

利用钼尾矿制备矿物掺合料的试验研究^{*}

崔孝炜^{1,2}, 庞华¹, 狄燕清^{1,2}

(1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000; 2. 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,探讨了钼尾矿粉的火山灰反应活性和胶凝材料的水化反应活性,并通过化学结合水和 SEM 对水化产物进行了研究。结果表明,当钼尾矿粉在胶凝材料中掺量为 40%,胶凝材料的初凝时间和终凝时间分别为 195 min 和 290 min,胶砂试块 28 d 抗压强度可以达到 55.9 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;火山灰反应活性;水化产物

中图分类号:TD926.4 **文献标志码:**B **文章编号:**1001-0076(2017)02-0090-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.02.017

Study on the Preparation of Mineral Admixtures with Molybdenum Tailings

CUI Xiaowei^{1,2}, PANG Hua¹, DI Yanqing^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo 726000, China)

Abstract: Taking molybdenum tailings, slag, clinker and desulfurization gypsum as raw materials for cementitious materials, the ash reactivity of molybdenum tailings and the hydration reactivity of cementitious materials were studied. Meanwhile, the hydration products of cementitious materials were analyzed with chemical combined water and SEM. The results showed that, when mass ratio of molybdenum tailings in cementitious materials was 40%, the initial setting time and the final setting time were 195 min and 290 min respectively. The compressive strength of molybdenum tailings mortar at 28 d could reach 55.9 MPa. The hydration products of cementitious materials prepared with molybdenum tailings were mainly ettringite and C-S-H gel. And the intertwined ettringite and C-S-H gel improved the strength of concrete block.

Key words: molybdenum tailings; cementitious materials; ash reactivity; hydration products

陕西省商洛市是我国重要的钼矿产区,随着钼矿的快速开发利用,钼尾矿累积堆存量越来越多。

截止 2014 年,钼尾矿堆存量已经超过 2 500 万 m³,如何更加高效地利用钼尾矿已经成为制约钼矿企业

* 收稿日期:2016-12-17

基金项目:陕西省科技统筹创新工程项目(2012KTDZ02-02-01);国家级大学生创新创业训练计划项目(201511396707);商洛市科技计划项目(SK2014-01-03)

作者简介:崔孝炜(1988-),男,讲师,硕士,研究方向为固废资源化利用。E-mail:cuixiaowei8899@163.com。

可持续发展的重要原因。在钼尾矿综合利用方面,我国研究人员开展了很多相关的研究工作。吴伟东等人^[1]利用钼尾矿粉替代部分砂制得钼尾矿混凝土小型空心砌块,其基本力学及物理性能满足 MU7.5 的要求。刘龙^[2]研究了栾川南泥湖地区的钼尾矿,其在以石灰、脱硫石膏为激发剂,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。李建涛等^[3]以水泥、石灰、石膏和钼尾矿为主要原料,制备出 B06 级加气混凝土保温砌块,钼尾矿利用率达到 75%。张冠军^[4]利用钼尾矿代替铁质原料烧制出性能优良的水泥熟料。狄燕清^[5-7]等人利用粉磨后的钼尾矿粉,辅以其他固废原料,制备出防火性能达到 A1 级的轻质外墙保温材料。在这些研究过程中,大多数是需要对钼尾矿进行机械力粉磨,制备成矿物掺合料^[10],进而加以利用。将钼尾矿制成高性能混凝土掺合料,不但可以解决钼尾矿所带来的环境、资源、土地、安全等一系列问题,提高钼尾矿的综合利用率,而且矿物掺合料因具有较好的微集料效应、活性效应和填充效应,掺入混凝土后可改善其微结构,提高混凝土的耐久性和抗渗透性能。本文以钼尾矿为原料制

备矿物掺合料,并对其作为矿物掺合料的火山灰反应活性和水化产物进行研究。

1 试验原料及研究方法

1.1 试验原料

钼尾矿取自陕西省洛南县九龙矿业有限公司,密度为 2.55 g/m³。钼尾矿粒度分布见表 1 所示。根据 GB/T14684—2011《建筑用砂》计算砂的细度模数为 1.10,属于特细砂。钼尾矿的主要化学成分见表 2 所示,其 XRD 图谱见图 1 所示,从图 1 中可以看出,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。矿渣为河北金泰成建材股份有限公司提供的高炉水淬矿渣,密度为 2.95 g/cm³,主要化学成分如表 2 所示。水泥熟料和石膏分别采用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,主要化学成分见表 2 所示。水泥选用混凝土外加剂检验专用的基准水泥,型号为 P·I 42.5 硅酸盐水泥,由山东鲁城水泥有限公司生产。减水剂:选用北京慕湖外加剂有限公司生产的聚羧酸系 PC 高效减水剂。

表 1 钼尾矿粒度分布

粒度/mm	>4.75	2.36 ~ 4.75	1.18 ~ 2.36	0.6 ~ 1.18	0.3 ~ 0.6	0.15 ~0.3	<0.15
比例/%	0.00	0.24	0.56	1.92	16.84	52.76	27.68

表 2 试验原料的主要化学成分

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	烧失量
钼尾矿	72.38	3.88	9.19	1.08	2.25	0.27	1.93	1.06	0.13	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	3.36	3.43	0.83	66.30	—	1.47	0.81	—	—	0.31	0.96
脱硫石膏	3.16	1.35	0.56	7.49	33.48	0.13	0.18	—	0.13	—	45.70	7.28

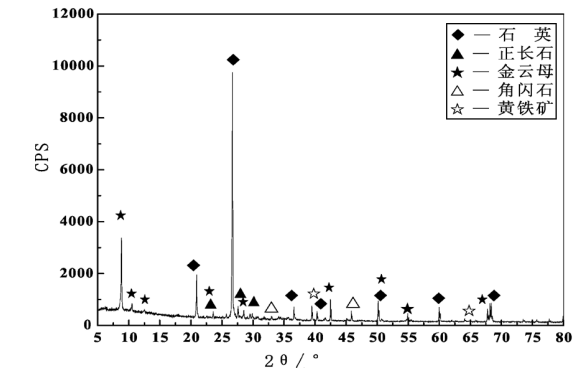


图 1 钼尾矿的 XRD 图谱

万方数据

1.2 研究方法

(1) 钼尾矿的火山灰反应活性试验:具体试验方案见表 3。首先将钼尾矿筛分为两部分,其中 -0.16 mm 部分作为钼尾矿活性试验的原料。试验所用水泥为基准水泥, M0 为对比实验组, M1 组掺入未粉磨的钼尾矿(-0.16 mm), M2 到 M7 是掺入 30% 的不同粉磨时间的钼尾矿粉(-0.16 mm), 水灰比为 0.5 制备胶砂试块,研究磨细钼尾矿的反应活性。

(2) 掺钼尾矿胶凝材料水化反应活性试验:将

钼尾矿、矿渣、熟料、石膏分别单独粉磨,然后按照 GB/T 8074—2008《水泥比表面积测定方法勃氏法》测试各粉体的比表面积。粉磨后的矿渣、熟料、石膏的比表面积分别为 560 m²/kg、580 m²/kg 和 640 m²/kg,不同粉磨时间钼尾矿比表面积分别为 445 m²/kg、500 m²/kg 和 650 m²/kg。将各试验原料按比例混合制备胶凝材料,骨料采用标准砂,胶砂比 1:3,制备胶砂试块,其中对照组 A0 中水泥为专用基准水泥(P·I 42.5 硅酸盐水泥),研究钼尾矿胶凝材料的反应性能,试验方案见表 4。

表 3 钼尾矿粉的火山灰反应活性试验方案					
编号	配料方案/%			水灰比	钼尾矿粉磨时间/min
	水泥	尾矿	石膏		
M0	100	—	—	0.5	—
M1	65	30	5	0.5	-0.16 mm
M2	65	30	5	0.5	40
M3	65	30	5	0.5	60
M4	65	30	5	0.5	80
M5	65	30	5	0.5	100
M6	65	30	5	0.5	120

表 4 掺钼尾矿胶凝材料水化反应活性试验方案						
编号	胶凝材料配合比/%					钼尾矿比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)
	水泥	钼尾矿	矿渣	水泥熟料	石膏	
A0	100	—	—	—	—	—
B1	—	30	40	20	10	445
B2	—	40	30	20	10	445
B3	—	50	20	20	10	445
C1	—	30	40	20	10	500
C2	—	40	30	20	10	500
C3	—	50	20	20	10	500
D1	—	30	40	20	10	650
D2	—	40	30	20	10	650
D3	—	50	20	20	10	650

(3) 钼尾矿胶凝材料的水化产物分析:按照比例将粉磨后的钼尾矿与矿渣、熟料、石膏混合,制备胶凝材料,以水胶比 0.20 制备净浆试块,通过测试水化产物结合水和 SEM 分析掺钼尾矿胶凝材料的水化产物。

2 试验结果与讨论

2.1 钼尾矿的火山灰反应活性试验

按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验

方法》(ISO 法)在 3 d、7 d、28 d 龄期时测试各试块的抗压强度,然后根据强度贡献系数 K_s 来表示检测机械力作用时间对钼尾矿火山灰活性的影响程度,表示方法见公式 1。钼尾矿活性贡献率见图 2 所示。

$$K_s = \frac{N}{N_p} \times \frac{R_1}{R_2} \times 100\%$$
 (1)

式中: K_s —强度贡献系数,% ; R_1 —掺钼尾矿胶砂试样 28 d 抗压强度,MPa; R_2 —未掺钼尾矿时对比试样 28 d 抗压强度,MPa; N —胶砂试块中胶凝材料质量百分率,% ; N_p —胶砂试块中水泥质量百分率,% 。

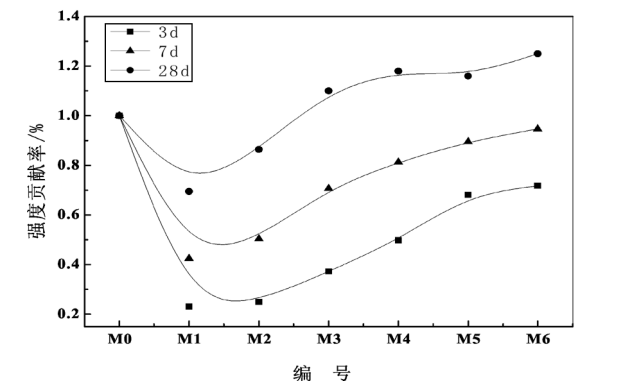


图 2 钼尾矿粉火山灰反应活性强度贡献率

从图 2 可以看出,M0 为基准对照组,其强度贡献率为 1。M2 ~ M6 组试块中,同一组试块钼尾矿粉的强度贡献率随着龄期的增加而增大;相同反应龄期时,随着钼尾矿粉磨时间的增加,钼尾矿粉对胶砂试块强度贡献率也随之增加。M1 为掺入未粉磨钼尾矿的胶砂试块在不同养护龄期的强度贡献率,其值均低于 1,即混凝土的各龄期抗压强度低于基准对照组,表明未经过粉磨的钼尾矿没有火山灰反应活性。粉磨 60 min 以上且反应龄期达到 28 d 时,钼尾矿粉的火山灰反应活性逐渐体现的较为明显,M3 ~ M6 组试块钼尾矿粉的强度贡献率均大于 M1 组。同时还可以发现,图 2 中在 M5 处出现拐点,表明粉磨 100 min 的钼尾矿粉的火山灰反应活性有所降低。这主要是由于,粉磨时间过长,颗粒间产生微团聚或彼此间的静电力加大互相吸引,钼尾矿粉中出现了“团聚现象”,最终导致粉体表面活性能不能充分发挥,影响火山灰效应^[11]。同时粉磨时间增加,粉磨成本也会显著增加,因此选择对钼尾矿进行粉磨 80 min 较为合理,此时钼尾矿粉在胶砂试块中的强度贡献率为 1.18。

2.2 掺钼尾矿胶凝材料水化反应活性的研究

根据 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定胶凝材料的标准稠度用水量、凝结时间及胶砂试块的力学性能测试结果见表 5。

编号	标准稠度用水量/%	凝结时间/min		抗压强度/MPa		
		初凝时间		终凝时间		
		3 d	7 d	28 d		
A0	28.1	175	215	25.2	38.9	47.7
B1	30.1	205	322	18.3	23.7	49.5
B2	32.3	198	300	17.1	21.1	47.8
B3	33.5	185	295	15.5	20.7	41.7
C1	31.4	195	290	20.3	33.7	55.9
C2	32.5	191	289	18.1	31.5	54.1
C3	34.7	180	282	17.4	29.7	45.3
D1	31.6	189	287	19.3	32.2	54.5
D2	33.8	181	280	17.4	30.7	51.0
D3	35.0	176	273	16.8	28.9	42.7

由表 5 可以看出,胶凝材料标准稠度用水量随着钼尾矿掺量的增加呈现出增长趋势,各组与对照组 A0 相比均有不同程度的增加,其中 B1 组增幅最小,增幅为 2%,D3 组增幅最大,增幅达到了 6.9%。在同一配合比下的标准稠度用水量随着钼尾矿比表面积 的增大而增加,但增加幅度较小。还可以看出,胶凝材料的初凝时间和终凝时间较对照组 A0 都出现不同程度的延长,终凝时间延长最短的为 D3 组,延长了 58 min,终凝时间延长最长的为 B1 组,延长了 107 min。这主要是由于掺入磨细的钼尾矿粉后,胶凝材料的细度要比纯水泥更细,水化反应浆体的粘稠性增加是胶凝材料达到标准稠度出现用水量增加的主要原因,同时各矿物组分的化学活性比硅酸盐水泥低,其早期水化反应可能要较弱,也加剧了需水量的增加。另一方面,由于尾矿的火山灰反应活性较低,有大量惰性石英颗粒的存在使得达到标准稠度需要更多的水分子包裹,也在一定程度上使得需水量增加。胶凝材料的凝结时间出现不同时间的延长,这主要与各矿物早期参与水化反应的组分有关,硅酸盐水泥与水接触就迅速发生水化反应,而胶凝材料中各矿物掺合料的活性都低于纯水泥,其水化反应速度慢了水泥,因此造成终凝时间变长。

从表 5 中还可以看出,掺尾矿胶凝材料胶砂试块的抗压强度随着养护时间的增加均逐渐增大。在 3 d 龄期时,钼尾矿胶凝材料的抗压强度明显低于对照组 A0。在钼尾矿粉细度相同条件下,随着钼尾矿粉掺量的增加,胶砂的抗压强度逐渐降低,主要是由于矿渣粉的化学活性要比钼尾矿粉的活性大的多,胶凝材料中钼尾矿粉掺量增加,矿渣粉所占比例相应减少,胶凝材料的反应活性相应降低,因此胶凝材料中钼尾矿粉的掺量不宜过多。在钼尾矿粉掺量相同条件下,在一定范围内胶砂的抗压强度随着钼尾矿粉比表面积的增加而增大。一般情况下,粉体颗粒的粒径越小,即反应体系的水化反应越激烈,形成的水化产物越丰富,胶砂的强度也就越高。但是从图 3 中还可以发现,当比表面积达到 650 m²/kg,胶砂试块的抗压强度呈现出不同程度下降的趋势,这可能是钼尾矿粉中存在团聚现象所造成的,这和图 2 活性强度贡献率趋势图的结果相一致。综合考虑钼尾矿的综合利用率以及钼尾矿的粉磨成本,当胶凝材料中的钼尾矿粉和矿渣粉质量比为 40 : 30,钼尾矿粉的比表面积为 500 m²/kg 左右时,胶凝材料的各项性能可以达到较优点,在此条件下,胶凝材料的初凝时间和终凝时间分别为 195 min 和 290 min,胶砂试块 28 d 抗压强度可以达到 55.9 MPa。

2.3 胶凝材料的水化机理分析

将钼尾矿与矿渣、熟料、石膏分别单独粉磨,粉磨后的比表面积分别为 600 m²/kg、560 m²/kg、580 m²/kg 和 640 m²/kg,按照质量比为 40 : 30 : 20 : 10 混合均匀,制备胶凝材料,PC 减水剂占胶凝材料总质量的 0.4%,以水胶比 0.20 制备净浆试块,采用标准养护,通过化学结合水和 SEM 分析掺钼尾矿胶凝材料的水化产物。在规定龄期取样并用无水乙醇浸泡,终止水化反应。将试样磨细并通过 80 μm 筛,将筛下的粉末样品置于 105 ℃鼓风干燥箱烘干 12 h 至恒重。称取 9.5 ~ 10.5 g 粉末样品(记为 m₁)放入坩埚,调节电熔炉按照升温 8 ℃/min 至 950 ℃保温 30 min 后冷却至室温,取出样品称量(记为 m₂)。按公式(2)计算单位胶凝材料的化学结合水含量。水化产物的化学结合水随养护龄期的变化趋势如图 3 所示。

$$W_{ne1} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} - \frac{R_{fc}}{1 - R_{fc}}$$

(2)

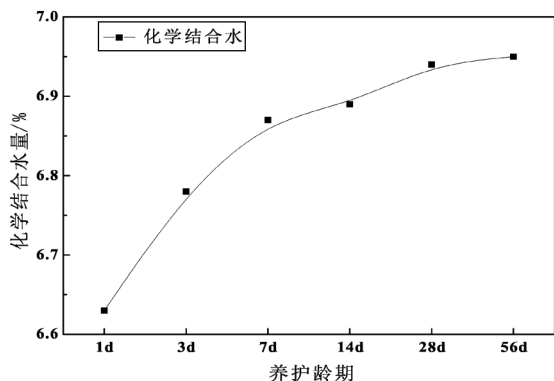


图3 不同龄期的水化产物化学结合水含量

$$R_{fc} = P_f R_f + P_c R_c \quad (3)$$

式中： W_{nel} ——单位质量胶凝材料化学结合水的含量，%。

m_1 ——灼烧前样品的质量，g。

m_2 ——灼烧后样品的质量，g。

P_f 、 P_c ——分别为各矿物掺合料、水泥熟料占胶凝材料的质量百分比（%）。

R_f 、 R_c ——分别为各矿物掺合料、水泥熟料的烧

失量（%）。

从图3中可以看出，化学结合水量随着养护龄期增加逐渐增大。在水化反应早期化学结合水含量增幅较大，表明钼尾矿胶凝材料在反应早期已进行了大量水化反应，水化产物大量生成，此阶段主要是水泥熟料中活性成分发生水化反应，生成大量的水化硅酸钙及钙矾石；同时此阶段原材料中的脱硫石膏还没来得及完全反应，是化学结合水量增长迅速的一个主要原因。随着养护龄期的增加，水化产物的化学结合水增长幅度变慢。从14 d到28 d，化学结合水增幅较为明显，表明此阶段水化产物有了一定的增加，在此阶段主要是大量矿渣粉以及钼尾矿粉进行了二次水化反应，使得水化产物继续生成。当养护龄期达到28 d以后，胶凝材料水化产物的化学结合水量虽有一定增加，但幅度较小，表明胶凝材料浆体在28 d以后还有极少部分水化反应进行，水化产物生成量极为有限，化学结合水增幅明显变小。

钼尾矿胶凝材料的静浆试块在不同龄期的SEM照片见图4所示。

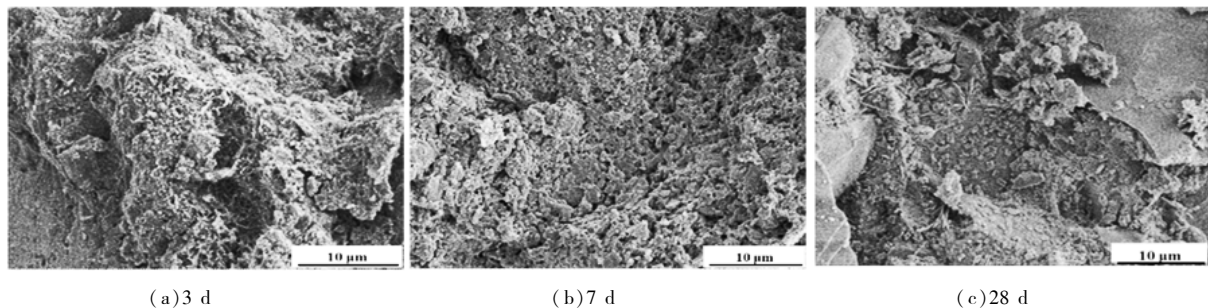


图4 钼尾矿胶凝材料净浆试块的SEM图片

从图4可以看出，水化反应3 d龄期时，出现部分棒状钙矾石晶体和C-S-H凝胶；水化反应7 d的试块中水化硅酸钙凝胶的数量明显增多，钙矾石晶体已经被凝胶包裹起来，使试块的结构变得更加致密。主要是由于矿渣在石膏的激发下迅速溶解，其内部以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体或 $[\text{AlO}_6]$ 配位多面体形式存在的硅氧键和铝氧键不断断裂^[12]，水化产物不断生成。同时，通过机械力粉磨，钼尾矿粉体颗粒表面出现大量新的活化点，为参与水化反应提供了可能。遇水之后，在石膏的碱性激发作用下，钼尾矿粉体颗粒表面的活化点能够发生解体，解聚出硅（铝）溶解物在水泥熟料水化产生的

OH^- 作用下进入液相中，补充了溶液中 $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ 、 $[\text{H}_3\text{AlO}_4]^{2-}$ 及 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 离子，产生AFt（钙矾石）和C-S-H凝胶^[13]。棒状的AFt晶体穿插于C-S-H凝胶之中，使得硬化浆体的结构逐渐密实，抗压强度也随之增大^[14]。另一方面，磨细的钼尾矿粉中含有大量的微米及亚微米级的颗粒，能够发生微集料效应，填充在硬化的水泥浆体中，降低了水泥浆体的孔隙率，使硬化浆体的整体结构增强，其硬化浆体抗压强度也得到相应的提高。28 d龄期时，钙矾石晶体完全被水化硅酸钙凝胶包裹，同时未参与反应的钼尾矿颗粒填充在孔隙当中，使得试块的孔隙显著减少，浆体结构变得更加致密^[15]，促进

了试块强度的增长。

3 结论

(1)随着钼尾矿掺量的增加,胶凝材料标准稠度用水量逐渐增大,其胶砂试块抗压强度则逐渐降低。在钼尾矿粉掺量相同条件下,在一定范围内胶砂的抗压强度随着钼尾矿粉比表面积的增加而增大。当胶凝材料中的钼尾矿粉和矿渣粉质量比为40:30,钼尾矿粉的比表面积为 $500\text{ m}^2/\text{kg}$ 左右时,胶凝材料的初凝时间和终凝时间分别为195 min和290 min,胶砂试块28 d抗压强度可以达到55.9 MPa。

(2)掺钼尾矿胶凝材料的主要水化产物是棒状钙矾石晶体和C-S-H凝胶,棒状的AFt晶体穿插于C-S-H凝胶之中,使得硬化浆体的结构逐渐密实,同时钼尾矿粉发生微集料效应,使得试块的孔隙显著减少,浆体结构变得更加致密,促进了试块强度的增长。

参考文献:

- [1] 吴伟东,杨俊杰. 利用钼尾矿粉替代砂研制混凝土小型空心砌块[J]. 丽水学院学报,2012,34(5):71-77.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] 狄燕清,崔孝伟,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.
- [6] 狄燕清,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.
- [7] 狄燕清,崔孝伟. 掺尾矿高性能混凝土的制备[J]. 商洛学院学报,2015(6):32-36.
- [8] 崔孝伟,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.
- [9] 李春,王恩峰,崔乐,等. 掺杂商洛钼尾矿制备免烧砖的研究[J]. 新型建筑材料,2016(7):90-92.
- [10] 陈益民,贺行洋,李永鑫,等. 矿物掺合料研究进展及存在的问题[J]. 材料导报,2006(8):28-31.
- [11] Geng Biyao, Ni Wen, Wang Jiajia, et al. An initiative investigation of the pozzolanic reaction of ground lead-zinc ore tailings [J]. International Journal of Earth Sciences and Engineering, 2015(3): 1271-1278.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] IONESCU D, Meadowcroft T R, Early age hydration kinetics of steel slags [J]. Advances in Cement Research, 2001, 13(1): 21-30.
- [15] Li Y, Bao J L, Guo Yi L. The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixture [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24: 1855-1860.