

铝粉增强钼尾矿发泡水泥力学性能研究

郭家林, 王之宇, 刘明宝

(商洛学院 化学工程与现代材料学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室,
陕西 商洛 726000)

摘要:以钼尾矿和 PC 32.5 水泥质量比 2:3 为原料制备钼尾矿发泡水泥,对铝粉增强发泡水泥的力学性能进行研究,利用 XRD 和 SEM 对水化产物的矿物组成和微观形貌进行了表征。结果表明:铝粉对钼尾矿发泡水泥力学性能增强显著,铝粉掺量 0.2% 时制备的钼尾矿发泡水泥力学性能较佳,28 d 抗压强度提高 28.9%,抗压强度为 1.07 MPa,干密度为 397.9 kg/m³;制品中最终水化产物主要为托贝莫来石和 C-S-H 凝胶。

关键词:铝粉;发泡水泥;C-S-H 凝胶;托贝莫来石

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.029

中图分类号:TD989;TU528.2 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2020)04-0167-05

早期发泡水泥采用硫铝酸盐水泥、超细硅酸盐水泥等特种水泥来生产,目前采用低成本硅酸盐水泥(425)为原料^[1-3],本试验在前期试验的基础上以价格更低的钼尾矿与 PC 32.5 水泥为原料,按质量比 2:3 制备轻质高强发泡水泥,成本更低。目前,提高轻质高强发泡水泥强度的研究已经日渐成为墙体保温材料研究领域的热点^[4-7]。轻质发泡水泥的发泡剂以双氧水为主,因双氧水价格低廉且具有发泡速度快及生成的气体无污染的优势,所以目前发泡水泥制备主要采用双氧水作为发泡剂^[8-13]。但双氧水发泡具有气泡扁平、模具底部气泡小、顶部气泡大,气泡分布不均匀及气泡壁有大量微裂纹,闭孔率低等缺陷,从而造成所制备的发泡水泥墙体保温材料具有强度不高、导热系数大,保温性能差等缺点。

本文创新性提出采用双氧水和铝粉两种发泡剂同时加入,铝粉可以与钼尾矿和水泥的掺合料在制

备过程中发生反应,缓慢释放出气泡,对双氧水快速分解产生的气泡进行补充,使得气泡更加饱满,泡壁裂纹减少;同时由于铝的存在,更易于生成钙矾石、托贝莫来石等大分子物质和 C-S-H 凝胶材料,使发泡水泥的抗压和抗折性能均有所提升。

1 试验

1.1 试验材料

本试验所用钼尾矿来自商洛市洛南,主要矿物组成石英 76.3%,正长石 5.5%,金云母 5.3%,滑石 3.1%,黄铁矿 3.2%,闪石 1.8%,辉钼矿 0.3%,其化学组分见表 1。可以看出钼尾矿中主要有二氧化硅、氧化钙、三氧化二铝等组分,与水泥组分相近,可以代替部分 PC32.5 水泥。

表 1 钼尾矿的主要化学组分/%

Table 1 Chemical composition of the molybdenum tailings						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	其他
73.04	5.27	5.33	2.26	4.01	2.12	7.97

收稿日期:2018-11-20;改回日期:2018-12-26

基金项目:商洛学院服务地方专项(17SKY-FWDF002);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(18JC010)

作者简介:郭家林(1983-),男,硕士,讲师,主要从事尾矿资源综合利用方面的研究。

试验前应对钼尾矿进行磨细处理,并对其进行粒度分析,筛分结果表明 +74 μm 8.67%, -74+44 μm 75.28%, -44 μm 16.05%。磨矿细度 -74 μm 粒级达到 80% 以上,防止颗粒过大对试验结果造成负面影响。

双氧水(有效成分 30%)和铝粉(分析纯)作为发泡剂,以硬脂酸钙为保泡剂。生石灰作为添加剂,测得消解温度为 57.5℃,消解时间为 1110 s。

1.2 试验仪器

发泡水泥制备过程所需主要仪器有:XRD 衍射仪、JSM6700F 型扫描电子显微镜、水泥胶沙搅拌机、DKZ-5000 型电动抗折试验机、WDW-50 型微机控制电子万能试验机、SM Φ (500 $\times$ 500) mm 试验磨机、(160 $\times$ 160 $\times$ 160) mm 模具等。

1.3 试验流程及步骤

制备钼尾矿发泡水泥流程见图 1。

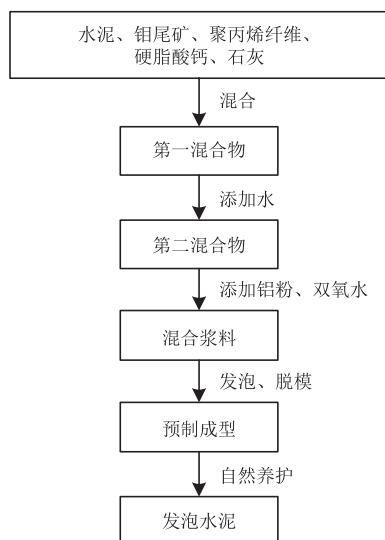


图 1 发泡水泥流程

Fig.1 The preparation process of molybdenum Tailings foam cement

1.4 试验方案

通过前期试验,得出钼尾矿和 PC 32.5 水泥质量比为 2:3,水胶比 0.5,硬脂酸钙量 4‰,纤维量 0.5‰,氧化钙 20‰,水温 50℃ 下制备的钼尾矿发泡水泥性能好^[4],在此基础上添加铝粉补充发泡,依铝粉量作为变量,进行试验。

2 结果与讨论

2.1 表观现象分析

发泡水泥纵剖面泡孔结构分布表,见表 2。

表 2 纵剖面泡孔分布

序号	铝粉 /‰	塌模	表面空隙分布	气孔直径
1	0.00	无	均匀	1~5mm
2	0.10	无	均匀	1~3mm
3	0.20	无	均匀	1~2mm
4	0.30	无	均匀	1~2mm
5	0.40	无	均匀	2~3mm
6	0.50	无	均匀	1~2mm

从水泥纵面剖面泡孔分布图中可以看出,纵剖面孔隙的尺寸大小也随着铝粉掺量的变化而有所不同,随着铝粉掺入量的增加,孔隙的尺寸大小为先减小后增大。可以从图中看到铝粉掺量大于 0.2‰ 时,气泡变得更加饱满,气泡壁裂纹明显减少。

添加铝粉后,气泡分布更均匀,变得更加饱满,气泡壁裂纹明显减少。在铝粉掺量 0.2‰~0.3‰ 时,气泡大小主要集中在 1~2 mm 之间,气泡壁裂纹减少尤其明显。在铝粉添加量 0.5‰ 时,虽然气泡变小,泡壁裂纹少,但是发泡倍数急剧减少,发泡高度低,发泡水泥综合性能过差。

2.2 性能分析

铝粉掺量对抗压强度、抗折强度和干密度的影响见图 2。

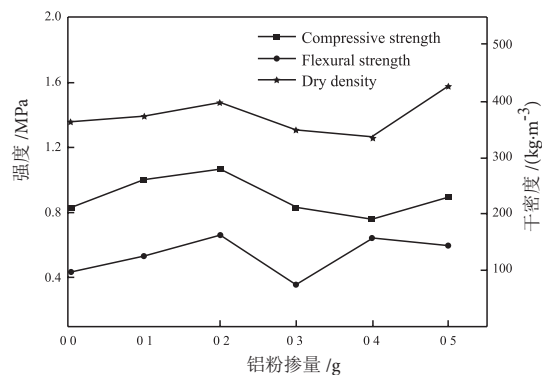


图 2 不同铝粉掺量 28 d 的强度和干密度曲线

Fig.2 The strength and dry density of different aluminum powder in 28 d

数据按照国家建筑工业行业标准《泡沫混凝土》(JG/T 266-2011)对发泡水泥制品进行抗压强

度、抗折强度和干密度测试。

铝粉掺量在 0.1‰ ~ 0.4‰, 发泡水泥力学性能得到提高, 干密度增加不多, 随着铝粉的添加量的增大, 呈现出先增大后减小的趋势。在铝粉掺量为 0.5‰ 时, 出现干密度迅速增大的情况, 并且发泡高度严重不足, 气孔变小, 综合性能变差, 不建议采用。

没有掺铝粉时, 抗压强度达到 0.83 MPa, 在铝粉掺量 0.2‰ 时出现了抗折和抗压最高峰, 此时力学性能达到较佳, 抗折强度达到 0.66 MPa, 抗压强度 1.07 MPa, 抗压强度提高 28.9%, 干密度为 397.9 kg/m³。抗压强度达到 C1 等级, 干密度达到 A04 等级, 为优质轻质发泡水泥。

2.3 物相分析

图3为发泡水泥在不同铝粉掺量下的XRD图谱。

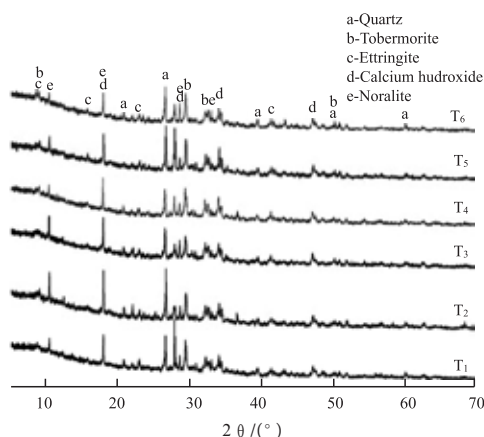


图3 不同铝粉掺量 7 d 的 XRD

Fig.3 XRD spectrum of different aluminum powder in 7d

图3中的T1~T6依次为铝粉掺量0~0.5‰时的XRD曲线。从图4中可以看出, 经过7d育龄自然条件下养护后, 主要物相为石英、钙矾石、托贝莫来石、铁钙闪石、C-S-H凝胶和氢氧化钙。在添加铝粉的情况下, 铁钙闪石($\text{Ca}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)和氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)特征峰明显, 说明添加铝粉后促进水化反应早期铁钙闪石和氢氧化钙的生成。同时, 存在水化产物托贝莫来石($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$)和钙矾石($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), 它们与发泡水泥初期强度有关。

在铝粉掺量为 0.2‰ ~ 0.3‰ 时, 石英衍射峰明显减弱, 铁钙闪石特征峰增强, 制品中的铁钙闪石为双链状结构, 由于制品中添加了活性 CaO 和 Al 粉, Ca^{2+} 和 Al^{3+} 分别与钼尾矿中铁闪石($\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)中的 Fe^{2+} 和 Si^{4+} 发生了离子置换, 形成了铁钙闪石^[5]。图中 2θ 为 $26^\circ \sim 34^\circ$ 时衍射峰下面的“凸包”背景表明有大量的结晶度极低或者无定形的 C-S-H 凝胶存在于发泡水泥中^[5-6]。添加铝粉后, 铝粉颗粒表面与浆料中的钙离子、氢氧根离子等能够充分反应, 生成较多的水化铝酸钙, 继续生成托贝莫来石。但是铝粉掺量不能过度增加, 铝粉掺量过大, 使得浆料中的铝粉颗粒过饱和, 反而不利于托贝莫来石的形成, 托贝莫来石的生成量对于发泡水泥的性能起着至关重要的影响。

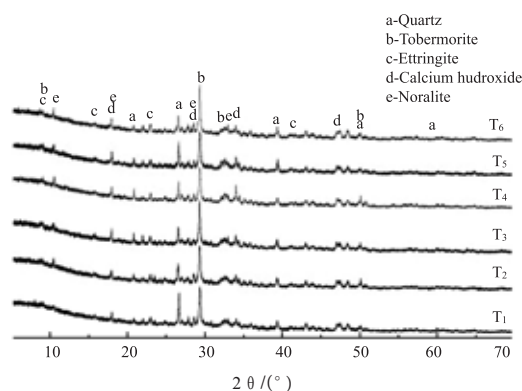


图4 不同铝粉掺量下的 28 d XRD

Fig.4 XRD spectrum of different aluminum powder in 28 d

图4为发泡水泥在不同铝粉掺量下的XRD图谱, 图谱中的T1~T6依次为铝粉掺量0~0.5‰时的XRD图谱, 经过28d育龄自然条件下养护后, 主要物相为托贝莫来石和C-S-H凝胶。从图中可以看到 2θ 为 $26^\circ \sim 34^\circ$ 时的“凸包”背景, 这表明有大量的结晶度极低或者无定形的 C-S-H 凝胶生成, 制品中一些小的颗粒尺寸, 导致衍射峰宽化, 并入XRD衍射背景当中。在铝粉掺量为 0.2‰ 时, 托贝莫来石衍射峰最明显, 水化反应基本完成, 托贝莫来石矿物相的量对发泡水泥强度的发展极为有利, 与前期在此处测得抗压强度最大相吻合。

对比 7 d 和 28 d 的 XRD 图, 28 d 水化产物氢氧化钙和石英特征峰明显减弱, 托贝莫来石特征峰增强, 表明氢氧化钙和石英参与生成托贝莫来石的反应。石英特征峰的明显减弱, 托贝莫来石特征峰的加强, 均表明水化反应基本完成。

2.4 SEM 分析

图 5 为铝粉掺 0.2‰ 的水化产物的 SEM 图。

图 5 (a) 为添加铝粉量 0.2‰ 时的 7 d SEM 图, 能够清晰看到存在大量 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的板片状晶体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 同时周边存在未反应的石英颗粒填充空隙, 少量棒状钙矾石和叶片状托贝莫来石晶体的形成, 为发泡水泥提供早强作用, 而 C-S-H 凝胶作为粘结剂将这些密集的水化产物相互胶结在一起, 形成良好的网络状框架结构。

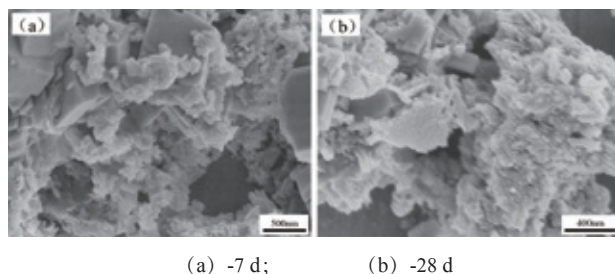


图 5 铝粉掺 0.2‰ 的水化产物的 SEM

Fig. 5 SEM photos of the hydration products of aluminum powder 0.2‰

随着水化反应的进行, 水泥熟料的活性 SiO_2 和铝质组分在生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碱性条件下进行二次水化, 继续生成了大量的水化硅酸钙、水化铝酸钙和钙矾石, 使发泡水泥的强度进一步增强。图 6 (b) 为添加铝粉量 0.2‰ 时的 28 d SEM 图, 可以看出产物主要为柳叶状和叶片状的托贝莫来石和 C-S-H 凝胶, 同时存在少量棒状钙矾石, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量很少。

3 结 论

(1) 铝粉增强钼尾矿发泡水泥的优化方案是: 钼尾矿和 PC 32.5 水泥质量比为 2:3, 水胶比 0.5, 硬脂酸钙量 4‰, 双氧水 50‰, 纤维量 0.5‰, 氧

化钙 20‰, 水温 50°C 下, 较佳添加铝粉掺量 0.2‰。

(2) 铝粉对钼尾矿发泡水泥力学性能具有增强作用, 在铝粉掺量 0.2‰ 时力学性能较佳, 抗压强度提高 28.9%, 最终水化产物主要为托贝莫来石和 C-S-H 凝胶, 可以制备出合格的 A04、C1 级的钼尾矿发泡水泥。

参考文献:

- [1] 朱清玮, 武发德, 赵金平. 外墙保温材料研究现状与进展 [J]. 新型建筑材料, 2012 (6): 12-16.
- [2] 张欣, 叶剑锋. 新型外墙保温隔热材料的试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2013 (5): 982-986.
- [3] 张磊蕾, 王武祥, 等. 用普硅水泥制备发泡水泥的试验研究 [J]. 墙材革新与建筑节能, 2013 (7): 29-32.
- [4] 刘川, 王智, 王艳茹. 化学发泡泡沫混凝土中硬脂酸钙稳泡能力及其影响因素 [J]. 新型建筑材料, 2014, 10: 81-84.
- [5] 马一平, 李奎, 明守旺, 等. 超低密度等级发泡水泥的制备研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2016 (5): 3-6.
- [6] 马一平, 王洋, 黎志, 等. 超轻水泥基材料强度测试的影响因素研究 [J]. 混凝土世界, 2015 (7): 84-94.
- [7] 李恒志, 潘志华. 超低密度泡沫混凝土耐水性能改善的研究 [J]. 混凝土, 2014 (6): 88-91.
- [8] Li H Z, Pan Z H. Research on improvement of water resistance

of ultra-low Density foam concrete [J]. Concrete, 2014 (6):88-91.

[8] 谭伟, 陈明, 刘红飞. 对以双氧水为发泡剂的泡沫混凝土的探究 [J]. 山西建筑, 2013, 08: 129-131.

Tan W, Chen M, Liu H F. Research on foamed concrete using hydrogen peroxide as foaming agent [J]. Shanxi architecture, 2013 (8):129-131.

[9] Zeyu Lu, Qiao Wang, Ran Yin, et al. A novel TiO_2 /foam cement composite with enhanced photodegradation of methyl blue [J]. Construction and Building Materials, 2016, 129:159-162.

[10] Zhenjun Wang, Liang Liu, Junxiang Zhou, Changjun Zhou. Impacts of potassium permanganate (KMnO_4) catalyst on properties of hydrogen peroxide (H_2O_2) foamed porous cement slurry [J]. Construction and Building Materials, 2016, 111: 72-76.

[11] 马丛丛, 张智强, 杨开春, 等. 发泡水泥技术的研究进展 [J]. 四川建材, 2017, 43(3): 17-19.

Ma C C, Zhang Z Q, Yang K C et al. Research progress of

foamde cement technology [J], Sichuan Building Materials, 2017 43 (3):17-19.

[12] 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.

Guo J L, Wang Z Y. Preparation and Properties of gold tailings foamed cement [J], Comprehensive Utilization of Minerals, 2017 (2): 105-108.

[13] 徐文, 钱冠龙, 化子龙. 用化学方法制备泡沫混凝土的试验研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 2011 (12): 1-4.

Xu W, Qian G L, Hua Z L. Experimental study on preparation of foamed concrete by chemical method [J]. Concrete and Cement Products, 2011 (12):1-4.

[14] Bensted J, Barbes P. Structure and performance of cements, 2nd edition [M]. New York: Spon Press, 2002.

[15] 王长龙, 乔春雨, 王爽, 等. 煤矸石与铁尾矿制备加气混凝土的试验研究 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(4): 764-770.

Wang C L, Qiao C Y, Wang S et al. Experimental study on preparation of aerated concrete from coal gangue and iron tailings [J]. Acta Coal Sinica. 2014 39 (4):764-770.

Study on Reinforced Mechanical Properties of Molybdenum Tailings Foam Cement by Aluminum Powder

Guo Jialin, Wang Zhiyu, Liu Mingbao

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

Abstract: The foam cement was prepared using molybdenum tailings and cement (PC32.5) as the main raw materials (mass ratio: 2:3). The mechanical properties of molybdenum tailings foam cement (MTFC) reinforced by aluminum powder were studied. The mineral composition and microstructure of hydration products were characterized by XRD and SEM. The results showed that the mechanical properties of MTFC were significantly enhanced by aluminum powder and 0.2% was the optimum aluminum powder ratio for the molybdenum tailings foam cement with strength of 1.07 MPa and dry density of 397.9 kg/m^3 and the compressive strength was improved by 28.9% in 28 days. The final hydration products were mainly tobermorite and C-S-H gel.

Keywords: Aluminum powder; Foam cement; C-S-H gel; Tobermorite