

低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥工艺优化

李勇辉^{1,2}, 先元华^{1,2}, 陈德霞³, 钟意¹, 吴修洁¹

(1. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644000; 2. “工业固态废弃物土木工程综合开发利用”四川省高校重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
3. 重庆市经贸中等专业学校, 重庆 402160)

摘要:这是一篇矿物材料领域的论文。为因地制宜寻求低品位硫铁矿烧渣的综合利用途径, 解决硫铁矿烧渣大量堆存的问题, 并缓解土壤及水质污染, 进行了低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥工艺优化研究。利用硫铁矿烧渣具有铁含量高的特点, 作为外加剂, 将其掺入水泥熟料、脱硫石膏、粉煤灰等, 混合磨细, 制备复合硅酸盐水泥, 以强度为指标, 确定适宜的硫铁矿烧渣掺量。通过对不同硫铁矿烧渣掺量制备的水泥试块进行物理性能检测, 利用正交实验对工艺条件进行优化。结果表明, 较佳工艺条件为, 水泥熟料掺量为 55%, 钙硅比为 2.5, 灰渣比为 1, 水灰比为 0.4, 在此条件下, 实验制得的水泥 28 d 抗压强度为 43.9 MPa, 强度等级为 42.5。

关键词:硫铁矿烧渣; 复合硅酸盐水泥; 固体废物资源化; 正交实验; 协同利用; 矿物材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.013

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0078-04

硫铁矿烧渣是以硫铁矿为原料生产硫酸过程中, 硫铁矿经高温焙烧产生的烧渣^[1], 硫铁矿烧渣的产生量视入炉矿石品位的不同而异, 每生产一吨硫酸, 烧渣产生量为 0.7~1.2 t^[2], 2018 年我国硫酸总产量为 96 859 kt, 其中硫铁矿制酸产量为 16 517 kt^[3], 占比 17%, 硫铁矿烧渣产量约为 14 865 kt, 综合利用率约为 56.0%^[4], 很多地区累积堆存了大量硫铁矿烧渣, 影响周边大气、水和土壤环境质量, 若不能及时安全处置, 不仅占用大量土地, 而且带来严重的环境风险隐患, 也影响到经济社会的可持续发展。

近年来, 硫铁矿烧渣的利用途径取得了一定成果与经验, 开发了用作炼铁原料^[2]、铁精矿^[5]、铁精粉^[6]、铁红^[7]、硫酸亚铁^[8]、聚合硫酸铁^[9]、聚硅氯化硫酸铁^[10]、磷酸铁锂^[11]、金^[12]、银等高值化利用技术, 而针对低品位硫铁矿烧渣资源化利用的研究仅限于吸波陶瓷^[13]、混凝土掺和料^[14]。

为贯彻执行《硫酸工业污染防治技术政策》、《国家工业固体废物资源综合利用产品目录》要求, 针对川南地区达不到国家标准《硫铁矿烧渣》(GB/T 29502-2013) 技术指标要求的硫铁矿烧渣, 开展了利用低品位硫铁矿烧渣生产复

合硅酸盐水泥研究, 以促进硫铁矿烧渣资源大掺量利用, 减少硫铁矿烧渣长期堆存造成的环境污染。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验用硫铁矿烧渣取自四川省江安县某硫酸厂, 其化学组成见表 1, Fe₂O₃ 含量为 7.63%, 未达到《硫铁矿烧渣》(GB/T 29502-2013) 三级品 TFe≥54.0% 的技术要求。

水泥熟料取自宜宾海丰和锐有限公司水泥分公司, 脱硫石膏、粉煤灰、石灰石粉取自四川华电珙县发电有限公司。

1.2 主要仪器设备

赛多利斯天平 (SA3202S)、水泥细度负压筛析仪 (FSY-150A)、水泥净浆搅拌机 (NJ-160A)、雷氏夹测定仪 (LD-50)、沸煮箱 (FZ-31A)、净浆标准稠度及凝结时间测定仪、水泥 (砼) 恒温恒湿标准养护箱 (HBY-40B)、行星式胶砂搅拌机 (JJ-5)、恒温水养护箱 (HBY-30)、电液式 (抗折) 抗压实验机 (TSY-300)、电动抗折实验机 (DKZ-6000)。

收稿日期: 2021-03-21

基金项目: 工业固态废弃物土木工程综合开发利用四川省高校重点实验室开放基金项目 (SC-FQWLY201710)

作者简介: 李勇辉 (1984-), 男, 硕士, 工程师。研究方向为污染控制与资源化利用。

表1 实验材料化学组成/%
Table 1 Result of analysis for chemical composition of materials in experiment

名称	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂
硫铁矿烧渣	35.50	4.73	7.63	0.26	0.24	0.13	0.20	43.65	2.51	4.43
水泥熟料	6.36	61.93	3.58	1.13	1.36	0.28	0.09	22.97	1.19	0.31
脱硫石膏	0.23	48.90	0.21	0.04	1.24	0.07	0.01	2.54	46.40	0.02
粉煤灰	21.90	5.32	16.40	1.51	0.65	0.43	0.11	48.70	1.99	2.52
石灰石粉	2.53	51.25	0.43	0.22	0.09	0.15	0.01	4.51	0.01	0.09

1.3 实验方法

根据《通用硅酸盐水泥》(GB 175-2007)组分、化学指标要求,进行水泥配合比设计;根据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GT/T 1346-2011),测定凝结时间、安定性;按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB 17671-1999),测定3 d、28 d龄期强度。对不同硫铁矿烧渣掺量下的复合硅酸盐水泥进行水泥强度检验,利用正交实验对硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥工艺条件进行优化。

2 结果与分析

2.1 正交实验

以水泥熟料掺量、钙硅比(水泥混合材 Ca、

Si 物质的量之比)、灰渣比(粉煤灰与硫铁矿烧渣的质量百分数之比)、水灰比(水与水泥混合材的质量比)为工艺条件,利用正交实验对硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥工艺条件进行优化。4 因素 3 水平见表 2。

表2 因素水平
Table 2 Factors and levels

水平	(A) 水泥熟料掺量/%	(B) 钙硅比	(C) 灰渣比	(D) 水灰比
1	55	1.5	3	0.3
2	65	2.0	2	0.4
3	75	2.5	1	0.5

选用 L27(3¹³) 正交表进行实验设计,按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB 17671-1999),测定水泥试块 3 d、28 d 龄期强度,以水泥试块 28 d 抗压强度为评价指标,实验数据见表 3。

表3 实验数据
Table 3 Experimental data

实验号	列号													28 d抗压 强度/MPa
	A	B	(A×B) ₁	(A×B) ₂	C	(B×D) ₂	空列	(B×C) ₁	D	空列	(B×C) ₂	(B×D) ₁	空列	
1	55	1.5	1	1	3	1	1	1	0.3	1	1	1	1	35.8
2	55	1.5	1	1	2	2	2	2	0.4	2	2	2	2	39.9
3	55	1.5	1	1	1	3	3	3	0.5	3	3	3	3	37.3
4	55	2	2	2	3	1	1	2	0.4	2	3	3	3	43.1
5	55	2	2	2	2	2	2	3	0.5	3	1	1	1	42.2
6	55	2	2	2	1	3	3	1	0.3	1	2	2	2	38.1
7	55	2.5	3	3	3	1	1	3	0.5	3	2	2	2	43.8
8	55	2.5	3	3	2	2	2	1	0.3	1	3	3	3	42.5
9	55	2.5	3	3	1	3	3	2	0.4	2	1	1	1	43.9
10	65	1.5	2	3	3	2	3	1	0.4	3	1	2	3	41.4
11	65	1.5	2	3	2	3	1	2	0.5	1	2	3	1	40.3
12	65	1.5	2	3	1	1	2	3	0.3	2	3	1	2	37.9
13	65	2	3	1	3	2	3	2	0.5	1	3	1	2	46.4
14	65	2	3	1	2	3	1	3	0.3	2	1	2	3	44.5
15	65	2	3	1	1	1	2	1	0.4	3	2	3	1	45.1
16	65	2.5	1	2	3	2	3	3	0.3	2	2	3	1	45.5
17	65	2.5	1	2	2	3	1	1	0.4	3	3	1	2	45.8
18	65	2.5	1	2	1	1	2	2	0.5	1	1	2	3	44.2
19	75	1.5	3	2	3	3	2	1	0.5	2	1	3	2	41.7
20	75	1.5	3	2	2	1	3	2	0.3	3	2	1	3	40.3
21	75	1.5	3	2	1	2	1	3	0.4	1	3	2	1	42.1
22	75	2	1	3	3	3	2	2	0.3	3	3	2	1	46.9
23	75	2	1	3	2	1	3	3	0.4	1	1	3	2	48.5
24	75	2	1	3	1	2	1	1	0.5	2	2	1	3	47.4
25	75	2.5	2	1	3	3	2	3	0.4	1	2	1	3	46.9
26	75	2.5	2	1	2	1	3	1	0.5	2	3	2	1	45.9
27	75	2.5	2	1	1	2	1	2	0.3	3	1	3	2	44.8

表 4 为实验数据直观分析, 但交互作用 ($A \times B$) 对 28 d 抗压强度的影响较大, 因此, 需对交互作用 ($A \times B$) 进行判别, 见表 5。

由表 4 可知, 在不考虑交互作用的情况下,

优方案应选取各因素 k_i 的较大值所对应的水平, 即 $A_3B_3C_1D_2$; 由表 4、表 5 可知, 在考虑交互作用的情况下, 优方案应选取实验中 28 d 抗压强度的较大值所对应的水平, 即 $A_3B_2C_2D_2$ 。

表 4 实验数据直观分析

Table 4 Intuitionistic analysis for experimental data

水平	A	B	C	D	($A \times B$) ₁	($A \times B$) ₂	备注
K_1	366.60	356.70	391.50	376.30	391.30	386.60	
K_2	391.10	402.20	389.90	396.70	380.60	383.00	
K_3	404.50	403.30	380.80	389.20	390.30	392.60	
k_1	40.73	39.63	43.50	41.81	43.48	42.96	其他交互作用影响相对较小可忽略
k_2	43.46	44.69	43.32	44.08	42.29	42.56	
k_3	44.94	44.81	42.31	43.24	43.37	43.62	
极差 R	4.21	5.18	1.19	2.27	1.19	1.07	
因素主→次	$B > A > D > (A \times B) > C$						
优方案	$A_3B_3C_1D_2$						

表 5 ($A \times B$) 交互作用的判别

Table 5 Discrimination for Interaction of A and B

	A_1	A_2	A_3
B_1	37.67	47.73	44.83
B_2	39.87	41.13	46.37
B_3	41.37	43.87	43.40

由表 6 可知, 因素 A、B、C、D 及交互作用 ($A \times B$) 对实验结果 (28 d 抗压强度) 的影响非常显著, 交互作用 ($B \times C$)、($B \times D$) 对实验结果的影响不显著。因此, 选取优方案时, 应着重考虑因素 A、B、C、D 及交互作用 ($A \times B$), 交互作用 ($B \times C$)、($B \times D$) 可忽略。

表 6 实验数据方差分析

Table 6 Analysis of variance for experimental data

差异源	SS_i	df_i	MS_i	F_i	显著性	备注 ^[15]
A	82.0822	2	44.0248	170.48	**	
B	157.1489	2	73.5559	326.39	**	
C	7.4022	2	3.4515	15.37	**	
D	23.6600	2	11.6515	49.14	**	$F_{0.05}(2,6)=5.14$
$A \times B$	12.9889	4	2.9798	13.49	**	$F_{0.01}(2,6)=10.92$
$B \times C$	2.3956	4	0.5989	2.49		$F_{0.05}(4,6)=4.53$
$B \times D$	4.2044	4	1.0511	4.37		$F_{0.01}(4,6)=9.12$
误差 e	1.4444	6	0.2407			
总和	291.3267	26				

以水泥试块 28 d 抗压强度为评价指标, 低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥的优方案为 $A_3B_2C_2D_2$, 即水泥熟料掺量为 75%, 钙硅比为 2.0, 灰渣比为 2, 水灰比为 0.4, 水泥试块 28 d 抗压强度为 48.5 MPa。

以满足水泥强度等级为 42.5 为前提, 兼顾硫铁矿烧渣大掺量利用, 低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥的优方案为 $A_1B_3C_1D_2$, 即水泥熟料掺量为 55%, 钙硅比为 2.5, 灰渣比为 1, 水灰比为 0.4, 水泥试块 28 d 抗压强度为 43.9 MPa。

2.2 重复性实验

在水泥熟料掺量为 55%, 钙硅比为 2.5, 灰渣比为 1, 水灰比为 0.4 的条件下, 平行实验 6 次, 考查其稳定性及重现性。

由表 7 可知, 在该条件下水泥试块 28 d 抗压

强度重现性非常好, 相对标准偏差非常小, 稳定性较好。

表 7 重复性实验数据

Table 7 Experimental data at different time

	1#	2#	3#	4#	5#	6#
28 d 抗压强度/MPa	43.9	43.9	43.7	43.8	43.9	43.9
	43.9	43.6	43.9	43.7	43.8	43.7
	43.7	43.8	43.8	43.8	43.9	44.0
标准偏差	0.10					
相对标准偏差/%	0.24					
置信区间 ($\alpha=0.95$) /MPa	43.82±0.05					

3 结 论

实验优化了利用低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥的工艺条件, 为进一步研究低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥提供了技术基础,

主要得出以下结论：

(1) 水泥熟料掺量、钙硅比、灰渣比、水灰比及交互作用(水泥熟料掺量×钙硅比)对实验结果(28 d 抗压强度)的影响非常显著,交互作用(钙硅比×灰渣比)、(钙硅比×水灰比)对实验结果的影响不显著。

(2) 以水泥试块 28 d 抗压强度为评价指标,低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥的优方案为 $A_3B_2C_2D_2$, 即水泥熟料掺量为 75%, 钙硅比为 2.0, 灰渣比为 2, 水灰比为 0.4, 水泥试块 28 d 抗压强度为 48.5 MPa。

(3) 以满足水泥强度等级为 42.5 为前提,兼顾硫铁矿烧渣大掺量利用,低品位硫铁矿烧渣生产复合硅酸盐水泥的优方案为 $A_1B_3C_1D_2$, 即水泥熟料掺量为 55%, 钙硅比为 2.5, 灰渣比为 1, 水灰比为 0.4, 水泥试块 28 d 抗压强度为 43.9 MPa。

参考文献：

- [1] 叶树滋. 硫酸生产工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 225-226.
- YE S Z. Production technology of sulfuric acid [M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd, 2011: 225-226.
- [2] 国家环境保护局. 工业污染治理技术丛书 固体废弃物卷 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 262-273.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical series on industrial pollution control, solid waste part [M]. Beijing: China Environment Publishing Group, 1991: 262-273.
- [3] 李崇. 2018 年中国硫酸行业生产运行情况 [J]. 硫酸工业, 2019(5):11-14,23.
- LI C. 2018 Operational status of sulfuric acid industry [J]. Sulphuric acid industry, 2019(5):11-14,23.
- [4] 生态环境部. 2019 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报 [OL]. 中华人民共和国生态环境部. 2019-12-31. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwz>.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2019 statistical bulletin on prevention and control of solid waste pollution in large and medium cities. 2019-12-31. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwz>.
- [5] 田锋. 硫铁矿烧渣综合利用实验研究 [J]. 矿产综合利用, 2010(1):38-42.
- TIAN F. Experimental research on comprehensive utilization of roasted pyrite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2010(1):38-42.
- [6] 黄长春. 从硫铁矿烧渣回收铁精粉的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2013.
- HUANG C C. Study on recovering iron concentrate from pyrite slag [D]. Xiamen: Xiamen University, 2013.
- [7] 傅开彬, 焦宇, 徐信, 等. 山东某硫铁矿烧渣硫酸浸出液制备铁红工艺研究 [J]. 应用化工, 2018, 47(2):293-295.
- FU K B, JIAO Y, XU X, et al. Preparation of iron oxide red from sulfuric acid solution of a pyrite cinder from Shandong Province [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(2):293-295.
- [8] 陈吉春, 陈永亮. 硫铁矿烧渣还原酸浸制取硫酸亚铁 [J]. 矿产综合利用, 2004(3):42-45.
- CHEN J C, CHEN Y L. The preparation of ferrous sulfate from pyrite cinder by reduction roasting method [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(3):42-45.
- [9] 姜凌, 董亚妮, 田萍. 用硫铁矿烧渣制取聚合硫酸铁的实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(8):148-151,166.
- JIANG L, DONG Y N, TIAN P. Preparation of polyferric sulfate by pyrite cinder [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(8):148-151,166.
- [10] 史继斌, 李树安, 徐慧. 混合酸溶法浸取硫铁矿烧渣制聚硅氯化硫酸铁 [J]. 化工矿物与加工, 2007(11):17-20.
- SHI J B, LI S A, XU H. Preparation of poly-silicic-ferric chloride sulfate from leaching pyrite cinder with mixed acid dissolution method [J]. Industrial minerals & processing, 2007(11):17-20.
- [11] 赵静立. 硫铁矿烧渣为原料合成磷酸铁锂的工艺研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- ZHAO J L. Preparation of $LiFePO_4$ from pyrite cinder using hydrometallurgical and hydrothermal process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [12] 常耀超, 徐晓辉, 王云. 高砷硫酸烧渣脱砷及高温氯化回收金银 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2015(6):46-49.
- CHANG Y C, XU X H, WANG Y. Arsenic removal and recovery of gold and silver by chloridizing roasting from high arsenic-bearing pyrite cinder [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(6):46-49.
- [13] 范晓正, 严云, 胡志华, 等. 低品位硫铁矿烧渣制备吸波陶瓷的研究 [J]. 陶瓷学报, 2015, 36(6):634-639.
- FAN X Z, YAN Y, HU Z H, et al. Preparation technology of microwave absorbing ceramics with low-grade pyrite cinder [J]. Journal of Ceramics, 2015, 36(6):634-639.
- [14] 谢鹏, 黄阳, 王凡非, 等. 高岭石型硫铁矿烧渣超细粉作高强高性能混凝土用矿物外加剂的性能研究 [J]. 非金属材料, 2014, 37(3):22-24.
- XIE P, HUANG Y, WANG F F, et al. Research on properties of ultrafine kaolinite-pyrite cinder as mineral admixture of high performance concrete [J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(3):22-24.
- [15] 生态环境部. 硫酸工业污染防治技术政策 [OL]. 中华人民共和国生态环境部. 2013-05-24. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/wrfzjszc/201306/t20130603_253124.shtml
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical policy for pollution control in sulphuric acid industry [OL]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2013-05-24. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/wrfzjszc/201306/t20130603_253124.shtml.

Effect of Furnace Slag Fiber on Strength and Deformation Characteristics of Cemental Sand

Gong Dahui¹, Chen Yang², Zhang Yan²

(1.China Railway 18th Bureau Group Co. Ltd, Tianjin, China; 2.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: This is a paper in the field of mineral ceramic materials. In order to enhance the mechanical properties of cemental sand materials and improve the utilization rate of mineral resources, the reinforced samples were made by mixing blast furnace slag fiber with river sand, cement and water. The effects of the content and length of furnace slag fibers on the strength characteristics of reinforced specimens were studied by unconfined compression tests. The results show that the unconfined strength of cemental sand samples increases with the increase of the content of furnace slag fiber, but the increase rate decreases obviously when the content of fiber reaches 0.3%. Using 5 mm and 10 mm fiber length to modify the cemented sand, the strengthening effect of the long fiber on the strength of the cemented sand is 1.25~1.55 times that of the short fiber under the condition of the same dosage. Through the microscopic morphology observation, it is found that the addition of furnace slag fibers to the cemental sand can improve the degree of adhesion between particles and agglomeration effect, and then enhance the strength and toughness of the cemented sand.

Keywords: Slag fiber; Ceramics and composite; Cemental sand; Unconfined compression experiment; Strength; Microstructure

(上接第81页)

Process Optimization on Preparation of Composite Portland Cement with Low-grade Pyrite Cinder

Li Yonghui^{1,2}, Xian Yuanhua^{1,2}, Chen Dexia³, Zhong Yi¹, Wu Xiujie¹

(1.Yibin Vocational & Technical College, Yibin, Sichuan, China; 2.Sichuan Province Key Laboratory of Higher Education Institutions for Comprehensive Development and Utilization of Industrial Solid Waste in Civil Engineering, Panzhihua, Sichuan, China; 3.Chongqing Economy and Trade Secondary Vocational School, Chongqing, China)

Abstract: This is a paper in the field of mineral materials. In order to seek for a new feasible way to utilize low-grade pyrite cinder under local conditions, to solve bottleneck problems of large reserves, and to relieve soil and water pollution, a research on the process optimization on preparation of composite portland cement with low-grade pyrite cinder was conducted. Pyrite cinder as a special kind of industrial solid waste with higher iron content, was used as additive, and was incorporated with portland cement clinker, flue gas desulfurization gypsum and fly ash to prepare composite portland cement. Their efficacy was compared by testing the compressive strength and flexural strength of composite portland cement, based on the analysis of physical indices, and then orthogonal tests were carried out to optimize the preparation. The results showed that the optimum preparation conditions were: mass fraction of portland cement clinker of 55%, Ca to Si ratio of 2.5, fly ash to pyrite cinder ratio of 1.0, and water to material ratio of 0.4. And then, 28-day compressive strength was 43.9 MPa. According to the national standard named as Common Portland Cement, the cement mark can reach the level of P·C 42.5.

Keywords: Pyrite cinder; Composite portland cement; Recycling of solid wastes; Orthogonal test; Synergistic utilization of waste slag; Mineral materials