

文章编号: 1674-2869(2016)06-0571-06

石灰掺量对铁尾矿蒸压混凝土性能的影响

董越¹, 杨志强^{1,2}, 高谦^{*}, 丁向群³, 杨晓柄¹, 李立涛¹, 肖柏林¹

1. 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083;
2. 金川集团股份有限公司镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100;
3. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168

摘要:通过正交试验对不同配比的铁尾矿蒸压混凝土的强度进行极差分析,在得到较优配比的前提下,通过改变石灰掺量研究石灰掺量对铁尾矿蒸压混凝土的力学性能和抗冻性能的影响.实验结果表明:蒸养条件提高了铁尾矿的活性;在蒸养条件下,石灰掺量对铁尾矿蒸压混凝土的抗压强度有显著影响,随着石灰掺量的增加,其强度先升高后降低,石灰掺量为60%时取得最高强度值;石灰掺量对铁尾矿蒸压混凝土的抗冻性也有显著影响,随着石灰掺量的增加,其质量损失、强度损失均先升高后降低,60%石灰掺量试样的抗冻性最差,50%石灰掺量试样的抗冻性最好;在蒸养条件下,不同石灰掺量铁尾矿蒸压混凝土的主要水化产物为托勃莫来石、C-S-H和硬硅钙石,但含量和结晶程度差异较大;50%石灰掺量试样中存在结晶程度较好的托勃莫来石适量的穿插在C-S-H的网络结构中,试样抗冻性最好.

关键词: 蒸养;铁尾矿;石灰掺量;力学性能;抗冻性能;混凝土

中图分类号:TD861 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.06.011

Influence of Lime Content on Properties of Autoclaved Concrete Prepared with Iron Ore Tailings

DONG Yue¹, YANG Zhiqiang^{1,2}, GAO Qian^{*}, DING Xiangqun³, YANG Xiaobing¹,
LI Litao¹, XIAO Bolin¹

1. Key Laboratory of High Efficient Mining and Safety of Metal Mine Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Nickel and Cobalt Resources, Jinchuan Group Co. LTD, Jinchang 737100, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

Abstract: The range analysis of the strength of autoclaved concrete was carried on after the orthogonal experiment, and the optimum ratio was obtained. Then the mechanical properties and frost resistance of autoclaved concrete were studied with different lime contents. The experimental results show that the condition of steam curing improves the activity of iron ore tailings; under steam curing, lime content has a significant influence on the compressive strength of the autoclaved concrete prepared with iron tailings, with the increase of lime content, their strength decreases after the first increases, and the sample of 60% lime content gets the highest strength; lime content also has a significant influence on the frost resistance of the autoclaved concrete prepared with iron tailings, the mass and strength loss of concrete decreases after the first increases with the increase of lime content, and the sample with 60% lime content shows the worst frost resistance, but it has the best frost resistance with 50% lime content; In steam curing condition, the main hydration products of iron tailings autoclaved concrete with different lime contents are tobermorite, C-S-H and xonotlite, but their contents and the degrees of crystalline are different. The tobermorite with better degree of crystallization interspersed in the network structure of C-S-H appropriately in the sample of 50% lime content, and the sample obtained the best frost resistance.

Keywords: autoclaved curing; iron ore tailings; lime content; mechanical property; frost resistance; concrete

收稿日期: 2016-03-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)(SS2012AA062405);国家自然科学基金(51078241)

作者简介: 董越, 博士研究生. E-mail: B20150050@xs.ustb.edu.cn

*通讯作者: 高谦, 教授. E-mail: gaoqian@ces.ustb.edu.cn

1 引 言

随着各国节能减排相关政策的推行以及人们自身环保意识的增强,我国矿山生产过程中产生的大量工业废弃物的开发利用已成为重要的研究方向,尤其是金属尾矿的开发利用显得更为迫切.由于金属尾矿的主要成分为石英,因此理论上可作为混凝土掺合料或骨料^[1].因此,利用金属尾矿制备混凝土不仅可以减少金属尾矿的堆存,还可以降低混凝土生产成本^[2-4],达到真正意义上节能减排的目的.

铁尾矿蒸压混凝土是以铁尾矿、石灰、水泥、石膏以及其他少量外加剂为原料,经粉料的混合、浆料的搅拌浇筑、蒸压养护等工艺过程制成的实心混凝土.铁尾矿蒸压混凝土是以工业废料铁尾矿为主要原料,以此来代替砂和部分水泥,是节能、节土、废物利用的新型绿色建筑材料.特别是在民用住宅中,铁尾矿蒸压混凝土在隔墙、隔断等墙体材料方面有着其他建筑材料所不可替代的优势.

铁尾矿蒸压混凝土的抗冻性是衡量其耐久性的重要指标之一,对材料的实用性、可行性等有着重要的指导意义.本实验通过改变石灰掺量,对不同石灰掺量下的铁尾矿蒸压混凝土进行强度、吸水率的测量以及冻融条件下的质量损失、强度损失的测量,并结合微观分析,研究了石灰掺量对铁尾矿蒸压混凝土力学性能和抗冻性的影响.

2 实验部分

2.1 原材料

铁尾矿:选自辽宁本溪,化学组成如表 1 所示,经含水量测定,其含水率为 4.63%;水泥:冀东

P·O42.5 水泥;石灰:生石灰,市售,氧化钙含量≥75%;石膏:二水石膏,市售;减水剂:聚羧酸减水剂,减水率>30%.

表 1 铁尾矿的化学组成(质量分数/%)
Tab. 1 Chemical compositions of the iron ore tailings
(mass fraction / %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	loss	total
iron tailings	63.39	3.49	18.56	7.14	4.25	1.93	98.76

2.2 研究方法

实验参照 GB50107—2010 混凝土强度检测评定标准进行.

将铁尾矿、石灰、水泥、石膏等粉料分别磨细至适当细度并进行充分混合,按照 0.45 的水料比加水搅拌并浇筑至 100 mm×100 mm×100 mm 的模具中,静停后将试样进行蒸压养护,采用 RGM-100A 试验机测量不同石灰掺量试样的 3 d、7 d 和 28 d 抗压强度;通过试样质量的称量,计算其吸水率;通过冻融循环实验,测量并计算其质量损失和抗压强度损失,用以分析石灰掺量对试样力学性能的影响.并利用 Ultima IV 多功能 X 射线衍射仪(XRD)分析试样的水化产物组成,利用 NTB-4B 扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观形貌,用以分析石灰掺量对试样抗冻性的影响.

3 结果与讨论

3.1 正交试验与极差分析

利用 9 组方案的正交试验开展了不同配比铁尾矿蒸压混凝土的强度实验,实验方案及结果如表 2 所示.利用 9 组实验方案及强度结果作为正交试验样本,并对其进行了极差分析,极差分析结果及最优决策如表 3 所示.

表 2 铁尾矿蒸压混凝土正交试验样本
Tab. 2 Test orthogonal samples of autoclaved aerated concrete prepared with iron ore tailings

No.	mass ratio				compressive strength / MPa		
	lime	cement	gypsum	iron tailings	3 d	28 d	(3+28) d
1	40	5	1	90	10.09	15.45	25.54
2	40	10	3	100	12.74	19.94	32.68
3	40	15	5	110	8.56	14.27	22.83
4	60	5	3	110	14.44	21.63	36.07
5	60	10	5	90	14.9	17.59	32.49
6	60	15	1	100	12.11	23.7	35.81
7	80	5	5	100	14.58	20.91	35.49
8	80	10	1	110	12.73	19.24	31.97
9	80	15	3	90	14.02	20.61	34.63

表3 正交试验数据极差分析结果

Tab. 3 Range analysis results of orthogonal experimental data

period	lime	cement	gypsum	tailings	factor	mass ratio			
						lime	cement	gypsum	tailings
3 d	10.463	13.037	11.643	13.003	level	40	5	1	90
	13.817	13.457	13.733	13.143		60	10	3	100
	13.777	11.563	12.680	11.910		80	15	5	110
range	3.353	1.893	2.090	1.233	decision	60	10	3	100
mass	2.7	1.5	1.7	1.0					
28 d	16.553	19.330	19.463	17.883	level	40	5	1	90
	20.973	18.923	20.727	21.517		60	10	3	100
	20.253	19.527	17.590	18.380		80	15	5	110
range	4.420	0.603	3.137	3.633	decision	60	15	3	100
weight	7.3	1.0	5.2	6.0					
(3+28) d	27.017	32.367	31.107	30.887	level	40	5	1	90
	34.790	32.380	34.460	34.660		60	10	3	100
	34.030	31.090	30.270	30.290		80	15	5	110
range	7.773	1.290	4.190	4.370	decision	60	10	3	100
mass	6.0	1.0	3.2	3.4					

由表3可知,对3 d、28 d和(3+28) d的强度结果分别进行极差分析,其最优决策大致相同. 在3 d、28 d和(3+28) d强度数据的极差分析中,石灰掺量的相对权值均为最大,分别是2.7、7.3和6.0,说明无论在哪个龄期,石灰掺量对强度的增长都起主要作用;对3d强度的极差分析中,石膏掺量的相对权值次之,为1.7,说明对于3 d强度,石膏掺量对强度起次要作用;对28 d强度和(3+28) d强度的极差分析中,均为铁尾矿掺量的相对权值次之,分别为6.0和3.4,说明对于28 d强度和(3+28) d强度,石灰和铁尾矿的质量比对强度起主要作用. 因此,通过极差分析得到石灰、水泥、石膏和铁尾矿的最优配比为60:10:3:100. 由于石灰的碱激发作用,使其对蒸压混凝土的强度贡献最大,而对蒸压混凝土的中后期强度增长起主要作用的是石灰与铁尾矿的质量比. 因此,为探究石灰掺量对蒸压混凝土性能的影响规律,通过改变石灰掺量,采用改变单一变量的方法进行实验,实验方案如表4所示.

表4 铁尾矿蒸压混凝土实验方案

Tab. 4 The experimental scheme of autoclaved aerated concrete prepared with iron ore tailings (mass ratio)

No.	lime	cement	gypsum	iron tailings	$m(\text{water}):m(\text{solid})$
A1	40	10	3	100	0.45
A2	50	10	3	100	0.45
A3	60	10	3	100	0.45
A4	70	10	3	100	0.45

3.2 石灰掺量对试样物理、力学性能的影响

不同铁尾矿蒸压试样的物理、力学性能随石灰掺量变化的结果如图1和图2所示.

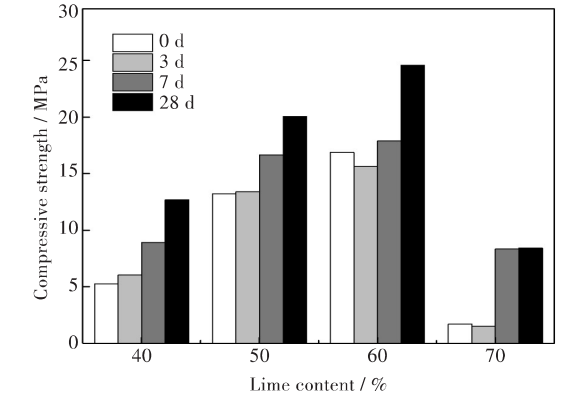


图1 石灰掺量-抗压强度关系曲线

Fig. 1 Effects of lime contents on compressive strength

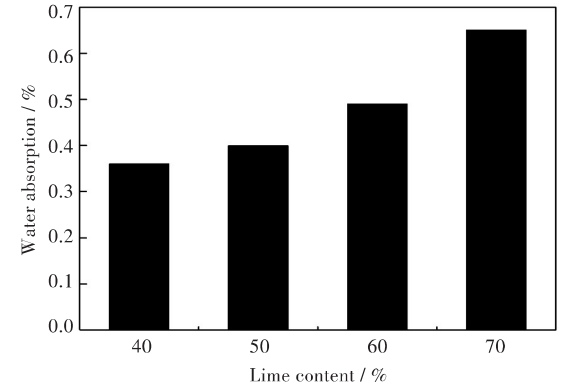


图2 石灰掺量-吸水率关系曲线

Fig. 2 Effects of lime contents on water absorption

由图1可知,石灰掺量对铁尾矿蒸压混凝土的抗压强度有显著影响,在石灰掺量为60%时,试样的抗压强度达到最高且28 d内的抗压强度增长幅度最大.随着石灰掺量的增加,试样的抗压强度先不断上升,再急剧下降,且在石灰掺量较高的情况下,强度下降较快.由图2可知,石灰掺量与铁尾矿蒸压混凝土的吸水率也存在着一定的关系.随着石灰掺量的增加,试样的吸水率也增加,并且增加幅度变大.

3.3 石灰掺量对试样抗冻性的影响

对铁尾矿蒸压混凝土分别进行3、6、9、12、15次冻融循环实验,并测量其质量和抗压强度,结果如图3和图4所示.

随着冻融循环次数的增加,不同石灰掺量的铁尾矿蒸压混凝土的抗压强度均呈下降趋势.随着石灰掺量的增加,试样的质量损失率呈现出先上升后下降的趋势,其抗压强度损失率呈现先急剧上升后缓慢下降的趋势.冻融循环15次后除石灰掺量60%的试样质量损失率大于5%,且产生了严重的剥落现象之外,其他石灰掺量的铁尾矿蒸压试样的质量损失率都小于5%.在冻融循环15次后,石灰掺量在40%~70%范围内的试样抗压强度损失率都小于25%.在以上4个石灰掺量中,石灰掺量为50%的铁尾矿蒸压试样的抗冻性最好,石灰掺量为60%的铁尾矿蒸压试样的抗冻性最差.

3.4 机理分析

铁尾矿蒸压混凝土的水化产物的组成和结构的搭接方式决定了其性能.为了对铁尾矿蒸压混

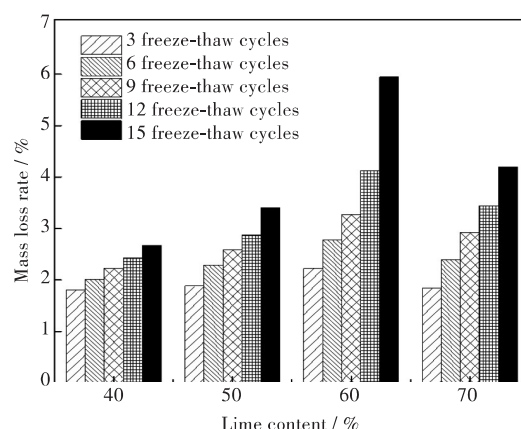


图3 石灰掺量-质量损失率关系曲线

Fig. 3 Effects of lime contents on mass loss rates

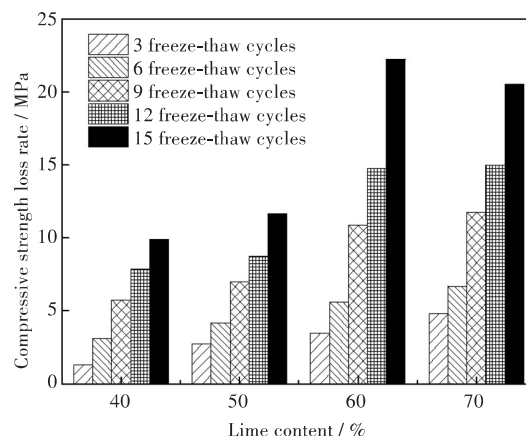


图4 石灰掺量-抗压强度损失率关系曲线

Fig. 4 Effects of lime contents on strength loss rates

凝土的水化产物种类及其结构进行研究,对不同石灰掺量的试样进行了X射线衍射分析和SEM形貌观察,结果如图5和图6所示.

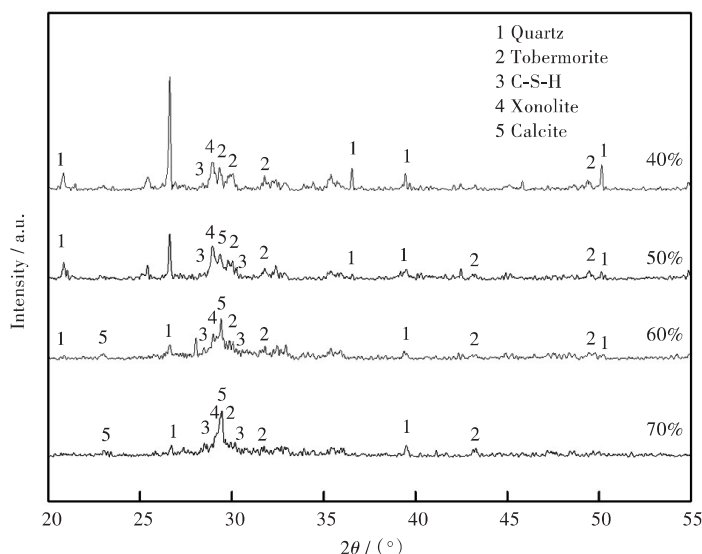


图5 不同石灰掺量铁尾矿蒸压混凝土的XRD曲线

Fig. 5 XRD patterns of iron tailings autoclaved concrete with different lime contents

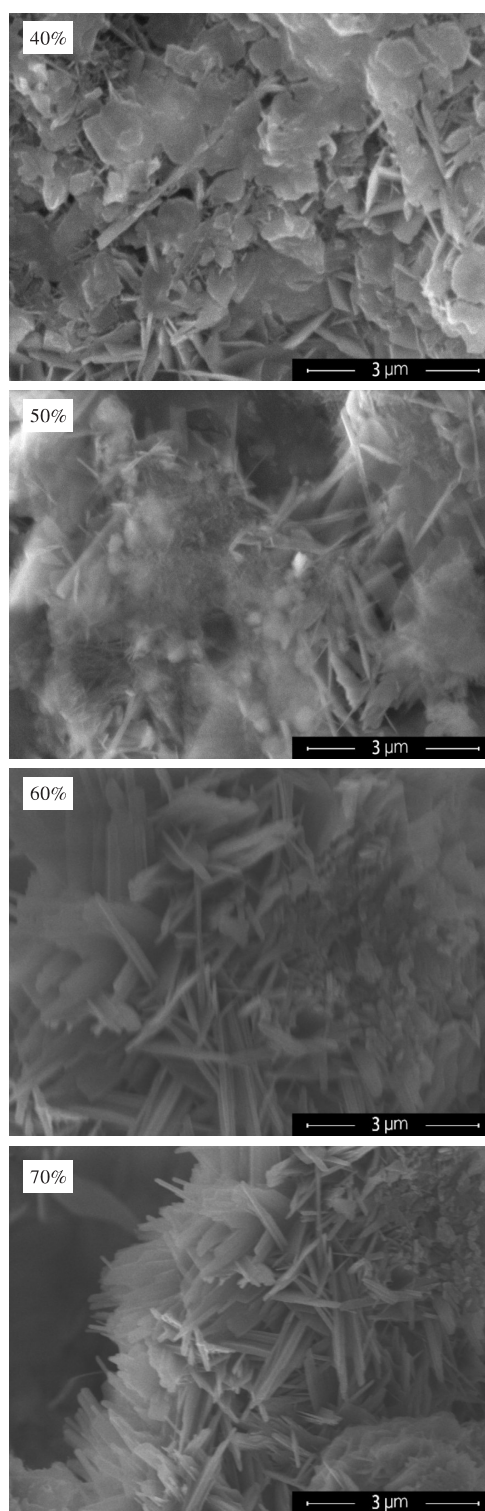


图6 28 d不同石灰掺量铁尾矿蒸压混凝土的水化产物

Fig. 6 Hydration products of iron tailings autoclaved concrete with different lime contents at 28 d

由图5可知,铁尾矿蒸压混凝土的水化产物以托勃莫来石、水化硅酸钙、硬硅钙石和方解石为主,并含有少量石英相。

通过不同石灰掺量试样的XRD对比可知,石灰掺量对水化产物的种类、结晶状态以及含量都

有较大的影响^[5]。随着石灰掺量的增加,石英相的含量和结晶程度都明显下降,而碳酸钙的含量与结晶程度则逐渐上升;水化产物中托勃莫来石的含量与结晶程度明显下降,硬硅钙石的含量与结晶程度略有下降。

结合图6的扫描电镜照片可知,石灰掺量40%的试样中存在着较多未参与水化反应的铁尾矿颗粒,结构搭接松散;石灰掺量50%的试样中存在着大量结晶度较低的C-S-H,并且其中穿插着一些结晶较好的非连生体的托勃莫来石,这使得在以C-S-H形成网络结构的同时,结晶程度较好的托勃莫来石穿插在其中,使结构的搭接更为致密;石灰掺量60%的试样中存在着大量结晶度较低的C-S-H,形成空间网络状结构,并且其中穿插的托勃莫来石晶体明显减少;石灰掺量70%的试样中存在着较多长度小于3 μm的针状晶体。

铁尾矿蒸压混凝土中石灰掺量决定了水化产物的晶型及结晶程度,水化产物的结晶程度决定了水化产物的胶凝性能和强度。石灰掺量过高,试样强度必然降低,而石灰掺量不足则对生成的水化产物产生不利影响。试样的水化产物中,结晶程度较低的C-S-H中由于有适当数量结晶程度较好的托勃莫来石穿插在其中,使得其强度显著提高。而过多的托勃莫来石甚至单一结晶程度较好的托勃莫来石连生体的存在,则会导致强度降低^[6-7]。

铁尾矿蒸压混凝土中水化产物的晶型和含量对试样的力学性能有直接的影响,进而对试样抗冻性的改善起着重要作用。托勃莫来石的结晶程度越好,含量越多,收缩越小,强度有所下降,但有助于抗冻性的改善;C-S-H凝胶含量越多,则强度越高,但收缩越大,会影响其抗冻性能^[8-15]。这就解释了60%石灰掺量的试样具有28 d龄期最高的强度,其质量损失率和抗压强度损失率也最大的原因。

4 结 语

1)在石灰掺量40%~70%的范围内,随着石灰掺量的增加,铁尾矿蒸压混凝土的强度先升高后降低,且在石灰掺量为60%时取得最高强度值。质量损失率、抗压强度损失率也有着相似的规律。

2)在石灰掺量40%~70%的范围内,随着石灰掺量的增加,铁尾矿蒸压混凝土的抗冻性能先下降后上升,其中60%石灰掺量试样的抗冻性最差,50%石灰掺量试样的抗冻性最好。

3)不同石灰掺量铁尾矿蒸压混凝土的主要水

化产物为托勃莫来石、C-S-H 和硬硅钙石,但含量和结晶程度差异较大. 50%石灰掺量试样中存在结晶程度较好的托勃莫来石适量的穿插在 C-S-H 的网络结构中,而 60%石灰掺量试样中存在由大量结晶程度不好的 C-S-H 搭接而成的空间网络结构.

参考文献:

- [1] 李琳琳, 李晓阳, 苏兴文, 等. 钢渣制备高强度人工鱼礁混凝土[J]. 金属矿山, 2012(3):158-162.
LI L L, LI X Y, SU X W, et al. High strength artificial reefs concrete made from steel slags[J]. Metal mine, 2012(3):158-162.
- [2] 张静文. 铁矿矿山充填采矿用胶结充填料研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.
- [3] 李茂辉. 低活性水淬渣基早强充填胶凝材料开发与活化机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.
- [4] 王贤来, 姚维信, 王虎, 等. 矿山废石全尾砂充填研究现状与发展趋势[J]. 中国矿业, 2011, 20(9): 76-79.
WANG X L, YAO W X, WANG H, et al. The different of R&D on backfill with waste rock and total tailings in underground mine[J]. China mining magazine, 2011, 20(9):76-79.
- [5] YI Z L, SUN H H, WEI X Q, et al. Iron ore tailings used for the preparation of cementitious material by compound thermal activation [J]. International journal of minerals, metallurgy and materials, 2009, 16(3): 335-338.
- [6] 崔可浩, 杨伟明, 陶有生. 加气混凝土生产技术实用讲义[M]. 北京:中国加气混凝土协会, 1999.
- [7] 李德忠, 倪文, 张静文, 等. 铁尾矿在蒸压养护过程中的物相变化[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4):708-713.
LI D Z, NI W, ZHANG J W, et al. Phase transformation of iron ore tailings during autoclaved curing[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2011, 39(4):708-713.
- [8] 桂苗苗, 蔡振哲. 蒸压加所混凝土性能比较及微观分析[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(6):31-35.
GUI M M, CAI Z Z. Analysis of properties and microstructure of autoclaved aerated concrete (AAC) [J]. Journal of Wuhan university of technology, 2011, 33(6):31-35.
- [9] 陈智丰, 赵宇平. 托勃莫来石结晶度加气砼抗冻性的影响[J]. 中国建材科技, 1995, 4(2):18-20.
CHEN Z F, ZHAO Y P. The effect of the degree of crystallinity of tobermorite on the frost resistance of concrete [J]. China building materials science & technology, 1995, 4(2):18-20.
- [10] LIZARAZO-MARRIAGA J, CLAISSE P, GANJIAN E. Effect of steel slag and Portland cement in the rate of hydration and strength of blast furnace slag pastes[J]. American society of civil engineers, 2011, 23(2): 153-160.
- [11] 丁向群, 董越. 石灰对铁尾矿加气混凝土抗冻性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2631-2635.
DING X Q, DONG Y. Study on the effect of lime content on the frost resistance of aerated concrete prepared with iron tailings[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2014, 33(10):2631-2635.
- [12] 杜薇. 蒸压粉煤灰加气混凝土复合砌块基本力学性能及其墙体应用研究[D]. 太原:太原理工大学, 2014.
- [13] 彭军芝. 蒸压加气混凝土中孔的形成、特征及对性能的影响研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011.
- [14] 彭小芹, 黄佳木, 丁星. 蒸压硅酸盐混凝土水化产物的分析及其与性能的定量关系[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6):798-803.
PENG X Q, HUANG J M, DING X. Analysis of hydrates of autoclaved silicate concrete and the qualitative relations of the hydrates and properties of concrete[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2002, 30(6):798-803.
- [15] 彭军芝. 蒸压加气混凝土孔结构及其对性能的影响研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(8):103-107, 118.
PENG J Z. A review on pore structure and properties of autoclaved aerated concrete [J]. Materials review, 2013, 27(8):103-107, 118.

本文编辑:苗 变