



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115093179 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202210711324.0

(22) 申请日 2022.06.22

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市玄武区孝陵卫
200号

申请人 浙江中劲环保科技有限公司

(72) 发明人 崔崇 施紫桐 崔晓昱 张士华
丁锡锋

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心
32203

专利代理师 邹伟红

(51) Int. Cl.

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 40/02 (2006.01)

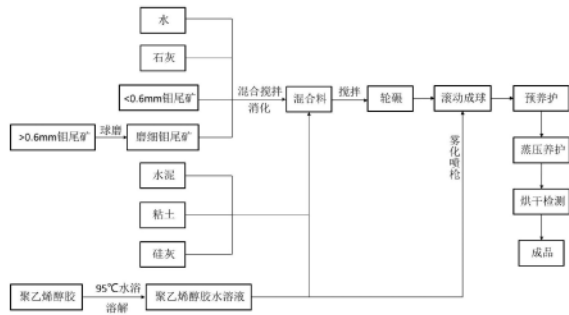
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用钼尾矿制备高强人造集料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用钼尾矿制备高强人造集料的方法。该人造集料按照钼尾矿:磨细钼尾矿:石灰:硅灰:水泥:粘土=(35~50):(20~35):(15~20):(1~5):5:5的质量百分比进行混合搅拌、消化、搅拌、轮碾、滚动成球、养护。该钼尾矿人造集料的堆积密度在1200~1350kg/m³、表观密度2100~2300kg/m³、1小时吸水率2.5~4.5%、24h吸水率5.5~8.0%、筒压强度30~40MPa,其制备的混凝土其7D与28D强度均高于普通石子混凝土,可用作超高强混凝土粗集料使用。本发明利用了钼尾矿作为主要原料,为钼尾矿的资源化利用提供了有效途径,且原料简单,生产工艺简单快捷,降低了成本。



1. 一种高强钼尾矿人造集料,其特征在於,按重量百分数计,所述原料包括35~50%钼尾矿、20~35%磨细钼尾矿、15~20%石灰、1~5%硅灰、5%水泥和5%粘土,另加原料总质量10%的聚乙烯醇胶水溶液作为外加剂。

2. 如权利要求1所述的人造集料,其特征在於,所述聚乙烯醇胶水溶液的质量浓度为0.7%。

3. 如权利要求1所述的人造集料,其特征在於,所述水泥采用硅酸盐水泥,水泥标号为P II 52.5级。

4. 如权利要求1所述的人造集料,其特征在於,所述石灰的CaO含量在85%以上,细度为200目。

5. 如权利要求1所述的人造集料,其特征在於,所述硅灰的SiO₂含量在90%以上,其中位径D50为 $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求1所述的人造集料,其特征在於,所述钼尾矿0.6mm筛余在5%以下,0.15mm筛余在70%以上。

7. 如权利要求1所述的人造集料,其特征在於,所述磨细钼尾矿为经球磨处理的钼尾矿,其中位径D50为 $8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求1-7任一所述的人造集料的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

第一步:混合料制备

将钼尾矿、磨细钼尾矿和石灰置于搅拌机搅拌 2~3min至混合均匀,加入三种混合料总质量10%的水,再搅拌2~3min至搅拌均匀,将得到的钼尾矿石灰混合料静置消化4h;

消化完成后向上述钼尾矿石灰混合料中加入硅灰、水泥与粘土,加入原料总质量5%的聚乙烯醇胶水溶液,搅拌2~3min后,再进行轮碾将其中团块碾碎,获得均匀混合料;

第二步:造粒成球

将上述均匀混合料放入成球盘中后启动,将先滚动2min,使得混合料进一步混合均匀并初步形成1mm以下的球核;而后用雾化喷枪将原料总质量5%的聚乙烯醇胶水溶液均匀喷洒在混合料上,使球核表面湿润,继续滚动成型,球核不断长大,直至其粒径达到5~20mm且料球表面光滑,取出料球;

第三步:预养护

将料球放置在环境温度40-60℃,环境湿度维持在80%以上的养护环境中预养护12-24小时;

第四步:蒸压养护

将预养护后的料球送入蒸压釜中,在1.0~1.6MPa饱和蒸汽压,180~200℃条件下,水热合成8~10h,然后自然冷却至室温,即可得到所述的钼尾矿人造集料。

一种利用钼尾矿制备高强人造集料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及出一种利用钼尾矿制备高强人造集料的方法,属于集料技术领域。

背景技术

[0002] 钼被广泛应用于钢铁工业、化工工业等传统领域,同时电子工业、医药行业等高新技术领域对钼的需求量也在持续增长。钼尾矿是钼矿原矿经选矿后产生的一种固体废弃物。我国钼矿保有储量丰富,达到840万吨,已探明钼矿区200多处,主要分布于我国的中南地区、东北地区和西北地区。钼矿通常采用“三段一闭路+分段磨矿+阶段选别”的方式进行选矿,因此其排放的钼尾矿的粒径分布范围大,既存在2.4mm以上的粗大颗粒,也有较多的0.074mm以下的超细粉末。并且我国的钼矿原矿品位普遍较低,因此在提取钼资源的过程中,尾矿产率较高。因此钼尾矿在选矿过程中产生的钼尾矿占矿石开采量的95%。钼尾矿产量巨大,钼尾矿的堆积不但浪费资源,占用土地,而且还对周围环境造成污染,潜在危害性大。同时,大量钼尾矿未被有效利用,也造成了资源浪费,严重制约了矿山的可持续发展。

[0003] 目前,钼尾矿的利用途径主要包括:从钼尾矿中回收有价值的脉石矿物、贵金属和非金属;使用钼尾矿作为黏土质原料的替代品生产水泥、混凝土等建筑材料的原料等途径。这些利用途径能够减少钼尾矿堆积造成的危害,但是整体对钼尾矿的利用率仍较低,未能有效的解决钼尾矿堆积问题。钼尾矿的大规模二次利用仍需要进一步的研究。

[0004] 人造集料混凝土是高性能混凝土中的一种。与普通水泥混凝土相比,人造集料混凝土的主要特点是不仅能够保持自身的较高强度、高耐久性,同时还能将自重降低20%以上,并能提高混凝土的保温性能。集料混凝土由水泥基体、人造集料和界面过渡层三部分组成。由于人造集料的强度普遍较低,因此成为限制人造集料混凝土强度发展的主要原因。人造集料的使用量越大,混凝土密度越低,其强度也越低,也就是说,人造集料混凝土的轻质和高强无法兼得。目前人造集料混凝土受限于集料强度的限制,其强度等级在LC15~LC50。为了配制更高强度的人造集料混凝土,需提高人造集料的强度。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提出一种利用钼尾矿制备高强人造集料的方法。

[0006] 实现本发明目的的技术解决方案是:一种高强钼尾矿人造集料,按重量百分数计,所述原料包括35~50%钼尾矿、20~35%磨细钼尾矿、15~20%石灰、1~5%硅灰、5%水泥和5%粘土,另加原料总质量10%的聚乙烯醇胶水溶液作为外加剂。

[0007] 进一步的,所述聚乙烯醇胶水溶液的质量浓度为0.7%。

[0008] 进一步的,所述水泥采用硅酸盐水泥,水泥标号为P II 52.5级。

[0009] 进一步的,所述石灰的CaO含量在85%以上,细度为200目。

[0010] 进一步的,所述硅灰的SiO₂含量在90%以上,其中位径D₅₀为9±0.5μm。

[0011] 进一步的,所述钼尾矿0.6mm筛余在5%以下,0.15mm筛余在70%以上。

[0012] 进一步的,所述磨细钼尾矿为经球磨处理的钼尾矿,其中位径D₅₀为8±0.5μm。

[0013] 上述高强钼尾矿人造集料的制备方法,包括如下步骤:

[0014] 第一步:混合料制备

[0015] 将钼尾矿、磨细钼尾矿和石灰置于搅拌机搅拌2~3min至混合均匀,加入三种混合料总质量10%的水,再搅拌2~3min至搅拌均匀,将得到的钼尾矿石灰混合料静置消化4h;

[0016] 消化完成后向上述钼尾矿石灰混合料中加入硅灰、水泥与粘土,加入原料总质量5%的聚乙烯醇胶水溶液,搅拌2~3min后,再进行轮碾将其中团块碾碎,获得均匀混合料;

[0017] 第二步:造粒成球

[0018] 将上述均匀混合料放入成球盘中后启动,将先滚动2min,使得混合料进一步混合均匀并初步形成1mm以下的球核;而后用雾化喷枪将原料总质量5%的聚乙烯醇胶水溶液均匀喷洒在混合料上,使球核表面湿润,继续滚动成型,球核不断长大,直至其粒径达到5~20mm且料球表面光滑,取出料球;

[0019] 第三步:预养护

[0020] 将料球放置在环境温度为40-60℃,环境湿度维持在80%以上的养护环境中预养护12-24小时;

[0021] 第四步:蒸压养护

[0022] 将预养护后的料球送入蒸压釜中,在1.0~1.6MPa饱和蒸汽压,180~200℃条件下,水热合成8~10h,然后自然冷却至室温,即可得到所述的钼尾矿人造集料。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优点是:1、与钼尾矿其它现有回收再利用技术手段相比,利用钼尾矿制备高强人造集料,能够极大的提高钼尾矿的利用率,且生产过程中无其他废弃物产生,生产能耗低;2、钼尾矿人造集料的强度明显高于其它现有人造集料,可用于配制LC60及以上的混凝土,能够在保持一定的减自重效果的同时,极大的提高混凝土的力学性能,扩大了人造集料混凝土的应用范围。

附图说明

[0024] 图1为本发明所述钼尾矿人造集料的制备流程图。

[0025] 图2为本发明采用的钼尾矿XRD物相分析图。

具体实施方式

[0026] 本发明实施例中采用的钼尾矿产地为浙江省丽水市某钼矿场。钼尾矿的主要化学成分如表1所示,XRD图谱如图2所示。钼尾矿的主要矿物相为石英(SiO_2)、钾长石($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)和白云母($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)等,同时在衍射角20-30°区间背底较高,说明钼尾矿中具有一定的无定形 SiO_2 相,具有火山灰活性。钼尾矿中含有丰富的硅质原料, SiO_2 含量在70%以上, Al_2O_3 与 Fe_2O_3 的含量也较高,具有潜在的火山灰活性。

[0027] 表1 钼尾矿化学成分分析

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO	K_2O	L. O. I
[0028]	78.14	8.71	2.38	4.55	0.31	5.45	0.46

[0029] 针对钼尾矿(磨细钼尾矿)中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的总质量分数高于70%,且颗粒的粒径分布范围广的特点,本发明提出一种以钼尾矿为主要原料用于制备人造集料的方法。

粒径过大的颗粒会影响钼尾矿人造集料整体的密实度,因此将钼尾矿中颗粒粒径在0.6mm以上的粗大颗粒进行活化,使钼尾矿中部分稳定的 SiO_2 和 Al_2O_3 转变为具备活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,在养护过程中能够充分参与反应,生成水化产物。同时配合一定量的未经球磨的粒径在0.6mm以下的钼尾矿,与磨细钼尾矿形成合理的颗粒框架。较大粒径的钼尾矿颗粒形成骨架,反应生成的水化产物与细小的磨细钼尾矿颗粒填充其中,能够减少集料内部孔隙,进一步形成致密的结构,从而大大提高集料的筒压强度。

[0030] 下面实施例中采用的原料中:钼尾矿粒径0.6mm筛余在5%以下,0.15mm筛余在70%以上, SiO_2 含量大于70%,;硅灰的 SiO_2 含量在90%以上,其中位径D50为 $9\pm 0.5\mu\text{m}$;石灰的CaO含量在85%以上,细度为200目;硅酸盐水泥采用P II 52.5级;磨细钼尾矿中位径D50为 $8\pm 0.5\mu\text{m}$,聚乙烯醇胶水溶液的质量浓度为0.7%。钼尾矿的具体化学成分见表1,需要说明的是,本发明对原料的出处无需做特别要求和限定,其化学成分也不受表1的限制。

[0031] 实施例一

[0032] 此实施例中原料包括50kg钼尾矿、20kg磨细钼尾矿、15kg石灰、5kg硅灰、5kg水泥、5kg粘土和10kg水,外加剂为10kg聚乙烯醇胶水溶液。

[0033] 结合图1,实施例中提供的利用钼尾矿制备高强人造集料的方法,包括如下步骤:

[0034] 第一步:混合料制备

[0035] 将钼尾矿、磨细钼尾矿和石灰置于搅拌机搅拌2~3min至混合均匀,加入8.5kg的水,再搅拌2~3min至搅拌均匀,将得到的钼尾矿石灰混合料静置消化4h;

[0036] 消化完成后向上述钼尾矿石灰混合料中加入硅灰、水泥与粘土,加入5kg的聚乙烯醇胶水溶液,搅拌2~3min后,再进行轮碾将其中团块碾碎,获得均匀混合料;

[0037] 第二步:造粒成球

[0038] 将上述均匀混合料放入成球盘中后启动,将先滚动2min,使得混合料进一步混合均匀并初步形成1mm以下的球核;而后用雾化喷枪将5kg聚乙烯醇胶水溶液均匀喷洒在混合料上,使球核表面湿润,继续滚动成型,球核不断长大,直至其粒径达到5~20mm且料球表面光滑,取出料球;

[0039] 第三步:预养护

[0040] 将料球放置在环境温度为40-60℃,环境湿度维持在80%以上的养护环境中预养护12-24小时;

[0041] 第四步:蒸压养护

[0042] 将预养护后的料球送入蒸压釜中,在1.0~1.6MPa饱和蒸汽压,180~200℃条件下,水热合成8~10h,然后自然冷却至室温,即可得到所述的钼尾矿人造集料。

[0043] 采用实施例一制备的钼尾矿人造集料1h吸水率为2.61%,24h吸水率为5.77%,表观密度为 $2260.4\text{kg}/\text{m}^3$,筒压强度为37.8MPa。

[0044] 实施例二

[0045] 此实施例中原料包括45kg钼尾矿、24kg磨细钼尾矿、20kg石灰、1kg硅灰、5kg水泥、5kg粘土和10kg水,外加剂为10kg聚乙烯醇胶水溶液。

[0046] 结合图1,实施例中提供的利用钼尾矿制备高强人造集料的方法,包括如下步骤:

[0047] 第一步:混合料制备

[0048] 将钼尾矿、磨细钼尾矿和石灰置于搅拌机搅拌2~3min至混合均匀,加入10kg的

水,再搅拌2~3min至搅拌均匀,将得到的钼尾矿石灰混合料静置消化4h;

[0049] 消化完成后向上述钼尾矿石灰混合料中加入硅灰、水泥与粘土,加入5kg聚乙烯醇胶水溶液,搅拌2~3min后,再进行轮碾将其中团块碾碎,获得均匀混合料;

[0050] 第二步:造粒成球

[0051] 将上述均匀混合料放入成球盘中后启动,将先滚动2min,使得混合料进一步混合均匀并初步形成1mm以下的球核;而后用雾化喷枪将5kg聚乙烯醇胶水溶液均匀喷洒在混合料上,使球核表面湿润,继续滚动成型,球核不断长大,直至其粒径达到5~20mm且料球表面光滑,取出料球;

[0052] 第三步:预养护

[0053] 将料球放置在环境温度为40-60℃,环境湿度维持在80%以上的养护环境中预养护12-24小时;

[0054] 第四步:蒸压养护

[0055] 将预养护后的料球送入蒸压釜中,在1.0~1.6MPa饱和蒸汽压,180~200℃条件下,水热合成8~10h,然后自然冷却至室温,即可得到所述的钼尾矿人造集料。

[0056] 采用实施例二制备的钼尾矿人造集料1h吸水率为2.70%,24h吸水率为6.04%,表观密度为2265.4kg/m³,筒压强度为33.6MPa。

[0057] 实施例三

[0058] 实施例中原料包括35kg钼尾矿、35kg磨细钼尾矿、15kg石灰、5kg硅灰、5kg水泥、5kg粘土和10kg水,外加剂为10kg聚乙烯醇胶水溶液。

[0059] 结合图1,实施例中提供的利用钼尾矿制备高强人造集料的方法,包括如下步骤:

[0060] 第一步:混合料制备

[0061] 将钼尾矿、磨细钼尾矿和石灰置于搅拌机搅拌2~3min至混合均匀,加入10kg的水,再搅拌2~3min至搅拌均匀,将得到的钼尾矿石灰混合料静置消化4h;

[0062] 消化完成后向上述钼尾矿石灰混合料中加入硅灰、水泥与粘土,加入5kg的聚乙烯醇胶水溶液,搅拌2~3min后,再进行轮碾将其中团块碾碎,获得均匀混合料;

[0063] 第二步:造粒成球

[0064] 将上述均匀混合料放入成球盘中后启动,将先滚动2min,使得混合料进一步混合均匀并初步形成1mm以下的球核;而后用雾化喷枪将5kg聚乙烯醇胶水溶液均匀喷洒在混合料上,使球核表面湿润,继续滚动成型,球核不断长大,直至其粒径达到5~20mm且料球表面光滑,取出料球;

[0065] 第三步:预养护

[0066] 将料球放置在环境温度为40-60℃,环境湿度维持在80%以上的养护环境中预养护12-24小时;

[0067] 第四步:蒸压养护

[0068] 将预养护后的料球送入蒸压釜中,在1.0~1.6MPa饱和蒸汽压,180~200℃条件下,水热合成8~10h,然后自然冷却至室温,即可得到所述的钼尾矿人造集料。

[0069] 采用实施例三制备的钼尾矿人造集料1h吸水率为4.36%,24h吸水率为7.80%,表观密度为2180.8kg/m³,筒压强度为31.8MPa。

[0070] 应用例

[0071] 利用实施例一中的钼尾矿人造集料混凝土,配合比设计综合参考《集料混凝土技术规程》JGJ 51-2002和《普通混凝土配合比设计规程》JGJ 55-2011,将其作为集料制备混凝土试块,同时以碎石等体积取代所述钼尾矿人造集料(石子表观密度:2650kg/m³;人造集料表观密度:2250kg/m³),相同配合比下进行各项性能对比。实验配合比如下表所示:

[0072] 表2 钼尾矿人造集料-石子混凝土对比试验配比表(kg/m³)

	组别	水泥	粉煤灰	集料*	石子	陶砂	砂	水	减水剂
[0073]	钼尾矿人造集料	400	100	990	0	113.1	532.9	140	0.5%
	石子	400	100	0	1166	113.1	532.9	140	0.5%

[0074] *注:将集料预湿24小时,饱和面干状态用于混凝土配置

[0075] 表3 钼尾矿人造集料-石子混凝土对比试验性能表

	组别	表观密度(kg/m ³)	7D 抗压强度(MPa)	28D 抗压强度(MPa)
[0076]	钼尾矿人造集料	2223.8	89.3	92.1
	石子	2433.6	50.9	63.1

[0077] 此实施例中制备的钼尾矿人造集料混凝土的表观密度为2223.8kg/m³,相当于碎石混凝土表观密度的91.4%,有较好的减自重效果。钼尾矿人造集料混凝土的7D和28D的抗压强度较石子混凝土分别高出38.4MPa和29.0MPa,分别提高了75.4%和46.0%,可以得到,钼尾矿人造集料混凝土较石子混凝土具有更佳的力学性能。同时钼尾矿人造集料混凝土的7D强度达到了28D强度的96.9%,碎石混凝土的7D强度仅为28D强度的80.7%,相较之下钼尾矿人造集料混凝土具有更好的早强性。

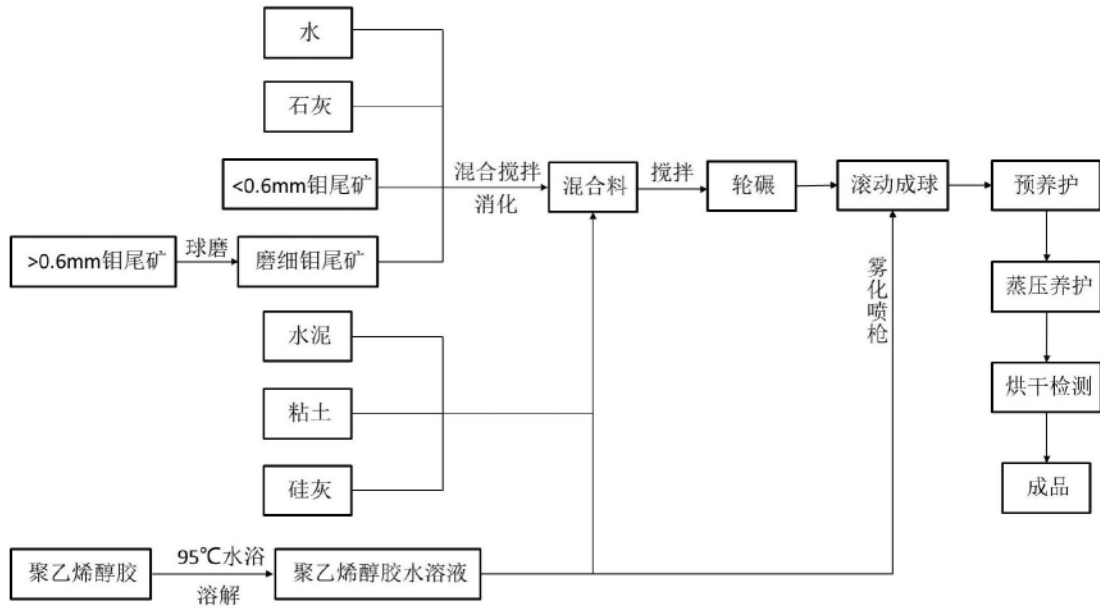


图1

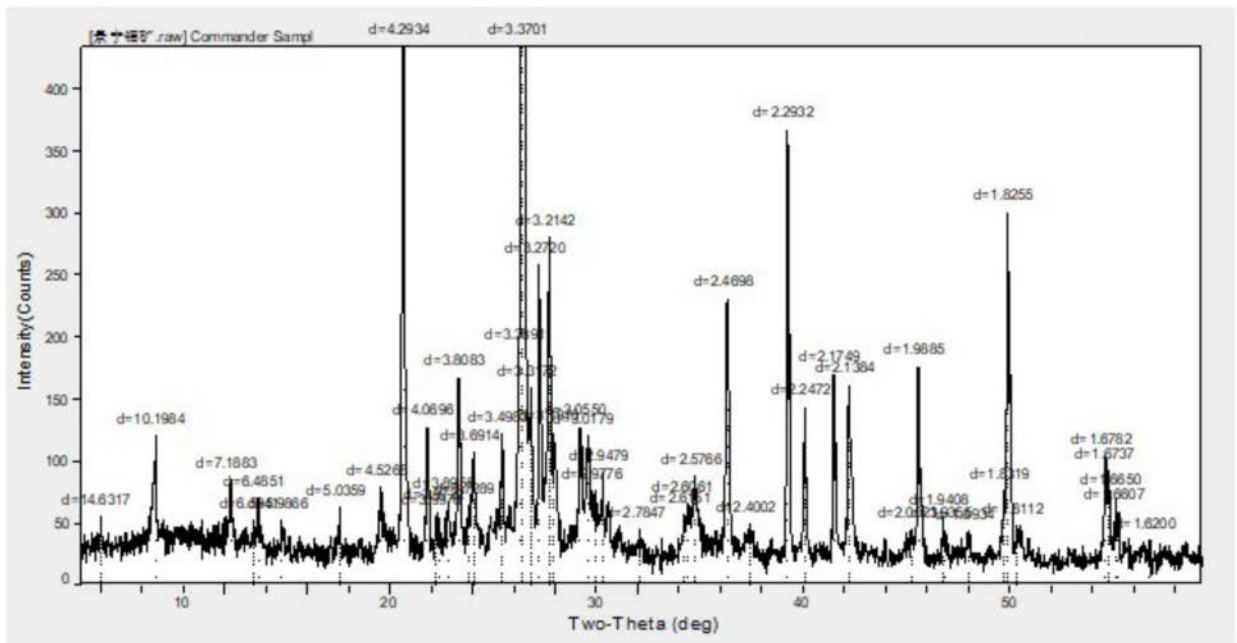


图2