第 30 卷 第 11 期
2008 年 11 月

武 汉 理 工 大 学 学 报
JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Vol .30 No .11
Nov .2008

黄金尾矿制备高贝利特相胶凝材料试验研究

张国强,肖国先,郜志海,周 慈
(苏州大学材料与化学化工学部,苏州 215021)

摘 要: 利用黄金尾矿和石灰石,通过配料、粉磨、高温煅烧制备出富含高贝利特相矿物的胶凝材料,实现黄金尾矿的资源化。采用 X 射线衍射仪(XRD)测定矿物材料的矿物组成,用扫描电子显微镜(SEM)对其水化物相进行了研究,并考察其胶凝性能。结果表明:以黄金尾矿配以石灰石为原料可低温烧成富含高贝利特相矿物的水泥胶凝材料,其水化浆体中水化产物 AFt 晶相的数量较多,对浆体起到了良好的补偿收缩作用,强化了硬化水泥石的结构。

关键词: 黄金尾矿; 胶凝材料; 高贝利特; 水化产物
中图分类号: TQ 172 .72 **文献标识码**: A **文章编号**:1671-4431(2008)11-0072-03

Research on Producing High-belite Cementitious Materials by Gold Mine Tailings

ZHANG Guo-qiang , XIAO Guo-xian , GAO Zhi-hai , ZHOU Ci
(School of Chemistry , Chemical Engineering and Materials Science , Suzhou Universtiy , Suzhou 215021 ,China)

Abstract: It is an effective measure to produce high-belite cementitious material by burning gold mine tailings and limestone at high temperature after milling . The mineral composition of this cementitious material was measured using X-ray diffraction . The scanning electron microscopy (SEM) was also used to study its hydration production and cementitious property as well . The preliminary investigation shows that it iss feasible to generate high-belite mineral admixture using gold mine tailings . Within the hydration products of the high-belite cementitious material , the quantity of AFt phase was increased which could offer a reinforcement for the contraction effect of the paste . As a result , the microstructure could be improved and harden cement paste got more homogeneous and dense .

Key words: gold mine tailings ; cementitious material ; high-belite ; hydration products

随着对水泥工业可持续发展问题认识的日益提高,人们对以硅酸三钙(C_3S)为主导矿物相的硅酸盐水泥也有了新的认识。从化学角度看,硅酸盐水泥尽管具有高的早期活性和强度,但其水化产物中 $Ca(OH)_2$ 数量多、晶粒粗大,水化硅酸钙凝胶的 Ca 与 Si 摩尔比高,导致其抗溶出性能差、抗化学侵蚀能力弱、胶凝性能低、界面结合弱。另外,硅酸盐水泥还有水化热高、对混凝土外加剂适应性差等缺点,这些均不利于混凝土材料的高性能化和结构优化。从生产角度来看,水泥熟料和水泥的化学组成 CaO 含量过高,是产生高能耗、高污染和资源浪费的根本原因。因此,降低水泥中的 CaO 含量或水化产物中 $Ca(OH)_2$ 含量势在必行,国内外众多学者已着手开展高贝利特相水泥的研究[1-5]。

黄金尾矿是黄金选矿提取黄金精矿后所排放的矿石废料,呈黄色粉状,有较小的粒度和相对均匀的粒度分布,含较多 SiO_2、CaO 和一定量的 Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO,有较高的表面能和潜在反应活性,是良好的硅酸盐建筑材料的原料。为扩大黄金尾矿的综合利用范围,尽可能多处理黄金尾矿,节约土地和资源[6,7],作者旨在将黄金尾矿作为制备高贝利特相胶凝材料的原料加以利用,实现黄金尾矿的资源化。

收稿日期:2008-08-26 .
作者简介:张国强(1983-),男,硕士生 .E-mail :xiaogx@suda .edu .cn

1　试　验

1.1　原材料

试验所用原料的化学成分分析结果见表 1。

表 1　原材料的化学成分分析　　/%

原材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Loss
黄金尾矿	30.24	6.66	6.09	26.48	3.02	1.13	1.28	24.04
石灰石	3.87	1.20	0.34	52.40	0.42	0.10	0.05	41.54

1.2　方　法

将原材料烘干并粉磨至所需细度后备用。粉体细度测试依据 GB/T 1345—1991《水泥细度检验方法(80 μm 筛筛析法)》检验;粉体比表面积测定按照 GB/T 8074—1987《水泥比表面积测定方法(勃氏法)》进行;游离氧化钙含量测定采用甘油-乙醇法;硬化水泥浆体抗压强度试验采用 2 cm×2 cm×2 cm 小试块,水胶比为 0.4(质量比),标准养护。

1)胶凝材料的制备　以黄金尾矿、石灰石为原料,配制、煅烧富含 β-C_2S 的胶凝材料。根据配料计算,按黄金尾矿∶石灰石 = 1∶1(质量比)混合均匀(筛余 1.3%),加入少量水后用金属试模压制成若干个圆柱料段(规格　25 mm×35 mm),经烘箱(110 ℃)烘干后,将料段放入马弗炉内,在 1 350 ℃下高温煅烧并保温 1 h。煅烧完成后取出样品,迅速用电风扇鼓风使料段急冷到室温。将大量煅烧料段破碎、研磨制成高贝利特相矿物粉体(以下简称 JS 粉,筛余 1.1%,游离氧化钙含量 0.84%)。

2)水化试样的制备　为了分析高贝利特相胶凝材料(JS 粉)的水化情况,对它们在不同龄期的水化物物相进行分析,制作 20 mm×20 mm×20 mm 立方体净浆小试块,配比为:m(水)∶m(JS 粉) = 0.4∶1。成型 24 h 后拆模移至水中进行标准养护,至相应龄期取出并破碎成小块,浸入无水乙醇中终止水化,测试备用。

3)水化物的表征　使用日本日立公司的 S-4700 型冷场发射型扫描电子显微镜(SEM)对水化物形貌进行分析,加速电压为 15 kV;用德国布鲁克公司 D8 Focus 型 X-Ray 衍射仪(辐射源为 Cu 靶,40 kV/40 mA)进行物相组成分析(XRD)。

2　结果与分析

2.1　高贝利特胶凝材料的 XRD 和岩相分析

对高温煅烧制备的 JS 粉试样进行 X 射线衍射分析,其图谱如图 1 所示。由 X 射线衍射图谱可以看出:经高温煅烧制备的 JS 粉试样含有大量贝利特相(β-C_2S)、C_3S、少量 C_3A 和 C_4AF 相。

采用反光显微镜观察高贝利特胶凝材料的岩相结构,用 1% 硝酸酒精溶液浸蚀。图 2 是高贝利特相胶凝材料的岩相照片(放大 400 倍)。如图 2 所示,外形呈圆粒状、颜色较浅的矿物是 B 矿(C_2S),大小在 10—40 μm,矿物含量较多,形状较规则,发育情况较好。外形呈板状或长柱状、颜色较深的矿物为 A 矿(C_3S),其晶体边棱平直,大小在 20—50 μm。中间相分布不均匀,以点滴状、点线状和骨骼状为主。

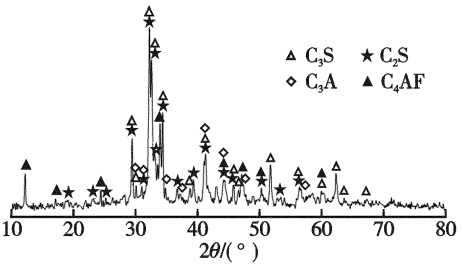
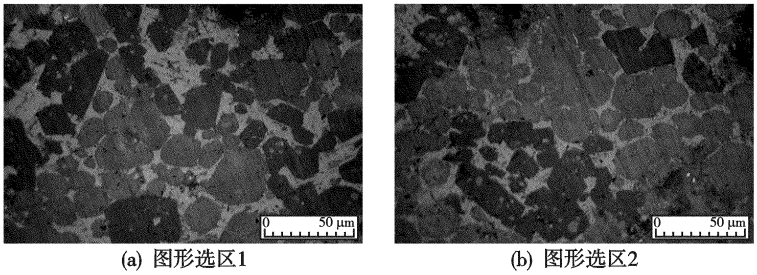


图1　高贝利特相胶凝材料的XRD图谱



(a) 图形选区1　　(b) 图形选区2

图2　高贝利特相胶凝材料的岩相照片

2.2　水化物的 XRD 分析

图 3 给出高贝利特相胶凝材料水化 3 d、7 d、28 d 的 X 射线衍射图谱。如图 3 所示,当试样水化到 3 d 时,出现了 C-S-H 凝胶、AFt、$Ca(OH)_2$、C_3S 和 C_2S 的特征峰;当水化进行到 28 d 时,浆体中的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰显著升高,表明当试样水化到 28 d 时,水化反应进行的程度较高。试验表明:试样各龄期水化产物的 XRD 图中均出现了较为明显的 C-S-H 凝胶、AFt、$Ca(OH)_2$ 和水泥熟料矿物的特征峰,即与硅酸盐水泥的水化产物的种类相同。

2.3 水化物的 SEM 分析

图 4 为高贝利特相胶凝材料在不同龄期(3 d、7 d、28 d)浆体的水化产物微观形貌(10 000 倍)。如图 4 所示,3 d 龄期水化试样内部颗粒表面已经生长出一些絮状 C-S-H 凝胶;水化至 7 d 龄期时絮状 C-S-H 凝胶数量增多,填充于颗粒间隙中,但基本没有针状 AFt;28 d 龄期的 SEM 图像中可以发现一些细针状的 AFt 晶体。由于水化反应生成 AFt 晶体的过程中产生一定的膨胀作用,填补了水化浆体空间中的空洞,使得浆体结构趋于均匀且密实度得到增强。通过 SEM 观察显示,随着水化龄期的延长,高贝利特胶凝材料浆体结构日趋均匀和密实化,28 d 的浆体微结构已十分致密,这主要由大量的凝胶产物相互叠加黏结而成。

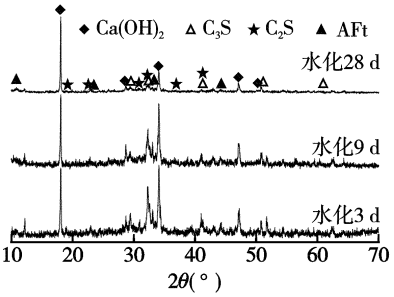
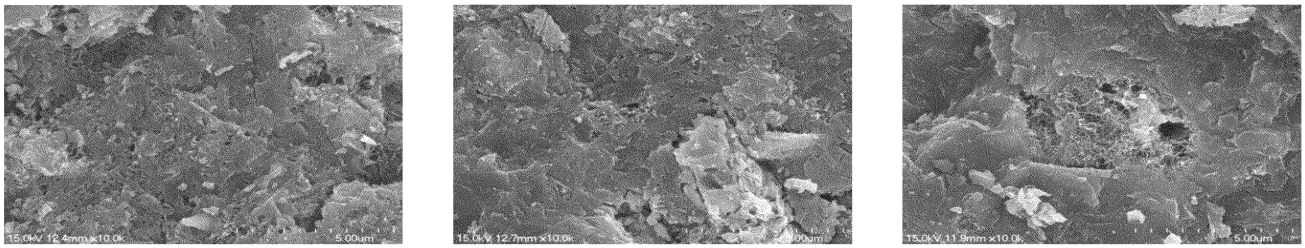


图3 各龄期高贝利特胶凝材料浆体的XRD图谱



(a) 3 d (b) 7 d (c) 28 d

图4 水化试样各龄期的SEM照片

2.4 高贝利特材料的胶凝性能

为考察高贝利特相矿物材料的胶凝性能,将硅酸盐水泥熟料和 JS 粉均配入 4.0%(质量分数)石膏粉(石膏 SO_3 含量 49.65%)磨制成试样 C1 和 C2,然后分别按水灰比(质量比)0.4 配制拌和成净浆,将拌和好的净浆置于 2 cm×2 cm×2 cm 的模具中,成型 24 h 后拆模移至水中进行标准养护,至相应龄期取出后测试试样的抗压强度。2 种试样在不同龄期的抗压强度和强度变化图分别见表 2 和图 5。

表 2 水化熟料的矿物组成及净浆试块的抗压强度

试样	矿物组成/%				比表面积/	抗压强度/MPa				
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	($m^2 \cdot kg^{-1}$)	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d
C1	65.56	13.16	8.51	7.78	357	35.4	47.8	56.1	63.5	64.8
C2	30.74	41.64	4.56	15.2	379	27.8	38.7	52.3	69.4	73.1

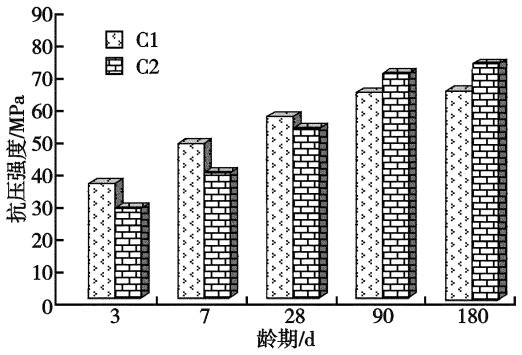


图5 试样C1和C2在不同龄期的抗压强度

由表 2 和图 5 可以看出:高贝利特胶凝材料早期(1—7 d)抗压强度相对较低,但 7 d 以后的强度增进速率较快,28 d 强度可达到传统硅酸盐水泥强度的 93.2%,此后强度的发展保持较高的增幅,90 d 龄期时高贝利特胶凝材料的抗压强度超出同龄期硅酸盐水泥 5.9 MPa,水化反应进行至 180 d 龄期时二者强度的差值增大到 8.3 MPa。以上数据表明:利用黄金尾矿制备的高贝利特材料具有良好的胶凝性能。

3 结 论

a.利用黄金尾矿和石灰石可在较低温度下烧成胶凝性能优良的高贝利特水泥胶凝材料,为黄金尾矿的综合利用创造了条件。不仅为矿山企业节省用于尾矿排放、土地占用和环境保护等方面的费用,同时,还为水泥企业找到了一种价廉物美的原材料。

b.高贝利特水泥胶凝材料的主要矿物为 β-C_2S、C_3S、少量 C_3A 和 C_4AF 相。B 矿(β-C_2S)结晶良好,大小在 10—40 μm,矿物含量较多,形状较规则;同时形成呈板状或长柱状的 A 矿(C_3S),大小在 20—50 μm。

c.高贝利特相胶凝材料水化时,水化产物 AFt 晶相的数量较多,起到了良好的补偿收缩作用,改善了硬化水泥石的结构,后期强度较高。

(下转第 89 页)