

# 废弃铜尾矿水泥熟料的制备及性能表征

郑娇玲<sup>1</sup>, 季水根<sup>1</sup>, 陈子昂<sup>1</sup>, 唐士建<sup>2</sup>, 倪 骏<sup>2</sup>, 左婷婷<sup>1</sup>, 汪沁馨<sup>1</sup>

(1. 滁州学院 材料与化学工程学院, 安徽 滁州 239000;

2. 滁州中联水泥有限公司, 安徽 滁州 239000)

**摘 要:**研究了废弃铜尾矿部分替代黏土和石灰石等原料, 混合煅烧制备水泥熟料. 通过对熟料 f-CaO 含量的测定, 对熟料进行岩相、XRD、SEM 分析, 对熟料的抗压强度及固化重金属进行测定. 研究了铜尾矿掺入对熟料易烧性、熟料矿物组成、熟料抗压强度和水化产物的影响, 探讨了铜尾矿熟料的固化重金属性能. 结果表明: 铜尾矿部分取代黏土作为硅质原料制备水泥熟料, 对水泥熟料的矿物形成有较好的促进作用, 铜尾矿熟料结晶度好, C<sub>2</sub>S 和 C<sub>3</sub>S 矿物含量高、抗压强度高; 铜尾矿熟料在固化重金属方面具有明显的优势.

**关键词:**水泥熟料; 铜尾矿; 易烧性; 固化重金属

中图分类号: TQ172.9

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2022)02-0036-04

## 0 引言

水泥是建材行业最常见的基本材料之一, 广泛应用于工业与民用建筑工程、岩土工程及窑炉工程. 其他新型工业建设所需的各种无机非金属材料, 大多也都是以水泥为基础的新型复合材料. 我国水泥产量已连续十多年位居世界第一<sup>[1]</sup>, 水泥工业的发展占据着举足轻重的地位. 在水泥生产过程中需要消耗大量的资源和能源, 但用于生产水泥熟料的原料储量有限, 面临枯竭危机, 亟待替代原料出现.

铜尾矿是铜矿石经过破碎、研磨及浮选等工艺后排出不能回填矿山的尾砂废弃物, 铜尾矿中 SiO<sub>2</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 等化学组分的含量较高, 与水泥、玻璃、陶瓷等建材原料的成分极为接近, 经过处理后可以作为替代传统优质钙、硅质矿物的理想原料, 适合在硅酸盐建材领域进行工业再利用<sup>[2-6]</sup>.

笔者利用铜尾矿部分取代黏土作为硅质原料, 以 KH(石灰饱和系数)、SM(硅率)和 IM(铝率)三个率值作为基本指标<sup>[7]</sup>, 经过配料计算, 在同一烧成制度情况下制备水泥熟料. 研究铜尾矿掺入对生料易烧性、熟料矿物组成、熟料抗压强度和水化产物的影响, 探索铜尾矿熟料固化重金属性能. 为缓

解尾矿堆积问题和水泥原材料枯竭问题开辟一条崭新途径, 一方面可以节约资源和能源, 另一方面可以保护环境, 带来较高的经济效益和社会效益.

## 1 实验原料及检测方法

### 1.1 实验原料

笔者选用的原料均来自滁州中联水泥有限公司, 每种原料的化学成分见表 1. 按照设计配比进行生料调配, 采用累积试凑法计算各原料的配合比, 见表 2.

表 1 原料的化学组成 单位: %

原料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Loss
石灰石	7.50	1.50	0.59	48.92	1.15	39.08
黏土	66.72	15.28	5.46	1.44	0.83	6.68
污泥	44.81	15.92	6.92	3.24	2.64	20.57
铁尾矿	27.56	3.39	26.46	17.02	2.34	15.40
铜尾矿	35.48	5.38	10.36	28.01	2.13	15.53
煤灰	55.21	31.70	5.46	3.30	1.22	

表 2 各原料配比 单位: %

名称	石灰石	黏土	污泥	铁尾渣	铜尾渣
空白对照组	86.4	7.7	2	3.9	0
配料 A 组	85.6	6.4	2	3	3
配料 B 组	84.8	5.8	2	2.4	5

注: 配料 A 组为铜尾矿掺量占总质量的 3%, 配料 B 组为铜尾矿掺量占总质量的 5%.

收稿日期: 2021-09-16

基金项目: 滁州市科技计划项目(2019ZN005); 滁州学院国家级大学生创新创业训练计划项目(2020CXXL023)

作者简介: 郑娇玲(1977—), 女, 吉林省白城市人, 工学博士, 滁州学院材料与化学工程学院讲师, 主要从事固废资源化利用、无机非金属材料开发研究.



$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等作为水泥原料的主要化学成分,经过高温煅烧后生成的产物主要是  $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$  等。根据生产经验,原材料的化学成分必须达到 KH(石灰饱和系数)、SM(硅率)和 IM(铝率)的要求才能烧制出高质量的熟料矿物<sup>[8-10]</sup>,计算式如下。

$$\text{KH} = \frac{C_{\text{CaO}} - 1.65C_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.35C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2.8C_{\text{SiO}_2}}, \quad (1)$$

$$\text{SM} = \frac{C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}, \quad (2)$$

$$\text{IM} = \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}. \quad (3)$$

式中, $C$ 为成分含量。

按照表1和表2中的原材料比例,计算出 KH、SM 和 IM 水泥熟料的复合比例,结果见表3。可以看出,两种不同的配合比方案中的 KH、SM、IM 三个率值都能满足生产率值设定的要求,理论上可以用铜尾矿取代部分黏土作为硅质原料制备水泥熟料<sup>[11]</sup>。

表3 水泥熟料率值

率值	空白对照组	配料A组	配料B组	要求
KH	0.891	0.900	0.899	0.84~0.94
SM	2.500	2.600	2.610	1.80~2.70
IM	1.680	1.560	1.550	0.90~1.70

## 1.2 检测方法

采用甘油乙醇法对制备水泥熟料中 f-CaO 的含量进行测定;水泥强度按《水泥胶砂强度检验方法》(GB177)进行检测;采用德国 Bruker 的 D8 Advance X-Ray 衍射仪、日本电子株式会社的 JSM-6510LV 扫描电子显微镜和德国徕卡 DM750M 金相显微镜对制备水泥熟料的矿物组成和结构形貌进行分析;采用《固体废物浸出毒性方法—水平震荡法》(HJ557)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对水泥熟料 28 d 固化体试块重金属浸出液中重金属元素含量进行测定。

## 2 熟料性能检测及分析

### 2.1 熟料 f-CaO 的测定

按照上述原料配比方案配制出来的生料分别在 1 350 °C、1 400 °C、1 450 °C 下进行煅烧,并对烧制出来的熟料进行 f-CaO 含量的测定。对其生料易烧性进行分析,结果如图1所示。

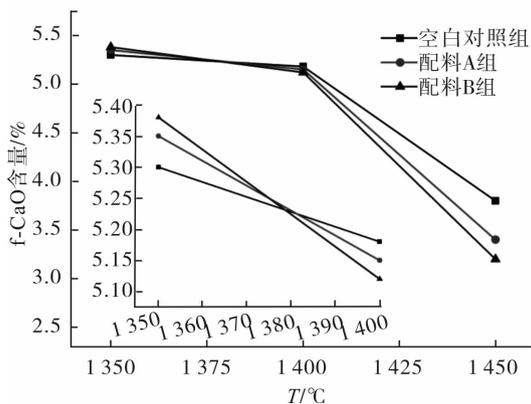


图1 熟料中 f-CaO 的含量

由图1可知,在一定的温度范围内,煅烧温度对熟料中 f-CaO 含量起关键作用:随着温度的升高,熟料中 f-CaO 的含量呈现降低趋势;在煅烧温度相对较低时(1 350 °C),空白对照组熟料 f-CaO 的含量比两组掺了铜尾矿的低,说明在此温度下掺铜尾矿的熟料比空白对照组熟料更难烧成。水泥熟料煅烧过程中重点考查  $\text{C}_3\text{S}$ - $\text{C}_2\text{S}$ - $\text{C}_3\text{A}$  系统出现液相的最低共熔温度(1 450 °C)时的易烧性。生料分别经过 1 400 °C 和 1 450 °C 的高温煅烧后,掺铜尾矿的水泥熟料 f-CaO 的含量比空白对照组熟料低,并且配料 B 组熟料 f-CaO 的含量比配料 A 组低,这说明铜尾矿水泥熟料在较高温度下更易烧成,且在一定的替换范围内,掺铜尾矿的比例越高,熟料烧成越容易。

### 2.2 熟料抗压强度分析

图2为 1 450 °C 煅烧后水泥熟料 3 d、7 d、28 d 抗压强度。可以看出:随着龄期的增长,3 种水泥熟料的抗压强度逐渐增大,配料 A 组、B 组煅烧的熟料抗压强度大于空白对照组,并且配料 B 组煅烧的熟料抗压强度大于配料 A 组。配料 A 组的水泥熟料 3 d 抗压强度比空白对照组高 4.02%,配料 B 组的水泥熟料 3 d 抗压强度比空白对照组高 1.86%;配料 A 组的水泥熟料 28 d 抗压强度比空白对照组高 1.27%,配料 B 组的水泥熟料 28 d 抗压强度比空白对照组高 3.80%。在一定范围内,铜尾矿取代部分黏土作为硅质原料制备水泥熟料,可以提高熟料的抗压强度,铜尾矿掺量越高,越有利于抗压强度的提高。掺铜尾矿后煅烧熟料可以减少熟料中 f-CaO 的含量,生料的易烧性得到改善,由此提高熟料的抗压强度。

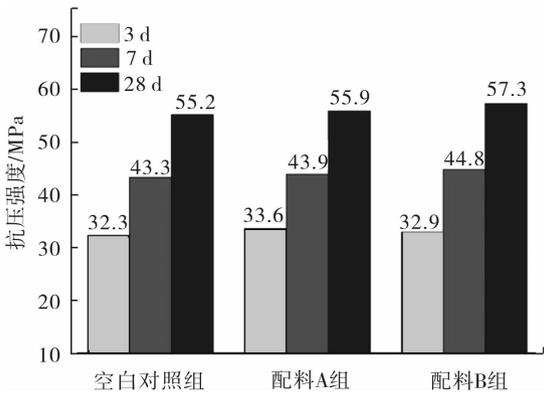
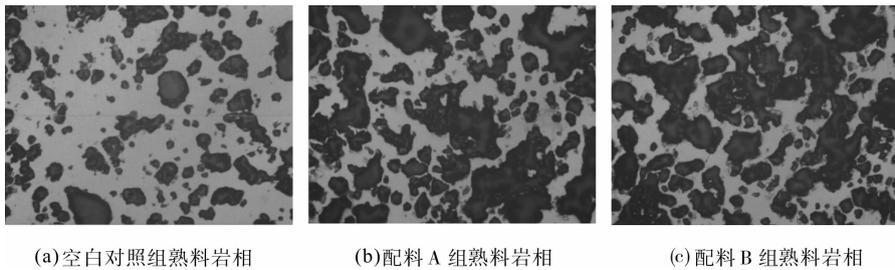


图2 1450 °C 煅烧后水泥熟料 3 d、7 d、28 d 抗压强度

### 2.3 熟料岩相分析

图 3(a)、(b)、(c) 分别为空白对照组、配料 A



(a) 空白对照组熟料岩相

(b) 配料 A 组熟料岩相

(c) 配料 B 组熟料岩相

图 3 熟料岩相图

### 2.4 熟料 XRD 衍射分析

经过 1450 °C 煅烧后,对空白对照组、配料 A 组和配料 B 组熟料进行 XRD 衍射分析,如图 4 所示.水泥熟料主要包含  $C_3S$  和  $C_2S$  矿物,还含有少部分  $C_3A$ 、 $C_4AF$  矿物<sup>[12-14]</sup>,与空白对照组熟料相比,掺铜尾矿的水泥熟料  $C_3S$ 、 $C_2S$  等衍射峰强度更大,即矿物组成的量更大.铜尾矿含有少量熔点较低的  $FeO$ , $FeO$  能够在烧结期间改变液相性能,降低液相出现的温度和液相黏度,从而促进固相反应,使得  $SiO_2$  与  $CaO$  充分反应, $C_2S$  吸收  $CaO$  易形成  $C_3S$ .并且随着铜尾矿替代量的提升,衍射峰的强度越来越大,熟料中矿物量逐渐增多.此外,铜尾矿中所含的  $ZnO$  可以阻止  $\beta-C_2S$  向  $\gamma-C_2S$  转变,提高  $C_2S$  的活性.铜尾矿所含有的微量元素  $Zn$ 、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $Fe$  等还能够起到助熔的作用,降低反应共熔点.因此,以铜尾矿替代部分黏土烧成水泥熟料可以促进矿物形成,改善水泥熟料的质量.

### 2.5 熟料 3 d 水化样 SEM 分析

图 5(a)、(b)、(c) 分别为经过 1450 °C 煅烧后的空白对照组、配料 A 组和配料 B 组熟料 3 d 水化样扫描电镜图.图(a)显示空白对照组水化产物呈纤维状、不规则等大粒子状 C—S—H 凝胶,少量针状  $AFt$ (钙矾石)及片状  $Ca(OH)_2$  晶体,结构较疏

组和配料 B 组在 1450 °C 温度下煅烧得到的水泥熟料岩相图.空白对照组熟料(图(a))阿利特矿(A 矿)边界尖锐,呈板状、短柱状,贝利特(B 矿)大部分是圆形颗粒,聚集在一起形成片状,分布在 A 矿周围的中间相,含量均不丰富.配料 A 组(图(b))和配料 B 组(图(c))A 矿相对较多,为长柱状和六方片状,矿相棱角分明,B 矿含量也高于空白对照组.A 矿是含有少量  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  等的  $C_3S$  固溶体,B 矿是含有少量  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  等的  $C_2S$  固溶体,表明铜尾矿的掺入有助于提高熟料中  $C_2S$  与  $C_3S$  的含量,从而促进 A 矿和 B 矿的形成.

松.结合 3 种熟料的 XRD 衍射分析,掺铜尾矿的配料 A 组(图(b))、B 组(图(c))熟料结晶度更好,水泥浆体结构更密实,这恰好符合强度检测结果,即相较于空白对照组熟料而言,掺铜尾矿的水泥熟料抗压强度更高.

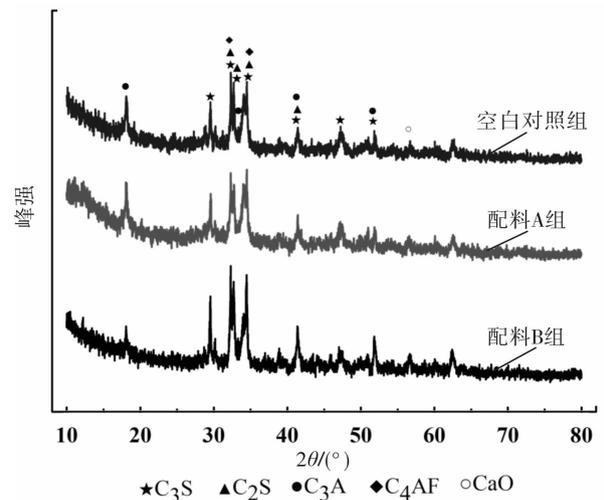


图 4 1450 °C 煅烧后 3 种配比的熟料 XRD 分析

### 2.6 水泥熟料 28 d 固化体试块重金属浸出浓度分析

原料中所含  $Zn$ 、 $Cu$ 、 $Cr$  等重金属离子在煅烧的过程中,一部分扩散到空气中,另一部分则固化于熟料中<sup>[15]</sup>.在 28 d 固化体试块重金属浸出浓度

分析实验中,若浸出液中重金属含量越低,则说明熟料固化重金属含量越高.表4为不同配料比熟料28 d 固化体试块金属浸出含量,除 Cu 外,配料 A 组熟料浸出液中其他金属含量均低于空白对照组,但配料 B 组熟料浸出液中重金属含量除 Cr、Zn 外

其他金属元素均高于空白对照组,掺铜尾矿的水泥熟料相比于普通熟料浸出液中 Zn 含量同比降低最高可达 30.0%,Cr 含量同比降低最高可达 5 倍以上,这表明在一定范围内适量掺铜尾矿的熟料有利于固化重金属元素.

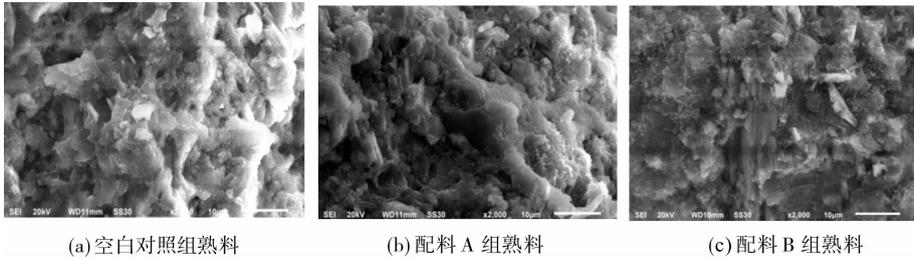


图5 熟料的 SEM 图

表4 不同配料比熟料 28 d 固化体试块金属浸出含量 单位:µg/L

样品	浸出含量					
	Na	K	Mg	Zn	Cu	Cr
空白对照组	23.80	29.50	32.00	0.13	10.60	141.00
配料 A 组	18.20	29.00	26.00	0.10	12.30	20.30
配料 B 组	28.30	32.50	37.40	0.10	14.10	38.40

### 3 结论

笔者将 KH、SM 和 IM 3 个率值作为指标,研究了利用铜尾矿取代部分黏土作为硅质原材料制备水泥熟料,对原材料的配合比、熟料 f-CaO 的含量、各种矿物的含量、熟料的抗压性能及固化重金属元素的能力等进行检测分析,结论如下:

1) 掺铜尾矿煅烧的水泥熟料易烧性得到改善,熟料矿物含量高,矿相好,随着铜尾矿替代量的增加,熟料中的矿物含量增多,f-CaO 的含量降低.

2) 利用铜尾矿部分取代黏土与石灰石等原料混合煅烧制备水泥熟料,可以降低烧结温度,提高水泥熟料的抗压强度,且随着铜尾矿掺量的增加,熟料的强度也会进一步提高,3 d 抗压强度最高增加了 1.3 MPa,同比增长 4.02%,28 d 抗压强度最高增加了 2.1 MPa,同比增长 3.80%.

3) 掺铜尾矿制备水泥熟料在固化重金属方面具有明显优势.铜尾矿熟料 28 d 固化体试块浸出液中重金属离子含量比空白对照组低,Zn 含量同比降低最高可达 30.0%,Cr 含量同比降低最高可达 5 倍以上,掺铜尾矿制备水泥熟料可以固化重金属离子.

理技术研究[D].武汉:武汉理工大学,2012.

- [2] 谭波,张冬冬,宁平,等.铜尾矿综合利用研究进展[J].化工矿物与加工,2021(2):46-51.
- [3] 兰志强,蓝卓越.铜尾矿资源综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2015(5):51-56.
- [4] 张彪,姜春志.铜尾矿资源综合利用及研究进展[J].世界有色金属,2019(18):125-126.
- [5] 张宏泉,李琦缘,文进,等.铜尾矿资源的利用现状及展望[J].现代矿业,2017(1):127-131.
- [6] 倪明江,焦有宙,骆仲泱,等.金属尾矿作水泥混合材活性试验研究[J].环境科学学报,2007(5):868-872.
- [7] 刘志胜,杨文尚,李润成.铜矿尾矿制备的水泥熟料特性[J].筑路机械与施工机械化,2018(2):62-66.
- [8] 程海翔,张辉,徐天有,等.铜矿尾矿资源化利用研究进展[J].化工进展,2015(增刊1):192-195.
- [9] 施正伦,施正展,骆仲泱,等.尾矿代粘土在干法回转窑水泥生产中的应用研究[J].环境科学学报,2007(2):348-352.
- [10] 李义.铜矿尾矿制备水泥基本性能研究[J].工程技术(文摘版),2016(6):275.
- [11] 许宁源.铜矿尾矿制备水泥熟料的特性与微观表征[J].筑路机械与施工机械化,2017(5):41-45.
- [12] 黄永珍.固体废弃物在水泥熟料生产中的资源化利用[J].安徽建筑工业学院学报(自然科学版),2011(5):61-67.
- [13] 郭俊才.影响白水泥白度的诸因素及其控制参数[J].陕西建材,1995(5):9-12.
- [14] 冯春花,窦妍,李东旭.钢渣作为混合材在复合水泥中的应用[J].南京工业大学学报(自然科学版),2011(1):74-79.
- [15] 王一杰,李克庆,倪文,等.矿渣基胶凝材料固化垃圾焚烧飞灰中重金属的研究[J].金属矿山,2019(7):194-198.

### 参考文献:

- [1] 叶放.高硫燃料对新型干法水泥预分解系统影响及处