

铁尾矿物相分析及加气混凝土制备

王长龙^{1,2}, 杨建¹, 郑永超³, 刘世昌¹, 张玉燕⁴

1. 河北工程大学土木工程学院, 邯郸 056038
2. 清华大学材料学院; 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084
3. 北京建筑材料科学研究总院; 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041
4. 工信部赛迪工业和信息化研究院工业节能与环保研究所, 北京 100846

摘要 研究区域的铁尾矿 SiO_2 质量分数达 55.88%, 其成矿地质环境独特而复杂。尾矿的组成以石英、闪石和斜长石为主, 是一种富含硅酸铁的低硅磁铁尾矿。将铁尾矿和硅砂分别粉磨 25 和 30 min, 在最大限度使用尾矿的条件下, 得出生产铁尾矿加气混凝土的优化方案, 成功制备出干密度为 588 kg/m^3 , 抗压强度为 3.99 MPa 的加气混凝土制品。通过 XRD 和反应机理的分析结果表明, 成品中主要的物相为水化产物是 0.9 nm 托贝莫来石、1.1 nm 托贝莫来石、1.4 nm 托贝莫来石和 C-S-H 凝胶, 此外还有铁钙闪石、硬石膏、方解石和水化反应中残留的石英, C-S-H 凝胶作为“黏结剂”和托贝莫来石相互胶结成一个整体, 使制品得到较好的强度。

关键词 铁尾矿; 加气混凝土; 托贝莫来石; C-S-H 凝胶

中图分类号 TU522

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.18.007

Phase analysis of iron ore tailings and preparation for autoclaved aerated concrete

WANG Changlong^{1,2}, YANG Jian¹, ZHENG Yongchao³, LIU Shichang¹, ZHANG Yuyan⁴

1. School of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China
2. Advanced Materials Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
3. State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China
4. China Center for Information Industry Development of MIIT Institute of Industry Energy Conservation and Environment Protection, Beijing 100846, China

Abstract The SiO_2 content of iron ore tailings was 55.88%, the metallogenic geological environment was unique and complex in the study area. The tailings was low-silicon magnet with rich source of iron silicate tailings, mainly composed of quartz, amphibole and plagioclase. To maximize use of iron ore tailings, autoclaved aerated concrete (AAC) samples in the optimized plan were successfully prepared with a bulk density of 588 kg/m^3 and compressive strength of 3.99 MPa after the iron ore tailings was milled for 25 min and silica sand for 30 min. The results showed that by analysis of X-ray and reaction mechanism the main mineral phases in the AAC products are 0.9 nm tobermorite, 1.1 nm tobermorite, 1.4 nm tobermorite, and C-S-H hydration products, ferroschermakite, anhydrite, calcite, dolomite and residual quartz. The high strength was obtained because the C-S-H gel as a binder and the tobermorite are cemented into each other.

Keywords iron ore tailings; autoclaved aerated concrete; tobermorite; C-S-H gel

收稿日期: 2015-04-26; 修回日期: 2015-08-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA062405); 中国博士后科学基金项目(2015T80095); 河北省自然科学基金钢铁联合基金项目(E2015402057); 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室开放基金项目(SWR-2014-007); 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金项目(2014SKY-WK010); 河北省建设科学技术研究计划项目(2012-136)

作者简介: 王长龙, 副教授, 研究方向为固体废弃物资源化及矿物材料, 电子邮箱: 13716996653@139.com; 张玉燕(通信作者), 博士, 研究方向为固体废弃物资源化应用, 电子邮箱: 251454638@qq.com

引用格式: 王长龙, 杨建, 郑永超, 等. 铁尾矿物相分析及加气混凝土制备[J]. 科技导报, 2015, 33(18): 45-48.

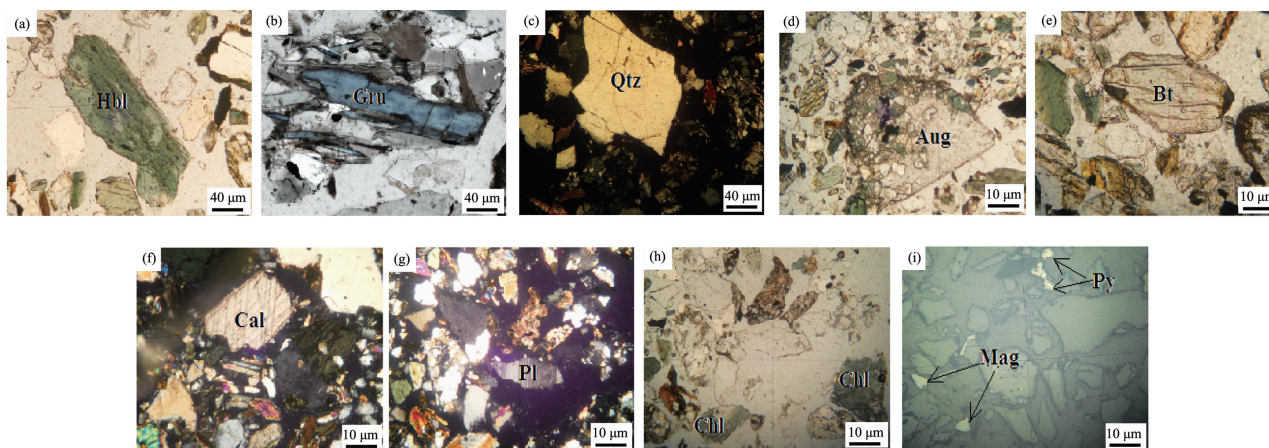
研究区域属于北岳恒山支脉的一部分。其矿床位于赵北至玄风一带,为鞍山式磁铁矿。该区内多山脉区内显露的地层为太古界前震旦系沉积变质岩构成的桑干系的地层和元古界震旦系的硅质灰岩。矿区存在平移横断层,断层走向与基性岩脉方向一致,火成岩出露较少,仅出露有辉绿岩脉及石英斑岩脉。矿石中的金属矿物主要为磁铁矿、假象赤铁矿、褐铁矿以及少量的黄铁矿、黄铜矿。矿石构造有显微条带状、条带状、层状以及浸染状。矿石结构主要为致密状和非致密状两种。主要脉石矿物有角闪石、石英、黑云母等。矿石中全铁的质量分数为20.0%~41.6%,变化很大,可大致分为高、中、低三级^[1]。该矿采用阶段磨矿—阶段磁选—细筛再磨再选工艺处理铁矿石,尾矿品味较高。本研究分析该矿铁

尾矿的物相组成,对以铁尾矿为原料制备加气混凝土进行试验,并对加气混凝土的性能、微观结构和反应机理进行分析。

1 物相分析

本试验使用的尾矿从选矿车间综合尾矿中分多次从流程中截取,经过沉淀、烘干、混匀、缩分,取得有代表性的研究矿样。

偏光显微镜下观察结果如图1所示。铁尾矿主要由石英、普通角闪石、铁闪石、斜长石组成,少见黑云母、绿泥石、方解石、辉石。此外亦见黄铁矿和磁铁矿晶粒存在,粒度较小,通常<10 μm,多呈粒状存在于脉石矿物之间(图1(i))。



Hbl—普通角闪石(单偏光);Gru—铁闪石(正交偏光);Qtz—石英(正交偏光);Aug—辉石(单偏光);Bt—黑云母(单偏光);Cal—方解石(正交偏光);Pl—斜长石(正交偏光);Chl—绿泥石(正交偏光);Mag—磁铁矿(反光);Py—黄铁矿(反光)

图1 铁尾矿的显微结构

Fig. 1 Microstructure of the iron ore tailings

铁尾矿的湿化学分析结果如表1所示。尾矿的主要化学成分为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、FeO,尾矿的Fe质量分数较高,全铁质量分数TFe为13.86%。

表1 铁尾矿的湿化学分析结果

Table 1 Analysis result of wet chemical analysis of iron ore tailings %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
55.88	9.23	9.95	8.88	4.75
CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
5.27	0.98	0.64	0.51	0.15
MnO	SO ₂	合计		
0.3	1.26	97.8		

铁尾矿的铁物相分析结果如表2所示。表2表明尾矿中磁铁矿质量分数较低,占7.07%,可供回收的强磁性铁矿物有限,其余均为弱磁性矿物,占92.93%,大部分的铁以硅酸铁的形式存在或分布在硅酸盐类矿物中。

表2 铁尾矿铁物相分析

Table 2 Analysis results of iron phase in iron ore tailings %

参数	磁性铁	磁黄铁	碳酸铁	硫化铁	赤褐铁	硅酸铁	总铁
	中铁	矿中铁	中铁	中铁	矿中铁	中铁	
铁质量分数	0.98	0.47	0.44	0.42	0.57	10.98	13.86
分布率	7.07	3.39	3.17	3.03	4.11	79.22	100

X射线粉晶衍射分析表明,其矿物成分主要为石英、斜长石、绿泥石、黑云母、角闪石、方解石(图2)。按照物质平衡原理^[2,3],采用线性规划法程序LINPRO^[4]计算,铁尾矿中各矿物的质量分数为:石英41%,普通角闪石21%,铁闪石21%,斜长石10%,方解石3%,黑云母2%,绿泥石2%。其中普通角闪石Al_{3.2}Ca_{3.4}Fe_{4.02}K_{0.6}Mg₆NaSi_{12.8}O₄₄(OH)₄中铁质量分数为12.21%,铁闪石Fe₇Si₈O₂₂(OH)₂中铁质量分数为37.28%,铁尾矿中闪石的含铁量合计为10.38%。从表2可知,铁尾矿中硅酸铁的质量分数为10.98%,可以看出铁尾矿中的铁大部分存在于闪石中,少量存在于黑云母和绿泥石中。

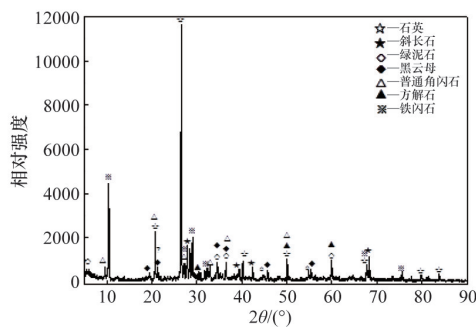


图2 铁尾矿的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of iron ore tailings

从以上的物相分析结果表明,所研究的铁尾矿属于高铁低硅富含硅酸盐的铁尾矿。由于铁尾矿中的 SiO_2 质量分数仅为55.88%,未达到生产加气混凝土硅质原料 SiO_2 质量分数的要求,因此需添加 SiO_2 质量分数较高的硅砂为加气混凝土生产提供一部分硅质材料。

2 加气混凝土的制备试验

2.1 试验原料制备及方法

由于铁尾矿和硅砂的自身活性低,如在加气混凝土中应用需要先活化。通过机械力化学效应降低物料的反应活化能^[5-11]。机械力使原料颗粒粒度缩小、比表面积增大,产生大量新表面,表面自由能增加,反应活性随之增强^[12-14]。将铁尾矿和硅砂原材料,利用SM ϕ 500 mm×500 mm实验室5 kg球磨机分别进行粉磨,粉磨时间为25 min和30 min。粉磨后的铁尾矿200目筛余6.8%,硅砂200目筛余2.5%。

粉磨后的铁尾矿和硅砂及石灰、水泥、脱硫石膏,经计量混合均匀后放在搅拌桶中,加入55℃温水搅拌90 s;再加入铝粉搅拌40 s,浇注100 mm×100 mm×100 mm三联模模具,在70℃下静停养护2 h,硬化后的坯体进行蒸压养护。蒸压养护中饱和蒸汽压力在1.25 MPa,温度控制在185℃,成品烘干至恒重后,进行性能指标及微观结构特征分析。

2.2 物理性能试验

为探讨铁尾矿用量对加气混凝土性能的影响,设计不同配合比,试验采用北京琉璃河水泥厂生产的金隅P.O 42.5水泥,石膏使用脱硫石膏,铝粉的质量分数为干料质量的0.055%,水料比为0.58,试验结果如表3所示。

表3 不同铁尾矿掺量加气混凝土的性能测试结果

Table 3 Test results of iron ore tailings properties of autoclaved aerated concretes of different contents

编号	原料配比/%					绝干密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	抗压强 度/MPa
	铁尾矿	硅砂	石灰	水泥	脱硫石膏		
T1	62	0	24	9	5	623	2.31
T2	57	5	24	9	5	618	2.87
T3	52	10	24	9	5	598	3.40
T4	47	15	24	9	5	588	3.99
T5	42	20	24	9	5	585	4.14
T6	37	25	24	9	5	593	4.16
T7	32	30	24	9	5	597	4.21

由表3可以看出,当铁尾矿粉磨25 min,硅砂粉磨30 min时,可以制备符合《GB 11968—2006 蒸压加气混凝土砌块标准》中A3.5, B06合格产品要求。当铁尾矿掺量从62%变化到32%时,制品强度从2.31 MPa增加到4.21 MPa。当铁尾矿掺量在32%~47%时, T4、T5、T6和T7制品符合A3.5、B06国家标准要求。体积密度变化时, T5、T6和T7制品的强度变化不大。为了最大限度利用尾矿,降低成本,故确定T4为最优配比。

2.3 XRD分析

为验证T4号配方的可靠性,采用X射线衍射分析对样品T4的微观结构进行初步研究,测试结果如图3所示。

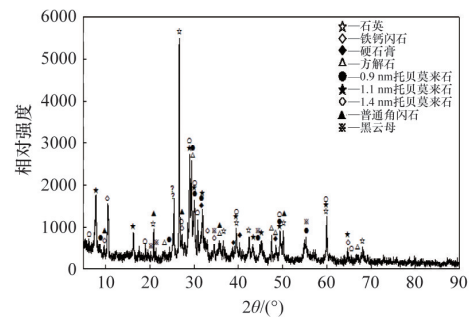


图3 加气混凝土制品T4的水化产物XRD图

Fig. 3 XRD pattern of hydrate products of autoclaved aerated concrete sample T4

经过蒸压养护后, T4制品中主要物相为0.9 nm托贝莫来石($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2$)、1.1 nm托贝莫来石($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和1.4 nm托贝莫来石($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、石英、铁钙闪石、硬石膏和方解石。制品在高温蒸压过程中,随着铁尾矿和硅砂两种硅质原料中硅的不断溶出,与石灰等钙质原料反应生成水化产物托贝莫来石,多种结合水质量分数托贝莫来石的形成可能与加气混凝土制品的组成(包含水分)及颗粒大小的不均匀性有关,它的形成说明,在自然界中也存在具有不同结合水的托贝莫来石共存的现象^[15,16]。制品中的铁钙闪石 $\text{Ca}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 为双链状结构,由于制品中添加了活性CaO和Al粉,在高温蒸养条件下, Ca^{2+} 和 Al^{3+} 分别与铁闪石($\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)中的 Fe^{2+} 和 Si^{4+} 发生了离子置换,形成了铁钙闪石^[17]。尾矿中的原有的脉石矿物斜长石、绿泥石、物相经过蒸压养护后分解,进入到托贝莫来石结构,形成了新的矿物相,这些新的矿物相对制品强度的发展极为有利。石英的衍射峰强度明显下降,制品中部分残余的石英和没有参加体系反应的普通角闪石、黑云母^[18]、铁钙闪石、方解石和体系中残余的硬石膏在制品中作为主要骨料存在等矿物蒸压后衍射峰没有变化。此外,从图3可看出, XRD图谱存在一定弥散的背景,证明有无定形(无衍射性)的物质存在于制品T4之中,制品中存在一些小的颗粒尺寸,导致衍射峰宽化,并入XRD衍射背景当中^[19]。

2.4 加气混凝土制品强度形成机理分析

铁尾矿-硅砂-水泥-石灰体系的加气混凝土,其反应过

程与其他类型的加气混凝土一样,包括静停养护阶段和高温高压下的蒸压养护阶段。

静停养护阶段,在浇注料浆和坯体中水泥发生水化,生石灰消解,低结晶度或无定形的C-S-H凝胶、Ca(OH)₂及少量水化硫铝酸钙等。在热碱激发条件下,铁尾矿和硅砂中少量SiO₂组分开始表现出化学活性,与生石灰消解产生Ca(OH)₂反应生成C-S-H凝胶,使制品坯体获得早期强度,利于搬运切割。

蒸压养护阶段,随着温度的升高,铁尾矿和硅砂中的更多SiO₂加速溶解,与Ca(OH)₂反应生成C-S-H凝胶,同时水泥中双碱硅酸盐与SiO₂反应生成托贝莫来石和C-S-H凝胶。在高温高压蒸养环境下,活性阳离子与OH⁻离子作用,体系中的Si-O和Al-O键断裂,促使原料体系中的SiO₂和Al₂O₃组分表现出活性,结合Ca(OH)₂生成水化产物,形成了过饱和溶液。通过维持足够的蒸养时间,实现水化产物的生成、结晶成核、交织成网,呈现出凝胶性。由于铁尾矿和硅砂中的部分矿物在高温蒸压条件下均参加到水化产物的生成反应中,形成了更多的C-S-H凝胶和托贝莫来石,这些水化产物紧密的包裹在较粗铁尾矿颗粒的表面,使制品具有强度。结合以上的机理分析可知,加气混凝土的强度是靠水泥、石灰与原料体系中的活性组分SiO₂和Al₂O₃反应后形成的水化产物C-S-H凝胶和托贝莫来石等将未参与反应的其他成分胶结在一起而获得的。

3 结论

1) 成矿地质背景和岩相等分析表明,研究区域的铁尾矿是一种富含硅酸铁的低硅磁铁矿,全铁质量分数13.86%,可以作为主要硅质原料生产加气混凝土。

2) 通过试验研究,得出铁尾矿生产加气混凝土的优化方案:尾矿粉磨时间25 min,硅砂粉磨时间为30 min,配料质量比为:铁尾矿:硅砂:石灰:水泥:石膏=47:15:24:9:5,铝粉的质量分数为0.055%,水料比为0.58。

3) 通过XRD分析和观察可知,在高温蒸压条件下,加气混凝土的水化产物为大量结晶良好的呈柳叶状或叶片状的含不同结合水的托贝莫来石,Ca²⁺和Al³⁺分别与铁闪石(Fe₇Si₈O₂₂(OH)₂)中的Fe²⁺和Si⁴⁺发生了离子置换,形成铁钙闪石;铁尾矿中的斜长石和绿泥石参加了体系的反应,普通角闪石、黑云母、方解石和硬石膏与参加反应后残余的石英主要以骨料形式存在。

4) 铁尾矿加气混凝土的强度来源于是钙质原料水泥、石灰与硅质原料中的活性组分SiO₂和Al₂O₃反应后形成的水化产物托贝莫来石、C-S-H凝胶和未参与反应的其他成分胶结在一起而获得的。

参考文献(References)

[1] 孟宪久,唐瑞兴,徐贵喜,等.山西省灵邱县赵北—玄风一带铁矿普查报告[M].北京:全国地质资料馆,1959.
Meng Xianjiu, Tang Ruixing, Xu Guixi, et al. The census report of iron

ore of Zhaobei to Xuanfeng in Shanxi Lingqiu[M]. Beijing: National Geological Museum, 1959.

[2] 马鸿文. 结晶岩热力学概论(修订二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
Ma Hongwen. Thermodynamics introduction of crystalline rocks, 2nd edition[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.

[3] 马鸿文, 冯武威, 苗世顶, 等. 一种新型钾矿资源的物相分析及提取碳酸钾的实验研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2005, 35(5): 420-427.
Ma Hongwen, Feng Wuwei, Miao Shiding, et al. The phase analysis of a new type of potassium mineral resources and the experimental study of extraction the potassium carbonate[J]. Scientia Sinica Terrae, 2005, 35(5): 420-427.

[4] 王万金, 马鸿文, 白志民. 利用不溶性钾矿提钾的研究现状及展望[J]. 地质科技情报, 1996, 15(3): 59-63.
Wang Wanjin, Ma Hongwen, Bai Zhimin. Developments and prospects of extracting potash from insoluble potash ores[J]. Geological Science and Technology Information, 1996, 15(3): 59-63.

[5] Boldyrev V V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids[J]. Solid State Ionics, 1993(63-65): 537-543.

[6] Cleo K, Ankica C, Boris S. Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of Zeolite ZSM-5 by Ball Milling[J]. Zeolites, 1995, 15(1): 51-57.

[7] Antsiferov V N, Porozova S E, Matyugullina E V. Influence of mechanochemical activation of a charge on properties of mullite-tialite materials[J]. Science of Sintering, 2004, 36(1): 21-26.

[8] Buyanov R A, Molchanov V V, Boldyrev V V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity[J]. Catalysis Today, 2009, 144(3): 212-218.

[9] Sydorochuk V, Khalameida S, Zazhigalov V, et al. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(2): 446-450.

[10] Osvalda S, Piero S, Riccardo C, et al. Mechanochemical activation of high-carbon fly ash for enhanced carbon reburning[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(2): 2743-2753.

[11] Frost R L, Horvath Erzsebet, Mako Eva, et al. The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 265(2): 386-395.

[12] 郑永超, 倪文, 徐丽, 等. 铁尾矿的机械力化学活化及制备高强结构材料[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(4): 504-508.
Zheng Yongchao, Ni Wen, Xu Li, et al. Mechanochemical activation of iron ore tailings and preparation of high-strength construction material [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(4), 504-508.

[13] 刘佳, 倪文, 于森. 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.
Liu Jia, Ni Wen, Yu Miao. Preparation of high-strength concrete by using fly ash and iron ore tailings as major raw materials[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(3), 295-301.

[14] Yi Z L, Sun H H, Li Chao, et al. Relationship between polymerization degree and cementitious activity of iron ore tailings[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2010, 17(13): 116-120.

[15] Maeshima T, Nomab H, Sakiyama M, et al. Natural 1.1 and 1.4 nm tobermorites from Fuka, Okayama, Japan: Chemical analysis, cell dimensions, ²⁹Si NMR and thermal behavior[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(10): 1515-1523.

[16] 方永浩, 庞二波, 王锐, 等. 用低硅铜尾矿制备蒸压灰砂砖[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 559-563.
Fang Yonghao, Pang Erbo, Wang Rui, et al. Autoclaved sand-lime bricks from copper mine tailing with low SiO₂ content[M]. Journal the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(4), 559-563.

[17] Gittos M F, Lorimer G W, Champness P E. An electron-microscopic study of precipitation (exsolution) in an amphibole (the hornblende-grunerite system)[J]. Journal of Materials Science, 1974, 9(2), 184-192.

[18] 乔春雨, 倪文, 王长龙. 四种硅酸盐矿物的蒸压反应活性[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(6): 736-742.
Qiao Chunyu, Ni Wen, Wang Changlong. Autoclaving reaction activity of four kinds of silicate minerals[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(6), 736-742.

[19] Bensted J, Barnes P. Structure and performance of cements, 2nd edition [M]. New York: Spon Press, 2002.

(编辑 田恬)