

利用攀枝花提钒尾渣制备蒸压砖试验研究

杨青莹¹, 钟炎涛²

(1. 郑州升达经贸管理学院, 河南 郑州 451191; 2. 中建路桥集团有限公司, 河北 石家庄 050001)

摘要: 以攀枝花地区的提钒尾渣、石灰与黄沙为原料, 采用压制成型—蒸压养护法制备了蒸压砖, 研究了升降压速度、蒸汽压力与养护时间对样品抗压强度的影响, 分析了样品的组成与显微结构, 检测了样品的综合性能及放射性指数。结果表明: 提高升压速度与蒸汽压力使样品的抗压强度先增大后减小, 适当降低降压速度和延长养护时间可改善样品的抗压强度。当提钒尾渣、石灰与黄沙的质量分数分别为 60%、23% 与 17%, 升降压速度为 0.7 MPa/h, 蒸汽压力为 2 MPa, 养护时间为 7 h 时, 制品的强度及放射性指数可满足相关的行业标准。XRD 和 SEM 分析结果表明: 经过蒸压养护后, 制品中形成了针棒状的托贝莫来石, 板片状的硬钙硅石与无定型水化硅酸钙等物相, 上述水化产物与粗骨料相互交织, 形成致密的结构, 使制品具有较高的抗压强度。

关键词: 提钒尾渣; 蒸压砖; 蒸压制度; 抗压强度; 组成; 显微结构

中图分类号: TT841.3, X756

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0079-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Autoclaved Bricks from Residue after Vanadium Extraction in Panzhihua

Yang Qingying¹, Zhong Yantao²

(1. Zhengzhou Shengda University of Economics, Business & Management, Zhengzhou 451191, Henan, China; 2. CSCEC Road and Bridge Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050001, Hebei, China)

Abstract: Autoclaved bricks were prepared from residue after vanadium extraction in Panzhihua, lime and sand by compaction moulding-autoclaving maintenance method, and the effects of rise and fall speeds of pressure, steam pressure and curing time on the compressive strength of the samples were studied. The compositions and microstructure of samples were analyzed, and the comprehensive performances and radioactivity were tested. The results show that the compressive strength of the samples increases first and then decreases with the increase in pressure-increasing speed and steam pressure, and that of the samples can be improved with appropriate decrease in pressure-reducing speed and increase in curing time. When the mass fractions of the residue, lime and sand are respectively 60%, 23% and 17%, the rising and falling pressure speed is 0.7 MPa/h, and the steam pressure as well as the curing time is respectively 2 MPa and 7 h, the mechanical properties and radioactivity of the products meet the relevant industry standards respectively. The XRD and SEM analysis results show that after the autoclaved curing, needle-like tobermorite, slab-like hard calcium silicate and amorphous hydrated calcium silicate are formed in the products. The hydrated products interweave with coarse aggregate to form a compact structure, giving the products higher compressive strength and lower radioactivity index.

Key words: residue after vanadium extraction, autoclaved bricks, autoclave schedule, compressive strength, compositions, microstructure

收稿日期: 2019-03-26

作者简介: 杨青莹(1981—), 女, 甘肃宁县人, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为路基路面工程。通信作者: 钟炎涛(1982—), 男, 高级工程师, E-mail: 51411472@qq.com。

0 引言

钒作为一种重要的有色金属,被广泛用于冶金、能源、化工、航空航天等领域。钒钛磁铁矿是提钒行业的主要矿产资源,其蕴含了我国 80% 以上的钒元素。钒钛磁铁矿经冶炼及数次提钒后,遗弃的废渣称之为提钒尾渣^[1]。攀钢提钒尾渣的年排放量高达 500 万 t,大量尾渣堆积如山,既占用了土地,污染了环境,又严重毒害了附近居民的身体健康^[2]。当前该地区提钒尾渣的资源化利用仅局限于 V 元素的回收,如邱士星^[3]等人利用钙化焙烧—浸出萃取的方法从提钒尾渣中提取出纯度高于 99% 的 V_2O_5 ,宋文臣^[4]等人发现采用直接氧化—钠化提钒新工艺可使提钒尾渣的氧化率与钒浸出率高达 90% 与 82%。但目前二次利用提钒尾渣的研究还尚未报道,因此储量巨大的提钒尾渣制约了钒冶炼工业的可持续发展,寻求其综合利用的方法已迫在眉睫。

蒸压砖是经蒸汽养护而成的建筑材料,它被广泛用于多层混合结构建筑的承重墙体。其制备原理为含 SiO_2 与 Al_2O_3 的硅酸盐矿物与 $Ca(OH)_2$ 在高温高湿的环境下发生水化反应,形成托贝莫来石与水化硅酸钙等产物,赋予制品强度。由于制备蒸压砖无需焙烧,仅需提供养护用的蒸汽即可,因此具有政策和环保方面的优势。此外,蒸压砖在潮湿环境中可持续进行水化反应,能不断改善制品强度与结构,从而赋予其较高的后期强度。因此蒸压砖是一

种技术成熟、节能环保的新型建材,可替代烧结粘土砖制品。

文献表明,利用粉煤灰、尾矿、钢渣等废弃物制备蒸压砖是研究的热点,如:杨家宽^[5]以湖北宜昌某磷尾矿为主要原料,制备出抗折强度与抗压强度分别高达 4 MPa 与 23 MPa 的蒸压砖;史伟等人^[6]利用石煤提钒尾渣与粉煤灰研制出性能符合 MU15 等级的蒸压砖制品;王萍等人^[7]利用粉煤灰、电石渣、陶瓷废料与脱硫石膏制备成性能良好的蒸压砖,高强托贝莫来石包裹了电石渣和骨料,形成致密的结构,因此该产品的抗折强度高于 40 MPa,冻融循环次数高达 15 次。现阶段利用攀钢提钒尾渣制备蒸压砖的研究相对较少,为了拓宽该工业废弃物的利用途径,笔者以该提钒尾渣为主要原料,通过添加石灰与黄沙,制备出符合国家标准的蒸压砖,并研究了升降压速度、蒸汽压力与养护时间对样品强度的影响,研究结果为高效利用该地区的提钒尾渣提供了理论依据。

1 试验原料与方法

1.1 原料

以攀钢某车间的提钒尾渣(以下简称“尾渣”)、当地的石灰和黄沙为原料。石灰取自附近的华新水泥厂,其样品外观为粉状,−0.074 mm 粒径约占 60%,游离态 CaO 含量为 89.36%。黄沙取自当地某建筑公司,粒径为 0.5~1.8 mm。原料的化学组成见表 1,尾渣粒度分布见表 2。

表 1 原料的化学成分
Table 1 Chemical compositions of raw materials

原料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	V_2O_5	TiO_2	SO_3	烧损
尾渣	20.15	6.18	3.08	6.33	18.64	28.07	5.86	1.20	6.30	0.49	3.70
石灰石	2.23	4.41	36.95	9.68	0.69		0.04			0.51	45.49
黄沙	80.62	12.49	1.36	1.62	1.22	1.21	0.72				1.98

表 2 尾渣的粒度分布
Table 2 Size distribution of tailings

粒度范围/mm	比例/%
−0.17~+0.14	6.21
−0.14~+0.105	16.84
−0.105~+0.074	24.19
−0.074~+0.03	42.65
−0.03	10.11

从表 1 可知,该尾渣属于高钒、低钙与低硅型废渣,其主要成分为 FeO 与 Fe_2O_3 ,此外该尾渣还含有少量的 SiO_2 、 Al_2O_3 与 CaO 等组份。表 2 表明该尾

渣颗粒较细,−0.074 mm 占比高达 52.76%。

1.2 试验方法

笔者在前期研究中发现,采用质量比为尾渣:石灰:黄沙=60:23:17 的配方,制备出的样品具有较高的强度。因此本研究根据上述配方,利用陶瓷衬球磨机将尾渣、石灰和黄沙球磨混匀,球磨结束后向混合料中引入 20% 的水,并搅拌均匀。原料消化 24 h 后,采用 23 MPa 的压力制备出尺寸为 $\varnothing 40$ mm×160 mm 的生坯,最后将生坯放入高压釜内,用蒸汽养护 3~11 h,即得到蒸压砖制品。

1.3 结构与性能分析

用化学滴定的方法检测原料的化学组成。用日本理学的 D/MAX-Ⅲ型 X 射线衍射仪分析样品的物相,管电压与管电流分别为 40 kV 与 30 mA,扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用日本株式会社的 JSM-5610LV 扫描电镜观察样品的微观形貌,加速电压为 5 kV。按照 GB11945—1999《蒸压灰砂砖》方法测试样品的强度与抗冻融性,参照 GB6566—2001《建筑材料放射性核素限量》方法测试制品的放射性指数。

2 结果与分析

2.1 升降压速度的影响

升降压工艺是制备蒸压砖过程中的重要环节,适当加快升降压速度可提高蒸压砖的生产效率,但过快的升降压速度导致砖坯的内外压力差过大,从而引起制品开裂,因此升降压速度是影响产品质量与技术经济的重要因素^[4]。为研究升降压速度对样品强度的影响,本研究采用蒸汽压力为 2.0 MPa、养护时间为 7 h 的工艺,测试升降压速度分别为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 MPa/h 时样品的抗压强度,试验结果见图 1。

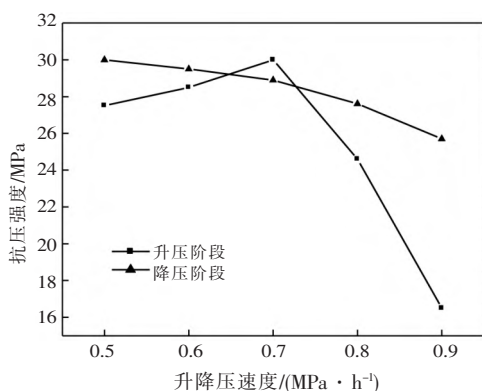


图1 样品抗压强度随升降压速度变化的关系曲线

Fig.1 Relationship between compressive strength of samples and pressure-rising and decreasing rate

由图1可知,适当加快升压速度可提高蒸压砖的抗压强度,当升压速度从 0.5 MPa/h 增至 0.7 MPa/h,样品的抗压强度从 27.5 MPa 升至 30.0 MPa。继续提高升压速度,将造成坯体内外压力、温度和湿度差别过大,从而导致制品开裂。当升压速度高达 0.9 MPa/h 时,样品的抗压强度反而降至 16.5 MPa。此外,图1还表明样品的抗压强度

随降压速度的提高而降低,其原因为提高降压速度造成样品内部的水份急剧汽化,引起制品破损失效^[4],但过小的降压速度影响蒸压砖的制备效率。综合以上分析,认为合适的升压速度与降压速度均为 0.7 MPa/h。

2.2 蒸汽压力的影响

蒸汽压力可调控蒸压砖的水化产物种类及数量,它是影响制品强度与性能的重要因素。文献^[5]指出,当蒸汽压力高于 1.0 MPa 时,CaO 和 SiO_2 等组份才能顺利进行水化反应。为研究蒸汽压力对样品强度的影响,拟定升降压速度为 0.7 MPa/h,生坯分别在蒸汽压力为 1.1~2.6 MPa 的环境下养护 7 h,测试制品的抗压强度。图2为样品的抗压强度随蒸汽压力变化的关系曲线。

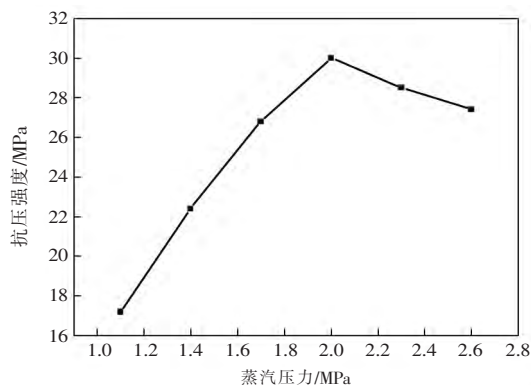


图2 样品抗压强度随蒸汽压力变化的关系曲线

Fig.2 Relationship between compressive strength of samples and steam pressure

图2表明,制品的抗压强度随蒸汽压力的增大呈先增后减的变化趋势。当蒸汽压力从 1.1 MPa 增至 2.0 MPa 时,样品的抗压强度从 17.2 MPa 升至 30.0 MPa。Pimraksa^[6]通过研究发现,提高蒸汽压力和环境湿度可促进 SiO_2 与 Ca^{2+} 、 OH^- 等离子发生水化反应生成托贝莫来石与水化硅酸钙,赋予制品强度,此外提高蒸汽压力和温度也加快了水化反应的速度。然而过高的蒸汽压力容易导致新生的水化产物溶解于水中,不利于改善制品强度^[10],另一方面,过高的蒸汽压力也提高了蒸压砖的生产成本。综合考虑认为合适的蒸汽压力为 2.0 MPa。

2.3 养护时间的影响

养护期间各种水化反应持续进行,生成水化硅酸钙、托贝莫来石与水石榴石等产物,赋予制品强

度。为研究养护时间的影响,采用升降压速度与蒸汽压力分别为 0.7 MPa/h 与 2.0 MPa 的制备工艺,生坯分别养护 3~11 h 后测试其抗压强度。图 3 为样品的强度随养护时间变化的关系曲线。

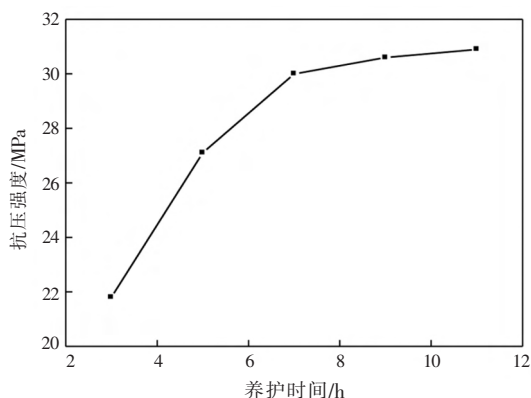


图 3 样品抗压强度随养护时间变化的关系曲线
Fig.3 Relationship between compressive strength of samples with curing time

图 3 表明,延长养护时间,制品的抗压强度呈逐渐上升的变化趋势。由于水化硅酸钙凝胶最先出现在石英颗粒的表面,随着养护时间的延长,其晶体不断发育长大,最终在颗粒空隙处相互交织,其“桥连”结构显著提高了样品的强度^[1],另一方面,延长养护时间,样品的水化反应也越彻底,结构也越致密。因此当养护时间从 3 h 升至 7 h 时,制品的抗压强度从 21.8 MPa 增至 30 MPa。继续延长养护时间,样品的抗压强度增长趋势趋缓。因此选择养护时间为 7 h。

3 性能与结构分析

采用尾渣:石灰:黄沙=60:23:17 的配方,升降压速度为 0.7 MPa/h,蒸汽压力为 2 MPa,养护时间为 7 h 的工艺条件,可制备出抗压强度高达 30 MPa 的蒸压砖制品,为进一步分析其性能,按照 GB11945—1999《蒸压灰砂砖》方法测试样品的抗折强度与抗冻性,试验结果见表 3。

表 3 蒸压砖的相关性能
Table 3 Related performances of autoclaved bricks

性能	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	抗冻性	
			质量损失/%	冻后强度/MPa
蒸压砖	30.00	5.84	1.52	19.68
MU20 标准值	≥ 20.0	≥ 4.0	≤ 2.0	≥ 16.0

表 3 表明,该蒸压砖的抗折强度高达 5.84 MPa,经冷冻后其抗压强度仍高于 19 MPa,综合性能指标可满足上述标准中 MU20 等级的要求,因此利用该尾渣制备蒸压砖具有一定的优势。

3.1 组成及结构分析

图 4 与图 5 分别为样品的 XRD 谱图与 SEM 形貌。从图 4 可知,该制品的主晶相为石英、含钒尖晶石、铁橄榄石、磁铁矿、赤铁矿、托贝莫来石、硬钙硅石及少量的水化硅酸钙,上述分析表明该配方无需引入水泥,仅在高温高湿的条件下,亦可进行水化反应,因此本研究具有明显的优越性。通过对比尾渣的 XRD 图谱,发现钒尖晶石、铁橄榄石、磁铁矿与赤铁矿未参与水化反应,它们主要起骨料的作用,可防止样品在养护期间坍塌。

图 5 表明,该制品含有较多的无定形态水化硅酸钙,针棒状的托贝莫来石及板片状的硬钙硅石等水化产物。大量细小的托贝莫来石均匀分布于样品的孔洞,并相互穿插,连接砂粒等骨料,保证了蒸压砖具有较好的力学性能。与此同时,无定形态水化

硅酸钙紧密胶结粗粒骨料,因此制品的结构致密,强度较高。

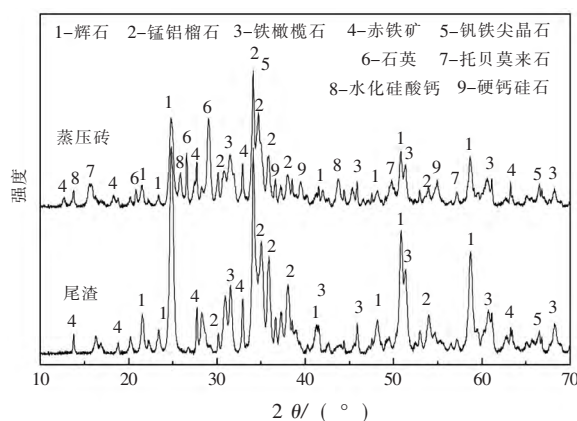


图 4 样品的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of samples

3.2 放射性分析

安全性是固体废弃物综合利用过程中的重要研究内容。本研究参照 GB6566—2001《建筑材料放射性核素限量》方法测试制品的放射性指数,试验结果见表 4。

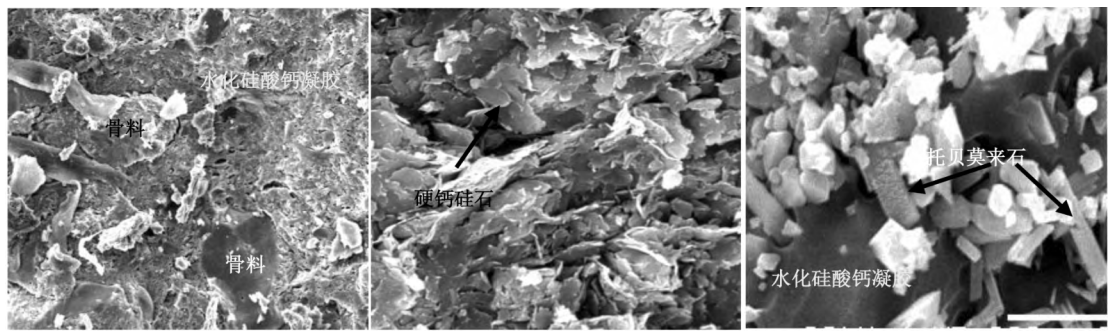


图 5 样品断面的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of fracture surface of sample

表 4 蒸压砖的放射性

Table 4 Radioactivity of autoclaved bricks

性能	内照射系数 I_{Ra}	外照射系数 I
蒸压砖	0.75	0.84
标准值	≤ 1.0	≤ 1.0

表 4 表明,该制品的内照射系数 I_{Ra} 和外照射系数 I 均小于 1.0,符合 GB 6566—2001《建筑材料放射性核素限量》中的 A 类标准,因此样品的制备与使用过程中无放射性危害。

4 结论

本研究以攀枝花地区的提钒尾渣、石灰和黄沙为原料,制备了一种性能优良的蒸压砖,探讨了升降压速度、蒸汽压力与养护时间对样品抗压强度的影

响,分析了样品的组成与显微结构,检测了样品的性能与放射性指数,其结论如下:

1) 提高升压速度与蒸汽压力使样品的抗压强度先增大后减小,适当降低降压速度与延长养护时间可增大样品的抗压强度。采用尾渣:石灰:黄沙 = 60:23:17 的配方,升降压速度为 0.7 MPa/h,蒸汽压力为 2 MPa,养护时间为 7 h 的工艺条件,可制备出抗压强度高达 30 MPa 的蒸压砖,其力学性能及放射性均满足相关的行业标准。

2) 蒸压砖制品中形成大量结晶良好的托贝莫来石,板片状的硬钙硅石与无定形态的水化硅酸钙等物相。粗粒骨料与水化产物交织在一起形成致密的结构,提高了制品的抗压强度及放射性安全指数。

参考文献

- [1] Cao Hongbin, Lin Xiao, Ning Pengge, *et al.* Study on the comprehensive utilization of chromium-bearing vanadium slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33 (1): 35-39.
(曹宏斌, 林晓, 宁朋歌, 等. 含铬钒渣的资源化综合利用研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 35-39.)
- [2] Qiu Shixing, Liu Xiansong, Zhou Dan, *et al.* Study on extraction of vanadium pentoxide from vanadium slag [J]. Inorganic Salt Industry, 2010, 42 (4): 46-48.
(邱士星, 刘先松, 周丹, 等. 钒渣提取五氧化二钒的研究 [J]. 无机盐工业, 2010, 42(4): 46-48.)
- [3] Song Wenchen, Li Hong. Study on a new process for extracting vanadium from molten vanadium slag by direct sodium oxide [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33 (6): 1-5.
(宋文臣, 李宏. 熔融钒渣直接氧化钠化提钒新工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(6): 1-5.)
- [4] Yang Jiakuan, Xie Yongzhong, Liu Wanchao. Study on preparation technology and strength mechanism of phosphogypsum autoclaved brick [J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(3): 352-355.
(杨家宽, 谢永中, 刘万超. 磷石膏蒸压砖制备工艺及强度机理研究 [J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3): 352-355.)
- [5] Shi Wei, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Application of fly ash in the preparation of autoclaved brick from tailings of vanadium extraction from high sulfur stone coal [J]. Silicate Bulletin, 2013, 32 (6): 1161-1164.

(下转第 94 页)

此外,通过电解过程将沉钒废水中的锰提取后,得到的电解阳极液含锰 4.86 g/L,由于电解阳极过程产生了大量的氢离子,阳极液 pH 为 1.2,可返回用于含钒熟料的酸性浸出。

3 结 论

1) 通过对含钒废水进行除杂处理,得出较优的除钒参数为: Fe/V(摩尔比)为 1.2、反应温度 60 ℃、反应时间 40 min、反应终点 pH 为 6~7,对

除钒液进行除铁,得到的溶液中杂质 V、P、Fe 均降低至 0.01 g/L。

2) 废水除杂后的溶液循环伏安特性与标准模拟液相近, Mn^{2+} 大量还原成金属锰时的电位为-1.58 V。

3) 采用电解法从除杂后的废水中回收金属锰时,降低阴极电流密度有利于提高电流效率,当电流密度控制为 150 A/m² 时,电流效率可达到 71.82%;电解得到的金属锰产品纯度达到 99.90% 以上,杂质含量满足电解锰行业(YB/T051—2003) DJMnDII 标准。

参考文献

- [1] Liao Shiming, Bo Tanlun. Vanadium metallurgy abroad [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 4-19.
(廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 4-19.)
- [2] Tan Zhuzhong, Mei Guangui, Li Weijian. Manganese metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 341-349.
(谭柱中, 梅光贵, 李维健. 锰冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 341-349.)
- [3] Radhakrishnamurthy P, Reddy A K N. The mechanism of manganese electrodeposition [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1974, 4: 317-321.
- [4] Ilea P, Popescu I C, Melania U, et al. The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of $MnSO_4$. IV: Electrowinning by galvanostatic electrolysis [J]. Hydrometallurgy, 1997, 46: 149-156.
- [5] Qu N S, Zhu D, Chan K C, et al. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168: 123-128.
- [6] Ebrahimi F, Ahmed Z. The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33: 733-739.
- [7] Tsai W L, Hsu P C, Wu Y H. Building on bubbles in metal electrodeposition [J]. Nature, 2002, 417: 139.

编辑 杨冬梅

(上接第 83 页)

(史伟, 张一敏, 刘涛, 等. 粉煤灰在高硫石煤提钒尾渣蒸压砖制备中的应用 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1161-1164.)

- [8] Wang Ping, Li Guochang, Zhang Fuchun. Application of ceramic waste in autoclaved fly ash bricks [J]. New Building Materials, 2017, 44(2): 59-61.

(王萍, 李国昌, 张富春. 陶瓷废料在蒸压粉煤灰砖中的应用研究 [J]. 新型建筑材料, 2017, 44(2): 59-61.)

- [9] Yang Aijiang, Wang Qi, Wu Daoqiong. Study on pressing unburned bricks with vanadium residue extracted by wet acid [J]. New Building Materials, 2013, 40(2): 23-25.

(杨爱江, 王其, 吴道琼. 湿法酸浸提钒废渣压制免烧砖的研究 [J]. 新型建筑材料, 2013, 40(2): 23-25.)

- [10] Wang Yong. Study on autoclaved bricks made from electrolytic manganese slag [J]. Concrete, 2010(10): 125-128.

(王勇. 利用电解锰渣制取蒸压砖的研究 [J]. 混凝土, 2010(10): 125-128.)

- [11] Zhao F Q, Zhao J, Liu H J. Autoclaved brick from low-silicon tailings [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1): 538-541.

- [12] Pimraksa K, Chindaprasirt P. Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum [J]. Ceramics International, 2009, 35(1): 471-478.

- [13] Koronthalova O. Moisture storage capacity and microstructure of ceramic brick and autoclaved aerated concrete [J]. Construction & Building Materials, 2011, 25(2): 879-885.

- [14] Du B, Zhou C, Dan Z, et al. Preparation and characteristics of steam-autoclaved bricks produced from electrolytic manganese solid waste [J]. Construction and Building Materials, 2014, 50: 291-299.

编辑 杨冬梅