

利用铁尾矿制备免烧砖的研究

刘俊杰¹, 梁钰¹, 曾宇¹, 简思凤³, 包申旭^{1,2}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070; 3. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430010)

摘要: 以包头某铁尾矿为原料, 掺入适量标准砂、熟石灰和水泥等制备轻质免烧砖。研究了标准砂、熟石灰、水泥掺量及成型压力对制备免烧砖抗压强度的影响, 并对免烧砖进行 XRD 和红外分析。研究表明, 在铁尾矿与熟石灰、标准砂、水泥、石膏质量比为 100:25:22:15:2, 水固比为 10%, 成型压力为 20 MPa 条件下制备的免烧砖, 其 7 d 抗压强度达到 12.14 MPa, 满足《GB5101-2003》中 MU10 的强度等级要求。免烧砖的强度主要来源于水泥和熟石灰水化反应产物相互交织形成的网状结构, 同时其胶结铁尾矿和标准砂颗粒, 形成了紧密坚固的骨架。

关键词: 铁尾矿; 免烧砖; 抗压强度; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.05.021

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 05-0136-06

铁尾矿是铁矿石经过加工并选取有价值组份后产生的固体废弃物。随着钢铁工业的发展, 所产生的铁尾矿也在不断累积, 据报道, 截至 2015 年, 全国的尾矿存量已经超过 146 亿 t, 其中铁尾矿超过 50%, 约为 75 亿 t^[1]。目前, 我国尾矿利用率为 18.97%, 铁尾矿利用率仅为 11%, 与国外相比还存在很大差距^[2-3]。大量的铁尾矿堆积, 不仅占用大量的土地, 容易给周围环境带来污染, 还对周围居民的财产和生命安全带来威胁^[4-5]。因此, 许多研究者对铁尾矿的综合利用展开了一系列研究, 针对不同特性的铁尾矿开发了不同的利用方法和途径^[6]。例如, 将其作为主要原料用来制备水泥熟料^[7]; 和水泥拌合成混凝土进行采空区充填; 通过烧结的方式制备成建筑用砖。近年来, 也有学者尝试利用铁尾矿生产高附加值产品, 将其作

为制备微晶玻璃^[8-9]、泡沫陶瓷^[10]等的原料。但这些利用方法都有一定的局限性, 例如制备烧结砖需要较大能耗, 成本较高。生产高附加值产品对铁尾矿的性质要求更为严格^[11-12], 且能够消纳的铁尾矿量十分有限。因此, 本研究将铁尾矿作为制备建筑材料的主要原料, 采用压制成型、湿气养护的方式制备免烧砖, 以便进一步降低铁尾矿的利用成本并拓宽其应用范围, 为铁尾矿的综合利用提供新的方法。

1 试验

1.1 试验原料及其特性

(1) 铁尾矿

铁尾矿取自内蒙古包头某铁矿选矿厂, 尾矿的组成及其性质比较复杂。尾矿中主要矿物相为

收稿日期: 2019-08-14; 改回日期: 2019-12-16

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目 (2018ACA157); 国家级大学生创新创业训练计划 (201810497132)

作者简介: 刘俊杰 (1998-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 包申旭 (1979-), 男, 教授, 博士生导师, Email: sxbao@whut.edu.cn

角闪石，石英，长石，以及部分未被选出的磁铁矿和黄铁矿，同时还含有少量的绿泥石及赤褐铁矿，其化学成分见表 1。

表 1 原料的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of iron tailings

组分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	LOI
铁尾矿	55.70	28.50	0.25	4.00	0.70	3.00	4.50	3.35
水泥	21.88	3.31	0.13	1.45	0.24	5.27	66.92	0.80

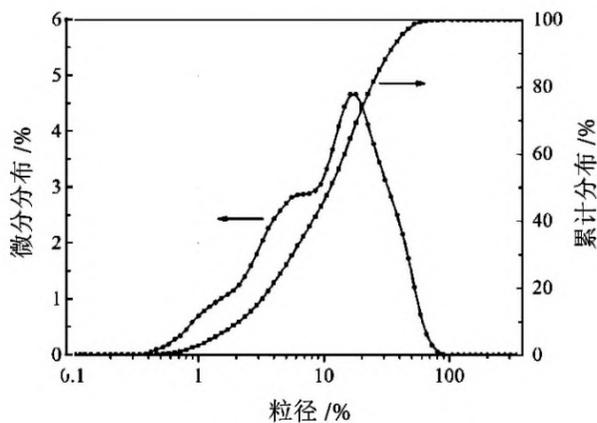


图 1 铁尾矿的粒度分析

Fig. 1 Particle size analysis of iron tailings

对铁尾矿进行粒度分析，结果见图 1。

从粒度分析结果可知，铁尾矿的粒度较细，中位径为 11 μm，绝大多数颗粒粒径在 1 ~ 50 μm 范围内。

(2) 其他原料

a. 标准砂。由表 1 可知，该铁尾矿的 SiO₂ 含量为 55.70%，并且铁含量较高，低于 JC/T 622-2009 《硅酸盐建筑制品用砂》标准中要求 SiO₂ 含量不小于 65% 的规定，因此需要提供额外的硅源以满足标准中对原料硅含量的要求。选用厦门艾思欧公司生产的 ISO 标准砂作为额外的硅源。

b. 熟石灰。熟石灰为免烧砖提供钙源，与硅质材料中活性硅组分反应生成水合硅酸钙等各种凝胶相产物，将物料粘结在一起，使产品获得一定强度。试验中所用熟石灰为国药集团市售产品，其 Ca(OH)₂ 含量不少于 95%。

c. 水泥。采用市售华新 PO 42.5R 水泥，其化学成分见表 1。

d. 石膏。采用国药集团石膏，其中 CaSO₄·2H₂O 含量不低于 99%。

1.2 免烧砖制备及表征

将铁尾矿、熟石灰、标准砂、水泥和石膏按照一定质量比混合，加入水后在搅拌机中搅拌均匀，所有试验中水与固体的质量比都为 1:10。搅匀后的原料装入模具中，在 20 MPa 的压力下压制成直径为 5 cm，厚 3 cm 的圆柱形砖坯，然后将砖坯用自封袋密封放置在恒温湿气养护箱中养护 7 d，养护温度为 60℃。

2 结果分析及讨论

2.1 标准砂掺量对免烧砖抗压强度的影响

免烧砖的力学性能决定了其应用领域，而影响免烧砖力学性能的因素有很多，其中，不同辅助原料的掺量是最直接的影响因素，因此有必要对不同辅助原料的掺量对免烧砖抗压强度的影响情况进行探究。本研究中所有试验辅助物料的掺量均采用外掺法计算，在固定铁尾矿、熟石灰、水泥、石膏配比为 100 : 25 : 15 : 2 的条件下，通过改变标准砂的掺量，以免烧砖 7 d 抗压强度为考察指标，来探讨标准砂掺量对免烧砖力学性能的影响，结果见图 3。

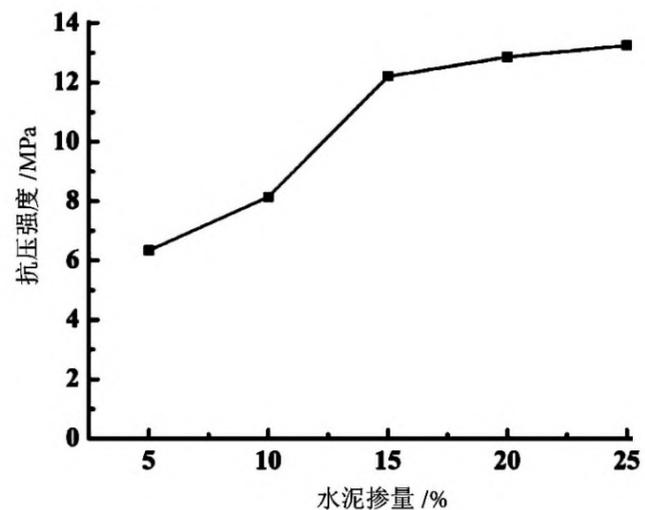


图 2 标准砂掺量对免烧砖性能的影响

Fig. 2 Effect of sand content on the properties of baking-free bricks

由图 2 可以看出，标准砂用量从 19% 增加到 22% 的过程中，免烧砖的抗压强度不断增加。这是因为随着标准砂的掺量逐渐增加，一方面标准砂中的活性硅组分与熟石灰发生化学反应生成了

水化硅酸钙等各种凝胶相，提高了免烧砖的抗压强度；另一方面标准砂在产品中充当粗骨料，在加压成型中传递压力，提高了产品的强度。当标准砂用量超过 22% 后，免烧砖的抗压强度反而下降，这是因为凝胶相的含量不足以将标准砂及原料中未发生反应的组分完全粘结在一起。多余的标准砂阻碍了各部分物料粘结相相连，从而对免烧砖的抗压强度产生了消极影响。同时，标准砂用量过多，则必然会降低铁尾矿的消耗量。因此，综合考虑，确定标准砂掺量为 22%。

2.2 石灰掺量对免烧砖性能影响

石灰能够与硅质材料反应生成水合硅酸钙等各种凝胶相，能够将物料粘结在一起形成一定强度的骨架结构提高免烧砖的力学性质^[13]。在固定铁尾矿、标准砂、水泥、石膏配比为 100 : 22 : 15 : 2 的条件下，改变石灰的掺量进行试验，结果见图 3。

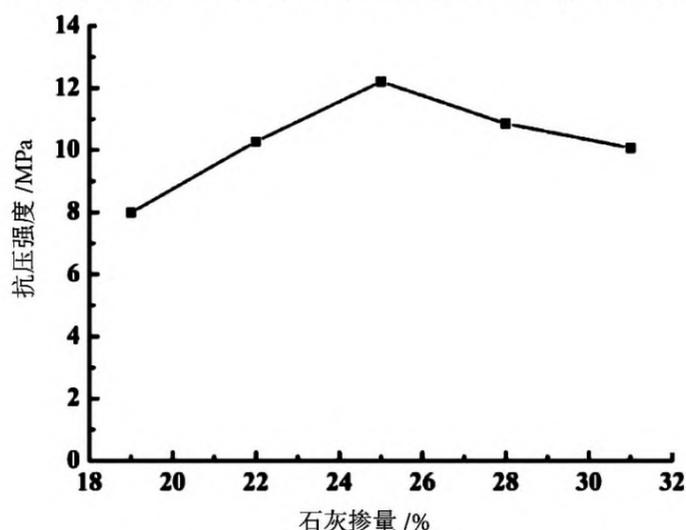


图 3 石灰掺量对免烧砖抗压强度影响

Fig. 3 Effects of slaked lime mixing ratio on the properties of baking-free bricks

由图 3 可知，免烧砖的抗压强度与石灰的掺量关系存在一个峰值，免烧砖的 7 d 抗压强度在石灰掺量为 25% 时达到最高。在石灰掺量低于 25% 时，随着石灰掺量的逐渐增加，石灰与原料中的硅质材料反应生成的水合硅酸钙等各种凝胶相的含量也不断增加，更多的凝胶相将物料更加紧密的粘结在一起，从而使免烧砖的抗压强度不断提升，最终在石灰掺量为 25% 时，免烧砖的抗压强度达到最大值，为 12.2 MPa。但是，当石灰掺量超过 25% 时，原料中含有的活性硅组分不足与石

灰完全反应，多余的石灰反而对免烧砖的抗压强度产生了不利影响。因此，确定石灰掺量为 25%，产品的抗压强度最大达到 12.2 MPa，较最低强度提高了 52.2%，具有较为显著的效果。

2.3 水泥掺量对免烧砖性能影响

水泥也是一种能够水化产生凝胶相的原料，其掺量多少会直接影响免烧砖的性能和成本高低^[14]。在确定标准砂与石灰较佳掺量后，在固定铁尾矿、标准砂、石灰、石膏配比为 100 : 22 : 25 : 2 的条件下，开展水泥掺量试验，其影响规律见图 4。

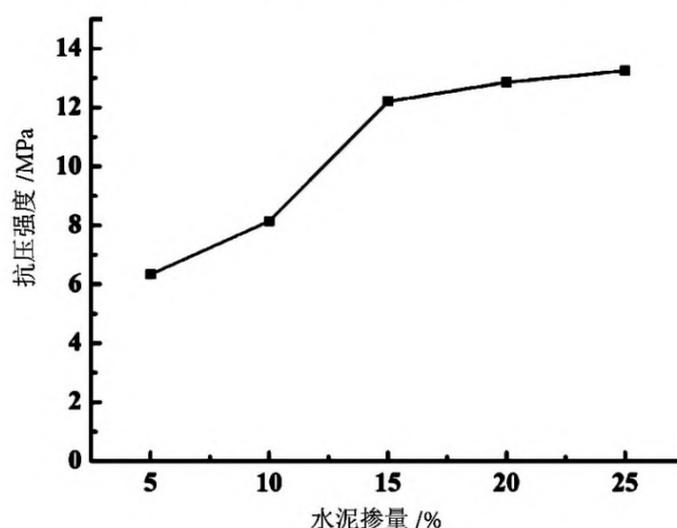


图 4 水泥掺量对免烧砖性能影响

Fig. 4 Effects of cement ratio on the properties of baking-free bricks

由图 4 可知，在水泥掺量不断提高的情况下，产品的抗压强度持续提高。由于制品是在一定的压力下制备成型，水泥颗粒与铁尾矿和标准砂的紧密度和接触面都会显著增加，再伴随充分的水化反应生成水化硅酸钙和水化铝酸钙，将尾矿颗粒和其他原料胶结在一起，形成坚固的骨架结构^[15]。在水泥掺量为 15% 时较为明显，较上一级抗压强度提高了 49%。但在水泥掺量超过 15% 后，这种提升开始变得缓慢，同时降低了尾矿的利用率，在满足产品要求的前提下，从铁尾矿的大量利用要求和产品的经济效益需求两方面考虑，确定水泥的掺量为 15%。

2.4 成型压力的大小对免烧砖性能影响

压制成型使硅源颗粒与钙源颗粒紧密接触以保证颗粒间的反应高效进行，同时为砖坯提供一

定的初始强度^[16]。在铁尾矿：标准砂：石灰：水泥：石膏为100：22：25：15：2条件下，控制在不同的压力压制成型，分别为10，15，20，25，30 MPa，考察成型压力对产品的抗压强度的影响，结果见图5。

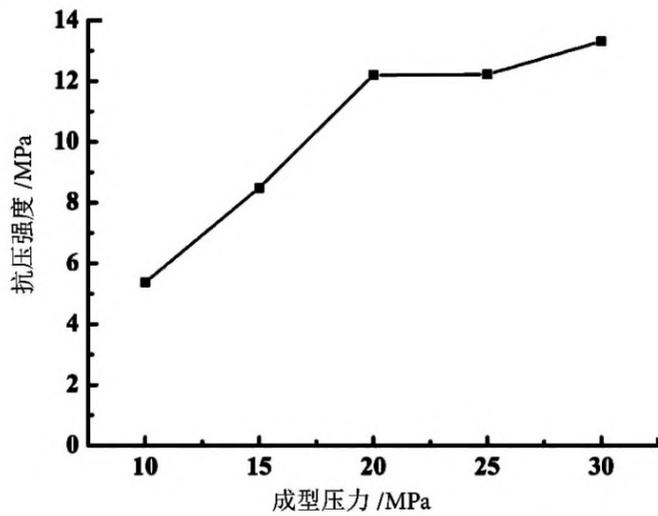


图5 成型压力对免烧砖性能影响

Fig. 5 Effects of molding pressure on properties of baking-free bricks

由图5可知，产品的抗压强度随着成型压力的增加先快速增加，到达20 MPa时，抗压强度较10 MPa时提升了126.2%，但当成型压力超过20 MPa后，继续增大成型压力，免烧砖的抗压强度提升缓慢。这是由于在成型压力低于20 MPa时，物料的孔隙率较大，增加成型压力能显著地提高物料颗粒的紧密程度，但当压力超过20 MPa时，物料颗粒已经相互紧密接触，能够有效快速的反应。继续增大成型压力，反应物料之间的摩擦力增大，难以有效的进一步促进反应的进行，因此抗压强度的增长趋于平缓。因此，本研究中免烧砖的适宜成型压力为20 MPa。

3 产品表征

为探究制备的免烧砖的强度形成机理，对配比铁尾矿：标准砂：石灰：水泥：石膏为100：22：25：15：2，成型压力为20 MPa条件下制备的免烧砖进行XRD和红外光谱分析，结果分别见图6-7。

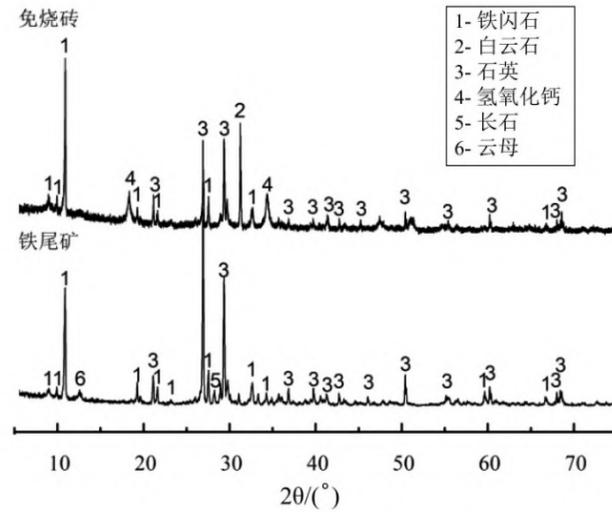


图6 铁尾矿和免烧砖的XRD

Fig. 6 X-ray diffraction spectra of iron tailings and baking-free brick

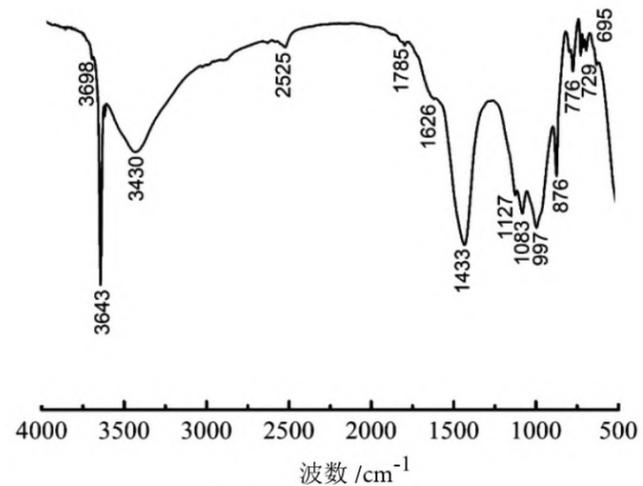


图7 产品的红外光谱分析

Fig. 7 Infrared spectrum analysis of the product

由图7可知，铁尾矿中主要的矿物为石英和铁闪石，此外还含有少量的白云石、长石和云母。对比铁尾矿与免烧砖的XRD图谱可以发现，免烧砖的衍射图谱相较铁尾矿的衍射图谱更加无序，且在18~21°与46~48°处出现弥散的“馒头峰”，说明免烧砖中存在无定形物质^[17]，这对应着水泥水化后产生的无定形水化硅酸钙凝胶组分。铁尾矿中铁闪石的衍射峰数目基本不变，衍射强度下降是因为掺入了辅助原料降低了其相对含量，铁闪石矿物基本未发生变化，说明铁闪石不参与原料间的反应。以铁闪石的衍射峰为参照可以发现，免烧砖中的石英衍射峰强度相比铁尾矿有大幅下降，说明部分石英发生了反应而被消耗。铁尾矿中长石与云母的衍射峰消失，在免烧砖中出现了白云石的衍射峰，可以推测铁尾矿中石英、长石、

云母矿物与辅助原料水泥等发生了反应,并生成了白云石,并且加入的熟石灰以及水泥水化产生的无定形硅酸钙凝胶、生成的白云石一起将未反应的物料紧密的胶结在一起。

图 7 是经过养护后免烧砖的红外光谱,根据官能团和化学键的伸缩振动与吸收峰出现波数之间的对应关系分析,波数为 3643 cm^{-1} 和 1626 cm^{-1} 附近的吸收峰归结于免烧砖中吸附水以及残存氢氧化钙中羟基的拉伸振动。波数为 1433 cm^{-1} 对应着 C-O 键的伸缩振动,这可能是因为生成的水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶以及残存的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中的 CO_2 接触后发生了碳化^[18]。波数在 $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰都是水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶中 Si-O 键的伸缩振动,该部分也是石英吸收谱带最强的区,因此吸收谱带比较宽泛。波数为 776 cm^{-1} 的谱带是 Si-O-Si 的对称伸缩振动,是石英的特征吸收峰,对应着免烧砖中还存在未反应的石英组分。

4 结 论

(1) 利用包头市石宝铁尾矿为主要原料,在与标准砂、石灰、水泥、石膏质量配比为 100:22:25:15:2,含水 10%,成型压力为 20 MPa 条件下,制备的免烧砖满足《GB 5101-2003》中 MU10 的强度等级要求。

(2) 铁尾矿免烧砖强度主要来源于水泥水化产物以及铁尾矿中石英、长石、云母等矿物与水泥、熟石灰等反应生成的白云石相互交织形成网状结构,并胶结铁尾矿中未反应原料和标准砂颗粒,形成了紧密坚固的骨架。免烧砖原料组成中,铁尾矿所占的比例超过 60%。通过将铁尾矿制备成免烧砖的方式可以大幅度提高尾矿利用率,同时缓解铁尾矿堆存所带来的环境问题。

参考文献:

[1] 孟祥然,周月鑫,郭晓影.铁尾矿综合利用研究综述[J].辽宁科技学院学报,2019,21(3):11-14.

Meng X R, Zhou Y X, Guo X Y. Research review on comprehensive utilization of iron tailings [J]. Journal of Liaoning University of Science and Technology, 2019, 21(3): 11-14.

[2] 邓文,江登榜,杨波,等.我国铁尾矿综合利用现状和存在的问题[J].现代矿业,2012,521(9):1-3.

Deng W, Jiang D B, Yang B, et al. Current situation and existing problems of comprehensive utilization of iron tailings in China [J]. Modern Mining, 2012, 521(9): 1-3.

[3] 冯安生,振福,秋杰,等.矿业固体废弃物大数据研究[J].矿产保护与利用,2018(2):40-43,51.

Feng A S, Zhen F, Qiu J, et al. Research on solid waste Big Data in mining industry [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(2):40-43,51.

[4] 范继涛,贾文龙,陈甲斌.关于尾矿利用现状的思考[J].中国矿业,2009,18(5):13-15,28.

Fan J T, Jia W L, Chen J B. Reflections on the utilization status of tailings [J]. China Mining, 2009, 18(5): 13-15, 28.

[5] 李玉凤,包景岭,张锦瑞.铁尾矿资源开发利用现状分析[J].绿色矿业,2015(11):77-81,121.

Li Y F, Bao J L, Zhang J R. Analysis of current situation of development and Utilization of iron tailings resources [J]. Green Mining, 2015(11):77-81,121.

[6] 刘玉林,刘长淼,刘红召,等.我国矿山尾矿利用技术及开发利用建议[J].矿产保护与利用,2018(6):140-144,150.

Liu Y L, Liu C M, Liu H Z, et al. Utilization technology and Development and Utilization of Mine tailings in China [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(6):140-144,150.

[7] 徐庆荣.利用铁尾矿烧制硅酸盐水泥熟料[J].现代矿业,2018(5):165-168.

Xu Q R. Portland cement clinker fired from iron tailings [J]. Modern Mining, 2018(5):165-168.

[8] 郑伟宏,王哲,晁华,等.铁尾矿-CRT玻璃协同制备CMAS微晶玻璃的研究[J].硅酸盐通报,2016,35(2):511-517.

Zheng W H, Wang Z, Chao H, et al. Study on the co-preparation of CMAS microcrystalline glass from iron tailing-CRT glass [J]. China Silicate Bulletin, 2016, 35(2): 511-517.

[9] 魏述燕.利用北京地区铁尾矿制备泡沫微晶玻璃的工艺及其性能研究[D].北京:北京交通大学,2018.

Wei S Y. Technology and properties of foamed glass-ceramics prepared from iron tailings in Beijing area [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018.

[10] 黎邦城,石棋,胡海明,等.程潮铁尾矿制备泡沫陶瓷

的研究[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(9): 82-86.

Li B C, Shi Q, Hu H M, et al. Preparation of foam ceramics from Chengchao iron Tailings [J]. China Ceramics, 2014, 50(9): 82-86.

[11] 魏瑞丽, 张婕. 铁尾矿资源化利用研究进展[J]. 矿业工程, 2014, 12(1): 56-59.

Wei R L, Zhang J. Research progress on resource utilization of Iron tailings [J]. Mining Engineering, 2014, 12(1): 56-59.

[12] Das S. K., Kumar S, Ramachandrarao P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles[J]. Waste Management, 2000, 8(8): 725-729.

[13] 贺建清. 石灰改良土路基填料的动力特性及应用研究[D]. 湖南: 中南大学, 2005.

He J Q. Dynamic characteristics and application of lime modified soil subgrade filler [D]. Hunan: Central South University, 2005.

[14] 曹耀华, 高照国, 刘红召. 鞍本地区某铁尾矿制备免蒸免烧砖试验研究[J]. 矿产综合利用, 2009(6): 42-44.

Cao Y H, Gao Z G, Liu H Z. Experimental study on the

preparation of steam free and fire free bricks from an iron tailings in Anthis area [J]. Comprehensive Mineral Utilization, 2009(6): 42-44.

[15] Alami, A. H. Experiments on unfired masonry clay bricks mixed with palm fronds and date pits for thermal insulation applications[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2013, 5(2).

[16] 胡冰峰. 机械激发矿粉对硅酸盐水泥的胶凝性能的影响[J]. 江西建材, 2015(24): 14-15.

Hu B F. Influence of mechanically excited mineral powder on cementing performance of Portland cement [J]. Jiangxi Building Materials, 2015(24): 14-15.

[17] Jambunathan N, Sanjayan J. G., Pan Z., et al. The role of alumina on performance of alkali-activated slag paste exposed to 50 ° C[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 54(Complete):143-150.

[18] Denis D, Christine L. Mutual Interaction Between Hydration of Portland Cement and Structure and Stoichiometry of Hydrated Calcium Silicate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(10): 1324-1330.

Preparation of Baking-free Bricks by Iron Tailings

Liu Junjie¹, Liang Yu¹, Zeng Yu¹, Jian Sifeng³, Bao Shenxu^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan, Hubei, China; 3. Central and Southern China Municipal Engineering Design & Research Institute, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The iron tailings in Baotou were used as raw materials with appropriate amount of standard sand, slaked lime and cement to prepare baking-free brick. The effects of standard sand, slaked lime, cement content and molding pressure on the compressive strength of the baking-free bricks were investigated. The XRD and IR analysis of the baking-free bricks was carried out to probe the reaction mechanism. The research results showed that under the mass ratio for iron tailings to slaked lime, standard sand, cement and gypsum as 100:25:22:15:2, the water-solid ratio of 10%, and the molding pressure of 20 MPa, the 7-day compressive strength of the product can reach 12.14 MPa, which meets the strength level requirements of MU10 in GB5101-2003. The strength of the baking-free brick is mainly derived from the network structure formed by the interweaving of cement and slaked lime hydration reaction products, and the iron tailings and standard sand particles are cemented to form a tight and strong skeleton.

Keywords: Iron tailings; Baking-free brick; Compressive strength; Comprehensive utilization