

利用钼尾矿制备胶凝材料的水化反应机理研究

狄燕清^{1,2,3}, 陈一恒¹, 曹阳¹, 崔孝炜^{1,2,3}, 李峰^{1,2,3}, 南宁^{1,2,3}, 刘璇^{1,2,3}

1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000;
2. 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;
3. 商洛学院 陕西省矿产资源高效清洁转化与新材料工程研究中心, 陕西 商洛 726000

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0101-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.013

摘要 以钼尾矿为主要原料, 辅以高炉渣、石膏等原料, 制备多固废胶凝材料, 研究了钼尾矿掺量、养护工艺对净浆试样力学性能的影响, 并利用 XRD、DTA-TG 和 SEM 等方法对钼尾矿胶凝材料的水化反应机理开展了基础研究。结果表明, 当 $m(\text{钼尾矿}) : m(\text{矿渣}) : m(\text{熟料}) : m(\text{石膏})$ 为 30 : 50 : 10 : 10 时, 60 °C 养护试样的性能相对较好, 28 d 抗压强度可以达到 48.4 MPa。钼尾矿废渣胶凝材料的水化产物主要是 AFt 和 C-S-H 凝胶, 随着龄期的增加, 其水化产物也逐渐增多。多种水化产物相互交织、穿插和填充, 促进试样强度的不断增长。

关键词 钼尾矿; 胶凝材料; 水化产物; 反应机理

引言

钼是一种稀有金属, 在钢铁工业、现代电子、农业、喷涂等行业都有着非常广泛的应用。秦岭地区钼矿资源丰富, 是我国重要的钼金属产区, 其中陕西省钼矿储量占到全国的 13.6%^[1]。但是随着钼矿资源的开发利用, 产生了大量的钼尾矿, 随之而来的环境污染问题也已成为各方关注的热点。如何科学实现钼尾矿的资源化利用, 显得尤为重要^[2]。在钼尾矿综合利用方面, 狄燕清等^[3-5]制备出了掺钼尾矿的高性能外墙保温材料和混凝土材料。李峰等人^[6-7]开展了钼尾矿活化和制备胶结充填材料的研究, 结果表明可以利用机械力活化后的钼尾矿制备出性能较为优异的充填料。刘世昌^[8]开展了极细颗粒钼尾矿制备高强混凝土的研究, 结果表明钼尾矿可以被用作混凝土的原料。权宗刚等^[9]研究了钼尾矿砂、钼尾矿粉对 RPC 工作性能和抗压强度的影响, 结果表明, 当钼尾矿掺量达到 40% 时仅起到填料作用。这些研究工作对于促进钼尾矿的资源化利用具有重要借鉴意义, 但是上述研究工作多注重宏观性能的研究, 对于掺钼尾矿胶凝材料的水化反应机理的研究相对较少。因此, 本文将开展钼尾矿胶凝材料的基础研究, 深入探讨钼尾矿胶凝材料水化反应机理, 为钼尾矿的高效综合利用奠定理论基础。

1 试验原料及研究方法

1.1 试验原料

钼尾矿取自陕西省商洛市某尾矿库, 堆积密度为 2.43 g/m³, 图 1 为钼尾矿的 XRD 图谱, 从图 1 中可以看出, 钼尾矿的主要矿物组成为石英、正长石、金云母, 以及少量的角闪石和黄铁矿。高炉矿渣由河北某公司提供, 其堆积密度为 2.82 g/cm³。水泥熟料和脱硫石膏分别采用普通硅酸盐水泥熟料和脱硫石膏, 由商洛市某水泥厂提供。水选用自来水。原料的主要化学成分见表 1。

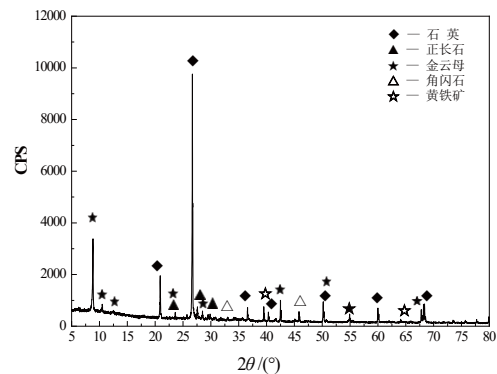


图 1 钼尾矿的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of molybdenum tailings

收稿日期: 2022 - 11 - 15

基金项目: 陕西省教育厅重点项目(21JS026); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202111396045)

作者简介: 狄燕清(1984—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 硕士, 副教授, 主要从事尾矿资源综合利用研究, E-mail: slxydyq@126.com。

表 1 试验原料的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of raw material

原料	Al ₂ O ₃	TFe	SiO ₂	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	Loss
钼尾矿	3.07	8.56	68.25	1.02	2.37	1.06	0.10	0.22	1.93	5.01	0.22	2.28
水泥熟料	3.56	3.47	20.37	0.83	66.28	0.78	--	--	1.07	0.31	--	0.90
高炉矿渣	14.62	0.70	33.57	9.89	36.30	0.90	--	0.25	0.35	1.01	0.65	--
脱硫石膏	1.07	0.57	3.20	7.36	36.52	--	0.13	0.13	0.15	43.75	--	6.82

1.2 试验方法

(1)多固废胶凝材料的制备。分别取各种试验原料烘干至水分低于1%。将钼尾矿、熟料、脱硫石膏和矿渣分别粉磨,按照《水泥比表面积测定方法勃氏法(GB/T 8074—2008)》测得粉磨后比表面积分别达到560 m²/kg、580 m²/kg、580 m²/kg和640 m²/kg,装入密封袋中备用^[3-5]。

(2)试样的制备。固定熟料和石膏的掺量分别占胶凝材料总量的10%,分别掺入胶凝材料质量分数的10%、20%、30%和40%的钼尾矿,矿渣的掺量随之改变,在水胶比0.20条件下,制备出30 mm×30 mm×50 mm净浆试样,采用标准养护,按照GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》取样,测试试样的抗压强度;然后选择较为合适的钼尾矿胶凝材料制备方案,选用不同的养护工艺,研究养护工艺对净浆试样力学性能的影响。

(3)胶凝材料水化机理分析。按步骤(2)最佳方案,制备净浆试样,在相应龄期取样备用,并以XRD、DTA-TG和SEM研究掺钼尾矿胶凝材料的水化产物。

2 试验结果与分析

2.1 胶凝材料组成对净浆试样力学性能的影响

图2是不同水化反应龄期试样的抗压强度对比。

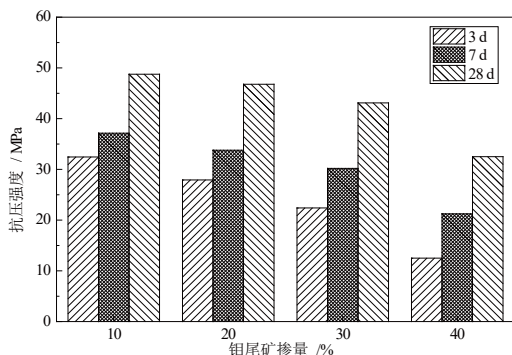


图2 胶凝材料组成对净浆试样抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of cementitious material composition on compressive strength of clean pulp test block

从图2可以看出,随着养护龄期的增加,试样的抗压强度均不同幅度的增加。这表明,掺入了“非活性物质”钼尾矿胶凝材料在后期也会不断发生水化

反应。在同一反应龄期,钼尾矿比例增加,净浆试样的抗压强度逐渐降低。钼尾矿掺量从10%增加至30%,净浆试样3 d、7 d和28 d龄期时的抗压强度分别降低了30.97%、18.69%和11.61%,钼尾矿掺量从30%增加至40%,净浆试样3 d、7 d和28 d龄期时的抗压强度分别降低44.20%、29.64%和24.59%。显然,当钼尾矿掺量相对较少时,净浆试样的抗压强度随钼尾矿掺量增加会逐步小幅下降,但当钼尾矿掺入比例超过30%,试样的抗压强度明显下降,这主要是由于钼尾矿属于低活性材料,其所占比例的逐渐增大,使得胶凝材料中低活性组分比例逐渐增加,高活性、易水化的水泥熟料等组分比例逐渐降低,可参与水化反应的活化点减少,水化产物生成量也相应减少,仅有的水化产物与其他颗粒物的结合力也更弱,更没有足够多的水化产物填充到尾矿颗粒的孔隙之中,使得试样的密实度降低,结构疏松多孔,其强度也会明显下降^[7]。因此,综合考虑胶凝材料净浆试样的抗压强度和钼尾矿的利用率,选择钼尾矿掺量30%较为合适。

2.2 养护工艺对胶砂试样力学性能的影响

养护工艺对胶砂试样的力学性能具有较为明显的影响^[8]。参照崔孝炜等人的研究结果,本文选择标准养护(温度为20±1℃、相对湿度在90%以上,记为工艺A)和60℃湿热养护(60℃水蒸气进行养护1 d,然后采用标准养护,记为工艺B)两种方式,研究养护工艺对钼尾矿胶砂试样力学性能的影响。

按照m(钼尾矿):m(矿渣):m(熟料):m(石膏)为30:50:10:10的比例制备胶凝材料,水胶比0.20,分别采用A、B两种工艺进行养护。不同龄期养护工艺对胶砂试样力学性能的影响见图3所示。

从图3中可以看出,养护工艺对胶砂试样力学性能的影响效果显著。养护工艺B比采用养护工艺A的试样在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,在反应早期采用较高温度养护有助于提高试样早期强度,这主要是由于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,快速提高胶砂试样的早期强度。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1 d后再采用标准养护。

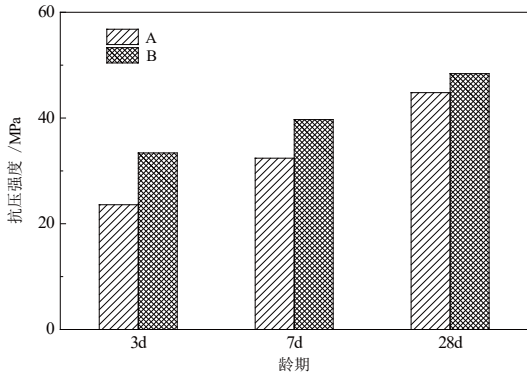


图 3 养护工艺对胶砂试样力学性能的影响
 Fig. 3 Effect of curing process on mechanical properties of cementitious sand test block

2.3 净浆试样的 XRD 分析

按照钼尾矿掺量为 30% 制备胶凝材料净浆试样, 60 °C 湿热养护 1d 后再采用标准养护, 不同龄期试样 XRD 图谱见图 4 所示。

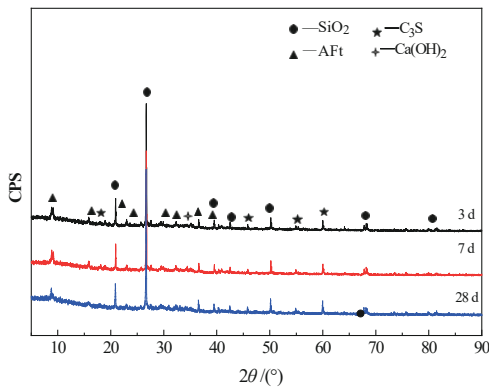


图 4 掺钼尾矿胶凝材料净浆试样的 XRD 图谱
 Fig. 4 XRD pattern of net pulp test block of cementitious material mixed with molybdenum tailings

从图 4 可以看出, 钼尾矿胶凝材料水化产物中的主要物相有石英、氢氧化钙、钙矾石以及硅酸三钙。衍射峰介于 25°~35°范围内有“凸包”背景, 这主要是水化反应生成的 C-S-H 凝胶^[7]。钙矾石的衍射峰也随着反应时间的延长逐渐增多, 表明胶凝材料的水化反应在不断进行。在 3 d 龄期时已经可以发现 C-S-H 凝胶和 AFt 的衍射峰。XRD 图谱中石英的衍射峰比较明显, 主要是由于胶凝材料中含有较多的钼尾矿。

但是其衍射峰随着龄期延长有略微降低的趋势, 表明部分钼尾矿颗粒参与了水化反应^[9]。28 d 龄期时, 金云母的衍射峰不再明显, 表明已经参加水化反应^[10]。另外, 黄铁矿在脱硫石膏的激发下会逐渐发生溶解, 铁离子会转变为氢氧化铁凝胶, 而氢氧化铁胶体能够与 AFt 和 C-S-H 凝胶相互交织, 结合在一起, 促进体系强度的增长^[11-15]。随着水化反应的持续进行, 脱硫石膏不停地激发矿渣和熟料发生解离, 并与钼尾矿颗粒重新键合, 水化产物逐渐增加, 试样的强度逐渐升高。

2.4 DTA-TG 分析

图 5 为胶凝材料水化 28 d 的 DTA-TG 曲线。

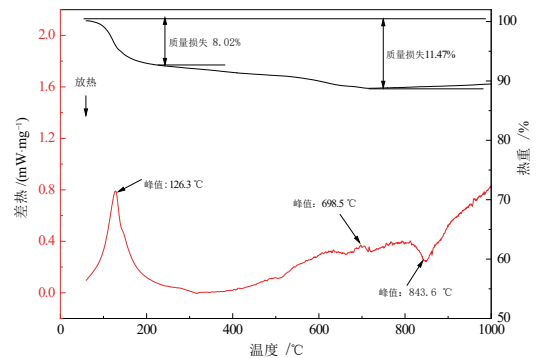


图 5 胶凝材料水化 28d 的 DTA-TG 曲线
 Fig. 5 DTA-TG curves of cementitious material after hydration for 28 days

由图 5 可见, 净浆试样的 DTA-TG 曲线上, 在 1000 °C 以下的温度范围内有 2 个吸热峰和 1 个放热谷。其中, 840 °C 左右的放热谷是 C-S-H 形成 β-硅灰石^[15], 位于 126 °C 左右的吸热峰为 AFt 和 C-S-H 凝胶的脱水吸热峰; 698 °C 左右的吸热峰是由熟料中的 β-C₂S 向 α-C₂S 产生的; 从胶凝材料不同水化反应时间的 DTA-TG 图来看, 胶凝材料的质量损失为 11.47%, 主要是由于 C-S-H 凝胶和钙矾石脱水所致, 表明 28 d 龄期时有大量的 C-S-H 凝胶和 AFt 生成, 这与图 4 的结论一致。

2.5 SEM 分析

图 6 为不同龄期胶凝材料水化产物的 SEM 图片。

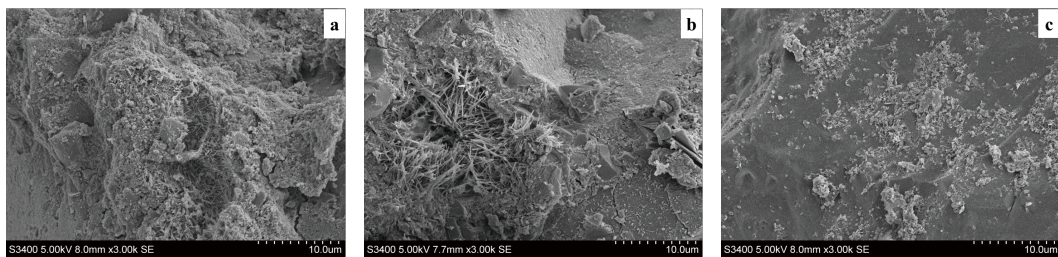


图 6 不同养护龄期胶凝材料净浆试样的 SEM 照片(a—3d; b—7d; c—28d;)
 Fig. 6 SEM photos of cementitious material at different curing ages(a—3d; b—7d; c—28d;)

从图 6(a) 中可以看出, 在 3 d 龄期时已经有大量的水化产物生成, 到 7 d 龄期(图 6(b))时水化产物尤其是 AFt 的生成量明显增加, AFt 也变得更加粗壮, 28 d 龄期(图 6(c))时水化产物进一步增多, 已经几乎分辨不出 AFt 和 C-S-H 的界限, 多种水化产物相互结合在一起, C-S-H 凝胶和氢氧化铁凝胶已经完整地将 AFt 包裹起来, 经过磨细的固废颗粒填充在各种水化产物之间的孔隙之中^[6], 使整个胶凝材料试样内部结构更加致密, 宏观上表现为净浆试样强度的持续增长^[7]。

3 结论

(1) 能够利用钼尾矿制备出性能相对优异的胶凝材料。随着胶凝材料中钼尾矿掺量的增加, 胶凝材料净浆试样的抗压强度逐渐下降。综合考虑钼尾矿的利用率和胶凝材料的性能, 胶凝材料较为合适的配比为 $m(\text{钼尾矿}) : m(\text{矿渣}) : m(\text{熟料}) : m(\text{石膏})$ 为 30 : 50 : 10 : 10。

(2) 掺钼尾矿胶凝材料水化产物主要是 C-S-H 凝胶和 AFt。体系中, 多种水化产物相互结合在一起, C-S-H 凝胶和氢氧化铁凝胶将 AFt 包裹起来。随着龄期的增加, 水化产物生成量不断增加, 同时经过磨细的固废颗粒也填充在各种水化产物之间的孔隙之中, 使得试样更加密实, 促进了试样性能的不不断提升。研究结果对于钼尾矿资源化利用有促进作用。

参考文献:

- [1] 冯端. 钼矿资源现状及市场分析[J]. *世界有色金属*, 2021, 579(15): 71-72.
FENG R. Present situation and market analysis of molybdenum resources[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021, 579(15): 71-72.
- [2] 于玲. 钼尾矿资源综合利用最新研究进展概述[J]. *冶金与材料*, 2021, 41(5): 21-22.
YU L. Summary of recent research progress on comprehensive utilization of molybdenum tailings resources[J]. *Metallurgy and Materials*, 2021, 41(5): 21-22.
- [3] 狄燕清, 崔孝炜. 掺钼尾矿高性能混凝土的制备[J]. *商洛学院学报*, 2015, 29(6): 32-36.
DI Y Q, CUI X W. Preparation of high performance concrete with iron ore tailings[J]. *Journal of Shangluo University*, 2015, 29(6): 32-36.
- [4] 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, 43(4): 10-13.
DI Y Q, CUI X W, LI C, et al. Study on preparation of porous insulation materials with molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2016, 43(4): 10-13.
- [5] 狄燕清, 崔孝炜, 庞华, 等. 掺钼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, 242(6): 66-69.
DI Y Q, CUI X W, PANG H, et al. Preparation of new lightweight building insulation material mixed with tailings[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2016, 242(6): 66-69.
- [6] 李峰, 崔孝炜, 胡哲哲, 等. 钼尾矿制备胶结充填材料的研究[J]. *非金属矿*, 2021, 44(6): 49-52.
LI F, CUI X W, HU Z Z, et al. Research on preparation of cemented backfilling materials using molybdenum tailings[J]. *Non-Metallic Mines*, 2021, 44(6): 49-52.
- [7] 李峰, 崔孝炜, 刘璇, 等. 低活性钼尾矿的活化工艺研究[J]. *非金属矿*, 2021, 44(3): 72-75.
LI F, CUI X W, LIU X, et al. Research on activation process of low activity molybdenum tailings[J]. *Non-Metallic Mines*, 2021, 44(3): 72-75.
- [8] 崔孝炜, 倪文, 吴辉. 不同养护条件对铁尾矿混凝土性能的影响[J]. *金属矿山*, 2013, 439(1): 161-163.
CUI X W, NI W, WU H. Influence of different curing conditions on the property of concrete with ore tailings[J]. *Metal Mine*, 2013, 439(1): 161-163.
- [9] 刘世昌. 极细颗粒钼尾矿制备高强混凝土的研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2017.
LIU S C. Study on preparation of high strength concrete by ultrafine particle molybdenum tailings [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2017.
- [10] 权宗刚, 冯晓兰, 陈媛媛. 利用钼尾矿制备活性粉末混凝土的研究[J]. *新型建筑材料*, 2022, 49(3): 46-49.
QUAN Z G, FENG X L, CHEN Y Y. Study on the preparation of reactive powder concrete with molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2022, 49(3): 46-49.
- [11] CUI X W, NI W. Hydration behavior of cementitious materials with all solid waste based of steel slag and blast furnace slag[J]. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 2016, 31(7): 172-181.
- [12] CUI X W, NI W, REN C. Early hydration kinetics of cementitious materials containing different steel slag powder contents[J]. *International Journal of Heat and Technology*, 2016, 34(4): 590-596.
- [13] 李建涛, 崔杰, 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, 42(3): 80-83.
LI J T, CUI J, WANG Z Y. Experimental study on the preparation of heat-insulating concrete block using Shangluo molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2015, 42(3): 80-83.
- [14] 常学勇, 张艳娇, 赵平, 等. 某含石膏硫化钼尾矿中氧化钼钨的混合浮选试验[J]. *金属矿山*, 2015(3): 112-115.
CHANG X Y, ZHANG Y J, ZHAO P, et al. Bulk flotation for tungsten and molybdenum oxide from molybdenum sulfide tailing containing gypsum[J]. *Metal Mine*, 2015(3): 112-115.
- [15] 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, 244(8): 84-87.
CUI X W, DI Y Q, NAN N, et al. Study on concrete with molybdenum tailings as aggregate[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2016, 244(8): 84-87.
- [16] 刘璇, 李如燕, 崔孝炜, 等. 机械力活化对钼尾矿胶凝性能的影响研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018, 2016(4): 108-111+117.
LIU X, LI R Y, CUI X W, et al. The influence of mechanical activation on the cementing property of molybdenum tailings[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018, 2016(4): 108-111+117.
- [17] 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, 208(2): 90-95.
CUI X W, PANG H, DI Y Q. Study on the preparation of mineral admixtures with molybdenum tailings[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017, 208(2): 90-95.

Mechanism of Hydration Reaction of Cementitious Materials Prepared with Molybdenum Tailings and Waste Residue

DI Yanqing^{1,2,3}, CHEN Yiheng¹, CAO Yang¹, CUI Xiaowei^{1,2,3}, LI Feng^{1,2,3}, NAN Ning^{1,2,3}, LIU Xuan^{1,2,3}

1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;

3. Shaanxi Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China

Abstract: Waste cementitious material was prepared with molybdenum tailings, slag, clinker and gypsum as main raw materials. The influence of molybdenum tailings content and curing technology on the mechanical properties of the net pulp test block were studied. The hydration reaction mechanism of the cementitious material of molybdenum tailings was systematically studied with XRD, DTA-TG and SEM. The results showed that when $m(\text{molybdenum tailings}) : m(\text{slag}) : m(\text{clinker}) : m(\text{gypsum})$ was 30 : 50 : 10 : 10, the performance of the test block was relatively good at 60 °C, and the compressive strength of 28 d could reach 48.4 MPa. The hydration products of the cementing material of molybdenum tailings and waste residues were mainly AFt and C-S-H gel. With the increased of curing age, the hydration products also increase gradually. There were variety of hydration products interweave, intersperse and fill, which promoted the strength of the test block to increase.

Keywords: molybdenum tailings; cementitious materials; hydration products; hydration mechanism

引用格式: 狄燕清, 陈一恒, 曹阳, 崔孝炜, 李峰, 南宁, 刘璇. 利用钼尾矿制备胶凝材料的水化反应机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 101-105.

DI Yanqing, CHEN Yiheng, CAO Yang, CUI Xiaowei, LI Feng, NAN Ning, LIU Xuan. Mechanism of hydration reaction of cementitious materials prepared with molybdenum tailings and waste residue[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 101-105.