

钼尾矿免蒸压加气混凝土的试验研究

李 春,王恩峰,崔 乐,崔孝炜,张欣,王之宇,郭家林
(商洛学院,陕西省尾矿资源综合利用重点实验室,陕西 商洛 726000)

摘要:采用免蒸压工艺,研究了钼尾矿、水泥、石灰及矿渣对加气混凝土性能的影响。结果表明:随着水泥和石灰添加量的增大,加气混凝土的强度分别呈增大和先增大后减小的变化趋势,其干密度均呈现出先减小后增大的变化趋势,矿渣的掺入明显提高了混凝土制品的强度,但同时增大了制品的干密度。其最佳的原材料配比为(钼尾矿:矿渣:水泥:石灰:石膏)=(40:25:10:22:3),Al粉的质量分数为0.06%,水料比质量分数为0.6。此配比下所得加气混凝土制品抗压强度为3.12 MPa,干密度为660 kg/m³。

关键词:钼尾矿;加气混凝土;免蒸压;矿渣

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.018

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0080-05

当前,世界各国投入大量人力、财力、物力广泛开展对尾矿的综合利用研究工作,把无尾矿山作为矿山开发的目标,把尾矿综合利用程度作为衡量科学技术发展水平和经济发达程度的标志,并且取得了显著的成绩^[1]。商洛市尾矿堆积量占陕西省的1/3,全国的1%,严重危害到人民的生命财产安全。作者所在团队先前利用商洛市的尾矿资源,研究了免烧砖、发泡水泥等新型建筑材料的制备工艺^[2-4]。

20世纪70年代中期,国家建材局决定发展以节约能源,节省土地,增加有效建筑面积,提高抗震能力,提高人民居住水平为目标的新型建筑墙体材料,加气混凝土即成为重要的新型墙体材料之一,因此,众多学者对此展开了大量的研究。杜辉^[5]开展了利用沂南金尾矿制作加气混凝土的试验研究,结果表明制品的干密度等级和强度等级可以满足GB11968-2006《蒸压加气混凝土砌块》标准要求。李杰^[6]研究了磷尾矿加气混凝土的制备,通过优化工艺参数,可制得B600级的加气混凝土。倪文^[7]等人研究了铁尾矿加气混凝土的制备及性能,结果表明以富含硅酸盐的低硅高铁铁尾矿为主要硅质原料,可制备出符合国家标准规定的A3.5、B06级加气混凝土。为了简化工艺,降低成本,近年来一些科研机构开始研制免蒸压混凝土并取得重大进展。

2010年重庆交通大学利用粉煤灰制备的免蒸压混凝土强度和密度等级均达到国标B08级^[8]。武汉理工大学和广西建筑科学研究设计院于2012年,对免蒸压陶粒增强加气混凝土进行了研究,并取得了较好成果^[9]。将其所用的粉煤灰和陶粒与铁尾矿进行比较,发现它们的化学成分和颗粒级配均较为相似,这些都说明了利用铁尾矿制备免蒸压加气混凝土砌块有一定的可行性。然而,到目前为止,关于采用钼尾矿制备加气混凝土的研究几乎未见报道。因此,本文以商洛市丰富的钼尾矿资源为基础,以大力发展尾矿资源综合利用为导向,拟在深刻理解尾矿资源综合利用的基础上,利用商洛市丰富的钼尾矿制备免蒸压加气混凝土。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

(1) 钼尾矿

本试验所用钼尾矿来自商洛市洛南县九龙矿业公司,其主要矿物成分为石英,以及少量的正长石、金云母、黄铁矿、金红石、滑石、闪石和方解石等,其化学成分见表1。对原料钼尾矿进行球磨40 min后,其粒径均在100 μm以下。

表1 钼尾矿的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of the molybdenum tailings

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	烧失量
72.38	3.88	9.19	1.08	2.25	0.27	1.93	1.06	0.13	0.22	5.00	2.56

收稿日期:2016-08-14;改回日期:2016-10-26

基金项目:商洛学院科研项目(14SKY-FWDF003,15SKY004);陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金资助项目(2014SKY-WK013);国家大学生创新创业训练项目(201511396704);陕西省大学生创新创业训练项目(2247)

作者简介:李春(1986-),男,讲师,硕士,主要尾矿资源综合利用方面的研究工作。

(2) 水泥

水泥是参与反应钙质材料的主要原料,主要作用是加快混凝土凝固速率,防止料浆在加气之后出现坍塌,以保证浇筑的稳定性。本试验水泥来自商洛尧柏水泥有限公司制造的 P. O42. 5 普通硅酸盐水泥,水泥的化学成分见表 2。

表 2 水泥的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of the cement					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃
20. 38	6. 01	3. 39	2. 37	63. 81	2. 48

(3) 石膏

石膏是一种单斜晶系矿物,是主要化学成分为硫酸钙(CaSO₄)的水合物,主要作为水泥缓凝剂。

(4) 生石灰

本试验采用的是市售生石灰,磨细至-0. 074 mm 筛筛余小于 15%,有效 CaO 含量大于 85%,消化时间为 3~4 min,消化温度 90℃。

(5) 发气剂

本试验采用的发气剂为铝粉即银色的金属颜料,来自淮安市楚州区恒诺金属加工厂,LVG-0. 425 mm,以纯铝箔为原料加入少量润滑剂,经过捣击压碎后为鳞片状粉末,然后经抛光而成。

(6) 矿渣

本试验用的矿渣为首钢有限公司提供的高炉水淬矿渣。其主要成分见表 3。

表 3 矿渣粉的化学成分/%

Table 3 Chemical composition of the slag powder							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	TiO ₂	MnO	Na ₂ O
32. 92	19. 50	0. 65	8. 75	30. 10	1. 11	0. 01	0. 19

1. 2 试验方法

将钼尾矿、石灰、矿渣和石膏破碎后进行烘干处理,至含水率在 1% 以下,利用 SMφ500 mm×500 mm 实验室用球磨机粉磨,磨机装料量为 5 kg,磨料时间 40 min。将预处理好的钼尾矿和矿渣与水泥、石灰、脱硫石膏按设定好的比例搅拌混匀,然后加入 50℃ 的温水搅拌 2 min,再加入铝粉搅拌 1 min,将混合料经浇注、静置、脱模和养护流程后得到制品。所得样品在 55℃ 的养护箱中养护 1 d 后拆模,然后将试样放在温度为 20℃ 和湿度为 95% 以上的恒温恒湿养护箱中分别养护 7 d 和 28 d 后,放入温度为 80℃ 的烘箱中烘干 24 h,然后参照《蒸压加气混凝土性能试验方法(GB/T 11969-2008)》的标准测其样品的抗压强度和绝干密度。

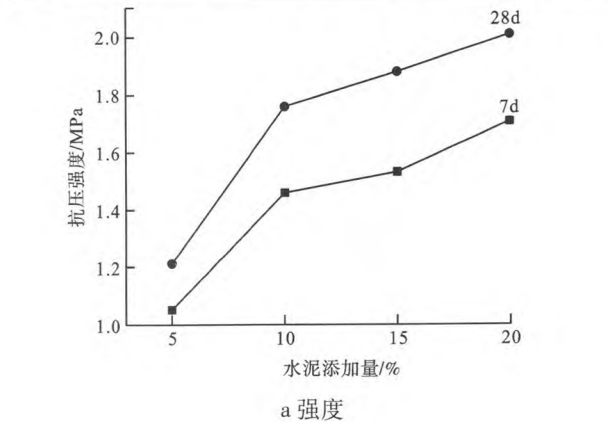
2 结果与讨论

2. 1 钼尾矿-水泥掺量对加气混凝土性能的影响

表 4 为钼尾矿-水泥掺量对加气混凝土性能影响的试验方案,在此方案中固定石灰、石膏、铝粉和水的量不变,研究钼尾矿和水泥掺量对加气混凝土性能的影响,其结果见图 1。从图 1(a)中可以看出,随着水泥添加量的增加,加气混凝土的强度呈现出上升的变化趋势,据图 1(b)所示,其密度呈现出先减小后增大的变化趋势。王斌^[10]认为,水泥的主要作用是保证加气混凝土料浆的稠度、促进坯体形成、提高加气混凝土制品强度。但不是加入过多的水泥,制品的性能越好。水泥过多时,料浆中的氧化钙含量过高,氧化钙含量已经远远大于水化反应所需量,水泥还有一部分没有发生水化反应,这部分水泥没有生成低碱硅酸盐 C₂SH(B) 而是生成了棱柱薄片状的双碱水化硅酸钙 C₂SH(A),双碱水化硅酸钙 C₂SH(A) 强度小于低碱硅酸盐 C₂SH(B),使加气混凝土强度下降。同时水泥使用量的增加,势必会使得加气混凝土制品的成本增加,因此,综合以上考虑选用 10% 的水泥添加量。

表 4 钼尾矿-水泥掺量对加气混凝土性能影响的试验方案

Table 4 Experimental program of the effect for molybdenum tailings-cement addition on properties of non-autoclaved aerated concrete						
编号	原料配比/%					
	钼尾矿	水泥	石灰	石膏	铝粉	水
A1	55	20	22	3	0. 06	60
A2	60	15	22	3	0. 06	60
A3	65	10	22	3	0. 06	60
A4	70	5	22	3	0. 06	60



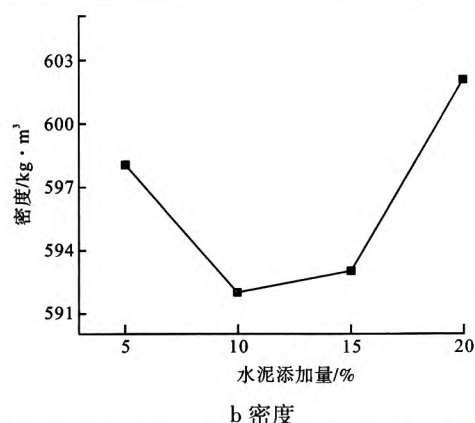


图1 钼尾矿-水泥掺量对加气混凝土性能影响
Fig.1 Effect of molybdenum tailings-cement addition on properties of non-autoclaved aerated concrete

2.2 钼尾矿-石灰掺量对加气混凝土性能的影响

固定水泥用量为10%,石膏用量为3%,铝粉为总量的0.06%和水料比为60%,研究钼尾矿与石灰添加量的变化对加气混凝土抗压强度和绝干密度的影响,具体方案见表4,其试验结果见图2。从图2(a)中可以看出,随着石灰添加量的增大,加气混凝土制品的抗压强度呈现出先增大后减小的变化趋势,当石灰添加量为22%时,其28d的绝干抗压强度达到1.76 MPa。石灰是生产加气混凝土的主要钙质材料,提供有效的CaO,使之在水热条件下与硅质材料中的SiO₂和Al₂O₃相互作用,生成水化硅酸钙(CSH)和水化铝酸钙(CAH),从而提高加气混凝土的性能。当石灰添加量较少时,有效钙质材料的含量较少,使得生成的CSH和CAH较少,所以制品强度较低;随着石灰的添加量增大,有效钙质材料和其它原材料中的SiO₂和Al₂O₃达到良好的匹配,使得生成较多的CSH和CAH,形成骨架结构,增强加气混凝土的性能;但随着生石灰添加量的进一步增大,相对钼尾矿的添加量减少,这样就减少了SiO₂和Al₂O₃的含量,使得制品的性能降低。

表5 钼尾矿-石灰掺量对加气混凝土性能影响的试验方案

Table 5 Experimental program of the effect for molybdenum tailings-lime addition on properties of non-autoclaved aerated concrete

编号	原料配比/%					
	钼尾矿	水泥	石灰	石膏	铝粉	水
B1	55	10	32	3	0.06	60
B2	60	10	27	3	0.06	60
B3	65	10	22	3	0.06	60
B4	70	10	17	3	0.06	60
B5	75	10	12	3	0.06	60

石灰提供了铝粉的发气条件,使铝粉进行发气反应,同时石灰在消解过程中放出大量的热,这将会影响到坯体的发气过程。图2(b)所示为石灰掺量对加气混凝土密度的影响,从图中可以看出,随着石灰添加量的增多,其密度呈现出先减小后增大而后缓降的变化趋势。当石灰添加量由12%提高到22%时,增加了坯体内钙质材料的含量,促进Al粉与Ca(OH)₂的反应,生成大量的气体,使坯体内形成良好的封闭孔隙结构,最终使得加气混凝土制品的密度降低,最低为592.6 kg/m³。随着石灰的含量增大(27%),浆体的粘稠性提高,阻碍了Al粉的发气,使得加气混凝土内部气孔结构遭到破坏,干密度增大。随着石灰含量的进一步增大,加气混凝土制品的干密度趋于稳定。

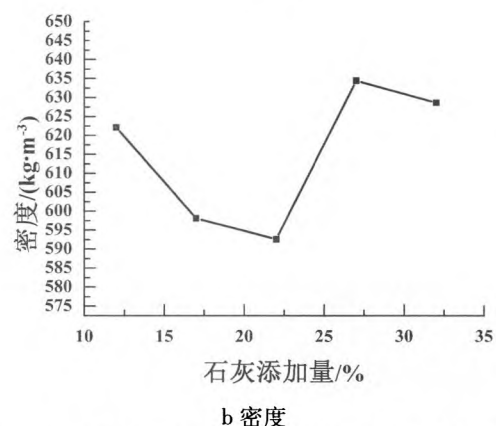
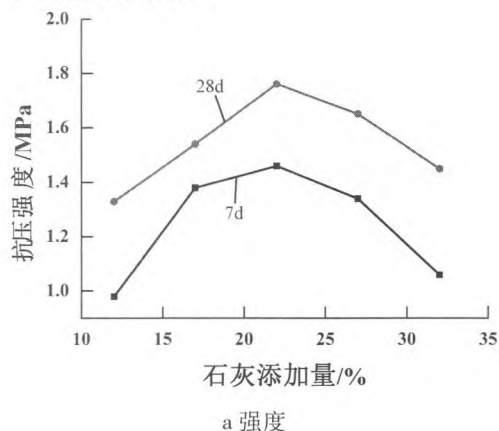


图2 钼尾矿-石灰掺量对加气混凝土性能影响
Fig.2 Effect of molybdenum tailings-lime addition on properties of non-autoclaved aerated concrete:

2.3 钼尾矿-矿渣掺量对加气混凝土性能的影响

在以上研究的基础上,确定水泥的添加量为10%,石灰的添加量为22%,进一步研究钼尾矿-矿渣掺量对加气混凝土性能的影响,具体实验方案见

表 6, 所得试验结果见图 3。由表 3 可知, 矿渣中氧化钙和二氧化硅含量均在 30% 以上, 能够提供试验水化反应的有效化学成分较高。

表 6 钼尾矿-矿渣掺量对加气混凝土性能影响的试验方案

编号	原料配比/%						
	钼尾矿	矿渣	水泥	石灰	石膏	铝粉	水
C1	65	0	10	22	3	0.06	60
C2	60	5	10	22	3	0.06	60
C3	55	10	10	22	3	0.06	60
C4	50	15	10	22	3	0.06	60
C5	45	20	10	22	3	0.06	60
C6	40	25	10	22	3	0.06	60
C7	35	30	10	22	3	0.06	60
C8	30	35	10	22	3	0.06	60

由图 3(a) 可以看出, 当加入矿渣后加气混凝土制品的抗压强度增加幅度较大, 随着矿渣含量增加, 加气混凝土抗压强度呈现先增大后减小趋势。当矿渣含量在 15% ~ 25% 时, 加气混凝土制品养护 28 d 后的抗压强度由 2.42 MPa 增大到 3.12 MPa, 但随着矿渣加入量的进一步增大, 加气混凝土的性能有所下降。从图 3(b) 中可以看出, 加入矿渣后, 制品的密度明显增大, 随着矿渣加入量的增多, 其制品的密度呈先增大后减小的变化趋势。究其原因在于矿渣中钙质材料和硅质材料含量较多, 水化反应过程中生成了更多 CSH 和 CAH, 使得制品的强度提高, 但同时阻碍了 Al 粉的发气, 使得加气混凝土内部气孔结构遭到破坏, 干密度增大。当矿渣的加入量为 25% 时, 加气混凝土的 28 d 抗压强度为 3.12 MPa, 其干密度为 660 kg/m³。

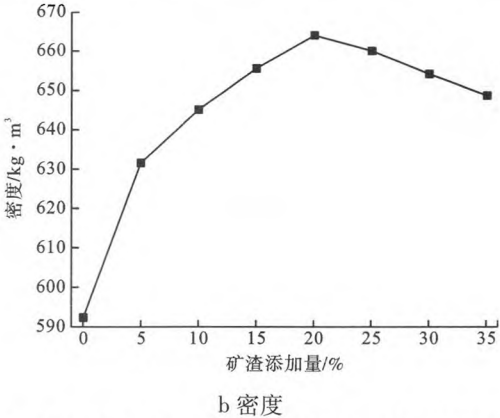
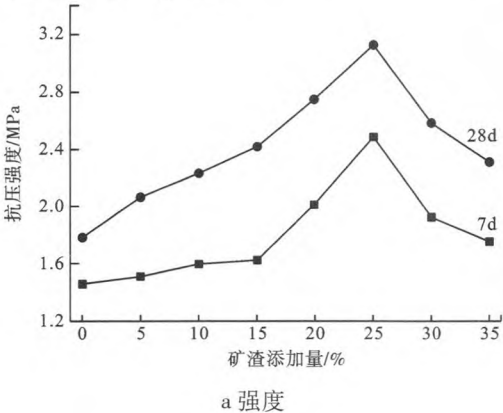


图 3 钼尾矿-矿渣掺量对加气混凝土性能影响
Fig. 3 Effect of molybdenum tailings-slag addition on properties of non-autoclaved aerated concrete;

3 结 论

- (1) 利用商洛九龙公司的钼尾矿并掺部分矿渣, 采用免蒸压工艺, 制备出了抗压强度为 3.12 MPa, 干密度为 660 kg/m³ 加气混凝土, 拓宽了加气混凝土的原材料范围。
- (2) 随着水泥和石灰添加量的增大, 加气混凝土的强度分别呈增大和先增大后减小的变化趋势, 其干密度均呈现出先减小后增大的变化趋势, 矿渣的掺入明显提高了混凝土制品的强度, 但同时增大了制品的干密度。
- (3) 采用钼尾矿-矿渣-水泥-石灰的原料体系, 确定了利用钼尾矿制备免蒸压加气混凝土的最佳配合比: 钼尾矿质量分数为 40%, 矿渣的质量分数为 25%, 水泥的质量分数为 10%, 石灰的质量分数为 22%, 石膏的质量分数为 3%, Al 粉的质量分数为 0.06%, 水料比质量分数为 60%。

参考文献:

[1] 王金忠. 我国利用铁尾矿研制生产建筑材料的现状与展望[J]. 房材与应用, 1998(04): 16-17.
[2] 李春, 崔乐, 周春生, 等. 掺钼尾矿氯氧镁水泥免烧砖的制备[J]. 混凝土与水泥制品, 2015(6): 93-95.
[3] 狄燕青, 崔孝伟, 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.
[4] 崔孝伟. 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.
[5] 杜辉. 利用沂南金尾矿制作加气混凝土的试验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2009.
[6] 李杰. 磷尾矿加气混凝土的制备及其性能分析[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.

- [7] 王长龙,倪文,乔春雨,等. 铁尾矿加气混凝土的制备和性能[J]. 材料研究学报,2013,27(2):157-162.
- [8] 岳涛. 免蒸压粉煤灰加气混凝土开发研究[D]. 重庆:重庆交通大学. 2010.
- [9] 孙正,周威兵,朱教群,等. 免蒸压陶粒增强加气混凝土性能影响因素的研究[J]. 建材世界,2012,33(4):1-4.
- [10] 王斌. 铁尾矿加气混凝土的制备及其性能研究[D]. 沈阳:沈阳建筑大学,2014.

Experimental Study on Non-autoclaved Aerated Concrete from Molybdenum Tailings

Li Chun, Wang Enfeng, Cui Le, Cui Xiaowei, Zhang Xin, Wang Zhiyu, Guo Jialin

(Shangluo University Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shannxi)

Abstract: The effect of molybdenum, cement, lime and slag on properties of autoclaved aerated concrete was studied by non-autoclaved process. The results show that with increasing of cement addition, the compressive strength of aerated concrete are increasing. With lime addition increased, the compressive strength of aerated concrete is firstly increasing and then decreasing. The dry density are all firstly decreasing and then increasing. The compressive strength of aerated concrete is obviously improved by the slag, but the dry density is increased. The best raw material rate is (molybdenum tailings:slag:cement:lime:plaster) = (40:25:10:22:3), and the addition of Al powder is 0.06%, and the ratio of water to material is 0.6. The compressive strength of aerated concrete is 3.12 MPa, and the dry density is 660 kg/m³.

Keywords: Molybdenum tailings; Aerated concrete; Non-autoclaved; Slag powder

(上接 65 页)

- [8] REDDYBR, MISHRASK, BANERJEE G N. Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1):131-138.
- [9] 尹中林,顾松青. 石灰添加方式对一水硬铝石型铝土矿浆预热过程结疤的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5):910-914.
- [10] R. Chester, F. Jones, M. Loan, A. Oliveira, W. R. Richmond. The dissolution behaviour of titanium oxide phases in synthetic Bayer liquors at 90°C[J]. Hydrometallurgy, 2008(3):734-737.
- [11] Li Ziaobin, Fu Weian, Zhou Qiusheng. Reaction behavior and mechanism of anatase in digestion process of diasporic bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1):142-146.

Research on the Form of Occurrence of Itanium in Diasporic Bauxite with High Tannium

Zheng Xiaoqian¹, Jin Huixin^{1,2}, Yang Song¹, Xiao Chong¹, Wu Baozhen¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: In this paper, the conventional chemical analysis method, XRD, polarizing microscope, scanning electron microscopy (SEM) and other modern advanced analytical instrumentation are used for the the chemical composition research, phase composition and microstructure morphology of Yunnan diasporic high titanium bauxite. At the same time, the occurrence state of titanium is analyzed by scanning electron microscope (SEM) element distribution graph. Results indicate that the ore belongs to bauxite of high titanium and high A/S. In the ore, the content of TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂ is respectively 8.23%, 58.02% and 6.69%, and A/S is 8.68. Beyond that, the ore contains a certain amount of iron. The content of Fe₂O₃ is 14.51%. Ti-containing mineral in the ore is mainly the form of anatase, followed by a certain amount of ilmenite and a small amount of plate titanium ore, and they are embedded in the substrate of ore in the form of regular or irregular clumps or inclusions.

Keywords: Bauxite; Titanium mineral; Occurrence state