



赤泥大掺量用于胶凝材料的研究

冯向鹏¹, 刘晓明², 孙恒虎¹, 白雪², 牛雪莲²

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084;

2. 中国矿业大学资源与安全工程学院, 北京 100083)

摘要:由于赤泥具有潜在的胶凝性能,因此可用作胶凝材料的掺和料。但由于赤泥掺量的增加会使材料性能直线下降,故一直未能实现大宗利用。本文利用 XRD、SEM、IR 等测试手段对赤泥物质构成进行了分析,解释了对赤泥进行热激发处理的机理。并在赤泥掺量 50% 的基础上,配合各种固体废弃物以及自配的调节剂,考察了胶凝材料的强度。结果表明,该胶凝材料可达到 42.5[#] 水泥强度性能的要求,从而有望实现赤泥的大宗利用。

关键词:赤泥; 活性; 热活化; 胶凝材料

中图分类号: TG31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2007)04-0035-04

1 前言

中国氧化铝工业经过 50 多年的发展,从无到有,已逐步发展壮大成为国民经济的一项支柱基础产业。但是随着铝工业的发展,生产氧化铝排出的赤泥量日益增加。目前,全世界每年约产生 6000 万 t 赤泥,我国的赤泥排放量每年大约也有 700 万 t 以上^[1]。大量的赤泥不仅占用了农田,而且污染了环境,因此必须对赤泥进行再处理加以利用。但是由于赤泥结合的化学碱难以脱除,又含有铁及其他多种杂质等原因,多年来研究进展不大,赤泥综合利用一直是一个世界性的难题^[2-4]。

我国是世界第四大氧化铝生产国,我国铝土矿资源的特点是以中品位的一水硬铝石型为主。由于铝的直接溶出性能较差,因此我国氧化铝生产除广西苹果铝业公司采用拜耳法外,其余大多采用烧结法或拜耳—烧结联合法^[5]。我国铝矾土原料品位低,赤泥产生量大,一般每生产 1t 氧化铝,约排出 1~2t 赤泥。目前仅五大氧化铝厂,年排出的赤泥量就达 500 万 t,累积赤泥堆存量高达 1 亿 t,其利用率仅为 15% 左右^[6]。

由于烧结法制铝过程中加入过量的 NaOH,因此赤泥中 Na₂O 含量较高,一般为 3.0%~3.25%,主要呈 Na⁺ 形式赋存于孔隙或溶液中,从而使赤泥呈强碱性。稀释 10 倍后其 pH 值仍为 11.25~11.50^[7],极高的 pH 值决定了赤泥对生物和金属、硅质材料的强烈腐蚀性,对生态环境造成了严重破坏^[8-9]。

赤泥的综合利用除了提取其中的有用组分外,主要是将赤泥作为一般矿物原料,整体加以利用。近年来,国内外在利用赤泥生产水泥、微晶玻璃、新型墙材、塑料填料等方面进行了广泛的研究^[10-11]。但由于赤泥利用量少,产品性能差、成本高等原因,绝大部分赤泥仍以堆存处置^[12]。

2 试验原料

2.1 赤泥的化学成分

本研究采用山东铝业公司烧结法排出的赤泥,堆放龄期为 6 个月,化学成分分析结果见表 1。

2.2 赤泥的物理性质

赤泥外观呈赤褐色,粒度细小不匀,物理性质与粘土相似。烧结法赤泥颗粒内部毛细网状结构十分

收稿日期:2006-11-30

基金项目:863 计划项目(2003AA332020),国家自然科学基金(50474002)共同资助。

作者简介:冯向鹏(1977-),男,博士生,研究方向为固体废弃物综合利用。

表 1 赤泥化学成分/wt%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O
12.5	22.6	42.7	1.4	15.8	4.1	—	0.8

发达,具有较大的比表面积,其勃氏比表面积一般达到 400m²/kg 以上,且有很强的亲水性能。

2.3 赤泥的 X 射线衍射分析

图 1 是经 100℃ 烘干并磨细后赤泥试样的 XRD 图。由图 1 可见,赤泥的矿物组成主要为 β-C₂S、C₃A、方解石、文石、赤铁矿、钙钛矿、水铝矿和 C-S-H 凝胶等。由于赤泥中含有一定量的能够发生水化反应的 β-C₂S、C₃A 及其他一些无定形铝硅酸盐物质,从而使赤泥具有一定的水硬活性。另一方面,细微的碳酸钙颗粒可与胶凝材料中的硫酸根离子和铝酸盐离子团反应生成水化碳铝酸钙,这将对水泥石结构的建立和密实化产生积极的作用^[5]。又因为磨细赤泥颗粒细小,可以填充材料空隙,能够进一步起到增强材料的作用。因此,赤泥可以用作胶凝材料的生产原料。

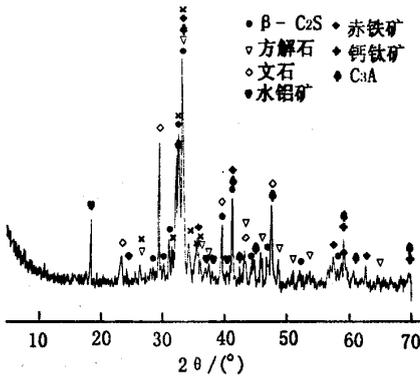


图 1 赤泥的 X 射线衍射谱图

但是在利用赤泥作为水泥混合材时赤泥的掺入量较少,且随着掺入量的增加,抗压强度大幅度降低。因此,开展赤泥综合利用的基础研究,突破传统硅酸盐水泥体系的局限,拓展胶凝材料的研究领域,是实现赤泥高效利用的重要途径之一。

2.4 赤泥的红外吸收光谱分析

图 2 为 100℃ 烘干并磨细处理后赤泥的红外吸收光谱图。谱图中尖端位于 3437cm⁻¹ 处的宽大吸收谱带是由赤泥中各种不同形态水分子中 O-H 键的伸缩振动引起的。这表明该赤泥中不仅含有结晶水、吸附水,而且还含有一定量的结构水。

1452cm⁻¹ 处的尖锐的吸收谱带是由碳酸钙中 CO₃²⁻ 的 C-O 键非对称伸缩振动引起的。995cm⁻¹ 处的吸收谱带是典型的 β-C₂S 的红外光谱吸收特征。因此,通过对赤泥进行煅烧处理,使其中的水分蒸发、碳酸钙分解以及铝硅酸类矿物的进一步无定形化,可以提高赤泥的反应活性。

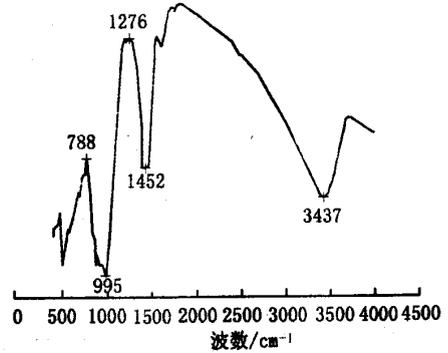


图 2 赤泥的红外吸收光谱图

3 赤泥基胶凝材料强度试验结果及讨论

由上述分析可知,赤泥中虽含有部分 β-C₂S、C₃A 等矿物,从而使其具有水硬活性,但其活性是潜在的。若将其进行煅烧处理,使其中的水分蒸发、碳酸钙分解,则可使其活性进一步提高。该实验将赤泥分别经过 100℃ 烘干、600℃ 和 800℃ 煅烧处理,考察了赤泥基胶凝材料胶砂强度,其结果见表 2。其中赤泥配加量均为 50%,其他部分为矿渣、煤矸石、钢渣以及自配的由天然矿物质构成的添加剂。

表 2 赤泥基胶凝材料胶砂强度试验结果

序号	煅烧温度 /℃	赤泥 /%	强度 /MPa			
			1d	3d	7d	28d
1	100	50	3.6	16.6	24.4	32.4
2	600	50	8.7	28.8	39.5	50.5
3	800	50	4.4	20.3	27.9	37.2

由表 2 可以看出,煅烧温度对赤泥胶砂的强度具有很显著的影响。该原料条件下,煅烧温度为 600℃ 时,赤泥的活性最好,此时该胶凝材料可以达到 42.5[#] 水泥强度标准要求,因此,经过适宜煅烧温度处理的赤泥可以作为胶凝材料的主要原料。

100℃ 烘干的赤泥和分别经 600℃、800℃ 煅烧处理赤泥的 SEM 显微形貌如图 3~5 所示。由图可见,100℃ 烘干处理的赤泥虽然已经脱除吸附水,但

是结构水和结晶水还没有脱除,因此颗粒比较规则,粒度较大。而在经过 600℃ 煅烧处理后,赤泥颗粒边缘出现了很多毛细网状结构,颗粒变得非常松散,这是其中的结晶水和结构水完全脱除以及部分碳酸盐部分分解的结果。800℃ 煅烧处理的赤泥中,碳酸盐进一步分解。但是此时部分铝硅酸盐类物质将由无定形向晶态转变,发生了烧结反应,颗粒团聚致使此温度下赤泥活性较差。

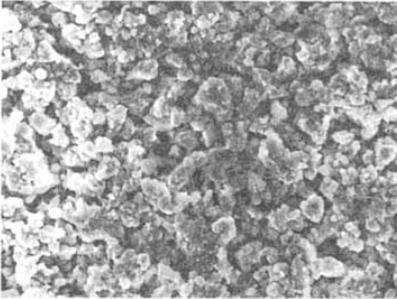


图3 100℃烘干赤泥(5000倍)的SEM照片

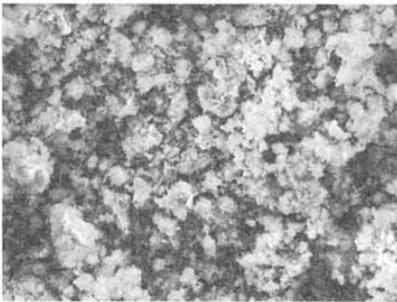


图4 600℃煅烧赤泥(5000倍)的SEM照片

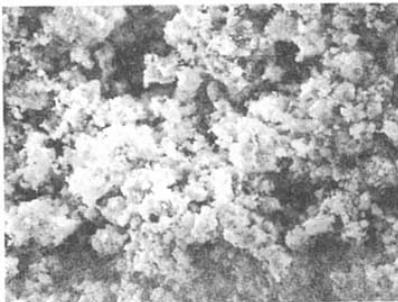


图5 800℃煅烧赤泥(5000倍)的SEM照片

4 结 论

1. 赤泥中含有部分 β - C_2S 、 C_3A 和无定形铝硅酸盐物质,从而使其具有一定的潜在活性。

2. 热激发可使赤泥的活性大大提高。该原料条件下,赤泥的适宜煅烧温度为 600℃。将 600℃ 煅烧赤泥(50%)配以矿渣、煤矸石、钢渣以及自配的调节剂生产胶凝材料,可以达到 42.5# 水泥强度标准的要求。

参考文献:

- [1] REN Dongmei, WANG Yanan. Comprehensive Utilization of Red mud[J]. Nonferrous Metals Industry, 2002(5): 57 ~ 58.
- [2] TP Porotnikova, EK Kocherova. Recovery of Scandium and Lanthanum from Belie Mud by Sulfating[J]. Tsvetn Metal (Russ), 1982(4): 110 ~ 111.
- [3] VA Dervyankin, TP Porotnikova, EK Kocherova. Optimization of conditions for the Sorption of Scandium from Sulfuric Solutions[J]. Tsven Metal (Russ), 1982(1): 62 ~ 65.
- [4] VA Derevyankin, MI Gasik. study of Lanthanum and scandium containing phases of aluminum calcium slag[J]. Tsvetn Metal (Russ), 1981(5): 84 ~ 85.
- [5] PAN Zhihua, CHENG Lin, LU Ying, et al. Hydration products of alk-aliactivated slag red mud cementations material[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 357 ~ 362.
- [6] LIANG Hua. Current Research Trends of Red mud[J]. World Nonferrous Metals, 1999(3): 32 ~ 34.
- [7] VA Derevyankin, EK Kocherova. Behavior of scandium and lanthanum during red mud treatment[J]. Tsvetn Metal (Russ), 1981(5): 119 ~ 120.
- [8] VA Derevyankin, EK Kocherova. Behavior of scandium and lanthanum in the production of alumina from Bauxite[J]. Tsvetn Metal (Russ), 1981(4): 86 ~ 89.
- [9] Hsonera, Sema, Arsenic removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Red Mud[J]. Waste Management, 2000(20): 761 ~ 767.
- [10] M Anna, P Paolo. New materials from industrial and mining wastes: glass ceramics and glass and drench wool fiber[J]. Int. J. Mineral Process, 1998(53): 121 ~ 134.
- [11] Neviny, Vahdettins. Utilization of bauxite waste inceramic glaze[J]. Ceramics International, 2000(26): 485 ~ 493.
- [12] Di Smirnov, TV Molchanova. Investigation of euphoric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production[J]. Hydro metallurgy, 1997, 45(3): 249 ~ 259.

粉煤灰合成4A分子筛的机理及工艺技术参数分析

付克明^{1,2}, 朱虹³

(1. 中国矿业大学, 北京 100083; 2. 焦作大学, 河南 焦作 454100;

3. 焦作市房管局住宅开发公司, 河南 焦作 454151)

摘要:通过分析粉煤灰的矿物组成、化学成分和4A分子筛合成机理,设计了粉煤灰水热法制备4A分子筛的工艺流程,并重点介绍了粉煤灰的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 、凝胶形成温度和时间、晶化温度和时间以及晶种添加等方面的原理及工艺参数选择情况,可为粉煤灰合成高品质的A型沸石提供借鉴。

关键词:粉煤灰; 4A分子筛; 水热法; 工艺参数

中图分类号:TQ536.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)04-0038-05

1 前言

生产分子筛通常采用碱和铝、硅酸钠等纯化工原料合成,原料的来源较少,价格较贵^[1]。用粉煤灰合成沸石分子筛的研究,是从1985年Holler和Wrisching^[2]开始的,至今已有20余年的历史。粉煤灰是煤或煤粉燃烧后的细粒分散状残余物^[3]。随着经济建设的发展,其排放量与日俱增。如果以粉煤灰为主要原料生产分子筛,不仅可节约化工原料,还有来源广泛、造价低廉等优势。

4A分子筛($\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$,也称4A沸石)在国家经济建设各部门有着广泛的应用,如合成洗涤剂、处理重金属废水等。近年来,用粉煤灰水热法合成4A分子筛的研究很多,但工艺技术参数选择差异较大,因此,有必要进行综合研究。

2 4A分子筛合成机理、原料和工艺流程

2.1 4A分子筛合成机理^[4]

从水热反应过程中活性煤矸石变化、液相组分浓度的变化及沸石晶体生长特征来看,4A分子筛-

Study on the High Use Ratio of Red Mud in Cementitious Material

FENG Xiang-peng¹, LIU Xiao-ming², SUN Heng-hu¹, BAI Xue², NIU Xue-lian²

(1. Tsinghua University, Beijing, China;

2. China University of Mining and Technology, Beijing, China)

Abstract: It is generally believed that red mud is one of the useful solid wastes in cementitious material because of its latent cementitious performance. However, the allowable ration of red mud in cement is very low and the strength of hardened cement paste has decreased deeply along with the increasing of red mud, thus, large amount of use of red mud has never been able to achievement. In this paper, by use of several testing methods, such as XRD、SEM、IR etc, the authors explained the mechanism of thermal activation of red mud. Combined red mud(50mass percent) with several other solid wastes and regulator which is produced by self, the strength of cementitious material sand grout can achieve the standard of 42.5[#] cement. Consequently, the realization of the massive utilization of red mud is feasible.

Key words: Red mud; Activity; Thermal activation; Cementitious material

收稿日期:2006-08-24

基金项目:河南省杰出青年基金资助项目(0612002400); 河南省科技攻关项目(0524440038)

作者简介:付克明(1965-),男,副教授,博士研究生,主要从事矿产资源利用及环境工程研究工作。