

铁尾矿混凝土抗硫酸盐腐蚀性能和微观结构特征

苗青¹, 常剑², 孙博一³

(1. 山西工程科技职业大学, 山西 晋中 030619; 2. 中煤科工集团沈阳研究院, 辽宁 沈阳 110000; 3. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。本文研究了硫酸钠溶液腐蚀铁尾矿混凝土的力学特性和耐久性, 分析了不同铁尾矿掺量、腐蚀循环次数、硫酸钠溶液浓度对其力学性质和耐久性的影响。结果表明: 在铁尾矿掺量为 30%、腐蚀循环次数为 60 次和硫酸钠浓度为 5% 时, 混凝土各项性能指标达到较佳状态。随着铁尾矿掺量的不断增大, 混凝土的抗氯离子侵蚀性能和抗冻性能越好, 水化反应放热量却不断减小, 而混凝土的孔隙率和总进汞体积变化规律均呈现出先减小后增大的趋势。在同一铁尾矿掺量条件下, 经腐蚀作用后混凝土主峰幅值的变化规律呈现出不断增大的趋势; 而在同一硫酸钠溶液浓度条件下, 经腐蚀作用后混凝土主峰幅值的变化规律呈现出先减小后增大的趋势。

关键词: 陶瓷及复合材料; 铁尾矿; 混凝土; 质量损失率; 水化反应; 孔隙率; 总进汞体积

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.009

中图分类号: TD985;TU421 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0052-07

引用格式: 苗青, 常剑, 孙博一. 铁尾矿混凝土抗硫酸盐腐蚀性能和微观结构特征[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 52-58.

MIAO Qing, CHANG Jian, SUN Boyi. Sulfate corrosion resistance and microstructure characteristics of iron tailings concrete[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 52-58.

随着社会经济的不断发展和人们需求的日益增长, 各行各业对矿产资源的需求量也日益增多, 选矿、开采、冶炼等过程中会产生大量的矿产固体废弃物^[1], 这些固体废弃物大多采用堆积处理的方式, 会造成土地资源的浪费以及污染, 需要对尾矿废弃物进行综合利用, 使得尾矿废弃物实现循环有效、可持续地发展^[2-3]。

国内外学者对于尾矿在制备混凝土上的研究取得较为丰硕的成果。刘竞怡等^[4]采用化学试剂来激活金尾矿砂的活性, 发现适量掺加金尾矿砂可以有效地提升混凝土的强度以及微观结构性能。李晓光等^[5]采用大颗粒的铁尾矿来代替陶粒, 制备多孔隙的混凝土试块, 发现了掺加铁尾矿混凝土的强度、抗氯性和抗冻性要好于不掺加铁尾矿混凝土的。王长龙等^[6]对铁尾矿的物相和粒径分布进行了测定以及开展了不同铁尾矿掺量

作用下力学、耐久和水化实验, 发现了比表面积为 $768 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、掺量为 40% 时, 铁尾矿混凝土的各项性能达到较佳。上述实验研究对尾矿在混凝土中的二次综合利用展开了详细地分析, 但是对尾矿掺量对混凝土孔隙结构的研究较少。因此, 本文将采用铁尾矿代替骨料制备混凝土, 分析不同铁尾矿掺量、腐蚀循环次数和酸盐溶液浓度下混凝土的基本物理力学性能以及孔隙结构性能。

1 原材料

本文所使用的为普通硅酸盐水泥 (P·O 32.5), 该水泥初凝时间为 2.65 h, 终凝时间为 4.05 h, 标准稠度为 27.50%。砂子的细度模数为 2.51, 可以确定该砂为中砂。石子的粒径范围为 5~15 mm。铁尾矿为铁尾矿在开采和提料过程中产生的固体废弃物, 采用 XRF 光谱仪测定铁尾矿主要化学成

收稿日期: 2022-08-15

作者简介: 苗青 (1979-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为建筑材料的应用与制备。

分为 SiO_2 (68.15%)、 Fe_2O_3 (5.89%)、 Al_2O_3 (7.32%)、 CaO (8.56%)、 SO_3 (4.78%)、 K_2O (2.36%) 和其他氧化物 (2.94%)；其中，二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝和氧化钙四者占铁尾矿比重的 90% 以上。

通过激光粒度仪得到尾矿的粒度分布曲线见图 1。

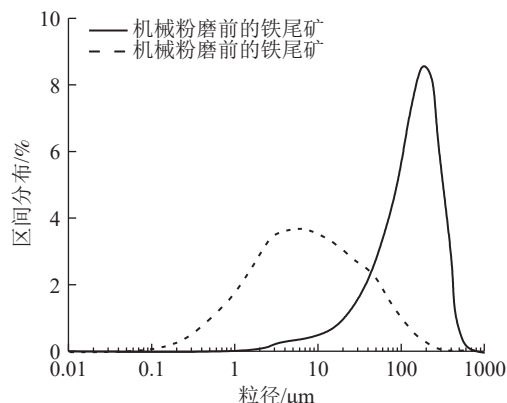


图1 铁尾矿砂的粒度分布曲线

Fig.1 Particle size distribution curve of iron tailings sand

由图 1 可知，铁尾矿的粒度分布指主要在 10~1000 μm 之间，且该铁尾矿砂粒径较大，不能直接采用该铁尾矿砂作为混凝土的集料，需要采用机械粉磨的方法对该铁尾矿进行粉磨，使得其细度可以达到作为矿物掺和料的标准。而经过机械粉磨后的铁尾矿具有一定的活性，且颗粒粒径也变小，分布较为均匀。

2 铁尾矿混凝土的力学特性

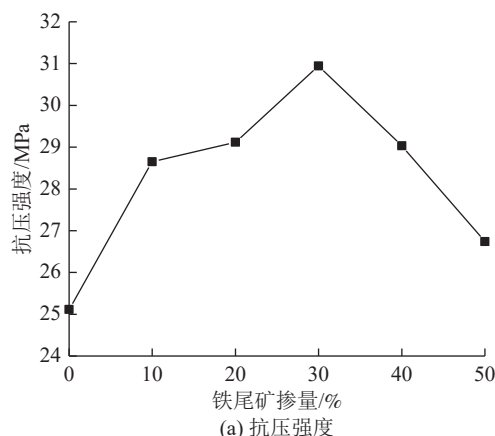
实验条件为铁尾矿掺量为 0、10%、20%、30%、40% 和 50%， Na_2SO_4 溶液的浓度为 0、3%、5%、7%、9% 和 11%，腐蚀循环次数为 0、30、60、90、120 和 150 次，每在 Na_2SO_4 溶液浸泡 24 h 后，将混凝土取出在实验室内放置 24 h，即上述 48 h 为一个完整的腐蚀循环。

2.1 未经硫酸根离子腐蚀的混凝土的力学特性

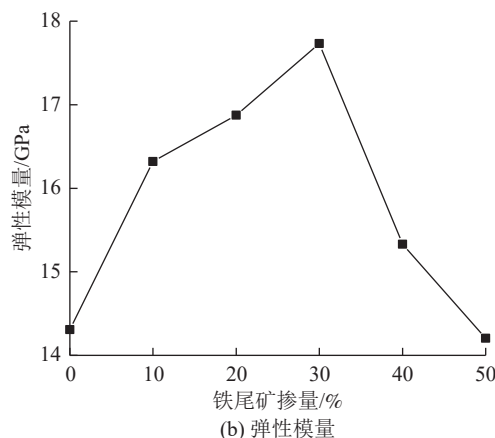
对不同铁尾矿掺量作用下混凝土的抗压强度进行测定，绘制出不同铁尾矿掺量作用下混凝土的抗压强度与弹性模量变化规律见图 2。

由图 2 可知，随着铁尾矿掺量的不断增大，混凝土的抗压强度和弹性模量的变化规律均呈现出先增大后减小的趋势，且在铁尾矿掺量为 30% 时，抗压强度和弹性模量较大。这是由于所采用的铁尾矿经过机械激活的铁尾矿，其内部的活性氧化物可使得铁尾矿与其他骨料进行化学反应，且充填在混凝土内部孔隙化学产物也可增强混凝土

土的承载力和抵抗变形的能力；同时，铁尾矿颗粒具有良好的吸水率，混凝土内部自由水会依附在铁尾矿的表面和孔隙中，可以在水化后期为水化反应提供水分，使得水化反应更彻底以及水化产物更多，进而混凝土的抗压强度和抵抗变形的能力越强。但是持续向混凝土内部增加铁尾矿时，过量的铁尾矿（铁尾矿自身也具有孔隙）会增加混凝土的孔隙，使得混凝土内部孔隙率增大，最终导致了混凝土的抗压强度和弹性模量下降。



(a) 抗压强度



(b) 弹性模量

图2 不同铁尾矿掺量作用下混凝土的抗压强度和弹性模量

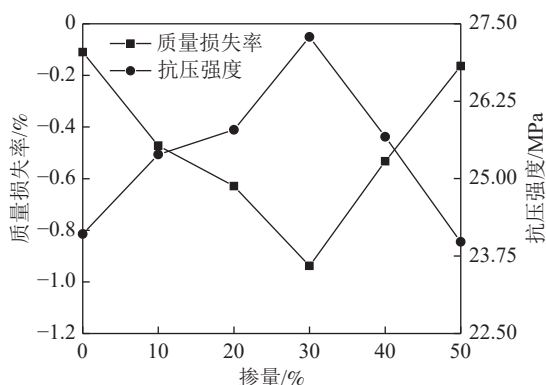
Fig.2 Compressive strength and elastic modulus of concrete under different iron tailings content

2.2 经硫酸根离子腐蚀的混凝土的力学特性

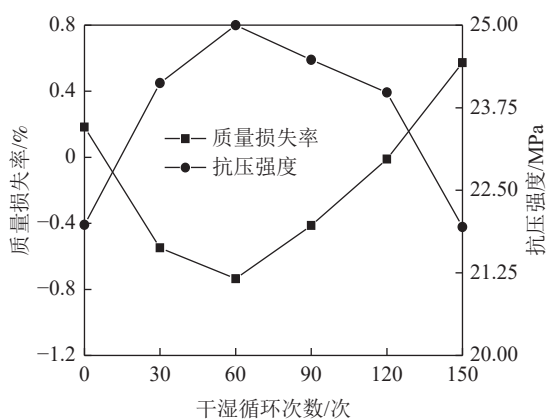
绘制出经历腐蚀循环的抗压强度与质量损失率变化规律见图 3。

由图 3 可知，随着铁尾矿掺量的不断增大，混凝土质量损失率的变化规律呈现出先减小后增大的趋势，而抗压强度的变化规律呈现出先增大后减小的趋势，且在铁尾矿掺量为 30% 时质量损失率较小、抗压强度较大。这是由于经过有机机械激活的铁尾矿，其内部矿物成分与 Na_2SO_4 溶液进

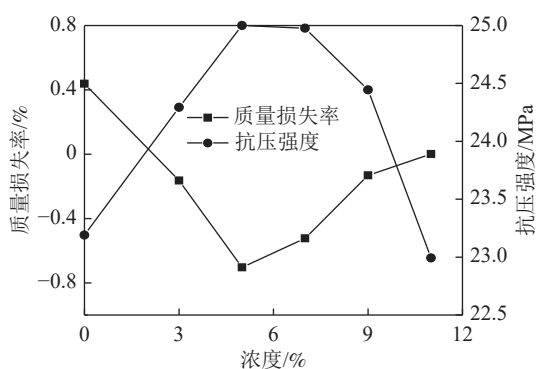
行化学反应,且混凝土内部孔隙会被产物完全充填,这就会增加颗粒之间的粘结作用以及提升混凝土的承载力,但是混凝土外表面被 Na_2SO_4 溶液腐蚀,进而造成表面的混凝土会产生脱落现象。当铁尾矿掺量超过 30% 时,过量铁尾矿会破坏混凝土内部的孔隙结构,在混凝土内部产生更多的裂隙, Na_2SO_4 溶液可对混凝土孔隙结构造成更多的侵蚀破坏,导致了混凝土表面以及更深层的混凝土脱落。



(a) 铁尾矿掺量的影响



(b) 腐蚀循环次数的影响



(c) 硫酸钠浓度的影响

图3 腐蚀后混凝土的质量损失率和抗压强度

Fig.3 Mass loss rate and compressive strength of concrete after corrosion

随着腐蚀循环次数的增大,混凝土质量损失率的变化规律呈现出先减小后增大的趋势,而抗压强度的变化规律呈现出先增大后减小的变化趋势,且在腐蚀循环次数为 60 次时质量损失率较小、抗压强度较大。这是由于腐蚀循环次数越多, Na_2SO_4 溶液渗入混凝土内部的含量也越多,发生化学反应的程度越剧烈、钙矾石结晶体产生的量也越多,这会弥补混凝土表面的脱落质量,且会在一定程度上小幅度增大了混凝土的质量,充填在孔隙中的钙矾石结晶体也会增强混凝土的孔隙结构,进而提升了混凝土的抗压强度。

随着硫酸钠浓度的增大,混凝土质量损失率的变化规律呈现出先减小后增大的趋势,而抗压强度却呈现出先增大后减小的变化趋势,且在硫酸钠浓度为 5% 时,质量损失率较小、抗压强度较大。这是由于 Na_2SO_4 溶液浓度越高,腐蚀循环次数相同时对混凝土的侵蚀作用就越大;同时, Na_2SO_4 溶液浓度的增大,可以更容易产生钙矾石和石膏以及钙矾石更容易结晶,使得混凝土内部孔隙结构更密实,对提升混凝土的抗压强度具有积极效果。但是钙矾石体积大于水化产物铝酸钙体积,这就使得钙矾石充填在孔隙中会破坏其孔隙结构,进而使得混凝土表面产生大量脱落的混凝土以及抗压强度的下降。

3 铁尾矿混凝土耐久性

实验的腐蚀循环次数为 60 次和 Na_2SO_4 溶液浓度为 5%,来分析铁尾矿掺量对混凝土耐久性的影响。其中,冻融循环次数为 0、30、60、90、120 和 150 次。

3.1 抗氯离子侵蚀能力

本文开展了不同铁尾矿掺量作用下混凝土抗氯离子侵蚀实验^[7],绘制出在不同铁尾矿掺量作用下电通量的变化规律见图 4。

由图 4 可知,随着铁尾矿掺量的增大,混凝土电通量的变化规律呈现出减小的趋势,这是由于适量掺加铁尾矿,其内部的活性氧化物可与水化产物进行二次化学反应,生成了大量且稳定性好的水化硅酸钙,它会充填在混凝土的空隙中以及阻断氯离子进入混凝土内部的通道,使得混凝土的抗氯离子侵蚀能力下降;同时,水化硅酸钙具有良好的物理吸附性能,也可有效降低混凝土的抗氯离子侵蚀能力。

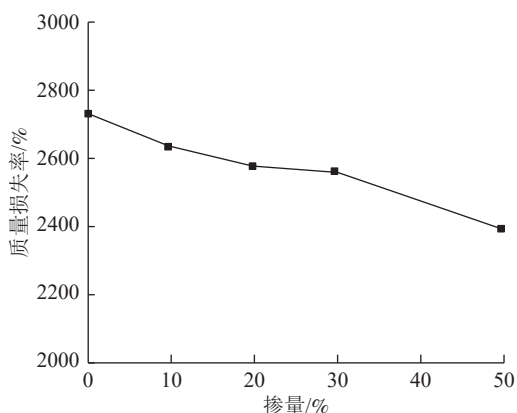


图4 不同铁尾矿掺量作用下电通量的变化规律
Fig.4 Variation law of electric flux under different iron tailings content

3.2 抗冻特性

采用超声波传播速度来反映混凝土的抗冻性^[8], 绘制出不同铁尾矿掺量作用下波速的变化规律见图5。

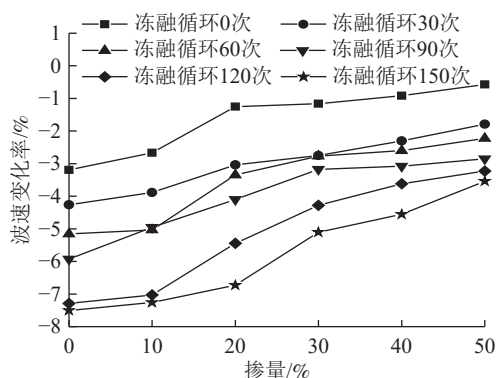


图5 不同铁尾矿掺量作用下波速的变化规律
Fig.5 Variation law of wave velocity under different iron tailings content

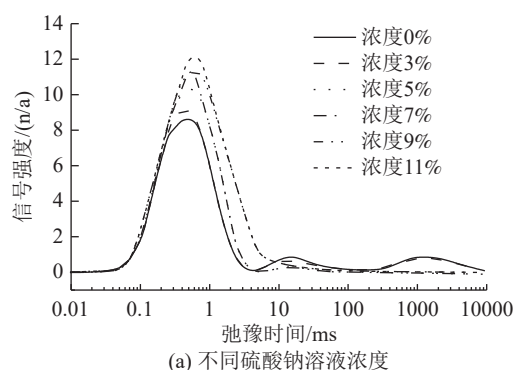
由图5可知, 随着冻融次数的不断增大, 混凝土内部超声波传播速度变化率不断减小, 在冻融循环前期波速缓慢减小, 在冻融循环后期波速变化率减小的幅度增大, 这是由于在冻融循环前期混凝土内部的缺陷发育较为平稳, 在此稳定阶段内新的缺陷产生较少, 对超声波的传播速度影响较小, 但是随着冻融循环次数增大, 混凝土内部原有缺陷继续发育扩展, 新生裂隙也越来越多, 并相互贯通形成较大的缺陷, 使得混凝土内部的损伤进一步加剧, 故超声波波速变化率也会急剧增加。随着铁尾矿掺量的持续增大, 混凝土内部超声波传播速度变化率增大幅度有所减小, 这是由于过量的化学产物的生成也会对破坏混凝土的孔隙结构, 使得混凝土内部产生裂隙。

4 铁尾矿混凝土的微观结构特征

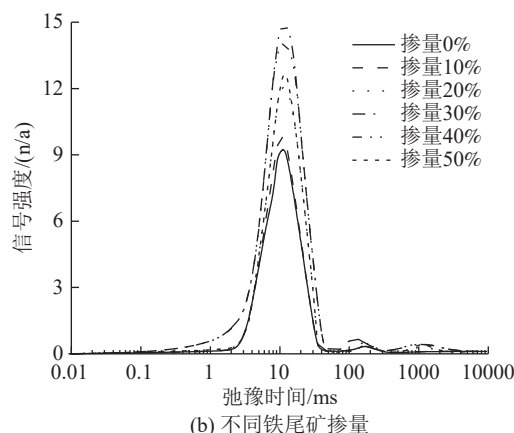
实验的腐蚀循环次数为60次和 Na_2SO_4 溶液浓度为5%, 来分析铁尾矿掺量对混凝土微观结构特征的影响。

4.1 经腐蚀混凝土核磁共振结果分析

为了更好地研究混凝土在经到硫酸盐溶液腐蚀后内部孔隙结构的变化状态, 采用核磁共振仪器对混凝土内部的孔隙结构特征进行测定, 得到不同铁尾矿掺量和硫酸钠浓度作用下混凝土的 T_2 谱分布曲线见图6。



(a) 不同硫酸钠溶液浓度



(b) 不同铁尾矿掺量

图6 混凝土的 T_2 谱分布

Fig.6 T_2 spectrum distribution curves of concrete

由图6a可知, 在同一铁尾矿掺量条件下, 随着硫酸钠溶液浓度不断增大, 经腐蚀作用后的混凝土主峰幅值的变化规律呈现出不断增大的趋势, 这是由于硫酸盐溶液本来就对混凝土具有较强的腐蚀作用, 随着硫酸钠溶液浓度的不断增大, 使得溶液内部硫酸根离子的含量也不断增大, 进而导致了进入混凝土内部硫酸根离子的含量也不断增多, 以及在混凝土内部形成的晶体压力也会逐渐增大, 最终混凝土内部的孔隙结构被破坏的程度也加剧, 故孔隙的数量和体积不断增

大。由图 6b 可知,在同一硫酸钠溶液浓度条件下,随着铁尾矿掺量的不断增大,经腐蚀作用后混凝土主峰幅值的变化规律呈现出先减小后增大的趋势,这是由于铁尾矿内部活性氧化物与混凝土发生化学反应,产生的化学产物会充填在孔隙中,减小了混凝土内部的孔隙;但是过量的铁尾矿掺量以及产生过量的化学产物的生成也会对破坏混凝土的孔隙结构,使得混凝土内部产生裂隙,进而增加了混凝土内部的孔隙数量。

4.2 经腐蚀混凝土的孔隙结构分析

采用压汞实验确定出不同铁尾矿掺量作用下混凝土内部平均孔隙率和孔径分布的变化规律,绘制出不同铁尾矿掺量作用下混凝土孔隙率和总进汞体积变化规律见图 7。

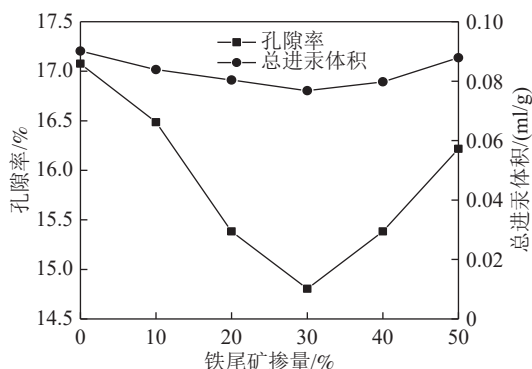


图 7 混凝土孔隙率和总进汞体积的变化规律

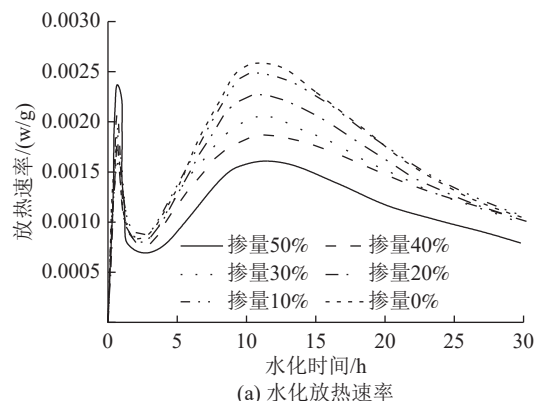
Fig.7 Variation law of concrete porosity and total mercury volume

由图 7 可知,随着铁尾矿掺量的不断增大,混凝土孔隙率和总进汞体积变化规律均呈现出先减小后增大的趋势,这是由于硫酸盐渗入到混凝土内部会与混凝土和铁尾矿发生化学反应,产生的化学产物会充填在混凝土内部的孔隙中,且硫酸盐的结晶效应会进一步促进混凝土内部骨料溶解以及溶出性腐蚀也会进一步发生,进而导致混凝土内部孔隙率和总进汞体积不断减小。但是持续增大铁尾矿掺量后,当产生的化学产物完全充满孔隙后,过量的铁尾矿和产生的化学产物就会破坏混凝土内部的孔隙结构,使得混凝土内部孔隙率和总进汞体积又开始增大。

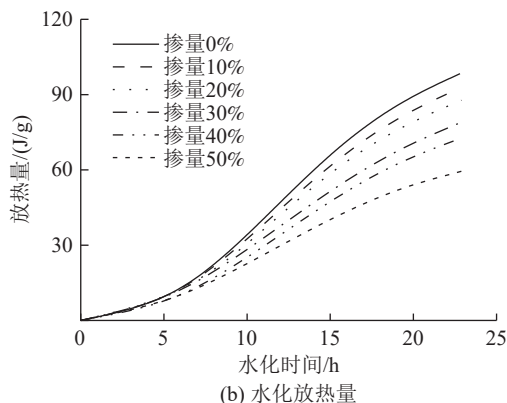
5 铁尾矿混凝土的水化特性

分析铁尾矿混凝土的微观结构特征后,需要进一步通过分析铁尾矿混凝土的水化特性,来揭

示水化作用对铁尾矿混凝土微观结构的影响^[9]。绘制出不同铁尾矿掺量作用下水化放热速率和放热量的变化规律见图 8。



(a) 水化放热速率



(b) 水化放热量

图 8 铁尾矿混凝土水化特性

Fig.8 Hydration characteristics of iron tailings concrete

由图 8 可知,水泥颗粒与铝酸三钙遇水后都会发生水化反应,生成大量的水化铝酸三钙和水化热量,这就使得水化放热速率和放热量随着水化时间的增大而增大,但是经过机械活化的铁尾矿颗粒也会与混凝土内部骨料发生化学反应,使得产生的化学胶凝物质包裹未发生水化反应的水泥颗粒,导致这些水泥颗粒无法接触自由水以及无法产生发生水化反应和产生水化热量。但是随着水化时间超过 13 h 后混凝土的水化放热速率却呈现出下降的变化趋势,这是由于此时未被包裹的水泥基本都进行了水化反应,只有少量水泥颗粒仍然继续水化反应;同时,混凝土内部自由水也不断减少,这也阻碍了水化反应的进行。随着水化时间不断延长,混凝土放热量的变化规律呈现出不断增大的趋势,这是由于水化反应一直持续发生,故水化放热量累积量就会不断增大;但是随着铁尾矿掺量的增大,混凝土放热量的变

化规律呈现出不断减小的趋势，这是由于经过机械活化的铁尾矿颗粒也会与混凝土内部骨料发生化学反应，使得产生的化学胶凝物质包裹未发生水化反应的水泥颗粒，导致这些水泥颗粒无法接触自由水以及无法产生发生水化反应和产生水化热量。

6 结 论

(1) 在铁尾矿掺量为30%、腐蚀循环次数为60次和硫酸钠浓度为5%时，混凝土各项性能指标达到较佳状态，故可以将掺量为30%作为较佳铁尾矿掺入量。

(2) 在同一铁尾矿掺量条件下，随着硫酸钠溶液浓度不断增大，经腐蚀作用后混凝土主峰幅值的变化规律呈现出不断增大的趋势。

(3) 在同一硫酸钠溶液浓度条件下，随着铁尾矿掺量的不断增大，经腐蚀作用后混凝土主峰幅值的变化规律呈现出先减小后增大的趋势。

(4) 随着铁尾矿掺量的不断增大，混凝土孔隙率和总进汞体积变化规律均呈现出先减小后增大的趋势。随着铁尾矿掺量的增大，混凝土放热量的变化规律呈现出不断减小的趋势。

参考文献：

[1] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. 矿产综合利用, 2019(1): 11-15.
WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1): 11-15.
[2] 孙英娟, 周旋, 岳丽娜, 等. 工业固废制备聚合氯化铝铁及其在煤泥废水处理中的应用[J]. 矿产综合利用, 2021(1):144-150.
SUN Y J, ZHOU X, YUE L N, et al. Preparation of polyaluminium ferric chloride from industrial solid waste and its application in coal slurry wastewater treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):144-150.

[3] 庞华果, 向晓东, 江新卫, 等. 以钢渣水洗尘泥为原料制取泡沫混凝土砌块试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(4):87-90.
PANG H G, XIANG X D, JIANG X W, et al. Experimental study on the preparation of foam concrete blocks from steel slag washed dust and sludge[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4):87-90.
[4] 刘竞怡, 孙志华, 温久然, 等. 金尾矿砂作为混凝土集料的物化性质及其改性试验[J]. 金属矿山, 2021(5):211-220.
LIU J Y, SUN Z H, WEN J R, et al. Physicochemical properties of gold tailings as concrete aggregate and its modification test[J]. Metal Mines, 2021(5):211-220.
[5] 李晓光, 侯鑫鑫, 梁保真, 等. 铁尾矿陶粒混凝土的制备与性能分析[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(3):929-935.
LI X G, HOU X X, LIANG B Z, et al. Preparation and performance analysis of iron tailings ceramsite concrete[J]. Bulletin of Silicate, 2021, 40(3):929-935.
[6] 王长龙, 霍泽坤, 叶鹏飞, 等. 铁尾矿泡沫混凝土的制备及性能研究[J]. 金属矿山, 2020(8):209-215.
WANG C L, HUO Z K, YE P F, et al. Preparation and properties of iron tailings foam concrete[J]. Metal Mines, 2020(8):209-215.
[7] 李书明, 曾志, 刘竞, 等. 粗骨料对高强自密实轻骨料混凝土性能的影响[J]. 铁道建筑, 2020, 60(11):148-152.
LI S M, ZENG Z, LIU J, et al. Influence of coarse aggregate on properties of high-strength self-compacting lightweight aggregate concrete[J]. Railway Construction, 2020, 60(11):148-152.
[8] 王晓波. 硫酸盐侵蚀对不同水泥基材料性能影响研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2019.
WANG X B. Research on the effect of sulfate attack on the properties of different cement-based materials [D]. Wuhan: Changjiang Academy of Sciences, 2019.
[9] 梁晓杰, 常钧, 吴昊泽. 钢渣粉粒度对复合胶凝材料水化性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2021(3):180-186.
LIANG X J, CHANG J, WU H Z. Effect of particle size of steel slag powder on hydration performance of composite cementitious material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):180-186.

Sulfate Corrosion Resistance and Microstructure Characteristics of Iron Tailings Concrete

MIAO Qing¹, CHANG Jian², SUN Boyi³

(1. Shanxi Vocational University of Engineering Science, Jinzhong 030619, Shanxi, China; 2. Shenyang Research Institute of China Coal Science and Industry Group, Shenyang 110000, Liaoning, China; 3. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Mechanical properties and durability of sodium sulfate solution corrosion of iron tailings concrete are developed. The effects of different iron tailings content, the number of dry and wet cycles, and the concentration of sodium sulfate solution on its mechanical properties and durability are analyzed. The results show that when the iron tailings content is 30%, the number of dry and wet cycles is 60 times, and the sodium sulfate concentration is 5%, the performance indicators of the concrete reach the best state. With the increasing amount of iron tailings, the better the corrosion resistance and frost resistance of concrete will be. The heat of hydration reaction is constantly decreasing. The porosity of concrete and the change of total mercury volume show a trend of first decreasing and then increasing. Under the same condition of iron tailings content, the change law of the main peak amplitude of concrete after corrosion shows an increasing trend. However, under the same sodium sulfate solution concentration, the main peak amplitude of concrete showed a trend of first decreasing and then increasing after corrosion.

Keywords: Ceramics and composites; Iron tailings; Concrete; Mass loss rate; Hydration reaction; Porosity; Total mercury volume

(上接第 51 页)

Effect of Iron Tailings with Different Content on the Properties of 3D Printing Concrete Cementitious Materials

ZHANG Bin¹, QIN Yi²

(1. Department of Road and Bridge Engineering, Inner Mongolia Vocational & Technical College of Communications, Chifeng 024005, Inner Mongolia, China; 2. Department of Civil Engineering, Eastern Liaoning University, Dandong 118003, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Rheology and microstructure properties of iron-doped tailings 3D printing cementitious materials were studied in this paper. The results show that the particle size of tailings is small and can be used as aggregates for 3D printing materials. In the 3D printing process, it can smoothly pass through the pipeline for conveying the cementitious material. As the content of iron tailings continues to increase, the shear viscosity of 3D printing cementitious materials shows a trend that first decreases and then stabilizes in the region. However, the changing law of shear stress shows an increasing trend as the interval between layers increases. The compressive strength and flexural strength of 3D printing cementitious materials both show a decreasing trend. When the interval between layers is in between 20~30 min, the compressive strength and flexural strength decrease more slowly. As the interval between layers continues to increase, the interlayer bonding strength of 3D printing cementitious materials shows a decreasing trend. The 3D printing cementitious material with 30% iron tailings content is hydrated for 90 days after XRD diffraction test. The main material components of the cementitious material are quartz, ettringite, calcite, albite, perovskite, Ca_2SiO_4 and seven substances such as calcium silicate hydrate.

Keywords: Ceramics and composites; Iron tailings; 3D printing cementitious materials; Mechanical properties; Rheological properties; Microstructure properties