

尾矿基发泡水泥隔热材料性能增强工艺研究

魏伟明, 邱建锋, 汪磊, 汤叶峰, 黄荣正, 周少聪

国网绍兴供电公司, 浙江 绍兴 312000

中图分类号: TD926.4+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0119-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.014

摘要 以尾矿为原料制备发泡水泥隔热材料是实现尾矿大宗利用的有效途径,但尾矿的掺入会使发泡水泥隔热材料的综合性能受到影响。针对这一问题,通过对钼尾矿进行机械力活化来提高其火山灰活性,用活化后的尾矿制备发泡水泥隔热材料。通过对样品的抗压强度、抗折强度、导热系数、泡孔结构等进行表征,研究尾矿活性与材料保温隔热性能和力学性能的内在关系。结果表明,发泡水泥的保温隔热性能和力学性能随着尾矿活化指数的提高而增强。将尾矿在 220 r/min 的转速条件下球磨 240 min,钼尾矿活化效果较好,所制发泡水泥隔热材料的综合性能最优。

关键词 发泡水泥;钼尾矿;机械力活化

1 引言

陕西商洛地区尾矿库数量多,尾矿堆存量巨大,其中钼尾矿堆存量约 1 275 万 m^3 ,对矿山及其周边地区生态环境带来持久危害,亟需予以消耗解决^[1]。将钼尾矿用作发泡水泥掺合料是实现钼尾矿大宗利用的一条有效途径,同时减少了水泥使用量,有利于减小发泡水泥的生产成本。但如果将尾矿直接用来制作发泡水泥,由于尾矿活性低,难以发生水化反应,尾矿仅起到骨料作用,这种产品和普通发泡水泥相比性能较差,成本没有明显降低,缺乏竞争优势,这也是制约尾矿在发泡水泥行业中大范围使用的关键因素。

通过机械力可以使尾矿具有火山灰活性,使其“活性粉末效应”在胶凝材料中得到充分发挥^[2],所制材料具有很高强度。刘璇^[3]等研究了机械力对菱铁尾矿火山灰活性的影响,结果表明机械力的作用会使尾矿颗粒产生晶格畸变,无序结构增加,活性提高。李萌^[4]等采用单独机械活化与添加助磨剂机械力化学活化的方法提高铁尾矿活化程度,认为机械力化学活化的方式使晶体无定型程度进一步加深,减弱了团聚效应,使更多的 Si-O 键发生断裂,提高粉磨效率。朴春爱^[5]等

研究得出,随着粉磨时间的延长,铁尾矿粉颗粒逐渐被细化,密度先减后增,比表面积先增后减,机械粉磨细化作用使颗粒无序化物质增多。蒙朝美^[6]等对铁尾矿进行机械力活化,经过 210 min 粉磨制得的水泥胶砂 28 d 强度比 81.7%。本文以陕西洛南钼尾矿为对象,通过机械力使其获得火山灰活性,将活性尾矿用于发泡水泥掺合料,研究尾矿活性对发泡水泥性能的作用规律,为钼尾矿大宗利用提供参考途径。

2 试验研究

2.1 试验原料

试验原料包括水泥(尧柏牌 PC42.5 硅酸盐水泥)、钼尾矿、双氧水(浓度 30%,浙江精欣化工有限公司)、硬脂酸钙乳化液(含量 50%,河南惠尔纳米科技有限公司)、聚丙烯纤维(长度 6 mm,常州博超工程材料有限公司)。钼尾矿取自洛南县九龙矿业有限公司,其化学成分(质量分数,%)为: SiO_2 , 72.38; Fe_2O_3 , 9.19; SO_3 , 5.00; Al_2O_3 , 3.88; CaO , 2.25; K_2O , 1.93; Na_2O , 1.77; Cu_5FeS_4 , 1.46; MgO , 1.08; TiO_2 , 1.06。九龙钼尾矿的 XRD 图谱如图 1 所示。

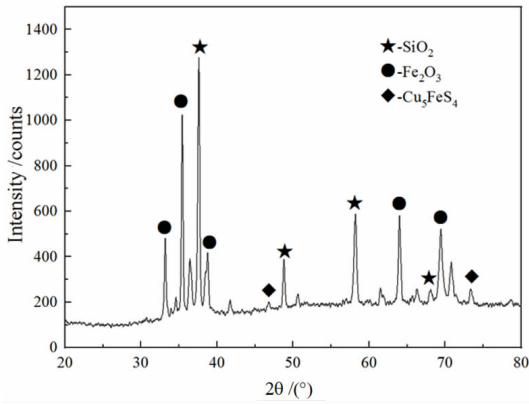


图1 九龙钼尾矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Jiulong molybdenum tailings

2.2 仪器设备

试验所用的仪器设备主要有:行星式球磨机, YX-QM-L 型, 连云港春龙试验仪器有限公司; 水泥胶砂搅拌机, NJ-160B, 无锡建材试验仪器设备厂; 水泥抗折抗压一体机, YAW-300C, 浙江义宇仪器设备有限公司; 全自动双平板导热系数测定仪, DRH-3, 湘潭华丰仪器制造有限公司; X 射线衍射仪 (XRD), X'Pert Powder 型, 荷兰帕纳科公司; 标准恒温恒湿养护箱, YH-40B 型, 上海建恒仪器有限公司; 视频显微镜, SeepackTX5300 型, 深圳西派克光学仪器有限公司。

2.3 试验过程

(1) 尾矿活化及活性测定

将钼尾矿干燥后放入球磨机进行粉磨, 每次加入量为 100 g, 球磨机转速为 240 r/min, 磨球为出厂原配钢磨球, 标准级配和装球量。球磨时长分别设定为 120、180、240、300、360 min。

按照如下方法测定活化指数:

①称取 5 g 球磨后的尾矿样品, 置于分液漏斗中, 加入 200ml 水, 以 120 次/min 的速度往复震荡 1min; ②放于漏斗架上静置 20~30 min; ③明显分层后, 一次性将下沉的尾矿放入预先在 (105 ± 2) °C 下干燥至质量恒定的坩埚中, 抽滤除去水; ④置于干燥箱中, 于 (105 ± 2) °C 下干燥至质量恒定; ⑤将不同组别尾矿样品分别进行称量, 计算其活化指数, 计算公式见式(1)^[7]。

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H —活化指数; m_1 —样品质量; m_2 —沉底物料质量。

(2) 发泡水泥的制备

各组试验基础配比为^[8-10]: 水泥 700 g、钼尾矿 300 g、硬脂酸钙乳液 4 g、聚丙烯纤维 0.5 g、双氧水 45 mL、

水 550 mL。试验分 5 组, 分别采用 5 种不同球磨时长的钼尾矿。各组编号及对应的尾矿球磨时长分别为: 第 1 组 (120 min)、第 2 组 (180 min)、第 3 组 (240 min)、第 4 组 (300 min)、第 5 组 (360 min)。各组试验样品浇注完成后放入温度 20 °C、湿度 95% 的养护箱内进行养护。养护 28 d 后对样品的力学性能、泡孔结构、微观形貌进行表征。

发泡水泥样品制备步骤如下: (1) 按照配比称取水、钼尾矿、聚丙烯纤维并依次加入水泥胶砂搅拌机, 慢速搅拌至均匀; (2) 将 550 mL 水和 4 g 硬脂酸钙乳液混合后倒入搅拌均匀的固体混合料中, 中速搅拌 90 s^[11]; (3) 量取双氧水倒入混合均匀的浆料中, 快速搅拌 15 s^[12] 后进行浇注。

3 结果与讨论

3.1 钼尾矿活化指数

不同机械力活化条件下的钼尾矿活化指数如图 2 所示, 从图中可以看出, 随着球磨时长的增加, 尾矿的活化指数呈先增大, 再减小, 最后趋于平缓的趋势。在球磨时长 120~240 min 时, 活化指数出现较明显的增长, 在 240 min 时达到最大值 0.358。这是由于原尾矿粒度较大, 且尾矿颗粒内部存在裂隙等结构缺陷, 尾矿颗粒在磨球的作用下迅速破裂, 平均粒度持续减小, 比表面积明显增加。随着球磨时长继续增加, 活化指数出现减小趋势, 可能是由于尾矿颗粒间发生团聚效应^[3], 比表面积减小。

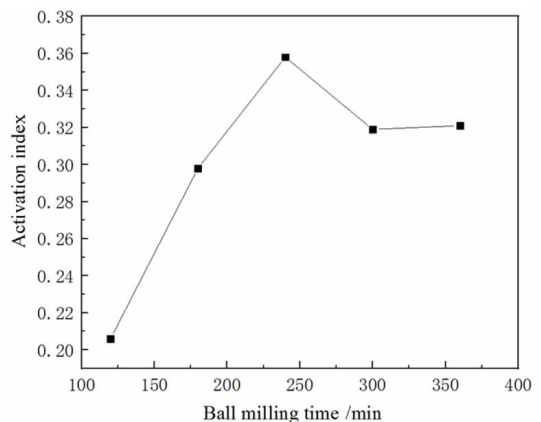


图2 钼尾矿活化指数

Fig. 2 Activation index of molybdenum tailings

3.2 力学性能

添加不同活化条件钼尾矿的发泡水泥样品抗压强度如图 3 所示, 抗折强度如图 4 所示。从图 3 可以看

出,样品不同龄期的抗压强度与钼尾矿的活化指数均有密切联系,活化指数较大的组别其抗压强度也较大。在活化指数最大的第3组,各龄期的抗压强度也达到最大值,其28 d抗压强度为1.25 MPa,相比活化指数最小的第1组增加了0.5 MPa,增幅66%。从图4可以看出,抗折强度曲线与抗压强度曲线具有大致相同的走势,第3组的抗折强度在各龄期均为最大值,其28 d的强度值为0.61 MPa,比第1组增加了0.16 MPa,增幅36%。

通过分析可以看出,钼尾矿的活性对发泡水泥的力学性能有明显影响,基本呈现出尾矿活性越大,发泡水泥力学性能越强的规律,这一规律在各龄期均有不同程度体现。而28 d强度的增幅明显大于3 d和7 d的增幅,说明活化尾矿对发泡水泥后期强度的增强作用更为明显。

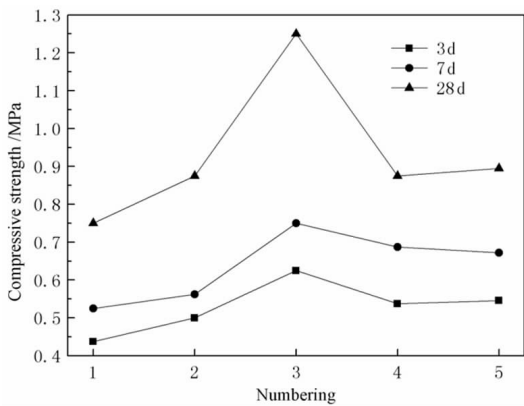


图3 抗压强度曲线
Fig. 3 Compressive strength curve

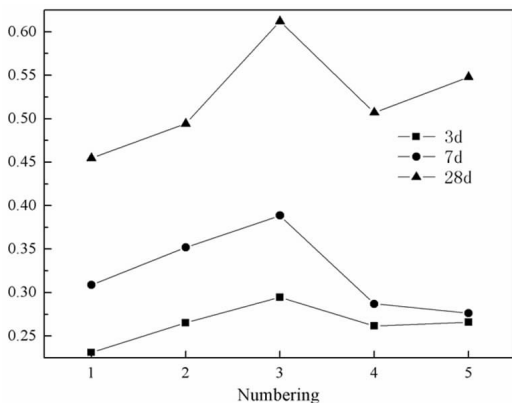


图4 抗折强度曲线
Fig. 4 Curve of flexural strength

3.3 保温性能

各组发泡水泥样品的导热系数曲线如图5所示。

从图中可以看出,在尾矿活性较低的第1组,导热系数明显高于其他组别,达到0.057 W/(m·K)。出现这种现象可能是由于尾矿活性较低时,在泡孔形成阶段,材料早期强度难以对结构形成有效支撑,泡孔会出现塌缩,泡孔壁会出现裂隙、贯通孔等缺陷,这就会使各泡孔之间气体相互流通,热传递方式由导热转化为对流换热和导热相结合的方式,使导热系数增大。

其他四个组别导热系数变化幅度较小,第3组的导热系数为0.047 W/(m·K),略高于第2组的0.043 W/(m·K)和第4组的0.045 W/(m·K)。可能是因为尾矿活性大的情况下,水化反应更为充分,早期强度更高,达到稳定状态用时较短,形成的气泡体积有所减小,造成材料的导热系数略微升高。

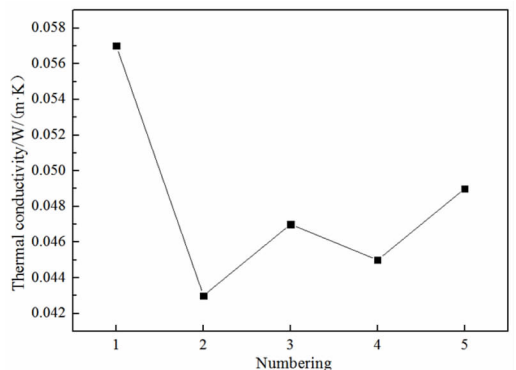


图5 导热系数曲线
Fig. 5 Thermal conductivity curve

3.4 泡孔结构

用视频显微镜对各组样品的泡孔结构进行表征,结果如图6所示。通过图6(a)可以看出,尾矿球磨120 min时,发泡水泥样品的泡孔断面多呈现不规则形状,轮廓有明显变形,孔壁较薄(约0.15 mm),泡孔之间有较多的裂隙和贯通孔。这是由于此时的尾矿活性较低,水化反应进程滞后,泡孔生成过程中孔壁对其约束力较小,气泡体积增长过快,孔壁不断变薄,最终导致塌模,内部结构受到破坏。从图6(b)和图6(d)可以看出,尾矿球磨180 min和300 min时,泡孔结构有了明显改善,泡孔断面多呈规则的圆形或椭圆形,平均直径约3 mm,孔壁增厚至0.2 mm左右,泡孔之间的裂隙和贯通孔明显变少。说明尾矿活性的提高可以加速水化反应进程,使孔壁在气泡形成过程中产生一定约束力,阻止气泡过快生长,使孔壁有足够的厚度和强度对结构形成支撑,有效防止塌模现象的发生,使材料内部结构得到明显改善。从图6(c)可以看出,尾矿球磨240 min时,泡孔平均直径约2 mm,孔壁厚度约0.25 mm,孔径较其他组别有所减小,孔壁有所增厚。说明

随着尾矿活性的进一步提升,孔壁结构对气泡生长的约束力会进一步增强,材料在形成阶段的稳定性会得到改善,有利于降低产品塌模率,提升产品力学性能。

泡孔结构的变化会对材料保温性能产生直接影响,以上泡孔结构的分析结果与导热系数的测试分析结论相一致。

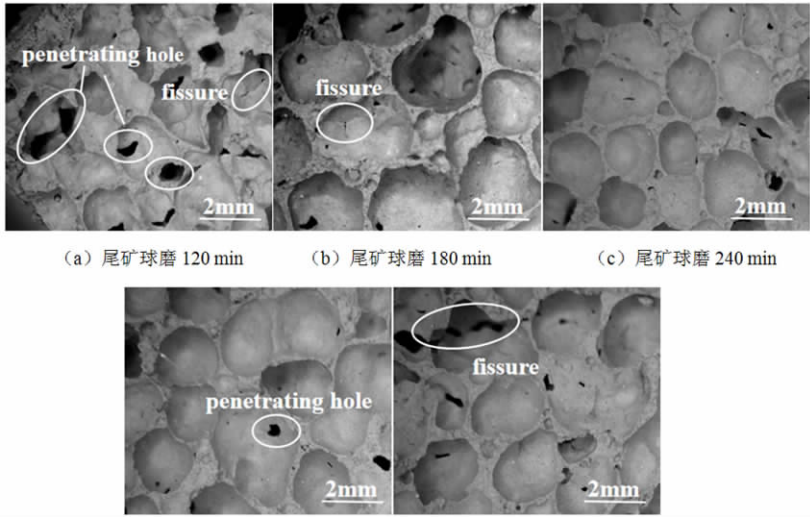


图6 各组样品的泡孔形貌
Fig. 6 Morphology of bubbles in each group

4 结论

(1) 钼尾矿的活性的对发泡水泥的强度有显著影响,钼尾矿活化指数越高,发泡水泥的抗压强度和抗折强度越大。钼尾矿活化指数 0.358 时,发泡水泥的抗压强度达到最大值 1.25 MPa,抗折强度达到最大值 0.61 MPa。

(2) 通过对钼尾矿进行机械力活化可以改善发泡水泥的泡孔结构,进而提高其保温性能。

(3) 将钼尾矿在 220 r/min 的转速条件下球磨 240 min,用作发泡水泥掺合料,可以得到力学性能和保温性能都较为理想的发泡水泥产品。

参考文献:

[1] 崔孝炜,庞华,狄燕清. 利用钼尾矿制备矿物掺合料的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(2):90-95.
[2] 吴辉,倪文,伏程红,等. 机械粉磨对铁尾矿制备高强结构材料的影响[J]. 矿物学报,2010,30(S1):72-73.

[3] 刘璇,崔孝炜,谢喆敏,等. 机械力对菱铁尾矿粒度分布及火山灰活性的影响[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):75-78.
[4] 李萌,周庆立,白丽梅,等. 机械力化学效应提高铁尾矿活性试验研究[J]. 矿产综合利用,2021(1):179-185.
[5] 朴春爱,王栋民,张力冉,等. 机械力活化对铁尾矿活化性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报,2016,35(9):2973-2979.
[6] 蒙朝美,侯文帅,战晓菁. 机械力活化高硅型铁尾矿粒度及活性分析研究[J]. 绿色科技,2014(11):228-231.
[7] 李茂果. 粉体活化指数的理论和试验研究[J]. 中国粉体技术,2015,21(3):80-83+92.
[8] 王军,范琛. 发泡水泥的制备及其物理力学性能研究[J]. 新型建筑材料,2019,46(5):152-155.
[9] 王之宇,李春,段毓敏,等. 氧化石墨烯对发泡水泥结构和性能的影响[J]. 非金属矿,2020,43(3):26-29.
[10] 李凯斌,周春生,刘彦峰,等. 掺杂钼尾矿发泡水泥制备工艺优化[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(3):75-78.
[11] 郭家林,王之宇. 金尾矿发泡水泥制备及性能研究[J]. 矿产综合利用,2017(2):105-108.
[12] 易龙生,吴倩,米宏成,等. 利用铁尾矿制备发泡水泥[J]. 非金属矿,2021,44(1):1-4.

Study on Performance Enhancement Process of Tailings – based Foamed Cement Insulation Material

WEI Weiming, QIU Jianfeng, WANG Lei, TANG Yefeng, HUANG Rongzheng, ZHOU Shaocong

State Grid Shaoxing Power Supply Company, Shaoxing 312000, Zhejiang, China

Abstract: Tailings can be used to make foamed cement insulation materials, which is an efficient means of utilizing tailings in bulk. However, the addition of tailings may have an impact on the overall performance of foamed cement insulation materials. To resolve this problem, mechanical activation of molybdenum tailings improved their volcanic ash activity, and the activated tailings were then used to make foamed cement insulating materials. The compressive strength, flexural strength, thermal conductivity and bubble pore structure of the samples were characterized to investigate the intrinsic relationship between the tailings activity and the thermal and mechanical properties of the material. The results showed that the thermal insulation properties and mechanical properties of foamed cement were enhanced with the increase of tailings activation index. The tailings were ball milled at 220 r/min for 240 min, and the molybdenum tailings activation effect was better, with the best comprehensive performance of the made foamed cement thermal insulation material.

Key words: foamed cement; molybdenum tailings; mechanical activation

引用格式:魏伟明,邱建锋,汪磊,汤叶峰,黄荣正,周少聪.尾矿基发泡水泥隔热材料性能增强工艺研究[J].矿产保护与利用,2021,41(4):119-123.

Wei WM, Qiu JF, Wang L, Tang YF, Huang RZ and Zhou SC. Study on performance enhancement process of tailings – based foamed cement insulation material [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 119 – 123.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn