

利用钒钛磁铁矿尾矿制备高强度混凝土的试验研究

王修贵¹, 秦连银²

(1. 郑州工商学院, 河南 郑州 451400; 2. 商丘中建云城城市建设发展有限公司, 河南 商丘 476000)

摘要: 为综合利用承德地区的钒钛磁铁矿尾矿, 以该尾矿为主要原料, 制备了高强混凝土制品, 研究了尾矿细度、尾矿及减水剂掺入量对样品抗压强度与流动度的影响, 分析了样品的组成与结构, 检测了其耐硫酸盐侵蚀性能与抗渗性能。结果表明: 添加尾矿降低了样品早期的抗压强度, 增大尾矿与减水剂掺入量, 减小尾矿的粒径, 样品的28 d抗压强度呈先升后降的变化趋势, 适当提高尾矿细度与增大减水剂掺入量可提高水泥砂浆的流动度。当尾矿、水泥、高炉渣、石膏与减水剂的掺入量分别为60%、24%、12%、4%与1%, 尾矿的细度为-0.074 mm, 粒度占80.44%时, 混凝土制品的28 d抗压强度高达90.2 MPa, 满足《高强混凝土结构技术规程》中C50~C80等级的要求。XRD和SEM分析结果表明: 制品养护28 d后, 生成了针板状的托勃莫来石、针状的钙矾石及无定形态的水化硅酸钙等产物, 水化硅酸钙凝胶紧密胶结粗粒骨料, 赋予制品较高的抗压强度、优异的耐硫酸盐侵蚀性能与抗渗性能。

关键词: 钒钛磁铁矿; 尾矿; 高强混凝土; 抗压强度; 组织

中图分类号: X756, TU37 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)03-0077-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Preparation of High Strength Concrete from Vanadium Titanomagnetite Tailings

Wang Xiugui¹, Qin Lianyin²

(1. Zhengzhou Technology and Business University Zhengzhou 451400, Henan, China; 2. Shangqiu Zhongjianyuncheng City Construction Development Co., Ltd., Shangqiu 476000, Henan, China)

Abstract: To comprehensively utilize the vanadium titanomagnetite tailings from Chengde area, the high strength concrete products were prepared using the tailings, cement clinker, blast furnace slag and gypsum as raw materials. The effects of fineness of tailings, dosage of tailings and water reducer on the compressive strength and fluidity of the samples were studied. The composition and structure of the samples were analyzed. The sulfate corrosion resistance and permeability resistance of the samples were tested. The results show that the compressive strength of cement mortar increases first and then decreases with the increase in tailings and water reducer dosage as well as decrease of tailings particle size. The fluidity of cement mortar increases with increasing the tailings fineness and water reducer dosage, and the early compressive strength of cement mortar decreases with the tailings addition. When the dosage of tailings, cement, blast furnace slag, gypsum and water reducer is respectively 60%, 24%, 12%, 4% and 1%, and the tailings with -0.074 mm particle size account for 80.44% in amount, the 28-day compressive strength of concrete products reaches 90.2 MPa, which meets the requirements of C50~C80 grade in Technical Regulations for High Strength Concrete Structures. The results of XRD and SEM analysis show that after curing for 28 d, plate-like tobermorite, needle-like ettringite and amorphous hydrated calcium silicate can be formed. Hydrated calcium silicate gel tightly cemented coarse aggregate, giving the sample high compressive strength, excellent sulfate resistance and permeability resistance.

Key words: vanadium titanomagnetite tailings; high strength concrete; compressive strength; composition

收稿日期: 2019-03-05

基金项目: 河南省教育科学“十三五”规划项目(课题编号: [2017]-JKGHYB-0255)。

作者简介: 王修贵(1980—), 男, 硕士, 讲师, 通信作者, 研究方向: 土木工程新材料研究, E-mail: wangxiugui1980@163.com。

0 引言

河北承德地区的钒钛磁铁矿尾矿(以下简称尾矿)储量高达5 000万t,并以300~500万t/a的速度递增^[1]。大量堆积的尾矿污染了环境,危害居民的生命财产安全。大多数学者^[2-3]利用重磁浮选别工艺从中提取出磁铁矿、钛铁矿及钒钛磁铁矿等有用组分,而剩余的脉石矿物仍未得到开发利用,因此寻求钒钛磁铁矿尾矿的综合利用方法迫在眉睫。

高强混凝土是一种以水泥、砂石与矿渣为原料的新型建筑材料,具有抗压强度高、抗变形能力强、抗震性能好及孔隙率低的优点,已被广泛用于高层建筑、大跨度桥梁以及高速公路等项目^[4]。当前利用尾矿制备高强混凝土是研究的热点,李德忠^[5]以密云铁尾矿为主要原料,开发出一种28 d抗压强度为97.63 MPa的混凝土材料。刘佳^[6]通过研究发现提高尾矿掺入量有利于生成水化硅酸钙凝胶和钙矾石,当尾矿的添加量为86.4%时,制备出的高强混

土的抗压强度与抗折强度分别为100.1 MPa与20.6 MPa。陈杏婕等人^[7]以铁矿废石为粗骨料、以铁尾矿、矿渣、水泥熟料与脱硫石膏为原料,制备出28 d抗压强度达75.92 MPa的混凝土试块。

目前利用钒钛磁铁矿尾矿制备高强混凝土的研究还未见报道,为了拓宽其利用途径,笔者以承德某钒钛磁铁矿尾矿为主要原料,通过添加高炉渣、水泥熟料与石膏制备出高强混凝土,并研究了尾矿与减水剂掺入量及尾矿的细度对样品抗压强度的影响,为高效利用该地区的尾矿提供参考。

1 试验原料与方法

1.1 原料

尾矿来自承德某矿山,高炉渣来自承德某钢铁企业,粒度为-0.074 mm粒径占80.36%,石膏与水泥取自当地的华新水泥厂,减水剂为北京慕湖外有限公司的聚羧酸系高效减水剂。原料的化学组成见表1,尾矿粒度分布见表2,尾矿与高炉渣的相组成见图1。

表1 原料的化学成分
Table 1 Chemical compositions of raw materials

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	V ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	烧损/%
尾矿	70.15	10.18	5.08	0.33	6.64	1.07	0.86	0.20	1.30	0.49	3.70
高炉渣	38.56	6.18	40.45	4.61	2.69	1.55	0.04	0.26	0.65	0.51	6.50
水泥	21.26	4.39	64.51	1.66	3.17	0.68				0.67	3.66
石膏	2.49	0.49	31.15	0.63						45.26	19.98

表2 尾矿的粒度分布组成
Table 2 Size distribution of tailings

粒度范围/mm	含量/%
-0.17~+0.14	0.21
-0.14~+0.105	18.81
-0.105~+0.074	30.17
-0.074~+0.03	40.55
-0.03	10.26

表1表明,该尾矿属于高硅高铝型,其SiO₂与Al₂O₃含量分别高达70.15%与10.18%,符合硅酸盐建筑制品对硅质原料化学成分的要求^[7]。表2表明该尾矿中-0.074 mm颗粒含量高达50.81%。从图1可知,该尾矿由α-石英、少量的长石与云母组成,而高炉渣的物相组成复杂,其主晶相为钙镁黄长石、黄长石、钙长石、硅酸二钙及硅酸三钙,此外该高炉渣还含有较多的玻璃态物质。

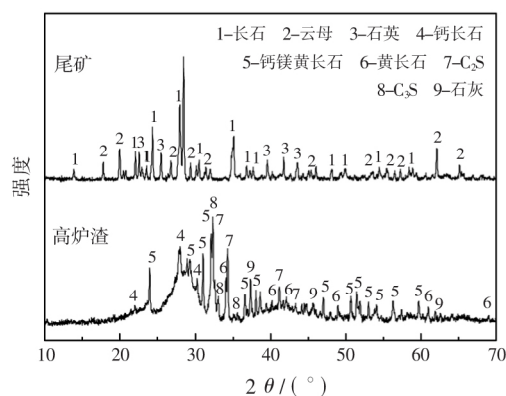


图1 尾矿及高炉渣的XRD谱图
Fig.1 XRD patterns of tailings and blast furnace slag

1.2 试验方法

水泥熟料、高炉渣与石膏按6:3:1的比例混匀,用XMQØ240×90型球磨机球磨60 min,上述混

合料作为本研究的凝胶材料。将球磨后的尾矿与凝胶材料混合,加入20%的水及少量减水剂,搅拌均匀后制备成30 mm×30 mm×50 mm的混凝土样品,然后将上述样品置于标准环境下(温度为19~21℃,相对湿度≥90%)养护1 d后拆模,再放入水中养护7 d与28 d,即制得高强混凝土试样。

1.3 结构与性能分析

用PANalytical.B.V公司的Axios advanced X型射线光谱仪分析原料的化学组成。用DX-2700型X射线衍射仪分析样品的物相,工作电压为35 kV,工作电流为40 mA,扫描速度为10°/min。采用日本株式会社的JSM-5610LV扫描电镜观察样品的微观形貌,加速电压为5 kV。按照GB/T2419—2005标准测试水泥浆体的流动度。根据GB/T17671—1999标准测试混凝土样品的力学性能。采用沧州路达建筑仪器制造有限公司的SS-1.6型水泥土渗透仪测试样品的抗渗透性。

2 结果分析与讨论

2.1 尾矿细度的影响

尾矿的粒度大小是影响水泥浆体流动性及抗压强度的主要因素。本研究尾矿、水泥、高炉渣、石膏与减水剂的添加量分别为60%、24%、12%、4%与1%,设计尾矿的细度为-0.074 mm,粒径分别占50.81%、60.72%、70.83%、80.44%与90.60%,试验结果见图2。

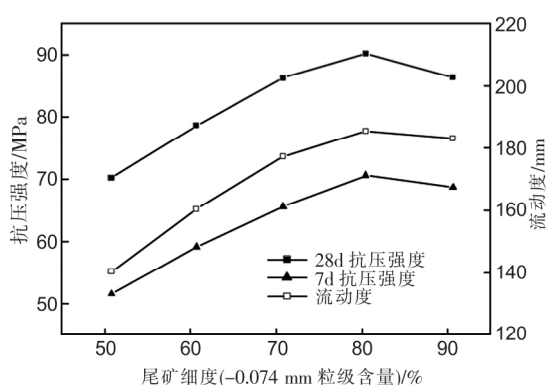


图2 样品的抗压强度与流动度随尾矿细度变化的关系曲线
Fig.2 Relationship between compressive strength, fluidity of samples and tailings fineness

减小尾矿的粒度既可提高水泥砂浆的流动性,又能激发尾矿的活性,有利于生成托勃莫来石、水化硅酸钙与水化铝酸钙等产物,因此可改善样品的抗

压强度^[8]。从图2可知,当尾矿中-0.074 mm 粒径含量从50.81%增至80.44%时,浆体的流动度,制品的7 d及28 d抗压强度分别从140.3 mm、51.6 MPa与70.2 MPa增至185.5 mm、70.6 MPa与90.2 MPa。然而尾矿粒度过细既提高了料浆的稠度,又减少了水泥浆体中粗粒骨料的含量,从而不利于改善样品的流动度及抗压强度^[8]。因此继续提高尾矿的细度,水泥砂浆的流动度与样品的强度开始下降。结合样品的综合性能,认为尾矿的细度为-0.074 mm 粒径占80.44%较适宜。

2.2 尾矿掺入量的影响

为了探讨尾矿掺入量对样品抗压强度的影响,本试验将尾矿与凝胶材料按质量比为5:5、6:4、7:3与8:2的比例混合,测试制品的7 d与28 d的抗压强度,试验结果如图3所示。

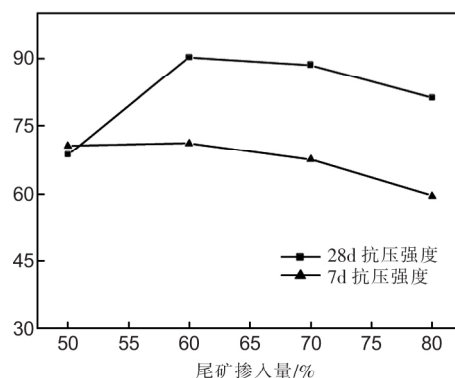


图3 样品的抗压强度随尾矿掺入量变化的关系曲线
Fig.3 Relationship between compressive strength of samples and tailings addition

图3表明,掺入尾矿降低了样品早期的抗压强度,其原因为水化初期,凝胶相不断包裹尾矿颗粒,并充填颗粒间的空隙,因此尾矿早期的水化速度慢,生成的水化硅酸钙凝胶含量低^[9]。随着养护龄期的延长,尾矿逐渐参与水化反应,制品的抗压强度开始得到改善。当尾矿的掺入量从50%增至60%,样品的抗压强度从68.6 MPa升至90.2 MPa。然而掺入过多的尾矿导致混合料中水泥熟料不足,不利于生成水化产物,因而影响了混凝土制品的抗压强度。当尾矿的掺入量超过60%,制品7 d与28 d的抗压强度均开始下降。综合上述分析,本研究优选尾矿的掺入量为60%。

2.3 减水剂添加量的影响

本研究减水剂的添加量为0.50%、0.75%、

1.00%、1.25%与1.50%,样品的流动度与抗压强度随尾矿细度变化的关系曲线见图4。

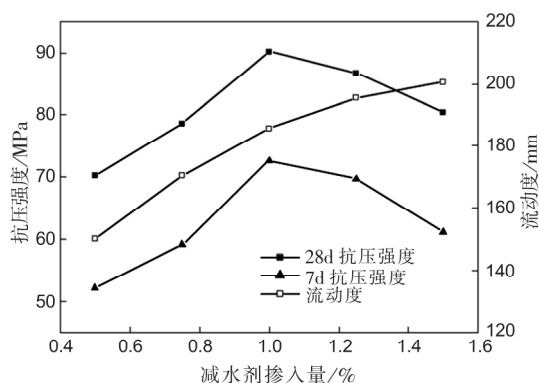


图4 样品的抗压强度随减水剂掺入量变化的关系曲线
Fig.4 Relationship between compressive strength of samples and the addition of water reducer

减水剂既能分散水泥浆体,又可减小浆体中的吸附水含量,因此引入适量的减水剂有利于提高浆体的流动度。图3表明,水泥砂浆的流动度随减水剂掺入量的增加而逐渐上升。样品的7d与28d抗压强度随减水剂掺入量的增加呈先升后降的变化趋势,其原因为添加适量的减水剂改善了水泥浆体的分散性,使样品的结构更均匀^[10],但添加过多的减水剂阻碍水泥浆体中的颗粒相互接触,反而不利于进行水化反应^[11]。综合考虑,认为减水剂的最佳添

加量为1.0%,此时样品的7d与28d抗压强度分别为72.6 MPa与90.2 MPa。

3 混凝土的结构与性能分析

3.1 相组成及显微结构分析

采用尾矿、水泥、高炉渣、石膏与减水剂的掺入量分别为60%、24%、12%、4%与1%,尾矿的细度为-0.074 mm 粒径占80.44%的工艺条件,制备出的高强混凝土制品养护28d后,其抗压强度高达90.2 MPa,抗折强度测得为16.8 MPa,样品强度符合《高强混凝土结构技术规程》中的C50~C80等级。将该样品进行XRD与SEM分析,其结果见图5与图6。

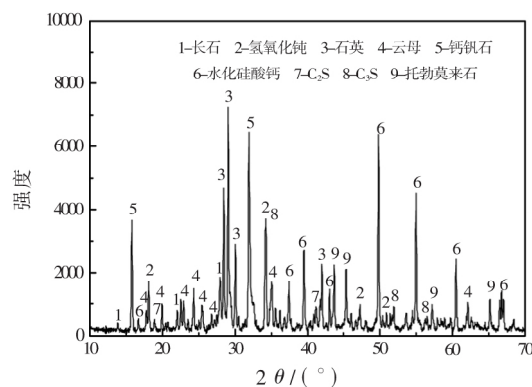


图5 养护28d后高强混凝土样品的XRD谱图
Fig.5 XRD pattern of high strength concrete samples after maintenance for 28 d

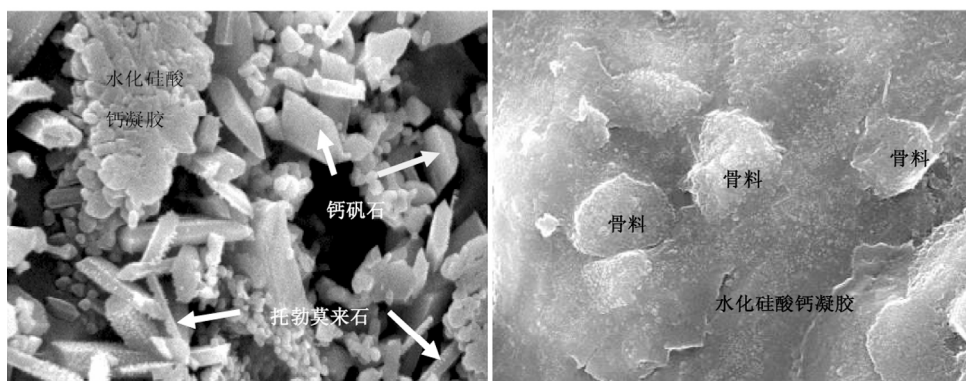


图6 养护28d后高强混凝土样品的SEM形貌
Fig.6 SEM of high strength concrete samples after maintenance for 28 d

图5表明该样品的主要矿物为托勃莫来石、石英、水化硅酸钙、钙矾石和氢氧化钙,此外样品还含有少量的硅酸二钙及硅酸三钙。高炉渣中的游离态氧化钙、硅酸二钙与硅酸三钙水化后,形成托勃莫来石、水化硅酸钙、钙矾石等产物,赋予产品强度。文

献[12]指出石英的结构单元为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,云母、长石则由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体、 $[\text{AlO}_4]$ 四面体及 $[\text{AlO}_6]$ 多面体组成,在碱性环境下,上述矿物的结构发生分解,形成 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 与 $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^{2-}$ 等离子团,这些离子团不断聚合,生成托勃莫来石、钙矾

石和水化硅酸钙凝胶。因此混凝土样品养护 28 d 后,样品中的石英、长石与云母衍射峰均明显变弱,而混凝土样品的强度显著上升。

图 6 为高强混凝土试样养护 28 d 后的 SEM 形貌。从图 6 可知,0~10 μm 的针板状托勃莫来石、针状钙矾石晶体及无定型的水化硅酸钙均匀分布,上述物相彼此交织,形成典型的“桥连”结构,有利于裂纹发生偏转和分叉^[13],可改善混凝土制品的强度。另一方面,含量较高的石英和未参与水化反应的尾矿颗粒作为骨料,填充在钙矾石和水化硅酸钙凝胶交织的孔隙中,使疏松、脆弱的网络变密实,从而改善了样品的抗压强度。

3.2 耐硫酸盐侵蚀性能分析

SO₄²⁻、Mg²⁺与 Na⁺等离子通过毛细孔道,进入混凝土制品的内部,与水化铝酸盐、硅酸钙凝胶发生反应,形成无凝胶性的钙矾石,从而使构筑物的结构膨胀失效^[14]。为探讨该高强混凝土制品的耐硫酸盐侵蚀性能,将其置于侵蚀液中浸泡 30 d,并测试样品的抗压强度,试验结果如表 3 所示。

由表 3 可知,样品经 5%Na₂SO₄ 与 5%MgSO₄ 溶液及海水侵蚀 30 d 后,仍具有较高的抗压强度,其抗压强度损失率仅分别为 5.68%、7.85%与 9.55%。因此该高强混凝土制品具有优异的抗硫酸盐侵蚀能力。

表 3 高强混凝土样品抗硫酸盐侵蚀性能分析结果
Table 3 Sulfate resistance results of high strength concrete samples

侵蚀液	抗压强度/MPa	强度损失率/%
5%Na ₂ SO ₄	85.1	5.68
5%MgSO ₄	83.1	7.85
海水	81.6	9.55

3.3 抗渗透性能分析

抗渗透性是限制高强混凝土制品应用的主要因素之一,其影响样品的抗冻性、抗化学侵蚀性及抗大气稳定性等性能。为研究该高强混凝土制品的抗渗透性能,将试样置于渗透仪中,在水压为 1~5 MPa 的条件下持续保持 24 h,测试样品的渗水高度,试验

结果见表 4。

表 4 表明,在水压为 0~2 MPa 的条件下,样品的渗水高度仅为 2.25 mm。一旦水压高于 3 MPa,样品的渗水高度显著增加。当水压高于 4 MPa 时,样品的渗水高度超过 20.65 mm。因此该样品适宜在水压为 0~2 MPa 的低压环境下使用。

表 4 高强混凝土样品抗渗透性能分析结果
Table 4 Permeability resistance results of high strength concrete samples

水压/MPa	渗水高度/mm
0	2.25
1	2.25
2	2.25
3	8.99
4	20.65
5	30.26

4 结论

以承德钒钛磁铁矿尾矿、水泥熟料、高炉渣与石膏为原料,制备了一种高强混凝土制品,并探讨了尾矿与减水剂掺入量及尾矿细度对样品性能的影响,分析了该样品的显微结构与物理性能,其结论如下:

1) 增大尾矿与减水剂掺入量,减小尾矿的粒径,使样品的抗压强度先升后降,添加尾矿降低了样品早期的抗压强度,适当提高尾矿细度与增大减水剂掺入量可提高水泥砂浆的流动度。当尾矿、水泥、高炉渣、石膏与减水剂的添加量分别为 60%、24%、12%、4%与 1%,尾矿的细度为-0.074 mm 粒径含量占 80.44%时,高强混凝土制品的 28 d 抗压强度达 90.2 MPa,其强度符合《高强混凝土结构技术规程》中的 C50~C80 等级。

2) 样品中针板状托勃莫来石、针状的钙矾石与无定型的水化硅酸钙相互胶结,粗粒骨料填充在钙矾石和水化硅酸钙凝胶交织的孔隙,赋予样品较优的力学性能。该样品的耐侵蚀性能与抗渗透性能优异。本研究为高效利用承德地区的钒钛磁铁矿尾矿提供了借鉴。

参考文献

[1] Zhang Jun. New light wall materials can be produced by low-temperature autoclaving process from low-lean vanadium ilmenite resources [J]. Building Materials Development Orientation, 2013 (5): 107-108.
(张均. 低贫钒钛铁矿资源可以采用低温蒸压工艺生产的新型轻质墙体材料 [J]. 建材发展导向, 2013(5): 107-108.)
[2] Zhang Shaomin. Recovery of iron and titanium from a vanadium-titanium magnetite concentrate tailings in Chengde area [J]. Mod-

- ern Mining 2013 29 (10) : 108–109.
(张韶敏.承德地区某钒钛磁铁矿选铁尾矿回收铁、钛试验[J].现代矿业 2013 29(10) : 108–109.)
- [3] Song Xiaomin ,Wang Yonggang.Comprehensive recovery of titanium and iron from a tailings in Twin Towers mountain in Chengde [J].Modern Mining 2015 (1) : 86–87.
(宋晓敏,王永刚.承德双塔山某尾矿综合回收钛、铁试验[J].现代矿业 2015(1) : 86–87.)
- [4] Anson M.Residual strength and pore structure of high-strength concrete and normal strength concrete after exposure to high temperatures [J].Cement & Concrete Composites ,1999 ,21(1) : 23–27.
- [5] Li Dezhong ,Ni Wen ,Zheng Yongchao ,et al.Preparation of high strength concrete materials with large iron tailings [J].Metal Mine 2010 39(2) : 167–170.
(李德忠,倪文,郑永超,等.大掺量铁尾矿高强混凝土材料的制备[J].金属矿山 2010 39(2) : 167–170.)
- [6] Liu Jia ,Ni Wen ,Yu Miao.Preparation of high strength concrete from fly ash and iron tailings [J].Journal of Materials Research , 2012 26 (3) : 295–301.
(刘佳,倪文,于淼.用粉煤灰和铁尾矿制备高强混凝土[J].材料研究学报 2012 26(3) : 295–301.)
- [7] Chen Xingjie.Experimental study on high-strength concrete with whole tailings waste aggregate [J].Metal Mine 2015 44(2) : 166–172.
(陈杏婕.全尾矿废石膏料高强混凝土的试验研究[J].金属矿山 2015 44(2) : 166–172.)
- [8] Md S ,Sudharshan R ,Md A S ,et al.Modeling of compressive strength for self-consolidating high-strength concrete incorporating palm oil fuel ash [J].Materials 2016 9(5) : 396–398.
- [9] Han Fanghui ,Li Li ,Song Shaomin ,et al.Early-age hydration characteristics of composite binder containing iron tailing powder [J].Powder Technology 2017 315: 322–331.
- [10] Cui Xiaowei ,Ni Wen ,Wu Hui.The influence of water-cement ratio on the strength of iron tailings concrete [J].Metal Mine , 2011 40 (11) : 166–168.
(崔孝伟,倪文,吴辉.水胶比对铁尾矿混凝土强度的影响[J].金属矿山 2011 40(11) : 166–168.)
- [11] Chen Jianxiong ,Li Hongfang ,Chen Hanbin ,et al.Research on ultra-high strength concrete mixed with ultra-fine limestone powder and titanium slag powder [J].Journal of Building Materials 2005 8(6) : 673–675.
(陈剑雄,李鸿芳,陈寒斌,等.掺超细石灰石粉和钛矿渣粉超高强混凝土研究[J].建筑材料学报 2005 8(6) : 673–675.)
- [12] Limbachiya M C ,Leelawat T ,Dhir R K.Use of recycled concrete aggregate in high-strength concrete [J].Materials and Structures 2000 33(9) : 574–580.
- [13] Poon C S ,Lam L ,Wong Y L.Study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash [J].Cement and Concrete Research 2000 30(3) : 447–455.
- [14] Esteves T C ,Rajamma R ,Soares D ,et al.Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars [J].Construction & Building Materials 2012 26(1) : 687–693.

编辑 杨冬梅

攀钢研究院承担的国家科技支撑计划课题通过四川省科技厅验收

(5 月 21 日消息) 日前,四川省科学技术厅组织专家对国家科技支撑计划项目“钒钛磁铁矿高效清洁利用关键技术与示范”的三个课题进行验收。

该项目子课题“高铬型钒钛磁铁矿高效冶炼关键技术研究”由攀钢研究院牵头,联合重庆大学、东北大学共同开展研究。与会专家认为,该课题执行期间开展了大量的实验室研究及工业试验研究工作,形成了具有我国自主知识产权的高炉-转炉冶金分离成套技术,全面完成了计划任务书规定的主要技术指标及考核指标,课题使用经费合理,一致同意通过该项目的验收。

<http://www.panyan.cn/morenews.aspx?tag=1>