

硫酸铝钾对天然硬石膏水化的激发机理研究

郑翠红, 黎德玲, 潘子鹤, 周海玲, 韩甲兴
(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:本文采用明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)和煅烧明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$)作为天然硬石膏水化的激发剂,探讨了硫酸铝钾对天然硬石膏水化的激发机理。结果表明:煅烧明矾对天然石膏的水化激发效果更明显,明矾与天然硬石膏生成水化中间产物 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复盐,煅烧明矾与天然硬石膏生成水化中间产物 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 复盐。明矾加入量为5%时,3d水化率达到45.1%;煅烧明矾加入量为6%时,3d水化率达到61.5%。

关键词:天然硬石膏;明矾;水化率

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)01-0045-04

我国硬石膏矿产资源十分丰富,是世界上天然石膏蕴藏量最多的国家之一,总量达到600亿t以上。在江苏、安徽、山西、湖北、湖南、广东、云南、四川、甘肃、新疆等省皆有分布,储量占二水石膏的

60%,居世界前列^[1-2]。但由于硬石膏难溶于水,水化活性极差,凝结硬化时间长,甚至在很长时间内不凝结硬化,不具有早期强度,导致天然硬石膏在较长时间里没有得到充分应用。提高硬石膏水化活性是

[1] GB8978-96, 污水综合排放标准[s].

[2] 邓玉珍,等. 化学混凝法处理矿山废水的试验研究[J]. 黄金, 1997, 18(3): 48-52.

[3] 余永富,等. 国内外铁矿选矿技术进展[J]. 矿业工程, 2004, (5): 25-29.

[4] 余永富. 我国铁矿冶形势及技术发展现状[J]. 矿产保护与利用, 2005, (6): 43-46.

[5] 张爱敏. WAO和XWAO污水净化技术[J]. 贵金属,

2002, (2): 56-60, 65.

[6] 王文. 矿山废水净化技术[J]. 工业安全与环保, 2001, (11): 34-37.

[7] 许毓海. 凡口铅锌矿工业废弃物综合利用技术研究[J]. 矿冶, 2002, (2): 74-76, 84.

[8] 钱伯章. 废水净化的新方法[J]. 石油化工环境保护, 2006, (2): 32.

Experimental Research on Treatment of Mineral Processing Wastewater of Daxigou Iron Ore

WANG Qiu-lin, CHEN Wen, YAN Xiao-hu

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Directed at the properties of mineral processing wastewater of Daxigou siderite ore in Shanxi province, the flocculent sedimentation effect is studied by controlling the rational proportioning of lime milk and different flocculants such as PAM, PAC, SPFS, starch and alum. The result showed quality of the purified water reaches national grade-one standard of wastewater discharge (GB8978-1996) by adding lime milk and the flocculant PAM to treat the mineral processing wastewater.

Key words: Mineral processing wastewater; Wastewater treatment; Flocculent sedimentation

收稿日期: 2010-07-29

基金项目: 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2008A003); 安徽省教育厅自然科学研究项目(KJ2009B050)

作者简介: 郑翠红(1967-), 女, 教授, 硕士, 主要从事非金属矿材料研究。

利用硬石膏制备建筑材料的关键,国内外对提高硬石膏水化活性进行了较广泛的研究^[3~6]。研究结果表明,采用激发剂是提高硬石膏水化活性的最有效途径,硫酸盐对硬石膏水化有显著的催化作用^[7~12],但硫酸盐对硬石膏的水化机理尚未取得一致的看法。传统理论认为:硬石膏的水化过程是一个“溶解-结晶-再生长”的过程,因此改性硬石膏即是激发硬石膏的活性使其水化凝结、溶解、结晶^[2]。有人^[11]认为:硫酸盐或复盐、水泥等碱性物质,可起加速水化反应的作用。反应过程是硬石膏与催化剂先生成不稳定的复盐,而后再水化、分解。因此,本文研究了明矾和煅烧明矾对天然硬石膏 3d 水化率的影响,并研究了水化机理。

1 原料及试验方法

1.1 试验原料与设备

试验原料:本试验所用天然硬石膏(200 目)来自安徽含山,硬石膏的化学成分见表 1。

表 1 硬石膏的化学成分组成/%

CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O + K ₂ O
40.1	50.9	1.8	0.7	0.2	0.1	0.4

试验采用 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 为分析纯, $KAl(SO_4)_2$ 为 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 在 200℃ 煅烧 0.5h 所得。

试验设备:按 GB/T 5484 - 2000 测 $CaSO_4$ 水化率。试验所用 D/MAX - III A 型 X 射线衍射(XRD)仪为日本 RIGAKU 公司生产。

1.2 试验方法

称取 10.00g 天然硬石膏,加入一定量的激发剂和 15mL 水,3d 后用无水乙醇终止水化,在 45℃ 中烘干至恒重,再在 230℃ 中煅烧 1h 至恒重,称重,计算其水化率。

2 结果与讨论

2.1 硬石膏原料的相分析

天然硬石膏原料的相分析如图 1 所示。

分析结果表明,图 1 中出现的衍射峰均为 $CaSO_4$ (II 型)多晶粉体的衍射峰,其结果与 PDF-WIN 数据库中的 80-0787 标准卡片一致。而且衍射峰分布窄,强度好,未出现其他杂峰。这说明天然硬石膏中其他杂质含量小于 5%。

2.2 明矾作为激发剂对硬石膏的水化率的影响

明矾作为硬石膏的激发剂,明矾的加入量分别为硬石膏重量的 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%,3d 后样品的水化率如图 2 所示。

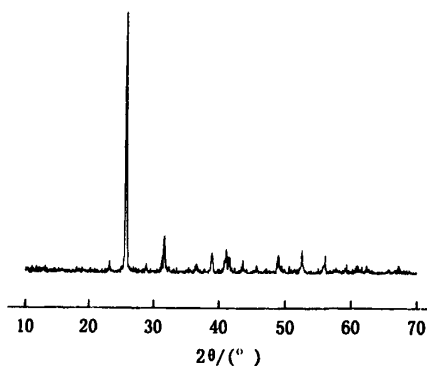


图 1 200 目天然硬石膏粉 X 衍射图

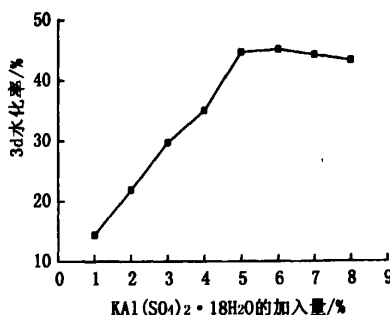
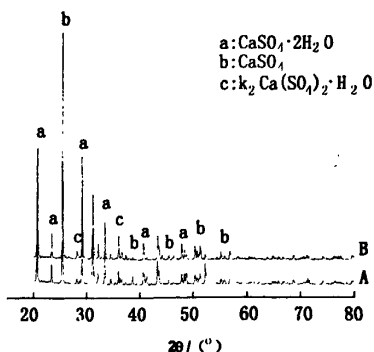


图 2 明矾对硬石膏水化的影响

从图 2 可知,明矾作为激发剂,随着明矾量的增加,硬石膏 3d 的水化率也增加,当加入 $KAl(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ 为 5% 时,硬石膏 3d 水化率为 45.1%,达到最大值。再增加 $KAl(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ 的量,硬石膏的水化率下降。当加入 $KAl(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ 为 8% 时,硬石膏 3d 水化率下降到 43.3%。这可能是过量的硫酸根会影响硫酸钙的溶解度,起到同离子效应的结果。

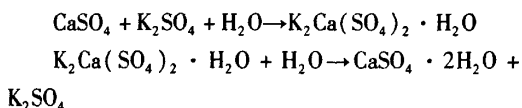
图 3 为 2%、6% 明矾加入硬石膏水化 3d 后产物的 XRD 图。

从图 3 中可看出,明矾作为硬石膏水化激发剂,3d 的水化产物中有二水硫酸钙,未水化的硫酸钙和中间产物 $K_2CaSO_4 \cdot H_2O$,这种复盐为明矾中硫酸钾与硬石膏的反应产物,它的生成加快了硫酸钙的水化。反应式为:



A: 2% 明矾; B: 6% 明矾

图3 明矾激发剂对硬石膏水化影响 XRD 图



中间产物 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生成证明天然硬石膏的水化是经过生成中间产物,然后中间产物分解生成二水硫酸钙的理论。

2.3 煅烧明矾加入量对硬石膏水化的影响

经 200℃ 煅烧的明矾已失去结晶水,为 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$,其加入量对硬石膏水化的影响见图 4。从图 4 中可知,经 200℃ 煅烧明矾 3d 激发的硬石膏水化率随煅烧明矾的加入量而迅速增加,水化率最大值为 61.5%。煅烧明矾确实是高效的激发剂,其激发效果比未煅烧的明矾效果好。

图 5 为 6% 煅烧明矾加入天然硬石膏 3d 水化产物的 XRD 图谱。

从图 5 可知,未煅烧明矾对硬石膏激发水化 3d 的产物有二水硫酸钙、未水化的硫酸钙和带结晶水

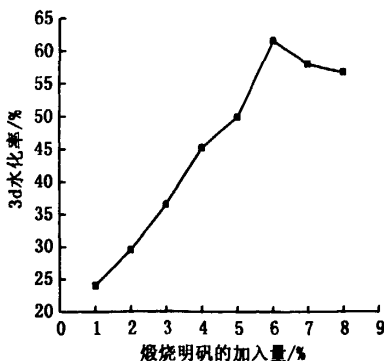
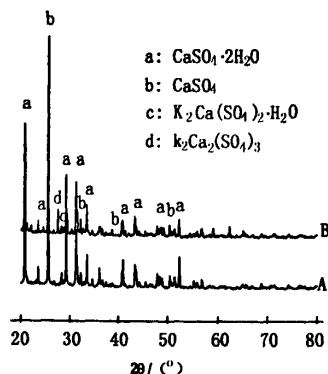


图4 煅烧明矾的加入量对硬石膏激发效果的影响



A: 明矾 6%; B: 煅烧明矾 6%

图5 煅烧明矾与明矾对硬石膏水化影响XRD图

的硫酸钙钾的复盐;而煅烧的明矾对硬石膏激发水化 3d 的产物除了有二水硫酸钙、未水化的硫酸钙和带结晶水的硫酸钙钾的复盐外,还生成了一种无结晶水的硫酸钙钾的复盐($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$)。煅烧后的明矾与硫酸钙生成了两种复盐,也许是不带结晶水的硫酸钙钾的复盐($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$)的分解成为Ⅲ型石膏,Ⅲ型石膏很快与水生成二水硫酸钙,从而加快了硫酸钙的水化速率,使硬石膏的水化进程优于明矾激发剂的作用,提高了 3d 水化率。这与文献中的解释不同,有文献^[13]认为:失去结晶水的明矾活性很高,在水中很快溶解。在水化初期,伴随硬石膏的溶解,液相 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度迅速增加。此时,迅速溶解的煅烧明矾又补充了大量的 SO_4^{2-} ,这使二水石膏析晶过饱和大大增加。过饱和度越大,临界晶核半径越小,晶体成核势垒越小,成核的几率就越大。因此在煅烧明矾的作用下,高的过饱和度,使二水石膏极易成核长大析出。本研究认为煅烧明矾活性高,在水溶液中迅速溶解,易与硫酸钙生成复盐,复盐分解生成二水硫酸钙。这一点从 XRD 图得到了证明。

3 结 论

1. 明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)作为激发剂对天然硬石膏激发水化,明矾加入量为原料的 5% 时,3d 水化率达最大值,为 45.1%。明矾与天然硬石膏生成水化中间产物 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复盐,复盐经分解得到二水硫酸钙。

2. 煅烧明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$)作为激发剂对天然硬

石膏激发水化,激发效果优于明矾,煅烧明矾加入量占原料的 6% 时,3d 水化率达最大值,为 61.5%。煅烧明矾与天然硬石膏生成水化中间产物 $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ 和 $K_2Ca(SO_4)_2$ 复盐,复盐经分解得到二水硫酸钙。

参考文献:

- [1] 彭家惠,张建新,白冷,李青. 矿渣改性硬石膏基胶结材水化硬化研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2009,(7):934-937.
- [2] 王凤仙,彭家惠. 天然硬石膏活性激发及胶结材的制备[D]. 2007,(4).
- [3] Sievert T, Wolter A, Singh N B. Hydration of anhydrite of gypsum($CaSO_4 \cdot II$) in a ball mill[J]. Cement and concrete Research,2005,35:623-630.
- [4] 唐修仁. 硬石膏水化的研究[J]. 新型建筑材料,1986,(10):2.
- [5] 方胜强,陈吉春. 硬石膏激发体系的激发效应研究[J]. 非金属矿,2007,(2):11-14.
- [6] 方胜强,陈吉春,徐玉萍. 硬石膏改性研究[J]. 上海建材,2005,(4):24-25.
- [7] Murat M. Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrate with water. I - Role of foreign actions in solution[J]. Cement and Concrete Research,1987,17:633.
- [8] Israel D. Investigation on the relationship between the degree of hydration, flexural tensile strength and microstructure of setting anhydrate[J]. Zenent - Kalk - Gips, 1996(4): 228.
- [9] 陈吉春,罗惠莉. 不同条件下改性的硬石膏的性能[J]. 硅酸盐学报,2005,33(2):249-252.
- [10] 李国卫,朱宏平,魏小胜,等. 复合激发天然硬石膏胶凝材料试验研究[J]. 非金属矿,2005,28(6):1-4.
- [11] A. ElHajjoui. Strength development and hydrate formation rate[J]. Investigation on Anhydrite Binder, Cement and Concrete Research,1987,17(5):814.
- [12] S. E. Edinger. The growth of gypsum[J]. Cryst. Growth, 1973,(18):217-223.
- [13] 张建新,董军,彭家惠,白冷,万体智. 煅烧明矾对硬石膏水化硬化性能的影响[J]. 重庆大学学报,2009,(2):163-167.

Study on the Activating Mechanism of Aluminum Potassium Sulfate in the Process of Hydration of Natural Anhydrite

ZHENG Cui-hong, LI De-ling, PAN Zi-he, ZHOU Hai-ling, HAN Jia-xing

(School of Material Science & Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: The activating mechanism of aluminum potassium sulfate in the process of hydration of natural anhydrite was studied by adopting calcined alum $KAl(SO_4)_2$ and alum $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ as activating agents in this paper. The results showed that the activating effect of the calcined alum is apparently higher than that of alum, and the former results in formation of intermediate products of $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ and $K_2Ca(SO_4)_2$, while the latter leads to an intermediate product of $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. When the hydration time is 3d and 5% of alum or 6% of calcined alum were used, their hydration rates reach 45.1% and 61.5% respectively.

Key words: Natural anhydrite; Alum; Hydration rate

(上接页 35)

品中得到了富集,总的回收率达到 94% 以上。

3. 在闭路试验的总浮选尾矿中,含锡 0.79%,分布率为 91.52%,同时含 Cu、Pb、Zn 都比较低,有

利于锡的综合回收。

参考文献:

- [1] 陈晓青,刘厚明. 锡多金属矿综合利用实验研究报告[R]. 成都:中国地质科学院矿产综合利用研究所,2009.

Experimental Research on Comprehensive Recovery of a Tin - polymetallic Ore

LIU Hou-ming^{1,2}, CHEN Xiao-qing², MAO Yi-lin², WANG Xiao-hui², WEI De-zhou¹

(1. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An experimental research on mineral processing technology for the associated elements in a tin - polymetallic ore was carried out in this article. Directed at the ore properties, the technological flowsheet of selective flotation was adopted and finally the comprehensive recovery of Cu, Pb, Zn, Ag and S was realized, among which the grade of copper, lead, zinc and sulfur was 20.06%, 60.04%, 50.06% and 36.28% and their recovery was 86.31%, 83.73%, 88.50% and 73.10% respectively. At the same time, the associated silver in all kinds of mineral products is concentrated and its total recovery reaches more than 94%.

Key words: Tin - polymetallic; Associated elements; Selective flotation; Comprehensive recovery