

# 金尾矿发泡水泥制备及性能研究

郭家林,王之宇

(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:**以金尾矿和水泥为主要原料,双氧水作为发泡剂,辅以其他添加剂,制备发泡水泥。选取主要因子进行正交试验,最终确定最佳配比。试验结果表明,最佳配比为双氧水量4.5%,母料量0.44%,水料比0.45,金尾矿添加量15%。该发泡水泥性能良好,28 d 抗压强度为0.52 MPa,干密度小于300 kg/m<sup>3</sup>。

**关键词:**发泡水泥;金尾矿;双氧水

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.024

中图分类号:TD989;TU528.1 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0105-04

环境与资源问题是当今世界面临的两大主要问题,人类社会的发展在消耗大量资源的同时也污染了环境,金属矿山尾矿污染便是其中之一。随着人们对环境保护意识的不断加强,许多技术人员围绕尾矿的开发和再利用开展了大量的工作,取得了喜人的成绩。但从总体上看,尾矿的再利用水平低,应用范围还非常有限。与再利用目标还有相当大的差距<sup>[1]</sup>。因此,对金属矿山尾矿的综合利用,已成为环境保护和金属矿山资源综合利用的一个重要课题。

商洛市共有金矿24处,其中岩金矿13处、砂金矿9处、伴生金矿2处,探明储量约80 t。矿山金品位一般为3~9 g/t,众多金矿产生的尾矿量也是很大的,造成的环境问题日益突出。因此,寻求一种高效可行的尾矿利用方法迫在眉睫。实践表明,利用尾矿来生产建筑材料是实现尾矿综合利用的一条有效途径。发泡水泥是一种常用的建筑保温材料,在建筑物地暖系统、吸隔声屏障、墙体屋面保温隔热工程、建筑物轻质垫层等具有巨大的市场需求和广阔的推广应用前景<sup>[2-4]</sup>。如果能在保证产品性能的前提下掺入适量金尾矿,可为商洛金尾矿综合利用找到一条经济实惠的道路。

## 1 试 验

发泡水泥的早期强度由水泥与水发生反应生成胶凝材料提供,应具有早期强度高、速凝的特点。考虑尾矿中含有大量氧化钙、二氧化硅等成分与水泥生料相同,用其代替部分水泥,可以对金尾矿进行利用,减少固体废弃物排放量,对环境起到保护作用,同时降低生产成本,提高企业竞争力。

### 1.1 试验原理

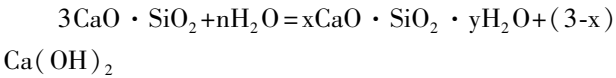
水泥主要是由硅酸三钙( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、硅酸二钙( $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、铝酸三钙( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )和铁铝酸四钙( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )四种矿物组成的,它们的相对含量大致为:硅酸三钙37%~60%,硅酸二钙15%~37%,铝酸三钙7%~15%,铁铝酸四钙10%~18%。这四种矿物遇水后均能起水化反应,但由于它们本身矿物结构上的差异以及相应水化产物性质的不同,各矿物的水化速率和强度,也有很大的差异。按水化速率可排列成:铝酸三钙>铁铝酸四钙>硅酸三钙>硅酸二钙。按最终强度可排列成:硅酸二钙>硅酸三钙>铁铝酸四钙>铝酸三钙。而水泥的凝结时间,早期强度主要取决于铝酸三钙和硅酸三钙。

收稿日期:2016-03-30

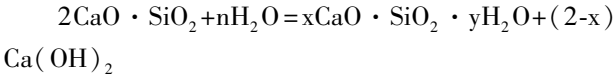
基金项目:商南县科技计划项目(SNK2014-2);商南县科技计划项目(SNK2014-1);陕西省尾矿资源利用重点实验室专项科研计划项目(14KY-FWK03)

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

硅酸三钙在常温下的水化反应生成水化硅酸钙 (C-S-H 凝胶) 和氢氧化钙。



β-C<sub>2</sub>S 的水化与 C<sub>3</sub>S 相似,只是水化速度较慢。



发泡水泥是在搅拌好的料浆中加入发泡剂产生气泡,使其具有抗压强度大、导热系数小、干密度轻等优质性能,能广泛应用在建筑外墙。生成气泡的方式有化学发泡和物理发泡,发泡剂会在水泥与水发生水化反应生成胶凝材料中产生大量气泡,通过分解而释放出大量气体,受热条件下在料浆中形成

表 1 金尾矿化学成分/%

Table 1 Chemical composition of the gold tailings

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	FeO	烧失量
46.73	7.06	2.43	1.26	20.68	0.26	1.88	0.43	0.13	0.16	0.74	18.34

试验前应对金尾矿进行磨细处理,并对金尾矿进行粒度分析,筛分结果表明+74μm 9.05%, -74+44 μm 73.61%, -44μm 17.34%。磨矿细度-74μm 粒级达到 80% 以上,防止颗粒过大对试验结果造成负面影响。

1.3 试验仪器

本试验所用到的仪器有: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、SMΦ500 mm×500 mm 试验磨机、160 mm×160 mm×160 mm 模具和温度计等。

1.4 试验流程

试验用水为普通自来水,水温保持在 35℃,以消除水温对试验结果干扰。试验流程见图 1。按照原料配比,依次称量水泥、金尾矿、母料(乳化后的硬脂酸钙、三乙醇胺等混合物)、纤维和双氧水(有效成分 30%)等。对于纤维用量按 0.05%。

试验步骤:

(1)将水和纤维同时加入到搅拌槽内,固定在水泥胶砂搅拌机上,用中速将搅拌槽中的纤维搅拌均匀,防止纤维结团;

(2)加入水泥、金尾矿等固体混合料,进行高速搅拌;

(3)加入母液搅拌,待均匀后加入发泡剂双氧水,高速搅拌 6 s,将浆料迅速倒入模具。

(4)待发泡结束后,将制备好的产品进行恒温

无数微小的泡孔,使原来的实心材料变成多孔海绵。本试验采用双氧水作为化学发泡剂。

1.2 试验原料

试验原材料主要有 PC32.5 水泥,商洛市商州区杨斜镇鑫丰源矿业开发有限责任公司的金尾矿,双氧水(其中有效成分为 30%),母料(主要成分包含硬脂酸钙、速凝剂、表面活性剂等)以及纤维。

从金尾矿原料特性分析(表 1)可以看出,金尾矿含有大量的氧化钙和氧化硅,结合双氧水发泡水泥生产的特点,用金尾矿代替部分水泥。这样不仅减少了水泥的用量,同时对固体废弃物金尾矿进行了再利用,减少对环境的压力。

恒湿箱养护(温度 20℃,相对湿度 95%),24 h 后进行脱模,28 d 后切割成型并测试其抗压性能。

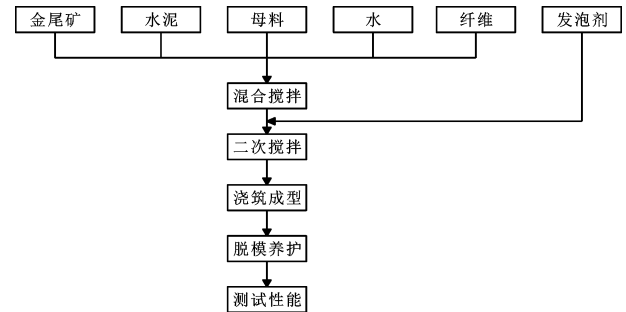


图 1 发泡水泥制备试验流程

Fig. 1 The preparation process of gold Tailings foam cement

1.5 试验设计

本试验采用正交试验设计的方法。在前期单因素试验所取得因素范围的基础上进行正交试验,分析金尾矿添加量(金尾矿占总固体料比例)、母料量(母料占总固体料比例)、水料比(水占总固体料比例)和双氧水量(双氧水占总固体料比例)对发泡水泥 28d 抗压性能强度影响。因素水平分配见表 2。

按照正交表设计的配比制备试件,测试试件 28 d 抗压强度,对每个试件测 3 次并计算平均值作为 28 d 抗压强度,试验结果见表 3。

从表 3 可以直观的看出随着金尾矿和双氧水的

增加,发泡水泥的 28 d 抗压强度减小。当金尾矿添加量为 15%,双氧水为 4.5% 时,发泡水泥 28 d 抗压达到最大,为 0.52 MPa。

表 2 发泡水泥原料因素水平

Table 2 Factors and levels of foam cement

试验编号	A 双氧水量 /%	B 母料量 /%	C 水料比	D 金尾矿添 加量/%
1	4.5	0.44	0.45	15
2	4.8	0.48	0.48	30
3	5.1	0.52	0.51	45

由表 3 可以看出第一列因子 A 为 1 水平,双氧水为 4.5% 时,对应不同的抗压强度共做了 3 次试验,1、2、3 号抗压强度试验结果的代数和记为 IA,称为 A 因子的 1 水平综合值。而均值 1 则为三次试验的平均值:均值 1 = IA/3 = (0.52+0.41+0.35)/3 = 0.427

同理,均值 2 = IIA/3 = (0.33+0.47+0.38)/3 = 0.393,均值 3 = IIIA/3 = (0.34+0.30+0.42)/3 = 0.353。

显然,IA 是 A 因子 1 水平出现 3 次,B、C、D 因子的 1、2、3 水平各出现一次,所以 IA 反映了三次 A1 水平的影响和 B、C、D 因子的 1、2、3 水平各有一次影响,IIA、IIIA 也反映了同样的问题。比较 IA、IIA 和 IIIA 的大小时,认为 B、C、D 因子对 IA、IIA 和 IIIA 的影响基本相同。因此,把 IA、IIA 和 IIIA 之间的差别看作是由于 A 三个不同水平的因素而引起的,这就是正交表提供的均匀可比性。

表 3 28 d 抗压强度试验结果

Table 3 The compressive strength of foam cement in 28 days

试验编号	双氧水量 (A)/%	母料量 (B)/%	水料比 (C)	金尾矿添 加量(D)/%	抗压强度 /MPa
1	4.5	0.44	0.45	15	0.52
2	4.5	0.48	0.48	30	0.41
3	4.5	0.52	0.51	45	0.35
4	4.8	0.44	0.48	45	0.33
5	4.8	0.48	0.51	15	0.47
6	4.8	0.52	0.45	30	0.38
7	5.1	0.44	0.51	30	0.34
8	5.1	0.48	0.45	45	0.30
9	5.1	0.52	0.48	15	0.42

同理可以得出 B、C、D 因子各水平的均值,其结果见表 4。由上述分析可得知:按正交表各列综合计算值的差异,反映了各列因数当水平不同时的影

响。

在计算均值的最大值与最小值之差,这个称为极差,记作 R。算出 A、B、C、D 四因子的极差结果列于表 5。由上述分析可知:每列的极差的大小,能够反映该列因子由于水平变化对指标影响的大小。

表 4 试验结果极差分析

Table 4 The extreme difference analysis of test results

因素	均值 1	均值 2	均值 3	极差 R
A	0.427	0.393	0.353	0.074
B	0.397	0.393	0.383	0.014
C	0.400	0.387	0.387	0.013
D	0.470	0.377	0.327	0.143

## 2 结果分析

### 2.1 原料影响分析

#### (1) 双氧水量

双氧水作为发泡剂,直接影响发泡水泥最终密度,通过前期试验发现双氧水量大于 5.5%,发泡速度过快,容易出现塌模现象;双氧水量小于 4.2% 时,发泡比例过小,干密度过大,影响后期使用。

#### (2) 母料量

母料作为稳泡剂,其保证早强作用。水泥水化反应较慢,在发泡初期需要有一定的早期强度,防止出现塌模,母料是一种表面活性剂,可以减小水的表明张力,能够控制气泡液膜的结构稳定性,使表面活性剂分子在气泡的液膜有秩序的分布,从而保证早强防止塌模,需要合适的量来保证早期强度。母料量过大,浆料稠化速度加快,不能与发气过程同步,因而产生坯体收缩和下沉。

#### (3) 水料比

水料比直接影响水化反应,水料比过大,水化骨架结构没有大面积形成,浆料流动性太强,容易出现塌模;水料比太小,试块前期表面容易开裂及内部发泡不均匀,后期水化反应缺水造成凝胶物质生成少,强度低。通过试验的水料比 0.45 合适。

#### (4) 金尾矿添加量

在发泡水泥生产过程中随着水泥量增加,抗压强度增大,水泥水化反应生成了凝胶物质,最终强度取决于  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  和  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  的量,金尾矿的活性不够,大量的 CaO 和  $\text{SiO}_2$  在反应中并没有生成化合物,不能提高强度,因此随着金尾矿添加比例增加,强度是下降趋势。

### 2.2 发泡水泥影响因素主次顺序

由极差的大小可以得到影响发泡水泥抗压强度的主次因素为:RD>RA>RB>RC,即金尾矿添加量>双氧水量>母料量>水料比。

根据 R 数值的大小排序可以判断影响因数的主次,金尾矿添加量>双氧水量>母料量>水料比

### 2.3 最佳配比

由试验指标来选取较佳水平,试验指标越大表明抗压强度越大,那么就取各因子综合水平值最大值,它所对应的水平就是试验方案,即双氧水量 4.5%,母料量 0.44%,水料比 0.45,金尾矿添加量 15%。这种试验组合正好出现在正交表的 9 次试验中,试验测得其抗压强度最大,与分析相符合。

### 2.4 金尾矿发泡水泥性能指标

按照国家建筑工业行业标准《泡沫混凝土》(JG/T 266-2011)对金尾矿发泡水泥制品进行干密度测试。取 3 块试件放在温度为(60±5)℃干燥箱内烘干至前后两次相隔 4 h 的质量差不大于 1 g,取出后,试件应放入干燥器内并在试件冷却至室温后称量试件烘干质量,精确至 1 g。

通过此方法对较佳配比的试件干密度进行测定,结果为 278.5 kg/m<sup>3</sup>、277.9 kg/m<sup>3</sup>、278.0 kg/m<sup>3</sup>,干密度小于 300 kg/m<sup>3</sup>,为较佳等级 A03 级。

陕西省工程建设标准《泡沫混凝土板外墙外保温系统应用技术规程》(DBJ61/T 86-2014)要求发

泡水泥抗压强度≥0.4 MPa。最佳配比金尾矿发泡水泥抗压强度 0.52 MPa 大于陕西省工程建设标准。

## 3 结 论

以水泥、金尾矿、母料、纤维和双氧水原料制备的发泡水泥,磨矿细度-74 μm 粒级达到 80% 以上,纤维量 0.05%,水温 35℃时:

(1)对发泡水泥抗压强影响因素主次为金尾矿添加量>双氧水量>母料量>水料比。

(2)当双氧水量 4.5%,母料量 0.44%,水料比 0.45,金尾矿添加量 15%,发泡水泥 28 d 抗压强度最高为 0.52 MPa,干密度小于 300 kg/m<sup>3</sup>。

### 参考文献:

- [1] 张国强. 黄金尾矿在水泥中的资源化利用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [2] 彭志辉, 陈明凤, 彭家惠, 等. 废弃聚苯乙烯泡沫(EPS)外墙外保温砂浆研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2006, 27(5): 101-104.
- [3] 张萌, 田清波, 徐丽娜, 等. 发泡水泥研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2014(10): 2547-2550.
- [4] 刘亮森, 刘志云. 重庆地区外墙外保温技术[J]. 中国建材科技, 2013(4): 28-31.
- [5] Muhammad Mamun, Vivek Bindiganavile. Sulphate resistance of fibre reinforced cement-based foams[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(8): 3427-3442.

## Preparation and Study of Gold Tailings Foam Cement

Guo Jialin, Wang Zhiyu

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

**Abstract:** In this paper, the foam cement was prepared using gold tailings and cement as main raw material, hydrogen peroxide solution as frother, as well as some other additives. The optimum material ratio was established according to the orthogonal tests. The results showed that the optimum ratio was hydrogen peroxide solution 4.5%, additives 0.44%, water to material ratio 0.45 and gold tailings 15%. The compression strength of foam cement can reach 0.52MPa in 28 days and dry density is less than 300 kg/m<sup>3</sup>.

**Keywords:** Foam cement; Gold tailings; Hydrogen peroxide solution