

石膏尾矿在新型墙材料生产中的利用研究

吴 瑾¹ 冯永林¹ 刘 娜²

1. 甘肃省有色工程勘察设计研究院 甘肃 兰州 730000

2. 自然资源部高寒干旱区矿山地质环境修复工程技术创新中心 甘肃 兰州 730000

摘要: 优化石膏尾矿制备新型墙材料的配比方案, 为石膏尾矿的利用及技术转化提供新思路。本研究以现有的石膏尾矿制备墙材料研究为基础, 改变以往的单向研究, 从石膏尾矿和墙材料生产厂家进行着手, 以白银市某石膏尾矿及兰州市某新型墙材料生产厂家为例, 通过现场调研石膏矿山、石膏加工厂家、尾矿利用厂家, 并利用成分分析、配比测试等技术手段辅以X射线衍射分析等, 对尾矿进行利用分析, 研究利用石膏尾矿生产新型墙材料的原材料配比生产技术。

关键词: 石膏尾矿; 新型墙材料; 水泥; 纤维

Study on the utilization of gypsum tailings in the production of new wall materials

Wu Jin¹, Feng Yonglin¹, Liu Na²

1. Gansu Nonferrous Engineering Survey and Design Institute, Lanzhou 730000, Gansu

2. Technical Innovation Center for Mine Geological Environment Restoration Engineering in High Cold and Arid Areas, Ministry of Natural Resources, Lanzhou 730000, Gansu Province

Abstract: Optimizing the proportioning scheme of gypsum tailings to prepare new wall materials provides new ideas for the utilization and technical transformation of gypsum tailings. This study is based on the existing research on the preparation of wall materials from gypsum tailings, and changes the previous one-way research, starting from the manufacturers of gypsum tailings and wall materials, taking a gypsum tailings manufacturer in Baiyin City and a new wall material manufacturer in Lanzhou City as examples, through on-site investigation of gypsum mines, gypsum processing plants, and tailings utilization plants, and using technical means such as composition analysis, ratio test, supplemented by X-ray diffraction analysis, etc, The utilization of tailings is analyzed, and the raw material proportioning production technology of using gypsum tailings to produce new wall materials is studied.

Key words: gypsum tailings; New wall materials; Cement; fibre

引言: 石膏尾矿是开采石膏矿时, 二水石膏品位低于55%的尾矿及掘出的废石、矿体覆盖层、夹石等^[1]。国内对石膏矿的开采工作均开展较早, 对于石膏尾矿的研究主要有以下几个方向: (1) 将石膏尾矿、钾长石、滑石等原料按照配料—球磨—造粒—压制成型—烘干—烧成等生产工艺制成陶瓷墙地砖^[2]。(2) 将石膏尾矿破碎磨细与矿渣粉、粉煤灰、Ca(OH)₂、早强剂按一定配比混合制成一种新型胶凝材料。(3) 向经球磨、过筛的石膏尾矿中加入助剂并充分研磨混合, 在不同高温条件下研制黑色玻璃^[2]。(4) 石膏尾矿高温煅烧作为水泥的混合材料。(5) 以石膏尾矿和矿渣、粉煤灰、水泥为基本组分湿热养护制备墙材料。(6)

通过掺加外加剂、增强材料与填料, 用半干压成型方法, 生产尾矿砖与新型墙材料。但以上方法因生产工艺难、能耗高、掺料多、养护复杂等问题, 致使实际工业转化存在较多问题。

1 原材料选用

1.1 石膏尾矿

因自身石膏含量低, 且伴生矿物长石、石英等为瘠性料, 所以纯石膏尾矿的抗折、抗压强度都很低, 尾矿的胶凝性能也很差, 同时, 石膏尾矿分布区域性较强, 不具有普遍性, 各区域的配比方案不能较好的通用。

本次研究所用的石膏尾矿成分如下表所示:

表1 石膏尾矿化学组成

成分	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O ⁺	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	烧失量
含量	5.97	20.91	2.47	10.57	1.49	4.58	0.271	21.82	23.50	18.95

由表可以看出,该石膏矿的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其次为 SiO_2 、 Al_2O_3 ,这些都是对石膏尾矿性能产生影响的重要因素。该石膏矿床属湖相沉积型矿床,由泥岩、粉砂岩、石膏组成。分别按照 CaO 、 SO_3 、结晶水含量折合计算二水石膏含量并以三者中数之最低的值得到该尾矿原料中二水石膏品位为50.50%。

结合X射线衍射分析、尾矿部分理化性质,对其矿物成分进行分析,主要包含二水石膏、硬石膏、伊利石、石英、长石、方解石和有机盐类等矿物。

提高石膏材料的强度、抗水性、抗蚀性和耐久性最有效的方法是将其与水泥、石灰和憎水性外加剂结合使用,但该方法往往因成本受限,至于强度和抗水性的增加,则是通过混合组分相互反应形成水化产物来实现。

1.2 建筑石膏

半水石膏由天然二水石膏在 $107\sim 170^\circ\text{C}$ 的干燥条件下加热形成,具有轻质、耐火、保温、吸声、凝结硬化快以及施工便利等优点^[3],且具有独特的“呼吸功能”和“调湿功

能”,属于绿色环保建筑产品。

1.3 水泥

石膏制品强度低、防水性能差,且受潮后会出现翘曲变形等现象,所以,没有进行防水处理的石膏不具备良好的防水性。本研究采用内掺法按照比重掺入硅酸盐水泥,从而减少收缩、提高抗冻性,在提高耐水性能基础上提升抗压能力,促进石膏制品使用的持久性。本次试验所用水泥为P.O普通硅酸盐水泥,强度等级42.5。

1.4 增强材料

纤维的掺入会大幅度提高墙板的抗裂性能,其对墙板的抗折强度影响较大,尤其会在早期对墙板抗折强度的形成起到显著作用。本次研究使用玻璃纤维,该材料是一种性能优异的非金属材料,有良好的绝缘、耐热、抗腐蚀性能,且机械强度高,在温度变化时性能也相对稳定。

1.5 搅拌用水

对当地水源进行试验分析:

表2 水质简分析

检项	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
值	53.6	2.42	25.2	16.0	89.2	12.8	6.13	187
	PH	游离二氧化碳	总碱度	总硬度				
	无量纲	mg/L	mg/L	mg/L				
	8.54	0.00	164	240				

现所用水含 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 较多,呈弱碱性,PH值为8.54,总硬度240mg/L,为硬质水,无游离二氧化碳存在,对混凝土无侵蚀性。

2 试验配比

综合考虑膏渣胶结料的强度、耐水性、经济指标、适用范围确定选定原材料的配合比:

2.1 石膏尾矿+半水石膏+水泥

结合已有研究基础,本次试验配比方案水泥掺量确定为5%、10%;石膏尾矿及建筑石膏掺量确定为7:3、8:2、9:1(表5),按照排列组合方式共确定6种不同比例的配比方案(表3)。

表3 原材料配比表

因子	配比	A	B
		尾矿:建筑石膏	水泥(%)
1		7:3	5
2		8:2	10
3		9:1	/

表4 原材料配比方案

性能 因子	性能		7d抗折强度/MPa	7d抗压强度/MPa
	A	B		
1#	1	1	3.28	9.20
2#	1	2	2.57	8.27
3#	2	1	2.99	8.31
4#	2	2	2.45	7.71
5#	3	1	2.51	6.94
6#	3	2	2.09	5.92

由表可知,材料力学性能随着石膏掺量的增多而提升,且当水泥掺量为5%时,材料力学性能提升效果显著,抗折强度增幅22.3%~31.1%、抗压强度增幅25.3%~32.5%;继续增加水泥掺量至10%,材料力学性能反而有所下降,近乎0水泥掺量水平。

在材料中掺入一定量的水泥有利于力学性能的提高,石膏基混合胶结材水化时,各组分的水化反应速度不同,半水石膏的水化速率比硅酸盐水泥快得多,首先形成二水石膏结晶结构网,水泥中的铝酸三钙与石膏发生反应,生成具有胶凝性的针状晶体三硫型水化硫铝酸钙(简称钙矾石)^[3];水泥所含的硅酸三钙与硅酸二钙发生水化反应,生具有胶凝性能的水化硅酸钙凝胶填充在以石膏为主的结晶结构网中并与其共存。

但随着水泥掺量加大,石膏掺量相对减少,加之钙矾石数量的增多导致其体积增大,引起石膏结晶结构网的破坏,

抗折、抗压强度下降。

综上所述,在该试验配比方案中,确定方案3#为最佳配比作为后续方案实施的基础,该方案水泥掺量适量为5%,确保其在材料力学性能提升方便发挥积极作用,建筑石膏掺量与尾矿掺量配比2:8,该掺量下力学性能增幅最大,经济成本较低,且尾矿利用率高。

2.2 石膏尾矿+半水石膏+水泥+纤维材料

虽然胶凝材料经过配比方案1中的水化反应形成较高的强度,但是当未掺纤维的胶凝材料承受极限荷载而发生破坏时,胶凝材料会发生脆断,由此将其直接作为墙体材料来使用是不利的。

(1)石膏尾矿+半水石膏+水泥+纤维丝

在3#方案配比方案中加入长度为2~3cm、掺量为0.1%~0.6%的玻璃短纤维丝,制作试块进行试验:

表5 不同增强材料掺量下的石膏尾矿物理性能表

编号	增强材料掺量	其他原材料	抗折强度 (MPa)	抗压强度 (MPa)
7#	0.1%	尾矿: 建筑石膏 = 8:2; 水泥掺量5%	3.0	8.32
8#	0.2%		3.0	8.34
9#	0.3%		3.23	8.71
10#	0.4%		3.57	8.83
11#	0.5%		3.66	8.97
12#	0.6%		3.91	9.04

纤维增强材料的添加对抗压强度作用较弱,当掺量由0.1%变化到0.6%时,抗压强度仅增加约0.72MPa,提高8.65%,而抗折强度增加0.91 MPa,增幅为30.33%。所以说,纤维类增强材料主要增强砌块的韧性,提高制品的抗折、抗裂性能。

试验中,随着荷载的增大,试件逐渐出现多条裂缝,但虽受压破坏却并未碎裂,表明混杂玻璃纤维试件有较好的延性。综合考虑抗折强度增幅及成本,将纤维掺量确定为0.4%,即方案10#。

(2)石膏尾矿+半水石膏+水泥+纤维丝+纤维网

为了更好地解决产品掉角问题,本次试验对上述配比下的材料在上下层面附玻璃纤维网,利用网状结构的纤维交错穿行特点,提高经纬向抗拉力,玻璃纤维网以玻璃纤维织物为基材,经高分子抗乳液浸泡涂层,白色,网眼尺寸8mm*8mm^[4]。

3 结论

(1)通过生产工艺调整,制定1.石膏尾矿+无水石膏+水泥及2.石膏尾矿无水石膏+水泥+纤维材料的试验方案,通过物理实验性能测试,得出1中最佳配比方案3#,其抗折强度2.99MPa、抗压强度8.31MPa;在3#方案基础上添加不同比例的玻璃纤维材料,并得出最优方案10#,其抗折强度

3.57MPa、抗压强度8.83MPa;即最终轻质隔墙板原材料配比方案为:配比为石膏混合料(尾矿:建筑石膏=8:2):水泥:纤维丝=94.6:5:0.4,在此基础上,板材生产过程中上下附玻璃纤维网。

(2)利用上述方案进行成品生产并进行产品质检试验,其抗折、抗压、抗冲击等各项指标均满足国家标准。

(3)该研究制备墙材料因使用的原材料种类少,区域性差异减小,从而减少了地域原因导致的结果偏差;因取消了原生产方案中生石灰的使用,较好的避免了“反碱”问题;通过纤维网的使用,也较好的解决了板材“掉角”问题。因此,该方案可投入实际生产。

参考文献

- [1]杨新亚.废弃石膏尾矿制造新型墙体砌块的研究[J].中国资源综合利用,2006(02):22-24.
- [2]杨新亚.石膏尾矿现状及资源化利用进展[J].中国矿业,2006(04):37-38+45.
- [3]杨冬蕾.废弃石膏尾矿制造新型墙体砌块的研究[J].硫酸工业,2018(10):50-52
- [4]水泥掺量对脱硫石膏自流平材料的影响,权刘权,张菁燕,李东旭,杨江金.[J]非金属矿,2012,35(01):30-32.