

利废工艺

铬渣、矿渣复合硅酸盐水泥研究

霍冀川, 谭敏, 曹卫东

(西南工学院, 四川 绵阳 621002)

摘要:研究了铬渣、矿渣复合硅酸盐水泥物理性能和含铬渣水泥试样中水溶性 Cr^{6+} 浸出浓度。结果表明, 掺入铬渣对复合硅酸盐水泥早期强度有利, 而矿渣对复合硅酸盐水泥后期强度的贡献优于铬渣。生产 425R 早强型铬渣、矿渣复合硅酸盐水泥最佳配合比为: 铬渣 10%, 矿渣 20%, 石膏 4%, 熟料 66%。此外, 含铬渣水泥试样水溶性 Cr^{6+} 的浸出浓度小于 0.5mg/L。

关键词: 铬渣; 矿渣; 复合硅酸盐水泥; 解毒

中图分类号: TD926.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2000)01-0041-04

1 前 言

铬渣是由铬铁矿加入纯碱、白云石、石灰石在 1100—1200℃ 焙烧, 用水浸出铬酸钠后的残渣, 每生产 1t 铬酸盐约产生 3—5t 铬渣。铬渣的主要矿物组成^[1] 为方镁石 (MgO)、硅酸二钙 ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)、铁铝酸四钙 (C_4AF)、亚铬酸钙 ($\alpha\text{-Ca}(\text{CrO}_2)_2$)、铬尖晶石

($(\text{Mg} \cdot \text{Fe})(\text{CrO}_2)_2$)、铬酸钙 (CaCrO_4)、四水铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 等。其中, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_4AF 和硅酸盐水泥熟料的矿物组成相同, 故铬渣具有一定的胶凝性。此外, 铬渣中含有一定量的碱和以水溶性四水铬酸钠形式存在的 Cr^{6+} , Cr^{6+} 被列为对人体危害最大的 8 种化学物质之一, 有致癌作用。由于铬渣中 Cr^{6+} 水溶性较强, 无控制堆积对环境造成极

大危害,因此对铬渣的治理和资源化是环境保护的重要任务。

矿渣是冶炼生铁时的副产物,它的主要矿物组成^[2]是假硅灰石(CS)、钙长石(CAS₂)、透辉石(CMS₂)、钙黄长石(C₂AS)、二硅酸三钙(C₃S₂)、硅酸二钙(C₂S)、尖晶石(MA)等,上述矿物中 C₂S 具有胶凝性。目前,广泛用于水泥行业作混合材的矿渣是高温熔融体用水急冷所得的粒化高炉矿渣,它主要由玻璃体组成(玻璃体含量一般在 85% 以上)。矿渣中的玻璃体含量越多,其活性越高。用矿渣作混合材的水泥其早期强度增长幅度往往低于后期强度,而水泥早期强度太低,会给工程施工带来极大不便,因而矿渣在水泥中的掺量不能太大。当有碱存在时,碱可

以激发矿渣的活性,使水泥早期和后期强度同步增长,从而加大矿渣的掺量。

利用铬渣和矿渣生产复合硅酸盐水泥,一方面可利用铬渣中的碱激发矿渣的活性,提高水泥的强度,增大矿渣的掺量。另一方面又可使铬渣中的有毒成分 Cr⁶⁺得到有效固化,解除毒性,变废为宝,具有重要的社会效益、环境效益和经济效益。

2 原材料和实验方法

2.1 原材料

熟料、矿渣、石膏取自都江堰市岷江水泥厂,铬渣取自都江堰市化工厂,全部原材料化学成分见表 1。

利用表 1 矿渣化学成分,计算该矿渣的

表 1 原材料化学成分(%)

项 目	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO	总 Cr* (以 Cr ₂ O ₃ 计)
熟 料	0.82	19.61	5.47	4.84	64.81	2.11	1.09	2.15	
矿 渣	1.62	37.56	15.68	2.29	33.81	3.20			
石 膏	18.52	3.60	2.30	1.28	30.42	1.03	41.71		
铬 渣	19.10	8.56	9.26	7.68	28.50	16.73			3.52

* 其中水溶性 Cr⁶⁺浓度为 625mg/L。

碱性系数 Mo:

Mo = $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{33.81 + 3.20}{37.56 + 15.68}$
= 0.70 < 1

知该矿渣为酸性矿渣,其玻璃体含量较高,质量系数 K 为:

K = $\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2}$
= $\frac{33.81 + 3.20 + 15.68}{37.56} = 1.40 > 1.2$

符合用于水泥中的粒化高炉渣的国家标准 GB203-78 要求。

2.2 实验方法

2.2.1 试样制备

分别将原材料在球磨机中粉磨,细磨控制为 80μm 方孔筛筛余量 4%—6%,然后按表 2 所给原材料配合比计量配料,并在混料机中混和均匀制成试样备用。

2.2.2 水泥物理性能试验

表 2 试样编号和配合比(%)

编 号	铬 渣	矿 渣	石 膏	熟 料
C ₀	0	0	4	96
C ₁	10	10	4	76
C ₂	10	20	4	66
C ₃	10	30	4	56
C ₄	20	10	4	66
C ₅	30	10	4	56

水泥细度检验按 GB1345-91 进行,水泥安定性按 GB750-65 进行,水泥凝结时间按 GB1346-89 进行,水泥胶砂强度按 GB177-85 进行。

2.2.3 含铬渣复合硅酸盐水泥试块 Cr⁶⁺浸出试验。

将水泥胶砂按 GB177-85 要求成型后放入养护箱,经 24±3h 后脱膜。脱模后,将试块放入塑料盆内,按固液比 1 : 10 加入蒸馏水,在标准条件下养护,每二周更换一次养护水,

并用二苯卡巴肼光度法测定养护水中浸出的 Cr^{6+} 浓度。

3 结果与讨论

3.1 铬渣、矿渣复合硅酸盐水泥最佳配合比
用铬渣、矿渣、石膏、熟料生产复合硅酸盐水泥,全部试样二水石膏的掺入量为 4%。为寻求铬渣、矿渣的最佳掺量,在配合比设计中,采用固定铬渣掺量 10%,改变矿渣掺量 10%—30%,研究矿渣掺量对复合硅酸盐水泥物理性能的影响;采用固定矿渣掺量 10%,改变铬渣掺量 10%—30%,研究铬渣掺量对复合硅酸盐水泥物理性能的影响。水泥物理性能试验结果见表 3。

表 3 水泥物理性能

编号	细度 (%)	压蒸安定性	凝结时间 (h min)		抗折强度 (MPa)		抗压强度 (MPa)	
			初凝	终凝	3d	28d	3d	28d
C ₀	4.5	合格	2:25	4:10	6.7	9.2	36.8	58.4
C ₁	5.0	合格	2:42	4:30	6.0	8.7	32.8	52.4
C ₂	4.8	合格	3:01	4:41	5.4	8.0	22.7	49.6
C ₃	4.3	合格	2:55	4:20	4.8	7.5	18.7	44.6
C ₄	4.5	合格	2:35	4:50	5.9	7.3	28.0	40.6
C ₅	5.1	不合格	3:20	5:15	5.6	6.6	25.9	34.5

从表 3 可知,试样 C₅,即铬渣掺量为 30%的复合硅酸盐水泥安定性不合格,这是因为铬渣中的方镁石 MgO 水化形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生体积膨胀所至。因此,铬渣作水泥混合材其掺量一般应控制在 20%以下。

由试样 C₀、C₁、C₄、C₅(即固定矿渣掺量 10%,改变铬渣掺量 10%—30%)抗压强度变化情况,研究铬渣掺量对复合硅酸盐水泥物理性能的影响。可以看出随铬渣掺量的增加,复合硅酸盐水泥 3d、28d 抗压强度逐渐减小。3d 抗压强度从 36.8MPa 减少至 25.9MPa,降低了 10.9MPa;28d 抗压强度从 58.4MPa 减少到 34.5MPa,降低了 23.9MPa。比较起来,3d 早期抗压强度的下降幅度小于 28d 后期抗压强度,这说明铬渣的掺入有助于提高复合硅酸盐水泥的早期强度。这是因为铬渣中的碱造成复合硅酸盐水泥中

矿渣玻璃体溶解条件,使矿渣玻璃体中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的 Si—O—Si 、 Al—O—Al 、 Al—O—Si 等共价键断裂,这样加快矿渣的水化,使复合硅酸盐水泥的早期抗压强度提高。但对 28d 后期抗压强度的贡献则主要依赖于水泥熟料和矿渣。随着铬渣掺量的增加,复合硅酸盐水泥熟料的含量则逐渐减少,因而抗压强度也随之减小。

试样 C₀、C₁、C₂、C₃(即固定铬渣掺量 10%,改变矿渣掺量 10%—30%)抗压强度变化规律则可研究矿渣掺量对复合硅酸盐水泥物理性能的影响。随矿渣掺量的增加,复合硅酸盐水泥 3d 抗压强度逐渐从 36.8MPa 降至 18.7MPa,下降了 18.1MPa;28d 抗压强度则从 58.4MPa 降到 44.6MPa,下降了 13.8MPa。显然,3d 早期抗压强度的下降幅度大于 28d 后期抗压强度。产生这种现象的原因是因为矿渣中的活性组分玻璃体结构致密,水化较困难,这样对复合硅酸盐水泥 3d 早期强度的贡献主要依赖于水泥熟料。而在复合硅酸盐水泥水化后期,由于矿渣玻璃体中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 发生水化生成水化硅酸钙及水化铝酸钙,呈现胶凝性能,因此,复合硅酸盐水泥中随矿渣掺量的增加,28d 抗压强度下降的程度低于 3d 早期抗压强度。由此可知矿渣可提高复合硅酸盐水泥的后期抗压强度。

从上面铬渣和矿渣掺量对复合硅酸盐水泥抗压强度的影响的特点知,铬渣有助于提高水泥早期抗压强度,而矿渣则有助于提高水泥后期抗压强度,它们各自的特点正好形成互补。这样,我们就可利用铬渣和矿渣生产早强型 425R 复合硅酸盐水泥。根据国家标准 GB12958-91 对 425R 复合硅酸盐水泥物理性能的要求,3d 抗折、抗压强度分别大于 4MPa 和 21MPa,28d 抗折、抗压强度分别大于 6.5MPa 和 42.5MPa。参照表 3 的试验结果,再考虑富余标号,得出用铬渣、矿渣生产 425R 复合硅酸盐水泥的最佳配合比为:铬渣

10%，矿渣 20%，石膏 4%，熟料 66%。

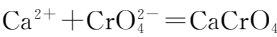
3.2 含铬渣复合硅酸盐水泥试块 Cr⁶⁺ 浸出试验

将含有铬渣的试样 C₁、C₂、C₃、C₄、C₅ 进行 Cr⁶⁺ 浸出试验，结果见表 4。

表 4 含铬渣的复合硅酸盐水泥
试样 Cr⁶⁺ 浸出试验

编号	Cr ⁶⁺ 浸出浓度(mg/L)		
	第 1、2 周 养护水	第 3、4 周 养护水	第 5、6 周 养护水
C ₁	0.058	0.007	0.002
C ₂	0.064	0.009	0.003
C ₃	0.063	0.011	0.003
C ₄	0.102	0.021	0.005
C ₅	0.155	0.027	0.009

从表 4 可以看出，用铬渣和矿渣生产的复合硅酸盐水泥 Cr⁶⁺ 浸出浓度都低于污水综合排放标准 GB8978-88 中规定的 Cr⁶⁺ 最高允许排放浓度 0.5mg/L，对人体和环境不会产生实质性污染危害。这说明复合硅酸盐水泥在水化、硬化过程中能将水溶性 Cr⁶⁺ 化合物四水铬酸钠固化在 cement 中，有效地抑制了它的浸出。其过程可解释如下：复合硅酸盐水泥中，熟料的主要矿物 C₃S、C₂S 在水化过程中产生 Ca²⁺，Ca²⁺ 和水溶性好的 Na₂CrO₄·4H₂O 中的 CrO₄²⁻ 反应：



生成较难溶的 CaCrO₄ 被很好地固化在 cement 中，并且，随着水泥强度的增长，这种固化效果越好，从而使 Cr⁶⁺ 的浸出浓度大大降低，达到解毒的目的。

4 结 论

1. 铬渣、矿渣生产复合硅酸盐水泥可起到优势互补的作用，其早强型 425R 水泥的最佳配合比为：铬渣 10%，矿渣 20%，石膏 4%，熟料 66%。

2. 铬渣、矿渣复合硅酸盐水泥对铬渣中的水溶性 Cr⁶⁺ 有很好的固化作用，使 Cr⁶⁺ 的浸出浓度小于 GB8978-88 中规定的 0.5 mg/L，不至于对人体和环境产生实质性的污染危害，从而达到 Cr⁶⁺ 解毒的目的。

3. 铬渣、矿渣生产复合硅酸盐水泥，不会产生二次污染，是铬渣治理和资源化的有效途径之一，具有重要的社会效益、环境效益和经济效益。

[参 考 文 献]

1 振明，等. 固体废物的处理与处置[M]. 北京：高等教育出版社，1993，338—339
2 方荣利，等. 水泥混合材[M]. 成都：成都科技大学出版社，1993，115—116

Investigation on Composite Portland Cement of
Chromate Sludge and Blast-furnace Slag

HUO Ji-chuan, TAN Min, CAO Wei-dong

(Southwest Institute of Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: The physical properities of composite Portland cement of chromate sludge and blast-furnace slag and the leaching concentration of water soluble Cr⁶⁺ from the cement samples have been determined. The results show that the mixing chromate sludge is good for the early strength of composite Portland cement and the blast-furnace slag's contribution for the later strength of composite Portland cement is more than chromate sludge's. The best mix proportion of producing 425R early strength composite Portland cement of chromatte sludge and blast-furnace slag is chromate sludge of 10%, blast-furnace slag of 20%, gypsum of 4% and clinker of 66%. Otherwise, it was found that the leaching concentration of water soluble Cr⁶⁺ in the cement samples of the mixing chromate sludge is not over 0.5mg/L.

Key words: Chromate sludge; Blast-furnace slag; Composite Portland cement; Detoxication

收稿日期: 1999-04-15