

铁尾矿粉-硅粉矿物掺合料对混凝土性能的影响

Influence of Iron Tailings Powder-silica Fume Mineral Admixture on Concrete Performance

魏 威

(中铁十九局集团华东工程有限公司, 浙江 余姚 315400)

摘 要: 将研磨后的铁尾矿粉末和硅粉分别按照 3 : 2 和 4 : 1 的比例制备了两种复合矿物掺合料替代水泥进行浆体和混凝土试样的制备。通过微观结构分析、强度和耐久性分析对铁尾矿-硅粉复合矿物掺合料浆体和混凝土的基本性能进行了研究, 结果表明: 随着复合矿物掺合料掺量的增加, 试样的水化反应放热量、抗压强度、劈裂抗拉强度和冻融耐久性均逐渐降低; 且加入铁尾矿粉可使的硬化浆体试块孔隙结构变大, 导致混凝土的抗压强度和冻融耐久性降低; 但增加硅粉的掺量可以提高试样的水化反应强度, 降低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量, 且硅粉水化反应生产的 C-S-H 凝胶也可以细化孔结构, 从而改善混凝土的微观特性、抗压强度、劈裂抗拉强度和冻融耐久性; 弥补铁尾矿粉对混凝土性能的负面影响。整体上, 改性混凝土的抗压强度在普通混凝土抗压强的 85% 以上, 能满足工程要求。

关键词: 铁尾矿粉; 硅粉; 混凝土; 水化特征; 微观结构; 强度; 冻融耐久性

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 1005-8249 (2023) 06-0041-07

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2023.06.007

WEI Wei

(China Railway 19th Bureau Group East China Engineering Co., Ltd., Yuyao 315400, China)

Abstract: Two kinds of composite mineral admixtures were prepared by grinding iron tailings powder and silicon powder in the ratios of 3 : 2 and 4 : 1, respectively to substitute cement for the preparation of mortar and concrete samples. The basic properties of iron tailings-silica fume composite mineral admixture mortar and concrete have been studied through microstructure analysis, strength and durability analysis. The results show that: as the content of the composite mineral admixture increases, the heat of hydration reaction, compressive strength, split tensile strength and freeze-thaw durability of the sample gradually decrease; and adding iron tailings powder can increase the pore structure of the hardened mortar test block, which reduces the compressive strength and freeze-thaw durability of the concrete. However, increasing the amount of silica fume can increase the strength of the hydration reaction of the sample, and increasing the silica fume can reduce the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The CSH gel produced by the hydration reaction of silica fume can also refine the pore structure, thereby Improve the microscopic properties, compressive strength, split tensile strength and freeze-thaw durability of concrete; make up for the negative impact of iron tailings powder on concrete performance. On the whole, the compressive strength of modified concrete is more than 85% of that of ordinary concrete, which can meet engineering requirements.

Keywords: iron tailings powder; silica fume, concrete; hydration characteristics; microstructure, strength; freeze-thaw durability

作者简介: 魏威 (1985—), 男, 高级工程师, 主要研究方向: 公路桥梁施工建设。
收稿日期: 2023-06-23

0 引言

钢铁生产产生了大量的废弃物, 例如, 铁尾

材料科学

矿渣、高炉铁渣和煤渣等，如何合理处理这些废弃物一直是一个挑战。目前对高炉铁渣和煤渣进行处理的方法是进行填埋，也有将高炉铁渣和煤渣进行加工处理作为矿物外掺料加入到混凝土中或者作为软土加固的稳定剂。但铁尾矿渣仍然是堆放处理，不仅占用大量的土地；尾矿库的稳定性和对环境污染的问题也非常棘手。

许多专家学者对如何进行铁尾矿渣的利用开展了研究，根据目前的研究，铁尾矿渣利用的主要包括作为路基填料^[1-3]、进行二次冶炼或加工^[4-7]和作为混凝土的原材料^[8-13]等。相比于作为路基填料和进行二次冶炼或加工，作为混凝土的原材料不仅实现铁尾矿渣的资源化利用，也可以减少水泥和天然骨料的消耗，达到保护环境的目的。作为混凝土的原材料根据铁尾矿渣的添加方式又可分为作为矿物掺料替代水泥^[8-10,14-16]和作为骨料替代天然骨料^[11-13,17-19]两类，结果表明一定量铁尾矿粉替代水泥制备的混凝土的工作性能、力学特性和耐久性可以满足工程要求。利用铁尾

矿渣作为骨料时会对混凝土的工作性能产生不利影响，凝结时间也逐渐增加；但对混凝土的抗压强度和抗拉强度没有明显的负面影响。

由上可知，铁尾矿渣作为混凝土的原材料具有一定的适用性；但上述研究都未对铁尾矿渣对混凝土水化和孔隙结构等的影响进行深入的研究。因此，本文利用铁尾矿粉和硅粉按照 3 : 2 和 4 : 1 的比例制备了两种复合矿物掺合料替代水泥制备了浆体和混凝土试样，通过物理力学测试，对铁尾矿粉对试样的水化特征、微观结构特征、强度特性和冻融耐久性的影响从微观到宏观进行了深入的研究。

1 材料与试验方法

1.1 材料特征

所用水泥为强度等级为 42.5 普通硅酸盐水泥，其比表面积为 350 m²/kg；铁矿粉是对铁尾矿石进行粉碎和研磨获得的。水泥、铁尾矿粉和硅粉的化学成分如表 1。

表 1 水泥、铁尾矿粉和硅粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of cement, iron tailings powder and silica fume

材料	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	CaO/%	MgO/%	SO ₃ /%	Na ₂ O/%	烧失量
水泥	21.55	4.59	3.27	62.5	2.61	2.93	0.53	2.02
铁尾矿粉	62.46	8.68	11.98	9.84	3.78	0.45	1.69	1.12
硅粉	92.91	1.35	1.45	1.22	0.48	0.19	0.85	0.55

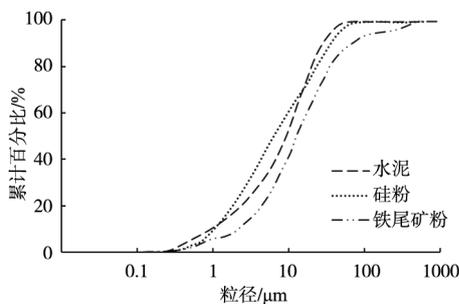


图 1 矿粉的粒径曲线

Fig. 1 The particle size curve of mineral powder

水泥、铁尾矿粉和硅粉的粒径分布如图 1 所示。粗骨料和细骨料分别粒径为 5 ~ 25 mm 的碎石灰石和粒径 < 5 mm 的河砂。两种复合矿物掺合料的铁尾矿粉和硅粉的比例分别为 4 : 1 和 3 : 2，其中铁尾矿粉：硅粉 = 4 : 1 为组 1 (G1)，铁尾矿粉：硅粉 3 : 2 为组 2 (G2) 在进行硅粉和铁尾矿

粉混合时，按照比例进行称量，然后搅拌 10 min，保证两种矿粉充分混合。

1.2 试验方法

根据试验内容，分别制备了浆体试样和混凝土试样。浆体试样的配合比如表 2，分别利用两种复合矿物掺合料按照 15% 和 30% 替代水泥制备复合矿物掺合料浆体试样。在按照表 2 进行试样配比和搅拌之后，将部分浆液注入到塑料模具中进行密封，防止失水和碳化，然后在 (20 ± 2) °C 的温度下固化，在 28 d 时通过压汞法 (MIP) 测试固化浆体的孔隙特征，同时使用扫描电子显微镜 (SEM) 对硬化试样的微观特征进行研究，并利用 XRD 测定不同试样水化产物的矿物组成。另一部浆体则在搅拌完成后使用等热量仪在 25 °C 的恒温条件下测试其在 72 h 内的水化放热特征。

表 2 浆体的配合比
Table 2 Mixing ratio of paste

	水泥	MG1/%	MG2/%	水/%
CP	100	0	0	40
GP1-15	—	15	—	40
GP1-30	—	30	—	40
GP2-15	—	—	15	40
GP2-30	—	—	30	40

混凝土试样的配合比如表 3。按照表 3 进行试样制备,并在在标准养护条件(温度(20±2)℃,相对湿度≥95%)下养护 28 d 后进行抗压强度、劈裂抗拉强度和冻融耐久性试验。抗压强度和劈裂抗拉试验参照 GB/T50081-2016《普通混凝土力学性能试验方法标准》。冻融循环测试采用快速冻融机参照 GBT50082-2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》进行,经过 50、100、150 和 200 次冻融循环后测试测试试件的质量和抗压强度。

表 3 混凝土的配合比
Table 3 Mix ratio of concrete

	水泥/kg	MG1/kg	MG2/kg	水/kg	细骨料/kg	粗骨料/kg
C	370	0	0	142	820	1070
C1-15	314.5	55.5	—	142	820	1070
C1-30	259	111	—	142	820	1070
C2-15	314.5	—	55.5	142	820	1070
C2-30	359	—	111	142	820	1070

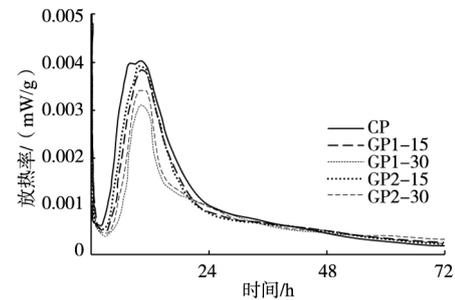
2 试验结果

2.1 浆体的基本特性

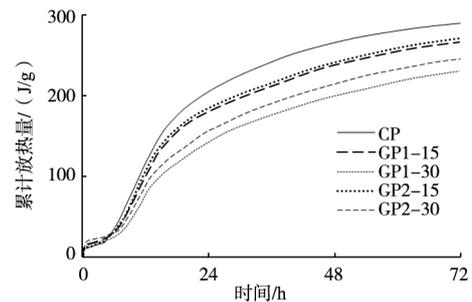
2.1.1 水化特征

不同浆体试样的水化放热特征如图 2 所示。从下图可知,随着复合矿物掺合料掺量的增加,浆体试样的放热峰逐渐降低,且相比之下,硅粉掺量越高试样的放热峰值越大。由此可知,复合矿物掺合料的加入降低了试样的早期水化反应速率和反应程度,具有缓凝的作用,从而降低混凝土的早期抗压强度。但是,随着时间的增加(大于 24 h 后),复合矿物掺合料试样的放热速率与普通水泥的放热速率非常接近,如图 4a。同时,由 4b 可知,普通浆体试样的累计放热量大于掺入复合矿物掺合料的试样,且复合矿物掺合料掺量越高,放热量越低;硅粉掺量越高,放热量越高;这表明复合矿物掺合料水化活性低于普通

水泥。但相比之下,复合矿物掺合料的掺量=15%时,GP1-15 和 GP2-15 的累计放热量差别不大;复合矿物掺合料的掺量=30%时,GP2-30 试样的放热量明显高于 GP1-30 试样的放热量,表明增加硅粉含量可以提高复合矿物掺合料的活性。



(a)



(b)

图 2 浆体的水化热

Fig. 2 Heat of hydration reaction of paste

对照组 C 和两种含铁尾矿粉-硅粉复合矿物掺合料浆体的 XRD 分析结果如图 3 所示。从该图可知,GP1-30 和 GP2-30 两种复合矿物掺合料浆体试样的水化产物主要是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFt,这与普通水泥浆体水化物的成分十分相似。不同的是复合矿粉掺合料浆体水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是由水泥和铁尾矿粉发生水化反应共同产生的,而对照组试样中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 则只由水泥水化产生。复合矿物掺合料中硅粉的火山灰反应消耗会一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,因此利用铁尾矿粉-硅粉复合矿物掺合料替代水泥时,硅粉的加入使得浆体试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量出现了一定程度的降低;复合矿物掺合料浆体的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰值强度也因此低于普通混凝土浆体的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰值强度。同时由上图可以发现 C_2S 和 C_3S 是浆体试样的主要物质

材料科学

之一，这两种矿物是未发生水化反应的熟料。此外，由图 3 还可以观察到复合矿物掺料浆体试样具有石英的特征峰，而石英是铁尾矿粉的主要的矿物成分之一。

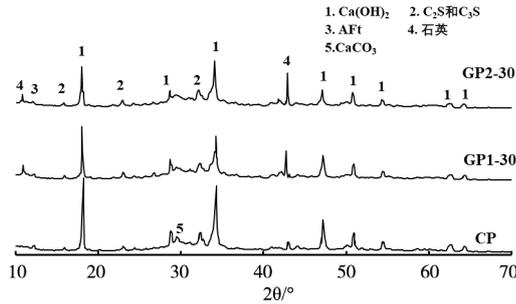
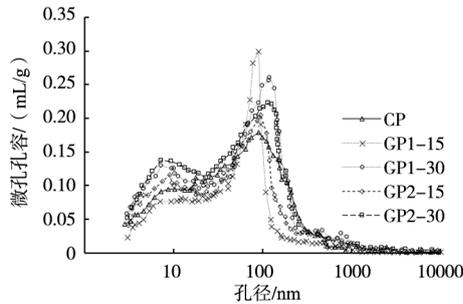


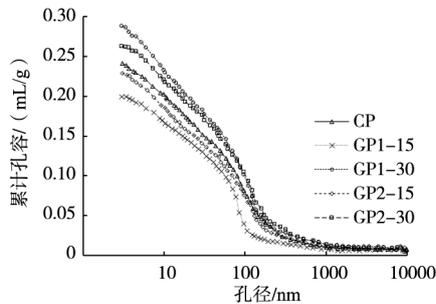
图 3 浆体的矿物成分分析
Fig. 3 Analysis of the mineral composition of the paste

2.1.2 孔隙特征

浆体试样的孔隙特征见图 4，图中孔径分布曲线的主峰对应着最有可能（比例最高）的孔径。由图 4 可知，与对照组试样相比 GP1-30 和 GP2-30 的最有可能孔径最大，这表明加入 30% 的复合矿物掺合料可使的硬化浆体试块孔隙结构变大。此外，GP1-15 和 GP2-15 与对照组试样的最有可



(a)

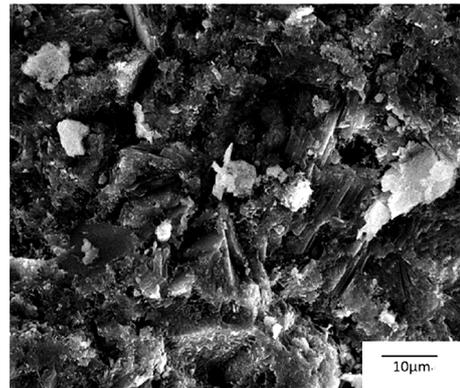


(b)

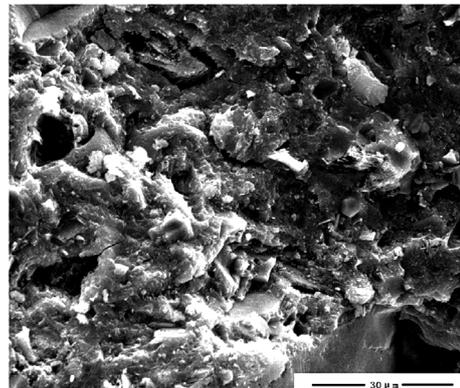
图 4 浆体的孔隙特征
Fig. 4 Pore characteristics of paste

能孔径相差不大，但相比之下 GP1-15 试样的曲线峰值比较高，而对照组试样的孔径分布曲线则相对平缓，且次主峰的高度 GP2-30>GP1-30>GP2-15>GP1-15；这表明硅粉掺量越高小孔隙的比例也相对较高，这可能是由于硅粉比铁尾矿粉具有更高的反应活性，生产的 C-S-H 凝胶可以细化孔结构，降低大孔隙的比例；由此可知，G1-30 和 G2-30 最有可能孔隙比较大则应该是铁尾矿粉粒径较大、活性较低。由图 4b 可知，复合矿物掺合料试样的掺量=30%时，试样的总累积孔隙体积大于对照组，但复合矿物掺合料试样的掺量=15%时，试样的总累积孔隙体积小于对照组，且硅粉掺量增加会降低浆体材料的总累积孔隙体积。

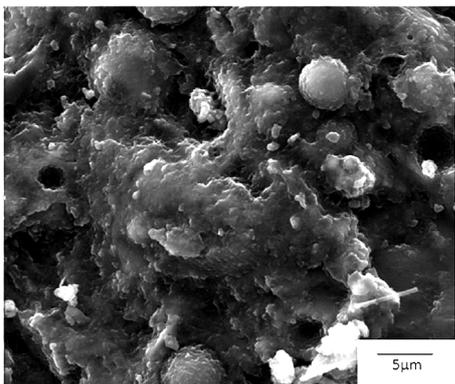
CP、GP1-30 和 GP2-30 试样的微观结构如图 5。从图 5a 可以看出，对照组试样内部具有大量水合物和水化反应形成的结构也使得试样更为致密。与对照组相比，在 GP1-30 中能够观察到一定量的水合产物，但结构相对松散（见图 5b），表明添加



(a) CP



(b) GP1-30



(c) GP2-30

图 5 浆体试样的微观结构特征
Fig. 5 Microstructure characteristics of paste

30%的复合矿物掺合料会对结构的致密性产生不利影响。对比图 5b 和图 5c 可以发现, GP2-30 试样结构较 GP1-30 试样更为致密, 且水合产物也比较多 (图 5c), 但仍然可以观察到未反应的圆形硅粉颗粒, 这表明增加硅粉可以改善铁尾矿粉带来的不利影响, 提高试样的致密性; 这与图 4 的结构相同。

2.2 混凝土的基本特性

2.2.1 强度特性

不同混凝土试样的抗压强度如图 6 所示。与对照组试样 C 对比可以发现, 掺入铁尾矿粉的混凝土试样的抗压强度均有不同程度的下降, 且相比之下 G1-30 试样的抗压强度最低 (为 47.2 MPa), 较对照组试样 (53.1 MPa) 下降了 11.2%。在复合矿物掺合料掺料相同的时, G2 试样的抗压强度均大于 G1 试样的抗压强度, 其中 G2-15 试样的抗压强度最高, 为 52.07 MPa; G1-15 试样的抗压强度次之, 为 50.8 MPa。一般情况下, 孔径大于 100 nm 的孔隙含量增加可能会导致试样的抗压强度下降; 而小于 10 nm 的孔含量的增加不会对试样抗压强度产生明显的负面影响。由图 4 可看出, 铁尾矿粉掺量的增加会使得试样中大于 100 nm 的孔隙增加, 导致试样的抗压强度出现了不同程度的下降; 而加入硅粉则能够降低大孔隙的比例, 削弱铁尾矿粉的不利影响。

虽然利用复合矿物掺合料替代水泥会使得混凝土试样的抗压强度下降; 但复合矿物掺合料混

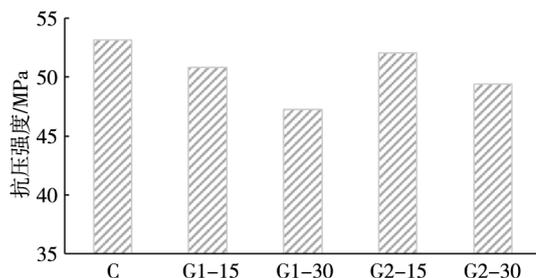


图 6 混凝土的抗压强度
Fig. 6 Compressive strength of concrete

凝土的抗压强度均在普通混凝土抗压强的 85% 以上, 这表明利用复合矿物掺合料混凝土具有工程实用性。

不同混凝土试样的劈裂抗拉强度如图 7 所示。与抗压强度的结果稍有不同, G2-15 试样的劈裂抗拉强度最高, 为 6.43 MPa; G2-30 试样的劈裂抗拉强度次之, 为 6.3 MPa; 均大于对照组混凝土的劈裂抗拉强度 (6.13 MPa)。但, G1-15 和 G1-30 试样的劈裂抗拉强度分别为 5.98 MPa 和 5.85 MPa, 均小于对照组混凝土的劈裂抗拉强度。这可能是由于硅粉比例的提高消耗了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 一定程度改善了混凝土界面过渡区特性。

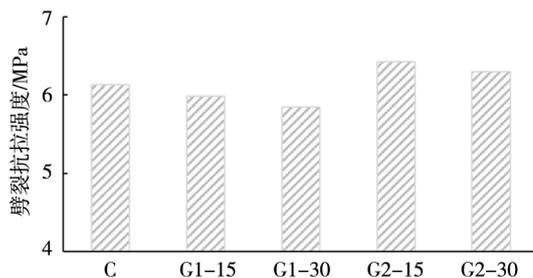


图 7 混凝土的劈裂抗拉强度
Fig. 7 Splitting tensile strength of concrete

2.2.2 混凝土的冻融耐久性

经历冻融循环后, 混凝土试样的完整性不仅会下降, 试样的质量由此出现损失; 混凝土试样的抗压强度也会出现不同程度地降低。未经历冻融循环和经历 100 次冻融循环后的试样的完整性如图 8 所示。从图 8 可以看出, 未经历冻融循环时, 试样表面平整, 棱角也很完整; 经历过 100 次冻融循环之后, 试样表面的浆体受侵蚀, 发生剥落, 使得试样的棱角消失, 试样的表面也出现了明显的侵蚀坑洼, 露出粗骨料。

材料科学



(a) 冻融循环前



(b) 冻融循环后

图 8 试样的表面特征

Fig. 8 Surface characteristics of the sample

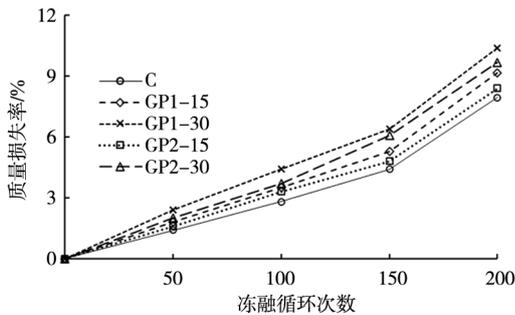


图 9 冻融循环后的质量损失率

Fig. 9 Mass loss rate after freeze-thaw cycles

经历 50、100、150 和 200 次冻融循环后，五种混凝土试样得质量损失率如图 9 所示。从下图可知，随着冻融循环此时的增加所有试样的质量损失率均逐渐增加，且在 150~200 次冻融循环时的质量损失增长率明显大于 0~150 次冻融循环时的质量损失增长率。这一现象说明冻融循环具有累积效应，冻融循环次数越多，损伤效应也就越强。在冻融循环此时相同的条件下，对照组混凝土

土试样的质量损失最低，而 G1-30 试样的质量损失率最高，这表明铁尾矿粉掺量较高会对混凝土试样的冻融耐久性产生不利影响。同时，在复合矿物掺合料掺量相同时，G2 试样的质量损失率也低于 G1 试样的质量损失率，这也说明铁尾矿粉掺量较高时，混凝土试样的冻融耐久性较差。

冻融循环后，混凝土试样的抗压强度损失率见图 10。和质量损失率的变化规律相同，随着冻融循环次数的增加，混凝土试样的抗压强度损失率也单调上升，且在冻融循环此时相同的条件下，对照组试样的抗压强度损失率最低，G1-30 试样的抗压强度损失率最高；在复合矿物掺合料掺量相同时，G2 试样的抗压强度损失率低于 G1 试样的抗压强度损失率。这也再次说明，复合矿物掺合料替代水泥会降低混凝土的冻融耐久性，且铁尾矿粉掺量越高，混凝土试样的冻融耐久性越差。同时，上述现象也说明增加硅粉的掺量可以一定程度地弥补铁尾矿粉的负面作用。

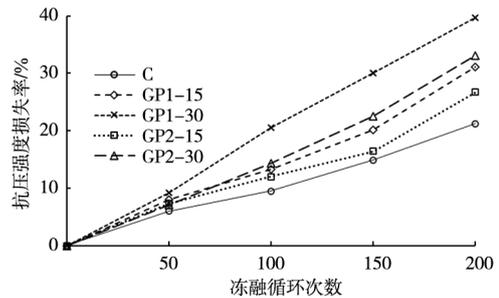


图 10 冻融循环后的强度损失率

Fig. 10 Strength loss rate after freeze-thaw cycles

3 结论

利用铁尾矿粉和硅粉按照 3 : 2 和 4 : 1 的比例制备了两种复合矿物掺合料替代水泥制备了浆体和混凝土试样，通过物理力学测试获得以下结论：

(1) 随着复合矿物掺合料掺量的增加，试样的放热峰、累计放热量、抗压强度和劈裂抗拉强度均逐渐降低；但硅粉掺量高的试样的放热峰值、累计放热量和强度均较大；表明硅粉可以弥补铁尾矿粉的负面影响。

(2) $Ca(OH)_2$ 和 AFt 是所有试样的主要矿物成分；增加硅粉的掺量可以降低 $Ca(OH)_2$ 的含

量, 改善试样内界面特性从而提高试样的劈裂抗拉强度。

(3) 加入铁尾矿粉会使得硬化浆体试块孔隙结构变大, 增大孔径大于 100 nm 孔隙的比例, 使得混凝土试样的抗压强度降低, 但硅粉水化反应生产的 C-S-H 凝胶可以细化孔结构, 改善混凝土孔隙特性。

(4) 冻融循环具有累计效应, 冻融循环次数越多, 质量损失率和抗压强度损失率越大; 铁尾矿粉掺量越高, 混凝土的抗冻融耐久性越差, 但增加硅粉的掺量对混凝土的冻融耐久性有利。

参 考 文 献

- [1] 易龙生, 万磊, 汪洲. 金山店铁尾矿用作路基材料的研究 [J]. 矿业研究与开发, 2014, 34 (4): 88-91.
- [2] 牛玺荣, 孙延芳. 铁尾矿砂路基沉降及稳定性数值分析 [J]. 长安大学学报 (自然科学版), 2018, 38 (1): 9-16.
- [3] 李军卫, 刘长明, 单雪峰. 水泥改良铁尾矿砂路基填料的力学特性 [J]. 矿产综合利用, 2021 (3): 193-199.
- [4] 李春, 韩茜, 董菁, 等. 商洛井边沟铁尾矿渣制备微晶玻璃的试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2016 (1): 83-85.
- [5] 李芸邑, 梁嘉良, 刘阳生. 从铁尾矿中回收铁的磁化技术研究 [J]. 环境工程, 2014, 32 (S1): 634-638+660.
- [6] 李日文, 蔡海立, 宁寻安, 等. C_2Cl_2 氯化焙烧分离铁尾矿中的重金属铅铜镉 [J]. 环境工程学报, 2021, 15 (3): 1083-1091.
- [7] 祁磊, 席欣月, 蔡鑫, 等. 北衙硫化矿选厂尾矿中金银铁综合回收实验研究 [J]. 矿产综合利用, 2021 (4): 182-187.
- [8] 李北星, 曾维, 朱志刚. 铁尾矿-磷渣基复合矿物掺合料的梯级粉磨制备与性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34 (9): 2425-2431.
- [9] 李华伟, 王荣, 林进益, 等. 电石渣激发超细化铁尾矿水泥胶砂的力学与耐久性能研究 [J]. 矿业研究与开发, 2021, 41 (1): 64-68.
- [10] 王荣, 李华伟, 杨惠婷, 等. 复合吸波剂增强铁尾矿水泥基吸波材料的吸波机理与制备方法 [J/OL]. 金属矿山: 1-15 [2021-11-27].
- [11] 林敏, 王瑞, 彭亮. 龙桥铁矿全尾砂料浆流动阻力及流变参数试验研究 [J]. 矿业研究与开发, 2021, 41 (9): 46-51.
- [12] 冯卡, 王馨语. 硫铁矿尾矿渣改良混凝土力学性质与耐久性研究 [J/OL]. 矿产综合利用: 1-8 [2021-11-27].
- [13] KURANCHIE F A, SHUKLA S K, HABIBI D, et al. Utilisation of iron ore tailings as aggregates in concrete [J]. Cogent Engineering, 2015, 2 (1): 1083137.
- [14] A C Y, A H F, A L W, et al. Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 118: 164-170.
- [15] 宋少民, 张乐义, 李紫翼. 铁尾矿微粉对水泥混凝土后期性能的影响 [J]. 混凝土, 2019 (1): 128-131+145.
- [16] 张伟, 刘梁友, 李莉丽, 等. 铁尾矿粉-粉煤灰-矿渣粉复合掺合料对混凝土性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35 (11): 3826-3831.
- [17] 康洪震, 张凯, 马卫华, 等. 铁尾矿砂混凝土轴心受压应力-应变全曲线试验研究 [J]. 建筑结构学报, 2015, 36 (S2): 373-378.
- [18] 姚雷, 李晓芝, 鲁明星. 铁尾矿砂掺量对混凝土性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2019 (10): 97-100.
- [19] SHETTIMA A U, HUSSIN M W, AHMAD Y, et al. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete [J]. Construction & Building Materials, 2016, 120 (1): 72-79.