

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.01.023

高硅型铁尾矿对混凝土碳化及抗硫酸盐 腐蚀性能的影响

程云虹, 黄 菲, 齐珊珊, 李文川
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 将某高硅型铁尾矿进行机械力化学活化,将其作为辅助胶凝材料部分取代水泥制备混凝土,取代量(质量分数)分别为10%、20%、30%及40%,开展高硅型铁尾矿对混凝土碳化及抗硫酸盐腐蚀性能影响的试验研究.结果表明,掺加尾矿的混凝土抗碳化性能低于基准混凝土,随着取代量的增加,混凝土抗碳化性能呈下降趋势,但能满足混凝土结构工程的实际要求;随着取代量的增加,混凝土抗硫酸盐腐蚀性能呈上升趋势,取代量为20%、30%及40%时,混凝土抗硫酸盐腐蚀性能优于基准混凝土.经过机械力化学活化,某高硅型铁尾矿作为混凝土辅助胶凝材料部分取代水泥制备混凝土,就混凝土抗碳化性能及抗硫酸盐腐蚀性能而言是可行的.

关 键 词: 高硅型铁尾矿;机械力化学活化;混凝土;碳化;硫酸盐腐蚀
中图分类号: TU 528.1; X 705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)01-0121-06

Effects of High-Silicon Iron Tailings on Carbonation and Sulphate Corrosion Resistance of Concrete

CHENG Yun-hong, HUANG Fei, QI Shan-shan, LI Wen-chuan
(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: CHENG Yun-hong, E-mail: cyh_neu@163.com)

Abstract: Concrete can be prepared by using the mechanochemically activated high-silicon iron tailings as an auxiliary cementing material to partially substitute cement. An experimental study was conducted to investigate the effects of tailings on resistance of concrete to carbonation and sulfate corrosion. Results show that when the substitution ratio is 10%, 20%, 30% and 40% respectively, the carbonation resistance of concrete becomes worse with the increasing of the substitution ratio, but still can meet the practical requirements of concrete structure; however, the sulfate corrosion resistance of concrete presents an upward trend with the increasing of the substitution ratio; when the substitution ratio is 20%, 30% and 40% respectively, the sulfate corrosion resistance of concrete is superior to the normal group. It is feasible to use mechanochemically activated high-silicon iron tailings as an auxiliary cementing material to prepare concrete.
Key words: high-silicon iron tailings; mechanochemical activation; concrete; carbonation; sulfate corrosion

铁尾矿是铁矿石经过选取铁精矿后剩余的废渣,是主要的固体工业废弃物之一^[1].铁尾矿化学成分中,硅、铝含量较高,与许多胶凝材料的成分十分相近,这就为铁尾矿在建筑材料领域的广泛应用提供了前提条件^[2].比如作为生产某些建筑制品的主要原材料^[3-5],或者与水泥熟料及石膏等共同磨细制备新型胶凝材料^[6-8]等.本研究选择富含石英的高硅型铁尾矿作为研究对象,将其进行机械力化学活化,使其颗粒粒度降低,并具有一定的活性.鉴于该种尾矿的化学成分及矿物

成分,以及经过机械力化学活化后的粒度及活性,将其作为混凝土辅助胶凝材料,探讨经过机械力化学活化的高硅型铁尾矿对混凝土碳化及抗硫酸盐腐蚀性能的影响,现有文献中鲜见机械力活化铁尾矿对混凝土碳化性能及耐硫酸盐腐蚀性能影响的相关研究^[9-14].

1 尾矿的机械力化学活化

尾矿取自辽宁省某铁矿尾矿库.该尾矿颗粒表面光滑、形状不规则、多棱角,呈碎石状(见图 1).主要化学成分为 SiO_2 ,平均质量分数高达 75.23%,根据文献[15],该尾矿属于高硅型铁尾矿;主要矿物成分为石英;尾矿颗粒中位粒径 D_{50} 为 124.727 μm ,比表面积为 138 m^2/kg ,由图 2 可知,尾矿颗粒粒径分布在几十微米和几百微米之间.

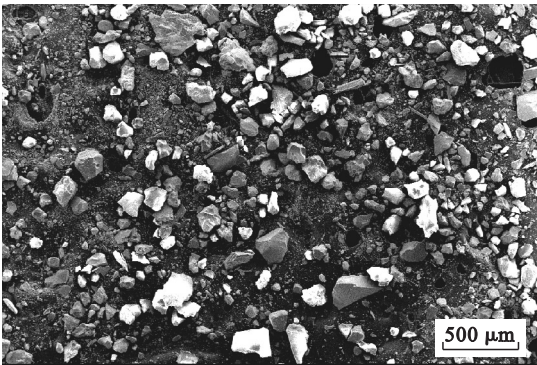


图 1 尾矿颗粒形貌

Fig. 1 Particle shape of the tailings

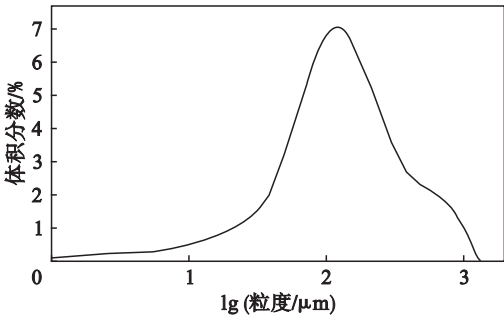


图 2 尾矿颗粒粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of tailings

对选取的高硅型铁尾矿进行机械力化学活化.本研究采用的主要机械处理手段为粉磨,粉磨设备为 SYM-水泥试验磨机(沈阳市金鑫检测仪器厂制造).表 1 为粉磨不同时间的尾矿颗粒中位粒径 D_{50} 及比表面积,图 3 为与之相对应的尾矿粒度分布曲线.由表 1 可知,粉磨时间不超过 3.5 h,随着时间的延长,尾矿颗粒的中位粒径逐

渐减小,而比表面积逐渐增大.比较图 3 与图 2 可知,粉磨后尾矿颗粒粒径分布曲线均不同程度向左平移,且 10 μm 以下粒径颗粒所占比列明显增多.试验过程中观察到,粉磨至 4.0 h,尾矿颗粒中位粒径增大,而比表面积有所减小,这可推断是尾矿颗粒粉磨到一定程度,由于微细颗粒表面能增加而发生颗粒团聚现象所致.由图 4 可知,粉磨后,尾矿的主要成分 SiO_2 的衍射峰强度有所下降,下降程度随着粉磨时间的延长而增大,说明随着机械粉磨的进行, SiO_2 的结晶程度逐渐下降.

表 1 尾矿颗粒中位粒径及比表面积
Table 1 Median particle size D_{50} and specific surface area of the tailings

粉磨时间/h	0	2.5	3.0	3.5	4.0
$D_{50}/\mu\text{m}$	124.727	23.897	17.339	9.429	21.374
比表面积 $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	138	1 150	1 510	2 030	1 400

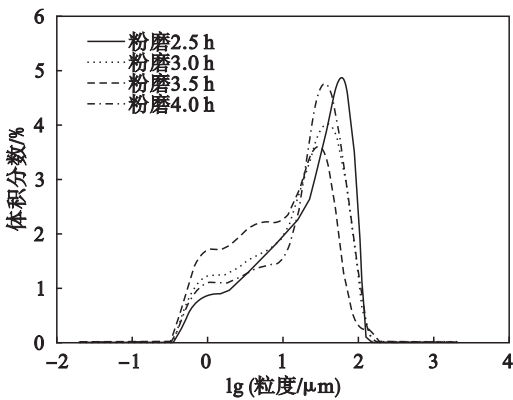
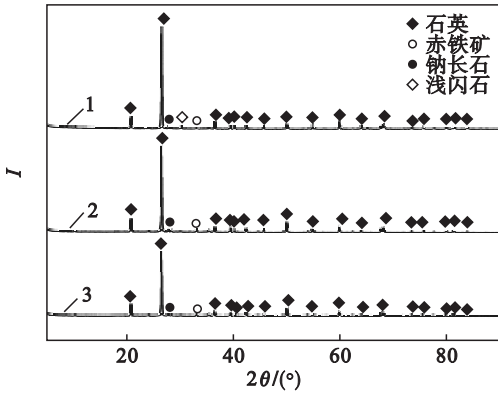


图 3 粉磨后尾矿颗粒粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of tailings after grinding



1—未粉磨; 2—粉磨 3.5 h; 3—粉磨 4 h.

图 4 粉磨后尾矿 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of tailings after grinding

活性试验表明^[16],该尾矿经过机械力化学活化后,水泥胶砂(尾矿取代水泥 30%)28 d 抗压强度比为 88.9%,火山灰性试验合格.未经机械力

化学活化时,尾矿水泥胶砂(尾矿取代水泥 30%) 28 d 抗压强度比为 60. 1% ,火山灰性试验不合格. 活性试验依据 GB/T12957—2005 和 GB/T2847—2005 进行. 由此可见,经过机械力化学活化,尾矿的活性大大提高.

2 试验原材料及混凝土配合比

2. 1 试验原材料

1) 水泥为 42. 5 强度等级的普通硅酸盐水泥,其熟料矿物组成、化学成分及主要技术指标见表 2 和表 3,水泥的体积安定性合格.

表 2 水泥主要成分(质量分数) Table 2 Main composition of the cement(mass fraction)											%
主要矿物成分				主要化学成分							
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量	
52	22. 4	8	10	21. 36	5. 1	3. 34	63. 76	3. 01	0. 91	1. 69	

注:C₃S 为 3CaO·SiO₂; C₂S 为 2CaO·SiO₂; C₃A 为 3CaO·Al₂O₃; C₄AF 为 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃.

表 3 水泥主要技术性质 Table 3 Main property of cement					
凝结时间/min		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
初凝时间	终凝时间	3 d	28 d	3 d	28 d
140	195	27. 6	50. 1	5. 8	8. 5

2) 粗骨料为碎石,密度 2 930 kg/m³,粒径 5~20 mm,连续级配.

3) 细骨料为河砂,密度 2 630 kg/m³,细度模数为 2. 71,属于 II 区中砂.

4) 机械力化学活化高硅型铁尾矿的性能见 1 节.

5) 水为饮用水.

2. 2 混凝土配合比

设计 5 组混凝土,C-0 为基准混凝土,TC-1,TC-2,TC-3,TC-4 分别为尾矿取代水泥量 10% ,20% ,30% 和 40% 的混凝土.

基准混凝土设计强度等级为 C30,设计坍落度为 70~90 mm. 混凝土配合比见表 4.

表 4 混凝土配合比 Table 4 Mix proportion of concrete						kg·m ⁻³
编号	水泥	水	砂	石	尾矿	
C-0	439	215	646	1 100	0	
TC-1	395. 1	215	646	1 100	43. 9	
TC-2	351. 2	215	646	1 100	87. 8	
TC-3	307. 3	215	646	1 100	131. 7	
TC-4	263. 4	215	646	1 100	175. 6	

3 混凝土碳化性能试验

混凝土碳化性能试验依据 GB/T50082—

2009 中的碳化试验标准进行. 每组 3 个试件,试件为棱柱体(100 mm×100 mm×400 mm),碳化到 3,7,14 和 28 d 时,分别取出试件并破型. 破型从试件的一端开始,破型后,在断面上喷上酚酞酒精溶液,每 10 mm 一个测点,测出各测点碳化深度,各测点碳化深度平均值即为本次碳化深度的测定值,试验结果见表 5.

表 5 混凝土碳化深度 Table 5 Carbonation depths of concrete					mm
编号	龄期/d				
	3	7	14	28	
C-0	2. 7	4. 8	6. 5	9. 6	
TC-1	2. 9	4. 9	7. 3	9. 9	
TC-2	4. 1	6. 5	9. 3	12. 7	
TC-3	4. 7	7. 2	10. 7	15. 2	
TC-4	5. 2	7. 8	11. 5	16. 2	

由表 5 可知,尾矿取代水泥 10% ,20% ,30% 和 40% 情况下,混凝土碳化深度随龄期的发展趋势与基准混凝土相同,都是随龄期的增加而增加;同时,混凝土各龄期的碳化深度均随尾矿取代水泥量的增加而增加.

4 混凝土抗硫酸盐腐蚀性能试验

100 mm×100 mm×100 mm 的混凝土立方体试件标准养护 28 d,然后将同一配合比的混凝土试件分成两组,分别浸泡在质量分数为 5% 的 Na₂SO₄ 溶液中和水中. 120 d 后取出试件,依据 GB/T50081—2002 进行混凝土抗压强度试验并记录试验数据. 参考 GB/T50082—2009,将浸泡在腐蚀溶液中试件的抗压强度与浸泡在水中试件

相同时间的抗压强度之比定义为混凝土抗蚀系数,以此来评价混凝土的抗硫酸盐腐蚀性能. 试验结果见表 6.

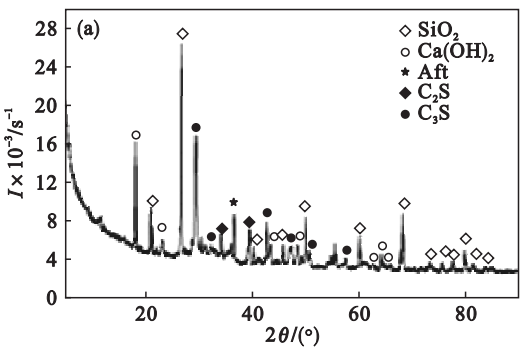
表 6 抗蚀系数			
Table 6 Coefficients of corrosion resistance			
编号	混凝土抗压强度 (水中养护) /MPa	混凝土抗压强度 (硫酸盐溶液 中浸泡)/MPa	抗蚀系数
C-0	46.60	37.74	0.81
TC-1	45.10	36.08	0.80
TC-2	41.56	34.07	0.82
TC-3	40.81	33.87	0.83
TC-4	33.94	28.85	0.85

由表 6 可知,尾矿取代水泥 10%、20%、30% 和 40% 情况下,随着尾矿取代水泥量的增加,混凝土抗蚀系数不断增加,其中,尾矿取代水泥量为 20%、30% 及 40% 时,混凝土抗蚀系数均高于基准混凝土抗蚀系数.

5 试验结果分析

5.1 尾矿在混凝土中作用机理

5.1.1 活性效应



如前所述,经过一定强度的机械力化学活化以后,某高硅型铁尾矿具有潜在的水硬性和火山灰活性,化学反应活性大大提高. 尾矿和水泥组成复合胶凝材料,尾矿的活性使其与水泥的主要水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,生成水化硅酸钙,随着二次水化反应的进行,实现对硬化浆体的动态水化填充,改善硬化浆体的微观结构,从而提高混凝土的密实度.

图 5 为水泥净浆及水泥-尾矿净浆(尾矿取代水泥 30%)90 d 的 XRD 图谱. 在图 5 中主要观察到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钙矾石(Aft)等水化产物及未水化水泥熟料中的 C_3S 、 C_2S 等. 比较水泥净浆及水泥-尾矿净浆试样 XRD 曲线,没有观察到明显的不同水化产物的衍射峰. 由图 5 可知,水泥净浆试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度高于水泥-尾矿净浆试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度,这说明尾矿-水泥净浆试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成的同时有所消耗,并且其生成量小于其消耗量,根据混凝土辅助胶凝材料基本理论可知, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消耗在尾矿的火山灰反应中,即水泥-尾矿浆体的二次水化反应. 为了保证两组水泥量一致,在水泥净浆一组用惰性材料(磨细的石英砂)取代 30% 的水泥,故在图 5a 中存在 SiO_2 的衍射峰.

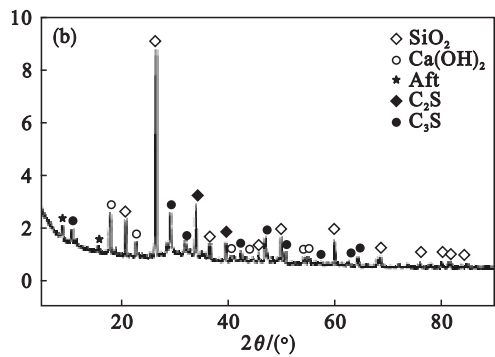


图 5 90 d 净浆试样 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the paste specimens(90 d)
(a)—水泥净浆试样; (b)—尾矿取代水泥 30% 的净浆试样.

在水泥净浆和水泥-尾矿硬化浆体试样(28 d)TG-DTA 分析曲线中,400~550℃ 出现吸热峰并伴有质量损失,由文献[17]可知, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解失水的温度是 400~550℃,因此,可以基于此计算出试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量,计算过程如下.

DTA 曲线上 400~550℃ 之间的吸热峰起始点温度和结束点温度之间所对应的 TG 曲线上的质量损失为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解后水的质量($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$),由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解的化学反应方程式

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O},$$
得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量为
$$\Delta m_{\text{CH}} = 4.115 \times \Delta m_{\text{H}_2\text{O}},$$
则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数为
$$w_{\text{CH}} = \Delta m_{\text{CH}} / m_{900} = 4.115 \times \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} / m_{900}.$$
式中, m_{900} 为加热至 900℃ 后试样的质量.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量计算见表 7. 由表 7 可知,尾矿取代水泥 20% 和 30% 时,硬化浆体试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量均低于水泥净浆试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量,而且尾矿取代水泥 30% 的硬化浆体试样的

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量低于尾矿取代水泥 20% 的硬化浆体试样的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量. 可以推知, 这是尾矿活性引起的二次水化反应所致, 并且尾矿取代水泥

量越大, 消耗在二次水化反应中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 越多. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的定量分析再一次证明了二次水化反应的存在.

表 7 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量
Table 7 Content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

试样	m_0/mg	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mg}$	$\Delta m_{\text{CH}}/\text{mg}$	m_{900}/mg	$w_{\text{CH}}/\%$
水泥净浆	36.477	88.761	84.793	1.447	5.954	27.865	21.367
尾矿取代水泥 20%	53.384	87.460	84.250	1.714	7.053	41.842	16.856
尾矿取代水泥 30%	48.586	88.792	85.905	1.403	5.773	38.322	15.064

注: m_0 为试样初始质量; Δm_1 为 400 ℃ 时试样质量变化率; Δm_2 为 550 ℃ 时试样质量变化率; $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = m_0 (\Delta m_1 - \Delta m_2)$.

5.1.2 填充效应

比较图 3 与图 2 可知, 经过一定强度的机械力化学活化以后, 颗粒粒径分布曲线不同程度地向左平移, 尾矿颗粒中 10 μm 以下粒径颗粒分布明显增多, 这部分粒径较小的尾矿颗粒填充在水泥颗粒间的空隙中, 改善了混凝土中颗粒体系的分布状况, 进而改善了混凝土的匀质性和致密性.

5.2 混凝土碳化试验及抗硫酸盐腐蚀试验结果分析

5.2.1 混凝土碳化试验结果分析

尾矿部分取代水泥后, 混凝土中水泥熟料较基准混凝土中水泥熟料少, 此时, 水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量少, 混凝土碱度较基准混凝土碱度低; 同时, 尾矿的火山灰性使尾矿与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应, 这将使混凝土碱度进一步降低, 尾矿取代水泥量越多, 混凝土碱度降低程度越大, 碱度降低导致混凝土抗碳化能力下降. 另一方面, 尾矿的填充效应能够改善混凝土的匀质性和致密性, 从而减少 CO_2 进入混凝土并减少其在混凝土中扩散, 对混凝土抗碳化有利. 当此两方面作用达到平衡时, 混凝土抗碳化能力既不会提高也不会降低(与基准混凝土相当), 而当任何一方面的作用强于或弱于另一方面时, 混凝土抗碳化能力均会发生变化. 本试验结果显示, 尾矿的活性效应强于其填充效应, 因此, 尾矿部分取代水泥后, 混凝土抗碳化能力降低. 然而, 《混凝土耐久性检验评定标准》(JGJ/T193—2009) 指出, 在快速碳化试验中, 碳化深度小于 20 mm 的混凝土, 其抗碳化性能可满足大气环境下 50 年的耐久性要求, 因此, 尽管尾矿部分取代水泥后, 混凝土抗碳化性能有所下降, 但仍能满足实际工程要求.

5.2.2 混凝土硫酸盐腐蚀试验结果分析

混凝土硫酸盐腐蚀是由于硫酸盐与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成了 CaSO_4 , 而 CaSO_4 与另一水泥水化产物水化铝酸钙反应生成钙矾石产

生体积膨胀, 或 CaSO_4 直接沉淀产生体积膨胀, 而导致混凝土破坏. 由此可见, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是混凝土中易被硫酸盐腐蚀的成分, 而尾矿部分取代水泥后, 其活性效应引起的二次水化反应使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量减少, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量的减少意味着混凝土中易被硫酸盐腐蚀的组分减少, 进而减少了混凝土硫酸盐腐蚀的发生. 同时, 尾矿的填充效应使混凝土致密, 从而减少腐蚀溶液的侵入. 本试验结果显示, 尾矿取代水泥 10% , 20% , 30% 和 40% 的情况下, 随着取代量的增加, 混凝土的抗硫酸盐腐蚀能力呈上升趋势, 其中, 取代量为 20% , 30% 和 40% 时, 混凝土抗硫酸盐腐蚀能力均高于基准混凝土抗硫酸盐腐蚀能力.

6 结 论

- 1) 经过机械力化学活化的某高硅型铁尾矿取代水泥 10% , 20% , 30% 和 40% 的情况下, 混凝土抗碳化能力低于基准混凝土抗碳化能力, 而且随着尾矿取代水泥量的增加, 混凝土抗碳化能力呈下降趋势.
- 2) 随着铁尾矿取代水泥量的增加, 混凝土抗硫酸盐腐蚀性能呈上升趋势; 取代水泥量为 20% , 30% 和 40% 时, 混凝土抗硫酸盐腐蚀能力优于基准混凝土.
- 3) 经过机械力化学活化, 某高硅型铁尾矿作为混凝土辅助胶凝材料部分取代水泥制备混凝土, 就混凝土抗碳化性能及抗硫酸盐腐蚀性能而言是可行的.

参考文献:

[1] Chen Y L, Zhang Y M, Chen T J, et al. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 2107—2111.