

金矿尾矿制备贝利特水泥的试验研究*

洪飞^{1,2,3}, 刘瑜燕^{1,2,3}, 张军^{1,2,3}

(1. 山东省地质科学研究所, 济南, 250013; 2. 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 济南, 250013; 3. 国土资源部金矿成矿成矿过程与资源利用重点实验室, 济南, 250013)

摘要:以金矿尾矿为主要原料,配以石灰、石膏、铝钒土等辅料,通过试验优选出最佳原料配比,在煅烧温度 1 280℃、保温 40 min 等条件下制备出贝利特水泥;对制备的贝利特水泥化学成分、矿物组分、形貌和性能进行了表征;结果表明:贝利特水泥的性能优于普通矿渣硅酸盐水泥,达到 325 普硅水泥的标准,所研究成果可拓宽金矿尾矿资源的利用途径。

关键词:金矿尾矿;贝利特水泥;制备;性能

中图分类号:TD926.4⁺ 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2013)03-0049-05

Experimental Study on Preparation of Belite Cement Using Gold Mine Tailings

HONG Fei, LIU Yu-yan, ZHANG Jun

(1. Shandong Institute and Laboratory of Geological Science, Jinan 250013; 2. Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Land and Resources, Jinan 250013; 3. Key Laboratory of Geological Processes for Mineralization of Metal Mineral and Resources Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China)

Abstract: Using gold mine tailings as main raw material and lime, gypsum, aluminum bauxite as auxiliary materials, tests were made for preparation of belite cement and the optimum ratio of raw materials were determined. The calcinations temperature was 1 280 °C and it last for 40 minutes. The chemical composition, mineral composition, morphology and properties of the belite cement were characterized of the prepared product. The results showed that the belite cement outperforms ordinary slag cement, reaching 325 ordinary Portland cement standards. This technology can expand the resource utilization methods of gold tailings.

Key words: gold mine tailings; Belite cement; preparation; property

随着我国经济的持续发展,对水泥的需求量仍将会有大幅度的增长。但是,生产水泥需消耗大量的石灰石、粘土、煤等不可再生的资源和能源,同时排放 CO₂、SO₂、NO_x 等废气及粉尘,对环境造成严重污染。因此,提高水泥性能、降低消耗是水泥工业发展的方向。金矿尾矿一般以“尾矿库”囤积或随意抛荒,即耗费大量治理资金又占用大量的土地,严重破

坏生态环境。据报道,我国每年处理尾矿的费用高达 10~15 亿元^[1]。

贝利特水泥是一种以 β 型硅酸二钙为主要组分(含量一般大于 40%)的水泥,具有许多传统硅酸盐水泥不具备的特点。研究表明^[2-4]贝利特水泥具有优良的体积稳定性、抗化学侵蚀性及良好的耐磨性等特性。因此,利用金矿尾矿制备贝利特水泥,不

* 收稿日期:2013-06-12;修回日期:2013-07-22

作者简介:洪飞(1961-),女,山东济宁人,大学本科,研究员。

仅可提高水泥的性能,节约粘土、煤等不可再生资源,还可降低金矿尾矿对环境造成的污染。充分利用尾矿资源也符合国家可持续发展的基本战略。

本试验根据金矿尾矿的特点,在原料配比、水泥的抗硫酸盐腐蚀性、抗干缩性、抗渗水性等方面^[5]进行了试验研究,研制出符合标准的贝利特水泥。

1 试验

1.1 试验原料及仪器设备

试验用主要原料金矿尾矿来自山东省沂南金矿,辅料为石灰、石膏和铝矾土,其化学成分见表1。

表1 原料的化学成分

原料成分	烧失量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Σ
金矿尾矿	14.95	37.45	8.65	5.93	24.78	7.13	98.89
石灰	4.42	0.52	0.34	1.19	84.39	5.45	96.31
石膏	22.03	SO ₃ (39.36)	0.24	0.99	32.83	0.55	96.00
铝矾土	13.08	10.12	7.53	65.61	1.19	1.26	99.51

仪器设备: PE60 × 100 型颚式破碎机, 3M05 型 φ500 × 500 mm 标准水泥试验小磨, NJ - 160A 型水泥净浆搅拌机, JJ - 5 型水泥胶砂搅拌机, YH - 40B 型标准恒温恒湿养护箱, YE - 30 型液压式试验机, KZJ 型电动抗折试验机。D8 Adance 型 X 射线衍射仪, S - 2500 型扫描电镜, INCA 能谱仪, SS - 15 型砂浆抗渗仪。

1.2 试验方法

将金矿尾矿、石灰、石膏和铝矾土磨至细度为 0.08 mm, 按一定比例配料, 在硅钼炉中分别烧至 1 280 ℃ 保温 40 min, 在空气中急速冷却即得到高贝利特水泥熟料, 然后与 5% 的石膏混合粉磨, 得到贝利特水泥, 其工艺流程见图 1。

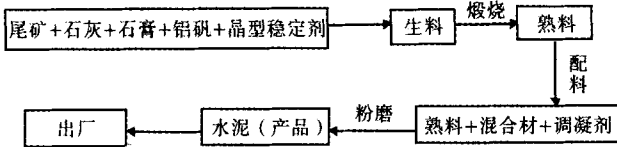


图1 贝利特水泥生产基本工艺流程图

1.3 评定方法

利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线荧光光谱仪对样品进行物质组分、形貌、化学成分等分析; 利用砂浆抗渗仪、压力试验机、抗折试验机对样品进行抗渗性、抗压强度、抗折强度、干缩性等性能试验。

2 结果与讨论

2.1 原料配比试验

以金矿尾矿、石灰、生石膏、铝矾土作原料, 按照表 2 所示的原料配比方案进行配比试验。

表2 原料配比

试验号	金矿尾矿	石灰	铝矾土	石膏
B1	30.00	43.97	16.28	9.75
B2	35.00	39.34	15.90	9.75
B3	35.00	44.98	11.97	8.05
B4	40.00	40.35	11.60	8.05
B5	40.00	46.22	7.67	6.10
B6	43.00	43.00	7.97	6.10

将配料 B1 ~ B6 按 1.2 节试验方法制得贝利特水泥, 对其进行细度、标准稠度、凝结时间、抗压强度等性能测试, 结果见表 3。

表3 贝利特水泥性能测试结果

试样	细度	水灰比	标准稠度	凝结时间/min		抗压强度/MPa		
				初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
B1	4.8	0.3	28.2	15	20	15.19	23.24	38.40
B2	6.8	0.3	27.3	27	36	19.03	27.33	37.80
B3	7.2	0.3	28.4	35	51	19.04	20.15	40.96
B4	3.0	0.3	29.4	41	57	29.01	41.91	42.30
B5	4.6	0.3	27.5	51	68	32.64	37.00	68.60
B6	5.7	0.3	28.4	61	71	15.28	18.49	38.90

由表 3, B4 ~ B5 贝利特水泥具有较好的抗压强度, 满足 325 普硅水泥的标准要求^[6]。

表 2、3 结果对比, 原料最优配比为: 金矿尾矿: 40%, 石灰: 40% ~ 46%, 铝矾土: 7.67% ~ 11.60%,

石膏:6%~8%。

2.2 性能表征

为了探究贝利特水泥的化学成分、矿物组分和内部结构特征,对最佳条件下制得的贝利特水泥进

行了熟料化学成分和X-射线衍射、扫描电子显微镜、能谱结构分析,结果见表4和图4。

由图4,生料经1280℃煅烧后,形成的矿物主要为硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)、高活性的贝利特($\alpha-C_2S$ 、

表4 熟料化学成分											/%
编号	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	游离钙	Loss	C ₂ S	C ₄ A ₃ $\bar{S}$	C ₄ AF
B1	16.81	50.79	4.78	5.74	15.14	5.54	0.4	0.28	48.24	22.82	17.45
B2	17.36	46.19	5.57	6.36	14.83	5.81	0.35	2.87	49.82	21.42	19.33
B3	17.52	50.26	5.98	6.19	10.06	5.16	0.61	2.28	50.28	12.14	18.82
B4	20.23	46.39	6.02	6.17	11.32	5.08	0.34	2.43	58.06	14.67	18.76
B5	17.59	54.12	4.85	6.34	9.66	4.54	0.45	0.31	50.48	11.15	19.27
B6	19.47	52.34	6.08	5.77	9.78	4.77	0.42	0.36	55.88	12.03	17.54

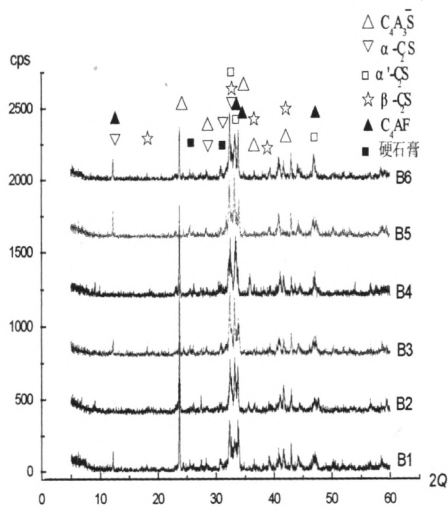


图2 B1~B6熟料的X-射线(XRD)图谱

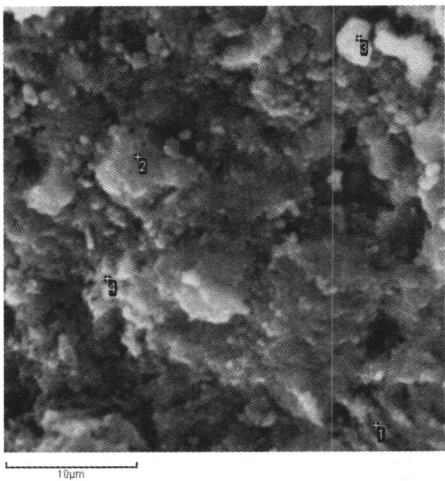


图3 B5扫描电镜(SEM)照片

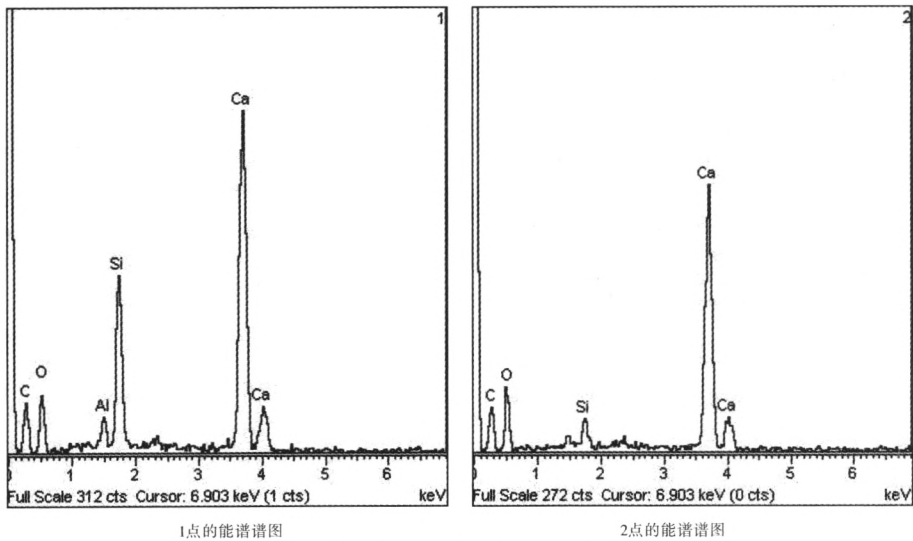


图4 B5能谱(EDS)图

α - C_2S 及 β - C_2S)、铁铝酸钙(C_4AF)以及少量的未消耗完的硬石膏。

2.3 产品性能试验

2.3.1 砂浆试体试验

为观察贝利特水泥的耐久性,选用 B3、B4、B5、B6 的烧成熟料进行了砂浆试体试验。将制备的 B3、B4、B5、B6 贝利特水泥采用 GB/T1346-1989、GB/T 17671-1999 方法,分别进行标准稠度用水量、凝结时间和胶砂强度的试验与检测,结果见 5。

表 5 B3、B4、B5、B6 贝利特水泥砂浆试体试验结果

试 样	细 度	水 灰 比	标 准 稠 度	凝结时间/mm		抗折/抗压强度(MPa)		
				初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
B3	3.2	0.5	27.4	35	51	4.2/15.23	5.7/16.12	6.2/40.86
B4	3.0	0.5	28.4	41	57	4.2/23.21	5.1/33.53	6.3/40.3
B5	3.9	0.5	26.5	51	68	5.0/26.11	6.2/29.6	6.6/48.62
B6	3.7	0.5	28.0	61	71	4.0/12.22	4.5/14.79	5.6/33.7

由表 5 可知,B4、B5 在各龄期的抗折、抗压强度较高,均能达到 325 普硅水泥的标准要求^[6]。

2.3.2 抗硫酸盐侵蚀性试验

混凝土结构遭受侵蚀的主要离子是 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} ,这些离子通过毛细孔的扩散进入砼的内部与水泥的水化产物(如水化铝酸盐、C-S-H 凝胶)发生化学反应;或生成膨胀产物(Aft);或生成无胶凝性的产物,破坏水泥的结构,导致构筑物的破坏。

将 B3、B4、B5、B6 贝利特水泥按标准方法制成 $40 \times 40 \times 160$ mm 砂浆试体,先在淡水中养护 14 d,然后在侵蚀液中浸泡 28 d。通过测定它们的强度,观察水泥砂浆试体经侵蚀离子 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 侵蚀后强度的变化规律。并以淡水中养护的同龄期强度为 100%,换算成相对强度值,再从强度损失率来判断水泥抗硫酸盐侵蚀性能的优劣,试验结果见表 6。

表 6 贝利特水泥抗硫酸盐侵蚀性能

(MPa/%)

编号	淡水		3% Na_2SO_4		3% $MgSO_4$		海水	
	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
P0	8.40/100	45.30/100	7.56/90.0	45.20/100	7.56/90.0	41.60/92	6.97/83	41.22/91
B3	6.37/100	43.20/100	8.47/133	45.79/106	8.15/128	44.06/102	8.28/130	45.79/106
B4	6.20/100	42.80/100	7.81/126	46.22/108	6.94/112	46.22/108	7.07/114	35.52/83
B5	6.80/100	45.60/100	8.84/130	45.30/100	8.57/126	44.23/97.0	9.04/133	46.06/101
B6	5.70/100	40.20/100	7.3/128	40.30/100	5.81/102	38.59/96.0	7.01/123	37.02/92.10

由表 6 可知,贝利特水泥在各侵蚀液中抗折强度均有不同程度的提高,抗压强度也能保持淡水中养护同龄期试体的强度,因而比矿渣硅酸盐水泥具有更高的抗硫酸盐侵蚀能力。

2.3.3 抗渗性试验

水泥的抗渗性是影响水泥混凝土耐久性(例如水泥的抗冻性、抗化学侵蚀性、抗大气稳定性等性能)的一个重要因素。影响水泥抗渗性的是水泥石结构中大于 100 nm 的连通大孔的孔体积率,若该孔的体积率较低,水分子或其它离子的迁移较为困难,则水泥的抗渗性好。

将 B3、B4、B5、B6 贝利特水泥制成 $\Phi 70 \times 35$ mm 的砂浆试体(其中水/水泥=0.44,灰/砂=1:2.5),在 $20 \pm 3^\circ C$ 、相对湿度大于 90% 条件下养护 7 d。在渗透仪上,水压为 1 MPa 保持 10 h 不透水为良好,其试验结果见表 7。

表 7 贝利特水泥抗渗性

编号	B3	B4	B5	B6	PO
1 MPa、48 小时渗水高度/mm	12.4	13.7	11.3	12.6	11.8
评定	良好	良好	良好	良好	良好

由表 7,贝利特水泥与普硅水泥(PO)相比,渗水高度基本相同,均表现出较好的抗渗性。

2.3.4 干缩性试验

在水泥的水化过程中,无水熟料矿物转变为水化物,固相体积逐渐增加。但水泥一水体积的总体积却在不断缩小产生化学收缩。这些收缩将使水泥石内部产生微裂纹,影响水泥的物理强度、抗渗性、抗冻性和抗化学侵蚀性等一系列性能。

将 B3、B4、B5、B6 贝利特水泥制成 $25 \times 25 \times 250$ mm 试体,在水灰比、灰砂比、养护温度和相对湿度分别为 0.44、0.4、 $20 \pm 3^\circ C$ 和 $60 \pm 5\%$ 的条件下,

测定不同龄期的干缩率,与矿渣硅酸盐水泥 B0 比较,判断贝利特水泥抵抗干缩的能力。试验结果见表 8(“—”代表收缩)。

编号	7 d	14 d	21 d	28 d
B0	-3.41	-4.55	-4.60	-4.65
B3	-2.40	-2.43	-2.67	-2.65
B4	-2.35	-2.48	-2.56	-2.57
B5	-2.09	-2.23	-2.36	-2.38
B6	-2.31	-2.88	-3.12	-3.10

由表 8 可知,从第 7 d 到第 21 d,各水泥的收缩率较大,水泥石结构较为疏松,水分易于蒸发,而发生干燥收缩;但在 21 d 以后,收缩率变化都较小,并趋于稳定;与 B0 相比较,贝利特水泥的收缩率较低,其抵抗干缩能力优于矿渣硅酸盐水泥。

3 结论

(1)以金矿尾矿为主要原料,在煅烧温度 1280℃、保温 40 min 等条件时制备贝利特水泥,样品具

有优良的抗硫酸盐腐蚀性、抗海水侵蚀性、抗干缩性、抗渗水性,其性能优于矿渣硅酸盐水泥,达到了 325 普硅水泥的标准要求^[6]。

(2)研究以金矿尾矿为主要原料制备贝利特水泥,不仅提高了矿产资源的综合利用率,而且降低了矿山的尾矿排放量,具有较好的经济和环境效益。

参考文献:

- [1] 陈家珑. 尾矿利用与建筑用沙[J]. 金属矿山, 2005(1): 71-75.
- [2] 吕鹏飞, 吴勇. 高贝利特水泥(HBC)性能试验研究与应用[J]. 人民长江, 2010, 41(18): 67-70.
- [3] 王晶, 文寨军, 等. 高贝利特水泥的性能及水化机理的研究[J]. 建材发展方向, 2004(1): 45-49.
- [4] 王晶, 隋同波, 等. 高贝利特水泥熟料与硅酸盐水泥熟料复合体系的性能研究[J]. 水泥工程, 2004(4): 14-16.
- [5] 王夏生. 现代水泥生产基本知识[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2005.
- [6] GB 175-1999, 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥标准[S].

《无机盐工业》2014 年征订启事

《无机盐工业》(月刊)是全国中文核心期刊,是国家科委批准的无机化工行业公开发行的科技刊物,1960 年创刊,国内外公开发行,主要报道国内外无机化工行业最新科技成果与技术进展,以及新技术、新工艺、新设备、新产品、新用途等方面的动态及商品信息、市场行情等。内设综述与专论、研究与开发、工业技术、环境·健康·安全、化工分析与测试、化工标准化、化工装备与设计、催化材料、电池材料、综合信息等栏目,是无机化工行业必不可少的良师益友。

本刊印刷精美、质量上乘、影响面广,是您在无机化工行业扩大产品影响的最佳选择。欢迎来函来电洽谈广告业务。同时,热诚欢迎您在本刊刊登新产品、新技术广告及企业、公司形象宣传广告。

《无机盐工业》月刊,80 页,单价 8.00 元,全年共 96.00 元,邮发代号:6-23。

全国各地邮局均可订阅,也可直接与编辑部联系。编辑部订价 120.00 元/年(含邮费)。

地址:天津市红桥区丁字沽三号路 85 号《无机盐工业》编辑部 邮编:300131

电话:022-26658343;26689072;26658341 传真:022-26658343

E-mail: book@wjygy.com.cn http://www.wjygy.com.cn

《无机盐工业》编辑部