

钒钛磁铁矿尾矿对蒸压加气 混凝土砌块的影响

石 磊 宋 宵

(郑州工商学院 河南 郑州 451400)

摘 要: 以承德地区的钒钛磁铁矿选铁尾矿为主要原料制备了加气混凝土砌块,研究了尾矿细度及添加量对制品干密度与抗压强度的影响,采用 XRD 和 SEM 分析了尾矿添加量调控样品相组成与显微结构的机理,检测了制品的吸水率与耐水性等相关性能。结果表明:尾矿经球磨 20 min 后, $-0.074\ \mu\text{m}$ 颗粒含量增至 90.23%。提高尾矿细度增大了样品的致密度,引入尾矿使样品的干密度与抗压强度先增大后减小。采用尾矿(球磨 20 min):水泥:石灰:石膏 = 60:20:15:5 的工艺条件,制备出加气混凝土砌块的抗压强度大于 4.0 MPa,干密度小于 $595\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,综合性能满足 GB11968—2006 标准中 A4.5 等级的要求。XRD 与 SEM 分析表明,添加 40%~60% 尾矿有利于生成 C-S-H 凝胶与托贝莫来石。两者相互胶结,使制品具有较高的强度、较优的吸水率及耐水性。

关键词: 钒钛磁铁矿;选铁尾矿;蒸压加气混凝土;尾矿细度;添加量;结构;性能

中图分类号: X756 ,TU528 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)03-0084-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.03.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Influence of Vanadium-titanium Magnetite Tailings on Autoclaved Aerated Concrete Block

Shi Lei ,Song Xiao

(Zhengzhou Technology and Business University ,Zhengzhou 451400 ,Henan ,China)

Abstract: Aerated concrete blocks were prepared from vanadium-titanium magnetite tailings after iron separation from Chengde. The fineness and addition effects of tailing on dry density and compressive strength of samples were studied. The phase compositions and microstructures of samples by tailing addition were analyzed by XRD and SEM, and the water absorption and water resistance of the products were tested. The results show that the content of $-0.074\ \mu\text{m}$ particles reaches to 90.23% after 20 min of milling. Increasing the tailing fineness enhances the density of samples, and the dry density and compressive strength of samples firstly increase and then decrease with increasing tailing addition. Under the condition of tailing (grinding for 20 min) : cement : lime : gypsum = 60 : 20 : 15 : 5, the obtained aerated concrete block has a compressive strength more than 4.0 MPa and a dry density less than $595\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, which meets requirement of A4.5 grade of GB11968—2006 standard. XRD and SEM analysis show that adding 40%~60% tailing is beneficial to the formation of C-S-H gel and tobermorite, endowing the product with high strength, good water absorption and water resistance.

Key words: vanadium-titanium magnetite tailings, autoclaved aerated concrete, tailing fineness, addition, microstructure, properties

收稿日期: 2020-02-21

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目计划(17B130001)。

作者简介: 石 磊(1987—) 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 讲师, 通信作者, 研究方向为混凝土材料。E-mail: shilei1987 @ 163.com。

0 引言

河北承德是我国第二大钒钛磁铁矿产区,该地区的钒钛磁铁矿选铁尾矿(以下简称“尾矿”)储量已高达5 000万t,大量露天堆置的尾矿既没有实现资源化利用,又占用了土地资源,危害人类生活环境,因此高效利用该尾矿迫在眉睫^[1-2]。相关学者利用重磁浮选矿工艺,从该尾矿中提取出目的矿物^[3-5]。然而针对于该尾矿的综合利用研究相对较少,目前仅有王修贵等人以该尾矿为原料,制备出一种性能优异的C50-C80高强混凝土^[6],因此拓宽该尾矿的使用途径具有重要的现实意义。

蒸压加气混凝土是一种以钙质及硅质原料为主要组分,以铝粉为发气剂的新型轻质多孔建筑材料,它具有隔音、保温、环保等诸多优点^[7]。当前利用固体废弃物制备加气混凝土是建材研究的热点。李杰^[7]以湖北宜昌某磷尾矿为主要原料,制备出符合国家A4.0标准的加气混凝土砌块。陈恩清^[8]利用镁还原渣粉尘研制出抗压强度 ≥ 3.5 MPa,干密度 ≤ 600 kg $\cdot$ m⁻³的加气混凝土砌块。杜辉等人^[9]以沂南地区的某金矿尾矿为原料,通过添加粉煤灰与石

灰制备出干密度与强度均满足GB11968—2006标准的加气混凝土砌块。

然而,目前利用承德钒钛磁铁矿选铁尾矿制备加气混凝土砌块的研究还没有报道,为了探索一种高效利用该尾矿的新途径,笔者以该尾矿为主要原料,通过添加水泥、石灰、石膏与铝粉,制备出符合国家A4.5标准的加气混凝土砌块,并研究了尾矿细度与添加量的影响,分析了制品的相组成、微观形貌及使用性能,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 试验原料

尾矿来自河北承德某矿山,其化学成分见表1。表1表明,该尾矿的主要化学成分为SiO₂,其含量>60%,此外,该尾矿还含有少量重金属元素。前期的XRD研究结果表明,该尾矿含有石英、长石、云母及辉石等物相。由于石英活性低^[8],因此需要对其进行球磨预处理提高反应活性。

从表2可知,该尾矿的粒度较粗,-0.074 mm粒径含量仅为30.10%,不符合硅酸盐建筑制品对硅质原料粒度的要求^[8],因此该尾矿需要球磨。

表1 原材料化学组成
Table 1 Chemical compositions of raw materials

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	K ₂ O	ZrO ₂	I L
尾矿	62.01	10.42	10.81	1.82	0.26	4.91	2.65	0.35	0.26	0.25	6.25
水泥	20.05	6.14	3.23	4.05	2.54	61.19	2.80				

表2 钒钛磁铁矿尾矿粒度分析
Table 2 Particle size distribution of the vanadium-titanium magnetite tailings

粒度范围/mm	含量/%
-0.25~+0.18	11.10
-0.18~+0.12	25.30
-0.12~+0.06	15.30
-0.06~+0.074	16.20
-0.074	30.10

使用承德华新水泥厂生产的P.042.5复合硅酸盐水泥。采用生石灰(分析纯,0~50 μm,国药集团化学试剂有限公司)作为配方的钙源。采用铝粉(分析纯,0~100 μm,国药集团化学试剂有限公司)作为发气剂。选用二水石膏(分析纯,0~0.074 μm,国药集团化学试剂有限公司,CaSO₄·2H₂O含量>95%)为凝固剂。

1.2 试验方法

1.2.1 砌块的制备

据文献[9]报道,水泥砂浆中的钙硅比是影响水化产生的重要因素,因此笔者以尾矿和石灰为变量调整配方的钙硅比,并考察尾矿对样品性能的影响。将球磨后的尾矿干燥充分,然后将尾矿、水泥、石灰、石膏及0.05%铝粉按比例混匀,再将上述混合料与90℃的水搅拌均匀。料浆倒入尺寸为Ø10 cm×50 cm的模具中,经60℃养护1 d后,坯体硬化脱模。为了使原料充分进行水化反应,将脱模后的生坯放入温度与蒸汽压力分别为95℃、1.6 MPa的蒸压釜中蒸压养护12 h,即得到加气混凝土砌块,样品的配方组成见表3。

1.2.2 性能测试与表征

采用化学滴定的方法分析原料的化学组成。采用SHIMADZU XRD-7100型X射线衍射仪测定样品的物相,其工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,扫描速度为10°/min,扫描范围2θ为5°~80°;采用

Zeiss Ultra-plus 型扫描电镜观察样品的微观形貌。参考文献[8]的方法测定样品的钙硅比。参照 GB/T 11969—2008《蒸压加气混凝土性能试验方法》测试混凝土砌块的抗压强度、干密度、干缩值、导热性能与抗冻性。将经 60℃ 烘干的试样放入恒温水槽 (19~21℃) 缓慢加水至离试件顶部 5 mm 处, 并保持 3 h, 然后擦除样品表面的水份, 计算样品的吸水率。样品耐水性测试方法为将砌块放入 20℃ 的水中浸泡 7 h, 使其充分吸水, 再将样品烘干, 循环上述试验 300 次, 用循环后样品强度的损失率表征样品的耐水性性能。

表 3 样品的配方组成
Table 3 Formula compositions of samples

编号	质量配比/%				钙硅比
	尾矿	石灰	水泥	石膏	
B1	40	35	20	5	0.867
B2	50	25	20	5	0.791
B3	60	15	20	5	0.668
B4	70	5	20	5	0.581

2 试验结果与讨论

2.1 尾矿细度的影响

表 4 为不同时间球磨后尾矿中-0.074 μm 颗粒的百分含量。按尾矿(球磨后):石膏:水泥:石灰=60:5:20:15 条件混匀制得制品, 测试其干密度与抗压强度。图 1 为样品的干密度与抗压强度随尾矿球磨时间变化的关系曲线。

表 4 和图 1 表明, 延长球磨时间可提高颗粒细度及样品的干密度, 而样品的抗压强度呈先增大后降低的变化趋势。适当延长球磨时间可破坏尾矿矿物的晶体结构, 能增加颗粒的表面缺陷^[9], 进而激

发其反应活性, 促进水化反应的进行, 因此球磨 20 min 尾矿中-0.074 μm 颗粒的百分含量从 50.26% 增至 90.23%, 样品的抗压强度 > 3.5 MPa, 干密度为 595 kg·m⁻³。然而通过观察图 2, 发现球磨 20 min 后, 由于尾矿中-0.074 μm 颗粒含量过多, 导致料浆搅拌稠度显著增大, 样品发生憋气现象, 生成了较大的气孔, 这种气孔影响了样品的抗压强度^[9]。此外憋气的样品的气孔结构差, 气孔分布不均, 也影响样品的强度。

表 4 经不同时间球磨后尾矿中-0.074 μm 颗粒的百分含量
Table 4 Content of -0.074 μm particles in tailing after ball milling for different time

球磨时间/min	-0.074 μm 的颗粒含量/%
5	50.26
10	77.23
20	90.23
30	96.91
40	98.65

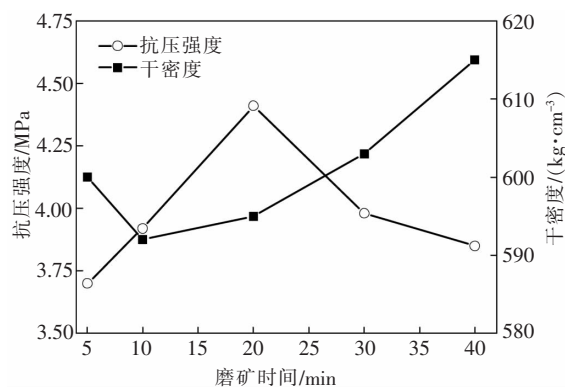
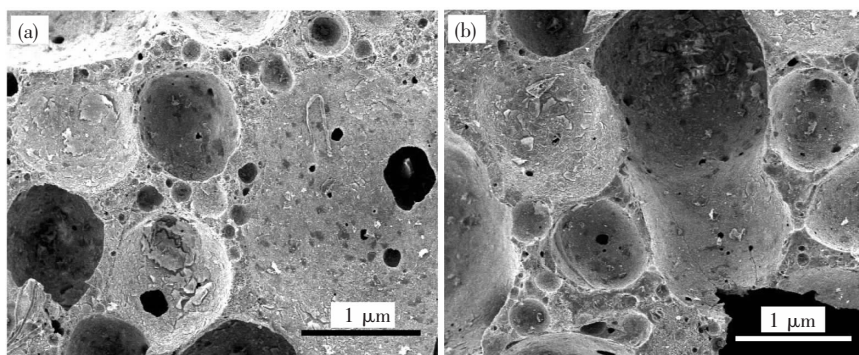


图 1 样品的干密度与抗压强度随尾矿球磨时间变化的关系曲线

Fig.1 Dry density and compressive strength of samples as a function of milling time



(a) 球磨 20 min; (b) 球磨 40 min

图 2 引入不同细度尾矿的样品 SEM 照片

Fig.2 SEM of samples with tailing of different fineness

2.2 尾矿添加量的影响

原料中适当的钙硅比有利于丰富样品水化产物的数量与种类,可提高混凝土制品的性能^[10]。因此本研究通过改变配方组成调控加气混凝土的钙硅比,并研究其对样品抗压强度及干密度的影响。图3为样品的干密度与抗压强度随尾矿添加量变化的关系曲线。

从图3可知,当尾矿的添加量从40%增至60%,砂浆的钙硅比从0.867降至0.668,样品的干密度与抗压强度呈逐渐上升的变化趋势,其原因为尾矿的密度高于水泥和石灰,因此添加尾矿提高了样品的干密度。此外尾矿中的 SiO_2 可与石灰反应生成C-S-H凝胶与托勃莫来石骨架结构,能有效提高样品的抗压强度,因此适当提高尾矿添加量,降低砂浆的钙硅比,可改善样品的抗压强度。然而当尾矿添加量增至70%,砂浆的钙硅比降至0.581,样品的抗压强度与干密度均开始下降。文献[11]报道水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量过低,不利于形成C-S-H与托勃莫来石等水化产物,且添加过多的尾矿稠化了料浆,不利于铝粉发气,因此本研究选择尾矿的添加量为60%。

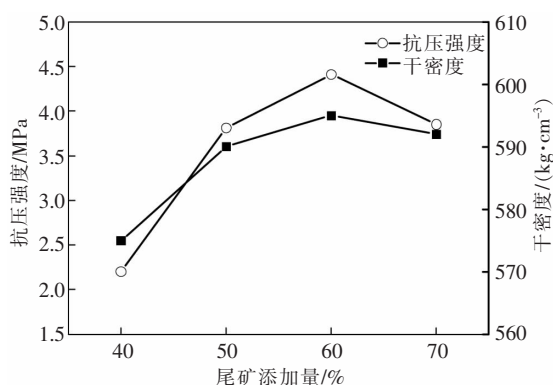


图3 样品的干密度与抗压强度随尾矿添加量变化的关系曲线

Fig.3 Dry density and compressive strength of samples as a function of tailing addition

2.3 尾矿对制品组成与结构的影响

为了揭示尾矿添加量调控样品组成与结构的机理,对砌块进行XRD分析和SEM分析,图4、5分别为样品的XRD图谱与SEM图。

图4表明托贝莫来石、石英以及无定型C-S-H胶凝是该砌块主要物相,上述物质相互胶结,赋予制品较高的强度^[12-14]。此外,石英具有较高的硬度,可作为骨料填充在加气混凝土砌块,亦能提高制品

的抗压强度^[15]。当尾矿添加量从40%增至60%,托贝莫来石与C-S-H衍射峰峰强逐渐增强,表明适量提高尾矿添加量有利于生成托贝莫来石与C-S-H胶凝。然而当尾矿添加量增至70%,样品中的托贝莫来石与C-S-H衍射峰强度开始降低,这是由于引入过多的尾矿,导致砂浆中 Ca^{2+} 不足,抑制了水化产物的生成。因此尾矿添加量不宜过高,否则将影响原料的水化反应,降低了制品的强度。

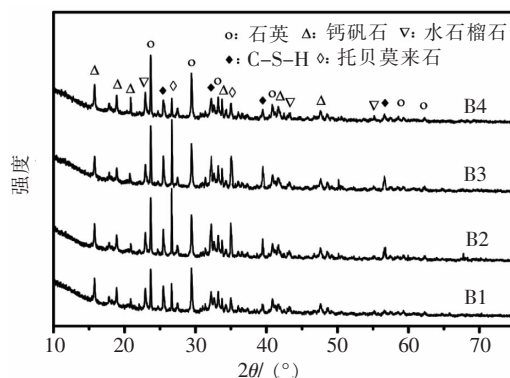


图4 添加不同铁尾矿的样品的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of samples added with different amount of tailings

从图5可知,改变尾矿的添加量可调控样品的显微结构。当尾矿的添加量为40%~50%时,制品中含有较多的无定形态C-S-H凝胶,少量片状结构的托贝莫来石与颗粒状石英被其包裹。继续提高尾矿的添加量至60%,可观察到不定型C-S-H、托贝莫来石和未反应的石英颗粒,以上物质紧凑胶结,继而使样品结构致密,抗压强度高。当尾矿的添加量高达70%时,样品中出现了大量未反应的石英颗粒及少量的C-S-H与针状托贝莫来石,这表明继续提高尾矿含量不利于水化反应的进行,这与上述XRD分析结果相一致。因此B4样品结构松散,强度低。

2.4 尾矿对制品吸水率的影响

吸水性影响加气混凝土砌块的施工性能,如果砌块的吸水性不佳,制品内部难以被水份快速润湿。在实际使用过程中,砌块将从砂浆中缓慢吸取水分,导致砂浆干燥,继而不能正常水化,最终造成砂浆开裂与脱落。因此,研究加气混凝土砌块的吸水特性至关重要,表5为样品的吸水性测试结果。

从表5可知,减小尾矿的添加量可提高制品的吸水率。当尾矿的添加量从40%增至70%,样品的吸水率从60.23%降至50.31%,其原因为球磨后的尾矿粒度较细,引入尾矿堵塞了制品的孔径,阻

碍水份渗入样品内部。文献报道陈恩清利用镁还原渣粉尘制备的加气混凝土砌块的吸水率仅为 40.20%~45.38%^[8],姜宇以粉煤灰为主要原料,制备了加气混凝土砌块,其吸水率也仅为 46.82%~

48.16%^[12],因此本研究制备的加气混凝土具有一定的优越性。通过综合分析样品的抗压强度,干密度及吸水率测试结果,本研究优选 B3 配方样品进行后续研究。

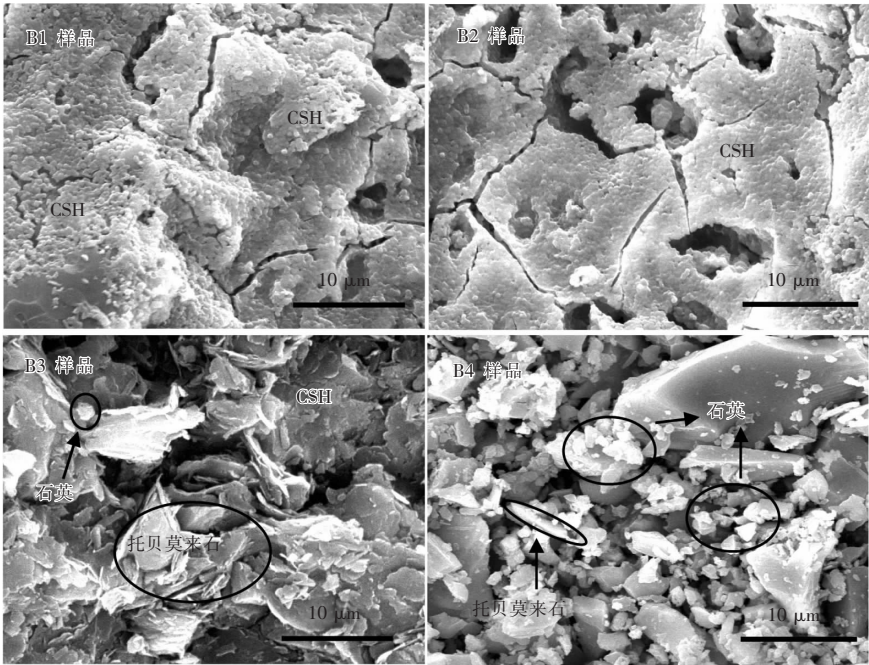


图 5 添加不同铁尾矿样品的 SEM 形貌
Fig.5 SEM of samples added with different amount of tailings

表 5 样品吸水性测试结果 Table 5 Water absorption test results of samples %			
B1	B2	B3	B4
60.23	56.15	52.66	50.31

2.5 制品使用性能分析

由于普通硅酸盐水泥的耐水性较差,制约了加气混凝土的应用前景。为了研究该加气混凝土砌块的耐水性能,将 B3 样品进行干湿循环试验,试验结果如表 6 所示。表 6 表明,样品经 120 次干湿循环后,其抗压强度没有明显降低,经 300 次干湿循环后,样品的强度损失率仍低于 19.82%。因此该砌块具有较好的耐水性,有望用于潮湿地区。

表 7 为该加气混凝土砌块的综合性能。从表 7 可知,该样品的干密度、抗压强度、干缩值、导热性能与抗冻性,均优于相关行业标准,因此利用该尾矿可制备出符合 GB11968—2006《蒸压加气混凝土砌块》中 A4.5 标准的加气混凝土砌块。

表 6 样品耐水性测试结果 Table 6 Test results of water resistance of samples		
干湿循环 次数/次	干湿循环后	
	抗压强度/MPa	强度损失率/%
60	4.33	2.48
120	4.25	4.28
180	4.08	8.11
240	3.78	14.86
300	3.56	19.82

表 7 砌块相关性能 Table 7 Related performance of block						
性能	干密度/(kg·cm ⁻³)	抗压强度/MPa	干缩值/%	导热性能/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	抗冻性	
					质量损失/%	冻后强度/MPa
砌块	595	4.41	0.69	0.11	2.9	4.09
标准值	≤725	≥4.0	≤0.80	≤0.18	≤5.0	≥4.0

3 结论

以钒钛磁铁矿选铁尾矿为主要原料制备了加气混凝土砌块,研究了尾矿细度与添加量对样品干密度与抗压强度的影响,分析了尾矿添加量调控样品的相组成与显微结构的机理,测试了制品的吸水率与耐水性等指标,其结论如下:

1) 适当提高尾矿细度及与添加量可提高砌块的抗压强度,降低样品的干密度。但尾矿粒度过细($-0.074\text{ }\mu\text{m}>90.23\%$)及尾矿添加量过高($>70\%$)造

成砌块的抗压强度下降,干密度增大。采用尾矿(球磨20 min):水泥:石灰:石膏=60:20:15:5的工艺条件,可制备出吸水性能与耐水性能较优,综合性能符合A4.5等级的蒸压加气混凝土砌块。

2) 引入40%~60%的尾矿促进C-S-H凝胶紧密粘结托贝莫来石与石英,赋予砌块较高的强度及较优的吸水率及耐水性。但尾矿添加量过大不利于进行水化反应,从而影响制品的强度。

3) 本研究为高效利用承德地区的尾矿提供了技术支撑。

参考文献

- [1] Sun Dayong. Experimental study on comprehensive recovery of phosphorus from a vanadium-titanium magnetite tailings [J]. Mining Research and Development 2017 (11): 85-88.
(孙大勇. 某钒钛磁铁矿尾矿综合回收磷选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发 2017(11): 85-88.)
- [2] Zeng Xiaobo, Zhang Yuan, Xiong Wenliang *et al.* Beneficiation test of a low-grade vanadium-titanium magnetite [J]. Comprehensive Utilization of Minerals 2017 (3): 67-70.
(曾小波, 张渊, 熊文良, 等. 某低品位钒钛磁铁矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用 2017(3): 67-70.)
- [3] Zhang Shaomin. Recovery of iron and titanium from a vanadium-titanium magnetite concentrate tailings in Chengde area [J]. Modern 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.)
- [4] Luo Bin, Cao Qinbo, Cheng Jinhua. Comprehensive recovery of ultra-poor vanadium titanomagnetite resources in Hebei [J]. Mining Research and Development 2017 (2): 94-99.
(罗斌, 曹沁波, 程金华. 河北某地超贫钒钛磁铁矿的资源综合回收[J]. 矿业研究与开发 2017(2): 94-99.)
- [5] 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.)
- [6] Wang Xiugui, Qin Lianyin. Experimental study on the preparation of high strength concrete by using vanadium titanium magnetite tailings [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019 40 (3): 79-81.
(王修贵, 秦连银. 利用钒钛磁铁矿尾矿制备高强度混凝土的试验研究[J]. 钢铁钒钛 2019 40(3): 79-81.)
- [7] Li Jie. Preparation and performance analysis of phosphate tailings aerated concrete [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
(李杰. 磷尾矿加气混凝土的制备及其性能分析[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.)
- [8] Chen Enqing. Magnesium reduction slag dust collection and production process of aerated concrete block [J]. New Building Materials 2007 34 (5): 4-6.
(陈恩清. 镁还原渣粉尘收集和生 产加气混凝土砌块工艺[J]. 新型建筑材料 2007 34(5): 4-6.)
- [9] Du Hui, Liu Xinwei, Li Qiuyi *et al.* Effect of ultrafine mineral powder on the strength of high performance concrete [J]. Journal of Qingdao Technological University 2009 30 (4): 162-165.
(杜辉, 刘星伟, 李秋义, 等. 超细矿粉对高性能混凝土强度的影响[J]. 青岛理工大学学报 2009 30(4): 162-165.)
- [10] Dai Dapeng, Chen Jiming, Pan Jinjing. Some thoughts on the application of aerated concrete blocks [J]. Management Observation 2009 (11): 3-5.
(戴达鹏, 陈际明, 潘瑾菁. 关于加气混凝土砌块应用的若干思考[J]. 管理观察 2009(11): 3-5.)
- [11] Xu Daoyuan, Liao Guoxi. Discussion on the strength of aerated concrete [J]. Aerated Concrete 2002 (4): 24-25.
(许道远, 廖国玺. 关于加气混凝土强度的探讨[J]. 加气混凝土 2002(4): 24-25.)
- [12] Lou Yu. Preparation and application of fly ash aerated concrete [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology 2007.
(娄宇. 粉煤灰承重加气混凝土的制备与应用研究[D]. 南京: 南京理工大学 2007.)
- [13] Narayanan N, Ramamurthy K. Structure and properties of aerated concrete: a review [J]. Cement and Concrete Composites 2000 (22): 321-329.
- [14] Carrasco M F, Menéndez G, Bonavetti V *et al.* Strength optimization of "tailor-made cement" with limestone filler and blast furnace slag [J]. Cement & Concrete Research 2005 35 (7): 1324-1331.
- [15] Poletti A, Pomi R, Fortuna E. Chemical activation in view of MSWI bottom ash recycling in cement-based systems. [J]. Journal of Hazardous Materials 2009 162 (2-3): 1292-1299.