# 铁尾矿粉-硅粉矿物掺合料对混凝土性能的影响

吴丽萍1, 王军2

## (1. 山西工程职业学院,山西 太原 030009; 2. 太原理工大学矿业工程学院,山西 太原 030024)

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 Ca(OH)<sub>2</sub> 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 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.028

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)02-0184-07

钢铁生产产生了大量的废弃物,例如,铁尾 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,但对铁尾矿渣仍然是 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<sup>[1]</sup>、进行二次冶炼或加工<sup>[24]</sup>和作为混凝土的原材料<sup>[5-6]</sup>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<sup>[7-8]</sup>和作为骨料替代天然骨料<sup>[9-10]</sup>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了深 入的研究。

## 1 材料与实验方法

### 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 m<sup>2</sup>/kg;铁矿粉是对铁尾矿 石进行粉碎和研磨获得的,该铁尾矿石取自代县 峨口镇的峨口铁矿。水泥、铁尾矿粉和硅粉的化

收稿日期: 2021-12-08

基金项目:山西工程职业学院 2020 年度教学科研课题(JY2020-12)

作者简介: 吴丽萍 (1977-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为建筑材料, 矿产综合利用等。

## 学成分见表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	$SiO_2$	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	$SO_3$	Na <sub>2</sub> 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	1.55

水泥、铁尾矿粉和硅粉的粒径分布见图 1。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 实验方法

根据实验内容,分别制备了浆体试样和混凝 土试样。浆体试样的配合比见表 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)℃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(实验采用 AutoPoreV 全自动 压汞分析仪,较大压汞压力为 300 MPa),同时使 用 FEIQuanta 200FEG 型扫描电子显微镜对硬化试 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 成后使用全自动 DSC 差示等温量热仪在 25 ℃的 恒温条件下测试其在 72 h 内的水化放热特征。

混凝土试样的配合比见表 3。按照表 3 进行试 样制备,并在在标准养护条件(温度(20±2)℃,

	表 2 Table 2	浆体的配合比/% Mixing ratio of paste			
	水泥	MG1	MG2	水	
СР	100	0	0	40	
GP1-15		15		40	
GP1-30		30		40	
GP2-15			15	40	
GP2-30			30	40	

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实验。抗压强度和劈 裂抗拉实验参照《普通混凝土力学性能实验方法 标准 GB/T 50081-2016》采用加载范围为 200-2000 KN 2000 型混凝土压力实验机。冻融循环测试采 用快速冻融机参照《普通混凝土长期性能和耐久 性能实验方法标准 GBT 50082-2009》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

	Table 5 With Table of Concrete						
	水泥/kg	MG1/kg	MG2/kg	水/kg	细骨料/kg	粗骨料/kg	
С	370	0	0	142	820	1070	
G1-15	314.5	55.5		142	820	1070	
G1-30	259	111		142	820	1070	
G2-15	314.5		55.5	142	820	1070	
G2-30	259		111	142	820	1070	

## 2 实验结果

### 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见图 2。从图 2 可知,随着复合矿物掺合料掺量的增加,浆体试 块的放热峰逐渐降低,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,从而降可能降低混凝 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 2a。同时, 由图 2b 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为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为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。



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 分析结果见图 3。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 Ca(OH), 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 Ca(OH),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 Ca(OH),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会消耗一定量的 Ca(OH),, 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 Ca(OH), 的含量 出现了一定程度的降低;复合矿物掺合料浆体的 Ca(OH),的峰值强度也因此低于普通混凝土浆体 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 的峰值强度。同时由上图可以发现 C<sub>2</sub>S和C<sub>3</sub>S是浆体试样的主要物质之一,这两种矿 物是未发生水化反应的熟料。此外,由图3还以 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。





#### 2.1.2 孔隙特征

浆体试样的孔隙特征见图 4,图 4 中孔径分布 曲线的主峰对应着较有可能(比例较高)的孔 径。由图 4 可知,与对照组试样相比 GP1-30 和 GP2-30 的较有可能孔径较大,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 与对照组试样的较 有可能孔径相差不大,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 较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,试样的总累计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试样的微观结构见图 5。 由图 5a可以知,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



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 试样的抗压强度较低(为 47.2 MPa), 较对照组试样(53.1 MPa)下降了11.2%。在复合 矿物掺合料掺量相同的时,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 强度较高,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见图 7。与抗 压强度的结果稍有不同,G2-15 试样的劈裂抗拉强 度较高,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 Ca(OH)<sub>2</sub>,一定程度改善 了混凝土界面过渡区特性。



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的降低。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。

经历 50、100、150 和 200 次冻融循环后,五 种混凝土试样的质量损失率见图 8。从图 8 可知, 随着冻融循环次数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计效 应,冻融循环次数越多,损伤效应也就越强。在 冻融循环次数相同的条件下,对照组混凝土试样 的质量损失较低,而 G1-30 试样的质量损失率较 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



图 8 冻融循环后的质量损失率 Fig.8 Mass loss rate after freeze-thaw cycles

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 9。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,且在冻融循环次数相同的条件下, 对照组试样的抗压强度损失率较低,G1-30试样的 抗压强度损失率较高;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。



## 3 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)<sub>2</sub>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)<sub>2</sub>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)加入铁尾矿粉会使的硬化浆体试块孔隙 结构变大,增大孔径大于100nm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 产生的 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] 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.

LI J W, LIU C M, SHAN X F. Research on mechanical properties of cement-improved iron tailings sand roadbed filler[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):193-199.

[2] 邹锋, 殷志刚, 陈思竹. 攀枝花白马选铁尾矿综合回收利用研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):19-25.

ZOU F, YIN Z G, CHEN S Z. Research on comprehensive utilization of iron tailings from Baima Panzhihua[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):19-25. [3] 李日文, 蔡海立, 宁寻安, 等. CaCl<sub>2</sub> 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.

LI R W, CAI H L, NING X A, et al. Separation of heavy metals, lead, copper and cadmium from iron tailings by chlorination roasting with CaCl<sub>2</sub>[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2021, 15(3):1083-1091.

[4] 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.

QI L, XI X Y, CAI X, et al. Experimental study on comprehensive recovery of gold, silver and iron from tailings of beiya sulfide ore concentrator[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):182-187.

[5] 李萌, 周庆立, 白丽梅, 等. 机械力化学效应提高铁尾矿活 性研究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):179-185. LI M, ZHOU Q L, BAI L M, et al. Experimental study on improving the activity of iron tailings by mechanochemical effect[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):179-185.

[6] 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.

LIN M, WANG R, PENG L. Experimental research on flow resistance and rheological parameters of the whole tailings slurry in Longqiao iron mine[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(9):46-51.

[7] 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.

ZHANG W, LIU L Y, LI L L, et al. Iron tailings powder-fly ash-slag powder composite admixture affects the performance of concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(11):3826-3831.

[8] 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.

SONG S M, ZHANG L Y, LI Z Y. The influence of fine iron tailings on the later performance of cement concrete[J]. Concrete, 2019(1):128-131+145.

[9] 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.

YAO L, LI X Z, LU M X. The influence of iron tailing sand content on the performance of concrete[J]. Concrete and Cement Products, 2019(10):97-100.

[10] 宁波, 闫艳, 左夏伟, 等. 铁尾矿砂混凝土力学特性实验 研究[J]. 矿产综合利用, 2021(4):159-164.

NING B, YAN Y, ZUO X W, et al. Experimental study on mechanical properties of iron tailings concrete[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):159-164.

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

Wu Liping<sup>1</sup>, Wang Jun<sup>2</sup>

(1.Shanxi Engineering Vocational college, Taiyuan, Shanxi, China; 2.College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, 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. 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  $Ca(OH)_2$ . 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

#### 

## (上接第183页)

# Research Status and Development of Non-Ferrous Metal Beneficiation Wastewater Treatment

Zheng Yongxing<sup>1</sup>, Huang Yusong<sup>1,2</sup>, Lv Jinfang<sup>1,2</sup>, Hu Panjin<sup>1</sup>, Bao Lingyun<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China; 2.School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Non-ferrous metal beneficiation wastewater is often acidic or alkaline, and contains a large number of residual reagents, suspended solids and metal ions-based pollutants. With the continuous development and utilization of mineral resources, non-ferrous metal beneficiation wastewater has become a major cause of mine environment, water and soil pollution. The wastewater from mineral processing can not be applied to mineral processing. This was accounted by the fact that all kinds of pollutants can damage mineral processing equipment, affect mineral processing flowsheet and decrease concentrate quality. Therefore, the comprehensive treatment of non-ferrous metal beneficiation wastewater has become an urgent problem that needs to be solved in China and even in the world. This article summarizes the treatment methods of the main pollutants that are generated from non-ferrous metal beneficiation wastewater, expounds the current research status of non-ferrous metal beneficiation wastewater treatment in recent years, looks forward to future development direction of wastewater treatment.

Keywords: Wastewater; Non-ferrous metal beneficiation; Treatment method; Recycling