

铅锌尾矿免蒸免烧砖的制备及性能

周龙, 周素莲, 马华菊

(桂林理工大学 南宁分校, 广西 南宁 530001)

摘要: 以铅锌尾矿为主要原料, 掺入石膏、石粉、水泥制备免烧砖, 考察了各组分含量和用水量对免烧砖性能影响。结果显示, 较佳成型水分为 14%, 成型压力为 20 MPa, 尾矿:石膏:水泥:石粉=2.5:1.5:1:5 时, 制备的免烧砖满足《非烧结垃圾尾矿砖》MU25 级别要求, 固废使用量达到 25%, 实现了固体废弃物的资源化。

关键词: 组分比例; 用水量; 免烧砖; 抗压强度; 吸水率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.003

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0012-05

我国铅锌矿产资源虽然储量丰富, 但具有贫矿多, 富矿少, 伴生矿复杂, 开采难度大等困境^[1], 且开采过程中有大量无商业冶炼价值的铅锌尾矿产生, 大量尾矿的堆积, 在占用大量土地资源的同时, 雨水会将堆积的铅锌尾矿中各种强致病重金属浸出, 溶解于雨水中的重金属随地表径流流入湖泊等水体, 或渗入地下, 严重污染地表土壤及地表和地下水^[2], 甚至引起矿区周边居民重金属中毒, 且这种土壤重金属导致的污染具有累积性、不可逆性和难治理性等特点^[3]。寻求尾矿的安全、大宗、资源化的处理方式是摆在所有铅锌矿开采企业面前亟待解决的难题^[4], 在诸多研究中, 以铅锌尾矿为建筑原材料制备免烧砖为近些年的一个研究热点。

免烧砖因其制备过程无需烧结, 且以粉煤灰、煤渣、煤矸石、尾矿渣、化工渣或天然砂等废弃廉价易得的工业废料为原料, 各组分按较优配比混合, 加水泥调和后压制成型, 不仅能解决大宗固废堆积污染环境的问题, 节约了土地资源, 同时还能实现固体废弃物的资源化, 创造了大量商业价值^[5]。本文以并以铅锌尾矿、石膏、石粉、水泥按照一定的配比制备免烧砖, 并考察了不同配比所得的样品的抗压强度和吸水率, 同时通过 XRD 技术探究了样品的微观组成。

1 实验部分

1.1 实验仪器及原料

大型仪器设备: 电子分析天平 (Secura225D-1CN 型); 微机伺服万能试验机 (YAW-3000); 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9920A); X 射线衍射仪 (XRD-7000S/L 型); 制砖机 (ZY1100 型)。

实验原料: 铅锌尾矿 (广西崇左大新铅锌矿尾矿库)、石膏 (泰山石膏 (广西) 有限公司)、水泥 (广西海螺水泥厂)、石粉 (广西某采石场的中细石粉)。

1.2 实验方法

1.2.1 免烧砖制备

将实验所需的铅锌尾矿、石膏、石粉、水泥按照一定的配比混匀, 加一定质量的水进行搅拌, 待搅拌均匀后, 制砖机 (模具尺寸为 40 mm×110 mm×240 mm) 中压实制砖, 振动 5 min 后脱模养护。28 d 后测定其抗压强度、吸水率, 并用 XRD 进行微观结构分析。具体制备流程见图 1。

1.2.2 性能测试

强度测试: 制备的免烧砖样品经表面水洗去污、风干后, 置于微机伺服万能试验机压力机下压板的中心位置, 设定操作程序, 启动压力机开始抗压测试, 当试样碎裂时, 记录压力值。

收稿日期: 2020-05-30; 改回日期: 2020-06-24

基金项目: 广西科技基地与人才专项 (桂科 AD17129007)

作者简介: 周龙 (1988-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事固体废弃物资源化利用研究。

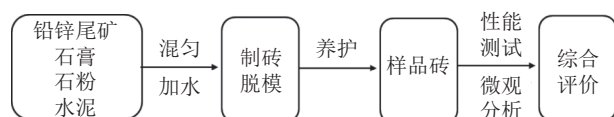


图1 免烧砖制备工艺流程
Fig.1 Non-fired brick preparation process

吸水率测试：依据《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542—2003) 测试免烧砖样品的吸水率。

XRD 分析：取适量样品，于 X 射线衍射仪上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 尾矿成分及粒度分析

为确定尾矿是否满足制备免烧砖的要求，选用取自广西崇左大新铅锌矿尾矿库的铅锌尾矿，对其进行 XRD 和粒径分析，图 2 为 XRD 分析图谱，表 1 为对尾矿分别进行 0.075 mm、0.150 mm、0.300 mm、0.600 mm 过筛分析，各粒级含量分布。

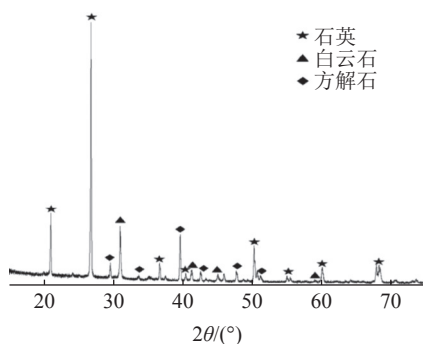


图2 铅锌尾矿的 XRD 图谱
Fig.2 XRD of lead-zinc tailings

表 1 粒级分布
Table 1 Particle size distribution

粒级/mm	+0.600	-0.600+0.300	-0.300+0.150	-0.150+0.075	-0.075
含量/%	16.38	18.81	8.54	1.78	54.40

由图 2 可知，尾矿的主要矿物成分为石英为主，占比约为 75%，属高硅尾矿，其次为白云石、方解石，以及其他的无定型相，其主要成分与沙石相近，可代替沙石作为免烧砖骨料成分。

原料粒度作为质量免烧砖抗压强度等指标的基础，选取合理的颗粒级配直接关系到免烧砖质量的好坏，相关文献表明，骨料颗粒越细，可塑性越强，成型性能越优^[6]。由表 1 可知，含量超过 50% 的锌矿尾矿试样粒度集中在 -0.075 mm，这表明以锌矿尾矿作为免烧砖骨料成分符合砖坯直接成型的要求。结合锌矿尾矿的主要成分及粒度

分布可确定，在制备免烧砖过程中，锌矿尾矿可作为细骨料成分使用。

2.2 石膏成分分析

在制备免烧砖的过程中，通常使用水泥作为胶凝材料，但水泥养护要求高，容易形成蜂窝麻面，且水泥价格较为昂贵，而石膏也能起到胶凝材料作用，且价格较水泥便宜^[7]，石膏的 XRD 见图 3。

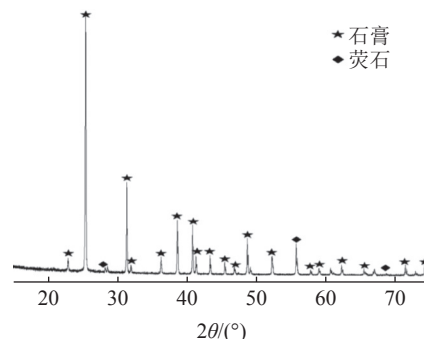


图3 石膏的 XRD 图谱
Fig.3 XRD of plaster

经 XRD 图谱分析可知，该石膏纯度较高，石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 含量达到 97.32%，其主要杂质为萤石，占比为 1.72%。

2.3 尾矿含量对试样性能的影响

固定水泥用量为 10%，石膏用量为 15%，尾矿和石粉用量共计 75%，加水量 14%，调节尾矿的占比，考察不同占比的尾矿含量对免烧砖的抗压强度和吸水率影响，结果见图 4。

由图 4 可知，尾矿作为细骨料，随着其占比的增加，免烧砖抗压强度呈现先升高后降低的变化趋势，尾矿含量在 20%~30% 时，抗压强度在 20 MPa 以上，吸水率随着尾矿占比的增加而呈现下降趋势，这是由于免烧砖制备过程中，石粉是作为粗骨料，起支架作用，一定的粗骨料能在混合压制时，对产品提供足够的支撑，以提高产品的抗压强度。而尾矿作为细骨料，起填充密实作用，其能填充于粗骨料的间隙中，进一步增强免烧砖抗压强度，一定范围内防止因压力过大造成的粗骨料间的间隙塌陷^[8]。

在尾矿占比小于 25% 时，增加尾矿含量，能有效增加免烧砖密实度，从而增加免烧砖的抗压强度，当尾矿占比大于 25% 时，水泥和石膏不能提供足够的粘合作用，使得尾矿不能很好的和其他物料充分粘合^[8]，同时过多的尾矿挤占了作为粗骨料石粉的位置，使得免烧砖的抗压强度出现了下降。综合对比，尾矿其占比在 25%，石粉占比

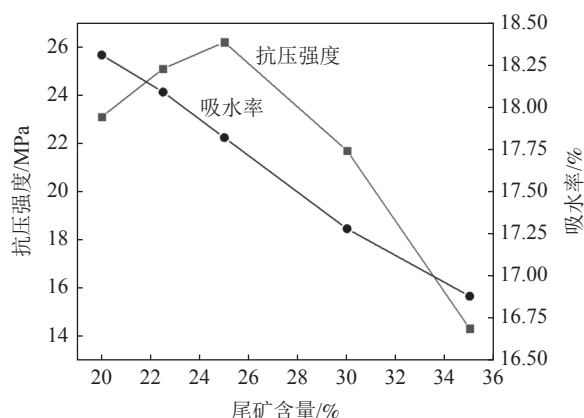


图4 尾矿含量对抗压强度和吸水率的影响

Fig.4 Effect of tailings content on compressive strength and water absorption

50%时配比较优,其抗压强度达到26.2 MPa,吸水率为17.82%,符合《非烧结垃圾尾矿砖》MU25级别要求。

2.4 石膏含量对试样性能的影响

固定尾矿用量为25%,石粉用量为50%,水泥和石膏用量共计25%,加水量14%,调节石膏的占比,考察不同占比的石膏含量对免烧砖的抗压强度和吸水率影响,结果见图5。

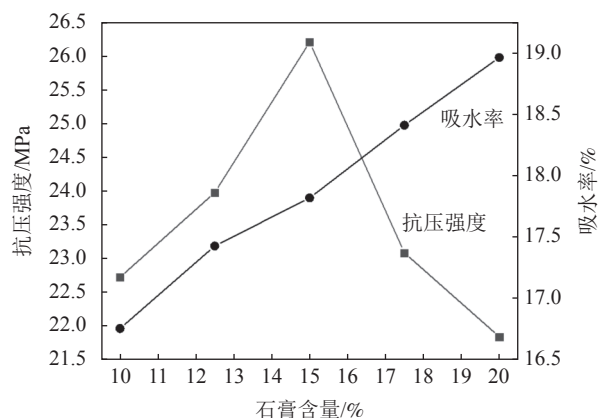


图5 石膏含量对试样性能的影响

Fig.5 Effect of gypsum content on compressive strength and water absorption

由图5可知,随着石膏占比的增加,免烧砖抗压强度呈现先升高后降低的变化趋势,但石膏含量在10%~20%之间时,免烧砖的抗压强度都在20 MPa以上,说明用石膏代替水泥作为胶凝剂是可行的,能较好的粘合免烧砖各组分,而当石膏含量超过15%时,免烧砖抗压强度呈现下降趋势,这表明石膏并不能完全替代水泥,本论文研究过程也进行了石膏占25%的研究,但免烧砖成型特差,也验证了以上研究推论。

免烧砖吸水率随着石膏占比的增加而呈现上升趋势,当石膏含量超过17.5%时,其吸水率达到18.41%,不满足《非烧结垃圾尾矿砖》(JC/T 422—2007)中试样的吸水率不能大于18%的规定,这是由于过多的石膏会降低免烧砖各物料间的粘结性,增加免烧砖内部裂缝的形成机率,进而减低免烧砖的抗压强度^[9]。

综合考虑,当石膏占比15%,水泥占比10%时,达到中华人民共和国建材行业标准 JC/T 422—2007《非烧结垃圾尾矿砖》中 MU25 强度等级的要求。

2.5 用水量对试样性能的影响

水在免烧砖成型过程中起胶结剂的作用,其含量直接关系到各组分间的凝结作用^[10],合适的用水量能大大提高各组分间的密实度,进而增强免烧砖的抗压强度,降低吸水率^[11]。固定尾矿用量为25%,石粉用量为50%,水泥用量10%,石膏用量15%,考察不同用水量对免烧砖性能的影响,结果见图6。

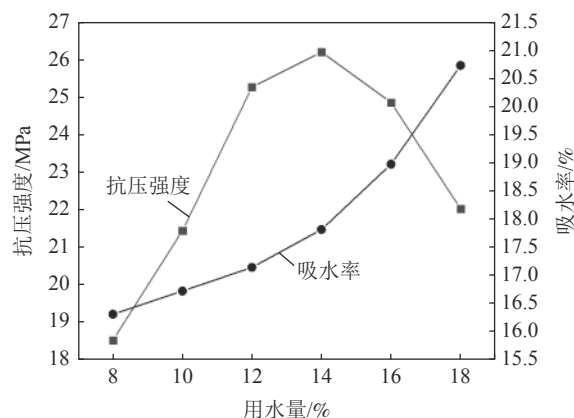


图6 用水量对试样性能的影响

Fig.6 Effect of water consumption on sample performance

由图6可知,较佳用水量在12%~16%,符合《非烧结垃圾尾矿砖》MU25级别抗压强度要求,当用水量为14%时性能较优。吸水率随着用水量的增加而增加,且增加速率越来越快。这是由于用水量过少时,石膏和水泥不能充分水化制浆,提供足够的胶凝作用将各组分胶凝,使得在压制成型、脱模时,免烧砖易发生破裂,进而减低抗压强度^[12];水量过多时,震荡过程中会,部分水泥会和石膏会随着多余水分一起溢出流失,降低免烧砖的密实度,且砖养护干燥后,免烧砖中存在的过多水分蒸发了后会留有一定的空隙空洞^[13],这些都对免烧砖抗压不利,且过多的添加水会造成砖块表面出现明显的河沙,影响免烧砖的成色,降低其商用价值。

综合考虑,当用水量为14%时,制备的免烧砖性能较优,其抗压强度和吸水率都达到《非烧结垃圾尾矿砖》MU25级别要求。

2.6 XRD 分析

选取尾矿用量为25%,石粉用量为50%,水泥用量10%,石膏用量15%,用水量14%,制备的免烧砖,磨细之后进行XRD分析,其图谱见图7。

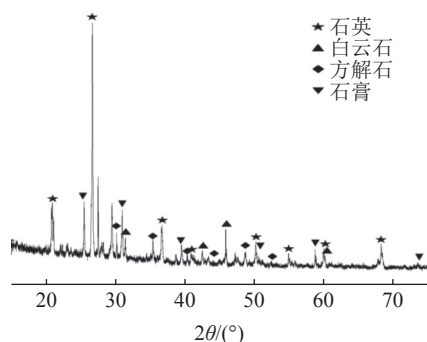


图7 免烧砖的XRD图谱
Fig.7 XRD of non-fired brick

经分析比对免烧砖主要成分和原料成分,结果表明,免烧砖的成分与各原料的组成基本一致,仅有少数相的消失,通过计算表明,尾矿、石膏、石粉的主要成分含量变化较小,这表明在制备过程中,除水泥水化过程外,其他各组份间未发生各骨料间并未发生过多的化学反应,没有产生新的物质。所以本免烧砖制备过程不会对环境造成较大影响。

3 结 论

(1) 制备免烧砖时,尾矿依据其成分和粒度作为细骨料,石粉作为粗骨料,当尾矿含量在20%~30%时,抗压强度在20 MPa以上。

(2) 石膏可以代替部分水泥作为胶凝剂,且石膏含量在10%~20%之间时,免烧砖的抗压强度都在20 MPa以上。

(3) 尾矿:石膏:水泥:石粉的参数比为2.5:1.5:1:5用水量14%时,制备出的免烧砖其抗压强度达到26.2 MPa,吸水率为17.82%,符合《非烧结垃圾尾矿砖》MU25级别要求。

参考文献:

[1] 唐谦,黄建平,鱼高学,等.某铅锌矿选矿生产指标考察与分析研究[J].矿产综合利用,2019(1):128-131.
TANG Q, HUANG J P, YU G X, et al. Investigation and analysis of beneficiation production index of a lead-zinc ore[J].

Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):128-131.

[2] 刘洋,张春霞.钢铁渣的综合利用现状及发展趋势[J].矿产综合利用,2019(2):21-25.

LIU Y, ZHANG C X. Present situation and development trend of comprehensive utilization of iron and steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):21-25.

[3] 李冲,许亚丽,于岩,等.铅锌尾矿免烧吸附砖的制备与研究[J].材料科学与工艺,2016,24(4):46-51.

LI C, XU Y L, YU Y, et al. Preparation and research of lead-zinc tailings unfired adsorption brick[J]. Materials Science and Technology, 2016, 24(4):46-51.

[4] RUAN Z, WANG Y, WU A, et al. A theoretical model for the bake blockage mitigation in deep cone thickener: a case study of lead-zinc mine in China[J]. Mathematical Problems in Engineering, 2019:1-7.

[5] 赵玉容.水口山柏坊铜矿尾矿砂应用于建筑材料的试验研究[D].衡阳:南华大学,2011.

ZHAO Y R. Experimental study on the application of tailings in building materials of Baifang copper mine in Shuikoushan [D]. Hengyang: University of South China, 2011.

[6] 崔瑞,冯海强,张舰,等.河南灵宝金尾矿制砖的试验研究[J].矿业研究与开发,2019,39(2):116-121.

CUI R, FENG H Q, ZHANG J, et al. Experimental study on making bricks from Henan Lingbao gold tailings[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(2):116-121.

[7] 毛玉成.聚羧酸大分子的合成及其在模具石膏中的应用[D].无锡:江南大学,2014.

MAO Y C. Synthesis of polycarboxylic acid macromolecules and its application in mold gypsum [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.

[8] 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):43-46.

CAO Y H, GAO Z G, LIU H Z. Experimental study on preparation of non-steam-free brick from an iron tailings in Anbeng area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(6):43-46.

[9] 连坤.CFB炉渣/脱硫石膏高强免烧砖抗冻性能研究[D].太原:中北大学,2018.

LIAN K. Research on antifreeze properties of CFB slag/gypsum high-strength unfired brick [D]. Taiyuan: North University of China, 2018.

[10] 李燕怡,常亮亮,李春.铁尾矿免烧砖的制备及性能研究[J].商洛学院学报,2016,30(6):30-33.

LI Y Y, CHANG L L, LI C. Study on the preparation and properties of iron tailings unfired brick[J]. Journal of Shangluo University, 2016, 30(6):30-33.

[11] 黄世伟,李妍妍,程麟,等.用梅山铁尾矿制备免烧免蒸

砖 [J]. 金属矿山, 200(4): 81-84.

HUANG S W, LI Y Y, CHENG L, et al. Preparation of no-firing and no-steam brick from Meishan iron tailings [J]. Metal Mine, 2007(4): 81-84.

[12] MADUREIRA J, SLEZAKOVA K, SILVA A I, et al. Assessment of indoor air exposure at residential homes:

inhalation dose and lung deposition of PM 10, PM 2.5 and ultrafine particles among newborn children and their mothers[J]. Elsevier B. V., 2020:717.

[13] CHAO Y. Research status and development trend of baking-free brick with red mud from alumina refinery[J]. Journal of Jiaozuo University, 2013.

Study on the Preparation and Performance of Lead-Zinc Mine Steam-free and Burn-free Brick

Zhou Long, Zhou Sulian, Ma Huaju

(Guilin University of Technology at Nanning, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: Using tailings, gypsum, cement and stone powder to prepare the no-fire brick, the mechanical properties are discussed by change of the proportion of tailings, gypsum, cement and stone powder, and the dosage of the water. The results show that the best preparation condition is that the proportion of tailings, gypsum, cement and stone powder being 2.5:1.5:1:5, the water consumption accounting for 14% of the total solid materials. The prepared non-fired bricks can meet the standard requirements of iron tailings, the use of solid waste reached 25%, realizing the recycling of solid waste.

Keywords: Component ratio; Water consumption; Non-fired brick; Compressive strength; Water absorption

(上接第 11 页)

Research on Mechanical Properties and Durability of Concrete Improved by Pyrite Tailings and Slag

Feng Ka¹, Wang Xinyu²

(1.Beijing Jiaotong Vocational Technical College, Beijing, China; 2.Xinyang Vocational and Technical College, Institute of Civil Engineering, XinYang, Henan, China)

Abstract: In order to study the mechanical properties of the pyrite slag in the Northern Guizhou area after replacing the concrete aggregate, the X-ray diffraction instrument was used to analyze the phase and mineral composition of the pyrite tailings slag in the Northern Guizhou area. Pyrite tailings slag will be used to prepare pyrite tailings slag modified concrete. Its mechanical properties and freeze-thaw characteristics will be studied. The results show that the increase of the pyrite tailings slag content can prolong the setting time of the improved concrete. When the pyrite tailings slag content is 20% and the water-cement ratio of concrete is 0.40, the 7 d compressive strength and 28 d compressive strength of the modified concrete are the highest. Under the same hydration time, the hydration heat release rate, hydration heat release and DTA value of concrete continue to decrease with the increase of the pyrite tailings slag content. At the same time, as the number of freeze-thaw cycles continues to increase, the compressive strength of concrete continues to decrease and the frost resistance index also continues to decrease. This shows that freeze-thaw cycles can weaken the ability of cement-solidified soil to resist deformation and reduce the bearing capacity.

Keywords: Pyrite tailings slag; Mechanical properties; Durability; Freeze-thaw cycle; Hydration heat release; DTA