

用有色金属尾矿制备水泥的工艺条件

梁亮¹, 李凝^{1,2}, 韦立宁², 周龙萍²

(1. 广东石油化工学院化工与环境工程学院, 茂名 广东 525000;

2. 桂林理工大学化生学院, 桂林 广西 541004)

摘要: 本文将尾矿与水泥生料在不同比例及煅烧温度下制备了尾矿水泥熟料。利用 XRD 和 X 荧光检测技术对未煅烧的尾矿进行分析, 得到尾矿的晶相结构和化学组成。在此基础上考察了不同煅烧温度下得到的尾矿的晶相结构变化; 采用正交设计和单因素实验推荐了用尾矿为原料制备水泥熟料的工艺条件。研究结果表明: 在不同温度条件下煅烧的尾矿相态发生相应改变, 当煅烧温度达到 850℃ 时生成硅酸盐, 且随温度升高含量增多; 结合正交设计及单因素实验中水泥标准稠度和凝结时间的评判标准, 得出尾矿煅烧的最佳工艺条件为: 尾矿和水泥生料配比为 2 : 1, 煅烧温度为 1200℃, 煅烧时间为 30min。

关键词: 水泥; 工艺; 尾矿; 煅烧温度; 凝结时间

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.04.020

中图分类号: TD952, X97 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)04-0075-04

工业生产及煤矿开采累积的各类废弃物的处理一直是国际关注的焦点, 尤其是尾矿资源的堆积、丢弃造成的环境污染及其引起的连锁问题备受社会各界的关注^[1-6]。从废弃资源的回收利用角度出发, 应用有色金属尾矿制备水泥具有很强的实用价值, 但目前技术上尚未成熟, 因此大多数的尾矿在水泥中仍以少量掺杂为主。本文将尾矿与水泥生料以较高比例掺和后再经高温煅烧制备了尾矿水泥熟料, 在一定程度上解决了尾矿的资源化利用问题。

1 试验部分

1.1 尾矿熟料的制备

粉磨(60℃/24h)好的尾矿与水泥生料(市售, 60℃/24h)按照尾矿: 水泥生料为 9 : 1、17 : 3、4 : 1、10 : 1、8 : 1、5 : 1 和 2 : 1 的配比在密封式研磨机中粉磨均匀后移入坩埚, 于不同煅烧温度下在马弗炉(0 ~ 1300℃)内煅烧不同时间后, 将煅烧合格的尾矿水泥熟料利用密封式研磨机粉磨 15min。

1.2 表征及性能测试

XRD: 荷兰 PANalytical B. V. 公司制造; XRF: 瑞

士 ARL9800XP 公司制造, 采用粉末压片法测定; 标准稠度用水泥标准稠度凝结时间测定仪(维卡仪)测定。

2 结果与讨论

2.1 尾矿原料组分分析

图 1 和表 1 分别为采用 XRD 及 XRF 测定的未煅烧前的尾矿化学组成。

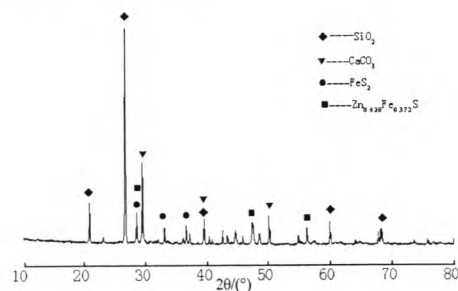


图 1 未煅烧前尾矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of tailings before roast

由图 1 可知: 在 $2\theta = 20.864^\circ$ 、 26.646° 、 36.554° 、 39.478° 、 50.153° 、 59.975° 和 68.332° 处出现

收稿日期: 2013-03-28

基金项目: 广西科学技术开发项目(桂科攻 11107021-1-5)

作者简介: 梁亮(1979-), 男, 硕士, 实验师, 主要从事功能材料研究工作。

SiO₂的特征衍射峰;在 $2\theta = 23.101^\circ$ 、 29.466° 、 36.039° 、 39.489° 、 43.244° 、 47.625° 、 48.615° 和 57.517° 处出现CaCO₃的特征衍射峰;在 $2\theta = 28.507^\circ$ 、 33.034° 、 40.754° 、 47.414° 、 56.258° 和 64.265° 处出现FeS₂的特征衍射峰;在 $2\theta = 28.470^\circ$ 、 47.350° 和 56.180° 处出现Zn、Fe的特征衍射峰。测试结果表明,尾矿主要成分为SiO₂、CaCO₃、FeS₂、Zn_{0.628}Fe_{0.372}S几种物质。由于尾矿在煅烧过程中,CaCO₃分解生成CaO,而FeS₂、Zn_{0.628}Fe_{0.372}S煅烧会发生氧化反应生成Fe₂O₃、SO₃、ZnO,故在尾矿的XRF数据表1中可见尾矿的氧化物组成为CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SO₃、MgO、Na₂O、MnO、PbO、ZnO、TiO₂和CuO等。而XRF检测数据中各组分的含量若小于2%,则该组分在XRD检测分析中因含量较低无法检测。故由表1和图1共同确认尾矿原料的化学主要组分为SiO₂、CaCO₃、FeS₂和Zn_{0.628}Fe_{0.372}S。

表1 尾矿的X荧光测定结果

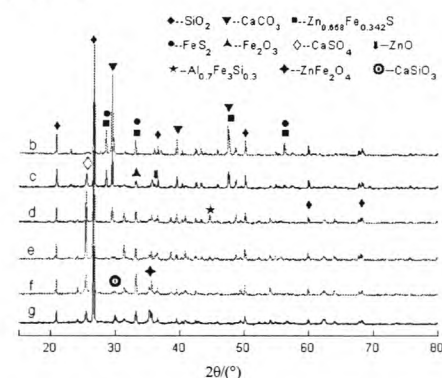
Table1 The results obtained from XRF of tailings

氧化物	质量分数 /%	氧化物	质量分数 /%	氧化物	质量分数 /%
SiO ₂	37.811	PbO	0.174	NiO	0.005
CaO	18.710	MnO	0.160	CdO	0.005
Fe ₂ O ₃	10.605	TiO ₂	0.142	Cr ₂ O ₃	—
Al ₂ O ₃	4.710	SnO ₂	0.120	ZrO ₂	—
SO ₃	15.189	Sb ₂ O ₃	0.089	Ga ₂ O ₃	—
ZnO	3.210	CuO	0.043	WO ₃	—
MgO	0.899	BaO	0.011	Nb ₂ O ₅	—
K ₂ O	0.763	SrO	0.008	MoO ₃	—
Na ₂ O	—	Rb ₂ O	0.007		
As ₂ O ₃	0.735	Bi ₂ O ₃	0.006	烧失量	6.316
P ₂ O ₅	0.273	V ₂ O ₅	0.006	BR	0.001

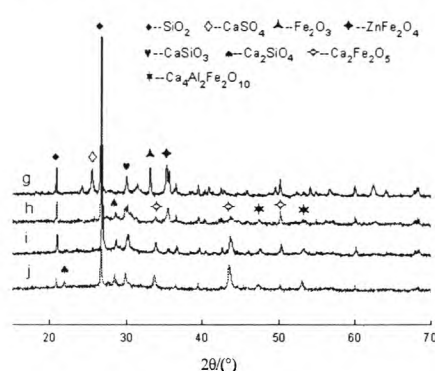
2.2 不同温度下尾矿熟料的晶相结构

图2(a)是在不同温度下(300℃~950℃)煅烧后的尾矿的XRD图谱。由图2(a)可知,300℃煅烧后的尾矿(图2,b曲线)相对于60℃干燥样衍射峰强度和位置未发生明显变化,表明此温度下尾矿并未发生反应。550℃到950℃煅烧后的尾矿在 $2\theta = 24.1^\circ$ 、 33.1° 、 35.6° 、 40.8° 和 49.4° 处都出现了斜方六面体结构的 α -Fe₂O₃的特征衍射峰,这是由于FeS₂及铁锌矿氧化放热生成Fe₂O₃。与此结果相对应的FeS₂及铁锌矿的特征峰在曲线d中消失。此外,550℃~950℃煅烧后的尾矿中在 $2\theta = 25.4^\circ$ 、 $31.$

3° 、 38.6° 和 40.7° 处都出现斜方晶系结构的CaSO₄的特征衍射峰,且其强度在750℃达到最高值,此后强度逐渐下将,直至1050℃(图2b,h曲线)时消失。CaSO₄特征衍射峰的出现是由于550℃煅烧下,尾矿中存在的CaCO₃开始分解,并与SO₂反应转化成CaSO₄,在图2a中明显表现为CaCO₃衍射峰强度逐渐减弱,直至750℃完全消失(曲线e),随着煅烧温度的升高,部分的CaSO₄分解与钙结合生成CaSiO₃(曲线f), α -SiO₂的存在起到脱硫作用,且减少了钙的活性中心。此外,Zn起到助熔作用会与Fe形成铁锌尖晶石^[7]。



(a) 300℃~950℃煅烧的尾矿XRD图谱



(b) 950℃~1200℃煅烧的尾矿熟料XRD图谱

(a-300℃~950℃; b-950℃~1200℃; b-300℃;
c-550℃; d-650℃; e-750℃; f-850℃; g-950℃;
g=950℃; h-1050℃; i-1150℃; j-1200℃)

图2 不同煅烧温度下尾矿熟料的XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrums at different temperature of tailings roasted

由图2(b)可知,随着煅烧温度从950℃~1200℃, α -SiO₂的衍射峰强度明显减弱,峰形稍微有些宽化,Fe₂O₃的衍射峰强度逐渐变高。这说明在烧

结的过程中,α-SiO₂的含量在不断减少,且大部分的晶体结构虽然没有被瓦解但是有缺陷或者畸变产生^[8-9]。在950℃时还存有较多的CaSO₄(曲线g),在1050℃时CaSO₄开始大量分解,各样品均在2θ分别为30.1°、25.3°、26.9°、36.3°、38.6°和39.3°处出现了三斜晶系的层状结构的CaSiO₃特征衍射峰;在1050℃~1200℃煅烧的尾矿在2θ=34.1°、35.6°、51.3°和47.7°处出现四方晶系的Ca₂SiO₄(曲线h~j)特征衍射峰,这说明作为分解产物的CaO与SiO₂反应生成熟料,C₂S大量形成。在950℃~1150℃煅烧的尾矿2θ分别为35.3°、62.3°、56.8°、29.8°和43.0°处都出现了立方相结构的ZnFe₂O₄的特征衍射峰。在1050℃~1200℃煅烧的尾矿在2θ=34.1°、47.3°、50.4°和52.9°处出现了Ca₄Al₂Fe₂O₁₀复合氧化物的特征衍射峰,这是由于本实验中的尾矿原料的铝铁比含量比较低,所以没有铝酸三钙的形成^[10],而是将全部的氧化铝和氧化铁与氧化钙结合生成铁铝酸四钙(Ca₄Al₂Fe₂O₁₀),多余的氧化铁则生成铁酸二钙(Ca₂Fe₂O₅)。由此可知,在1050℃~1200℃由于多余的Fe₂O₃存在,所以在此温度段一直有Ca₂Fe₂O₅生成。

2.3 实验条件初步探讨

2.3.1 正交实验法凝结时间测定

将尾矿粉与水泥生料按照正交表设计的配比9:1、17:3和4:1混合均匀制成混合生料,在正交设计设定的不同温度,时间下高温煅烧。

表2 凝结时间表

Table 2 Rough condensation schedule

序号	煅烧温度 /℃	煅烧时间 /h	尾矿:水泥 生料	初凝时间 /min	终凝时间 /min	硬度
1	850	1	9:1	53	488	9
2	850	2	17:3	30	453	10
3	850	3	4:1	135	550	8
4	900	2	9:1	415	1028	3
5	900	3	17:3	413	1026	2
6	900	1	4:1	411	1023	7
7	950	3	9:1	408	943	4
8	950	1	17:3	274	643	5
9	950	2	4:1	135	935	6

表2还列举了对应正交实验的9个样品的硬度测试。根据表2中数据的均值和极差分析得出最佳

的工艺条件:煅烧温度为850℃,尾矿和水泥生料配比为17:3,煅烧时间为2h。还根据正交实验分析中的极差分析结果得出,煅烧温度、煅烧时间、掺杂比等因素对尾矿水泥性能的影响顺序为煅烧温度>煅烧时间>尾矿与水泥生料的配比。

2.3.2 单因素法水泥熟料凝结时间测试

由文献^[11]可知硅酸盐水泥熟料形成的煅烧温度一般在1250℃~1450℃,但本文所选尾矿含有FeS₂,具有助燃作用,故熟料熔点稍低。设定在1200℃下煅烧30min,其中尾矿:水泥生料为10:1、8:1、5:1、4:1和2:1。根据国家标准水泥测试方法测试样C1~C6的标准稠度用水量、初凝时间、终凝时间,其主要性能数据见表3。

表3 尾矿水泥熟料的性能

Table 3 The performance of tailings cement clinker

序号	煅烧温度 /℃	煅烧时间 /h	尾矿:水泥 生料	标准用水 量/%	初凝时间 /min	终凝时间 /min
C1	1200	0.5	10:1	16.9	520	543
C2	1200	0.5	8:1	16.7	570	643
C3	1200	0.5	5:1	16.8	526	585
C4	1200	0.5	4:1	16.6	546	59
C5	1200	0.5	2:1	15.2	385	510
C6	水泥样品			15.4	232	28

由表3可知,随着C1~C5水泥生料的用量不断增加,C1与C3、C2与C4的标准用水量呈现递减的趋势,同时C1与C3的初凝时间比较相近,而C1的终凝时间比C3的凝结时间短;C4较C2的初凝和终凝时间缩短;C5的初凝时间与终凝时间最短,凝结时间表明,C5在煅烧的熟料性能最佳。C1~C5与C6相比,其凝结时间都比C6长,且其水硬性较C6差。这可能是尾矿与水泥生料煅烧获得的熟料在成分上虽与水泥熟料的成分相近,但是含量仍有差异,由于主要成分的含量差异导致在性能上不能与未掺杂尾矿的水泥熟料性能同样优越。不过C1~C5的凝结时间数据表明,利用尾矿制作低能耗水泥具有潜在应用价值,但技术上仍需进一步完善。

3 结 论

本文煅烧的尾矿主要由SiO₂、CaCO₃、FeS₂、Zn_{0.628}Fe_{0.372}S等成分集合组成。不同温度下煅烧得

到的尾矿熟料的晶相结构以及各物质的相态有一定变化,当温度升高到 850℃ 时开始有硅酸盐的出现,随着温度的升高硅酸盐随之增多。正交实验结果表明,对于水泥性能的影响因素中,煅烧温度>煅烧时间>尾矿与水泥生料的配比;因此升高煅烧温度,由终凝和初凝时间判定煅烧温度在 1200℃ 时,尾矿和水泥生料配比为 2:1,煅烧时间为 0.5h 获得的掺混型水泥熟料是最好的。此外,尾矿的不同掺杂比需要在适宜的范围增加,否则会抑制尾矿水泥熟料的性能。

参考文献:

- [1] Yun Wang Choi, Yong Jic Kim, Ook Choi, Kwang Myong Lee, Mohamed Lachemi Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement[J]. Construction and Building Materials 23(2009):2481-1.
- [2] Carlson L, Bigam JM, Schwertmann U, Kyek A, Wagner F. Scavenging of as from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite; a comparison with synthetic analogues[J]. Environ Sci Technol 2002, 36(8):1712-9.
- [3] Raven KP, Jain A, Loeppert RH. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite; kinetics, equilibrium and adsorption envelopes[J]. Environ Sci Technol 1998, 32(3):344-9.
- [4] 赵霞,陈立良. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性等指标的试验方法探讨[J]. 道路工程, 2010(10):38-40.
- [5] 王涛. 尾矿在水泥熟料烧成中的作用[J]. 江苏建材, 1999, (02):31-32.
- [6] 余敏,吕光烈. XRD 法研究石灰石脱硫反应活性与其微结构特征[J]. 环境保护, 2001, (04):34-36.
- [7] 张平. 铅锌尾矿作矿化剂对水泥凝结时间的影响[J]. 水泥, 1996(2):1-7.
- [8] Hülsmann A, Schmücker M, Mader W, et al. The transformation of andalusite to mullite and silica: part II. transformation mechanisms in [100] and [010] directions[J]. Am Mineralogist, 2000, 85(728):987-2992.
- [9] Mohan Y, Vanda K, Reddy EH, et al. Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52: 1283-1289.
- [10] 尾矿的综合利用[EB/OL]. <http://wenku.baidu.com/view/88b0f5125f0e7cd1842536a3.html>.
- [11] 张国强. 黄金尾矿在水泥中的资源化利用研究[D]. 苏州大学, 硕士论文, 2009, 5:30-80

Investigation of Technological Conditions of Cement Preparation from Nonferrous Tailings

LIANG Liang, LI Ning, SHI Bo

(Institute of Chemical and Environmental Technology, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong, China)

Abstract: Cement clinkers were obtained from tailings and cement raw with different blending ratio and calcination temperature. XRD and XRF were used to characterize the components of the tailings, structure and chemical composition of the tailings before and after calcination. Crystalline structure changes of tailings at different calcination temperatures were investigate. The orthogonal experiments and single factor experiments were used to explore the preparation conditions of cement clinker from tailings. The test results showed that the phase state of calcination tailings changes with the calcination temperature. Silicates began to appear when calcination temperature reach 850℃, and the silicate content increased with the increase of the temperatures, Using the normal consistency of the cement and coagulation time as evaluation standards, the optimum conditions are that the calcination temperature is 1200℃, the blending ratio between tailings and raw cements is 2:1 and calcination time is 0.5 h.

Key words: Cement; Technology; Tailing; Calcination temperature; Coagulation time