



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112723804 A

(43) 申请公布日 2021.04.30

(21) 申请号 202110134832.2

(22) 申请日 2021.02.01

(71) 申请人 东北大学

地址 110004 辽宁省沈阳市和平区文化路3
号巷11号

申请人 沈阳工业大学

(72) 发明人 顾晓薇 王禹升 刘剑平 刘栋
褚召强

(74) 专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限
公司 21107

代理人 郭元艺

(51) Int. Cl.

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 111/27 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

高硅铁尾矿胶凝材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属建筑材料技术领域,尤其涉及一种高硅铁尾矿胶凝材料及其制备方法,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分含量计,所述复合粉体包括:硅质铁尾矿粉60~75%、钢渣粉1~8%、煤矸石5~15%、粉煤灰0~25%、矿渣粉5%~15%及硅藻土0~2%;所述水占复合粉体30~40%。所述碱激发剂包括甲基硅酸钠与硅酸钠;甲基硅酸钠的纯度不小于98%,硅酸钠的模数 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 为1.5~3.5。本发明生产成本低,稳定性高,孔隙率低,体积密度大,抗渗性能理想,能有效激发高硅型细铁尾矿砂的活性,可抑制钢渣膨胀,对凝结时间进行调整。

1. 一种高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分含量计,所述复合粉体包括:硅质铁尾矿粉60~75%、钢渣粉1~8%、煤矸石5~15%、粉煤灰0~15%、矿渣粉5%~15%及硅藻土0~2%;所述水占复合粉体30~40%。

2. 根据权利要求1所述高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于:所述钢渣粉颗粒粒径 $\leq 75\mu\text{m}$;以质量百分含量计,钢渣化学成分包括:

CaO	24.7~35%;
SiO ₂	16.9~21.5%;
Fe ₂ O ₃	28.1~48.1%;
Al ₂ O ₃	1.8~15.9%;
MgO	4.9%;
P ₂ O ₅	0.14~12.6%;
MnO	0.01~4.9%;
吸附水	0.02~0.3%;

上述化学成分的质量百分含量之和为100%。

3. 根据权利要求2所述高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于:所述硅藻土使用前先在100℃干燥24h,其比表面积为19.32m²/g;以质量百分含量计,硅藻土化学成分包括:

CaO	0.8~1.2%;
SiO ₂	75.1~79.2%;
Fe ₂ O ₃	1.1~1.8%;
Al ₂ O ₃	0.3~0.7%;
MgO	0.6~0.9%;
P ₂ O ₅	0.14~0.3%;
LOI	13.3~16.5%。

4. 根据权利要求3所述高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于:以质量百分含量计,所述碱激发剂占复合粉体3~10%。

5. 根据权利要求4所述高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于:所述碱激发剂包括甲基硅酸钠与硅酸钠;甲基硅酸钠的纯度不小于98%,硅酸钠的模数SiO₂/Na₂O为1.5~3.5。

6. 根据权利要求5所述高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于:所述甲基硅酸钠与硅酸钠的质量比为1~4:4~1。

7. 根据权利要求6所述高硅铁尾矿胶凝材料,其特征在于:以质量百分含量计,所述硅质铁尾矿粉化学成分包括:SiO₂ 60~70%;CaO 5~8%;MgO 6~10%;Al₂O₃ 4~7%;TFe 8~12%。

8. 根据权利要求1~7任一所述高硅铁尾矿胶凝材料的制备方法,其特征在于,按如下步骤实施:

(1) 球磨高硅质铁尾矿砂原矿,过200目标准筛得硅质铁尾矿粉;

(2) 将硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土按照配比混合均匀,得到复合粉体;

(3) 将碱激发剂与复合粉体干拌混合之后倒入水,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体;

(4) 将步骤(3)所得碱激发胶凝材料浆体注入模具中,振捣成型并覆膜,在温度18~22

℃、相对湿度不低于50%下养护1~3天后脱模,得到碱激发胶凝材料净浆试件,随后继续养护至28~56天,即得目标产品高硅铁尾矿胶凝材料。

9. 根据权利要求8所述高硅铁尾矿胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,将碱激发剂与复合粉体干拌混合2~10min之后倒入水,慢速搅拌2~10min,再快速搅拌2~5min,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体。

高硅铁尾矿胶凝材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属建筑材料技术领域,尤其涉及一种高硅铁尾矿胶凝材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 铁尾矿是钢铁工业排放的固体废弃物。据不完全统计,目前我国累计堆存的铁尾矿已经高达 5×10^9 t 左右,而且随着铁矿产能的不断提高,铁尾矿堆存量正以 5×10^8 t 的速率增长。铁尾矿的堆存既占用耕地、污染环境,又需投入大量的资金去维护。目前我国铁尾矿的综合利用率仅为7%,远低于发达国家60%的利用率,因此研究铁尾矿的综合利用十分重要。高硅铁尾矿主要由硅质和铁质成分组成,其中 SiO_2 质量分数可高达70%, Fe_2O_3 质量分数约为17%,杂质含量低。另一方面, Fe_2O_3 和 SiO_2 微粉均是重要的工业原料,它们的常规制备方法工艺复杂、能耗大、成本高。

[0003] 铁尾矿的矿物组成主要为结构稳定的脉石矿物,如石英、长石、辉石、石榴石、角闪石等,几乎没有活性,同时随着选矿技术的提高,尾矿的中位粒径已由十几年前200微米降至现在的40微米,即使用作混凝土集料其粒径也已不适合。因此,大大限制了其消纳途径。为了解决铁尾环境污染和资源浪费的问题,采取合适的手段激发铁尾矿的胶凝活性。随着全球经济的发展,建筑行业需求量迅猛增长,水泥成为世界上最大宗的商品之一。然而,硅酸盐水泥的生产主要原料为石灰石,生产水泥需要对自然矿产进行大量开采且水泥生产工艺“两磨一烧”排放大量的二氧化碳等有害气体污染环境,所以生产水泥消耗了大量的资源和严重污染环境。随着社会对全球气候变暖和温室气体减排问题的日益关注,研究发展低能耗和低碳技术成为水泥工业的主要所需。例如,发明专利CN103011648A《一种混凝土用改性铁尾矿活性掺合料及其制备方法》公开了一种利用聚羧酸盐减水剂对铁尾矿进行表面改性提高其活性的方法,采用该方法生产的改性铁尾矿活性掺合料的活性与与Ⅱ级粉煤灰相当,但聚羧酸盐减水剂在其中只起分散助磨作用,仅有助于铁尾矿细度的提高,并不能激发铁尾矿的化学活性。

[0004] 目前,碱激发胶凝材料常采用的碱激发剂为水玻璃和氢氧化钠混合使用,存在需要单独配制碱溶液工序复杂且稳定性不高、凝结时间过快等问题,制约了其在工程实际中应用推广。

发明内容

[0005] 本发明旨在克服现有技术的不足之处而提供一种生产成本低,稳定性高,抗渗性能理想,能有效激发高硅型细铁尾矿砂的活性,孔隙率低,体积密度大,对凝结时间进行调整的高硅铁尾矿胶凝材料及其制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明是这样实现的:

一种高硅铁尾矿胶凝材料,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分含量计,所述复合粉体包括:硅质铁尾矿粉60~75%、钢渣粉1~8%、煤矸石5~15%、粉煤灰0~15%、矿渣粉5%~15%及硅藻土0~2%;所述水占复合粉体30~40%。

[0007] 作为一种优选方案,本发明硅藻土使用前先在100℃干燥24h,其比表面积为 $19.32\text{m}^2/\text{g}$;以质量百分含量计,硅藻土化学成分包括:

CaO	0.8~1.2%;
SiO ₂	75.1~79.2%;
Fe ₂ O ₃	1.1~1.8%;
Al ₂ O ₃	0.3~0.7%;
MgO	0.6~0.9%;
P ₂ O ₅	0.14~0.3%;
LOI	13.3~16.5%。

[0008] 进一步地,本发明所述钢渣粉颗粒粒径 $\leq 75\mu\text{m}$;以质量百分含量计,钢渣化学成分包括:

CaO	24.7~35%;
SiO ₂	16.9~21.5%;
Fe ₂ O ₃	28.1~48.1%;
Al ₂ O ₃	1.8~15.9%;
MgO	4.9%;
P ₂ O ₅	0.14~12.6%;
MnO	0.01~4.9%;
吸附水	0.02~0.3%;

上述化学成分的质量百分含量之和为100%。

[0009] 进一步地,本发明以质量百分含量计,所述碱激发剂占复合粉体3~10%。

[0010] 进一步地,本发明所述碱激发剂包括甲基硅酸钠与硅酸钠;甲基硅酸钠的纯度不小于98%,硅酸钠的模数 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 为1.5~3.5。

[0011] 进一步地,本发明所述甲基硅酸钠与硅酸钠的质量比为1~4:4~1。

[0012] 进一步地,本发明所述硅质铁尾矿化学成分包括: SiO_2 60~70%;CaO 5~8%;MgO 6~10%;Al₂O₃ 4~7%;TFe 8~12%。

[0013] 上述高硅铁尾矿胶凝材料的制备方法,可按如下步骤实施:

(1) 球磨高硅质铁尾矿砂原矿,过200目标准筛得硅质铁尾矿粉;

(2) 将硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土按照配比混合均匀,得到复合粉体;

(3) 将碱激发剂与复合粉体干拌混合之后倒入水,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体;

(4) 将步骤(3)所得碱激发胶凝材料浆体注入模具中,振捣成型并覆膜,在温度18~22℃、相对湿度不低于50%下养护1~3天后脱模,得到碱激发胶凝材料净浆试件,随后继续养护至28~56天,即得目标产品高硅铁尾矿胶凝材料。

[0014] 进一步地,本发明所述步骤(3)中,将碱激发剂与复合粉体干拌混合2~10min之后倒入水,慢速搅拌2~10min,再快速搅拌2~5min,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体。

[0015] 本发明的有益效果在于:以来源广泛的惰性高硅质铁尾矿以及各种工业固废包括钢渣、煤矸石、粉煤灰与矿渣为主要原料,解决了固废长期堆存的资源浪费和污染环境的问题。

题,扩展了碱激发胶凝材料生产的原料来源。与传统的硅酸盐水泥等胶凝材料生产过程相比,本发明提供的碱激发胶凝材料制备过程无需高温煅烧,大大节约了生产成本,减少了水泥生产的高资源、高能源消耗与高CO₂排放,是一种新型低碳胶凝材料。本发明所述高硅质铁尾矿选自本溪歪头山地区,煤矸石选自辽宁抚顺,矿渣选自辽宁鞍山地区。

[0016] 高硅铁尾矿活性较低,机械粉磨可以使矿物颗粒发生晶格畸变,晶格常数与原子间距发生变化。Si-O化学键发生断裂和重组,石英的红外光谱出现简并扩宽或分裂尖锐进而使矿物产生无序结构。物理活化通过改善了颗粒形貌,使颗粒表面粗糙并产生晶格缺陷,提高了颗粒的“形态效应”,提高了铁尾矿活性,为进一步的碱激发提供了有利条件。

[0017] 硅藻土的加入,减少了体系中晶态SiO₂的含量,并且硅藻土中高活性的无定型SiO₂参与了二次水化反应,与Ca(OH)₂反应生成了更多的C-S-H(水化硅酸钙)。C-S-H(水化硅酸钙)凝胶增多,整体比较致密。

[0018] 通过采用“甲基硅酸钠和硅酸钠”为碱激发剂,操作便捷施工方便,可以先将固废复合粉体与甲基硅酸钠和硅酸钠进行混合,待使用时直接加水搅拌即可。

[0019] 采用“甲基硅酸钠和硅酸钠”为碱激发剂,通过调整甲基硅酸钠和硅酸钠质量比例,可以对凝结时间进行调整。

[0020] 由于甲基硅酸钠和硅酸钠作为碱激发剂,可以形成大量的高度均匀致密的Ca-Si-O-H和Ca-Al-Si-O-H凝胶,其中甲基硅酸钠中活性物质促进了进一步水化,从而形成了更多的水化硅酸钙凝胶结构,填充结构孔隙内部,进而密实了微观结构使得力学性能提高,有效地提高胶凝材料的抗渗性能。

[0021] 矿渣中的活性SiO₂和Al₂O₃可与钢渣中的游离CaO反应生成稳定的水化硅酸钙和水化铝酸钙,以消除钢渣的膨胀危害。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细说明。本发明的保护范围不仅局限于下列内容的表述。

[0023] 一种高硅铁尾矿胶凝材料,包括由硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土所组成的复合粉体、甲基硅酸钠和硅酸钠组成的碱激发剂、占复合粉体重量30~40%的水;所述复合粉体各组分质量百分含量为:硅质铁尾矿粉60~75%、钢渣粉1~8%、煤矸石5~15%、粉煤灰0~15%、矿渣粉5~15%及硅藻土0~2%。

[0024] 实施例1

一种高硅铁尾矿胶凝材料,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分含量计,复合粉体包括硅质铁尾矿粉60%、钢渣粉1%、煤矸石8.5%、粉煤灰15%、矿渣粉15%及硅藻土0.5%。碱激发剂占复合粉体3%。所述碱激发剂中甲基硅酸钠和硅酸钠质量配比为4:1,硅酸钠的模数SiO₂/Na₂O为1.5。所述矿渣粉为S95级矿渣,所述钢渣粉颗粒粒径≤75um。

[0025] 上述胶凝材料的制备方法包括如下步骤:

(1) 球磨高硅质铁尾矿砂原矿,过200目标准筛得硅质铁尾矿粉;

(2) 将硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土按照配比混合均匀,得到硅质铁尾矿粉—钢渣粉—煤矸石粉—粉煤灰—矿渣粉—硅藻土粉复合粉体。

[0026] (3) 将碱激发剂甲基硅酸钠和硅酸钠与复合粉体干拌混合3min之后倒入占复合粉

体重量30%的水,慢速搅拌3min,再快速搅拌2min,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体。

[0027] (4)将步骤(3)所得浆体注入模具中采用人工振捣和机械振动成型并覆膜在温度18~22℃、相对湿度不低于50%下养护3天后脱模,得到碱激发胶凝材料净浆试件,随后继续在该条件下养护至28~56天。

铁尾矿含量 (%)	硅藻土含量 (%)	甲基硅酸钠和硅酸钠比例	初凝时间(min)	初凝时间(min)	体积密度 (g/cm ³)	抗压强度(Mpa)
60	0.5	4:1	65	101	1.821	49.3
60	0	4:1	65	101	1.582	46.1

[0028] 实施例2

一种高硅铁尾矿胶凝材料,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分含量计,其质量配比如下:复合粉体包括硅质铁尾矿粉65%、钢渣粉4%、煤矸石10%、粉煤灰10%、矿渣粉10%及硅藻土1%。碱激发剂占复合粉体5%。所述激发剂中甲基硅酸钠和硅酸钠质量配比为3:2,硅酸钠的模数SiO₂/Na₂O为2.0。所述矿渣为S95级矿渣,所述钢渣颗粒粒径≤75um。

[0029] 上述胶凝材料的制备方法包括如下步骤:

(1)球磨高硅质铁尾矿砂原矿,过200目标准筛得硅质铁尾矿粉铁尾矿粉料;

(2)将硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土按照配比混合均匀,得到硅质铁尾矿粉—钢渣粉—煤矸石粉—粉煤灰—矿渣粉—硅藻土复合粉体。

[0030] (3)将碱激发剂甲基硅酸钠和硅酸钠与复合粉体干拌混合5min之后倒入占复合粉体重量35%的水,慢速搅拌5min,再快速搅拌3min,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体。

[0031] (4)将步骤(3)所得浆体注入模具中采用人工振捣和机械振动成型并覆膜在温度18~22℃、相对湿度不低于50%下养护3天后脱模,得到碱激发胶凝材料净浆试件,随后继续在该条件下养护至28~56天。

铁尾矿含量 (%)	硅藻土含量 (%)	甲基硅酸钠和硅酸钠比例	初凝时间(min)	初凝时间(min)	体积密度 (g/cm ³)	抗压强度(Mpa)
65	1	3:2	68	109	1.873	38.2
65	0	3:2	68	109	1.513	35.1

[0032] 实施例3

一种高硅铁尾矿胶凝材料,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分比计其质量配比如下:复合粉体包括硅质铁尾矿粉70%、钢渣粉5.5%、煤矸石10%、粉煤灰8%、矿渣粉5%及硅藻土1.5%。碱激发剂占复合粉体8%。所述激发剂中甲基硅酸钠和硅酸钠质量配比为2:3,硅酸钠的模数 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 为3.0。所述矿渣为S95级矿渣,所述钢渣颗粒粒径 $\leq 75\mu\text{m}$ 。

[0033] 上述胶凝材料的制备方法包括如下步骤:

(1) 球磨高硅质铁尾矿砂原矿,过200目标准筛得硅质铁尾矿粉;

(2) 将硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土按照配比混合均匀,得到硅质铁尾矿粉—钢渣粉—煤矸石粉—粉煤灰—矿渣粉—硅藻土复合粉体。

[0034] (3) 将碱激发剂甲基硅酸钠和硅酸钠与复合粉体干拌混合7min之后倒入占复合粉体重量40%的水,慢速搅拌7min,再快速搅拌4min,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体。

[0035] (4) 将步骤(3)所得浆体注入模具中采用人工振捣和机械振动成型并覆膜在温度 $18\sim 22^\circ\text{C}$ 、相对湿度不低于50%下养护3天后脱模,得到碱激发胶凝材料净浆试件,随后继续在该条件下养护至28~56天。

铁尾矿含量(%)	硅藻土含量(%)	甲基硅酸钠和硅酸钠比例	初凝时间(min)	初凝时间(min)	体积密度(g/cm^3)	抗压强度(Mpa)
70	1.5	2:3	72	119	1.879	29.3
70	0	2:3	72	119	1.574	25.4

[0036] 实施例4

一种高硅铁尾矿胶凝材料,包括如下原料:复合粉体、碱激发剂及水;以重量百分比计其质量配比如下:复合粉体包括硅质铁尾矿粉75%、钢渣粉8%、煤矸石5%、粉煤灰0%、矿渣粉10%及硅藻土2%。碱激发剂占复合粉体3%。所述激发剂中甲基硅酸钠和硅酸钠质量配比为1:4,硅酸钠的模数 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 为3.5。所述矿渣为S95级矿渣,所述钢渣颗粒粒径 $\leq 75\mu\text{m}$ 。

[0037] 上述胶凝材料的制备方法包括如下步骤:

(1) 球磨高硅质铁尾矿砂原矿,过200目标准筛得硅质铁尾矿粉;

(2) 将硅质铁尾矿粉、钢渣粉、煤矸石粉、粉煤灰、矿渣粉和硅藻土按照配比混合均匀,得到硅质铁尾矿粉—钢渣粉—煤矸石粉—粉煤灰—矿渣粉—硅藻土复合粉体。

[0038] (3) 将碱激发剂甲基硅酸钠和硅酸钠与复合粉体干拌混合9min之后倒入占复合粉体重量40%的水,慢速搅拌8min,再快速搅拌5min,搅拌均匀制得碱激发胶凝材料浆体。

[0039] (4) 将步骤(3)所得浆体注入模具中采用人工振捣和机械振动成型并覆膜在温度 $18\sim 22^\circ\text{C}$ 、相对湿度不低于50%下养护3天后脱模,得到碱激发胶凝材料净浆试件,随后继续在该条件下养护至28~56天

铁尾矿含量(%)	硅藻土含量(%)	甲基硅酸钠和硅酸钠比例	初凝时间(min)	初凝时间(min)	体积密度(g/cm^3)	抗压强度(Mpa)
75	2	1:4	80	126	1.951	21.5
75	0	1:4	80	126	1.751	17.1