

国内图书分类号: TU522.09

国际图书分类号:

硕士学位论文

利用沂南金矿尾矿制作加气混凝土的 试验研究

硕士研究生: 杜 辉

导师姓名: 李秋义 教授

朱申红 教授

申请学位级别: 工学硕士

学科、专业: 结构工程

所 在 单 位: 土木工程学院

答 辩 日 期: 2009 年 12 月

学位授予单位: 青岛理工大学

Classified Index: TU522.09

U.D.C: _____

Dissertation for the Master Degree in Engineering

**EXPERIMENTAL STUDY ON
AUTOCLAVED AERATED CONCRETE
BY USING YINAN GOLD MINE
TAILINGS**

Candidate:	Du Hui
Supervisor:	Prof. Li Qiuyi Prof. Zhu Shenhong
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Specialty:	Structrual Engineering
Date of Oral Examination:	Dec. 2009
University:	Qingdao Technological University

硕士学位论文

利用沂南金矿尾矿制作加气混凝土的
试验研究

学位论文答辩日期: 2009.12.12

指导教师签字: 李德之

答辩委员会成员签字: 王宁

金洪波

邵佳学

张纪刚

金永权

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 概述.....	1
1.2 矿山尾矿综合利用现状.....	2
1.2.1 国内外尾矿的综合利用现状.....	2
1.2.2 金矿尾矿的综合利用.....	6
1.3 加气混凝土简介.....	7
1.4 本研究的主要内容及意义.....	8
第二章 试验原材料及试验方法	10
2.1 试验原材料.....	10
2.1.1 尾矿砂.....	10
2.1.2 天然砂.....	11
2.1.3 粉煤灰.....	11
2.1.4 水泥.....	11
2.1.5 石灰.....	12
2.1.6 石膏.....	12
2.1.7 高硫石油焦灰渣.....	12
2.1.8 铝粉膏.....	14
2.1.9 稳泡剂.....	14
2.2 试验设备.....	15
2.2.1 生产设备.....	15
2.2.1 检测设备.....	15
2.3 加气混凝土的制备及反应原理.....	16
2.3.1 工艺流程.....	16
2.3.2 反应原理.....	17
2.4 测试方法.....	18
2.5 试验方案.....	18

第三章 利用沂南金矿尾矿生产加气混凝土的试验研究	19
3.1 试验材料及方案	19
3.2 石灰-低硅尾矿加气混凝土性能研究	19
3.2.1 砂加气混凝土与粉煤灰加气混凝土制品的性能研究	19
3.2.2 石灰-低硅尾矿加气混凝土基本原料配比试验研究	21
3.3 掺入高硅材料对石灰-低硅尾矿加气混凝土性能的影响	22
3.3.1 磨细天然砂部分取代低硅尾矿	23
3.3.2 粉煤灰部分取代低硅尾矿	25
3.4 小结	27
第四章 用高硫石油焦脱硫灰渣作为钙质材料生产加气混凝土的试验研究	28
4.1 试验材料及方案	28
4.2 高硫石油焦灰渣性能研究	29
4.3 高硫石油焦脱硫灰渣-低硅尾矿加气混凝土性能研究	30
4.3.1 高硫石油焦脱硫灰渣-天然砂/粉煤灰加气混凝土性能研究	30
4.3.2 高硫石油焦脱硫灰渣-低硅尾矿加气混凝土性能研究	31
4.4 掺入高硅材料对高硫石油焦脱硫灰渣-低硅尾矿加气混凝土性能的影响	34
4.4.1 磨细天然砂部分取代低硅尾矿	34
4.4.2 粉煤灰部分取代低硅尾矿	36
4.5 小结	39
第五章 低硅尾矿加气混凝土生产工艺优化研究	40
5.1 原料细度对加气混凝土性能的影响	40
5.2 水料比及孔结构对加气混凝土性能的影响	41
5.3 蒸压制度对加气混凝土性能的影响	44
5.3.1 饱和蒸汽压力对制品性能的影响	44
5.3.2 恒温时间对加气混凝土性能的影响	46
5.4 小结	47
第六章 加气混凝土制品强度成型机理及 XRD 分析	48
6.1 蒸压条件下水热合成反应特性	48
6.1.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统水热反应特性	48
6.1.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统水热反应特性	48

6.2 蒸压加气混凝土制品的 XRD 分析	49
第七章结论与展望	53
7.1 结论.....	53
7.2 展望.....	54
参考文献	55

摘 要

矿产资源属于不可再生资源,矿产资源问题已成为世界上迫切解决的重大问题之一。随着矿产资源的不断开采,矿山固体废弃物却在逐年增多。据不完全统计,我国现有矿山尾矿库 2700 多座,尾矿堆积量高达 80.51 亿吨。尾矿具有污染与利用的双重性,不仅含有大量可被利用的金属或非金属元素,而且也是一种复合矿物原料,可以用于建筑材料的生产中。我国尾矿综合利用起步较晚,但也已取得一定的成果,尾矿砂用于蒸压砖、加气混凝土、微晶玻璃等建筑材料已经实现工业化生产。

本试验主要研究利用沂南金矿的低硅尾矿生产加气混凝土。由于沂南金矿的尾矿的 SiO_2 含量较低,试验分别采用了磨细天然砂和粉煤灰校正了硅质材料,研究了不同的取代率对低硅尾矿加气混凝土性能的影响;另一方面,系统研究了以高硫石油焦脱硫灰渣完全代替生石灰作为新型钙质材料,并使用低硅尾矿制备加气混凝土的性能。通过大量试验,最终找出生产合格蒸压加气混凝土制品的配方和工艺研究,并且利用 X 射线衍射对制品进行了微观分析,探讨了制品强度形成机理及反应进程。

试验研究结果表明,当用磨细天然砂和粉煤灰粉煤灰部分取代低硅尾矿时,可以明显提高蒸压加气混凝土的性能,制品的干密度等级和强度等级可以满足 GB11968-2006 《蒸压加气混凝土砌块》标准要求;高硫石油焦脱硫渣可用于蒸压加气混凝土制品的生产,并且其性能优于石灰。利用低硅尾矿和高硫石油焦脱硫渣生产加气混凝土,利废率高,成本低,有巨大的经济效益和环境效益。

关键词:低硅尾矿;高硫石油焦脱硫灰渣;蒸压加气混凝土;XRD

Abstract

Mineral resources are non-renewable resources, mineral resources has become the world's major problems to be solved urgently. With the continued exploitation of mineral resources, solid waste of mining is increasing year by year. According to incomplete statistics, China's existing tailings reservoir more than 2,700, the tailings piled up more than 8.051 billion tons. Pollution and utilization is the duality of tailings, not only contains large amounts of metal or non-metallic elements, but also a composite minerals materials, can be used in building materials. The tailings comprehensive utilization of our country starts relatively late, but also has obtained some achievements, Mine tailings for autoclaved brick, autoclaved aerated concrete, glass and other building materials has been achieved industrial production.

The research mainly use the Yinan gold mine low-silicon tailings to product of autoclaved aerated concrete. As the Yinan gold mine tailings content low SiO_2 , testing used natural sand and fly ash to improve silicon content, reserched the effect of different replacement rate to the autoclaved aerated concrete. The other hand, systematic studied high-sulfur petroleum coke desulfurization ash and dreg as a new calcareous material, low-silicon tailings as siliceous material to product autoclaved aerated concrete. Finally, find out the formula and production process of the qualified autoclaved aerated concrete. and the means of X-ray diffraction micro-analysis of the products were discussed the formation mechanism and reaction products the process of intensity .

Experimental results show that when the natural sand with fine grinding and high-quality parts to replace the low-silicon tailings, fly ash, it can significantly improve the performance of autoclaved aerated concrete, products, dry density and intensity of grade levels to meet GB11968-2006 "steamed pressure aerated concrete block "standard requirements; high-sulfur petroleum coke desulfurization slag can be used for autoclaved aerated concrete products, production, and its performance is better than lime. The use of low-silicon high-sulfur petroleum coke desulfurization of tailings and slag produced aerated concrete, Lee spent a high rate, low cost and has a huge economic and environmental benefits.

Key words: low-silicon tailings; high-sulfur petroleum coke desulfurization residues; autoclaved aerated concrete; XRD

第一章 绪论

1.1 概述

矿产资源属于不可再生资源,是人类赖以生存和发展的基础,它既是人们生活资料的重要来源,又是极其重要的社会生产资料。当今世界 80%左右的工业原料和 95%的以上能源都来自矿产资源。矿产资源问题已成为世界上迫切解决的重大问题之一,对我国来说,同样也是一个急需解决的问题。我国虽然矿产资源丰富,分布广泛,是世界上主要资源国家之一,但人口众多,人均占有量少,资源供需矛盾十分突出。随着社会的不断发展和对矿产资源的开发利用,矿产资源日趋减少,甚至很多地方矿产资源已经枯竭。与此相反,在矿产资源开发利用过程中丢弃的大量废弃物却在逐年增多。

矿山固体废物主要包括废石和尾矿。废石是指各种金属、非金属矿山开采过程中产生的无工业价值的矿体围岩和夹石,对于井下矿来说,就是掘进时采出的不能作为矿石使用的夹石;对于露天矿来说,就是剥离下来的矿床表面的围岩。尾矿是指金属或非金属矿山开采出的矿石,经选矿厂选出有价值的精矿后排放的“废渣”。尾矿库指筑坝拦截谷口或围地构成的,用以堆存金属或非金属矿山进行矿石选别后排出尾矿或其他工业废渣的场所,是维持矿山正常生产的必要设施。据了解,我国现有矿山尾矿库 2700 多座,据中国矿业联合会绿色矿业办公室最新统计数据显示,目前尾矿堆积量已高达 80.51 亿吨。大量堆存的尾矿不仅占用土地资源、破坏地貌植被,其含有的重金属铅、锌等放射性元素和化学药剂等,更会造成对地表水、地下水及大气环境的污染。此外,不少病、危、险库还潜伏着泥石流、山体滑坡、垮坝等地质灾害,威胁着我们的生命和家园。襄汾县“9.8”特别重大尾矿库溃坝事故给我们留下了血的教训。

矿山固体废物具有污染与利用的双重性。它不仅具有大量可被利用的金属、非金属元素,而且也是一种复合矿物原料,可以作为建材、陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料的新资源。对其进行综合利用,不仅可以实现污染物的减量化和无害化,而且变废为宝,化害为利,既有显著的环境效益,也有直接的经济效益。实现尾矿的减量化、无害化,直至全部资源化,是从根本上治理矿山环境、走矿山可持续发展之路的重要途径。专家介绍,尾矿的综合开发利用主要包含两方面:一是有价金属和矿物的回收,亦是尾矿综合利用最重要的目的;二是综合、整体利用好其剩余废渣,延长产业链。目前,已有不少矿山企业或投资商看重尾矿回收风险小、收益确定等优点,联手科研部门进行尾矿再回

收工作,并取得一定成效。例如,江西武山铜矿尾矿中含硫高达 20%,该矿投资 40 万元,聘请专业机构建立尾矿库再选收硫工程,每年增产 4.44 万吨硫精矿,净增效益近 400 万元。但专家也指出,从尾矿中回收有价组分,尽管效益可观,却不能从根本上减少尾矿的数量,尾矿压占土地、破坏和影响环境的问题得不到根本解决。为此,加快尾矿整体利用的科研开发显得更为重要^[1-6]。

1.2 矿山尾矿综合利用现状

1.2.1 国内外尾矿的综合利用现状

尾矿的综合利用就是要最大程度地发挥其价值,消除危害,通常是三种途径。

首先考虑的是从尾矿中尽可能多地回收有价金属和矿物,这也是最有经济利益的环节。从尾矿中回收有价组分后,尾矿的数量并不会有较多的减少,仍不能从根本上解决尾矿压占土地、破坏和影响环境的问题。由于其主要矿物成分由硅酸盐、铝硅酸盐、碳酸盐矿物和微量金属矿物组成,目前已成为一种建材、陶瓷、玻璃工业的复合矿物原料,而且在应用中已取得明显成效。

最终,那些无较大经济价值的尾矿或二次回收后无经济价值的尾矿,可用作井下充填料或填坑铺路,也可对尾矿库复垦造田、绿化造林,或建成生态公园、体育娱乐场地。如凡口铅锌矿有 50%的尾矿用做井下充填。大冶铁矿在洪山等老尾矿库上种植梨树、碰柑、桃树 3000 余株,并种植大片火枸等药材林。湖南水口山铅锌矿正逐年是老尾矿库上设置各种体育设施,建立儿童游乐园,并在库区内种植橘树,使其变成为一个半经济、半娱乐型的矿山公园。

1、世界尾矿利用现状

国外的尾矿研究开发利用与治理工作始于 60 年代,尾矿的开发利用与冶炼得到政府的高度重视,把建立无废料矿山作为矿业开发的目标,并把尾矿的综合利用、开发程度作为国家科技水平和经济发达程度的标志。一些发达国家投入了大量资金和人力,加强尾矿的研究开发力度,出台了一系列鼓励尾矿开发的政策法规,鼓励开发尾矿资源和使用尾矿生产的产品,兴建“二次原料工业”将尾矿作为资源,开展了尾矿的资源勘查评价,大多数发达国家已完成一轮以上的重点矿山尾矿资源和环境综合评价工作。据统计,西方国家从有色金属的选冶过程中回收有价元素已达 70 多种,副产品价值占总产值的 30%,其选冶综合回收率已达 80%以上。

美国 95% 以上的砷、锑、钴、铋、镓、锗、铟、镉、铊、铋、铷、铯、硒、碲均靠综合利用回收。前苏联在 80 年代初就建立了国家级采矿工业联合体尾矿数据库, 为尾矿的开发应用奠定了基础。20 世纪 80 年代, 俄罗斯科夫多尔采选公司以工业规模开发了从铁矿石尾矿中回收磷灰石精矿和斜锆石精矿的复合矿采选工艺。1988 年至 1990 年, 该公司以发展少尾工艺和充分利用尾矿为前提, 生产出了国内外市场上广泛需求的产品, 如铁精矿、磷灰石和斜锆石精矿、饰面陶瓷板、磷镁肥料、建筑用碎石、天然石块和块石加工产品等, 从而实现了矿产资源的综合利用与尾矿的整体利用^[7]。日本的“黑矿”结构致密, 有用矿物浸染粒度很细, 难以分选。日本技术人员经过长期研究与试验, 首创以亚硫酸为抑制剂实现铜铅与硫锌分离后采用加温工艺实现铜、铅分离的新工艺, 辅之以增设的矿泥浮选系统, 银回收浮选回路及绢云母精矿回收浮选回路, 能从一般黑矿矿石中连续生产铜、铅、锌、重晶石、黄铁矿、绢云母、硅砂等 7 种精矿和 20 种元素, Cu、Pb、Zn、Au、Ag 的回收率分别达 94%、92.8%、95.2%、74%、85.5%, 资源综合利用率 90% 以上^[8]。一些发达国家利用尾矿、废渣中某些组分开发出一些高附加值产品, 如功能陶瓷、复合陶瓷、铸石等; 高效整体利用尾矿, 如用作微晶玻璃原料、矿物肥料、土壤改良剂、尾矿砖、混凝土骨料、砂浆、铁路道渣、筑路碎石、井下回填料、复垦料, 使矿山向无尾矿山目标迈进。一些发达国家的尾矿利用率已达 60%~80%^[9-10]。

2、我国矿山尾矿综合利用现状

我国尾矿综合利用工作起步较晚, 目前利用率仅为 7% 左右, 远低于国外 60% 的利用率^[11], 和发达国家相比还存在较大的差距, 大量的尾矿只能长期堆放在尾矿库。但通过各大科研院所和高等院校与矿山企业合作, 近几年我国尾矿利用发展迅速。其原因一方面与国家的重视有关, 另一方面也和我国矿产资源特点及利用状况有关。我国的矿产资源多为贫矿、伴生组分多、中小型矿床多, 目前不少矿山已经进入中晚期开采, 有价金属品位低, 开采成本越来越高, 经济效益日趋降低, 因此一些矿山不得不走多种矿物产品共同开发和综合利用的路子。

(1) 从尾矿中回收有价金属与非金属元素

有色金属矿山的尾矿中往往含有多种有价金属, 由于技术、设备及以往管理体制等原因, 尾矿中均含有多种有价金属和矿物未得到回收, 使得矿山选矿或水冶尾矿成为有待开发利用的重要二次资源。如金川镍矿从尾矿中进一步回收镍, 使镍的选矿回收率从原来的 50% 左右增加到 90%。武山铜矿为高硫型铜矿床, 硫回收率只有 40% 左右, 尾矿

中含硫高达 20%，每年约有 5 万吨黄铁矿流失。该矿投资 40 万元，建立尾矿库再选收硫工程，每年增产 4.44 万吨硫精矿，直接净收益 372.3 万元，间接收益 15 万元。安庆铜矿从尾矿中回收铁和铜，每年可获得品位 16.94% 的铜精矿 2.56 吨，品位 43% 的铁精矿 53.5 吨，年创产值 491.5 万元。新疆可可托海 87 选矿厂从尾矿中综合回收白云母，与外商合资兴办了一座年产 5000 吨云母粉联营厂，年创产值 800 万元，利税 273 万元。安康金矿采用三段干式磁选—摇床精选工艺，每年从尾矿中分选铁精矿 1700 吨，回收金 2.187 公斤，年创产值 44.12 万元。多年来，我国已从矿山废渣中回收了铜 148 万吨、铝 8.7 万吨、铅 39 万吨、锌 15 万吨，分别占其消耗量的 19%、1%、11%、4%^[12]。

(2) 用尾矿生产建筑材料

金属矿山尾矿的组成虽然千差万别，但是其中基本的组分及开发利用途径还是有一定规律可循的。矿物成分、化学成分及工艺性能三大要素构成了尾矿利用的基础。磨细的尾矿构成一种复合矿物原料，加上其中微量元素的作用，使其具有许多工艺特点。目前我国建筑业发展迅速，对建材的需求量巨大，为利用尾矿生产建筑材料提供的广阔的发展空间。利用尾矿生产建筑材料主要有以下几个方面：

利用尾矿制砖。朱敏聪等^[13]利用矿山尾矿生产蒸压砖，其抗压强度平均值达到 17.95MPa，达到 GB11945-1999《蒸压灰砂砖》标准规定的 MU15 级砖的要求。牛福生等^[14]研究了用唐山地区铁矿尾矿制砖，通过掺加适量的水泥、粉煤灰、粗骨料和一定的外加剂，经常温常压养护 28 天后，抗压强度可达 28.30MPa，抗折强度为 5.63MPa，长期性能研究表明也可以制备出合格的贴尾矿地转。南京鑫祥新型建筑材料有限责任公司选用梅山铁矿的尾矿作为主要掺加料，替代部分页岩，研究开发了掺加尾矿的页岩多孔砖，尾矿掺加量达到总物料的 50%，并对页岩模数多孔砖建筑技术规程作了修编，纳入了页岩尾矿多孔砖的内容^[15]。上海梅山矿业有限公司利用梅山铁矿细粒尾矿生产烧结砖，经过 4 种不同焙烧窑进行烧结工业试验，生产出合格的建筑用砖^[16]。

利用尾矿生产水泥。宣庆庆等人研究用铅锌尾矿制备中热水泥熟料，试验结果表明^[17]，使用铅锌尾矿来配料可以提高熟料的易烧性，矿物形成良好，并且水化热符合国家标准。内蒙古乌兰水泥集团有限公司用磁铁尾矿、铜渣、粉煤灰等工业废料煅烧生态水泥，每年节约黏土资源 8 万吨，至少多赢利 750 万元。施正伦等人将尾矿作为水泥矿化剂和铁质原料烧制水泥熟料，烧成温度比传统配料降低 100~150℃，降低了能耗，减少水泥生产成本^[18]。

利用尾矿生产建筑微晶玻璃。微晶玻璃，又称陶瓷玻璃。普通玻璃是非晶体，在玻

璃中加入少量金、铂、银、铜、二氧化钛或二氧化锆之类以提供晶核,经热处理等即可得到含微细晶粒的陶瓷状材料,即微晶玻璃。其物理化学性能集中了玻璃和陶瓷的双重优点。中国地质科学院尾矿利用中心于1987年率先利用铁尾矿为原料研制出微晶玻璃,后来又利用凤城霞石长石岩尾矿为主要原料,通过不同配比混料、融化水淬、晶化、烧结等工序,烧制出“杜鹃红微晶玻璃花岗岩”板材,其硬度、光泽、耐酸碱度等理化特性均优于一般天然花岗岩板材,谢俊等人以稀土尾矿为主要原料,采用烧结法制备稀土尾矿微晶玻璃板材取得成功^[19]。

用于其它建筑材料的生产。冯秀娟等人利用金属尾矿制备出强度高、孔隙率大、比表面积大、化学和物理稳定性好的生物滤料陶粒^[20]。兖矿集团将高岭土尾矿作为人工砂应用于混凝土空心砌块中,生产出的砌块符合 GB8239-1997《普通混凝土小型空心砌块》MU10 标准要求。北京敬业达新型建筑材料有限公司对铁尾矿砂在膨胀聚苯板抹灰外墙保温系统的粘结砂浆和抹面砂浆中的应用进行了试验研究,结果表明。采用合适的铁尾矿砂源进行筛分,完全可以制的满足外墙外保温砂浆所需的级配砂^[21]。北京矿冶研究总院丁海潮等利用尾矿、镁质胶凝材料、活性剂、防水剂和防水颜料合成尾矿人造石能制作内外墙仿石装饰材料和仿石工艺品。

(3)用尾矿作土壤改良剂和土壤肥料

尾矿中往往含有 Zn、Mn、Cu、Mo、V、B、Fe、P 等微量元素,这正是维持植物生长和发育的必需元素。含有钙矿物的尾矿,作土壤改良剂,施与酸性土壤中,可起到改良土壤的作用;含有钙、镁和硅的氧化物尾矿,可用作农业肥料对酸性土壤进行钙化中和处理。“七五”期间,马鞍山矿山研究院在国内率先进行了利用磁化铁尾矿作为土壤改良剂的研究工作。用特定设计的磁化机对磁选厂铁尾矿进行磁化处理,生产出磁化尾矿,施入土壤。研究表明,磁化尾矿施入土壤后,可提高土壤的磁性,引起土壤中磁团粒结构的变化,尤其是导致土壤中铁磁性物质活化,使土壤的结构性、空隙度、透气性均得到改善。田间小区试验和大田示范试验表明,土壤中施入磁化尾矿后,农作物增产效果十分显著,早稻平均增产 12.63%,中稻平均增产 11.06%,大豆增产 15.5%。“八五”期间,该院又将磁选厂铁尾矿与农用化肥按一定的比例混合,经过磁化、制粒等工序,制成了磁化复合肥,并在当涂太仓生态村建成一座年产 1 万吨的磁化复合肥厂。

(4)利用尾矿复垦植被

我国矿山的土地复垦工作起步于 20 世纪 60 年代,在 80 年代后期至 90 年代进展较快。1988 年 11 月,国务院颁布了《土地复垦规定》,规定了“谁破坏,谁复垦”的原

则。这一规定的出台,引起了有关部门的重视,有力的促进了矿山土地复垦工作的步伐,并且在尾矿库的复垦植被方面也取得了较大的进展。马鞍山矿山研究院于 20 世纪 90 年代初在马钢姑山铁尾矿库和排土场开展了扬尘抑制及植被复垦的技术研究,对尾矿库复垦的技术条件以及扬尘抑制有关资料进行了收集,并在尾矿库坝破和排土场进行了植被试验。目前,该研究院正在开发研制的“冶金矿山土地复垦专家系统”,可为不同地区、不同气候条件、不同土壤及矿石特征的矿山提供有关最佳复垦方案等方面的专家咨询。

1.2.2 金矿尾矿的综合利用

随着我国黄金产量的逐步升高与矿石入选品位的不断降低,黄金矿山所产生的尾矿量迅速增加。有关资料显示,我国黄金系统每年排放的尾矿数量超过 2450 万吨,因为黄金矿石含金量通常以 g/t 来计算,所以几乎采出多少矿石就排除多少尾矿。黄金矿山每天所排放的大量尾矿,不仅含有一定数量的金,而且还有其他可回收的有价金属及矿物,如铜、银、铅、铁、锌、硫等。由于我国传统选金工艺比较落后,生产水平不高,回收率偏低,导致一部分老尾矿仍然有较高的金品位,多数在 0.5g/t。如 1997 年河南金矿尾矿量达 1100 多万吨,含金品位 0.8~1.2g/t。而且随着选矿工艺的不断发展,国内越来越多的金矿开展了尾矿中回收金及其他有价金属和矿物的研究,如曹健、赵毅等^[22]通过对湖南省某金矿尾矿采用搅拌氰化法、堆浸或池浸回收金,金的浸出率可达 77.19%,并且利用尾矿制砖的研究也取得成功;罗仙平、程吉林等^[23]通过“浮选选硫—硫精矿制酸—酸渣氰化提金收铁,选硫尾矿磁化焙烧—磁选收铁”的技术方案,可以实现对该尾矿的全面综合回收与利用。牛福生等从尾矿中回收精制石英砂的试验研究表明^[24],对某地 SiO_2 含量较高的金矿尾矿,采用分级脱泥-强磁-浮选-酸浸选别工艺,可取得 SiO_2 含量达 98.12% 的精制石英砂。

虽然回收有价金属及矿物有着重要的经济效益,但是尾矿数量不能有效减少。近年来国内对金矿尾矿的整体利用的研究有了很大进展,在建材工业上的应用已经初见成效,前景广阔。夏荣华等利用金矿尾矿生产加气混凝土的试验结果表明^[25],制备的尾矿加气混凝土平均密度为 697.8kg/m^3 ,平均抗压强度为 6.32MPa,符合 A5.0、B07 级加气混凝土合格品的要求。如山东焦家金矿于 1996 年投资 200 万元,在国外引进 4 条“双免”砖生产线,每年可利用尾矿 6 万 t,2004 年投资 1700 多万元建成年产 30 万 m^3 的加气混凝土生产线;山东招远市洪伟新型建材有限公司建成年产 10 万块黄金尾矿粉混凝土砌块和 5000 万块尾矿标准砖生产线,年利用尾矿粉 20 万 t。此外利用金矿尾矿在充填、

复垦等方面也已经有了广泛的应用。

1.3 加气混凝土简介

蒸压加气混凝土是以水泥、石灰、砂、粉煤灰、矿渣、发气剂、气泡稳定剂和调节剂等为主要原料,经磨细、计量配料、搅拌、浇注、发气膨胀、静停、切割、蒸压养护、成品加工和包装等工序制成的多孔混凝土制品。它具有质轻、高强、保温、隔热、吸声、防火、可刨加工等特点,体积密度在 $300\sim 850\text{kg/m}^3$ 之间,立方体抗压强度在 $1.0\sim 10.0$ 之间,热导率在 $0.10\sim 0.21\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。主要用于框架结构、现浇混凝土结构建筑的外墙填充、内墙隔断,也可用于抗震圈梁构造多层建筑的外墙或保温隔热复合墙体,有时也用于建筑物屋面的保温和隔热^[26]。

加气混凝土砌块最早起源于瑞典,1923 年瑞典人埃里克森取得了以铝粉为发气剂生产加气混凝土制品的技术专利,1929 年在瑞典建成了世界上第一座加气混凝土厂,由于其优良的保温性能,产品很快在瑞典及北欧寒冷地区推广开来,被誉为“建筑物的寒衣”。上海市我国最先应用蒸压加气混凝土砌块的地区,1930 年国内第一座加气混凝土厂在上海建成并投产,产品相继应用于 17 层的中国银行、13 层的锦江饭店、11 层的河滨大楼等。据不完全统计,目前全国已建成加气混凝土生产企业约 600 家,总设计生产能力超过 4650m^3 ,已经成为主要的节能墙体材料,是目前墙体材料中唯一可达到节能设计标准的单一材料,符合可持续发展战略。

蒸压加气混凝土砌块主要技术指标包括:尺寸允许偏差和外观质量、干密度级别、抗压强度等级、干燥收缩、抗冻性、热导率等。GB/T11968-2006《蒸压加气混凝土砌块》对蒸压加气混凝土砌块的技术指标作了明确规定。其中,蒸压加气混凝土砌块按抗压强度和体积密度分级,按强度等级分为七个级别,按体积密度分为六个级别。加气混凝土砌块的干密度级别、抗压强度级别分别应该符合表 1-1~表 1-3 的规定。

表 1-1 砌块的立方体抗压强度/MPa

强度级别	立方体抗压强度	
	平均值不小于	单组最小值不小于
A1.0	1.0	0.8
A2.0	2.0	1.6
A2.5	2.5	2.0
A3.5	3.5	2.8
A5.0	5.0	4.0
A7.5	7.5	6.0
A10.0	10.0	8.0

表 1-2 砌块的干密度/kg/m³

干密度级别		B03	B04	B05	B06	B07	B08
干密度	优等品 (A)	300	400	500	600	700	800
	合格品 (B)	325	425	525	625	725	825

1-3 砌块的强度级别

干密度级别		B03	B04	B05	B06	B07	B08
强度级别	优等品 (A)			A3.5	A5.0	A7.5	A10.0
	合格品 (B)	A1.0	A2.0	A2.5	A3.5	A5.0	A7.5

加气混凝土是集承重和绝热为一身的多功能材料，根据目前的国家标准，墙体材料中只有加气混凝土可以做到单一材料节能 50%的要求，而其他材料要做到此标准必须进行复合处理，如承重空心砖、混凝土小型空心砌块、粉煤灰蒸压砖等，都必须与聚苯乙烯等保温材料复合才能解决保温节能的问题。因此，加气混凝土具有非常广阔的市场前景。

1.4 本研究的主要内容及意义

本研究主要目的在于对沂南金矿尾矿进行资源化再利用。沂南金矿主要有铜井、金龙、金场三个矿区，位于沂南县城北堆金山-铜井-金场多金属成矿区内。由于复杂的成矿条件导致矿石成分比较复杂，伴生矿较多，可选有色金属主要有金、银、铜、铁等。矿石中主要金属矿物为磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、黄铜矿、褐铁矿，极少量方铅矿、闪

锌矿等，次生铜矿物仅见有少量斑铜矿、微量铜兰。金元素在矿石中平均含量为 0.67g/t，主要由自然金和少量银金矿组成，银元素在矿石中平均含量为 5.97 g/t，主要为金矿物中所含的银。矿石经过重选、浮选、磁选等工艺后，约 98%的矿石成为尾矿排入尾矿库中。

铜井矿区选厂 1960 年投产后，尾矿排放至地表尾矿库；1970 年，库满后排放到寨子河铜井段；1960 年，金场选厂投产后，尾矿全部排到金场小河。多年来，尾矿日益堆积，污水中的悬浮物严重超标，造成了污染。为疏通河道，减少污染，铜井矿区于 1980 年到 1983 年雇工在河道中心挖排水沟 5 次近 30000 立方米。1978 年，无偿转让给金场矿区驻地金场村翻斗车一辆，用于运送尾矿及从尾矿中选金用。但上述措施并没有根治污染，导致村民多次上访。1984 年自行设计了铜井矿区尾矿填充工程一期工程施工方案，投资 39.42 万元。1988 年至 1992 年分别投资建成铜井矿区、金场矿区填充一期二期三期工程，累计投资 90 万元。近年来，矿区曾多次尝试将尾矿应用于建材中，研究了用尾矿生产烧结砖、蒸压砖等，但是都没有应用于实际生产，至今尾矿仍排放至尾矿库，大量占用土地。为了保护环境，实现矿区的可持续发展，对矿区尾矿的综合利用迫在眉睫，具有重要的现实意义。加气混凝土作为一种节能、环保、质轻、且具有优良的保温性能的一种新型建筑材料，非常符合国家关于鼓励使用环保节能型墙体材料的政策。

本研究主要对该矿区尾矿制作加气混凝土进行可行性研究，为了更好地利用该尾矿，在前人研究的基础上，采用合理的蒸压制度和技术手段，对不同原料，不同配比的加气混凝土制品性能进行测试，并探讨各种情况下低硅尾矿加气混凝土的反应机理。通过大量试验确定综合利用沂南金矿尾矿生产加气混凝土的最佳工业化生产方案。

第二章 试验原材料及试验方法

2.1 试验原材料

2.1.1 尾矿砂

沂南金矿矿石中主要脉石矿物为石榴石、透辉石、绿帘石组成，其次为少量石英、绿泥石、碳酸盐矿物，云母、透闪石、阳起石、蛇纹石、叶腊石、金红石、磷灰石等含量很少。尾矿成分分析见表 2-1，具体矿物成分含量见表 2-2，

表 2-1 沂南金矿尾矿成分分析

化学成分	SiO ₂ /%	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%	CaO/%	MgO/%	SO ₃ /%	K ₂ O/%
铜井矿区（A）	40.62	22.19	14.54	10.79	5.96	2.39	1.91
金龙矿区（B）	46.73	8.71	10.33	18.73	5.77	4.97	2.55
金场矿区（C）	36.06	11.72	7.18	30.05	8.92	3.32	1.41

表 2-2 矿石矿物相对含量测量结果

金属矿物		非金属矿物	
矿物	相对含量/%	矿物	相对含量/%
黄铁矿	1.68	石榴石 石英	15.95
磁铁矿 赤铁矿	9.38	绿帘石 绿泥石	19.35
黄铜矿	1.23	透辉石 阳起石	27.6
方铅矿 闪锌矿	0.03	碳酸盐矿物	17.03
斑铜矿 铜兰	0.04	其它	6.35
褐铁矿	1.36		
小计	13.72	小计	86.28

从表 2-1 尾矿成分分析及表 2-2 矿石的矿物组成可以看出，尾矿中的硅含量较低，属低硅尾矿，其中大部分还是以硅酸盐矿物的形式存在，石英态 SiO₂ 含量较低，并且尾矿中 Ca、Al、Mg、Fe 等元素含量较高。

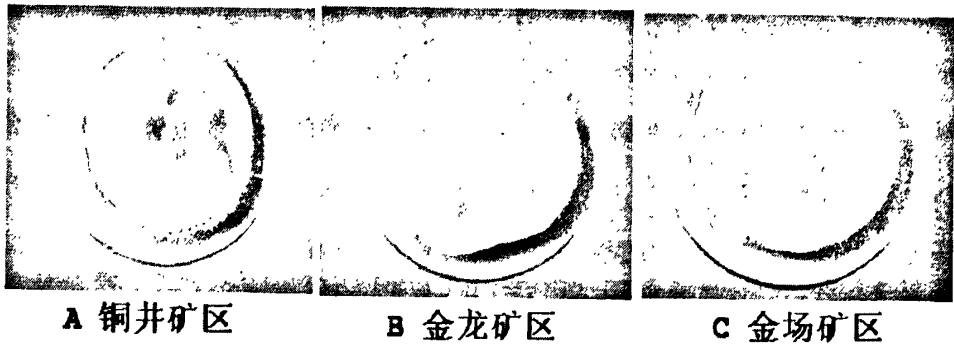


图 2-1 沂南金矿尾矿样品

2.1.2 天然砂

砂的主要成分为 SiO_2 ，其中大部分是以石英态存在。本试验所用天然砂产自青岛大沽河，质量符合 JC/T 622 的规定。具体化学成分见表 2-2.

表 2-2 天然砂化学成分分析

天然砂	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	其他
%	81.95	7.18	3.6	3.38	1.62	1.1	1.17

2.1.3 粉煤灰

粉煤灰是一种人工火山灰质材料，即一种硅质或硅铝质材料，其自身仅具有微弱的胶凝性或不具有胶凝性，但是当以粉状及有水存在时，能在常温下与氢氧化钙反应形成具有胶凝性的化合物^[27]。目前，粉煤灰已经广泛应用于建筑材料中，如作为矿物掺和料用于混凝土材料中，可以有效的改善混凝土的工作性、耐久性；用于蒸压砖、空心砌块等墙体材料中；粉煤灰粒径范围在 0.001~0.1mm 之间，粒径分布范围较窄，是匀质级配材料，作为校正硅质材料可以不经粉末直接应用于加气混凝土制品的生产中。

本试验所用粉煤灰为青岛四方电厂生产的 I 级灰，其化学成分见表 2-3

表 2-3 粉煤灰化学成分分析

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	MgO
含量/%	52.05	19.53	4.68	9.32	0.96	0.2

2.1.4 水泥

水泥是加气混凝土强度的主要来源，是参与反应的钙质材料的来源之一。在加气混

凝土制品中,水泥的主要作用是使料浆在蒸压前尽快地凝结硬化,防止料浆在发气后出现塌陷,以保证浇注的稳定性。

为了提高坯体的硬化能力和制品强度,本试验选用的是山水水泥厂生产的 P•O42.5 水泥,符合 GB 175 的规定。

2.1.5 石灰

石灰是加气混凝土主要的钙质材料来源,主要作用是提供有效氧化钙,并且生石灰的消化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 促进铝粉发气,与硅质材料反应生成各种水化产物,使制品获得强度。

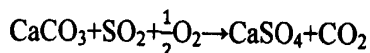
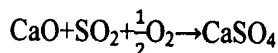
本试验采用市售生石灰,磨细至 200 目筛余 $<15\%$,有效 $\text{CaO} > 80\%$,消化时间为 3~4min,消化温度 90°C 。

2.1.6 石膏

石膏在加气混凝土中主要是作为调节剂,缓解生石灰消解和料浆稠化速度,并且参与水化反应,提高制品强度,减少收缩,提高抗冻性。

2.1.7 高硫石油焦灰渣

本试验所用的高硫石油焦脱硫灰渣是青岛炼化所生产的石油焦脱硫后的产物。高硫石油焦脱硫主要是采用石灰粉脱硫技术,即将石灰石粉末后与石油焦混合喷入循环流化床内燃烧。石灰石受热分解析出 CO_2 ,形成多孔的 CaO 与 SO_2 作用,生成硫酸盐,达到脱硫的目的,脱硫效率可达 80%。其化学反应如下:



由于脱硫过程中炉内反应进程和排放方式的不同,石油焦脱硫后的产物主要有脱硫灰和脱硫渣两种:

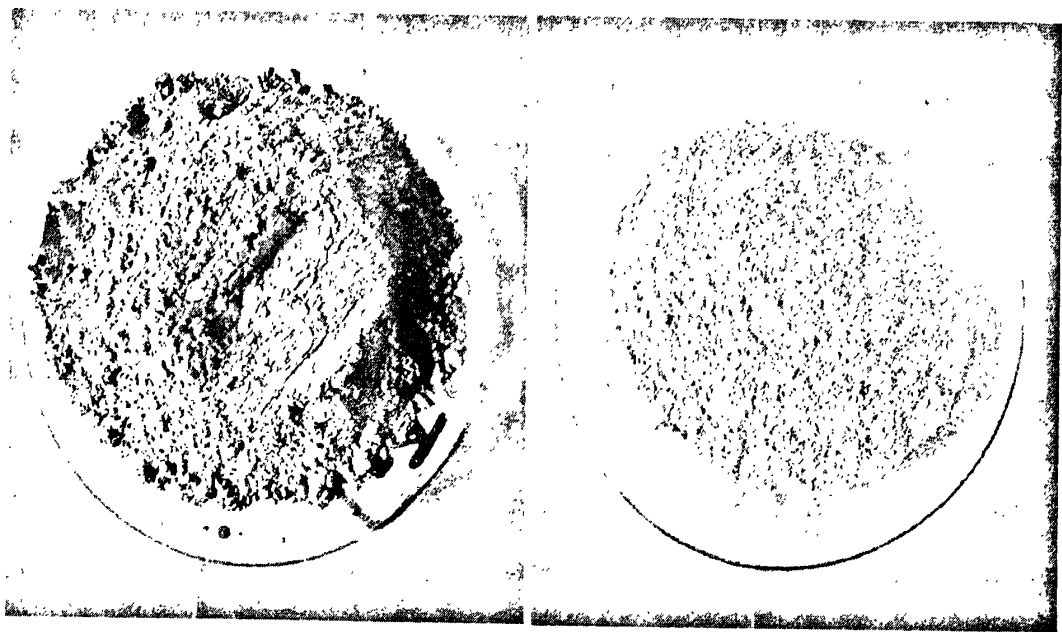


图 2-2 高硫石油焦脱硫灰和脱硫渣

1、高硫石油焦脱硫渣

循环流化床燃烧器排放主要以渣为主。脱硫渣呈淡黄色，细度与砂类似，加水搅拌时产生大量水化热，其化学成分见表 2-4。

表 2-4 高硫石油焦脱硫渣化学成分分析

名称	CaO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CO ₂
石油焦渣	78.98	14.45	3.72	1.33	0.71	0.2	0

对高硫石油焦脱硫渣进行 X 射线衍射分析，XRD 图谱见图 2-2。

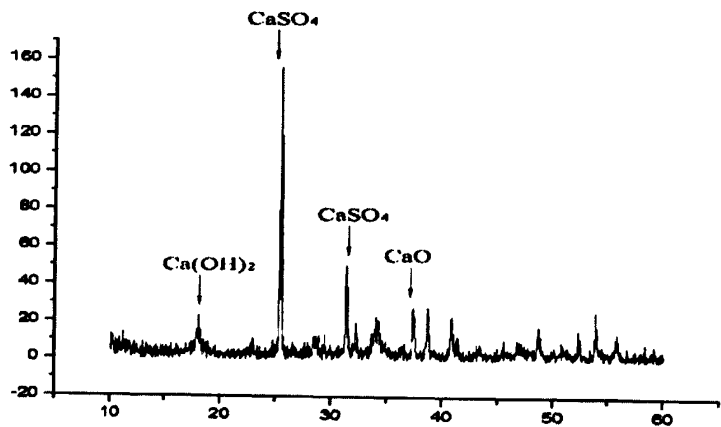


图 2-2 高硫石油焦脱硫渣矿物组成

从图 2-2 可以看出，高硫石油焦脱硫渣中主要矿物组成为 CaSO_4 ，还有一定数量的 CaO 和 Ca(OH)_2 ，其中 CaSO_4 主要以无水硫酸钙的形式存在。

2、高硫石油焦脱硫灰

高硫石油焦脱硫灰的颗粒特征与普通粉煤灰相近，粒径分布也与普通粉煤灰大致相同，堆积密度为 0.8~1.0kg/L，颜色略浅于低钙粉煤灰。其化学成分见表 2-5。

表 2-5 高硫石油焦脱硫灰化学成分分析

名称	CaO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CO ₂
飞灰	18.49	18.37	3.23	0.17	0.76	0.31	57.9

对高硫石油焦脱硫灰进行 X 射线衍射分析，XRD 图谱见图 2-3。

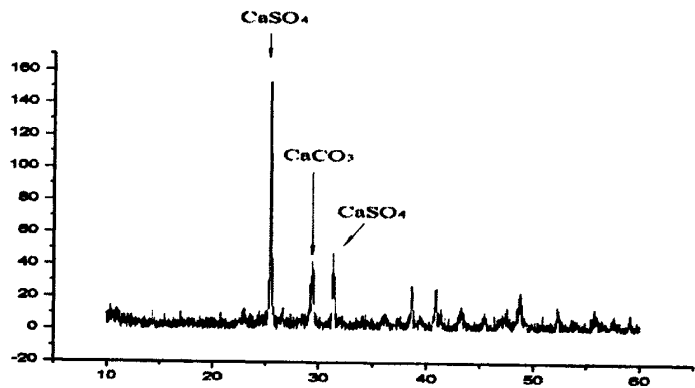


图 2-3 高硫石油焦脱硫灰

2.1.8 铝粉膏

铝粉是加气混凝土的发气材料，在料浆中进行化学反应，放出气体并在料浆中形成大小适中、分布均匀的球形气泡。本试验所用铝粉为济南银鹏金属颜料有限公司生产的加气混凝土专用铝粉膏，产品质量及各项指标符合《加气混凝土用铝粉膏》(JC/T 407-2008) 要求。

2.1.9 稳泡剂

稳泡剂的种类很多，凡是能降低固-液-气相表面张力，提高气泡膜强度的物质均可起到成泡稳泡的作用。从稳泡功能的强弱和加气混凝土料浆的适应能力来看，目前采用较多的主要是可溶油、拉开粉、皂荚粉等。本试验所采用的稳泡剂为 ZY-100 型加气混凝土专用稳泡剂。

2.2 试验设备

2.2.1 生产设备

1、行星球磨机

型号：QM-1SP。本研究主要用于非金属固体矿石粉磨到需要的颗粒细度。

2、振动磨矿机

型号：MZ100。该机适用于非金属固体矿石、原材料化验试样粉磨加工。

3、自制干热养护箱

主要用于加气混凝土制品在浇注静停阶段干热养护。

4、恒温干燥箱

型号：101A-2A。主要用于蒸压后对试块进行烘干用。

5、电子秤

型号：LPWN-7515。主要用于精确称量各种原材料以及蒸压试块的重量及绝干重量。

6、压蒸釜

型号：YZF-2A。主要用于对加气混凝土砌块进行蒸压，使之在高温高压下发生水化反应生成强度更高的制品。

7、水泥胶砂搅拌机

型号：JJ-5。主要用于搅拌料浆，使各种原材料充分混合。

8、其它工具：分析天平、铲子、模具（100mm×100mm×100mm）、量筒、烧杯等。

2.2.1 检测设备

1、抗压检测设备

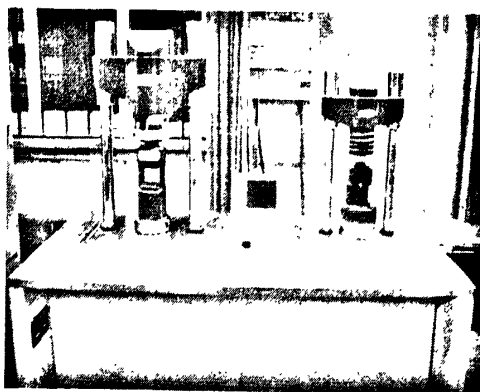
型号：DY208 型全自动水泥强度试验机。主要用于小试块抗压强度的检测。

2、X 射线荧光光谱仪

主要用于原材料化学成分检测。

3、X 射线衍射仪

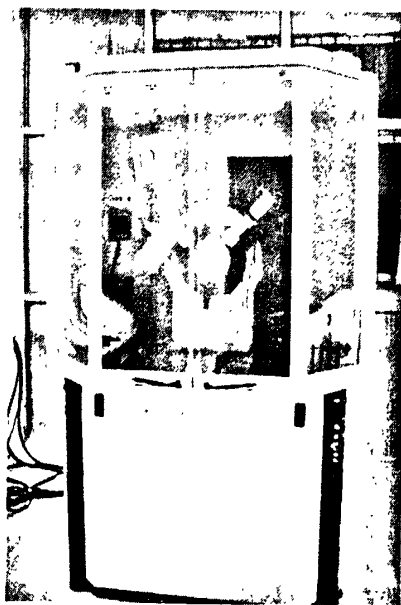
主要用于制品的微观分析。



(a) DY208 型全自动水泥强度试验机



(b) X 射线荧光光谱仪



(c) X 射线衍射仪

图 2-4 检测设备

2.3 加气混凝土的制备及反应原理

2.3.1 工艺流程

1、材料制备：加气混凝土所使用的硅质材料和钙质材料对细度要求较高，由于试验所用的尾矿砂、天然砂、高硫石油焦脱硫渣颗粒较粗大，在使用前需用球磨机磨细至 200 目筛余 $\leq 15\%$ 。

2、称料：将原料按质量配合比称量备用，包括钙质材料、硅质材料、铝粉、添加剂等。

3、搅拌：将称量好的各种干物料混合，加 60°C 左右的热热水搅拌 4min 制成料浆，将

提前稀释好的铝粉和添加剂倒入料浆，搅拌 30 秒左右，迅速将料浆倒入磨具中，放入 45℃ 的恒温干燥箱。

4、静停：在温度 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 的条件下静停 2-3 小时，使料浆发气、脱水硬化并具有一定的初始强度。发气过程中，前 15min 料浆膨胀明显，30min 后发气结束，继续待试块有一定的强度后进行刮模，较早刮模会破坏试块的结构，太晚又会由于试块强度增长导致刮模困难。一般在静停 60min 左右适于刮模。

5、蒸养：将静停养护好的试块脱模，放入蒸压釜开始蒸压养护。

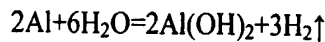
6、出釜：将蒸压养护好的制品取出，即为成品。

2.3.2 反应原理

加气混凝土制品是通过一些列的物理变化和化学反应而形成的。这一系列的变化可以分为铝粉发气、料浆稠化、蒸压水热合成反应三个过程。

1、发气过程。

发气过程从铝粉加入即已开始，其原理为铝粉在碱性环境下与水反应生成氢气。铝是很活泼的金属，能置换出酸中的氢气，也可在碱性介质中与水反应置换出氢气。由于铝在空气中很容易被氧化，在表面形成一层致密的氧化铝薄膜。因此要想使铝粉与水反应，必须先用碱溶液将表面的氧化铝薄膜溶解，然后铝就与溶液中的水发生以下反应：



生成的氢氧化铝呈凝胶状态，会阻碍铝和水的接触，但在碱性环境下，凝胶状的氢氧化铝能溶解在碱溶液中，生成偏铝酸盐，这样铝与水的反应就能继续进行。所以碱的存在只是溶解氧化铝薄膜和氢氧化铝，铝粉发气的实质是铝与水的反应。蒸压加气混凝土料浆属于碱性介质，加入铝粉后能置换出水中的氢气使料浆发气膨胀。

2、料浆稠化过程。

加气混凝土料浆从搅拌、稠化至胚体硬化的过程可分为以下几个过程：刚形成的料浆是流变特性接近于理想牛顿体的一种溶液粗分散体系，石灰和水泥开始发生水化反应；随后固体离子相互碰撞，在范德华力的作用下相互粘结形成絮凝结构，结构骨架初步形成；随着石灰、水泥的继续水化，体系中的自由水逐渐减少，溶液中水化产物浓度逐渐增加，生成的胶体聚集，晶体逐渐生长，使坯体具有一定的结构强度，达到初凝或稠化，这也是结构骨架的发育阶段；随着水化的继续进行，体系中的固相越来越多，液相越来越少，体系结构更加致密，并且具有能抵抗一定外力作用的结构强度，达到终凝。当料

浆达到终凝以后,水化作用在常温下不能继续进行,整个体系形成稳定的坯体。

3、蒸压水热合成过程。

为了使坯体具有更高的强度,须将坯体置于饱和蒸汽中高压蒸养。这一过程中,坯体中的钙质材料和硅质材料进行水热合成反应。随着温度的升高, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与硅质材料中的活性 SiO_2 反应生成高碱水化硅酸钙,随着 SiO_2 的不断溶解,生成的水化硅酸钙的碱度不断降低,开始生成半结晶的 CSH(I) ,同时三硫型水化硫铝酸钙分解成单硫型水化铝酸钙。在蒸压釜内温度达到恒温初期,坯体中有大量 CSH(I) 生成,单硫型水化铝酸钙也继续分解生成 C_3AH_6 和 CaSO_4 ,水化铝酸钙和 SiO_2 作用生成水化石榴子石。随着恒温时间的延长,水化硅酸钙的结晶度不断提高,出现托勃莫来石。加气混凝土制品中主要的水化产物为 CSH(I) 、托勃莫来石、水化石榴子石等。

2.4 测试方法

根据 GB/T11969-2008《蒸压加气混凝土性能试验方法》的要求,测试试块的干密度、含水率、抗压强度,并用 X 射线衍射仪分析加气混凝土制品的矿物组成。

2.5 试验方案

本研究所采用的主要硅质材料为低硅金矿尾矿,以钙质材料和硅质材料为基本组分,以化学发气的方法形成多孔结构,通过高温高压的饱和蒸汽养护,从而获得具有一定强度的轻质砌块。生产出来的轻质砌块的性能受其尾矿成分、粒度、配比、成型条件、养护制度等多种条件制约,因此加气混凝土的研制要综合考虑各项因素的影响。

综合考虑各项因素及本试验原材料的特点对产品的影响,本研究试验方案确定如下:

(1) 以砂加气混凝土和粉煤灰加气混凝土作为对比,研究低硅尾矿生产加气混凝土的性能;

(2) 采用校正硅质材料和替换钙质材料两种方法改善低硅尾矿加气混凝土的性能,找出工业化生产的最佳方案;

(3) 生产工艺优化的试验研究,主要研究生产工艺中的主要因素,如水料比、蒸养时间、压力等对产品性能的影响。

第三章 利用沂南金矿尾矿生产加气混凝土的试验研究

3.1 试验材料及方案

本试验的钙质材料全部采用有效 $\text{CaO} > 80\%$ ，磨细至 200 目筛余 $< 15\%$ 的市售生石灰，首先采用磨细天然砂、粉煤灰粉煤灰、沂南金矿低硅尾矿作为单一硅质材料，研究硅质材料的变化对加气混凝土性能的影响；其次用磨细天然砂和粉煤灰粉煤灰部分取代沂南金矿低硅尾矿，组合成复合硅质材料，以改善低硅尾矿加气混凝土制品的性能。根据前期大量试验，确定蒸压制度为升温 2.5h，恒温时间 6h，饱和蒸汽压力 1.2MPa、降温 2.5h 的蒸压制度下。根据《蒸压加气混凝土性能试验方法》(GB/T 11969-2008) 测试加气混凝土制品的干密度和抗压强度。

3.2 石灰-低硅尾矿加气混凝土性能研究

目前的加气混凝土的生产对硅质材料的要求较高，普遍要求 SiO_2 含量在 75% 甚至 80% 以上，这极大的限制了原材料的来源，使大量的含硅材料不能应用于加气混凝土的生产。同时，加气混凝土生产企业为了使材料的含硅量达到要求，大量使用石英砂作为原材料，不利于环境的可持续发展。目前，国内学者对于低硅材料应用于加气混凝土的生产作了一些探索性的研究。如武汉理工大学的陶红森、彭华等人针对武汉洪山乡葛化电厂出产的高钙低硅粉煤灰的利用做了系统研究^[28]，王舫对低硅尾矿加气混凝土的反应机理做了深入研究^[29]。研究结果都表明，在一定的条件和配比下，用低硅材料制作加气混凝土是可行的。

3.2.1 砂加气混凝土与粉煤灰加气混凝土制品的性能研究

在过去的生产中，加气混凝土的硅质材料主要以石英砂为主，但随着原材料需求的增长、天然资源的短缺，以及人们环保意识的增强，越来越多的其他硅质材料陆续被用于加气混凝土的生产中。现在我国加气混凝土制品中，市场占有率最大的为粉煤灰加气混凝土，其次是砂加气混凝土。

为了对比在相同条件下，该尾矿加气混凝土与砂加气混凝土、粉煤灰加气混凝土制品性能的差异，本试验选取磨细天然砂和粉煤灰粉煤灰做为硅质材料，根据钙硅比从高

到底的原则，选取硅质材料用量 60%~70%，石灰用量 13%~23%，水泥用量 15%，石膏用量 2%铝粉用量 0.1%，试验结果见表 3-1。

表 3-1 砂/粉煤灰加气混凝土试验方案与结果

编号	配比						性能		
	天然砂 /%	粉煤灰 /%	石灰 /%	水泥 /%	石膏 /%	铝粉 /%	干密度 /kg/m ³	强度 /MPa	比强度
T1	60	0	23	15	2	0.1	708	5.84	8.25
T2	65	0	18	15	2	0.1	676	4.98	7.37
T3	70	0	13	15	2	0.1	671	4.39	6.54
F1	0	60	23	15	2	0.1	622	3.44	5.53
F2	0	65	18	15	2	0.1	631	3.75	5.95
F3	0	70	13	15	2	0.1	629	3.52	5.60

试验结果我们可以看出采用粉煤灰作为硅质材料的加气混凝土制品的容重较天然砂做硅质材料的加气混凝土制品小，制品的强度也普遍较低，我们认为这是由于粉煤灰中的有效 SiO₂ 含量比天然砂较小，形成的水化产物数量较少，导致制品强度较低。将抗压强度换算成 1000kg/m³ 时的比强度，公式如下：

比强度 = 测试强度 × 1000 ÷ 干密度

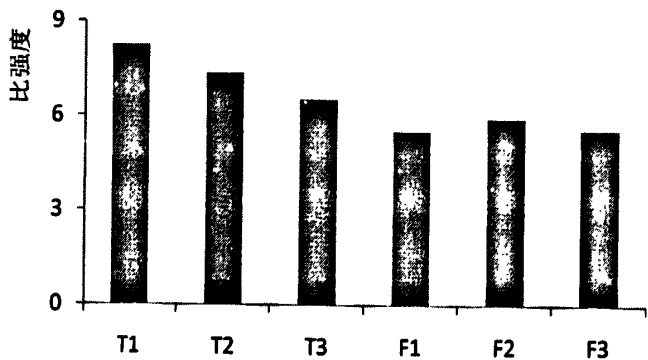


图3-1 砂/粉煤灰加气混凝土实验

由图 3-1 可以看出，砂加气混凝土制品的强度随钙硅比的减小而减小，当天然砂 60%、石灰 23%时制品的强度最高；粉煤灰加气混凝土制品的强度在粉煤灰 65%、石灰 18% 时达到最佳的钙硅比，制品的强度达到最大值。其中砂加气混凝土制品为 B07 级，粉煤灰加气混凝土制品为 B06 级，其抗压强度都能达标。

3.2.2 石灰-低硅尾矿加气混凝土基本原料配比试验研究

由尾矿的 X 荧光分析可以看出，沂南金矿三个矿区的尾矿成分中 SiO₂ 含量相差不是很大，为了能够更有效的推广，我们在研究中选取 SiO₂ 含量较低的金场矿区尾矿。根据钙硅比由高到低的原则，选取各组原料用量，尾矿 58%~68%，石灰 15%~35%，水泥 5%~15%，石膏 2%，铝粉 0.1%，具体各组配比及试验结果见表 3-2

表 3-2 石灰-低硅尾矿加气混凝土试验方案与结果

编号	配比					性能		
	尾矿 %	石灰 %	水泥 %	石膏 %	铝粉 %	干密度 /kg/m ³	强度 /MPa	比强度
W1	58	35	5	2	0.1	783	1.22	1.56
W2	58	30	10	2	0.1	740	0.83	1.12
W3	58	25	15	2	0.1	754	1.07	1.42
W4	63	30	5	2	0.1	711	0.74	1.04
W5	63	25	10	2	0.1	698	0.79	1.13
W6	63	20	15	2	0.1	736	1.08	1.47
W7	68	25	5	2	0.1	733	0.86	1.17
W8	68	20	10	2	0.1	770	0.93	1.21
W9	68	15	15	2	0.1	768	1.15	1.50

试验过程中，W1 出现了发气剧烈，坯体顶部冒泡，塌模严重的情况；W2、W4 发气较快，W8、W9 发气较慢；其他发气基本正常，但 W3、W7 有不同程度的局部裂纹；W6、W8、W9 出现收缩现象。石灰用量在 25%~30%时，制品发气比较正常，但抗压强度相对较低；石灰用量过多，发气较快，容易塌模；石灰用量过少，则发气不足，出现收缩现象。

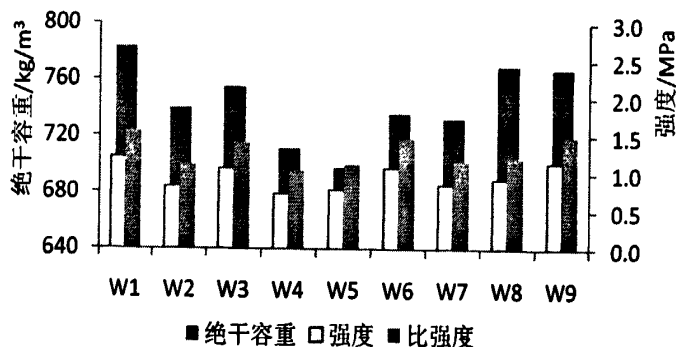


图3-2石灰-低硅尾矿加气混凝土试验结果

从图 3-2 可以看出，用该尾矿作为硅质材料生产的石灰-水泥-尾砂加气混凝土制品强度较低，最高只能达到 1.22MPa，最低的只有 0.74MPa，而且绝干容重偏大，制品的性能远不能达到加气混凝土产品的国家标准。但是我们可以从图中看出，除去 W1 因塌模严重造成的结果异常，其他产品的强度随水泥用量的增加而增大。舍去 W1 的抗压强度数据，将其他试验结果按水泥用量对强度的影响作图，如图 3-3。

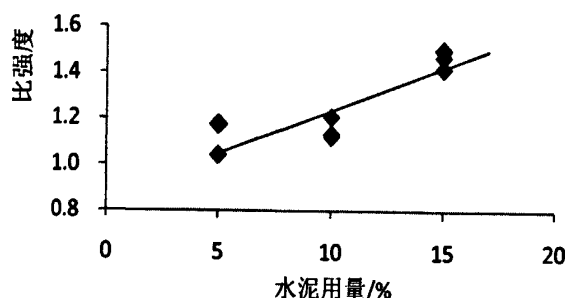


图3-3水泥用量对制品性能的影响

从图 3-3 中我们可以看出，制品强度随水泥用量的增加提高非常明显。我们认为这是由于尾矿中活性 SiO_2 的含量太低，钙硅比过大（最高可达 2.0 以上），在蒸压养护的过程中无法形成托贝莫来石、水石榴石等有利于制品强度的水化产物。同时，由于原料钙质材料过量，在蒸汽压力下主要生成强度较低的高碱水化产物，导致对强度起主要作用的是少量的 CSH 凝胶和部分强度较低的高碱硅酸盐水化物，所以水泥的水化产物成为支撑其强度的主要因素，制品的强度也就随水泥掺量的增加而提高。

3.3 掺入高硅材料对石灰-低硅尾矿加气混凝土性能的影响

砂加气混凝土、粉煤灰加气混凝土以及尾矿加气混凝土的试验研究结果表明，加气混凝土制品的总体强度砂加气混凝土 > 粉煤灰加气混凝土 > 低硅尾矿加气混凝土，我们

初步判断用低硅尾矿作为硅质材料生产的加气混凝土制品强度低的主要原因是尾矿中的活性 SiO_2 含量过低，不能生成足够支撑制品强度的水化硅酸盐产物。为了提高制品的强度，选取磨细天然砂和粉煤灰粉煤灰做为校正材料，改善硅质材料中活性 SiO_2 的含量，调节钙硅比至合理范围。

3.3.1 磨细天然砂部分取代低硅尾矿

试验主要研究天然砂的掺入量对加气混凝土制品强度的影响，确定水泥掺量 15%、石膏掺量 2%，调节配比中天然砂的取代率以及硅质材料和钙质材料的比例。选取天然砂取代率为 0，20%，40%三个等级，石灰掺量 13%，18%，23%三个等级，试验具体配比及试验结果见表 3-3

表 3-3 磨细天然砂部分取代低硅尾矿试验方案及结果

编号	配比						性能			C/S
	尾矿砂 /%	天然砂 /%	石灰 /%	水泥 /%	石膏 /%	铝粉 /%	干密度 /kg/m ³	强度 /MPa	比强度	
WT1	60	0	23	15	2	0.1	681	0.89	1.31	1.50
WT2	48	12	23	15	2	0.1	645	1.62	2.51	1.12
WT3	36	24	23	15	2	0.1	658	4.20	6.38	0.87
WT4	65	0	18	15	2	0.1	693	0.85	1.23	1.33
WT5	52	13	18	15	2	0.1	670	1.59	2.37	0.95
WT6	39	26	18	15	2	0.1	663	2.90	4.37	0.72
WT7	70	0	13	15	2	0.1	706	0.99	1.40	1.17
WT8	56	14	13	15	2	0.1	685	1.34	1.96	0.80
WT9	42	28	13	15	2	0.1	670	2.55	3.81	0.59

从表 3-3 的试验结果可以看出，掺加磨细天然砂的加气混凝土制品为 B07 级，抗压强度最高 3.8MPa，比未掺天然砂时强度提高了 4 倍。由此可以说明，掺入磨细天然砂提高了硅质材料中 SiO_2 的含量，有效的改善了材料的钙硅比，使加气混凝土制品性能得到大幅提升。

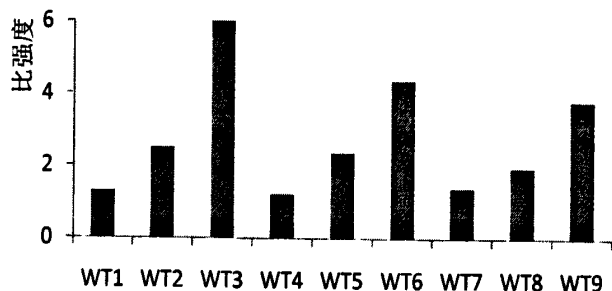


图3-3磨细天然砂对“石灰-低硅尾矿”加气混凝土性能的影响

从图 3-3 可以看出，加气混凝土制品的强度随天然砂掺入量的增大而大幅提升，但是制品的强度又随硅质材料总量的增加而降低。WT1、WT2、WT3 为未掺磨细天然砂的制品，原料的钙硅比都大于 1，强度较低。虽然掺入磨细天然砂后钙硅比得到改善，WT8 配方的钙硅比为 0.8，但是制品的强度仍然不能满足要求。加气混凝土制品强度随尾矿砂含量的变化规律见图 3-4

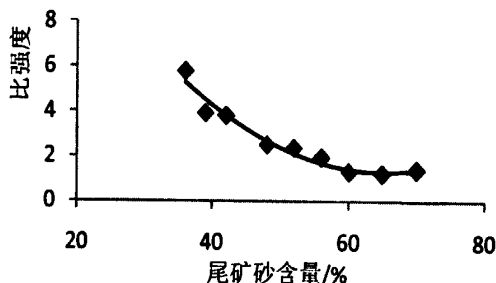


图3-4尾矿砂含量对制品强度的影响

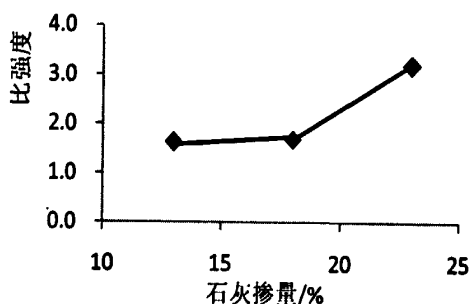


图3-5石灰含量制品性能的影响

从图 3-4 我们可以看出，加气混凝土制品的强度随尾矿砂含量的增加而明显降低，说明了磨细天然砂的掺入对加气混凝土制品性能有明显的改善。从图 3-5 可以看出，低硅尾矿加气混凝土的强度随石灰掺量的增加而提高。

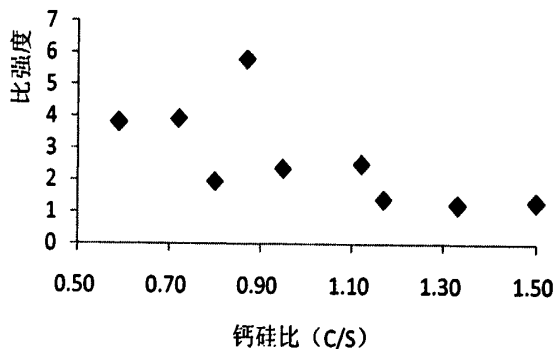


图3-6 钙硅比对制品强度的影响

从试验结果可以看出,掺入磨细天然砂有效改善了加气混凝土制品的钙硅比,图 3-6 反应了掺入天然砂的低硅尾矿加气混凝土制品强度随钙硅比的变化。从图中可以看出,加气混凝土的强度随钙硅比的增加总体上呈下降趋势,但是在 0.8~0.9 之间出现不规则的波动, $C/S=0.87$ 时强度最高, $C/S=0.8$ 时强度为校正含硅量的几组配比中最低的。从配比中我们可以看出, WT8 (即 $C/S=0.8$) 为天然砂含量最低的一组,由此我们认为该尾矿砂的成分中含有不利于加气混凝土制品强度的有害成分。在试验过程中我们还发现,当尾矿的含量增加时,料浆达到相同稠度的用水量也有所增加。

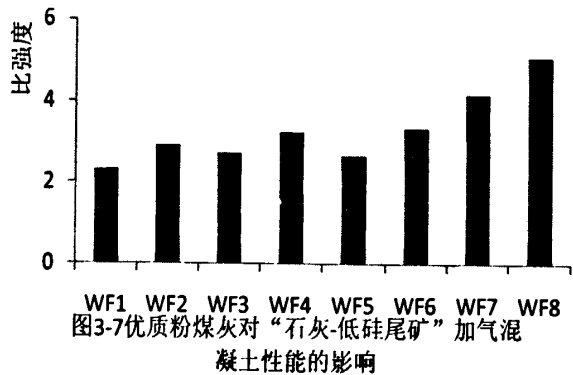
综上所述,当用磨细天然砂部分取代低硅尾矿时,加气混凝土制品可以满足生产要求,可用于生产的配比为:尾矿砂 35%~45%,磨细天然砂 20%~25%,石灰 15%~25%,水泥 10%~15%。

3.3.2 粉煤灰部分取代低硅尾矿

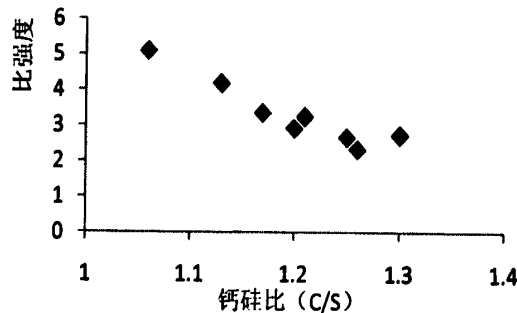
试验主要研究了粉煤灰的掺入对低硅尾矿加气混凝土制品性能的影响。由于考虑到尾矿的利用率,试验中控制粉煤灰的取代量,选取粉煤灰掺量 10%~25%,并综合考虑硅质材料总量和水泥用量对加气混凝土制品性能的影响。详细试验配比见表 3-4。

表 3-4 粉煤灰部分取代低硅尾矿的试验方案及结果

编号	配比						性能			C/S
	尾矿 /%	粉煤灰 /%	石灰 /%	水泥 /%	石膏 /%	铝粉 /%	干密度 /kg/m ³	抗压强度 /MPa	比强度	
WF1	55	10	23	10	2	0.1	621	1.44	2.32	1.26
WF2	50	15	23	10	2	0.1	676	1.97	2.91	1.20
WF3	50	10	28	10	2	0.1	659	1.79	2.72	1.30
WF4	45	15	28	10	2	0.1	574	1.86	3.24	1.21
WF5	50	10	23	15	2	0.1	655	1.74	2.66	1.25
WF6	45	15	23	15	2	0.1	571	2.24	3.34	1.17
WF7	40	20	23	15	2	0.1	619	2.58	4.17	1.13
WF8	35	25	23	15	2	0.1	631	2.96	4.69	1.06



从表 3-4 的试验结果及图 3-7 可以看出，粉煤灰部分取代低硅尾矿对加气混凝土制品性能有明显改善，制品比强度随粉煤灰掺量的增加有明显提高。WF4、WF8 的干密度较低，达到 B06 级标准，WF8 抗压强度最高，但仍不能满足国家标准合格品的要求。这是由于粉煤灰自身的含硅量比天然砂低，在同样掺量的情况下对钙硅比的改善较低。掺入粉煤灰的低硅尾矿加气混凝土制品强度随钙硅比的变化规律见图 3-8



从图 3-8 可以看出, 粉煤灰部分取代低硅尾矿后, 制品的钙硅比有所改善, 但仍大于 1.0。随着钙硅比的增大, 加气混凝土制品的强度明显降低。

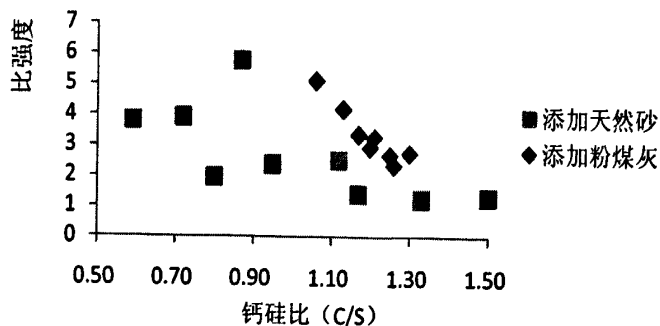


图3-9 钙硅比对两种掺入高硅材料制品性能的影响

从图 3-9 我们可以看出, 掺入磨细天然砂的低硅尾矿加气混凝土制品的最高强度高于掺入粉煤灰的制品强度, 但是当钙硅比相同时, 用粉煤灰部分取代低硅尾矿时的石灰-低硅尾矿加气混凝土制品的强度高于磨细天然砂部分取代时的制品强度。由于试验条件限制, 实验室制作的加气混凝土制品受生产工艺的影响较大, 产品强度比工业化生产要低, 故用粉煤灰部分取代低硅尾矿制作的石灰-低硅尾矿加气混凝土的性能还有一定的提升空间。

3.4 小结

1、石灰-水泥-低硅尾矿加气混凝土制品的容重较大, 抗压强度低, 制品性能远不能达标。

2、当用磨细天然砂作为校正硅质材料部分取代低硅尾矿时, 加气混凝土制品性能有明显改善, 可用于工业化生产。配方为: 尾矿砂 35%~45%, 磨细天然砂 20%~25%, 石灰 15%~25%, 水泥 10%~15%。

3、当用粉煤灰作为校正硅质材料部分取代低硅尾矿时, 实验室研究未能制取满足国家标准的合格产品, 但工业化生产的工艺条件下有待进一步研究。

第四章 用高硫石油焦脱硫灰渣作为钙质材料生产加气混凝土的试验研究

大气环境中的二氧化硫主要来源于煤和石油等燃料的燃烧。有资料显示,来自燃料燃烧排放的二氧化硫对大气中二氧化硫浓度占 90%,其主要危害在于对人体健康的影响和导致酸雨等严重的生态环境破坏^[27]。脱硫灰渣不仅产生于炼油工业中,而且大量产生于火电厂对燃煤烟气的脱硫过程中。国内外对燃煤产生的脱硫灰渣有了大量研究,并且已经在水泥和建筑石膏制造业、作为混凝土掺合料、回填和筑路等方面有了应用。但是对于石油化工行业产生的脱硫灰渣的研究还处于起步阶段。

在石化炼油行业普遍存在大量的副产品——石油焦。石油焦根据含硫量的不同,可分高硫焦(硫含量 3%以上)和低硫焦(含硫量 3%以下)这种情况属于先天性。我国的石油大多属低硫。但是我国在沿海地区所建的炼油厂,原油主要靠进口,并且以高含硫原油为主,所以国内高硫石油焦产量逐年增加。目前国内外对高硫石油焦脱硫后的产生的灰渣并没有非常有效的利用方式,如果能将其用在建材生产中,将会产生巨大的经济效益和社会效益。由于高硫石油焦脱硫灰渣含钙量高,并且含有大量未反应的 CaO ,故将其应在加气混凝土的生产中具有一定的可行性。本试验主要研究了高硫石油焦脱硫灰渣的性能和作为钙质材料生产加气混凝土。

4.1 试验材料及方案

试验主要研究利用高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料生产低硅尾矿加气混凝土。由于脱硫渣中主要成分为 CaSO_4 和 CaO ,所以在配方中考虑以高硫石油焦脱硫渣替代传统生产配方中的石灰和石膏两个组分。利用高硫石油焦脱硫灰渣制作低硅尾矿加气混凝土的配方研究的试验方案分为三步:1、利用高硫石油焦脱硫灰渣分别作为钙质材料,磨细天然砂和粉煤灰分别作为硅质材料,研究高硫石油焦脱硫灰渣作为钙质材料生产的加气混凝土制品的性能;2、利用高硫石油焦脱硫灰渣作为钙质,低硅尾矿作为硅质材料,研究高硫石油焦脱硫灰渣做钙质材料的低硅尾矿加气混凝土的性能;3、用磨细天然砂和粉煤灰部分取代低硅尾矿,研究复合硅质材料下低硅尾矿加气混凝土制品的性能。根据前期大量试验,确定蒸压制度为升温 2.5h,恒温时间 6h,饱和蒸汽压力 1.2MPa、降

温 2.5h 的蒸压制度下。根据《蒸压加气混凝土性能试验方法》(GB/T 11969-2008) 测试加气混凝土制品的干密度和抗压强度。

4.2 高硫石油焦灰渣性能研究

参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间和安定性检验方法》检测高硫石油焦脱硫灰渣的标准稠度用水量和凝结时间。试验结果见表 4-1

表 4-1 石油焦脱硫灰渣的标准稠度用水量及凝结时间

编号	石油焦 脱硫渣/g	石油焦 脱硫灰/g	标准稠度 用水量/ml	凝结时间/min	
				初凝	终凝
A1	500	-	130	50	125
A2	-	500	200	460	820
A3	333	167	134	72	172

从表 4-1 的试验结果我们可以看出，石油焦脱硫灰和脱硫渣的标准稠度用水量和凝结时间都相差较大。石油焦脱硫灰在标准稠度的用水量大大高于脱硫渣，我们认为这是由于脱硫灰的细度远大于脱硫渣，比表面积增大，达到标准稠度时颗粒间的需水量也大大增加。同时，石油焦脱硫灰的凝结时间也较脱硫渣大幅延长，初凝和终凝时间大约都为脱硫渣的 8 倍。为了进一步研究石油焦脱硫灰渣的活性，按不同的产量将其制作成砂浆，并在标准条件下养护，测试 7d，14d，28d，56d 的抗压强度，试验结果见表 4-2

表 4-2 高硫石油焦脱硫灰渣强度试验研究

编号	石油焦 脱硫渣/%	石油焦 脱硫灰/%	外加剂 /%	抗压强度/MPa			
				7d	14d	28d	56d
1	50	50	1.0	17.7	20.5	22.1	23.8
2	67	33	1.0	10.2	17.6	21.1	23
3	0	100	1.0	5.2	5.3	5.6	6.2

从表 4-2 的试验结果可以看出，随着石油焦脱硫灰产量的增加，砂浆的抗压强度迅速降低。由此说明了石油焦脱硫渣自身具有较强的水化能力，在加水搅拌后能够生成强度较高的水化产物。我们认为这是由于脱硫灰和脱硫渣成分的不同所造成的，石油焦脱硫渣的主要成分为 CaSO₄ 和 CaO，其中 CaSO₄ 主要以无水石膏的形式存在，加水搅拌后浆体发生水化反应生成二水石膏，浆体逐渐硬化。由于脱硫渣中含有一定量的石灰成

分，又可以作为无水石膏水化的活化剂，使其水化硬化能力增强，凝结时间缩短，强度提高。

4.3 高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土性能研究

4.3.1 高硫石油焦脱硫灰渣-天然砂/粉煤灰加气混凝土性能研究

为了确定高硫石油焦脱硫灰渣应用于加气混凝土制品的可行性，本试验首先选取了磨细天然砂和粉煤灰等传统的含硅量较高的硅质材料和高硫石油焦脱硫灰渣的组合生产加气混凝土制品。根据钙硅比从高到底的原则，选取硅质材料用量 60%~70%，高硫石油焦脱硫灰渣用量 25%~15%，水泥用量 15%，铝粉用量 0.1%，试验配比方案及结果见表 4-3。

表 4-3 高硫石油焦脱硫灰渣-天然砂/粉煤灰加气混凝土试验方案及结果

编号	配比						性能	
	粉煤灰 /%	天然砂 /%	脱硫渣 /%	脱硫灰 /%	水泥 /%	铝粉 /%	干密度 /kg/m ³	强度 /MPa
TZ1	0	60	25	0	15	0.1	640	5.88
TZ2	0	65	20	0	15	0.1	659	5.59
TZ3	0	70	15	0	15	0.1	651	4.68
FZ1	60	0	25	0	15	0.1	603	4.98
FZ2	65	0	20	0	15	0.1	615	4.63
FZ3	70	0	15	0	15	0.1	607	4.57
TH1	0	60	0	25	15	0.1	721	2.58
TH2	0	65	0	20	15	0.1	733	2.32
TH3	0	70	0	15	15	0.1	728	2.37
FH1	60	0	0	25	15	0.1	688	2.41
FH2	65	0	0	20	15	0.1	685	2.39
FH3	70	0	0	15	15	0.1	692	2.2

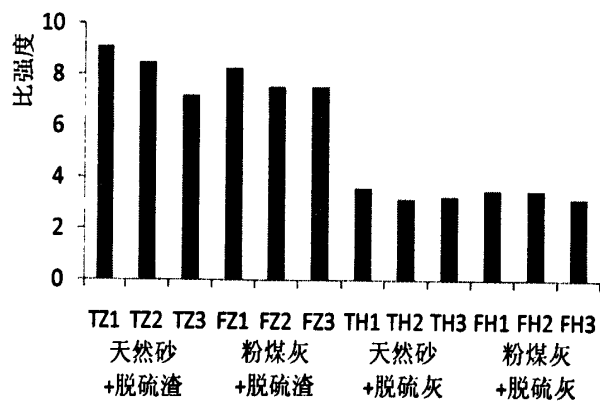


图4-1高硫石油焦脱硫灰渣加气混凝土性能

从图 4-1 可以看出，当高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料生产的加气混凝土制品，即“天然砂+脱硫渣”、“粉煤灰+脱硫渣”制品强度较高，“天然砂+脱硫渣”组合制品的抗压强度最高可达 5.88MPa，“粉煤灰+脱硫渣”组合制品的抗压强度最高可达 4.98MPa，制品的总体强度与石灰作为钙质材料的制品强度相当，甚至更优。当高硫石油焦脱硫灰作为钙质材料生产的加气混凝土制品，即“天然砂+脱硫灰”、“粉煤灰+脱硫灰”的钙硅组合制品强度较低，抗压强度最高仅为 2.58MPa，而且制品的容重较大，发气效果不理想。

4.3.2 高硫石油焦脱硫灰渣-低硅尾矿加气混凝土性能研究

本试验选取了低硅尾矿作为硅质材料和高硫石油焦脱硫灰渣作为钙质材料生产加气混凝土制品。根据钙硅比从高到底的原则，选取硅质材料用量 60%~70%，高硫石油焦脱硫灰渣用量 35%~25%，水泥用量 5%~15%，铝粉用量 0.1%，试验配比方案及结果见表 4-4 和表 4-5。

试验过程中发现，高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿配方生产加气混凝土制品时，料浆发气速度较快，发气效果好，生产的加气混凝土制品的绝干容重较低；高硫石油焦脱硫灰-低硅尾矿配方生产加气混凝土制品时，料浆发气速度较慢，稠化时间长，并且发气的效果较差，有发气不满模的现象出现，相应的制品绝干容重也较高。

我们认为，这是由于脱硫渣中有效氧化钙的含量较高，在料浆中能够提供碱性环境使铝粉与水顺利反应；而脱硫灰中氧化钙的含量低，大部分钙以碳酸钙、少量硫酸钙的形式存在，不能有效的提供碱溶液溶解铝粉表面的氧化铝，延缓或阻止了铝粉与水的反应，导致了发气不顺利。

表 4-4 高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土试验方案及结果

编号	配比				性能		
	尾矿%	脱硫渣%	水泥%	铝粉%	干密度/kg/m ³	强度/MPa	比强度
Z1	60	35	5	0.1	701	0.93	1.33
Z2	60	30	10	0.1	656	0.62	1.25
Z3	60	25	15	0.1	697	0.78	1.41
Z4	65	30	5	0.1	726	1.06	1.46
Z5	65	25	10	0.1	743	1.17	1.57
Z6	65	20	15	0.1	716	1.43	2.00
Z7	70	25	5	0.1	663	1.01	1.52
Z8	70	20	10	0.1	702	1.13	1.61
Z9	70	15	15	0.1	676	0.97	1.73

表 4-5 高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土试验方案及结果

编号	配比				性能		
	尾矿%	脱硫灰%	水泥%	铝粉%	干密度/kg/m ³	强度/MPa	比强度
H1	60	35	5	0.1	686	0.69	1.49
H2	60	30	10	0.1	696	1.47	1.54
H3	60	25	15	0.1	728	1.4	1.33
H4	65	30	5	0.1	687	0.95	1.49
H5	65	25	10	0.1	737	0.96	1.14
H6	65	20	15	0.1	726	1.61	1.53
H7	70	25	5	0.1	711	1.12	1.46
H8	70	20	10	0.1	710	1.48	1.30
H9	70	15	15	0.1	718	1.45	1.60

从表 4-4、表 4-5 中可以看出，高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料生产的尾矿加气混凝土的干密度等级大部分为 B07，个别配方的制品干密度等级较高，不排除为制作过程中所造成的误差。从试验结果来看，高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土的制品强度较低，最高只能达到 1.43MPa，高硫石油焦脱硫灰-低硅尾矿加气混凝土的制品强度最

高也仅有 1.60MPa，在此干密度等级下远不能满足生产要求。虽然高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品的最高强度较低，但是由于干密度等级低，所以其比强度的最高值高于高硫石油焦脱硫灰-低硅尾矿加气混凝土制品的最高比强度值。

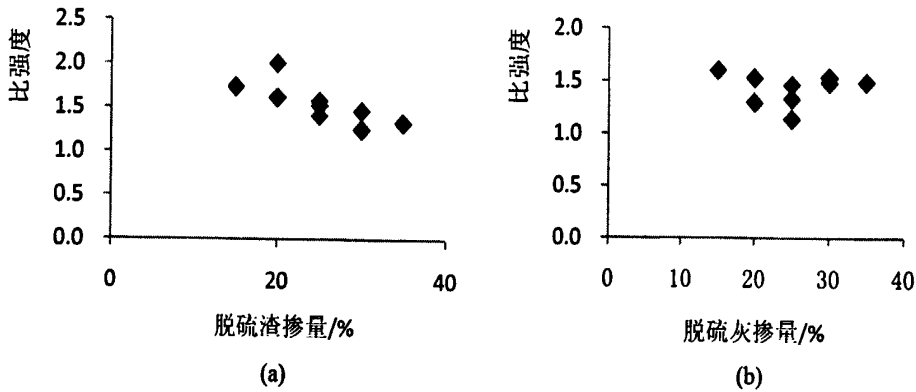


图 4-1 脱硫灰渣掺量对低硅尾矿加气混凝土性能的影响

从图 4-1 (a) 中可以看出，低硅尾矿加气混凝土制品的抗压强度随脱硫渣掺量的增加而降低，从图 4-1 (b) 中可以看出，低硅尾矿加气混凝土制品的抗压强度随脱硫灰产量的增加变化不大。但是制品强度的平均水平很低，由于系统误差所造成的制品强度在一定范围内正常波动。

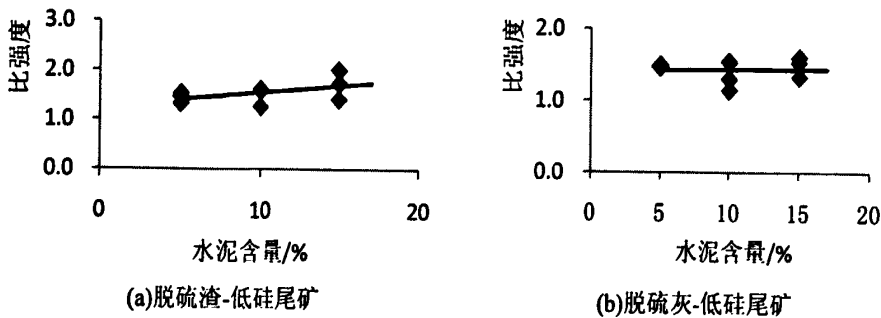


图 4-2 水泥含量对脱硫灰渣-低硅尾矿加气混凝土性能的影响

从图 4-2 (a) 可以看出，随着水泥用量的增长，高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品的抗压强度明显升高；从图 4-2 (b) 高硫石油焦脱硫灰-低硅尾矿加气混凝土制品的抗压强度没有明显变化。

我们认为，这是由于脱硫渣中可以参与反应的有效氧化钙的含量较高，但是低硅尾矿中活性 SiO_2 的含量较低，随着高硫石油焦脱硫渣掺量的增高，料浆的钙硅比逐渐增大，极易形成强度较低的高碱水化硅酸钙，故随着脱硫渣掺量的增加制品强度有所降低；由于钙硅比较大，蒸压生成的水化产物强度较低，水泥水化产生的 CSH 凝胶等产物对

制品强度的贡献较大，故制品强度随水泥掺量的增加而升高。

研究发现，高硫石油焦脱硫灰作为钙质材料时，高硅质材料（磨细天然砂、粉煤灰）生产的加气混凝土制品强度较低硅尾矿所生产的加气混凝土制品的强度增长幅度较小，所以虽然脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品与脱硫灰-低硅尾矿加气混凝土制品的强度相当，但是在用高硅质材料部分取代低硅尾矿对脱硫灰-低硅尾矿加气混凝土制品的性能改善有限，所以我们选取高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料，用磨细天然砂和粉煤灰部分取代低硅尾矿的技术手段提升低硅尾矿加气混凝土制品的性能。

4.4 掺入高硅材料对高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土性能的影响

试验研究表明，高硫石油焦脱硫渣可以作为钙质材料用于加气混凝土制品的生产，但是当低硅尾矿作为硅质材料时，制品的性能远不能满足要求，由此可以确定原因在于尾矿中 SiO_2 含量低，不能生成足够支撑制品强度的水化硅酸盐产物。为了提高制品的强度，选取同样的技术手段，用磨细天然砂和粉煤灰做为校正材料，改善硅质材料中活性 SiO_2 的含量，调节钙硅比至合理范围。

4.4.1 磨细天然砂部分取代低硅尾矿

试验主要研究磨细天然砂的掺入量对高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品强度的影响，确定水泥掺量 15%，调节配比中天然砂的取代率以及硅质材料和钙质材料的比例。选取天然砂取代率为 0，20%，40%三个等级，脱硫渣掺量 15%，20%，25%三个等级，试验具体配比及试验结果见表 4-6

表 4-6 天然砂部分取代低硅尾矿试验方案与结果

编号	配比					性能			
	尾矿砂 /%	天然砂 /%	脱硫渣 /%	水泥 /%	铝粉 /%	绝干容重 /kg/m ³	强度 /MPa	比强度	C/S
WT-Z1	60	0	25	15	0.1	751	0.93	1.24	1.59
WT-Z2	48	12	25	15	0.1	675	3.11	4.61	1.20
WT-Z3	36	24	25	15	0.1	680	4.80	7.06	0.84
WT-Z4	65	0	20	15	0.1	743	1.17	1.57	1.35
WT-Z5	52	13	20	15	0.1	636	2.08	3.26	1.00
WT-Z6	39	26	20	15	0.1	656	3.18	4.85	0.77
WT-Z7	70	0	15	15	0.1	726	0.97	1.34	1.14
WT-Z8	56	14	15	15	0.1	660	1.76	2.67	0.83
WT-Z9	42	28	15	15	0.1	668	2.81	4.21	0.62

试验表明，用磨细天然砂部分取代低硅尾矿后，制品的性能有了较大的提升，孔结构分布均匀，绝干容重降低，干密度等级下降，而且抗压强度却明显升高。从表 4-5 可以看出，当磨细天然砂 24%，尾矿砂 36%，脱硫渣 25%时制品强度最高，可达 4.8MPa；但是当磨细天然砂 28%，尾矿砂 42%，脱硫渣 15%时，虽然磨细天然砂的含量升高，但是其强度仅为 2.81MPa。

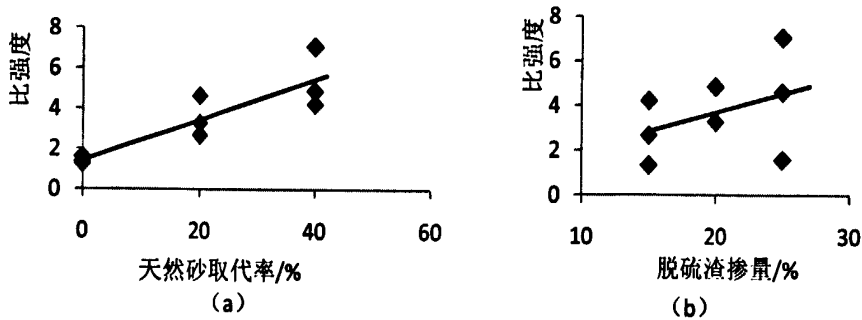


图 4-3 原材料掺量对加气混凝土制品性能的影响

从图 4-3 (a) 中可以看出，在高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品中，用磨细天然砂部分取代低硅尾矿可以明显改善加气混凝土制品的性能，加气混凝土制品的强度随天然砂取代率的增加明显升高。

从图 4-4 (b) 可以看出，用磨细天然砂部分取代低硅尾矿的情况下，高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品强度随脱硫渣掺量的增加有明显提高，此结论与图 4-1 结

论相反,我们认为这是由于在原料钙硅比合理且活性 SiO₂ 数量较高时,硅质材料与高硫石油焦脱硫渣可以生成强度较高且数量较多的水化硅酸钙,别且脱硫渣具有一定的水化能力,生成的水化产物作为骨料可以填充于水化硅酸钙之间,从而更大程度的提高加气混凝土制品的强度。

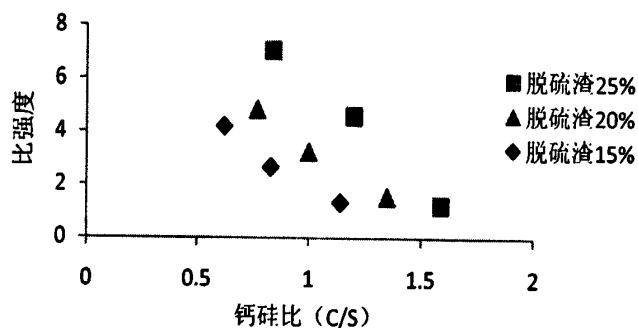


图4-4 钙硅比对加气混凝土性能的影响

从图 4-4 我们可以看出,在脱硫渣掺量相同的情况下,钙硅比随天然砂掺量的增加而逐渐降低,加气混凝土制品的比强度也随之明显升高。在脱硫渣掺量不同时,即使钙硅比相近的情况下,制品的比强度仍相差较大。这说明钙硅比对制品的性能有一定影响,因为钙硅比影响水化产物类型;相同钙硅比时脱硫渣量越大,有效水化产物量也越大。

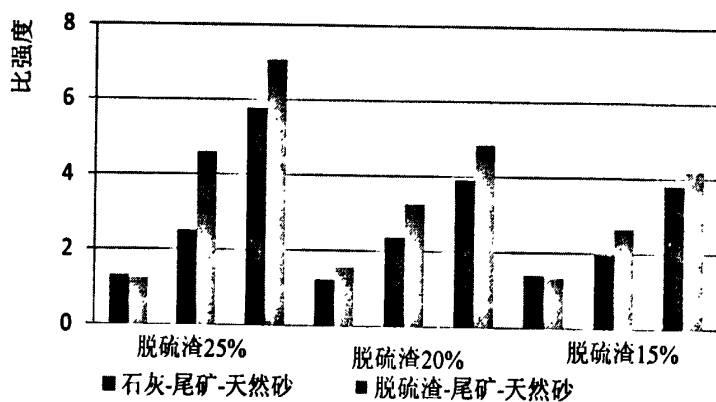


图4-5天然砂对两种体系加气混凝土制品性能的影响

从图 4-5 我们可以看出,在天然砂取代率相同的情况下,用高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料时,加气混凝土制品的强度总是高于石灰作为钙质材料的加气混凝土制品。并且硅质材料总量 65%,脱硫渣 25%的钙硅材料组合生产的加气混凝土制品的性能较好。

4.4.2 粉煤灰部分取代低硅尾矿

试验主要研究了粉煤灰的掺入对高硫石油焦脱硫渣-低硅尾矿加气混凝土制品性能

的影响。由于考虑到尾矿的利用率,试验中控制粉煤灰的取代量,选取粉煤灰掺量 10%~25%,并综合考虑硅质材料总量和水泥用量对加气混凝土制品性能的影响。WF-Z1、WF-Z2 钙质材料相同,硅质材料总量相同,粉煤灰的取代率不同;WF-Z3、WF-Z4 与前两组相比脱硫渣掺量增加到 30%,WF-Z5、WF-Z6 与前两组相比水泥用量增加到 15%;WF-Z7、WF-Z8 相比粉煤灰的取代率增加。详细试验配比见表 4-7。

表 4-7 粉煤灰部分取代低硅尾矿试验方案与结果

编号	配 比					性 能			C/S
	尾矿 /%	粉煤灰 /%	脱硫渣 /%	水泥 /%	铝粉 /%	干密度 /%	抗压强度 /MPa	比强度	
WF-Z1	55	10	25	10	0.1	635	2.16	3.40	1.35
WF-Z2	50	15	25	10	0.1	631	2.65	4.20	1.27
WF-Z3	50	10	30	10	0.1	650	2.57	3.95	1.58
WF-Z4	45	15	30	10	0.1	607	2.71	4.46	1.48
WF-Z5	50	10	25	15	0.1	622	2.63	4.23	1.38
WF-Z6	45	15	25	15	0.1	648	3.12	4.81	1.30
WF-Z7	40	20	25	15	0.1	603	3.19	5.29	1.22
WF-Z8	35	25	25	15	0.1	610	3.30	5.41	1.14

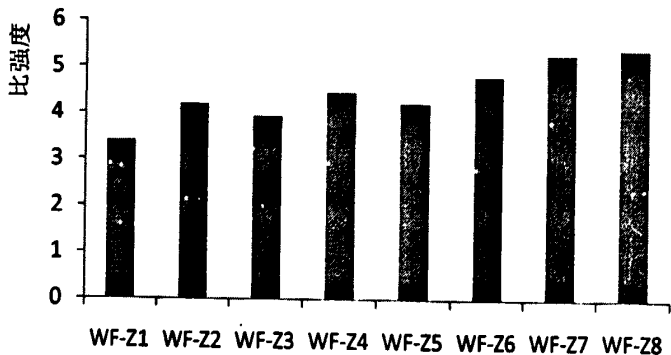


图4-6粉煤灰对加气混凝土性能的影响

从表 4-7 和图 4-6 中可以看出,粉煤灰部分取代低硅尾矿对加气混凝土性能有明显的改善,WF-Z8 的比强度最高,抗压强度达到 3.3MPa,其他配比的抗压强度也均在 2.0MPa 以上。而且用粉煤灰部分取代低硅尾矿的加气混凝土制品,气孔结构均匀,干密度相对较低,随着取代率的增加,达到相同稠度的水料比下降。

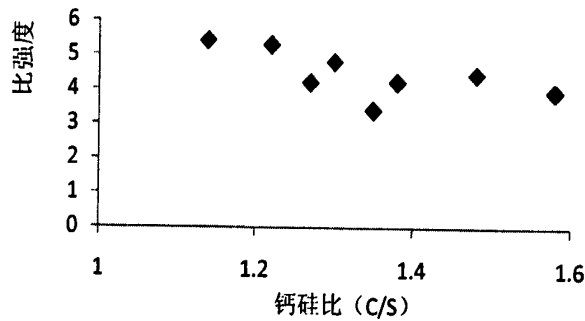


图4-7 钙硅比对“脱硫渣-粉煤灰-低硅尾矿”加气混凝土性能的影响

从图 4-7 可以看出，用粉煤灰部分取代加气混凝土可以降低材料的钙硅比，随着粉煤灰取代量的增加，材料的钙硅比下降，强度总体上呈现上升趋势，但在小范围内上下波动。

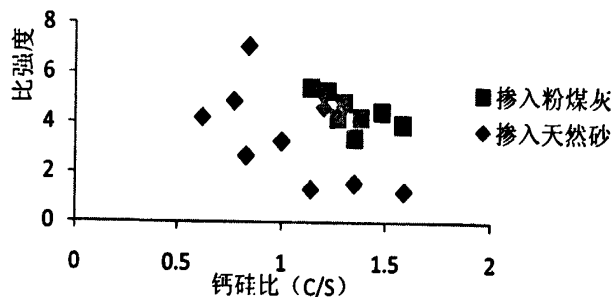


图4-8两种校正材料对“脱硫渣-低硅尾矿”加气混凝土性能影响比较

从图 4-8 可以看出，在“脱硫渣-低硅尾矿”加气混凝土中，磨细天然砂与粉煤灰对制品性能的影响与“石灰-低硅尾矿”加气混凝土相似，在钙硅比相同的情况下，用粉煤灰部分取代低硅尾矿的加气混凝土制品强度较高。

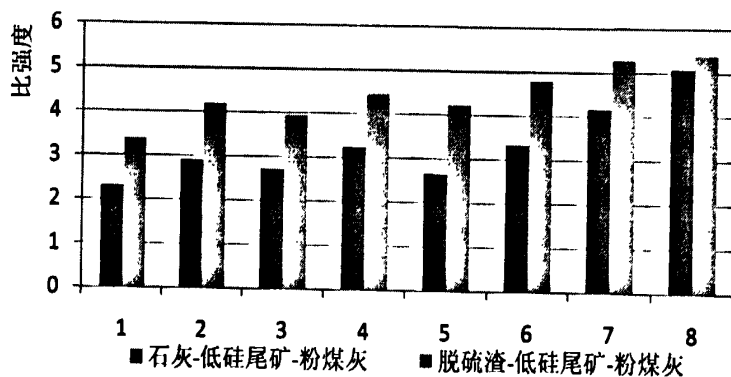


图4-9粉煤灰对两种体系加气混凝土制品性能的影响

从图 4-9 可以看出，用粉煤灰部分取代低硅尾矿对“石灰-低硅尾矿”和“脱硫渣-

低硅尾矿”两种体系的加气混凝土的影响不同，高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料时，在相同条件下的制品强度较高，此结论与磨细天然砂部分取代低硅尾矿的试验结果相同。

4.5 小结

1、高硫石油焦脱硫渣可以作为钙质材料用于加气混凝土的生产，当磨细天然砂作为硅质材料时，可生产出干密度级别为 B07，抗压强度达到 5.88MPa 的加气混凝土制品；当粉煤灰作为硅质材料时，可生产出干密度级别为 B06，抗压强度达到 4.98MPa 的加气混凝土制品。高硫石油焦脱硫灰不能用于加气混凝土的生产。

2、高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料，低硅尾矿作为硅质材料生产的加气混凝土的生产，制品的干密度较大，抗压强度很低，产品质量不能满足国家标准要求。

3、当高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料，用磨细天然砂部分取代低硅尾矿时，可生产出干密度等级为 B07，抗压强度达 4.8MPa 的低硅尾矿加气混凝土。

4、当高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料，用优质天然砂部分取代低硅尾矿时，可生产出干密度等级为 B06，抗压强度达 3.3MPa 的低硅尾矿加气混凝土

第五章 低硅尾矿加气混凝土生产工艺优化研究

加气混凝土的生产中，料浆的制备及蒸压制度的选择是影响产品质量的重要环节。大量的试验研究表明，料浆的发气与稠化速度的协调性影响加气混凝土制品的发气质量，凡是影响料浆流动度、温度、碱度的因素均影响料浆的体积稳定性，如用水量、浇注温度、石灰用量、原料品种及配比等。

根据原料配比试验研究的结论，由于高硫石油焦渣-磨细天然砂-低硅尾矿加气混凝土制品的性能最好，所以试验选取磨细天然砂部分取代低硅尾矿的配方进行生产工艺的优化研究。

5.1 原料细度对加气混凝土性能的影响

加气混凝土的生产对物料的细度要求较高，通常要求 200 目筛余 $\leq 5\%$ 。对原材料的进行磨细可以极大的提高原料的比表面积，增强其参与反应的能力。本试验选取尾矿 50%，磨细天然砂 10%，高硫石油焦脱硫渣 25%，水泥 15%的配比进行试验。试验中将除水泥外的其他三种物料混磨，控制磨料时间 20、25、30、35、40min，采用负压筛法，通过 200 目标标准筛获取筛上残余产物，分析尾矿细度对加气混凝土强度的影响。粉磨时间和细度的关系见表 5-1。

表 5-1 尾矿粉磨时间和强度的关系

时间/min	20	25	30	35	40
筛余/%	15.7	7.2	3.5	1.9	0.07
强度/MPa	3.08	3.15	3.41	3.45	3.36
容重/kg/m ³	604	606	618	615	629
比强度	5.10	5.20	5.52	5.61	5.34

试验过程中发现，物料粉磨时间 20min 时，料浆发气过程中有轻微冒泡的现象，制品空隙不均匀，容易出现料浆沉降的现象，导致制品下部密实，而上部孔隙较大。粉末 30min 时料浆发气效果最好，气孔均匀，并且孔型较好，椭圆孔和扁平孔较少。

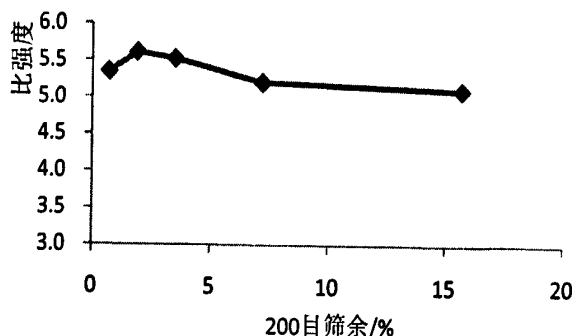


图5-1 物料粉末时间与强度关系

从表 5-1 及图 5-1 可以看出，物料粉磨 35min，即 200 目筛余 1.9% 的时候制品的强度达到最高，如果继续粉磨则制品强度有下降趋势。

适当的磨细可以使料浆具有合适的稠度和流动性，提高料浆浇注的稳定性并保持良好的稠化速度，有利于坯体硬化和强度的发展。但是如果磨得过细，则制品强度增加很少，甚至降低，而干燥收缩和自然收缩值增加很大。这是由于当原料细度过大时，原料颗粒过小，反应后生成的水化硅酸钙晶粒过小，使得硅酸石的微观结构变坏，并且制品中没有骨料支撑，导致强度下降。由于本试验所用硅质材料为低硅尾矿，适当磨细对其活性的发挥和强度的增长有着重要的作用。

5.2 水料比及孔结构对加气混凝土性能的影响

水料比大小不仅会影响加气混凝土的强度，更对密度有较大影响。水料比越小，强度越高而密度越大。同时水料比还对料浆的稠度、浇注稳定性及发气效果有较大的影响。加气混凝土的发气成型时区别于其他混凝土的一个特殊工艺，在这个过程中，料浆搅拌好之后加入铝粉发气，使料浆内充满气泡。当料浆中气泡的气压、气泡压力梯度和料浆极限剪应力三者保持在适当的水平，料浆发气舒畅，膨胀顺利，使加气混凝土内部气孔结构均匀，浇注稳定性好。其本质是使加气混凝土料浆的稠化与铝粉发气的速度相适应。

本试验配比为尾矿 50%、磨细天然砂 10%、高硫石油焦脱硫渣 25%、水泥 15%，选取 6 个不同的水料比进行试验，并测试其干密度和抗压强度，观察发气效果及内部孔结构。为了方便比较，将测试出的抗压强度转化成绝干容重 1000 时的比强度。

表 5-2 水料比试验方案及结果

水料比	出釜容/kg/m3	绝干容/kg/m3	强度/MPa	比强度
0.5	887	731	3.54	4.84
0.53	879	713	3.51	4.92
0.55	845	698	3.57	5.11
0.58	851	680	3.69	5.43
0.6	803	655	3.58	5.47
0.63	837	677	3.6	5.32

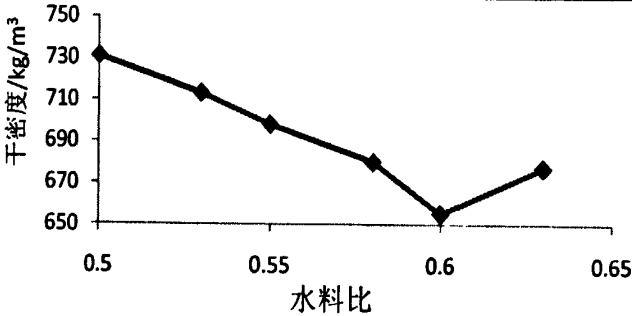


图5-2水料比对加气混凝土制品干密度的影响

从上图我们可以看出，加气混凝土制品的容重随水料比的增加而减小，但当水料比大于 0.6 时，制品的绝干容重有所上升。这是由于当水料比增加时，料浆的稠度与发起的速度正逐步相适应，当水料比达到 0.6 时，这一关系达到最优；当水料比继续增加时，由于料浆过稀，局部出现塌模现象，导致制品容重升高。

加气混凝土比强度随水料比的变化趋势图见图 5-3：

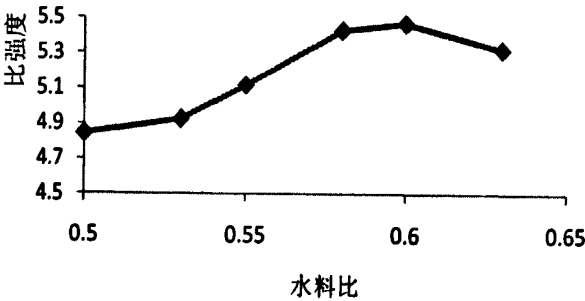


图5-3水料比对加气混凝土强度的影响

从上图我们可以看出，当水料比在 0.5~0.6 之间变化时，比强度随着水料比的增加而增加，并且在 0.53~0.58 之间增长较快，当水料比大于 0.58 时，增长趋于平缓。当水料比大于 0.6 时，随着水料比的增加料浆稠度太小，坯体硬化速度放慢，将无法支撑发气带来的膨胀力，局部出现气孔变形、合并，虽然绝干强度有所升高，但由于密度变大，

其比强度下降。

多孔性是加气混凝土最主要的特征,因此孔隙率和孔结构对其强度的影响是第一位的,而且对制品的其他性能如抗冻性、抗碳化性等也是关键性的影响因素。加气混凝土的孔隙率一般可达 70%~80%,其中的孔可分为胶凝孔、毛细孔和由铝粉发气造成的发气孔。胶凝孔和毛细孔皆在发气孔之间的壁上,形状很不规则,多半是细长型;胶凝孔为水化产物本身的空隙或水化产物之见的孔,孔径大小在十几到几十埃;毛细孔为未水化的游离水蒸发后及多孔集料(包括未水化的原材料)造成的,孔径一般在几百埃到 0.1 毫米范围内,这两种孔与一般水泥制品及硅酸盐制品相同。第三种发气孔,为加气混凝土所特有的,形状呈圆球形或近似圆球形,孔径较大,在十分之几毫米到几个毫米范围内。

大量的研究证明,材料的强度与孔隙率之间存在一定的线性关系。学者 T.C.Hanson 针对多空材料,采用最简单的物理模型推导出了多空材料的孔隙率-强度关系式:

$$R=R_0(1-1.21V_p^{2/3}) \quad (1)$$

式中: V_p ——孔隙率, %;

R_0 ——理论强度,即孔隙率为零时的强度, MPa;

R ——孔隙率为 V_p 时的强度, MPa;

国内有些学者从加气混凝土孔结构的实际出发,采用与 Hanson 相同的推导,得到改进的 Hanson 公式:

$$R=R_0(1-1.075V_p^{2/3}) \quad (2)$$

该公式与加气混凝土强度随孔隙率衰减情况也比较一致,故可认为是加气混凝土强度随孔隙增加而衰减的理论式。以上公式都是基于加气混凝土发气孔为圆孔的假设,但在实际生产中,由于工艺上的原因,常常发生两孔合并成椭圆孔或三个孔合并成扁孔等,这样就会引起强度更大的衰减。因此国内学者孙抱真等人以椭圆孔代替圆孔得到如下公式:

$$R=R_0(1-1.35V_p^{2/3}) \quad (3)$$

从试验中发现,当水料比为 0.5 时,由于料浆稠度过大使发气效果不好,有的区域结构比较密实,没有明显的发气孔。当水料比为 0.53 时,结构内部有多孔合并形成椭圆孔或扁孔的现象,水料比为 0.55 时,也有部分椭圆孔和扁孔,导致强度有所降低。当水料比为 0.58~0.6 时,内部孔隙率较大且孔结构较好,比强度增长较快。综合考虑强度和干密度的因素,我们认为当水料比为 0.6 时,加气混凝土制品效果最好。当物料的组

分发生变化时,水料比需做适当调整。

5.3 蒸压制度对加气混凝土性能的影响

加气混凝土的蒸压养护制度是区别于其他混凝土的独特养护制度,也是加气混凝土强度发展的必要条件。加气混凝土的各组分材料在高温高压的饱和蒸汽中,经过一系列的物理化学反应,生成具有一定强度的硅酸盐水化产物,形成不同于原坯体的全新的人工石材。加气混凝土的蒸压养护过程分为四个阶段,即蒸前静停、升温阶段、恒温阶段和降温阶段。

蒸前静停的主要目的是使坯体具有一定的初始强度,以防止由于升温时所带来的应力造成的制品开裂;同时也使未消化完全的石灰继续充分消化,防止由于在蒸压过程中由于石灰消化造成的制品开裂;另外,如果坯体的水分过大,在蒸养过程中由于温度急剧升高所造成的水分快速蒸发也容易造成制品开裂,所以蒸前静停需将制品置于干热环境中,便于静停脱水,使坯体达到适宜的蒸前含水量和初始强度。

升温阶段是指坯体入釜至釜内温度达到蒸压要求的最高温度的过程,这也是坯体内外进行热交换的过程。由于在升温过程中加气混凝土坯体内外存在一定温差,若温差过大坯体容易产生开裂,故升温过程不宜太快。工业生产中升温时间一般采取2~3小时。恒温阶段是加气混凝土制品发生水化反应的主要阶段,恒温时间的长短和釜内饱和蒸汽压力的高低直接影响水化产物生成的种类和数量,从而影响制品的强度。降温阶段是指釜内温度从恒定的最高温度降至出釜温度的过程,同升温阶段一样,降温的速度过快也会造成内外温差过大,从而引起制品的开裂。

综上所述,在加气混凝土的生产过程中,选取合适的蒸养制度对制品的强度和耐久性影响很大。由于试验条件限制,本文主要讨论了恒温过程中的两个控制参数,即恒温时间和饱和蒸汽压力对制品性能的影响。试验选择两组配比进行对比,A组:尾矿50%、磨细天然砂10%、高硫石油焦脱硫渣25%、水泥15%,钙硅比约为0.9;B组尾矿40%、磨细天然砂20%、高硫石油焦脱硫渣25%、水泥15%,钙硅比约为0.8。

5.3.1 饱和蒸汽压力对制品性能的影响

在加气混凝土的工业生产中,一般选取饱和蒸汽压力1.0~1.2MPa,为了更好的反应出蒸汽压力对加气混凝土制品的影响,本试验选取0.8MPa、1.0MPa、1.2MPa、1.4MPa

四个蒸汽压力等级，升温时间 2.5h，恒温时间 8h，降温时间 2.5h 的蒸压制度。试验结果见表 5-3。

表 5-3 饱和蒸汽压力对加气混凝土性能的影响

饱和蒸汽压力 /MPa	A			B		
	绝干容重 /kg/m ³	绝干强度 /MPa	比强度	绝干容重 /kg/m ³	绝干强度 /MPa	比强度
0.8	675	3.11	4.61	680	4.8	7.05
1	679	3.93	5.79	670	4.95	7.39
1.2	668	4.47	6.70	665	5.12	7.71
1.4	672	4.45	6.62	668	5.01	7.50

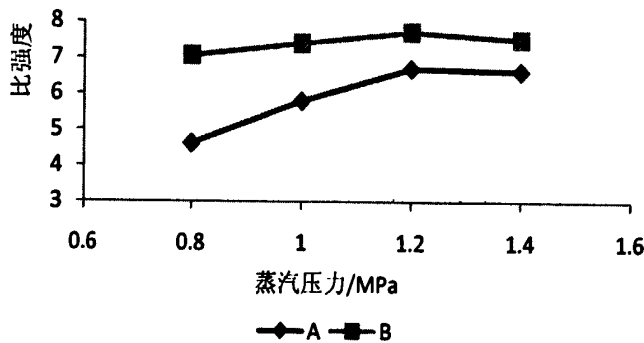


图5-4饱和蒸汽压力对强度影响

从表 5-3 和图 5-4 可以看出，在不同的蒸汽压力下，加气混凝土制品的绝干强度大致相同，都为 B07 级。当钙硅比不同时，在其他蒸压制度相同的条件下，当饱和蒸汽压力在 0.8MPa~1.2MPa 之间变化时，加气混凝土制品强度随蒸汽压力的升高而增加。这是因为 SiO₂ 的溶解度和溶解速率随温度的升高而增大，促使水化产物生成速度加快，生成的数量增多，形成结晶骨架，并不断被新的水化产物所填充，使强度逐渐升高。但是当饱和蒸汽压力大于 1.2MPa 时，加气混凝土制品强度随蒸汽压力的升高呈下降趋势。这是因为随着温度的继续升高，SiO₂ 的溶解度和溶解速率继续增加，原来生成的水化产物的结构遭到破坏，从而使制品强度有所降低。但是当新的结晶结构生成时，制品强度会更高。考虑到工业生产中的实际情况，蒸汽压力的升高会导致成本大幅增加，故选用蒸汽压力 1.2MPa 为最佳养护压力。

5.3.2 恒温时间对加气混凝土性能的影响

恒温时间是制品能够充分进行水化反应并达到一定结晶度的保证，更确切的说是坯体的最内层实现这一目的的保证。无论何种加气混凝土，在何种蒸汽压力下，恒温时间都对抗压强度有着很大的影响。试验固定升温时间 2.5h，恒温蒸汽压力 1.2MPa，降温时间 2.5h，选取 6h、7h、8h、9h、10h 五个恒温时间。恒温时间与加气混凝土制品强度的关系见表 5-4

表 5-4 恒温时间对加气混凝土制品性能的影响

蒸压时间 /h	A			B		
	绝干容重 /kg/m ³	绝干强度 /MPa	比强度	绝干容重 /kg/m ³	绝干强度 /MPa	比强度
6	675	3.31	4.90	680	4.6	6.76
7	671	3.97	5.91	670	5.19	7.75
8	669	4.16	6.22	670	5.28	7.88
9	670	3.67	5.47	681	5.17	7.60
10	676	3.82	5.65	664	4.86	7.32

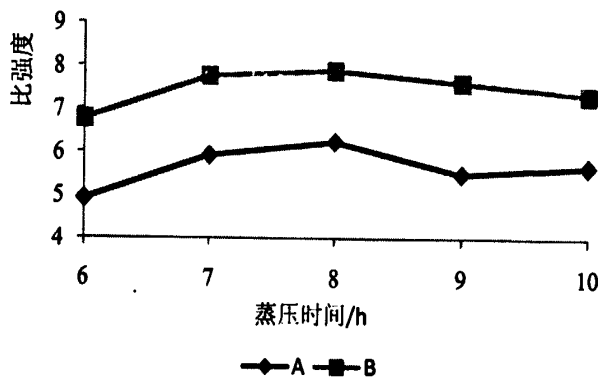


图5-5 蒸压时间对强度影响

从表 5-4 和图 5-5 的试验结果可以看出，该配方生产出来的加气混凝土属 B07 级，抗压强度最高可达 5.28MPa，最低为 3.11MPa。在 1.2MPa 的蒸汽压力下，两种钙硅比的加气混凝土制品抗压都在 8h 达到最大，当时间小于 8h 时，水化反应不能完全进行，制品的强度达不到要求，当时间大于 8h 时，制品强度随着时间的增长而下降。

另有试验研究表明^[29]，对于硅酸盐的水热合成，不同的蒸汽压力下养护时间都有一

个最佳值，随着养护压力的提高强度出现峰值的时间向前推移。

5.4 小结

1、物料适当磨细能够提升加气混凝土制品的性能，试验结果表明粉磨 35min，200 目筛余 1%~5%时制品性能较好。

2、水料比能够影响加气混凝土制品的孔隙率及孔结构，同时能够影响制品强度，水料比 0.6 时制品性能较好，当物料组分及比例变化时适当调整水料比。

3、蒸压制度对加气混凝土制品的性能影响较大，通过试验研究发现选用升温 2.5h，恒温 8h，降温 2.5h，蒸汽压力 1.2MPa 的蒸压制度生产的低硅尾矿加气混凝土性能较好。

第六章 加气混凝土制品强度成型机理及 XRD 分析

6.1 蒸压条件下水热合成反应特性

蒸压加气混凝土制品的强度主要依靠蒸压养护过程中所发生的一系列的物理化学反应,称为水热反应。无论采用什么原料,其本质都是在水热条件下,制品原料中的钙质材料与硅质材料之间相互作用,生成一系列的水化产物,主要是水化硅酸钙。除此之外,还有少量的水化硅酸镁、水化铝硅酸钙等水化产物生成。水热合成硅酸盐材料系统中, $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 两大主要系统,各有其特点。

6.1.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统水热反应特性

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中的反应包括了硅酸钙、石灰和 SiO_2 的水化过程,以及他们在正常条件和水热处理条件下的相互作用。Heller 和 Taylor 研究了 $\text{C/S}=3/2$ 的水化硅酸钙的生成反应^[30], 研究结果显示在温度低于 140°C 时生成 CSH(I) ; 温度为 $140\text{-}180^\circ\text{C}$ 时初期产物为 CSH(I) , 并逐渐转化为硅酸钙石 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$; 在 $180\text{-}200^\circ\text{C}$ 时主要生成硬硅钙石 $\text{CSH}_{0.18}$ 和水硅钙石 C_2SH 。

我国许多学者提出^[31-35], 硅酸钙板的反应过程大致如下:

(1) 石英粉和石灰溶液混合过程中, SiO_2 颗粒表面吸附 Ca(OH)_2 缓慢反应生成托贝莫来石凝胶。



(2) 随着反应温度和时间的增加, 生成物的形态不断发生转化, 有托贝莫来石 $\rightarrow \text{CSH(II)} \rightarrow \text{CSH(I)}$ 托贝莫来石隐晶体 $\rightarrow$ 托贝莫来石。在这一过程中, 有时会同时存在两种或两种以上混合的情况。

(3) 在某一温度下经过一定时间的反应, 逐渐变成结晶型的托贝莫来石 ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$), 当温度达到 200°C 左右时, 还能生成硬硅钙石。

6.1.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统水热反应特性

在室温条件下, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中, 除了能产生 C_2AH_3 、 C_3AH_3 、 CSH 等三元化合物外, 也可以产生四元结晶相 $\text{C}_2\text{ASH}_8(\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{SiO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, 水化钙铝黄

长石), 该产物很容易与石膏发生反应生成水化硫铝酸钙。在蒸压条件下, 可以产生铝代托贝莫来石和水石榴石 (C_3ASnH_{6-2n}) 两种四元结晶相。其中当液相中 Al_2O_3 浓度较低时生成铝代托贝莫来石, Al_2O_3 浓度较高时生成水石榴石^[36]。

6.2 蒸压加气混凝土制品的 XRD 分析

XRD 图谱分析可以半定量的反应样品的矿物组成, 即各种原料经过水热条件下的一系列物理化学反应后的生成物, 生成物的种类和数量将决定制品的最终性能。试验选取 6 个天然砂部分以不同取代率取代低硅尾矿的制品进行分析, 通过制品中矿物成分的变化分析不同组分的变化对强度的影响规律。

具体试验方案如下:

表 6-1 天然砂取代率对石灰-低硅尾矿性能影响试验方案及结果

编号	配比						性能		
	尾矿砂 /%	天然砂 /%	石灰 /%	水泥 /%	石膏 /%	铝粉 /%	干密度 /kg/m ³	强度 /MPa	比强度
样品 1	48	12	23	15	2	0.08	645	1.62	2.51
样品 2	24	36	23	15	2	0.08	675	5.3	7.85
样品 3	0	60	23	15	2	0.08	668	5.84	8.74

表 6-2 天然砂取代率对脱硫渣-低硅尾矿性能影响试验方案及结果

编号	配比					性能			
	尾矿砂 /%	天然砂 /%	脱硫渣 /%	水泥 /%	铝粉 /%	干密度 /kg/m ³	强度 /MPa	比强度	
样品 4	48	12	25	15	0.08	675	3.11	4.61	
样品 5	24	36	25	15	0.08	653	5.21	7.98	
样品 6	0	60	25	15	0.08	640	5.88	9.19	

取样品 1~样品 6 进行 X 射线衍射分析,分析图谱如下:

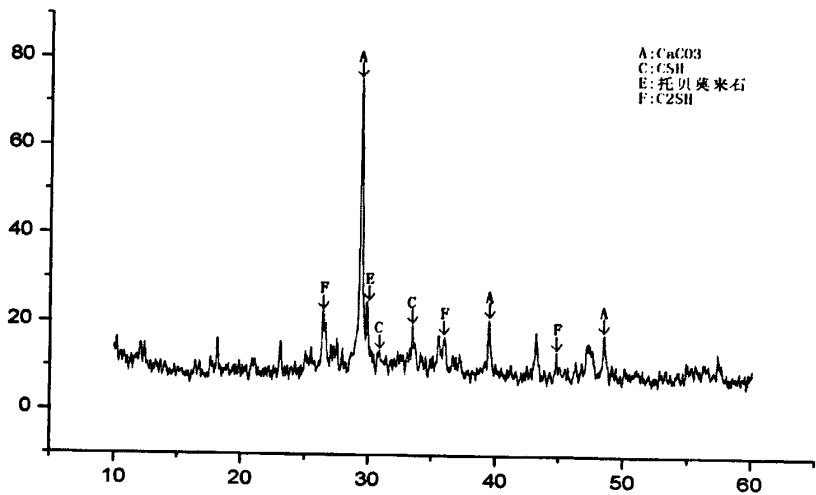


图 6-2 样品 1 XRD 衍射图谱

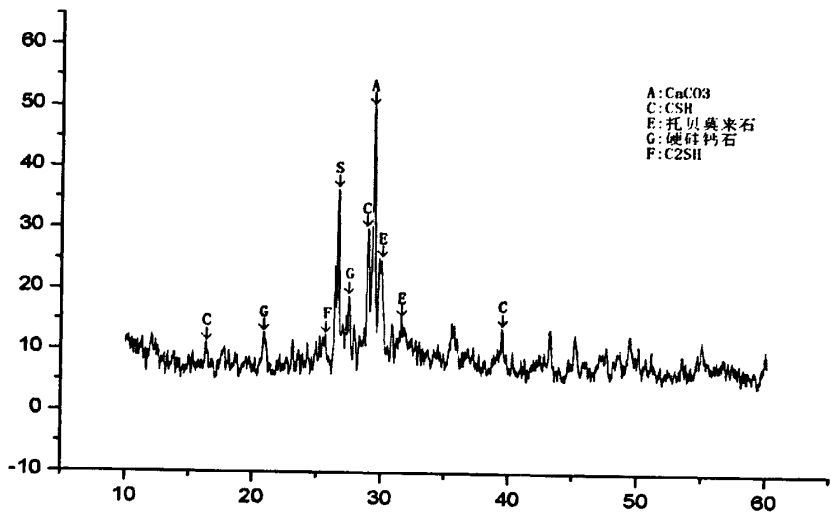


图 6-3 样品 2 XRD 衍射图谱

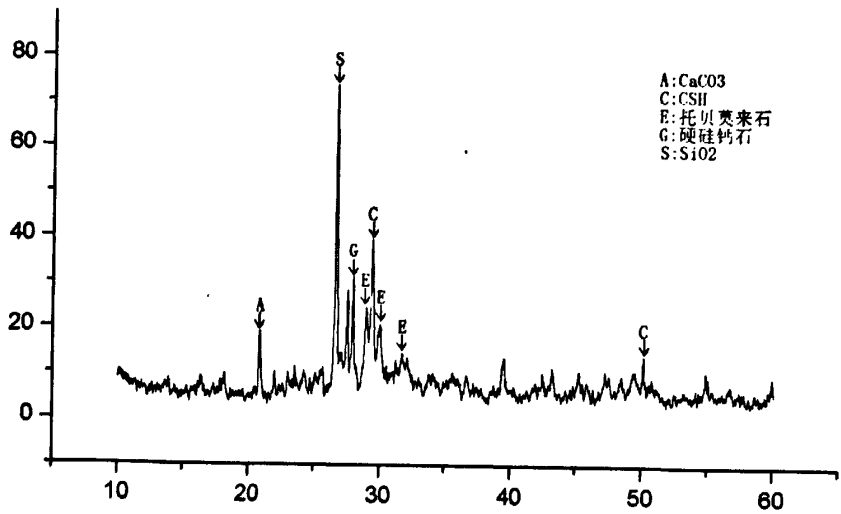


图 6-4 样品 3 XRD 衍射图谱

从样品 1~样品 3 的 XRD 图谱可以看出，样品 1 主要的特征峰为 CaCO₃，而 SiO₂

的特征峰不明显；样品 2 主要特征峰仍为 CaCO_3 ，但是 SiO_2 的特征峰比样品 1 较强；样品 3 主要的特征峰变为 SiO_2 ， CaCO_3 的特征峰变弱。从 XRD 图谱中可以看出，随着天然砂掺量的增加，即随钙硅比的下降，制品中的水化产物发生变化，从高碱水化硅酸钙逐渐变为低碱水化硅酸钙，强度逐渐升高，而且水化产物中托贝莫来石的结晶度逐渐升高。样品 1 中发现有白钙沸石 ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$)、 C_2SH 、 CSH 、及少量的托贝莫来石；样品 2 中随着 SiO_2 浓度的升高，白钙沸石消失，多碱水化硅酸钙 (C_2SH) 逐渐转化为单碱水化硅酸钙 (CSH)，托贝莫来石特征峰增多；样品 3 硅质材料全部采用磨细天然砂，C/S 较低，有大量 SiO_2 未参与水化反应，XRD 图谱中托贝莫来石的特征峰比较明显，并有硬硅钙石的特征峰出现。

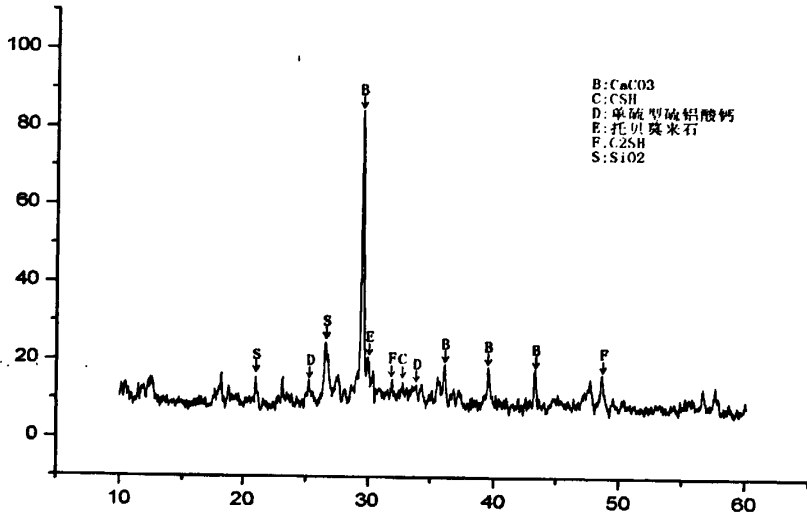


图 6-5 样品 4 XRD 衍射图谱

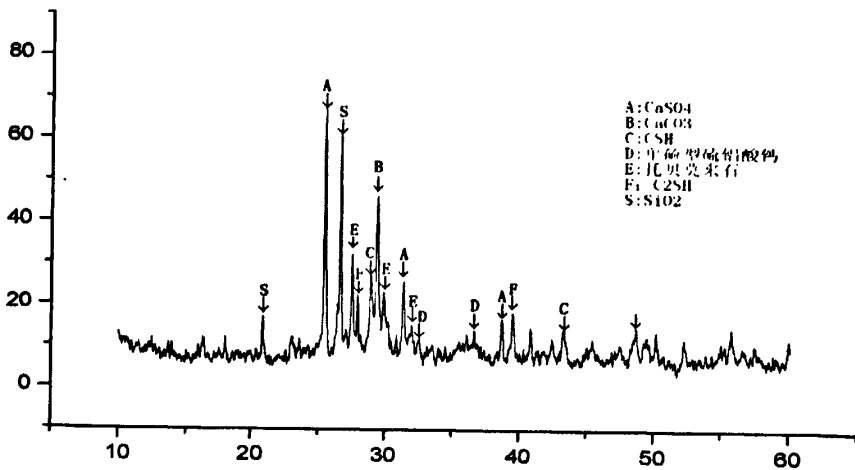


图 6-6 样品 5 XRD 衍射图谱

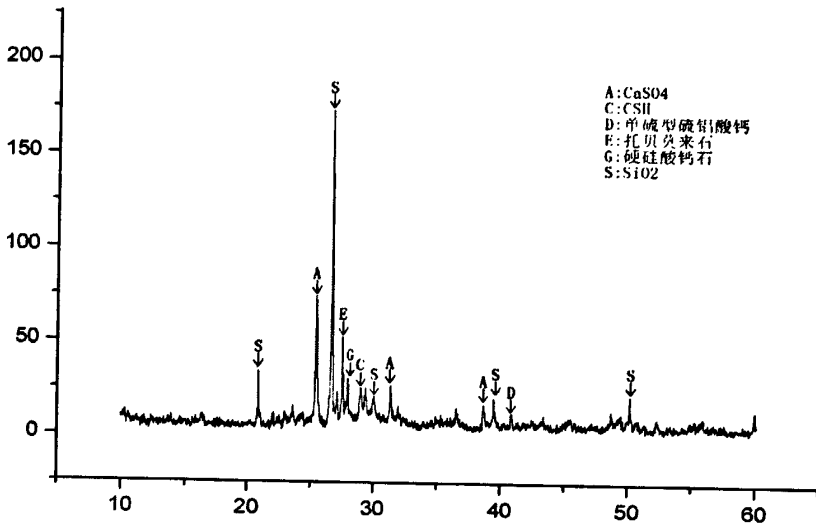


图 6-7 样品 6 XRD 衍射图谱

从样品 4~样品 6 的 XRD 图谱可以看出, 样品 4 主要特征峰为 CaCO_3 , 样品 5 主要特征峰为 CaSO_4 , 其次为 SiO_2 和 CaCO_3 , 样品 6 主要特征峰为 SiO_2 其次为 CaSO_4 。从 CaSO_4 特征峰的变化可以看出, 高硫石油焦脱硫渣中的 CaSO_4 有效参与了水热合成反应。样品 4~样品 6 中生成的矿物组成的变化类似于样品 1~样品 3, 同时还有其特有的变化。由于料浆中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的存在, 在制品的 XRD 图谱中还观察到有单硫型硫酸铝酸钙的特征峰。而且高硫石油焦脱硫渣中的 CaSO_4 溶于水, 形成的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 能与料浆中的 Al 反应, 起到激发作用, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 取代 $[\text{SiO}_4]$ 四面体进入托贝莫来石晶格, 加速了 CSH 凝胶向托贝莫来石的转化, 且不改变托贝莫来石的形貌^[37]。

第七章 结论与展望

7.1 结论

1、沂南金矿低硅尾矿在掺加高硅质材料的情况下，能够生产出满足 GB11968-2006《蒸压加气混凝土砌块》标准的加气混凝土制品。

2、当低硅尾矿单独作为硅质材料时，由于含硅量低，石灰-低硅尾矿加气混凝土制品抗压强度较低，不能够生产出满足国家标准的加气混凝土制品。抗压强度最高只有 1.22MPa。高硫石油焦脱硫灰渣-低硅尾矿加气混凝土制品同样不能满足要求。

3、当用磨细天然砂作为校正硅质材料部分取代低硅尾矿时，石灰-低硅尾矿加气混凝土制品性能有明显改善，可用于工业化生产。配方为：尾矿砂 35%~45%，磨细天然砂 20%~25%，石灰 15%~25%，水泥 10%~15%。当用粉煤灰作为校正硅质材料部分取代低硅尾矿时，实验室制取的石灰-低硅尾矿加气混凝土制品干密度等级为 B07，抗压强度最高为 2.96MPa，不能达到国家标准合格品的要求。

4、高硫石油焦脱硫渣可以作为钙质材料用于加气混凝土的生产，当磨细天然砂作为硅质材料时，可生产出干密度级别为 B07，抗压强度达到 5.88MPa 的加气混凝土制品；当粉煤灰作为硅质材料时，可生产出干密度级别为 B06，抗压强度达到 4.98MPa 的加气混凝土制品。

5、高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料，低硅尾矿作为硅质材料生产的加气混凝土的生产，制品的干密度较大，抗压强度很低，产品质量不能满足国家标准要求。

6、当高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料，用磨细天然砂部分取代低硅尾矿时，可生产出干密度等级为 B07，抗压强度达 4.8MPa 的低硅尾矿加气混凝土；用粉煤灰部分取代低硅尾矿时，可生产出干密度等级为 B06，抗压强度达 3.3MPa 的低硅尾矿加气混凝土。

7、高硫石油焦脱硫渣作为钙质材料生产的加气混凝土制品，其性能优于石灰作为钙质材料生产的低硅尾矿加气混凝土制品。

8、加气混凝土生产工艺对加气混凝土性能有较大影响，当恒温时间 8h，饱和蒸汽压力 1.2MPa 时，加气混凝土制品性能最好。

9、由于实验室条件有限，试验中生产工艺对加气混凝土性能影响较大，在工业化生产中制品的性能有望进一步提升。

7.2 展望

随着经济的发展,建筑业作为我国的支柱产业对建筑材料的市场需求旺盛。自从国家禁止使用粘土砖政策的实施逐步实施,预计到 2010 年底全面禁止使用粘土砖,市场上对新型墙体材料的需求迅速增长。虽然现在市场上替代粘土砖的新型墙体材料种类繁多,但是加气混凝土以其优良的保温性能以及容重小、整体性好、强度高等优点逐渐成粘土砖主要的替代品。

本课题研制的加气混凝土硅质材料大部分采用低硅尾矿,钙质材料可全部采用高硫石油焦脱硫渣,全部为工业废渣,成本低,利废率高,有巨大的经济效益与环境效益。若建成年产 30 万 m^3 的加气混凝土生产线,则每年可利用尾矿 10 万吨,高硫石油焦脱硫渣 4 万吨。由于利费率高,可享受国家的免税政策,每年实现直接经济效益上千万元。

参考文献

- 1.王学娟,刘全军.贵州某金矿尾矿综合利用研究[J].矿业研究与开发 2007,27(6):46-48.
- 2.王学娟,刘全军,王奉刚.金矿尾矿资源化的现状和进展[J].矿冶.2007,16(2):64-67.
- 3.雷力,周兴龙,李家毓等.我国矿山尾矿资源综合利用现状与思考[J].矿业快报.2008(9):5-8.
- 4.王雪,刘亚改,于常亮.建设资源节约型社会与尾矿再利用[J].资源产业经济.2008(5):26-28.
- 5.王红,吴刚,张丽.尾矿资源化与矿山的可持续发展[J].IM&P 化工矿物与加工.2009(3):30-31.
- 6.赵瑞敏.我国铁矿尾矿综合利用[J].金属矿山.2009(7):158-163.
- 7.刘玉强,郭敏.我国矿山尾矿固体废物及地质环境现状分析[J].中国矿业, 2004 (3): 1-8.
- 朱申红.矿产资源的回收利用与无废生产工艺的发展[J].金属矿山,1998(3): 41-43.
- 9.George Tchobanoglous, Hilary Theisen, Samuel Vigil. Integrated Solid Waste Mangement. 清华大学出版社,2000,3.
- 10.Dephosphorization of manganese ore by high-intensity magnetic separation and roast-leaching. (见 EI8911118674).
- 11.张崇森,矿产资源综合利用与环境保护之关系的探讨[J].矿冶,2003,12(2):22-25.
- 12.蒋家超,招国栋,赵由才.矿山固体废弃物处理与资源化[M].冶金工业出版社.
- 13.朱敏聪,朱申红,夏荣华等.利用矿山尾矿制作蒸压砖的试验研究[J].新型建筑材料.2007(11):30-32.
- 14.牛福生,吴海军,吴根等.铁尾矿地转的制备及其机理分析[J].再生资源研究.2007(4):41-44.
- 15.高本立,王军,仲黎明.页岩尾矿自保温多孔砖生产工艺及其应用技术研究[J].新型墙材.2007(7):21-26.
- 16.朱华根,衣德强.铁矿尾矿烧结制砖试验研究[J].中国资源综合利用.2008(12):19-21.
- 17.宣庆庆,朱建平,李东旭等.用铅锌尾矿制备中热水泥熟料的研究[J].硅酸盐通报.2007,26(5):929-934.
- 18.施正伦,骆仲决,林细光等.尾矿作水泥矿化剂和铁质原料的试验研究[J].浙江大学学报

- (工学版).2008,42(3):506-510.
19. 谢俊,程金树,季守林.烧结法稀土尾矿微晶玻璃装饰板的研究[J].玻璃与搪瓷.2008,36(4)9-12.
 20. 冯秀娟,余育新,朱易春等.金属尾矿制备生物陶粒的研究[J].中国资源综合利用.2008,26(2):9-11.
 21. 徐振伟,章银祥.铁尾矿砂在外墙保温砂浆中的应用[J].预拌砂浆.2008,7:50-53.
 22. 曹健、赵毅,蔡有兴.湖南省某金矿尾矿综合利用研究[J].矿产保护与利用, 2004 (6): 43-44.
 23. 罗仙平、程吉林等.黄狮涝金矿尾矿整体资源化回收与利用研究.中国矿业[J]. 2006, 15(1): 30-34.
 24. 牛福生,梁银英,吴根.从金尾矿中回收精制石英砂的试验研究[J].中国矿业.2008,17(1):74-77.
 25. 夏荣华,朱敏聪,朱申红等.利用金矿尾矿生产加气混凝土的试验研究[J].新型建筑材料.2008(1):22-25.
 26. 崔琪,姚燕,李清海.新型墙体材料[M].化学工业出版社.北京.
 27. 王福元,吴正严.粉煤灰利用手册[M].中国电力出版社,北京.2004.
 28. 陶红森,武汉洪山乡葛化电厂高钙粉煤灰研制加气混凝土的研究[D],武汉理工大学.2004.
 29. 王舫.低硅尾矿加气混凝土蒸养条件下反应机理的研究[D].武汉理工大学.2003.
 30. Flint E.P., McMurdie H.F., Wells L.S. J. Res. NBS. 21.5.671, 1938.
 31. 侯玉芬.水热合成 C-S-H 凝胶所用硅质原料的特性研究[J].硅酸盐学报.2002,2:111-115,121-122.
 32. 徐晓玲,毛仲佳等.生产轻质硅酸钙板的一些基本条件[J].中国建材科技,1997,12:1-9
 33. 潘群雄.水热合成硅酸钙外加剂作用机理探讨[J].房材与应用.2001,29(6):28-30.
 34. 焦志强.托勃莫来石型硅酸钙[J].中国建材.1995,12: 39-43.
 35. 倪文,邹一民,张春艳.硬硅钙石活性料浆反应机理研究[J].新型建筑材料.1998,1:31-33
 36. 重庆建筑工程学院,南京工学院编著[M].混凝土学.北京:建筑工业出版社.1981.
 37. D.Menetrier, I.Jawed, T.S. Sun, J. Skalny. ESCA and SEM studies on early C₃S hydration. Cement and concrete research, 1979,9:473-482.
 38. D.S.Klimesch, A. Ray. Effects of quartz content on the nature of Alsubstituted 11 angstrom

- tobermrite in hydro thermally treated $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systems. Adv. Cem. Res. 1999,11(4):179-187.
- 39.D.S.Klimesch, A. Ray. Hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in unstirred metakaolin-lime-quartz slurries. Cement and Concrete Research, 1998,316(2):149-154.
- 40.李方贤.粘土-硅质石屑-石灰体系水热合成特性及应用研究[D].武汉理工大学.2006
- 41.彭华,沈文华.用高钙低硅粉煤灰制作蒸压加气混凝土砌块的研究[J].粉煤灰.2004(1):21-24.
- 42.陆宗奎.脱硫石膏在加气混凝土生产中的应用[J].加气混凝土.2008(2):28.
- 43.任胜鸽.谈铝粉发气速度对浇注稳定性的影响[J].加气混凝土.2008(2):26-27.
- 44.陆宗奎.砂加气混凝土浇注稳定性的实践探讨[J].加气混凝土.2007(2):17-19.
- 45.陈友治,蔡云,李方贤等.利用尾矿生产加气混凝土的试验研究[J].广东建材.2007(11):23-25.
- 46.吴波,张德成,张昭忠等.利用赤泥生产加气混凝土砌块的研究[J].中国资源综合利用.2005(6):29-31.
- 47.府坤荣.关于蒸压加气混凝土养护制度的探讨[J].加气混凝土.2007(1):18-20.
- 48.张黎星.蒸压加气混凝土砌块生产工艺及质量控制要点[J].新型墙材.2007(4):29-30.
- 49.彭小芹.合成水化硅酸盐纳米粉体胶凝材料研究[D].重庆大学.2004.
- 50.柯昌军.蒸压条件下固体废物水热反应特性研究[D].华南理工大学.2004.
- 51.陆金驰.蒸压硅酸盐制品硅铝质材料研究[D].华南理工大学.2004.
- 52.浙江大学,武汉建筑材料工业学院等.硅酸盐物理化学[M].中国建筑工业出版社.1983.

攻读硕士学位期间发表的学术论文

1. 杜辉, 刘星伟, 李秋义, 冯嘉. 超细矿粉对高性能混凝土强度的影响. 青岛理工大学学报, 2009, 30(4).
2. 张建, 杜辉, 张财, 李秋义. 矿物掺和料和再生骨料对混凝土的收缩性能的影响. 青岛理工大学学报, 2009, 30(4).
3. Zhang Jian, Li Qiuyi, Lu Xueyuan, Du hui. Influence of Mineral Admixture and Recycled Aggregate of Recycled Concrete. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni. 2009, 48(sup.2).

致谢

诚挚地感谢我的指导老师李秋义教授和朱申红教授，从这篇论文试验方案的制定、试验中的每个细节和数据到论文的撰写与成稿，都离不开两位老师的悉心指导。在两年半的研究生学习过程中，李老师和朱老师的博学多识、丰富的实践经验、严谨的治学态度、可贵的敬业精神和创新精神不仅让我学到了知识、培养了我的科研能力，而且也让我明白了许多为人处世的道理，这些都将成为我一生的宝贵财富。在此，向两位老师致以崇高的敬意和最诚挚的感谢！

在课题的进行过程中，实验室杨向宁老师、刘君昌老师、姜玉丹老师都给予我大量无私的帮助和热情指导，向他们致以由衷的感谢。在试验过程中我的同门给予我极大的帮助，并且在生活和学术上互相帮助，在此对张健、吕雪源、孙彩霞、秦原、刘星伟、郑玉春、上官玉明、张旭、王坤、冯嘉、宋晓冉、韩京增、杨永刚、李涛表示由衷的感谢！

最后要感谢我的父母、家人和朋友，是他们的理解和支持使我顺利地完成学业！

杜辉

2009年12月7日

利用沂南金矿尾矿制作加气混凝土的试验研究

作者：[杜辉](#)
学位授予单位：[青岛理工大学](#)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1802908.aspx