

利用商洛钼尾矿制备混凝土

崔孝炜,狄燕清,刘璇,南宁,周春生

(商洛学院 化学工程与现代材料学院/陕西省尾矿资源综合利用重点实验室,陕西 商洛 726000)

摘要:以钼尾矿、矿渣、熟料和石膏为原料制备胶凝材料,研究了钼尾矿在胶凝材料中的掺量、减水剂掺量、养护工艺对胶砂试块性能的影响,并通过 XRD 和 SEM-EDS 对水化产物进行了深入研究。结果表明,当钼尾矿在胶凝材料中掺量为 20%、减水剂掺量为 0.4%、采用 60℃ 湿热养护所制备的钼尾矿胶砂试块力学性能最好,28 d 抗压强度可以达到 73.2 MPa。利用钼尾矿制备的胶凝材料的水化产物以钙矾石和 C-S-H 凝胶为主,二者的相互交织促进了胶砂试块强度的增长。

关键词:钼尾矿;胶凝材料;抗压强度;水化产物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.023

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0102-05

随着钼矿资源的不断开发利用,我国的钼尾矿堆存量也逐渐增多,如何更加高效地利用钼尾矿对于钼矿企业显得尤为重要。狄燕清等^[1-2]人制备掺钼尾矿的外墙保温材料,防火性能达到 A1 级。肖俊^[3]、王长拼^[4]等以钼尾矿为原料,开展了有价元素再选研究,取得了较好的效果。崔孝炜^[5-6]等以钼尾矿为骨料制备混凝土,28 d 抗压强度达到 45.5 MPa,为钼尾矿骨料混凝土提供了可能。刘龙^[7]以栾川南泥湖地区的钼尾矿辅以钼尾矿、粉煤灰、炉渣为原料的条件下制备钼尾矿-粉煤灰-炉渣承重蒸压砖。张冠军^[8]以钼尾矿代替铁质原料制备出水泥熟料,性能性能优良。李建涛等^[9]在钼尾矿利用率达到 75% 条件下制备出 B06 级加气混凝土保温砌块。本研究以钼尾矿为原料,对其进行机械力活化,研究了钼尾矿掺量、减水剂掺量、养护工艺等因素对胶砂试块性能的影响,并对水化产物进行了深入研究,为钼尾矿的综合利用奠定基础。

1 试验原料及研究方法

1.1 试验原料

钼尾矿:试验原料取自陕西省商洛市九龙钼矿,其主要成分见表 1,粒级分布见表 2。从表 1 中可以看出,钼尾矿的主要成份是 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ,其中 SiO_2 含量达到了 72.38%,属于高硅型钼尾矿。从表 2 可以看出,粒径在 +1.25 mm 0.38%, -0.08 mm 14.65%,根据 GB/T 14684—2011《建设用砂》计算钼尾矿的细度模数为 1.10,属于特细砂。

矿渣:选用首钢公司提供的粒化高炉矿渣,采用质量系数(K)对矿渣进行评价。矿渣的质量系数 $K = (38.79 + 8.97 + 15.40) / (32.70 + 0.015 + 0.65) = 1.893$,属高活性矿渣。

熟料和石膏:由商洛尧柏龙桥水泥公司提供的普通硅酸盐水泥熟料和脱硫石膏。

减水剂:由北京慕湖外加剂有限公司提供的聚羧酸系 PC 高效减水剂,减水率 36.3%。

表 1 试验原料的主要化学成分/%

Table 1 Chemical composition of raw materials

原料	SiO_2	Al_2O_3	TFe	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	SO_3	LOSS
钼尾矿	72.38	3.88	9.19	1.08	2.25	0.27	1.93	1.06	1.06	0.22	5.00	2.56
矿渣	34.90	14.65	0.70	10.52	35.46	0.27	0.35	0.98		0.68	1.11	-
熟料	22.50	4.86	3.43	0.83	66.30	-	1.47	0.81	-	-	0.31	0.96
石膏	3.16	1.35	0.56	7.49	33.48	0.13	0.18	-	0.13	-	45.70	8.28

收稿日期:2016-12-13;改回日期:2017-01-03

基金项目:商洛市科技计划项目(SK2014-01-03);陕西省自然科学基金项目(2014JM2055)

作者简介:崔孝炜(1988-),男,硕士,讲师,主要从事固废资源化利用技术研究。

原料的 XRD 图谱表明,钼尾矿中主要矿物是石英、金云母、正长石以及少量的角闪石和黄铁矿。

表2 原料粒度组成

Table 2 Composition of material particle size

粒级/mm	粒级产率/%	负累积产率/%
+2.5	0.07	99.85
-2.5+1.25	0.31	99.78
-1.25+0.63	5.55	99.47
-0.63+0.315	26.68	93.92
-0.315+0.16	37.33	67.24
-0.16+0.08	15.26	29.91
-0.08	14.65	14.65
合计	100.00	

1.2 研究方法

将原始钼尾矿筛分后分为两部分,粒级-0.16 mm 的颗粒利用 SMΦ500 mm×500 mm 水泥试验球磨机进行粉磨处理,作为胶凝材料的原料,粒级+0.16 mm 的颗粒作为骨料使用。其余各物料均采用单独粉磨方式,按照《GB8074—87 水泥比表面积测定方法(勃氏法)》测定各物料的比表面积见表3。

表3 粉磨物料比表面积

Table 3 Specific surface area of grinding materials

原料	钼尾矿	矿渣	熟料	石膏
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	619	568	483	590

(1)钼尾矿掺量对胶砂试块性能的影响:固定胶凝材料中熟料和石膏的比例分别为15%和10%,分别掺入10%、15%、20%、25%和30%经粉磨以后的钼尾矿粉,矿渣比例随之改变,制备胶凝材料,掺入胶凝材料质量0.4%的PC高效减水剂,水胶比0.23,粒级+0.16 mm 颗粒作为骨料,胶砂比为1:1,采用标准养护(养护温度为 $20 \pm 1^\circ\text{C}$,湿度不低于90%以上),研究钼尾矿掺量对混凝土性能的影响;

(2)PC减水剂掺量对混凝土性能的影响:在试验(1)确定的钼尾矿、矿渣、熟料、石膏比例基础上,水胶比0.23,粒级+0.16 mm 的颗粒作为骨料,胶砂比为1:1,分别掺入胶凝材料质量0.2%、0.4%、0.6%、0.8%的PC高效减水剂,研究减水剂掺量对混凝土性能的影响。

(3)养护工艺对混凝土性能的影响:在上述确定的试验条件基础上,制备胶砂试块,分别采用标准养护和60℃湿热养护,1 d后拆模,继续采用标准养护,研究养护工艺对混凝土性能的影响。

(4)水化产物分析:在上述试验方案基础上制备胶凝材料,以水胶比0.20制备净浆试块,利用

XRD 和 SEM 研究掺钼尾矿胶凝材料的水化产物。

2 结果与讨论

2.1 钼尾矿掺量对胶砂试块性能的影响

按照1.2节试验(1)中方案制备胶砂试块,利用 ZT-96 水泥胶砂流动度测定仪,按照 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》测定试样的流动度,结果见表4。然后浇注成型,采用标准养护,在3d、7d、28d龄期按 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》测试胶砂试块的抗折强度和抗压强度,结果见图1和图2。

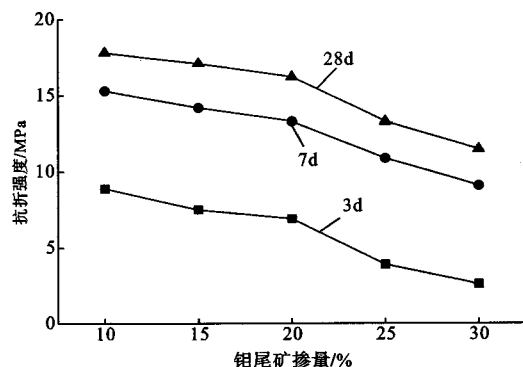


图1 钼尾矿掺量对胶砂试块抗折强度的影响

Fig. 1 Effect of molybdenum tailings content on flexural strength of the mortar

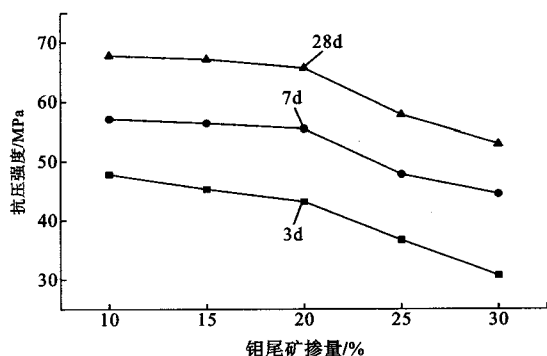


图2 钼尾矿掺量对胶砂试块抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of molybdenum tailings content on compressive strength of the mortar

从表3可以看出,随着钼尾矿掺量的增加,胶砂流动度呈现出逐渐降低的趋势,当钼尾矿掺量超过20%时,胶砂流动性极差,难以浇筑成型。结合图1和图2可以看出,钼尾矿掺量对胶砂试块力学性能影响较大,随着钼尾矿掺量的逐渐增大,胶砂试块的抗折强度和抗压强度表现出逐渐降低的趋势。当钼

尾矿掺量从 15% 增加至 20% 过程中,胶砂试块抗折强度的降幅在 3 d、7 d 和 28 d 时仅分别为 8.00%、6.33% 和 5.26%,抗压强度的降幅仅分别为 4.64%、1.60% 和 2.23%,主要是钼尾矿经过机械力粉磨以后,使得部分 Si-O 键发生断裂,尾矿的部分水化反应活性被激发出来,能够与石膏和熟料中的碱性矿物发生水化反应,对胶砂试块强度的提高起到一定的促进作用^[6];而钼尾矿掺量从 20% 增加至 25% 时,胶砂试块抗折强度的降幅在 3 d、7 d 和 28 d 时分别为 43.5%、18.05% 和 17.9%,抗压强度的降幅分别为 15.05%、13.87% 和 12.02%;显然,钼尾矿掺量超过 25% 时,混凝土的力学性能快速下降,这主要是由于钼尾矿本身活性极低,随着非活性物质比例升高,其他对强度增长起作用的物料掺量相应降低,导致胶砂试块力学性能快速下降,因此,在制备掺钼尾矿胶凝材料时,胶凝材料中钼尾矿最佳掺量为 20%。

表 4 钼尾矿掺量对胶砂流动性的影响

Table 4 Effect of molybdenum tailings content on mortar fluidity

钼尾矿掺量	10%	15%	20%	25%	30%
流动度/mm	212	188	166	114	101
流动性	流动性	流动性	流动性	流动性	流动性
试验现象	很好,易于浇筑	好,易于浇筑	较差,浇筑较难	差,浇筑困难	极差,浇筑极困难

2.2 PC 减水剂掺量对胶砂试块性能的影响

按照 $m(\text{钼尾矿}) : m(\text{矿渣}) : m(\text{熟料}) : m(\text{石膏})$ 为 20 : 55 : 15 : 10 的比例制备胶凝材料,,分别掺入胶凝材料质量 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的 PC 高效减水剂,不同 PC 高效减水剂掺量对胶砂试块 28 d 抗压强度的影响结果见图 3。

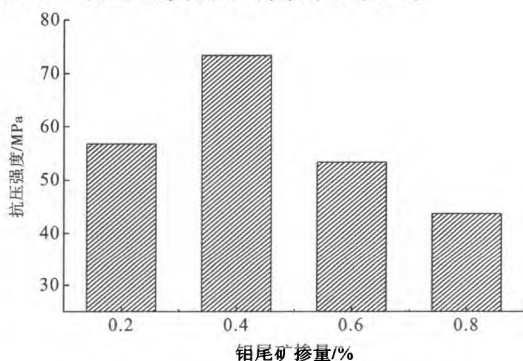


图 3 PC 掺量对抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of PC superplasticizer content on compressive strength of the mortar

由图 3 可知,PC 减水剂的掺量对胶砂试块的 28d 抗压强度影响较大,当 PC 减水剂掺量为 0.4% 时,胶砂试块的 28d 抗压强度最大,为 73.4 MPa。主要是由于,当 PC 减水剂掺量小于 0.4% 时,体系中单位含水量不足,熟料水化反应不充分,导致力学性能较低;大于 0.4% 时,单位含水量较多,流动度大,试块硬化以后有大量的毛细孔存在,从而导致力学性能较低^[10-11]。综上所述,PC 减水剂掺量为 0.4% 时,高性能混凝土的力学性能较佳。

2.3 养护工艺对胶砂试块力学性能的影响

按照 $m(\text{钼尾矿}) : m(\text{矿渣}) : m(\text{熟料}) : m(\text{石膏})$ 为 20 : 55 : 15 : 10 的比例制备胶凝材料,掺入胶凝材料质量 0.4% 的 PC 高效减水剂,水胶比 0.23,粒径 +0.16 mm 颗粒作为骨料,胶砂比为 1 : 1,分别采用标准养护和 60℃ 湿热养护,1 d 后拆模,继续采用标准养护,不同龄期养护工艺对胶砂试块力学性能的影响见图 4。

从图 4 中可以看出,养护工艺对胶砂试块力学性能的影响效果显著。较高温度湿热养护 (60℃) 比采用标准养护的试块在 3 d、7 d 和 28 d 龄期时抗压强度分别提高 41.4%、22.5% 和 8.0%。表明较高温度的养护工艺能够加强熟料的水化速度,同时也有助于提高尾矿和矿渣的二次水化速度,能够快速提高胶砂试块的早期强度。结合企业生产实际,缩短生产周期有利于节约成本,因此较为合适的养护工艺为采用 60℃ 湿热养护 1d 后再采用标准养护。

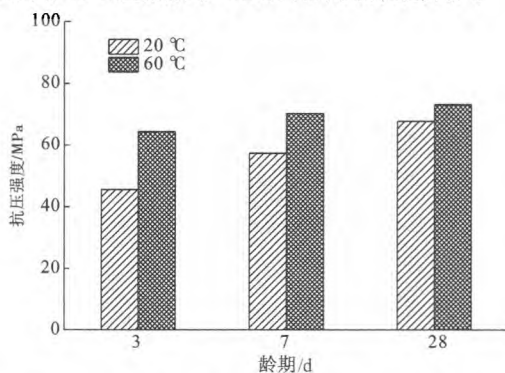


图 4 养护工艺对胶砂试块抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of curing process on compressive strength of the mortar

2.4 钼尾矿胶凝材料净浆试块的微观分析

在钼尾矿掺量 20%, PC 减水剂掺量 0.4%, 60℃ 湿热养护条件下制备净浆试块。图 5 为钼尾矿胶凝材料不同龄期净浆试块的 XRD 图谱。

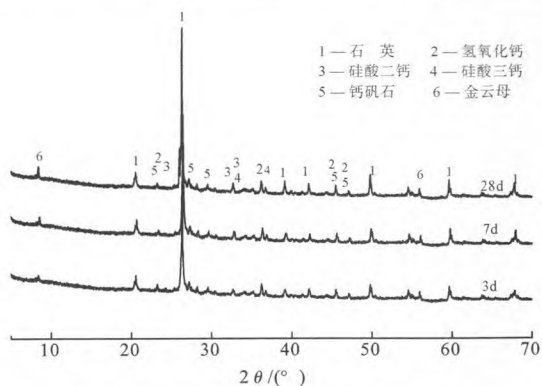


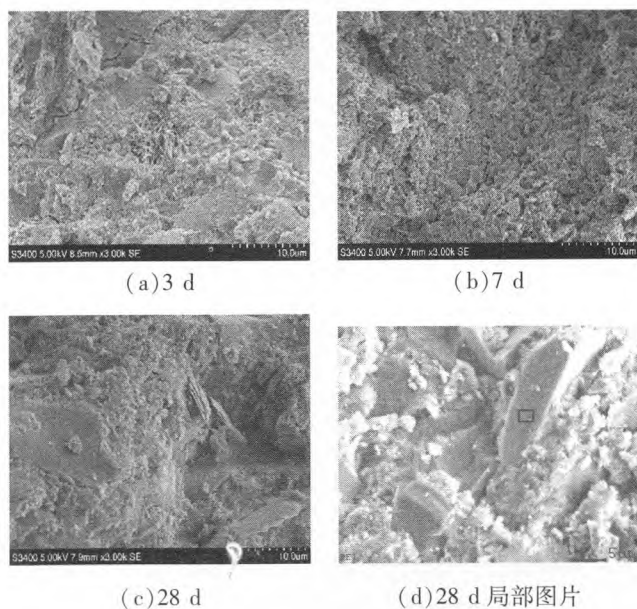
图5 钼尾矿胶凝材料净浆试块的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectrum of cementitious materials prepared with molybdenum tailings at different ages

从图5可以看出,钼尾矿胶凝材料水化产物中主要物相有氢氧化钙、钙矾石,以及部分没反应的石英、金云母、硅酸二钙和硅酸三钙。随着水化龄期的延长,钙矾石的衍射峰表现出增强的趋势,说明水化反应逐渐生成了大量的钙矾石晶体。硅酸二钙和硅酸三钙的衍射峰随水化龄期的延长而降低,表明其发生了水化反应,而其产物水化硅酸钙凝胶属于无定形物质,在XRD图上表现为 $25 \sim 35^\circ$ 的“凸包”背景^[6,13-14]。胶凝材料水化反应生成氢氧化钙的结晶度较低,且被持续消耗用于激发矿渣,消耗速度较快,浆体中氢氧化钙很难达到饱和析出,因此,3 d到28 d的衍射峰基本无变化。随着水化反应的不断深入,石膏的量逐渐减少直至消失,已经被矿渣等矿物吸收生成了钙矾石^[12]。

图6为钼尾矿胶凝材料不同龄期净浆试块的SEM图片和EDS能谱。

从图6可以看出,随着反应龄期的增加,体系中水化产物数量也在持续增加,水化反应3 d的净浆试块中已经出现大量的针棒状的钙矾石晶体和少量的C-S-H硅酸钙凝胶;7 d龄期时,矿渣和熟料里面的 C_2S 、 C_3S 在脱硫石膏的激发下继续发生水化反应,钙矾石晶体数量显著增加,而且变得更加粗壮,水化硅酸钙凝胶的数量也明显增多,钙矾石、水化硅酸钙与未曾参与反应的石英等颗粒相互填充,使试块的结构变得更加致密^[15];28 d龄期时C-S-H凝胶将钙矾石晶体以及未参与反应的石英颗粒全部包裹起来,试块结构较为致密,有效地增强了混凝土的强度^[13]。从图6(e)的EDS谱图中可以看出,水化产物中主要含有Ca、Al和Si等元素,说明该处水化产物主要是水化硅酸钙凝胶^[14]。

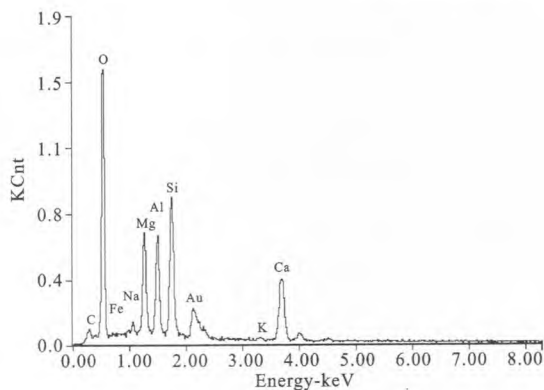


(a) 3 d

(b) 7 d

(c) 28 d

(d) 28 d 局部图片



(e) 图 EDS 能谱

图6 钼尾矿胶凝材料净浆试块不同龄期 SEM 图片和 EDS 能谱

Fig. 6 SEM and EDS images of cementitious materials prepared with molybdenum tailings at different ages

3 结 论

(1) 钼尾矿掺量、减水剂掺量、养护工艺对掺钼尾矿胶砂试块性能影响较大。当钼尾矿在胶凝材料中掺量为20%、减水剂掺量为0.4%、采用 60°C 湿热养护所制备的钼尾矿胶砂试块力学性能最好,28 d抗压强度可以达到73.2 MPa。

(2) 掺钼尾矿胶凝材料的水化产物以钙矾石和C-S-H凝胶为主,随着龄期的增长,水化产物逐渐增多,当水化反应进行至28 d龄期时C-S-H凝胶将钙矾石晶体全部包裹起来,试块结构较为致密,钙矾石和C-S-H凝胶的相互交织促进了胶砂试块强度的增长。

参考文献:

- [1] 狄燕清, 崔孝炜, 庞华, 等. 掺尾矿新型轻质建筑保温材料的制备[J]. 混凝土与水泥制品, 2016(6): 66-69.
- [2] 狄燕清, 崔孝炜, 李春, 等. 掺钼尾矿发泡水泥保温材料的制备[J]. 新型建筑材料, 2016(4): 10-13.
- [3] 王长拼, 张凌燕, 白丽丽, 等. 钼尾矿综合回收利用试验[J]. 矿产综合利用, 2016(1): 71-75.
- [4] 肖竣, 李晓东, 陈代雄, 等. 某钼尾矿氧化钼选矿试验研究[J]. 中国钼业, 2016(1): 7-12.
- [5] 崔孝炜, 狄燕清, 南宁, 等. 钼尾矿骨料混凝土的试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2016(8): 84-87.
- [6] 狄燕清, 崔孝炜. 掺尾矿高性能混凝土的制备[J]. 商洛学院学报, 2015(6): 32-36.
- [7] 刘龙. 钼尾矿-粉煤灰-炉渣承重蒸压砖的研制[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 961-965.
- [8] 李建涛, 王之宇. 利用商洛钼尾矿制备混凝土保温砌块的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2015(3): 80-85.
- [9] 张冠军. 钼尾矿作为铁质原料配料烧制水泥熟料的研究[J]. 应用研究, 2015(3): 79-81.
- [10] 崔兴兰, 倪文, 刘倩. 高效减水剂对铁尾矿高性能混凝土性能的影响[J]. 2011(1): 158-161.
- [11] 霍雷. 减水剂对混凝土工作性和强度的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [12] Yang Q. Inner relative humidity and degree of saturation in high-performance concrete stored in water or salt solution for 2 years[J]. Cement and Concrete Research, 1999(1): 45-53.
- [13] 崔孝炜. 养护工艺对尾矿混凝土微观结构的影响[J]. 商洛学院学报, 2014, 28(4): 54-57.
- [14] 吴辉. 掺入热闷钢渣制备低收缩铁尾矿轨枕混凝土研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2014.
- [15] 贾艳涛. 矿渣和粉煤灰水泥基材料的水化机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2005.

Preparation of high performance concrete with molybdenum tailings of Shangluo

Cui Xiaowei, Di Yanqing, Liu Xuan, Nan Ning, Zhou Chunsheng

(College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo, Shaanxi, China)

Abstract: Cementitious materials were prepared with molybdenum tailings, slag, clinker and desulfurization gypsum. The influence of dosage of molybdenum tailings, dosage of water reducing agent and curing process on compressive strength was researched. The hydration products of gelled material were analyzed with XRD and SEM. The results show that when the mass ratio of molybdenum tailings in cementitious materials is 15%, dosage of PC super plasticizer is 0.4% amount of cement, curing process is wet and heat curing at 60 °C, the highest compressive strength of molybdenum tailings concrete is 73.2 MPa. The hydration products of gelled material prepared with molybdenum tailings are mainly ettringite and C-S-H gel. The intertwining of ettringite and C-S-H gel, has enhanced the strength of concrete.

Keywords: Molybdenum tailings; Cementitious materials; Compressive strength; Hydration products

(上接 106 页)

Effect of Slag Wool Fiber on Properties of Cement Based Composite

Long Yue, Zhao Bo, Xu Chenguang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Compared with basalt fiber (BF) and the polypropylene fiber (PP), the influences of slag wool fiber on the compressive, flexural performances of cement mortar and the distribution pattern of fibers in cement mortar by SEM were studied and discussed. The results show that the flexural and compressive strengths of mortar specimens and the dry shrinkage performance of cement mortar could be improved by slag wool fiber. In the sample, a large number of hydration products are adhered on the surface of the slag wool fiber and show great combination pattern with cement mortar, but the fiber is also subjected to certain corrosion so that its performance is decreased. The mechanical properties of basalt fiber and polypropylene fiber reinforced cement mortar are better than that of slag wool fiber when the fiber content of fiber is 0.48%.

Keywords: Slag wool fiber; Cement mortar; Mechanical property; Shrinkage rate; Comparative analysis