利用铁尾矿制备高强结构材料的试验研究

崔孝炜[1,2,3]，刘信伟[1]，邓婉心[1]，李峰[1,2,3]，南宁[1,2,3]，刘璇[1,2,3]

1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院，陕西 商洛 726000；
2. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室，陕西 商洛 726000；
3. 商洛学院 陕西省矿产资源清洁高效转化与新材料工程研究中心，陕西 商洛 726000

中图分类号：X751　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)03－0112－06
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.03.016

摘要　以矽卡岩型铁尾矿、矿渣、水泥熟料和脱硫石膏为主要原料，制备掺铁尾矿胶凝材料。研究了铁尾矿掺量、水胶比和减水剂掺量对高强结构材料力学性能的影响，并利用 XRD 和 TG－DSC 对胶凝材料的水化反应机理进行了基础研究。结果表明，当铁尾矿掺量为 30%、水胶比 0.35、减水剂掺量 0.4% 时，能够制备出 28 d 强度达28.55 MPa 的高强结构材料，胶凝材料体系中存在着多固废的协同水化反应，促进体系强度的不断增加。

关键词　铁尾矿；高强结构材料；力学性能；水化机理

铁尾矿是原铁矿石破碎、筛分、研磨、分级后，经重选、浮选或氰化等选别工艺流程，选出铁等有用矿物的剩余部分。我国铁尾矿的利用起步相对较早，经过几十年的研究探索，目前所形成的技术基本上都是生产建材制品，如建筑砌块、免烧砖、烧结砖、建筑用砂和混凝土细骨料等[1-3]为主。由于附加值低，因此受到运距限制较为明显，销售半径非常有限。而大多数铁矿山远离大城市或经济发达地区，因此这些技术大多由于经济、管理和技术本身的因素相互制约而未能实现规模化生产，导致我国很多铁尾矿基本还处于未被利用的状态。在铁尾矿综合利用方面，张鸿儒[4]等人利用铁尾矿粉取代石英粉成功制备出力学性能达标的 UHPC。姚雷[5]等人以铁尾矿砂为原料制备出了 C40 混凝土。郑永超[6]等人则以铁尾矿为原料制备出 28 d 抗压强度可以高达 100 MPa 的高强结构材料。刘璇[7]等人研究了菱铁矿尾矿的机械力粉磨特性，结果表明菱铁尾矿有较好的易磨性，机械力作用能够激发其火山灰活性。王之宇[8]等人则以铁尾矿制备出了透水砖，抗压强度可以达到 24 MPa，透水系数为 1.06～0.98 cm/s，保水性为 0.9～0.4 g/cm。矽卡岩型铁尾矿是由富钙或富镁的硅酸盐矿物组成的变质岩，一般经接触交代作用而形成，矿石矿物的组成比较简单，但是结构比较复杂，目前针对此类铁尾矿的研究相对较少，其利用率也非常低。因此，本文主要开展利用矽卡岩型铁尾矿制备高强结构材料的基础研究，以期为该类型铁尾矿的综合利用探索新的路径。

1　试验原料和试验方法

1.1　试验原料

铁尾矿由陕西省丹凤县某矿业公司提供，该铁尾矿属于矽卡岩型尾矿，其化学成分见表 1 所示。铁尾矿的质量分数 $m(SiO_2)$ 为 68.42%，属于高硅型尾矿。图 1 是铁尾矿的 XRD 衍射图谱，铁尾矿中矿物相主要包括角闪石、斜辉石，以及少量磁铁矿。表 2 是铁尾矿的粒度分布，可以看出，原始铁尾矿粒度较小，大部分介于 0.08～0.63 mm 之间，此部分占铁尾矿总量的 85.5%。

表 1　铁尾矿主要化学成分　/%

Table 1　Chemical composition of iron ore tailings

成分	SiO_2	Al_2O_3	TFe	MgO	CaO	SO_3	Loss
含量	68.42	3.24	16.06	1.13	2.96	0.16	3.06

收稿日期：2021－05－12
基金项目：陕西省自然科学基础研究计划—陕煤联合基金(2019JLM－49)；中央引导地方科技发展专项(2018ZYHM01)；商洛学院自然科学研究项目(18SKY007)
作者简介：崔孝炜(1988－)，男，陕西商洛人，博士，副教授，主要从事固废资源化利用研究，E－mail：slcui320@slxy.edu.cn。

表 2　原始铁尾矿的粒度分布

Table 2　Particle size distribution of original iron ore tailings

原料	粒级					
	<0.04 mm	0.04 ~ 0.08 mm	0.08 ~ 0.16 mm	0.16 ~ 0.315 mm	0.315 ~ 0.63 mm	>0.63 mm
铁尾矿	8	5.8	23.3	40.9	21.3	0.7

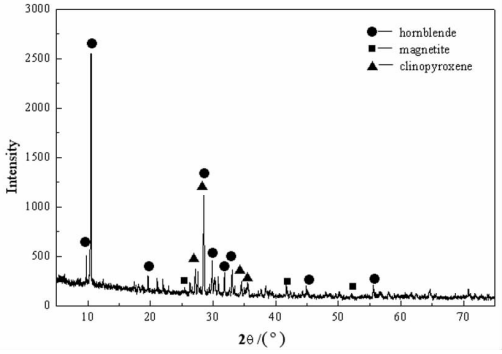

图 1　铁尾矿的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of iron ore tailings

矿渣:高炉水淬矿渣,主要矿物相为钙铝黄长石;熟料:普通硅酸盐水泥熟料,由商洛某水泥厂提供;石膏:脱硫石膏由商洛某水泥厂提供,主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$;标准砂:厦门艾思欧标准砂有限公司生产的 ISO 标准砂。

1.2　试验方法

(1)铁尾矿掺量对高强结构材料力学性能的影响:将铁尾矿烘干至水分低于 1%,然后将铁尾矿、水泥熟料、矿渣和脱硫石膏单独粉磨,粉磨时采用实验室用水泥磨(SMφ500 × 500),按照一定比例将粉磨后的尾矿、矿渣、熟料和脱硫石膏进行混合均匀,制备出掺铁尾矿胶凝材料,按照胶砂比 1∶3,水胶比 0.35,减水剂掺量为胶凝材料质量的 0.4%,制备高强结构材料,研究铁尾矿掺量对铁尾矿高强结构材料力学性能的影响,具体高强结构材料的制备方案见表 3。

表 3　不同铁尾矿掺量高强结构材料制备方案

Table 3　Preparation scheme of high strength structural materials with different iron ore tailings content

编号	配料方案/%				水胶比	胶砂比
	铁尾矿	矿渣	熟料	脱硫石膏		
M1	10	60	20	10	0.35	1∶3
M2	20	50				
M3	30	40				
M4	40	30				

(2)水胶比对掺铁尾矿高强结构材料力学性能的影响:在试验(1)的基础上,原料配合比保持不变,改变水胶比(分别选用 0.31、0.33、0.35 和 0.37),研究水胶比对铁尾矿高强结构材料力学性能的影响。

(3)减水剂掺量对掺铁尾矿高强结构材料力学性能的影响:在胶凝材料中分别掺入胶凝材料质量分数 0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6% 的 PC 高效减水剂,水胶比 0.35,其它条件均保持不变条件下制备高强结构材料,研究 PC 减水剂掺量对高强结构材料力学性能的影响规律。

(4)铁尾矿胶凝材料的水化反应机理研究:按照上述试验所得结果制备胶凝材料,借助 XRD(荷兰帕纳科 X - Pert Powder)、TG - DSC(德国耐驰热分析仪(STA449))等测试技术研究胶凝材料的水化产物。

2　试验结果

2.1　铁尾矿掺量对高强结构材料力学性能的影响

图 2 和图 3 是不同铁尾矿掺量高强结构材料的力学性能随反应龄期的变化情况。

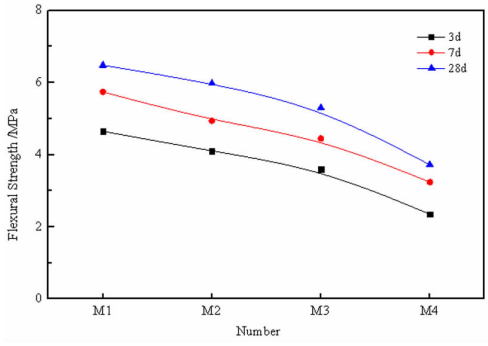

图 2　不同掺量铁尾矿高强结构材料的抗折强度

Fig. 2　The flexural strength of high strength structural materials with different iron ore tailings content

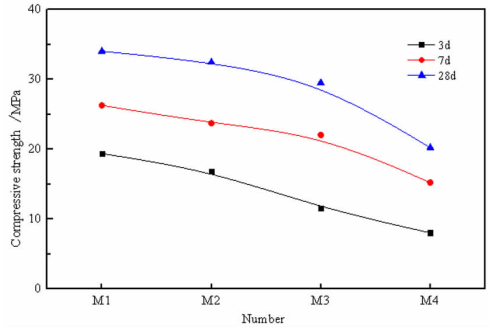

图 3　不同掺量铁尾矿高强结构材料的抗压强度

Fig. 3　The comprehensive strength of high strength structural materials with different iron ore tailings content

从图 2 和图 3 中可以看出,铁尾矿掺量对高强结构材料的力学性能有着较为明显的影响。随着胶凝材料中铁尾矿掺量的增加,高强结构材料的抗折强度和抗压强度均有着较为明显的下降。这主要是因为,铁尾矿属于“惰性”原料,本身水化反应活性极低,即就是进行了机械力粉磨,能够在一定程度上激发其水化反应活性[9, 10],但是其活性仍然是要低于粉磨后的矿渣粉。因此,胶凝材料中铁尾矿的比例增加,矿渣粉的比例相应降低,胶凝体系中“活性”反应原料减少,能够进行的水化反应也相应减少,生成的水化产物也会减少,宏观上就表现为高强结构材料的强度在降低。

在铁尾矿掺量较低时,铁尾矿粉的填充作用能够部分抵消其掺量增加带来的强度降低,但是当铁尾矿掺量继续增加,这种填充作用对强度的贡献远低于可水化物质减少带来的强度降低,宏观上表现为试样的力学性能快速下降[10, 11]。另一方面,铁尾矿的综合利用又要求尽可能使用较高的铁尾矿掺量,因此,综合考虑,选择铁尾矿掺量为 30% 较为合适。

2.2 水胶比对掺铁尾矿高强结构材料力学性能的影响

图 4 和图 5 是不同水胶比对掺铁尾矿高强结构材料力学性能的影响结果。

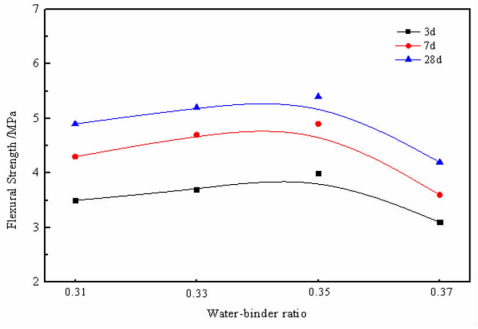

图 4 不同水胶下比高强结构材料的抗折强度

Fig. 4 The flexural strength of high strength structural materials with different water – binder ratios

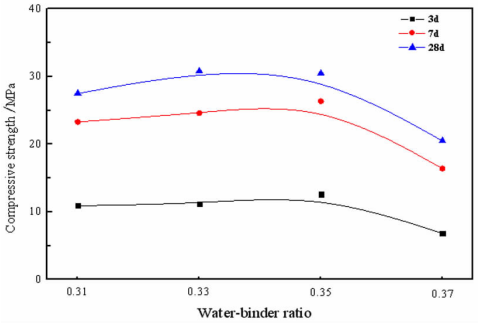

图 5 不同水胶下比高强结构材料的抗压强度

Fig. 5 The comprehensive strength of high strength structural materials with different water – binder ratios

从图 4 和图 5 可以看出,水胶比对掺铁尾矿高强结构材料的抗折强度和抗压强度有着较为明显的影响。随着水胶比的增大,高强结构材料的力学性能先增大后降低。当水胶比较低时,胶砂拌和困难,胶砂流动性较差,不易浇筑,难以震荡密实,大量气泡较难排出,导致硬化浆体缺陷增多密实度降低,从而最终影响混凝土试块强度。当水胶比过大时,胶砂流动性较好,容易浇筑,但是大量的“多余水分子”残留在试块中形成水泡,随着养护龄期的增加,多余的水分子慢慢被蒸发掉,在试块儿中留下大量的气孔,而且这种水泡和气孔的尺寸属于对强度影响非常大的多害孔和有害孔,这些孔洞的存在导致高强结构材料的密实度和抗荷载能力明显下降[12, 13]。因此,在高强结构材料的制备过程中,合适的水胶比十分重要。从图 4 和图 5 可以看出,掺铁尾矿高强结构材料较为合适的水胶比为 0.35。此条件下,制备的高强结构材料力学性能最好,28 d 龄期时,高强结构材料的抗折强度和抗压强度分别为 5.45 MPa 和 30.47 MPa。

2.3 减水剂掺量对掺铁尾矿高强结构材料力学性能的影响

图 6 和图 7 是不同掺量 PC 减水剂对高强结构材

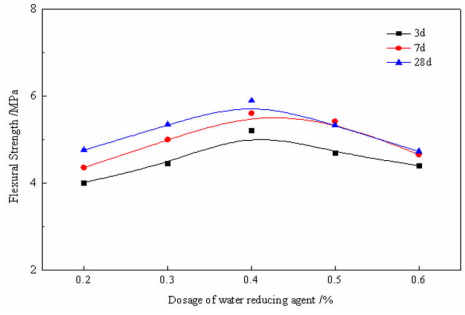

图 6 PC 减水剂掺量对高强结构材料抗折强度的影响

Fig. 6 Effect of PC superplasticizer dosage on flexural strength of high strength structural materials

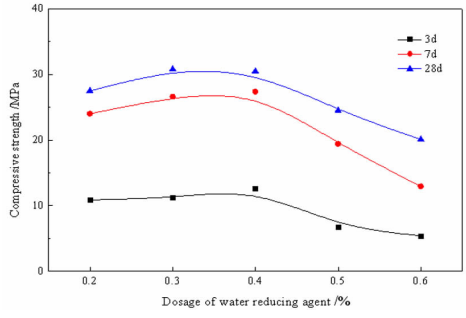

图 7 PC 减水剂掺量对高强结构材料抗压强度的影响

Fig. 7 Effect of PC superplasticizer dosage on compressive strength of high strength structural materials

料力学性能的影响结果。

从图 2 和图 3 中可以看出,PC 减水剂掺量对高强结构材料的力学性能有着明显的影响。随着 PC 减水剂掺量的增加,高强结构材料在各个反应龄期的抗折强度和抗压强度均呈现出先增加后减小的趋势。主要是因为试验中所采用 PC 减水剂属于聚羧酸减水剂。加入减水剂之后,减水剂分子会定向吸附于水泥熟料等粉体颗粒表面,使其表面带有同种电荷,形成静电排斥作用,从而分散的更好,使得原有的絮凝结构遭到破坏,进而促使被包裹的水分子释放出来,参与反应,同时,减水剂分子中的亲水基支链能够很好地和水分子结合,增强流动性,还可以起到空间位阻作用,使体系具有一定空间结构,阻碍粉体颗粒的彼此靠近,从而起到更好的分散、减水的作用,促使颗粒的进一步分散[14]。试验中还发现,当减水剂掺量过高时,试块过度缓凝,成型后表面的自由水较快地丧失,浆体呈现发粘的浆糊状,养护至 1 d 时由于强度很低,难以拆模。当减水剂用量在 0.3% 时,用水量显得相对不足,流动度很小;而当减水剂用量在 0.5% 以上时,用水量相对偏大,而流动性过大,试块抗压强度明显降低,因此选定最合适的减水剂掺量为 0.4%。

2.4　掺铁尾矿胶凝材料的水化反应机理

根据上述研究结果,按照 m(尾矿):m(矿渣):m(熟料):m(石膏)为 30:40:20:10 混合均匀,制备胶凝材料,减水剂掺量占胶凝材料总量的 0.4%,进而制备净浆试样,采用标准养护,在相应龄期取样,开展掺铁尾矿胶凝材料的水化反应的基础研究。图 8 是不同龄期胶凝材料净浆试样的 XRD 图谱。图 9 是 3 d 和 28 d 龄期胶凝材料净浆试样的 TG - DSC 图谱。

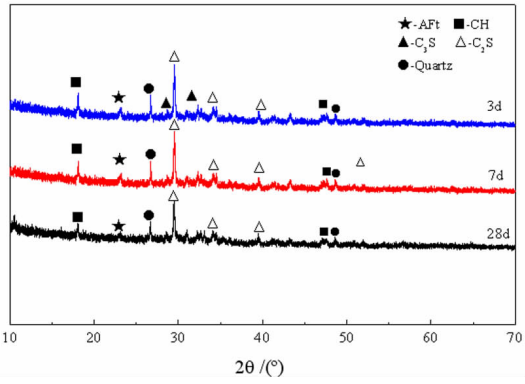

图 8　不同龄期铁尾矿胶凝材料试样的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD pattern of cementitious material sample prepared with iron tailings at different ages

从图 8 中可以看出,胶凝材料的水化产物主要有:C - S - H(水化硅酸钙凝胶)、CH(氢氧化钙)、AFt(钙矾石)和 C_3S 和 C_2S。对比 3 d、7 d 和 28 d 图谱发现,随着养护龄期的增加,净浆试样中各物质的衍射峰发生了微弱变化,其中 C_3S 和 C_2S 的衍射强度微弱降低,而 CH 和 AFt 微弱增强,表明胶凝材料的水化反应在不断进行,水化产物生成量增加,这在宏观上表现为力学性能的增加;在 XRD 图谱中还可以发现,28 d 时仍有部分 C_3S 和 C_2S 未水化,此部分会继续为试样后续强度提得高做贡献。

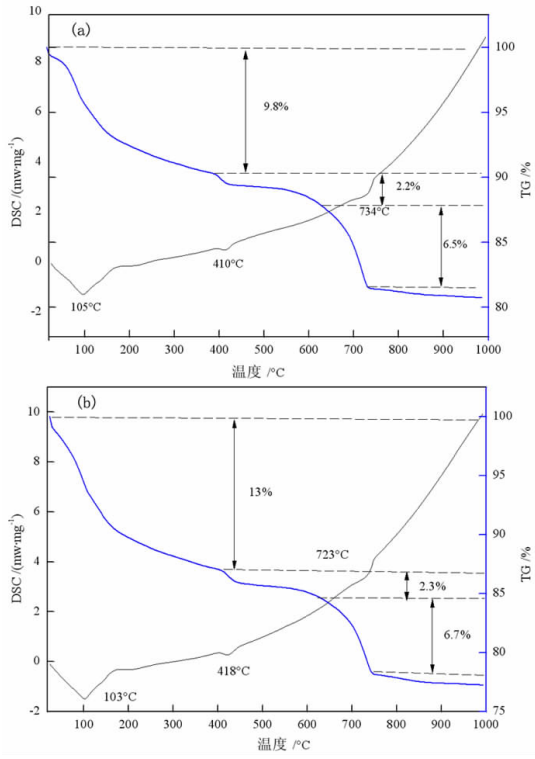

图 9　不同龄期掺铁尾矿胶凝材料的 TG - DSC 曲线

Fig. 9　TG - DSC pattern of cementitious material sample prepared with iron tailings at different ages(a:3d;b:28d)

从图 9 中可以看出,掺铁尾矿胶凝材料的 TG - DSC 在不同龄期有着明显变化。TG 曲线第一阶段 3 d 和 28 d 所对应的质量损失分别为 9.8% 和 13%,造成这段损失的主要原因是原料中吸附水的蒸发。第二阶段 3 d 和 28 d 所对应的质量损失分别为 2.2% 和 2.3%,造成这段损失的主要原因是水化硫铝酸钙(AFt)和 $Ca(OH)_2$ 脱除结构水产生的。第三阶段 3 d 和 28 d 所对应的质量损失分别为 6.5% 和 6.7%,而这一段质量损失主要是因为 $CaCO_3$ 吸热分解所致。显然,在 3 d 和 28 d 龄期时,样品的质量损失率明显增大。

在水化初期,熟料中的 C_3A 首先水化,形成了结晶程度较差的 C - S - H 凝胶和 AFt,随着水化的不断进行,C - S - H 凝胶的结晶程度逐渐完善,呈纤维状或薄

片状。在掺铁尾矿胶凝材料体系中,随着反应的进行,在 $Ca(OH)_2$ 的作用下,Ca^{2+} 和矿渣表面的水化铝酸钙发生反应,生成钙矾石晶体,大量消耗溶液中的钙、铝离子,反过来又加速了矿渣水化进程,这两种作用互相促进,又生成 C－A－H 晶体和 C－S－H 凝胶,使浆体具有较高的强度[15, 16]。随着水化过程的进行,体系中呈现出以针状钙矾石为骨架,C－S－H 和无定形产物为胶凝性填充物和未反应的铁尾矿微粒共存体系。结晶度较高的针状钙矾石晶体相互搭接,C－S－H 凝胶和未反应的铁尾矿微粒填充在其中,彼此交叉搭接,使较疏松、脆弱的网络逐渐密实与强化[11]。由于反应产物的逐渐增多,水化产物层逐渐增厚,并且游离水逐渐减少,扩散控制了整个过程。

随着水化的进一步进行,矿渣玻璃体表面的致密结构逐步解体,发生水化,水化产物在胶凝材料的孔隙中生长,逐渐充满孔隙,形成网络状的致密结构。随着时间的推移,这种结构越来越致密和坚强,使胶凝材料的密实度和力学强度得到进一步提高。由于反应产物的逐渐增多,水化产物层逐渐增厚,并且游离水逐渐减少,扩散控制了整个过程,使反应速度减慢。这种凝胶化的过程实际上是由线性结构变成网状结构高分子物质的过程,将集料粘结在一起,最后发展为体型结构的高分于物质而使胶凝材料的强度得以提高[14, 17]。同时,经过机械力粉磨的铁尾矿颗粒,表面缺陷明显增多,也会参与到水化反应过程之中,微细的铁尾矿粉体颗粒还会起到填充作用,多种协同作用促使整个体系强度增加。

3 结论

(1)铁尾矿掺量、水胶比和减水剂掺量能够显著影响掺铁尾矿高强结构材料的力学性能。铁尾矿掺量增加,高强结构材料的力学性能明显下降;水胶比增大,高强结构材料的力学性能先增大后降低;随着 PC 减水剂掺量的增加,高强结构材料在各个反应龄期的抗折强度和抗压强度均呈现出先增加后减小的趋势。

(2)掺铁尾矿胶凝材料体系中存在着多种原料的协同水化反应,促进体系性能的不断提升,研究结果有助于促进矽卡岩型铁尾矿在混凝土中的应用。

参考文献:

[1] 杨亚东,刘新亮,张冰,等. 铁尾矿资源综合利用现状研究[J]. 化工矿物与加工,2021,50(1):28－32.
[2] 易龙生,米宏成,吴倩,等. 中国尾矿资源综合利用现状[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):79－84.
[3] 刘文博,姚华彦,王静峰,等. 铁尾矿资源化综合利用现状[J]. 材料导报,2020,34(S1):268－270.
[4] 张鸿儒,季韬,刘福江,等. 不同养护制度下掺铁尾矿粉超高性能混凝土力学性能[J]. 福州大学学报(自然科学版),2020(2):1－8.
[5] 姚雷,李晓芝,鲁明星. 铁尾矿砂掺量对混凝土性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品,2019(10):97－100.
[6] 郑永超,倪文,郭珍妮,等. 铁尾矿制备高强结构材料的试验研究[J]. 新型建筑材料,2009,36(3):4－6.
[7] 刘璇,崔孝炜,谢喆敏,等. 机械力对菱铁尾矿粒度分布及火山灰活性的影响[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):75－78.
[8] 王之宇,郭家林,李春. 铁尾矿基玻璃透水砖的制备及性能研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):66－70.
[9] 王玉雅,韩守杰,韩欣,等. 铁尾矿砂对 C50 混凝土力学性能的影响[J]. 新型建筑材料,2018,45(8):108－110.
[10] 崔孝炜,狄燕清,邓婉心,等. 铁尾矿机械力粉磨特性的基础研究[J]. 非金属矿,2020,43(1):73－75.
[11] 崔孝炜,邓惋心,赵雨曦,等. 利用铁尾矿作为混凝土掺和料的基础研究[J]. 非金属矿,2020,43(4):88－91.
[12] 崔孝炜,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(11):166－168.
[13] 高云,杜春苗,李栋,等. 水胶比对高强混凝土力学性能影响的试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2020,52(5):653－659.
[14] 吴辉,倪文,崔孝炜. 高效减水剂对铁尾矿高强结构材料性能的影响[J]. 矿业研究与开发,2014,34(7):67－70.
[15] 朴春爱. 铁尾矿粉的活化工艺和机理及对混凝土性能的影响研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2017.
[16] 李北星,陈梦义,王威,等. 梯级粉磨制备铁尾矿－矿渣基胶凝材料[J]. 建筑材料学报,2014,17(2):206－211.
[17] 宋少民,陈泓燕. 铁尾矿微粉对低熟料胶凝材料混凝土性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报,2020,39(8):2557－2566.

Experimental Study on Preparation of High Strength Structural Materials with Iron Ore Tailings

CUI Xiaowei[1,2,3], LIU Xinwei[1], DENG Wanxin[1], LI Feng[1,2,3], NAN Ning[1,2,3], LIU Xuan[1,2,3]

1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;
2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;
3. Shaanxi Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China

Abstract: Cementitious material was prepared with skarn type iron ore tailings, slag, cement clinker and desulfurization gypsum. The effects of iron tailings content, water – binder ratio and water reducing agent content on mechanical properties of high strength structural materials were studied. The mechanism of hydration reaction of cementified material was also studied with XRD and TG – DSC. The results show that when the dosage of iron ore tailing powder is 30%, the water – binder ratios is 0.35, and the dosage of water reducing agent is 0.4%, the sample with 28 d strength up to 28.55 MPa can be prepared. There is synergistic hydration reaction of multiple solid waste in the cementing material system, which can promote the strength of the system to increase continuously.

Key words: iron ore tailings; high strength structural materials; mechanical property; hydration mechanism

引用格式:崔孝炜,刘信伟,邓婉心,李峰,南宁,刘璇. 利用铁尾矿制备高强结构材料的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):112 – 117.

Cui XW, Liu XW, Deng WX, Li F, Nan N, and Liu X. Experimental study on preparation of high strength structural materials with iron ore tailings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 112 – 117.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn