

铝土矿浮选尾矿活化技术研究*

冉霞, 李太昌

(中国铝业中州分公司, 河南 焦作, 454174)

摘要:以铝土矿浮选尾矿为研究对象, 探讨了铝土矿浮选尾矿用作水泥基材料的热力活化、物理活化、化学活化技术。结果表明, 铝土矿浮选尾矿活化的工艺条件为: 煅烧温度 800℃, 煅烧时间 30 min, 粉磨细度 (+180 目) < 2%, 添加化学激发剂 Na_2SiO_3 0 ~ 3%、 FeCl_3 0.5% ~ 1.5%、 Na_2SO_4 1% ~ 3%、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 0 ~ 1%。

关键词: 铝土矿浮选尾矿; 活化; 工艺条件

中图分类号: TQ172.4⁺2; TQ172.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2011)02-0050-05

Study on Excitation Technology of Bauxite Flotation Tailings

RAN Xia, LI Tai-chang

(Zhongzhou Branch, China Aluminium Industry Co., Jiaozuo, Henan 454174, China)

Abstract: In the paper, the thermal, physical and chemical excitation technologies of bauxite flotation tailings as cement based material were studied. The results showed that the optimal excitation conditions of bauxite flotation tailings were calcination temperature 800℃, calcinations time 30 minutes, powder grinding fineness (+180 mesh) less than 2% and chemical excitation agent Na_2SiO_3 0 ~ 3%, FeCl_3 0.5 ~ 1.5%, Na_2SO_4 1 ~ 3%, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 0 ~ 1%.

Key words: bauxite flotation tailings; excitation; process conditions

近年来, 为了经济合理地利用我国中低铝硅比铝土矿资源, 通过选矿脱硅提高铝土矿的品位, 然后再用拜耳法进行氧化铝生产, 已成为利用中低品位铝土矿资源生产氧化铝节能、经济的有效方法, 形成了铝土矿选矿拜耳法生产氧化铝新工艺。

作为一项创新工艺, 选矿拜耳法同时也带来了新的课题: 与常规拜耳法只有赤泥一种废弃物相比, 选矿拜耳法又多了一种废弃物——铝土矿浮选尾矿。一般情况下, 一个年产 50 万吨选精矿的铝土矿选矿厂要产出近 13 万吨的浮选尾矿。一方面, 这些浮选尾矿堆存将带来环境污染、土地占用等一系列问题; 另一方面, 铝土矿选精矿和尾矿毕竟是孪生

物, 浮选尾矿中还含有大量有用资源, 是一种具有很大开发利用价值的二次资源^[1]。

铝土矿浮选尾矿中主要矿物成分为一水硬铝石、高岭石、伊利石、赤铁矿, 化学组成以氧化铝、氧化硅、氧化铁为主, 是一种氧化铝含量稍高的粘土矿物, 本身没有任何活性, 一般不能直接利用。要提高铝土矿浮选尾矿的利用价值和应用途径, 就需要通过不同的技术方法提高它的活性, 因此, 活性的研究是铝土矿浮选尾矿资源化的技术基础。本文就是以铝土矿浮选尾矿为研究对象, 探讨铝土矿浮选尾矿的活化途径。

• 收稿日期: 2011-03-21

基金项目: 中国铝业科技攻关项目 (项目编号 ZZ2005CAEE02)

作者简介: 冉霞 (1964-), 女, 陕西宝鸡人, 高级工程师, 冶金专业工学学士, 主要从事氧化铝及化学品氧化铝生产的质量、技术管理工作。

1 铝土矿浮选尾矿的性质

取中国铝业某分公司铝土矿选矿尾矿,进行化学组成、矿物组成、粒度组成等分析检测。具体检测结果分别如表 1、表 2、表 3 所示。

表 1 铝土矿浮选尾矿的化学组成

化学成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
含量/%	44.0	27.73	10.21	0.9	0.84	0.9	3.41

表 2 铝土矿浮选尾矿主要矿物组成

矿物	一水硬铝石	高岭石	伊利石	锐钛矿	金红石	方解石	赤铁矿
含量/%	28.76	33.17	21.23	2.65	0.76	1.54	8.56

表 3 铝土矿浮选尾矿粒度组成

粒度范围/ μm	+43	+37	+10	-10
所占比例/%	1.51	2.47	91.69	8.31

由此可见,铝土矿浮选尾矿中 Al₂O₃、SiO₂ 的总量为 71.7%,高岭石含量达到 33.17%,基本具备了活化制备水泥基材料的条件,但是其粒度很小,90%以上能通过 325 目,可能将导致使用时需水量增高。

2 铝土矿浮选尾矿活性评价方法^[2]

浮选尾矿活化后的产品是水泥基材料,需要在对应的体系下进行活性评价,主要评价水泥的替代能力、安定性、标准稠度和强度等级。在此条件下,浮选尾矿的活性评价方法为:以 30% 的活化浮选尾矿等量替代硅酸盐水泥,测试其 3 d、28 d 强度,并分别与同样条件下的纯硅酸盐水泥和石英砂粉体(替代水泥量 30%)作为填料的水泥试件强度进行对比,若 28 d 抗压强度之比 β 满足下二式条件,则认为浮选尾矿具有活性, β 越大,活性越高。

$$\beta_1 = \frac{P_1}{P_{\text{纯}}} \geq 0.62$$
$$\beta_2 = \frac{P_1}{P_{\text{砂}}} \geq 1.0$$

P_1 、 $P_{\text{纯}}$ 、 $P_{\text{砂}}$ 分别为选尾矿试样、纯水泥胶砂样、纯石英砂样,比较试样 28 d 抗压强度。

3 铝土矿浮选尾矿活化方式的选择

在水泥基材料中,混合材一般都要进行活化,矿

物的组成和形态不同,选择的活性激发方法不一样。归纳起来,目前采用的活化方法有如下几种^[2]:

物理活化:粉煤灰、矿渣、钢渣、磷渣、有色金属冶炼渣等以颗粒状的玻璃体、结晶体及少量未燃炭粒组成,其表面在水淬过程中会形成一层惰性薄膜,因而在常温下性质稳定,活性较低。物理活化就是利用外力的作用,破坏颗粒表面的惰性玻璃态薄膜,使其形成表面缺陷,从而加快可溶性 SiO₂、Al₂O₃ 的溶出,并有利于外部离子的侵入,以加快化学反应速度。机械粉磨是物理活化最常用的手段。

化学活化:物理活化改善了颗粒形貌,极大地提高了颗粒的“形态效应”,使颗粒表面粗糙和缺陷增多,为进一步的化学活化提供了有利条件。化学活化主要是通过添加各种碱性激发剂,使聚合度高的硅酸盐网络解聚,进一步生成 CSH、CAH、AFt、AFm 等物质。目前,化学活化的途径主要有:熟料激发、碱(石灰、氢氧化钠,水玻璃等)激发、硫酸盐(硫酸钙、硫酸钠等)激发等几种。

热力活化:在水泥行业中,经常使用烧粘土作为活性混合材,这是由于粘土矿物是层状结构的铝硅酸盐矿物,在煅烧条件下,其稳定的硅氧四面体和铝氧八面体结构的连接和配位会发生较大的改变,四面体与八面体共顶连接发生分离,成为无定形的铝氧八面体结构,这种结构中存在断键及活化点,形成偏高岭土。偏高岭土中的原子排列不规则,呈现热力学介稳状态,具有较高的火山灰活性,能与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成水化铝酸钙、水化硅酸钙等胶凝物质,因而具有较高的水化活性。

因此,我们进行了铝土矿浮选尾矿热力活化、物理活化、化学活化技术试验研究。

4 铝土矿浮选尾矿活化及制取水泥基材料研究

4.1 铝土矿浮选尾矿煅烧条件对其活性的影响

为了探索铝土矿浮选尾矿热力活化工艺参数,我们把选矿尾矿处理成颗粒状,放置在 200 ~ 800℃ 温度场中焙烧一定时间,取出在空气中自然冷却,并与辅助材料混合粉磨成细度(+ 180 目,下同)小于 3% 的粉体,成为活化浮选尾矿。取活化浮选尾矿 150 g、硅酸盐水泥 350 g、石英砂 1 000 g、水 250 ml,

按国标 GB-1349-1999 进行试样制备、养护和力学性能测试。记 28 d 抗压强度为 P_1 。与此同时,进行纯水泥胶砂试样、纯石英砂试样比较样的制作记 28 d 抗压强度为 $P_{纯}$ 、 $P_{砂}$ 。试验结果如图 1、图 2、图 3、图 4 所示。

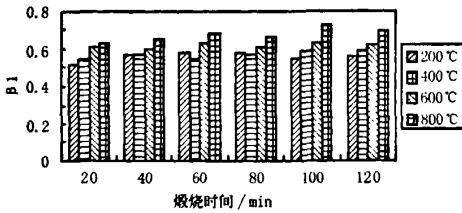


图 1 煅烧条件对尾矿活性 (β_1) 的影响

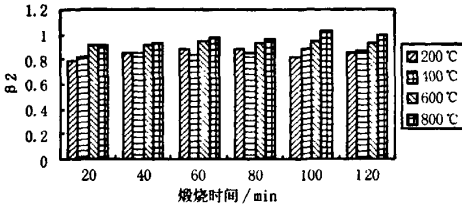


图 2 煅烧条件对尾矿活性 (β_2) 的影响

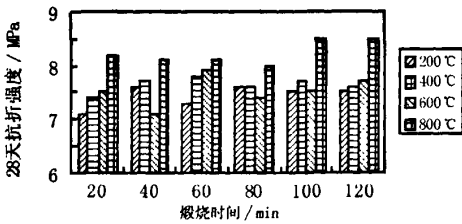


图 3 煅烧条件对尾矿 28d 抗折强度的影响

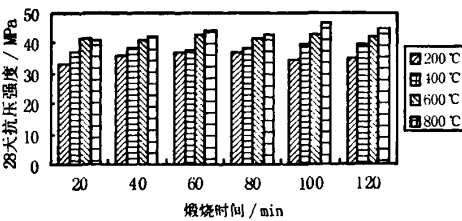


图 4 煅烧条件对尾矿 28d 抗压强度的影响

从图 1、图 2、图 3、图 4 看出,浮选尾矿在 200℃ 下处理 20~120 min, $\beta_1 < 0.6$, $\beta_2 < 0.9$,说明处理浮选尾矿没有活性。其主要原因可能是:浮选尾矿在 200℃ 条件下,只有游离水和吸附水的脱出,高岭土的矿物结构没有发生本质变化,浮选尾矿的总体性能依然类似于粘土,这种粘土矿物掺入到水泥中,因颗粒细小,可吸附到熟料颗粒表面上,一方面抑制水

泥水化,另一方面阻断水化产物网络的相互连接,导致反协同作用。

在 400℃ 温度条件下,浮选尾矿中的结晶水进一步脱出,但是矿物的主体结构仍然没有变化,水脱出后,粘土层状结构形成大量空隙,有强烈吸水稳定的趋势,因此在水泥基材料的制备和浇注过程中,表现出需水量大、流动性差的现象。此时,处理浮选尾矿因还没有形成活性质点,它更多表现出生粘土的性质,所以总体没有表现出对水泥的强化作用。但是与 200℃ 相比,无论是 3 d 还是 28 d,均有一定增进,说明提高温度有利于浮选尾矿的活化。

当 600℃ 下煅烧时间足够时,浮选尾矿中的游离水、结晶水、平衡水和结构水均能全部脱出,浮选尾矿中的硅酸盐结构开始发生变异,活性质点开始产生,在水泥基材料中已经表示出一定活性,但是因温度推动力较低,高岭石变异性小,活性质点和断键数目少,尚未表现出明显的活性。

当处理温度为 800℃ 时,浮选尾矿的活性有显著变化, β_1 已经大于 0.62,说明其活性比二级粉煤灰 ($\beta_1 = 0.62$) 更好;通过试验结果得知,浮选尾矿在 800℃ 温度下煅烧处理一定时间,其 3 d 强度 (27.1 MPa) 达到了 28 d 强度 (46.3 MPa) 的 60% 以上,因此,作为水泥混合材,其具有一定早强作用;当处理时间为 100 min 时,其 $\beta_2 > 1.0$,强化效果全面超过了石英粉体 ($\beta_2 = 1.0$)。

4.2 化学激发剂作用效果的研究

为了试验铝土矿浮选尾矿化学活化效果,我们首先把选矿尾矿处理成颗粒状,放置在 750℃ 温度场中焙烧 50 min,取出在空气中自然冷却。其次,我们选取 Na_2SiO_3 、 FeCl_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 为化学激发剂,采用四因子三水平正交设计的试验方案,取煅烧浮选尾矿与化学激发剂及其它辅助材料混合粉磨成细度小于 3% 的粉体。再次,取活性粉体按要求进行活性评价。诸因子及其水平和试验结果分别列于表 4、图 5、图 6。

表 4 正交试验方案

水平	A/ Na_2SiO_3 /%	B/ FeCl_3 /%	C/ Na_2SO_4 /%	D/ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ /%
1	0.00	0.50	1.00	0.00
2	1.50	1.00	2.00	0.50
3	3.00	1.50	3.00	1.00

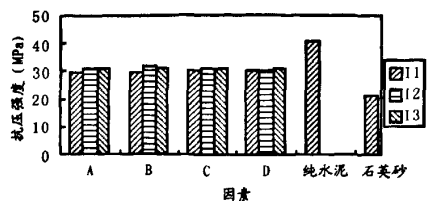


图 5 化学激发剂对 3 d 抗压强度的影响

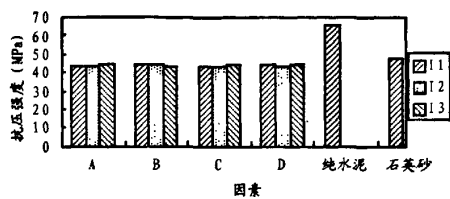


图 6 化学激发剂对 28 d 抗压强度的影响

从图 5、图 6 试验结果看,就 3 d 强度而言,四种激发材料在选择的掺量范围内没有明显影响,但是通过与对照组进行比较发现:使用激发材料后,早期强度明显超过了石英粉末,并达到了纯水泥的 70% 以上,其效果十分显著,说明浮选尾矿经过热力活化

后,还需要使用化学激发剂进一步提高其活性潜力。从 28 d 强度看出,化学激发剂没有发挥其应有的作用,各因素之间、水平之间的差异不大,与对照组相比,尚有差异,说明这几种激发材料对后期强度的贡献不大。

4.3 铝土矿浮选尾矿制取水泥基材料时的矿物组合效应

在研究过程中发现,单纯的煅烧浮选尾矿在粉磨时粘球较严重,粉磨料粒径不均匀,说明易磨性很差,必须改善其粉磨性能。大量研究表明,在粉磨过程中加入助磨剂可有效提高粉磨效率,同时,不同类型的矿物进行组合使用,不但能降低生产成本,还因叠加效应产生改善材料的性能。因此,我们进行了矿物组合效应的探讨,方案和试验结果见表 5。

从粉磨情况看,掺合料 A 和 B 都因混合了矿渣和粉煤灰,基本上解决了糊球的问题,因添加了 0.05% 的 TEA,细度得到了显著改善,在相同粉磨时间下(30 min),细度从原来的 7.5% 降为 2.0% 以下。

表 5 矿物组合与早强材料的使用效果

序号	胶凝材料(重量比)		用量/%				3d 强度/MPa		28d 强度/MPa	
	水泥	填充	Na ₂ SiO ₃	FeCl ₃	Na ₂ SO ₄	KAl(SO ₄) ₂	抗折	抗压	抗折	抗压
1	500	-	-	-	-	-	7.1	40.7	10.6	66.1
2	350	沙 150	-	-	-	-	4.8	20.9	7.9	45.0
3	350	A150	-	-	-	-	5.1	24.7	7.6	46.5
4	350	A150	-	1.5	1.5	1.5	5.7	30.5	7.1	44.8
5	350	A150	1.5	1.5	1.5	-	6.0	33.4	7.4	44.5
6	350	A150	3.0	-	-	1.5	5.9	32.7	7.9	43.1
7	350	B150	-	-	-	-	5.9	29.9	7.5	44.7

A:煅烧浮选尾矿 60%, FMH 20%, KZ 20%, FDN - 2.2%, TEA 0.05%; B:煅烧浮选尾矿 60%, FMH 20%, KZ 20%, FDN 2.2%, TEA 0.05%, FeCl₃ 1.5%, Na₂SO₄ 1%, KAl(SO₄)₂ 1%。

从表 5 中第 3 组的性能看出:28 d 强度达到了纯水泥 70.3%,并超过了比较组石英粉体;从第 4、5、6、7 组看出,它们是在第 3 组基础上添加了化学激发材料,水泥的早期强度有明显改善,但对后期强度的影响不大。

4.4 活化浮选尾矿的性能和分析

表 6 为活化浮选尾矿的水泥配用试验结果,表 7 为复合硅酸盐水泥的性能^[3]。从表 6 测试情况

看,在纯水泥中添加 10% 混合材,可配制 62.5 硅酸盐水泥;添加 30% 可配制 42.5 硅酸盐水泥,这种混合材显著改善了水泥早期强度,凝结时间适中,具有良好的操作性。

掺入 30% 的混合材后,28 d 抗压强度达到了纯水泥的 66.7%,已经超过二级粉煤灰的活性,说明这种混合材是一种活性混合材,可以在水泥和商品混凝土中使用。

表 6 活化浮选尾矿的水泥配用试验结果

序号	胶凝材料/%		3 d 强度/MPa		28 d 强度/MPa		稠度 /%	凝结时间 /min	安定性 /mm
	水泥	混合材	抗折	抗压	抗折	抗压			
1	100	-	7.3	42.6	9.1	74.5	27.2	277(初);285(终)	0
2	90	10	7.1	42.0	8.3	64.2	27.8	214(初);289(终)	0
3	70	30	6.0	32.3	7.0	49.6	29.4	214(初);299(终)	0

表 7 复合硅酸盐水泥的性能

水泥型号	胶凝材料/%		3 d 强度 MPa		28 d 强度 MPa		凝结时间 min	安定性 /mm
	水泥	掺合料	抗压	抗折	抗折	抗压		
32.5	>50	15~50			5.5	32.5	初凝>45;终凝<720	必须合格
42.5	>50	15~50			6.5	42.5	初凝>45;终凝<720	必须合格
42.5R	>50	15~50	4.0	21.0	6.5	42.5	初凝>45;终凝<720	必须合格
52.5	>50	15~50			7.0	52.5	初凝>45;终凝<720	必须合格
52.5R	>50	15~50	4.5	26.0	7.0	52.5	初凝>45;终凝<720	必须合格

5 结论

(1) 基于铝土矿浮选尾矿的化学组成和矿物结构, 需要提高其活性才能提高其利用价值, 扩大应用途径。

(2) 铝土矿浮选尾矿的活化途径为: 首先采用热力活化, 使其原来的粘土矿物变成不稳定的偏高岭土; 浮选尾矿在热处理过程中, 颗粒之间发生了粘连, 需要用外力使粘连颗粒分开以提高其表面活性, 因此需要采用物理活化; 偏高岭土具有潜在活性, 但本身不会发生水化而相互连接, 需要在激发剂作用下活性才能发挥, 因此, 第三步需要采用化学活化。

(3) 铝土矿浮选尾矿活化的工艺条件为: 煅烧

温度 800℃, 煅烧时间 30 min; 粉磨细度(+180 目) <2%; 添加化学激发剂 Na₂SiO₃ 0~3%、FeCl₃ 0.5~1.5%、Na₂SO₄ 1~3%、KAl(SO₄)₂ 0~1%。

参考文献:

[1] 李太昌, 潘海娥. 铝土矿选矿尾矿资源化利用途径探讨[J]. 矿产保护与利用, 2007(1): 40-43.

[2] 张召述. 用工业废渣制备 CBC 复合材料基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.

[3] 方德瑞. 水泥新标准介绍[J]. 水泥技术, 2000(3): 21-24.