

机械力对菱铁尾矿粒度分布及火山灰活性的影响

刘璇^{1,2}, 崔孝炜^{1,2}, 谢喆敏², 李志刚², 南宁^{1,2}

1. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;
2. 商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000

中图分类号: TD926.4⁺.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0075-04
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.012

摘要 基于机械力活化方法及理论,研究了机械力对菱铁尾矿的粒度分布及火山灰活性的影响。结果表明:试验所用菱铁尾矿的易磨性相对较好,机械力的作用使尾矿的粒度分布变化明显且活化后的尾矿具有一定的火山灰活性,但活化时间过长会因团团聚现象的出现而导致活性降低,方差分析结果表明球磨转速和粉磨时长均对尾矿的比表面积和火山灰活性有显著影响,其中球磨转速的影响相对更大。

关键词 机械力;菱铁尾矿;粒度分布;火山灰活性

菱铁尾矿是将菱铁矿经焙烧、磁选、反浮选等工艺流程选出有用铁等金属后的剩余部分^[1]。商洛菱铁矿的开发产生了大量的尾矿,其筑坝堆存对当地的生态环境、经济发展和人民的生命财产安全产生了严重威胁^[2-6]。尾矿的理化性质决定了其可用于建筑材料制备领域^[7],但因活性过低而无法大量应用。机械力活化是其活性激发的重要方式之一,尾矿颗粒因机械力的能量转换而出现裂纹并形成晶格畸变、晶格位错等缺陷,使其表面出现易溶于水的非晶结构而促使水分子更容易进入其内部,最终提高水化活性^[8-10]。吴辉等^[11]研究证明机械力能使铁尾矿活性得到有效激发,进而使其“活性粉末效应”在胶凝材料中充分发挥,所制材料的抗压强度高达 83.4 MPa;徐丽等^[12]等利用不同物料之间由于梯级混磨而产生的微磨球效应来激发尾矿活性,制得尾矿掺量 70%、抗压强度 109.1 MPa 且具有良好安定性和耐久性的超高强铁尾矿混凝土;郑永超等^[13]研究证明机械力化学方法可实现铁尾矿的活化,制得尾矿掺量 70%、抗压强度 89 MPa 的高强结构材料;蒙朝美等^[14]对铁尾矿进行机械力活化,结果表明:经过 3.5 h 的粉磨,尾矿粒径主要分布在 10 μm 附近,具有火山灰活性,制得的水泥胶砂 28 d 强度比 81.7%。本文以商洛大西沟菱铁尾矿为对象,探究其机械活化活性工艺并分析活化效果,以缓解商洛目前尾矿大量堆存且威胁生态环境的局面,为当地的尾矿资源综合利用工作提供参考。

1 试验

1.1 试验原料与仪器设备

试验原料:菱铁尾矿,陕西商洛大西沟某尾矿库现存的菱铁尾矿;水泥,普通硅酸盐水泥 P. O 42.5 (商洛尧柏龙桥水泥有限公司);砂,标准砂(厦门艾思欧标准砂有限公司)。

仪器设备:连云港春龙 YXQM-2L 型行星式球磨机(磨球为出厂原配钢磨球,标准级配和装球量);英国马尔文 Mastersizer 2000 型激光粒度仪;河北沧州 FBT-9A 型勃氏透气比表面积仪;长春第一材料 YES-300 型数显液压压力试验机。

1.2 试验流程

将菱铁尾矿在 105 °C 的鼓风烘箱中恒温烘干后放入行星式球磨机(磨球为磨机出厂原配钢磨球,采用标准级配和装球量)中于不同的转速和粉磨时间下进行粉磨。之后,用激光粒度仪和勃氏透气比表面积仪分别对其颗粒分布及比表面积进行表征;用其制备胶砂试块并用基准水泥作对照试样(胶砂试块的原料配比如表 1)参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》(ISO 法),以公式 $H_c = C/C_0$ 计算胶砂试块的抗压强度活性指数(其中: C 、 C_0 分别为胶砂试块和对照试样的 28 d 抗压强度)来评价菱铁尾矿的火山灰活

收稿日期:2019-12-11

基金项目:陕西省科技惠民计划项目(2018ZY-HM-01);陕西省自然科学基金企业联合基金(2019JLM-49);商洛市科技计划项目(SK2018-03-02),陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金(2017SKY-WK009)

作者简介:刘璇(1989-),男,硕士,讲师,主要从事废弃物资源化研究。

性^[15],当 H_c 值大于0.65时表示具有火山灰活性,同时根据 H_c 值的大小判断其火山灰活性的高低。

表 1 菱铁尾矿胶砂试块的原料配比

Table 1 The raw material proportion of the colloidal sand of siderite tailings

Raw material	Cement/g	Siderite tailings/g	China ISO standard sand/g	Tap water/mL
Comparing block	450	0	1 350	225
Mortar block	300	150	1 350	225

采用无重复双因素的方差分析研究球磨转速(240、285、330 r/min)和球磨时长(40、60、80、100 min)对菱铁尾矿比表面积和火山灰活性的影响规律。

1.3 尾矿特性

试验所用菱铁尾矿的主要化学组成见表 2, XRD 图谱如图 1。由表 1 可以知,试验所选菱铁尾矿 SiO_2 含量高达 71.06%,属高硅尾矿,其次还含有 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 SO_3 等成分。由图 1 可知,图中各衍射峰的峰形尖窄对称且峰值较高,主要矿物成分为石英、白云母、菱铁矿及绿泥石。

表 2 菱铁尾矿的化学组成

Table 2 Chemical composition of siderite tailings

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	K ₂ O	MgO	V_2O_5	TiO_2	Others	Sum
71.06	8.04	5.65	5.21	3.06	1.85	1.73	1.22	0.97	1.21	100.00

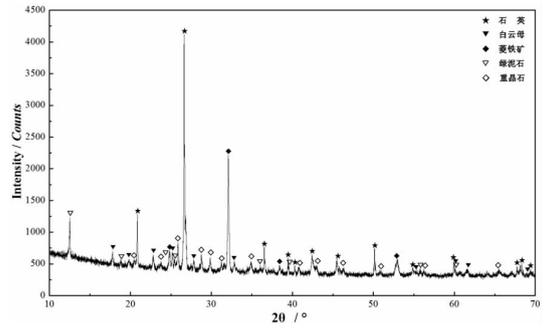


图 1 菱铁尾矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of siderite tailings

2 结果与分析

2.1 机械力活化条件对尾矿比粒度分布的影响

不同条件菱铁尾矿的粒度分布情况如图 2 所示, D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 如表 3 所示,比表面积如图 3 所示。

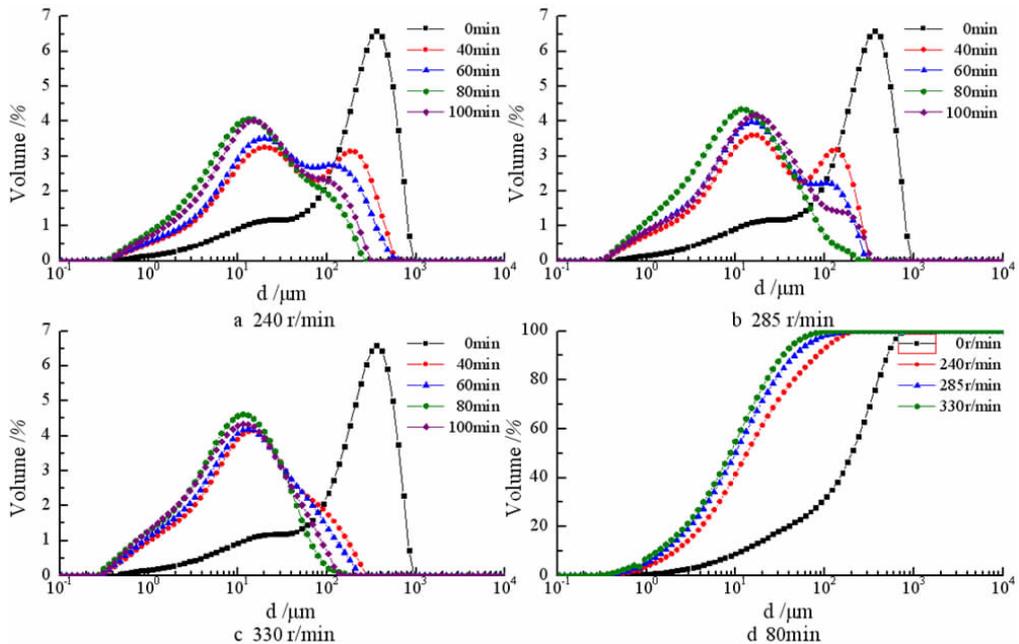


图 2 不同活化条件的菱铁尾矿的粒度分布图

Fig. 2 Distribution of particle size of siderite tailings under different activation conditions

表 3 不同活化条件的菱铁尾矿的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90}

Table 3 D_{10} 、 D_{50} and D_{90} of siderite tailings under different activation conditions

	0 r/min	240 r/min				285 r/min				330 r/min			
		40 min	60 min	80 min	100 min	40 min	60 min	80 min	100 min	40 min	60 min	80 min	100 min
$D_{10}/\mu m$	11.278	3.535	3.184	2.037	2.433	2.419	2.052	1.568	1.992	1.797	1.595	1.313	1.373
$D_{50}/\mu m$	200.183	29.685	24.935	13.376	15.924	19.443	15.081	9.776	14.857	12.957	11.326	8.785	9.188
$D_{90}/\mu m$	501.264	228.046	177.759	82.120	105.351	141.135	106.666	46.003	94.269	74.910	59.653	33.803	41.053

由图 2(a)、2(b)和 2(c)及图 3 可知:(1)未经活化的尾矿的粒度分布呈现偏离正态分布的“前延峰”(主要集中在 10~1 000 μm 区间),但随着机械力的作用,菱铁尾矿的颗粒分布随着粉磨时长的增加发生了明显的变化,大于 0.1 mm 的颗粒明显减少,0~0.1 mm 的颗粒逐渐增多。这可能是由于原尾矿中自然结构缺陷较大的大颗粒含量相对较多,磨球与球磨罐及尾矿颗粒的碰撞产生的机械能主要作用使其沿缺陷界面破裂以致细化速率较高,尺寸减小较明显,粒度分布曲线向左移动。(2)40~80 min,尾矿的粒度分布曲线左移,速率随着球磨时长的增加而降低,且不同球磨转速的菱铁尾矿的粒径均在 80 min 时达到极值,此粉磨时间下,240、285 和 330 r/min 转速的菱铁尾矿 D_{90} 分别为 82.120、46.003 和 33.803 μm,这可能是由于随着粉磨时长的增加,颗粒内部的结构缺陷变少而使其韧性有所提高使得机械力粉碎效果降低,同时球磨机转动产生的机械能主要转化为热能,但产生的热能又不足以产生断键破碎;(3)粉磨 100 min 时菱铁尾矿的粒度分布又开始出现右移,这可能是由于粉磨时间过长导致了微团聚效应^[16],使得颗粒粒径整体开始增大。从图 2(d)和表 3 可知,经球磨的菱铁尾矿相比于原尾矿的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 均有大幅减小,且随着球磨转速增加呈下降趋势,其原因可能是高转速使得球磨罐内的磨球产生的研磨能量比低球磨转速的高,因此破碎效果也就更好。

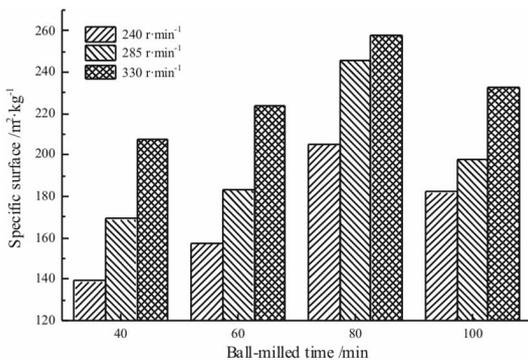


图 3 不同活化条件下菱铁尾矿的比表面积
Fig. 3 Specific surface of siderite tailings under different conditions

由图 3 可知:机械力的作用使得菱铁尾矿的比表面积比未经粉磨的原尾矿(46 m²/kg)增加了一个数量级,说明机械力对菱铁尾矿比表面积的影响较大,而其变化规律和粒度分布曲线一致则说明机械力对其比表面积的影响机制和粒度分布曲线一致。

2.2 机械力活化条件对尾矿火山灰活性影响

不同机械力活化时间铁尾矿胶砂试块的 28 d 抗压强度变化情况如图 4,28 d 抗压强度活性指数及方差分析结果如表 4。

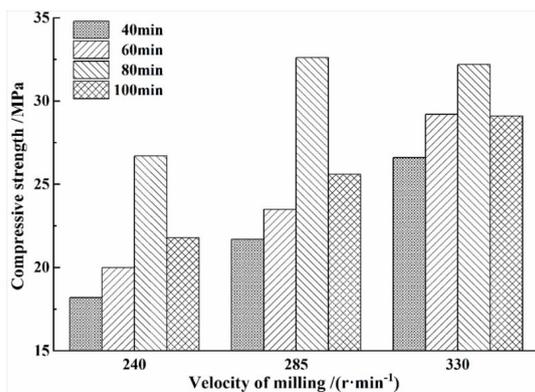


图 4 不同活化条件的菱铁尾矿胶砂试块的抗压强度
Fig. 4 Compressive strength of siderite tailings under different activation conditions

表 4 不同活化条件下菱铁尾矿的抗压强度活性指数及方差分析结果

Table 4 Hc and results of variance analysis of siderite tailings under different conditions

Ball - milled speed/(r · min ⁻¹)	Ball - milled time/min					
	40	60	80	100		
240	0.50	0.55	0.74	0.60		
285	0.60	0.65	0.92	0.71		
330	0.74	0.81	0.89	0.81		
Source	SS	df	MS	F	P - value	F crit
R factor	0.0892	2	0.0446	26.3794	0.0011	5.1433
C factor	0.0905	3	0.0302	17.8591	0.0021	4.7571
Error	0.0101	6	0.0017			
Total	0.1898	11				

由图 4 可知:胶砂试块的抗压强度均随着球磨时长的增加呈现先升高后降低的趋势,80 min 时达到极值,285 r/min 的 28 d 抗压强度为 32.6 MPa,远大于原尾矿的 12.3 MPa,且抗压强度随着球磨转速的提高而有所增大。其原因可能包括两方面:(1)受机械力的作用,菱铁尾矿比表面积增加,其表面层离子的极化变形和重排引起了表面晶格畸变,使得有序性降低、化学不稳定性增加、活性硅铝溶出率提高,促使水化反应生成了更多的水化产物进而改善了对大颗粒的裹覆效果;(2)尾矿颗粒尺寸的减小使得颗粒级配得到了改善,进而使得胶砂的和易性得到改善进而促使试块的孔隙率降低,增加了胶砂试块的密实性,从而提高了其力学性能。

由表 4 可知:(1)机械力的作用使得菱铁尾矿的火山灰活性比原尾矿($H_c = 0.34$)有很大改善,到 80 min 时均具有火山灰活性,说明机械力可以改善菱铁尾矿的火山灰活性;(2)根据无重复双因素的方差分析结果, $F_R = 26.3794 > F_{\alpha} = 5.1433$, $F_C = 17.8591 > F_{\alpha} = 4.7571$,说明拒绝原假设 H_0 ,球磨转速和粉磨时长均对菱铁尾矿的火山灰活性有显著影响,而球磨转速比球磨时长对尾矿火山灰活性的影响更大。

3 结论

(1) 试验所用菱铁尾矿的易磨性相对较好, 机械力的作用会显著改变尾矿的粒度分布, 同时使尾矿颗粒产生晶格畸变, 无序结构增加, 活性有所提高; 但粉磨时间过长又出现弱团聚现象。

(2) 利用活化之后的菱铁尾矿制备胶砂试块的抗压强度及活性指数研究结果表明: 菱铁尾矿经机械力活化具有一定的火山灰活性, 但随着活化时间过长达到不同转速的球磨极限时会因弱团聚现象的出现而降低。

(3) 方差分析结果表明: 球磨转速和粉磨时长均对菱铁尾矿的比表面积和火山灰活性有显著影响, 球磨转速的影响相对于粉磨时长更大。

参考文献:

- [1] 李萍, 王明珍. 大西沟菱铁尾矿再回收试验研究[J]. 矿业快报, 2008(12): 75-76.
- [2] 刘璇, 李如燕, 孙可伟, 等. 尾矿资源综合利用的必要性及对策[J]. 再生资源与循环经济, 2015, 8(12): 30-32.
- [3] 孟跃辉, 倪文, 张玉燕, 等. 我国尾矿综合利用发展现状及前景[J]. 中国矿山工程, 2010, 39(5): 4-9.
- [4] 刘璇, 崔孝炜. 铁尾矿-粉煤灰地质聚合物的制备及性能研究[J]. 商洛学院学报, 2016, 30(2): 43-46.

- [5] 黄勇刚. 我国铁尾矿资源的利用现状及展望[J]. 资源与产业, 2013, 15(3): 40-44.
- [6] 刘璇, 李如燕, 崔孝炜, 等. 机械力活化对铝尾矿胶凝性能的影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 108-111, 117.
- [7] ZHANG S, XUE S, LIU X, et al. Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources [J]. Journal of Mining Science, 2006, 42(4): 403-408.
- [8] MULAK W, BALAZ P, CHOJNACKA M. Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 66(1): 233-240.
- [9] 王恩, 倪文, 孙汉. 工业固体废弃物制备地质聚合物技术的原理与发展[J]. 矿产综合利用, 2005(4): 30-34.
- [10] 王亚光, 韩凤兰, 赵世珍, 等. 粉煤灰地质聚合物的制备及其抗压强度研究[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(10): 12-16.
- [11] 吴辉, 倪文, 伏程红, 等. 机械粉磨对铁尾矿制备高强结构材料的影响[J]. 矿物学报, 2010, 30(S1): 72-73.
- [12] 徐丽, 吴辉, 郭珍妮, 等. 利用微磨球效应制备超高铁尾矿混凝土[J]. 金属矿山, 2010(12): 162-166.
- [13] 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.
- [14] 蒙朝美, 侯文帅, 战晓菁. 机械力活化高硅型铁尾矿粒度及活性分析研究[J]. 绿色科技, 2014(11): 228-231.
- [15] 王文宗, 董刚, 张文生. 煤矸石火山灰活性的评价[J]. 中国建材科技, 2010(6): 49-52.
- [16] 朴春爱, 王栋民, 张力冉, 等. 机械力活化对铁尾矿活化性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2973-2979.

Effect of Mechanical Force on Distribution of Particle Size and Pozzolanic Reactivity of Siderite Tailings

LIU Xuan^{1,2}, CUI Xiaowei^{1,2}, XIE Zhemin², LI Zhigang², NAN Ning^{1,2}

1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo 726000, China;

2. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China

Abstract: Based on mechanical force activation method and theory, the effects of mechanical force on distribution of particle size and pozzolanic reactivity of siderite tailings were studied. The results showed that the tailings were relatively easy to grind, the role of mechanical force was making the tailings particles distribution change significantly and leading to activation of tailings with a certain pozzolanic reactivity. However, the long time will result in the phenomenon that weak reunion was reduced. And the activity of variance analysis results showed that the ball grinding speed and grinding length had a significant impact on the specific surface of the tailings and pozzolanic reactivity, and among them, the influence of ball mill speed was better to the grinding time.

Key words: mechanical force; siderite tailings; distribution of particle size; pozzolanic reactivity

引用格式: 刘璇, 崔孝炜, 谢喆敏, 李志刚, 南宁. 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.

Liu X, Cui XW, Xie ZM, Li ZG and Nan N. Effect of mechanical force on distribution of particle size and pozzolanic reactivity of siderite tailings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 75-78.