

硫酸铝渣替代部分矿渣作混合材对水泥性能的影响

刘孟贺

(洛阳工业高等专科学校, 河南 洛阳 471003)

摘要 :生产硫酸铝排出的尾渣,是一种具有富含活性 SiO_2 的人工火山灰材料,可部分替代矿渣作水泥的混合材。试验结果表明:当硫酸铝渣以 3% ~ 10% 等量替代部分矿渣作混合材时,可缩短水泥凝结时间,提高水泥 28d 强度,但标准稠度需水量明显增加。

关键词 :硫酸铝尾渣;高炉矿渣;水泥性能

中图分类号 :TQ172.71 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-653X(2006)04-0040-04

4 结 语

山东省某黄金氰化厂氰化尾矿粒度细,泥化、氧化现象严重,实验室的研究表明,先采用一粗两扫三精的优选浮选铅流程,再采用一粗两扫两精的活化浮选铜流程,可使铜铅分离,获得铅回收率、品位分别为 76.51%、43.28%,铜回收率、品位分别为 62.03%、18.02% 的合格铅精矿和铜精矿,有效地回收了氰化尾矿中的有价金属元素。

参考文献:

- [1] 贺政,等. 氰化尾渣中铅锌浮选影响因素及解决方案浅析[J]. 矿冶, 2003(9): 25 ~ 28.
- [2] 赵志新,等. 金精矿氰化尾渣回收铜的生产实践[J]. 黄

金, 2001(3): 37 ~ 39.

- [3] 郑晔,等. 黄金矿山氰化尾矿综合回收研究与实践[J]. 黄金, 2003(5): 33 ~ 38.
- [4] 于振福,等. 从氰化尾矿中浮选回收铅、锌的生产实践[J]. 黄金, 2002(7): 28 ~ 30.
- [5] 刘成江,等. 老柞山金矿氰化炭浆尾矿中铜金回收[J]. 黄金, 2001(6): 33 ~ 35.
- [6] 许阳芳. 新疆某氰化厂尾矿综合回收试验研究[J]. 新疆有色冶金, 2002(4): 15 ~ 17.
- [7] 罗中杰. 银洞坡金矿氰化尾矿直接浮选回收铅、金、银的工艺研究和生产实践[J]. 黄金, 1998(7): 44 ~ 45.
- [8] 张恺. 浮选药剂的组合使用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1994.

Experimental Research on Comprehensive Recovery of Copper and Lead from Tailings of a Gold Cyanide Leaching Plant

CUI Xue-qi, LU Xian-jun, HU Shu-gang, QIU Jun

(Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, China)

Abstract :The experimental research on comprehensive recovery of copper and lead from the tailings of a gold cyanide leaching plant in Shandong is performed. The technological flowsheet of selective flotation of lead and flotation of activated copper is adopted. Test results showed that the qualified lead concentrate with the recovery of 76.51% and the grade of 43.28% can be produced by using the flotation flowsheet of "one roughing - two scavenging - three cleaning". The reagent combination adopted is as follows: sodium silicate is used as a dispersant, zinc sulfate is used as a depressor of sphalerite, and sodium amyl xanthate and sodium diethyl dithiocarbamate (DDTC) are used as collectors. The qualified copper concentrate with the recovery of 62.03% and the grade of 18.02% can be produced by using the flotation flowsheet of "One roughing - two scavenging - two cleaning". In this circumstance, reagent A is used as a remover of reagent, copper sulfate and reagent B are used as activators, and butyl ammonium aerofloat and Z-200 are used as collectors.

Key words :Cyanide tailings; Copper; Lead; Comprehensive recovery

收稿日期 2005-09-09

作者简介:刘孟贺(1966-),男,高级工程师,在读硕士生,研究方向为材料工程。

在水泥中掺加两种或多种混合材 ,可不同程度提高水泥力学强度和混合材掺量 ,并有助于改善水泥性能。同时 ,混合材双掺工艺也是利用分散的、小批量工业废渣的有效途径。

硫酸铝渣是化工厂利用铝矾土和硫酸生产硫酸铝后的剩余物 ,我国现在年排放总量超过 60 万 t。目前 ,这类废渣主要以堆填方式处置 ,不仅占用土地 ,而且污染环境。研究表明 ,硫酸铝渣具有较高的活性 ,属人工火山灰材料的一种 ,可以用作水泥的混合材^[1]。

本文主要研究了用硫酸铝渣部分替代矿渣作水泥混合材对矿渣水泥性能的影响 ,以促进硫酸铝渣在矿渣水泥生产方面的应用。

1 原材料

硫酸铝渣 来自河南鹤壁某化工厂 ,干燥后呈灰白松散粉粒状。主要化学成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃ ,经 X 射线衍射分析 ,证明含有大量的非晶质相和少量的粘土晶质相 ,同时具有较大的内比表面积。

矿渣 :安钢高炉水淬矿渣。
熟料 :鹤壁某水泥厂干法回转窑熟料。
石膏 :山西产天然二水石膏。

硫酸铝渣、矿渣、熟料化学成分及质量指标见表 1。
以熟料、35% 矿渣、4% 天然二水石膏混合 ,用实验室 Φ500 × 500 球磨粉磨制得的矿渣硅酸盐水泥作基准水泥 ,比表面积控制在 350 ± 10m²/kg。

表 1 原材料成分及质量指标

物 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	f - CaO	SO ₃	Loss	质量系数
熟 料	21.54	4.77	4.23	2.05	64.37		0.25	0.37	0.42		0.85	0.12	0.79	
硫酸铝渣	71.56	8.30	1.91	0.48	0.67							3.47	12.66	
矿 渣	33.94	9.38	1.23	6.37	43.83	0.32	0.48	0.26	1.34	0.06		0.82	1.17	1.72

2 检测方法

水泥强度按 GB/T17671 - 1999 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法) ;水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法按 GB/T1346 - 2001 进行 ,其中安定性检验采用试饼法 ;比表面积按 GB/T8074 - 1987 采用 DBT - 127 型勃氏透气比表面积仪测定。

3 试验方案及结果

分别以 3%、5%、7%、10% 的硫酸铝渣等量替换基准矿渣水泥配料中的矿渣 ,然后与熟料、矿渣、石膏混合粉磨进行配比试验。粉磨细度控制在 350 ± 10m²/kg ,石膏掺量固定为 4%。

试样配比方案见表 2 ,试验结果见表 3。

表 2 对比试样配比方案/%

编号	熟料	矿渣	硫酸铝渣	石膏
A0	61	35	0	4
A1	61	32	3	4
A2	61	30	5	4
A3	61	28	7	4
A4	61	25	10	4

注 :A0 为基准矿渣水泥

4 讨论与分析

4.1 标准稠度用水量

从表 3 可以看出 ,在矿渣水泥中掺加硫酸铝渣 ,其标准稠度需水量要比单掺矿渣的水泥高 ,硫酸铝渣替代量从 3% 提高至 10% ,水泥标准稠度需水量的增幅从 6% 增加到 17% ,远大于硫酸铝渣替代量

表 3 对比试验水泥物理性能数据表

编号	标准稠度用水量 /mL	凝结时间/h: min		3d 强度/MPa		7d 强度/MPa		28d 强度/MPa		安定性
		初凝	终凝	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	
A0	122(100.00)	2:39	3:45	6.55	32.40	7.88	44.35	8.40	61.45	合格
A1	130(106.56)	2:21	3:21	6.80	32.95	7.82	45.40	8.95	63.20	合格
A2	137(112.30)	2:25	3:20	6.57	30.70	7.38	46.70	9.20	62.35	合格
A3	137(112.30)	2:15	3:10	5.93	29.25	7.85	46.75	9.42	62.95	合格
A4	143(117.21)	1:45	3:15	6.76	33.80	8.53	49.40	9.22	63.90	合格

注 :括号内数据为掺入硫酸铝渣的矿渣水泥与单掺矿渣的水泥 ,两者标准稠度用水量之百分比。

的增加幅度。尤其当硫酸铝渣替代量大于 7% 以上时,水泥标准稠度需水量增加明显,对施工将产生不利影响。

标准稠度需水量明显增加的原因在于,化工厂在制备硫酸铝的过程中,磨细的铝矾土经浓硫酸浸蚀后, Al_2O_3 被溶蚀,使得硫酸铝渣产生大量的空隙,这也是硫酸铝渣具有较大的内表面积和较高反应活性的原因。

4.2 凝结时间

表 3 表明,随硫酸铝渣替代量的增加,矿渣水泥的凝结时间明显呈缩短趋势,初凝缩短时间最少和最大分别为 14min、54min,平均 34min;终凝缩短时间最少和最大分别为 24min、35min,平均 29.5min。初凝和终凝都在国标允许范围内,凝结时间的缩短,有利于施工进度的加快。

凝结时间缩短的原因可能是由于在粉磨过程中,部分二水石膏脱水变成半水石膏,当含有半水石膏的水泥拌水后,由于硫酸铝渣的掺入,使得溶液中 SO_4^{2-} 较多,在开始水化的几小时内形成对于二水石膏的过饱和溶液,二水石膏产生重结晶,这种重结晶的作用超过生成钙矾石的作用时,使得水泥凝结时间缩短^[21]。

4.3 水泥强度

4.3.1 对 3d 强度的影响

从表 3 可以看出,硫酸铝渣替代部分矿渣的水泥试样,随硫酸铝渣替代量从 3% 增加到 7%,3d 强度呈逐渐降低趋势。当硫酸铝渣替代量为 3% 时,3d 强度首先达到一个高峰值,3d 抗折强度达到最高值 6.80MPa,超过基准水泥 3.82%;3d 抗压强度达到次高值,超过基准水泥 1.70%;当硫酸铝渣替代量为 7% 时,3d 强度达到最低值,3d 抗折、抗压强度分别比基准水泥低 9.47% 和 9.72%;当硫酸铝渣掺量为 10% 时,水泥 3d 强度有较大幅度的增长,其中 3d 抗折强度达到次高值,3d 抗压强度达到最高值,超过基准水泥 4.32%。

4.3.2 对 7d 强度的影响

试验结果表明(见表 3),硫酸铝渣替代部分矿渣的水泥试样,其 7d 的抗折强度与抗压强度的变化规律不相同。7d 抗折强度随硫酸铝渣增加变化趋势不太明显,除硫酸铝渣替代量为 5% 时,7d 抗折强度比基准水泥低 6.35%,为最低值,其余替代量为 3% 和 7% 的试样,7d 抗折强度基本与基准水泥相

当;当硫酸铝渣掺量达到 10% 时,7d 抗折强度达到最高值,较基准水泥高 8.25%。而 7d 抗压强度均高于基准水泥,且随硫酸铝渣掺量增加而增长,最低与最高增幅分别为 2.37% 和 11.39%。

4.3.3 对 28d 强度的影响

从表 3 看,28d 抗折、抗压强度均高于基准水泥,且强度变化趋势基本上随硫酸铝渣增加而增长。只是 28d 抗折强度最大值出现在硫酸铝渣掺量为 7% 时,较基准水泥高 12.14%,最低值出现在硫酸铝渣掺量为 3% 时,也较基准水泥高 6.55%。28d 抗压强度最大值出现在硫酸铝渣掺量为 10% 时,较基准水泥高 3.99%,最低值出现在硫酸铝渣掺量为 5% 时,较基准水泥高 1.46%。

4.3.4 机理分析

矿渣水泥加水后,首先是水泥熟料进行水化反应,生成水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化铁酸钙和氢氧化钙等。氢氧化钙是矿渣的碱性激发剂,可以使玻璃体中的 Ca^{2+} 、 AlO_4^{5-} 、 Al^{3+} 、 SiO_4^{4-} 离子进入溶液,生成新的水化物,即水化硅酸钙、水化铝酸钙。由于在矿渣水泥水化早期,水泥熟料矿物的含量相对减少(与硅酸盐水泥相比),液相的碱度相对偏低,而矿渣只有在熟料水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碱激发下才能更好地参加反应,表现出水硬活性来^[21]。因此,矿渣水泥的早期硬化较慢,3d 强度较硅酸盐水泥偏低。此时,矿渣微粉在水泥浆体中主要起填充作用,填充作用有助于强度增加。

当有一定量的硫酸铝渣替换矿渣掺入后,由于具有高活性的 SiO_2 迅速与硅酸盐矿物水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成 C-S-H,加速了硅酸盐矿物水化;另一方面,由于硫酸铝渣中相当数量易溶解于水的硫酸铝存在,水泥浆体中 SO_4^{2-} 和 Al^{3+} 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成颗粒极小的硫酸钙,与铝酸钙反应生成数量较多的钙矾石。这两方面的作用都有利于水泥 3d 强度的提高。但随着硫酸铝渣置换量的增加,短时间内参与上述反应过程的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量不会有大的变化,而由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度的降低和矿渣微粉量的减少,进一步弱化了矿渣的碱性激发效应和矿渣填充作用的增强效应,造成水泥 3d 强度在一定范围内随着硫酸铝渣置换量的增加而逐步降低。

当硫酸铝渣置换量进一步增加时,虽然矿渣碱性激发效应和矿渣填充作用被进一步弱化,但碱性混合材和酸性混合材合理匹配^[31],以及大量高活性

SiO_2 的存在,进一步加剧了硅酸盐矿物水化,提高了 C-S-H 的生成量,同时硫酸铝渣中 SO_4^{2-} 对矿渣的激发作用得到明显增强,从而使水泥 3d 强度明显提高。

随着水化时间的推移,液相中所析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 增多, OH^- 解离了矿渣玻璃体的结构,提高了矿渣的反应活性及反应速度,另一方面,使 SiO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有了更多的反应机会。水泥水化完成后,最终水化物为以 C-S-H(I) 为主的水化硅酸钙凝胶,以及水化铝酸钙、水化硫铝(铁)酸钙等,构成具有微晶结构的网络状晶体,提高了水泥石的致密度和机械强度,使水泥后期强度持续增长,超过矿渣水泥甚至硅酸盐水泥后期强度。

5 结论与建议

1. 以 3%~10% 的硫酸铝渣等量替换部分矿渣作混合材,可以使水泥的初凝和终凝时间不同程度的缩短,平均缩短时间约 30min,且都在国标允许范围内。凝结时间的缩短,对加快施工进度将产生有利的影响。

2. 随硫酸铝渣替代量的增加,水泥标准稠度需水量呈逐步增大的趋势,尤其当硫酸铝渣替代量大于 7% 时,水泥标准稠度需水量增加明显,同时胶砂粘性增大和易性差,对施工可能产生不利影响。所以,在实际生产时,硫酸铝渣的替代量应控制在 7% 下为宜。

3. 不同替代量的硫酸铝渣对水泥的强度影响较

复杂。对 3d 强度,当硫酸铝渣替代量由 3% 增加至 7% 时,其强度由高于基准水泥然后呈逐渐降低趋势,最低时 3d 抗折、抗压强度均较基准水泥低约 10%,但当硫酸铝渣替代量增至 10% 时,3d 强度达到或接近最高值;对 7d 强度,除硫酸铝渣替代量为 5% 时的抗折强度稍低外,其他替代量时的强度与基准水泥基本一致,28d 强度均大于基准水泥,且随替代量增加而呈增长的趋势。当硫酸铝渣替代量达到 10% 时,水泥各龄期强度均达到或接近最高值。综合考虑硫酸铝渣替代量对水泥需水量、凝结时间、强度等因素的影响,硫酸铝渣替代量建议以 5%~7% 为宜。

4. 影响水泥强度的因素很多,当以硫酸铝渣等量替换部分矿渣作混合材后,适当提高熟料矿物中 C_3A 的含量和掺加一定数量的石灰石,对水泥强度尤其是早期强度的影响值得研究。

5. 通过粉磨等机械手段提前对硫酸铝渣进行预处理,改变其微观结构,或掺加少量适宜的减水剂对降低水泥需水量和提高硫酸铝渣掺加量的效果,有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 陆士模,等. 硅质渣和矿渣双掺生产普通水泥[J]. 水泥, 2000(3): 7~9.
- [2] 汪澜. 水泥工程师手册[M]. 北京:中国建材工业出版社,1997.
- [3] 陈立军. 水泥混合材优化组合方法的研究[J]. 水泥, 1998(8): 4~6.

Influence of Aluminum Sulfate Tailings Used for Partially Replacing Blast – Furnace Slag as Mixed Materials on Cement Properties

LIU-Meng-he

(Luoyang Technology College, Luoyang, Henan, China)

Abstract: Aluminum sulfate tailings discharged during the production process of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ is a sort of man-made pozzolanic material containing reactive SiO_2 . It can partially replace blast-furnace slag as mixed materials used in production of cement. Test results showed that using 3%~10% aluminum sulfate tailings replaced equivalent blast-furnace slag as mixed materials, the setting time of the cement can be shortened obviously, and the 28d strength of cement is also increased.

Key words: Aluminum sulfate tailings; Blast-furnace slag; Cement property