳沟石棉矿区,为多点采集的混合样品。样品经磁选和提取短纤维后获得实验用石棉尾矿样品(CAT-1),其化学成分和 XRD 物相分析结果如表 1 和图 1。

表 1 石棉尾矿样品(CAT-1)的化学组成

$w_B/\%$

Table 1 Compositions of mixed chrysotile asbestos tailings (CAT-1)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	NiO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	烧失量
39.82	1.58	3.70	39.39	0.76	0.02	0.08	0.57	0.08	0.19	0.04	0.11	13.92

由表 1 可以看出,实验用石棉尾矿样品(CAT-1)的主要化学组成为 SiO<sub>2</sub> 和 MgO,其中 SiO<sub>2</sub> 含量为 39.82%, MgO 含量为 39.39%, 含少量的 TF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO,含量分别为 3.70%、1.58% 和 0.76%;烧失量为 13.92%。

图 1 显示,石棉尾矿样品(CAT-1)中主要矿物为蛇纹石,特征衍射峰  $d_{002} = 0.7267$  nm,  $d_{110} = 0.4596$  nm,  $d_{004} = 0.3624$  nm,  $d_{112} = 0.2887$  nm,  $d_{212} = 0.2461$  nm,  $d_{201} = 0.2524$  nm, 含少量滑石、

方解石、水镁石、菱镁矿和富铬绿泥石。

### 1.2 实验试剂与装置

试剂有硫酸氢铵(AR, 国药集团化学试剂有限责任公司)、氨水(AR, 成都市科龙化工试剂厂)和乙二胺四乙酸二钠(AR, 成都市联合化工试剂研究所)等。

装置有 LTKC-5-12 可编程节能型管式电炉(杭州蓝天仪器有限公司)、UPT-11-10T 优普系列超纯水机(成都超纯科技有限公司)、PHS-3C 数字式 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)等。

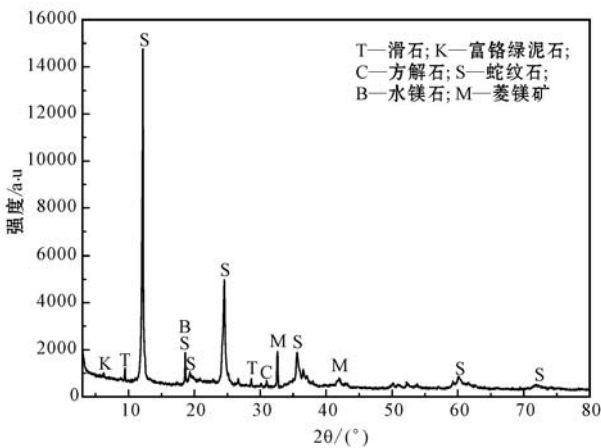
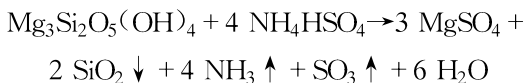


图 1 石棉尾矿样品(CAT-1)的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of chrysotile asbestos tailing sample (CAT-1)

1.3 实验原理

石棉尾矿与硫酸氢铵混合后在一定温度下将发生固相反应,即石棉尾矿中的矿物组分与硫酸氢铵发生系列化学反应,其中的金属氧化物(如 MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)形成可溶性硫酸盐,经水浸溶解、过滤后除去,将非金属氧化物 SiO<sub>2</sub> 保留在滤渣中。混合焙烧反应过程较为复杂,分不同阶段进行(宋鹏程等,2015)。主要化学反应的整体反应方程式可表示为:



采用 EDTA 络合滴定法(姜延鹏等,2010)测定溶液中的镁离子,进而计算出氧化镁含量和浸出率。氧化镁浸出率的计算公式为:

$$Ra = m_1 / m \times 100\%$$

式中,Ra—氧化镁浸出率(%); m—实验所用石棉尾矿样品中氧化镁的质量(g); m<sub>1</sub>—通过 EDTA 络合滴定法计算的浸出液中氧化镁的质量(g)。

1.4 实验方案与步骤

结合前期实验研究,确定硫酸氢铵混合与石棉尾矿混合焙烧去除金属氧化物过程中主要影响因素有 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO(摩尔比)、焙烧温度、焙烧时间和尾矿粒度,设计实验方案见表 2。

实验步骤:按表 2 所设计的实验方案,称取不同粒度的石棉尾矿样品 1.269 g 及相应 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比的硫酸氢铵,置于陶瓷坩埚中混匀,放入可编程节能型管式电炉中,在设定的温度条件下

焙烧反应一定时间。取出焙烧产物,经水浸、真空抽滤、洗涤。滤液加入少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,滴加质量分数 10% 氨水分步沉淀,调节 pH 至 7±,采用 EDTA 标准滴定法计算 MgO 浸取率;滤渣置于 105℃ 烘箱中干燥 12 h,获得水浸残渣样品,编号为 CA-X(X 分别为 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比、焙烧温度、焙烧时间或粒度)。

表 2 实验方案设计

Table 2 Projects of the experiment				
实验条件 实验方案	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> / MgO(mol/ mol)	焙烧温度/℃	焙烧时间/h	尾矿粒度/目
1	0.5、1.0、1.5、 2.0、2.5、3.0、 4.0、6.0	500	2	60
2	4	120、270、300、 390、460、500	2	60
3	4	500	0.5、1.0、1.5、 2.0、3.0、4.0	60
4	4	500	2	60、80、100、 120、140、160

1.5 样品表征

样品的化学成分分析采用德国帕纳科公司 Axios 型 X 射线荧光光谱仪,工作条件:钨靶,管压 60 kV,管流 100 mA。物相分析采用荷兰 PANalytical 公司 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA;狭缝系统:DS 1/2°,SS 0.04 rad,AAS 5.5 mm;扫描范围:2θ 为 3°~80°,连续扫描。样品分析在西南科技大学分析测试中心完成。

2 结果讨论

2.1 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比

图 2 是焙烧条件设定为温度 500℃、时间 2.0 h、尾矿粒度 60 目、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、6.0 时与焙烧产物的 MgO 浸取率、水浸残渣剩余量的变化趋势图。可以看出,NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比对 MgO 浸取率影响较大。当 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比在 0.5~3.0 时,随着摩尔比的增加,焙烧产物的 MgO 浸取率急剧增加,水浸残渣剩余量急剧减少;当摩尔比在 4.0~6.0 时,MgO 浸取率变化很小,焙烧产物的水浸残渣剩余量稍有减少,表明反应物中有其他氧化物组分进入滤液中并引起残渣的质量损失。NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比 4.0 为 MgO 浸取率变化的拐点。

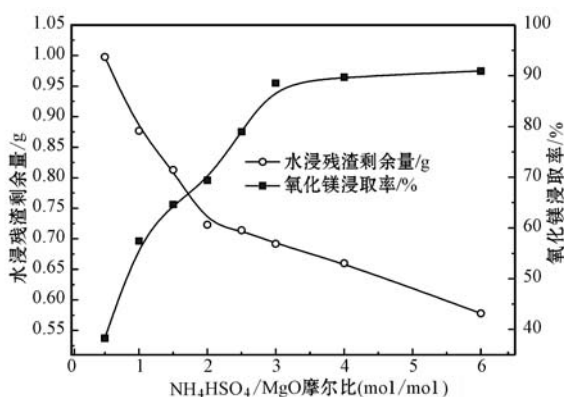


图2  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比与焙烧产物水浸残渣剩余量、MgO 浸取率之间关系图

Fig. 2 Relationships between molar ratio of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$ , washing mix-roasting residue and MgO extract rate

不同  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比焙烧产物水浸残渣的 XRD 图谱(图3)显示,摩尔比为 0.5 时,焙烧产

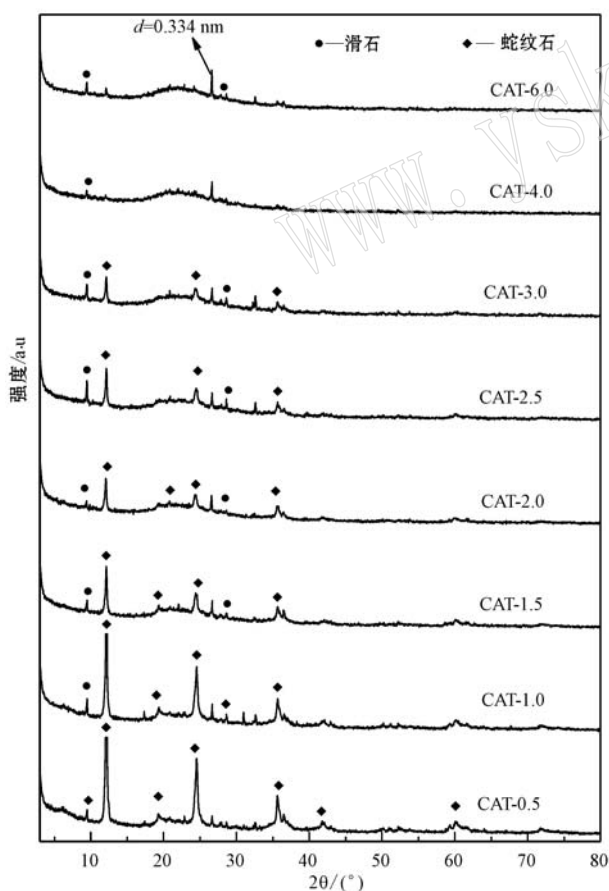


图3 不同  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比焙烧产物水浸残渣的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of washing mix-roasting residues in molar ratio of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$

物水浸残渣中剩余的主要物相仍为蛇纹石,其中  $d$  值为 0.726、0.459、0.362 和 0.251 nm 的特征衍射峰分别对应于蛇纹石的(002)、(110)、(004)和(201)面网; $d$  值为 0.936、0.459 和 0.311 nm 的衍射峰分别对应于滑石的(002)、(111)和(006)面网;水镁石、方解石和富铬斜绿泥石的特征衍射峰消失。这表明水镁石、方解石和富铬斜绿泥石比蛇纹石和滑石具有更好的反应活性,在硫酸氢铵用量较低时即分解完全。

随着  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比的不断增加,水浸残渣中蛇纹石的(002)和(004)衍射峰强度逐渐降低至基本消失,其他弱衍射峰首先逐渐消失。同时,  $2\theta = 10 \sim 30^\circ$  范围内出现的属于无定形  $\text{SiO}_2$  的弥散衍射峰不断增强;  $2\theta$  为  $26^\circ$  附近出现的  $d = 0.334$  nm 尖锐衍射峰也逐渐增强,该峰与石英的(101)面网衍射峰一致(Liu *et al.*, 2007; 刘琨等, 2007)。  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比的改变,基本不影响滑石特征衍射峰的强度。这表明随  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  用量的增加,蛇纹石结构不断遭到破坏,氢氧化镁八面体片组分与  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  反应形成硫酸盐,并放出氨气和水分子(宋鹏程等, 2015); 残留的硅氧四面体片骨架组分重组、修饰形成非晶质  $\text{SiO}_2$ ; 而石棉尾矿中的滑石相对蛇纹石具有更强的化学稳定性,在设定的焙烧条件下没有明显变化。

## 2.2 焙烧温度

图4是焙烧条件设定为  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比 4.0、焙烧时间 2.0 h、尾矿粒度 60 目、焙烧温度分别为 120、270、300、390、460、500 $^\circ\text{C}$  时与焙烧产物的 MgO

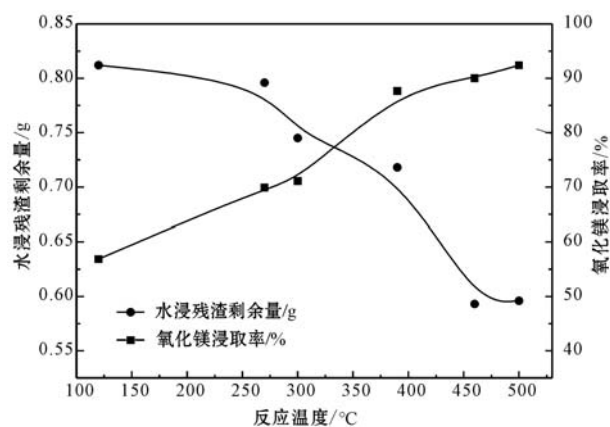


图4 焙烧温度与焙烧产物水浸残渣剩余量、MgO 浸取率的关系图

Fig. 4 Relationships between temperature, washing mix-roasting residue and MgO extraction rate

浸取率、水浸残渣剩余量的变化趋势图。从图 4 可以看出,焙烧温度对 MgO 的浸取率影响较大。随着焙烧温度的增加,焙烧产物的 MgO 浸取率不断增加,水浸残渣的剩余量不断减少。当焙烧温度为 460℃ 时,焙烧产物的水浸残渣剩余量达到最小。当焙烧温度为 500℃ 时, MgO 浸取率继续增大,但焙烧产物水浸残渣剩余量不仅没有继续减小反而略有增大,这可能因为蛇纹石及滑石中 MgO 被浸出后残留的硅氧四面体片中—OH 形成水合 SiO<sub>2</sub> 使得残渣的质量增加。

图 5 为不同焙烧温度下水浸残渣的 XRD 图谱。由图可知,当焙烧温度为 120℃,焙烧产物水浸残渣中水镁石、方解石和富铬斜绿泥石的特征衍射峰全部消失,仅显示蛇纹石和滑石的特征衍射峰。随着焙烧温度的增加,蛇纹石的(002)和(004)特征衍射峰逐渐减弱,至 500℃ 时全部消失;同时,在 2θ = 10 ~ 30° 范围内出现的属于无定形 SiO<sub>2</sub> 的弥散衍射峰不断增强;在 2θ 为 26° 附近出现的 d = 0.334 nm 的

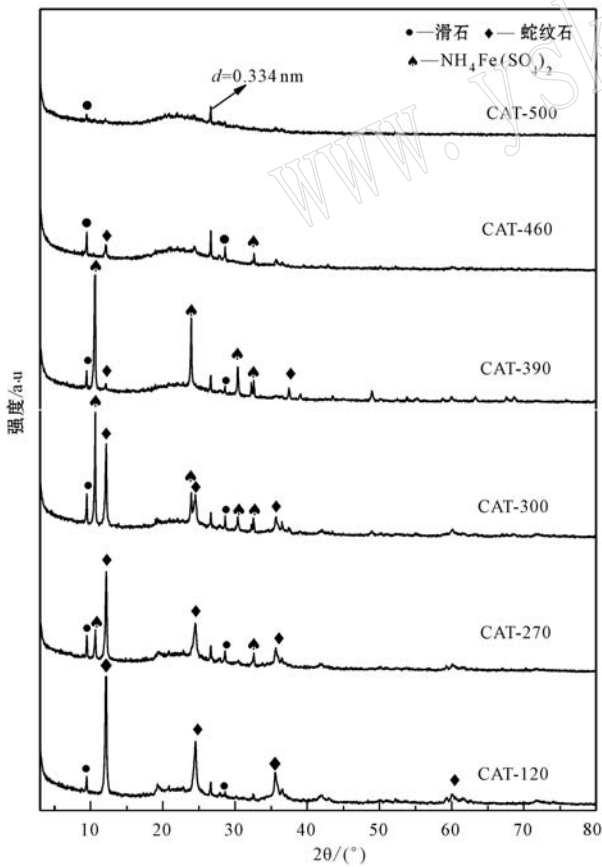


图 5 不同焙烧温度下焙烧产物水浸残渣的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of washing mix-roasting residues in temperature

特征衍射峰也逐渐增强;而对于滑石特征衍射峰的强度,焙烧温度为 500℃ 时与 120℃ 时相比,前者的强度略有降低,表明滑石也与 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 发生了反应。其中,焙烧温度为 270℃ 时,水浸残渣中出现难溶的中间产物硫酸铁铵[NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]的特征衍射峰,随着焙烧温度的增加,硫酸铁铵的特征衍射峰增强,至 390℃ 时达到最强,460℃ 时基本消失,表明硫酸铁铵在焙烧至 460℃ 后转化为可溶解的硫酸铁(王若超等, 2013; 宋鹏程等, 2015),水浸时被浸出。

### 2.3 焙烧时间

图 6 是焙烧条件设定为 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>/MgO 摩尔比 4.0、焙烧温度 500℃、尾矿粒度 60 目、焙烧时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 h 时与焙烧产物的 MgO 浸取率、水浸残渣剩余量的变化趋势图。可以看出,焙烧时间对 MgO 的浸取率影响较小。当焙烧时间为 0.5 h 时, MgO 浸取率已经达到 88.86%,焙烧时间在 1.0 ~ 3.0 h 时, MgO 浸取率缓慢增加,焙烧产物的水浸残渣剩余量逐渐减小;由 3.0 ~ 4.0 h 时, MgO 浸取率基本保持不变,焙烧产物水浸残渣剩余量有微量的增加,这主要与滑石中 MgO 被浸出后残留的硅氧四面体片形成水合 SiO<sub>2</sub> 使残渣的质量增加有关。

图 7 为不同焙烧时间下焙烧产物水浸残渣的 XRD 图谱。由图可知,焙烧时间为 0.5 h 时,焙烧产物水浸残渣中仅保留蛇纹石和滑石的特征衍射峰,且蛇纹石的(002)和(004)面网的特征衍射峰强度减弱,表明蛇纹石大部分反应分解;同时,反应产物中出现难溶的硫酸铁铵的强特征衍射峰。焙烧时间为

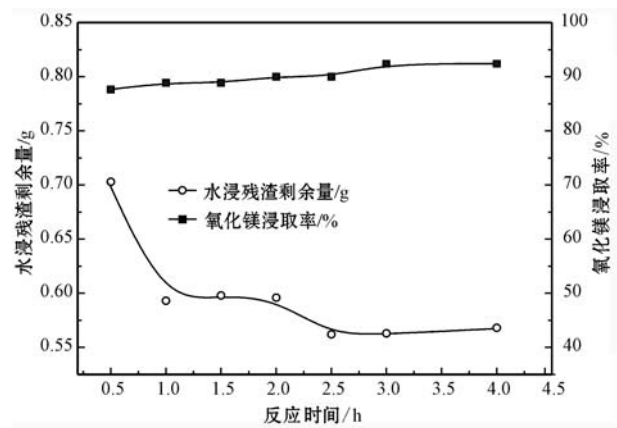


图 6 焙烧时间与焙烧产物水浸残渣剩余量、MgO 浸取率之间关系图

Fig. 6 Relationships between reaction time, washing mix-roasting residue and MgO extraction rate

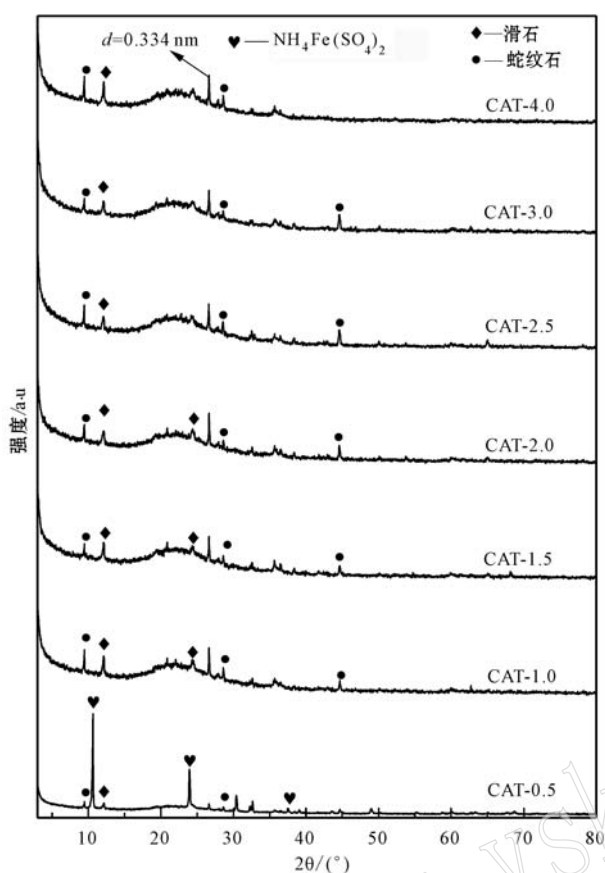


图7 不同焙烧时间下焙烧产物水浸残渣的XRD图谱  
Fig. 7 XRD patterns of washing mix-roasting residues during different reaction spans

1.0 h 时, 尽管蛇纹石的(002)和(004)及滑石的(001)面网的特征衍射峰仍明显存在, 但  $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$  范围出现的属于无定形  $\text{SiO}_2$  的弥散衍射峰和  $2\theta$  为  $26^\circ$  附近出现的  $d = 0.334 \text{ nm}$  特征衍射峰明显增强, 表明有更多的蛇纹石被分解; 同时,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  的特征衍射峰消失, 表明其发生分解, 转变为可溶性的硫酸铁。随焙烧时间由 1.0~4.0 h, 水浸残渣中主要物相仍为部分剩余的蛇纹石和较难参与反应的滑石, 由于  $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$  范围出现的无定形  $\text{SiO}_2$  的弥散衍射峰和  $2\theta$  为  $26^\circ$  附近出现的  $d = 0.334 \text{ nm}$  特征衍射峰逐渐增强, 表明蛇纹石与  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  反应随焙烧时间的增加逐步趋于完全。但由于设计的石棉尾矿与  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  的反应体系为固相反应, 反应过程未设置搅拌过程, 因而难以使物料完全混匀, 故仍有少量蛇纹石没有彻底反应。

#### 2.4 尾矿粒度

图8是焙烧条件设定为  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比 4.0、焙烧温度  $500^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 2.0 h、尾矿粒度分别

为 60、80、100、120、140、160 目时与焙烧产物的  $\text{MgO}$  浸取率、水浸残渣质量的变化趋势图。可以看出, 石棉尾矿的粒度对  $\text{MgO}$  浸取率影响较小。随石棉尾矿粒度在 60~120 目范围内变化,  $\text{MgO}$  浸取率缓慢增加, 焙烧产物的水浸残渣剩余量不断减少; 粒度在 120~160 目范围内,  $\text{MgO}$  浸取率亦增加缓慢, 仅由 90.00% 增加到 92.41%, 而焙烧产物的水浸残渣剩余量由 0.615 g 减少到 0.599 g。从能耗角度考虑, 确定尾矿粒度为 120 目较为适宜。

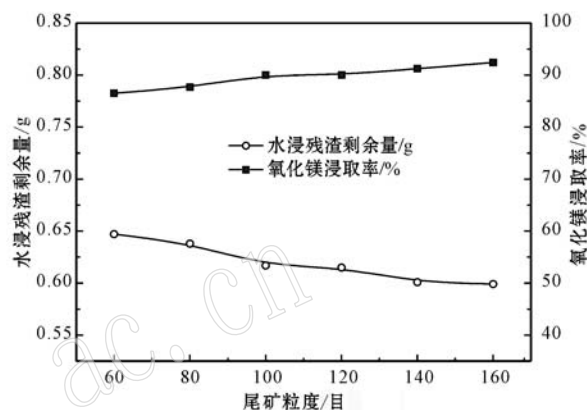


图8 尾矿粒度与焙烧产物水浸残渣剩余量、 $\text{MgO}$  浸取率之间的关系图

Fig. 8 Relationships between particle size, washing mix-roasting residue and  $\text{MgO}$  extraction rate

不同尾矿粒度时焙烧产物水浸残渣的XRD图谱(图9)表明, 尾矿粒度对水浸残渣的物相变化影响不大。当石棉尾矿的粒度为 60 目时, 焙烧产物水浸残渣中水镁石、菱镁矿等物相的特征衍射峰均消失, 仅保留蛇纹石和滑石的特征衍射峰, 且与滑石的特征衍射峰相对比, 蛇纹石的(002)和(004)面网的特征衍射峰强度明显较弱,  $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$  范围出现的属于无定形  $\text{SiO}_2$  的弥散衍射峰和  $2\theta$  为  $26^\circ$  附近的  $d = 0.334 \text{ nm}$  特征衍射峰也明显增强, 表明蛇纹石大部分被分解。随着尾矿粒度的减小, 由 120 目增加到 160 目, 不仅蛇纹石的(002)和(004)面网衍射峰强度有所减弱, 滑石的特征衍射峰也有所减弱, 而无定形  $\text{SiO}_2$  的弥散衍射峰和  $d = 0.334 \text{ nm}$  特征衍射峰有所增强, 但这些变化不够明显, 进一步说明尾矿粒度对矿物分解反应和  $\text{MgO}$  浸取率的影响较小。

### 3 结论

(1) 在焙烧过程中, 石棉尾矿中蛇纹石、滑石、水镁石、方解石和富铬斜绿泥石与硫酸氢铵的反应

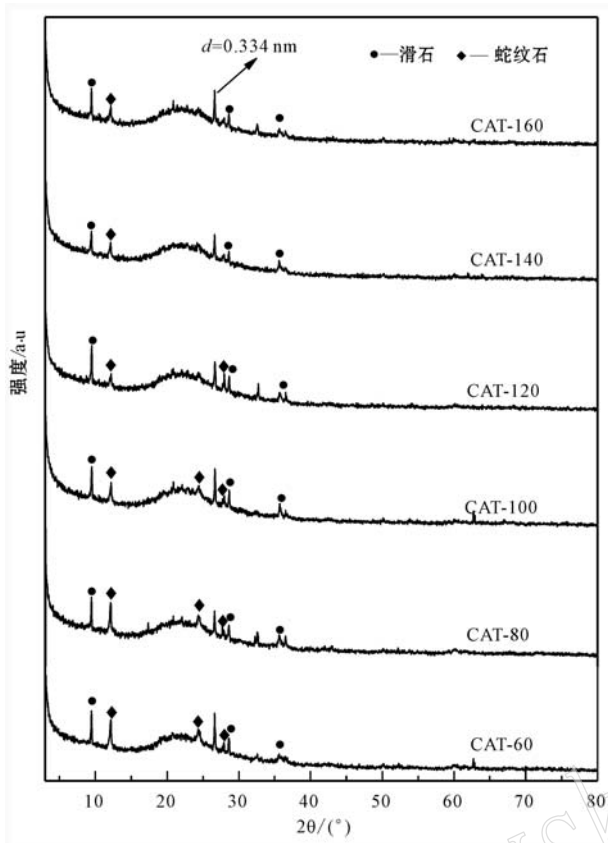


图9 不同尾矿粒度焙烧产物水浸残渣的XRD图谱  
Fig. 9 XRD patterns of washing mix-roasting residues in different particle sizes

活性不同,水镁石、方解石和富铬斜绿泥石较高,蛇纹石次之,滑石最差。这取决于矿物的热稳定性和耐酸性。

(2) 石棉尾矿中的主要矿物蛇纹石在焙烧过程中与硫酸氢铵发生了化学分解反应,主要形成可溶解的硫酸镁和无定形  $\text{SiO}_2$  残骸。

(3) 石棉尾矿与硫酸氢铵混合焙烧浸取  $\text{MgO}$  的优化工艺参数为:  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{MgO}$  摩尔比 4, 焙烧温度  $500^\circ\text{C}$ , 焙烧时间 2 h, 尾矿粒度 120 目。

## References

- Experience N, Romao I, Fagerlund J, *et al.* 2013. Performance assessment of producing  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  for  $\text{CO}_2$  mineral sequestration[J]. *Applied Energy*, 106: 116~126.
- Jiang Yanpeng, Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, *et al.* 2010. Study on calcined chrysotile asbestos tailing leaching in acid[J]. *Non-Metallic Mines*, 33(6): 7~11(in Chinese with English abstract).
- Liu K, Feng Q M, Yang Y X, *et al.* 2007. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 353: 1 534~1 539.
- Liu kun, Feng Qiming, Yang Yanxia, *et al.* 2007. Preparation of silica nanowires derived from chrysotile[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 35(2): 164~169(in Chinese with English abstract).
- Marisa R F and Javier H. 2013. Comparative effect of chrysotile leaching in nitric, sulfuric and oxalic acids at room temperature[J]. *Chemical Geology*, 352: 134~142.
- Mendelovici E and Fros R L. 2005. Pioneer studies on HCl and silylation treatments of chrysotile[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289: 597~599.
- Myroslav S, Janusz N and Buszewski B. 2011. Structural features of natural and acids modified chrysotile nanotubes[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72: 1 015~1 026.
- Song Pengcheng, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan, *et al.* 2015. Preparation of fibri form silica via extraction of metal oxide by mix-roasting from chrysotile fibers[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 43(5): 693~698(in Chinese with English abstract).
- Song Pengcheng, Peng Tongjiang, Xian Haiyang, *et al.* 2013. Reuse and mineralogy characteristics for chrysotile asbestos tailing from Akesai[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(6): 905~910(in Chinese with English abstract).
- Trefler B, Adam P and Nowak M. 2004. The waste free method of utilizing asbestos and the products containing asbestos[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 6(4): 60~63.
- Wang Ruochao, Zhai Yuchun and Ning Zhiqiang. 2013. Roasting kinetics of fly ash and ammonium hydrogen sulfate[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 13(4): 621~625(in Chinese with English abstract).
- Wypych F, Schreine W H and Emerson Richard Jr. 2004. Grafting of phenylarsonic and 2-nitrophenol-4-aronic acid onto disordered silica obtained by selective leaching of brucite-like sheet from chrysotile structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 167~173.
- Zeng Li, Sun Hongjuan and Peng Tengjiang. 2012. Research of magnesium extracted from asbestos tailings by ammonium sulfate calcination method[J]. *Non-Metallic Mines*, 35(2): 8~11(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 姜延鹏, 孙红娟, 彭同江, 等. 2010. 温石棉尾矿焙烧活化浸取氧化镁的实验研究[J]. *非金属矿*, 33(6): 7~11.
- 刘 琨, 冯其明, 杨艳霞, 等. 2007. 纤蛇纹石制备氧化硅纳米线[J]. *硅酸盐学报*, 35(2): 164~169.
- 宋鹏程, 彭同江, 孙红娟, 等. 2015. 纤蛇纹石焙烧去金属氧化物制备纤维状二氧化硅[J]. *硅酸盐学报*, 43(5): 693~698.
- 宋鹏程, 彭同江, 鲜海洋, 等. 2013. 阿克塞石棉尾矿矿物学特征及开发利用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(6): 905~910.
- 王若超, 翟玉春, 宁志强. 2013. 粉煤灰与硫酸氢铵焙烧反应动力学[J]. *过程工程学报*, 13(4): 621~625.
- 曾 丽, 孙红娟, 彭同江. 2012. 硫酸铵焙烧活化石棉尾矿提取镁实验研究[J]. *非金属矿*, 35(2): 8~11.