

添加石煤提钒尾渣对建筑用烧结砖性能的影响

张海玲

(呼和浩特职业学院建筑工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010070)

摘要: 本研究以石煤提钒尾渣为原料制备了建筑用烧结砖, 研究了石煤提钒尾渣细度及添加量对制品抗压强度及吸水率的影响, 采用 XRD 和 SEM 表征手段分析了石煤提钒尾渣添加量调控烧结砖相组成与显微结构的机理, 检测了制品的抗冻融性与使用安全性。结果表明: 提高尾渣细度改善了样品的致密度与抗压强度, 引入尾渣使样品的抗压强度先增大后减小。B3 样品 (尾渣:黏土:粉煤灰=30: 30: 40) 经 1150 °C 烧成后, 其抗压强度 ≥ 35 MPa, 吸水率小于 $\leq 13\%$, 综合性能满足《烧结普通砖》(GB/T 5101-2003) 中 Mu30 的要求。XRD 与 SEM 分析表明, 添加 15%~30% 尾渣有利于生成液相, 促进钙长石与钙黄长石的生成, 晶粒与液相相互胶结, 使制品具有较高的抗压强度与致密度及较好的抗冻融性能。

关键词: 石煤提钒尾渣; 建筑用烧结砖; 结构; 性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.029

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0191-06

石煤是提取五氧化二钒的重要矿物资源。我国石煤资源丰富, 其储量超过世界其他国家钒储量的总和^[1]。然而我国石煤的品质较低, 其钒品位仅为 0.13%~0.90%, 因此提取 1 t 五氧化二钒约产生 150~250 t 提钒尾渣。据统计, 截止至 2018 年, 我国的提钒尾渣堆存量已高达 8000 多亿吨^[2], 这些尾渣既占用大量土地资源, 又严重污染环境。因此, 探索一条简单可行, 提钒尾渣利用率高的途径具有重要的现实意义。

黏土含有 SiO_2 与 Al_2O_3 等组分, 是制备烧结砖的常用材料。然而, 黏土是我国一种宝贵且不可再生的资源。利用固体废弃物代替黏土制备建筑用的烧结砖既可节土利废、化害为利, 又可实现建材行业健康有序发展^[3]。目前利用尾矿、冶金废渣和建筑废渣制备烧结砖的研究已被广泛报道^[3]。然而目前尚无学者以石煤提钒尾渣为原料制备建筑用烧结砖。由于提钒尾渣的化学成份和物相组成与黏土存在差异^[4], 因此需系统研究提钒尾渣对建筑用烧结砖的结构与性能的影响, 揭示提钒尾渣调控产品相组成与显微结构的演变规律, 对实

现产品的工业规模化推广起重要作用。

本文以某石煤提钒尾渣为主要原料, 采用无压烧结法制备烧结砖, 系统研究石煤提钒尾渣的添加量与细度对烧结砖结构和性能的影响。研究结果为石煤提钒尾渣的工业规模化利用提供了参考。

1 原料与方法

1.1 实验原料

石煤提钒尾渣 (以下简称为“尾渣”) 取自河南某矿山, 外观为灰黑色, XRD 分析结果表明其主要矿物为石英和石膏。黏土取自河南省郑州市某地, 粉煤灰取自郑州市某电厂。实验原料的化学组成见表 1, XRD 图见图 1。

1.2 实验方法与设备

用球磨机将粉煤灰与黏土粉碎至 -0.074 mm, 按表 2 的配方将原料混合均匀。采用 30 MPa 的压力, 压制出 50 mm \times 50 mm \times 10 mm 的生坯。生坯经 90 °C 干燥 10~12 h 后, 采用无压烧结的工艺得到建筑用烧结砖样品。

收稿日期: 2021-09-10

基金项目: 全国交通运输路桥工程类职业教育教学指导委员会教研课题 (LQZZW2018234); 内蒙古自治区教育科学“十三五”规划课题 (NGJGH2016150)

作者简介: 张海玲 (1981-) 女, 讲师, 研究方向为土木工程。

表 1 原料的化学组成/%
Table 1 Chemical composition of raw materials

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	ZnO	V ₂ O ₅	IR	共计
尾渣	63.26	12.24	8.56	3.06	4.14	1.52	0.94	1.25	1.58	0.01	3.44	100.00
黏土	56.98	19.67	0.12	1.25	4.21	1.18	0.94	1.17	1.16	-	13.32	100.00
粉煤灰	45.28	32.56	2.56	0.67	2.57	1.64	0.58	1.10	1.97	-	11.07	100.00

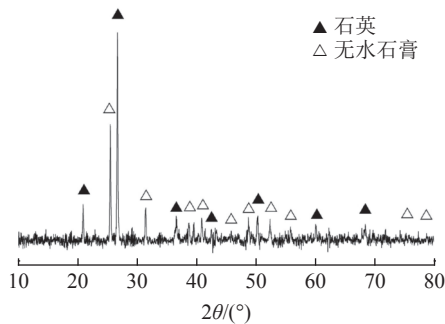


图 1 尾渣的 XRD
Fig.1 XRD patterns of vanadium tailing

表 2 样品的配方组成
Table 2 Formula composition of samples

样品编号	质量配比/%		
	尾渣	黏土	粉煤灰
B1	0	60	40
B2	15	45	40
B3	30	30	40
B4	45	15	40

采用化学滴定的方法检测原料的化学组成；根据 GB/T 5101-2003 方法测试样品的抗压强度和吸水率；用 MXP21VAHF 型 X 射线衍射仪测试样品的矿物组成；用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构；样品抗冻融性的测试方法如下：将吸水充分的烧结砖置于-10 °C 的环境，冷冻 30 min，然后取出置于室温环境。待样品内部的冰完全融化后，重复上述实验 30 次。通过比较冻融前后样品抗压强度的变化评价其抗冻融性能。按照 GB 3838-2002 方法测试制品的使用安全性。

2 结果与讨论

2.1 尾渣细度的影响

表 3 为经不同时间球磨后，尾渣中-0.074 mm 的百分含量。按尾渣（球磨后）：黏土：粉煤灰=30:30:40 配比混匀，并压制成型。测试经

1150 °C 烧成的烧结砖的吸水率与抗压强度。图 2 为烧结砖样品的吸水率与抗压强度随尾矿球磨时间变化的关系曲线。

表 3 经不同时间球磨后，尾渣中-0.074 mm 的百分含量

Table 3 -0.074 mm particle content in tailing after milling for different time

球磨时间/min	7	14	21	28	35
-0.074 mm 含量/%	48.63	75.22	88.56	95.63	97.89

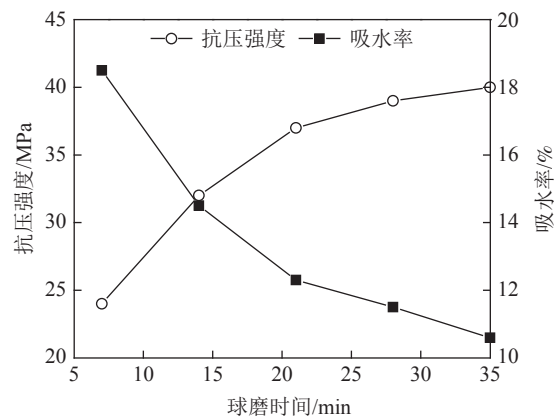


图 2 样品的抗压强度与吸水率随尾矿球磨时间变化的关系

Fig.2 Compressive strength and water absorption of samples as a function of grinding time

图 2 表明，延长球磨时间有助于降低样品的吸水率，改善样品的抗压强度。这是因为延长球磨时间不仅提高了颗粒细度，促进原料中的 Al₂O₃ 与 SiO₂ 组分与尾渣中的碱性氧化物（CaO 与 MgO 等）反应，形成液相，提高样品的致密度，而且破坏了矿物的晶体结构，增加颗粒的表面缺陷^[5]，激发其反应活性，促进反应的进行^[6]。因此当球磨 21 min 后，尾渣中-0.074 mm 颗粒的百分含量从 48.63% 增至 88.56%，此时样品的抗压强度>35 MPa，吸水率<13%，其性能符合 Mu30 等级烧结砖的要求。继续延长球磨时间，烧结砖样品的吸水率与气孔率变化不显著。因此本研究的球磨时间以 21 min 为宜。

为揭示球磨时间对样品相组成的影响，分析

了经 1150 °C 烧成的 B1-B4 样品的物相组成，其结果见图 3。图 3 表明，延长球磨时间有利于石英向液相转变和钙长石的生成。当球磨时间延长至 21 min，石英的衍射峰强度明显下降，黄长石和钙长石的衍射峰强度显著增强。众所周知，物料的粒度是影响制品性能的重要因素，适当减小物料的粒度，能提高颗粒间的接触程度，促进反应的进行。因此，延长球磨时间，加速了尾渣中的碱性成份（CaO 与 MgO）与 Al₂O₃ 及 SiO₂ 发生反应，生成 CaO/MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系统液相。由于该过程消耗了石英，导致图 3 中的石英的衍射峰强度下降，液相的生成改善了样品的致密度。此外，延长球磨时间还有助于尾渣中的 CaO 组分与 Al₂O₃ 及 SiO₂ 反应，生成钙长石（CaO·Al₂O₃·2SiO₂）与钙黄长石（2CaO·Al₂O₃·SiO₂）。这些钙长石与钙黄长石充当了制品的骨架，并与液相相互胶结，赋予烧结砖强度，这与文献^[7]的结果相符。继续延长球磨时间，样品中的主晶相衍射峰强度无明显的变化，因此当球磨时间从 21 min 延长至 35 min，样品的吸水率与抗压强度变化不显著。

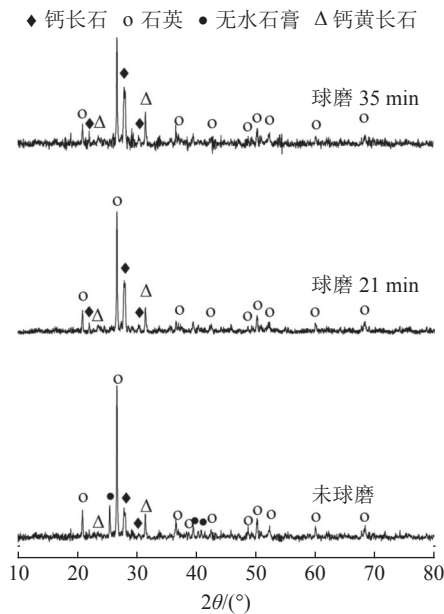


图 3 经不同时间球磨后的样品的 XRD
Fig.3 XRD patterns of samples milled for different time

2.2 尾渣添加量的影响

为研究尾矿添加量对样品的影响，将干燥完全的生坯以 7 °C/min 的加热速度，分别升至 1000、1050、1100、1150、1200 °C 并保温 3 h。冷却后样品的物理性能见图 4 与图 5。

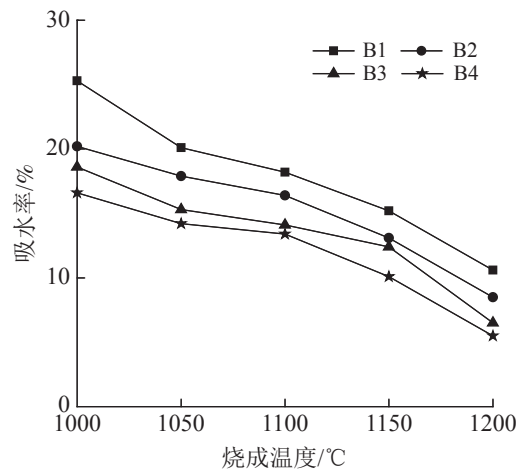


图 4 尾渣添加量对样品吸水率的影响
Fig.4 Water absorption of samples as a function of tailing addition

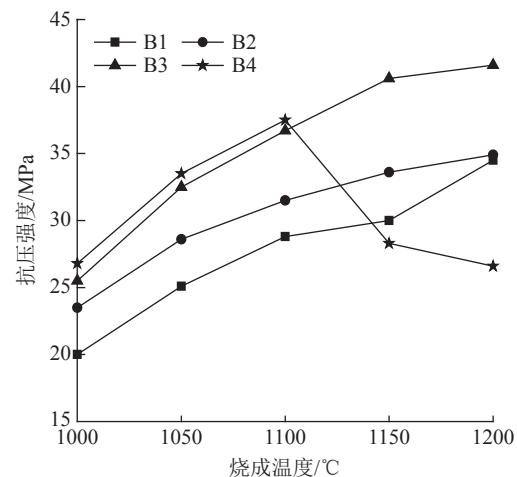


图 5 尾渣添加量对样品抗压强度的影响
Fig.5 Compressive strength of samples as a function of tailing addition

图 4 表明，随着烧成温度的升高，B1-B4 样品的吸水率逐渐下降。这是因为提高烧成温度促进了液相的粘滞流动和新的晶相生成，液相与晶粒相互胶结，提高了制品的致密度与抗压强度^[5]。此外，本实验还发现，利用尾渣代替黏土能有效降低样品的吸水率。其原因可归结于尾渣较黏土含有较多的 CaO 与 MgO，这两者可与 Al₂O₃ 与 SiO₂ 反应，形成 CaO/MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统液相，有助于气孔的排出，促进钙黄长石与钙长石晶粒的生成。因此，当尾渣的添加量增至 30% 时，样品的抗压强度呈逐渐上升的变化趋势。然而，本研究发现，当尾渣添加量增至 45%，烧成温度超过 1150 °C 时，烧结砖样品的抗压强度开始下降。此时，样品表面发黑鼓泡，过烧现象明显，表明引

入 45% 的尾渣产生了过量的液相。众所周知，适量的液相有助于改善样品的显微结构，能提高制品的抗压强度。然而，基于玻璃相（液相的冷却产物）强度低的启示，过量的液相将抑制烧结砖抗压强度的进一步改善^[7]。此外，B4 样品中较高的 CaO 与 MgO 含量导致该样品的液相黏度低，继而促进了方石英从液相中析出，这也造成样品的强度下降的原因。

图 6 为经 1150 °C 烧成的样品的 XRD 图谱。图 6 表明，钙长石、钙黄长石与石英是该烧结砖的主要物相。钙长石、钙黄长石作为骨料填充在液相中，能适当提高制品的抗压强度。当尾渣的添加量增至 30%，石英相的衍射峰强度下降，表明引入尾渣促进了石英向液相转变。液相在烧成过程中填充气孔，降低了样品的吸水率，改善了样品的强度。另一方面，液相的生成加速了粒子的迁移，促进了尾渣中的 CaO 组分与 Al₂O₃ 与 SiO₂ 反应，生成钙黄长石与钙长石。因此在 B2 样品中出现了钙黄长石和钙长石的衍射峰。据报道，钙长石与钙黄长石是抗压强度的贡献者，其可促进裂纹的偏转，延长裂纹的扩展途径^[8]。然而当尾渣的添加量增至 45%，样品中出现了方石英的衍射峰。这是由于引入过多的尾渣，导致样品中的 CaO 与 MgO 含量过高。这显著降低了液相的粘度，导致方石英从富硅液相中析出^[9]。由于钙长石与钙黄长石的热膨胀系数仅分别为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 与 $6.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，而方石英的热膨胀系数高达 $13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此方石英在冷却过程产生较大的应力，继而导致裂纹的生成，不利于进一步改善抗压强度。

图 7 为经 1150 °C 烧成的样品的 SEM 形貌。从图 7 可知，改变尾渣的添加量可调控样品的显

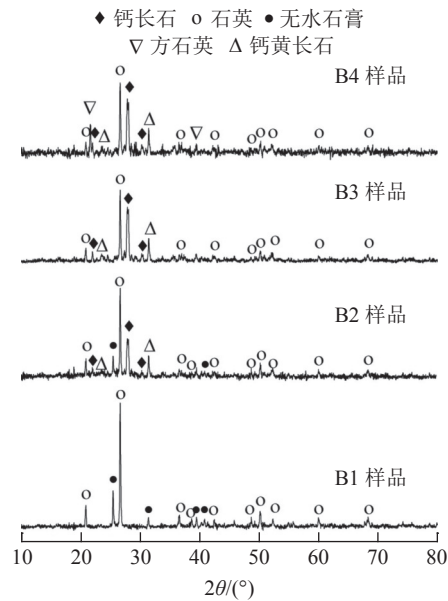


图 6 经 1150 °C 烧成的 B1-B4 样品的 XRD
Fig.6 XRD patterns of samples B1-B4 sintered at 1150 °C

微结构。B1 样品的孔隙结构发达，其原因为黏土的 CaO 与 MgO 含量低，不利于液相的生成，因此 B1 样品的抗压强度低，吸水率高。引入尾渣提高了样品中 MgO 与 CaO 的相对含量，促进了 CaO/MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统液相的产生，液相的粘滞流动加速了坯体中固相颗粒的移动与重排，促进了样品的烧结^[9]，能提高样品的抗压强度。因此当尾渣添加量增至 30%，样品的显微结构显著变致密，钙长石与钙黄长石等晶粒被玻璃相胶结与覆盖，赋予制品强度。然而当尾渣的添加量增至 45%，我们发现 SEM 图中出现了细长的裂纹。这是因为 B4 样品中析出了方石英相，其较大的热膨胀系数导致其在冷却时候，收缩现象严重，从而引发裂纹的生成。裂纹在经受载荷时，易造成应力集中，继而引起样品断裂失效^[10]。

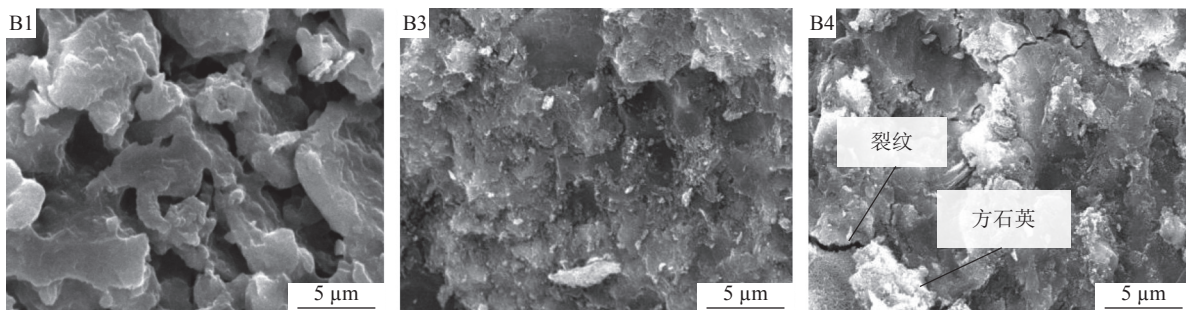


图 7 经 1150 °C 烧成的 B1、B3 与 B4 样品的 SEM
Fig.7 SEM of samples B1、B3 and B4 sintered at 1150 °C

2.3 样品的抗冻融性分析

制品的抗冻融性能是影响烧结砖寿命的重要因素。在潮湿的环境中，水分易凭借毛细管力沿气孔进入制品内部。当气温急剧下降至零下时，水向冰转化引起的体积膨胀效应造成材料的强度显著下降。因此，研究烧结砖的抗冻融性能十分重要。图 8 与表 4 为样品的抗冻融性能测试结果。

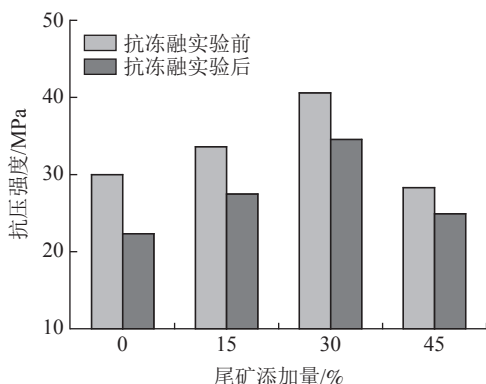


图 8 样品的抗冻融性能随尾矿添加量变化的关系

Fig.8 Freeze thaw resistance of samples as a function of tailing addition

表 4 样品冻融实验后的强度损失率

Table 4 Strength loss rate of samples after freeze-thaw test

样品编号	B1	B2	B3	B4
强度损失率/%	25.56	18.23	14.89	11.94

从图 8 可知，提高尾渣的添加量可改善制品的抗冻融性能。经 30 次冻融循环后，样品的抗压强度呈下降的变化趋势。当尾渣的添加量从 15% 增至 45% 时，样品的强度损失率从 25.56% 降至 11.94%，其原因为球磨后的尾渣较细，引入尾渣促进了液相的生成，提高了样品的致密度，阻碍了水分渗入样品内部，从而提高了烧结砖的抗冻融性能。通过综合比较样品的抗压强度，吸水率与抗冻融性能，本研究优选 B3 配方样品进行后续研究。

2.4 样品的环境安全性分析

制品的安全性是固体废弃物在综合利用过程中备受关注的焦点。根据 GB 3838-2002 测试方法检测了制品中的重金属浸出浓度，其结果见表 5。

表 5 烧结砖中的重金属浸出浓度/(mg·L⁻¹)

Table 5 Leaching concentration of heavy metals from sintered bricks

名称	Cu	Pb	Cd	V	Cr	Ba	Zn
含量	0.01	0.01	0.02	-	0.01	0.26	0.64
标准值	<3.00	<5.00	<1.00	<1.00	<15.00	<1.00	<100.00

从表 5 可知，经烧结后，原料中的 BaO、ZnO 与 V₂O₅ 被固结在制品中，因此通过烧结的途径实现了重金属离子的固化。基于《GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别方法》文件，发现制品的重金属浸出浓度均未超过行业规定，因此该烧结砖在使用过程中不会产生二次污染。

3 结 论

(1) 适当提高尾渣细度及与添加量可改善样品的抗压强度，降低样品的吸水率。但引入过多尾渣 (>45%) 导致样品的抗压强度下降。采用配比为尾渣 (球磨 21 min) : 黏土 : 粉煤灰 = 30 : 30 : 40，烧成温度为 1150 °C 的工艺条件，可制备出吸水率低，抗压强度高与抗冻融性能优，综合性符合 Mu30 等级的建筑用烧结砖。

(2) 引入 15%~30% 的尾渣促进了液相的生成，有利于钙长石和钙黄长石的生成。玻璃相紧密粘结钙长石与钙黄长石，赋予砌块的较高的强度与致密度及优良的抗冻融性能。但添加过多的尾渣 (>45%) 导致了方石英的生成，从而影响了制品的强度。本文首次利用石煤提钒尾渣制备建筑用烧结砖，为石煤提钒尾渣的高值化利用提供了技术支持。

参考文献：

- [1] 史政良, 严海军, 周玉娟. 甘肃某石煤钒矿焙烧灰渣综合利用工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):158-163.
- SHI Z L, YAN H J, ZHOU Y J. Study on comprehensive utilization technology of sulphate roasting ash and slag of vanadium ore from stone coal in Gansu province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):158-163.
- [2] Arbi K, Palomo A, Fernández-Jiménez A. Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite[J]. Ceramics International, 2018, 39(8):9237-9245.
- [3] Xu X, Lao X, Wu J, et al. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing[J]. Applied Clay Science, 2015, 115:76-86.
- [4] 焦向科, 张一敏, 陈铁军, 等. 利用低活性钒尾矿制备地聚合物的研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(4):1-4.
- JIAO X K, ZHANG Y M, CHEN T J, et al. Preparation of

- geopolymer from vanadium tailings with low activity[J]. *Nonmetal Minerals*, 2011, 34(4):1-4.
- [5] 罗立群, 王召, 魏金明, 等. 铁尾矿-煤矸石-污泥复合烧结砖的制备与特性[J]. *中国矿业*, 2018(3):127-131.
- LUO L Q, WANG Z, WEI J M, et al. Preparation and characteristics of iron tailings coal gangue sludge composite sintered brick[J]. *China Mining*, 2018(3):127-131.
- [6] 刘俊杰, 梁钰, 曾宇, 等. 利用铁尾矿制备免烧砖的研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):136-141.
- LIU J J, LIANG Y, ZENG Y, et al. Preparation of baking-free bricks by iron tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):136-141.
- [7] 汪朋, 韩兵强, 柯昌明, 等. 以高钛型高炉渣提钛后尾渣为结合剂的刚玉浇注料性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2016, 37(4):76-82.
- WANG P, HAN B Q, KE C M, et al. Study on properties of corundum castable with high titanium blast furnace slag tailings as binder[J]. *Steel Vanadium and Titanium*, 2016, 37(4):76-82.
- [8] 刘强, 潘志华, 李庆彬, 等. 钙长石系轻质隔热砖的制备及钙长石形成过程[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(6):1269-1274.
- LIU Q, PAN Z H, LI Q B, et al. Preparation of anorthite series lightweight thermal insulation brick and formation process of anorthite[J]. *Silicate Bulletin*, 2010, 29(6):1269-1274.
- [9] 林亚梅, 李翠伟, 汪长安. 莫来石含量对钙长石/莫来石复相多孔陶瓷组织结构与性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(10):1095-1100.
- LIN Y M, LI C W, WANG C A. Effect of mullite content on microstructure and properties of anorthite/mullite multiphase porous ceramics[J]. *Acta Inorganic Materials*, 2011, 26(10):1095-1100.
- [10] 李亮, 彭富昌. 浇注法制备提钒尾渣多孔陶瓷试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 3(38):84-88.
- LI L, PENG F C. Experimental study on preparation of porous ceramics from vanadium extraction tailings by casting method[J]. *Steel Vanadium and Titanium*, 2017, 3(38):84-88.

Influence of Vanadium Tailings from Stone Coal on Sintering Brick for Building

Zhang Hailing

(Department of Civil Engineering and Architecture, Hohhot Vocational College, Hohhot, Inner Mongolia, China)

Abstract: Fired bricks for building were prepared from the tailings of vanadium extraction from stone coal. The influences of fineness and addition of tailing on the water absorption and compressive strength of samples were investigated. The mechanism of tailoring the phase compositions and microstructures of samples by tailing addition was analyzed by XRD and SEM. The freeze-thaw resistance and utilization safety of the products were tested. The results showed increasing the tailing fineness enhanced the microstructure densification and compressive strength, which firstly increased and then decreased after increasing tailing addition. B3 sample (tailings:Clay:fly ash = 30:30:40) fired at 1150 °C had the compressive strength of ≥ 35 MPa and the water absorption of $\leq 13\%$. The comprehensive properties meet the requirements of the Mu30 standard in the 《sintered ordinary bricks》 (GB/T 5101-2003). XRD and SEM analysis showed that adding 15%~30% tailing was beneficial to the formation of glass phase and promote the production of anorthite as well as anorthosite. Grain and liquid phase are cemented with each other, thus endowing the products with high compressive strength, microstructure densification, and good freeze-thaw resistance.

Keywords: Vanadium tailings from stone coal; Fired brick for building; Microstructure; Performance