

钒钛铁尾矿复合胶凝材料的制备及性能

王长龙¹, 马锦涛¹, 杨丰豪², 张高青^{1*}, 陈敬亮¹, 荆华霖¹,
李鑫¹, 翟玉新³, 刘枫⁴

(1. 河北工程大学土木工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 3. 中铁建设集团有限公司, 北京 100040; 4. 中铁建设集团建筑发展有限公司, 河北 保定 074207)

摘要:为促进钒钛铁尾矿高质量、规模化地有效利用,以钒钛铁尾矿为主要原料制备复合胶凝材料,采用粒度分析、力学性能测试、X射线衍射(XRD)及扫描电镜(SEM)测试等手段,研究了钒钛铁尾矿粉磨特性、掺量对复合胶凝材料性能影响及复合胶凝材料的水化机理。结果表明:粉磨30 min的钒钛铁尾矿比表面积达到400 m²/kg,其28 d活性指数接近70%;当钒钛铁尾矿掺量为27%,胶砂比为1:3,水胶比为0.4时,所制备的复合胶凝材料3 d和28 d抗压强度分别为14.9 MPa和32.6 MPa,标准稠度为32.6%,凝结时间为125 min(初凝)和396 min(终凝),复合胶凝材料净浆试样14 d的收缩值较同期P·O 42.5水泥净浆试样收缩值低51.8%;在标准养护条件下,复合胶凝材料的水化产物主要为C-S-H凝胶、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂和钙矾石(Aft),钒钛铁尾矿水化反应后残余矿物相石英和透辉石颗粒与水化产物的凝聚效应为复合胶凝材料的强度提供了保障,透辉石水化生成Mg(OH)₂对胶凝体系早期自收缩起到抑制作用。

关键词:钒钛铁尾矿;复合胶凝材料;掺量;透辉石;凝聚效应

中图分类号:X757,TU528

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2023)01-0098-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and properties of composite cementitious materials containing vanadium-titanium iron ore tailings

Wang Changlong¹, Ma Jintao¹, Yang Fenghao², Zhang Gaoqing^{1*}, Chen Jingliang¹, Jing Jianlin¹,
Li Xin¹, Zhai Yuxin³, Liu Feng⁴

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. China Railway Construction Group Co., Ltd., Beijing 100040, China; 4. Construction Development Co., Ltd., China Railway Construction Group, Baoding 074207, Hebei, China)

Abstract: In order to improve the high-quality and large-scale effective utilization of vanadium-titanium iron ore tailings (VIOTs), composite cementitious materials (CCM) were prepared with VIOTs as the main raw materials. The effects of grinding characteristics of VIOTs, content of VIOTs on the prop-

收稿日期:2022-08-31

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1903602-01);河北省自然科学基金(E2020402079, E2022402103);河北省科技重大专项项目(21283804Z);固废资源化利用与节能国家重点实验室开放基金(SWR-2020-004);中铁建设集团有限公司科技研发计划(22-14b, 22-11b),邯郸市科学技术研究与发展计划项目(21422111260)。

作者简介:王长龙,1977年出生,汉,男,黑龙江七台河人,教授,博导,主要从事固废资源化利用, E-mail: baistuwong@139.com; *通讯作者:张高青,1981年出生,汉,男,河北邢台人,讲师,硕士,主要从事固废基混凝土研究, E-mail: jngczg@163.com。

erties of CCM and hydration mechanism of CCM were investigated via means of particle size analysis, mechanical property test, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the specific surface area of VIOTs grinding for 30 minutes reaches $400 \text{ m}^2/\text{kg}$, and its 28-day activity index is close to 70%. When the content of VIOTs is 27%, the cement-sand ratio is 1 : 3 and the water-binder ratio is 0.4, the 3-day and 28-day compressive strength of the CCM are 14.9 MPa and 32.6 MPa respectively, the standard consistency is 32.6%, the initial setting time is 125 min and the final setting time is 396 min. The 14-day shrinkage value of CCM paste is 51.8% lower than that of P·O 42.5 cement paste at the same age. The hydration products of the CCM are mainly C-S-H gel, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and ettringite (AFt) under standard curing conditions, and the coagulation effect of quartz and diopside particles and hydration products after the hydration reaction of vanadium-titanium iron ore tailings is the guarantee for the strength of the CCM. The hydration of diopside to form $\text{Mg}(\text{OH})_2$ can inhibit the early self-shrinkage of the cementitious system.

Key words: vanadium-titanium iron ore tailings (VIOTs), composite cementitious materials (CCM), content, diopside, coagulation effect

0 引言

为达到“碳达峰”与“碳中和”目标^[1-2], 占全球 CO_2 排放量 7% 的水泥混凝土行业同样面临绿色转型这一问题^[3-4]。随着城市建设的逐渐加快, 大量尾矿、钢渣、建筑垃圾等工矿业固体废弃物堆存量日益增大, 加重了对环境的危害^[5]。研究表明, 利用工矿业固体废弃物生产或制备水泥及混凝土能有效减少水泥的使用, 改善混凝土的微结构, 该举措极大地促进工矿业固体废弃物的资源化再利用^[6-8]。

作为一种工业选矿固体废弃物, 铁尾矿的产出量巨大, 而综合利用率仅为 7%^[9-11]。就尾矿的固废利用效率而言, 生产建筑材料是目前综合利用铁尾矿的主要方式^[12-14]。Li 等^[15]将配比为以铁尾矿 : 水泥熟料 : 高炉矿渣 : 石膏 = 30 : 30 : 34 : 6 的物料制备出的复合胶凝材料力学强度与 42.5 普通硅酸盐水泥相近。利用钒铁磁铁矿制备水泥熟料, 不但其性能优于 42.5 普通硅酸盐水泥的水泥熟料, 而且尾矿中含有的微量元素可改善水泥生料易烧性, 降低能耗^[16]。Cheng 等^[17]用机械粉磨后的铁尾矿粉代替部分水泥, 所制备的混凝土抗渗能力强, 抗冻融性能较好。常宁^[18]将钒钛磁铁矿粉、硅灰部分替代水泥制备硅酸钙板用复合胶凝材料, 用该材料与 1% 橡胶粉配伍制备的隔声板材抗折强度达到了 8.8 MPa。铁尾矿粉的掺加有助于减小胶凝材料水化放热总量, 同时提高胶凝材料硬化浆体结构的致密性和耐久性^[19-21]。由于钒钛铁尾矿富含矿物组分石英、透辉石, 而主要组成矿物透辉石的存在使得尾矿中 MgO 的含量较高, 易引起水泥混凝土体积

稳定性问题。按照 GB 175-2007《通用硅酸盐水泥》要求胶凝体系中 MgO 含量最高不超过 6%, 而已有的关于富含透辉石矽卡岩类尾矿制备建材资源化研究中, 忽略了透辉石矿物在水泥混凝土中作用效应研究。

笔者以钒钛铁尾矿为主要原料制备复合胶凝材料, 采用粒度分析、力学性能测试、X 射线衍射 (XRD) 及扫描电镜 (SEM) 测试等手段, 研究了钒钛铁尾矿细度及掺量对复合胶凝材料物理化学性能的影响及水化机理, 为富含透辉石类的矽卡岩型尾矿的研究和应用提供依据。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

1) 钒钛铁尾矿

钒钛铁尾矿化学成分见表 1, 主要是 SiO_2 、 CaO 、 MgO 等氧化物; 矿物成分见图 1(a), 主要矿物组成有透辉石、石英、铁角闪石等矿物。钒钛铁尾矿富含石英和透辉石, 属于矽卡岩型尾矿, 其内 Mg 含量较高, 需要考虑制品的安定性。从已有研究^[22]来看, 钒钛铁尾矿富含的钙、硅、镁质氧化物使得其具有一定的火山灰活性。

2) 粉煤灰

化学成分列于表 1。试验用粉煤灰表观密度 $2.28 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 活性指数为 79.6%。矿物成分主要为石英和莫来石(见图 1(b))。该粉煤灰满足 GB/T 1596-2017 标准 II 级粉煤灰要求。

3) 矿渣粉

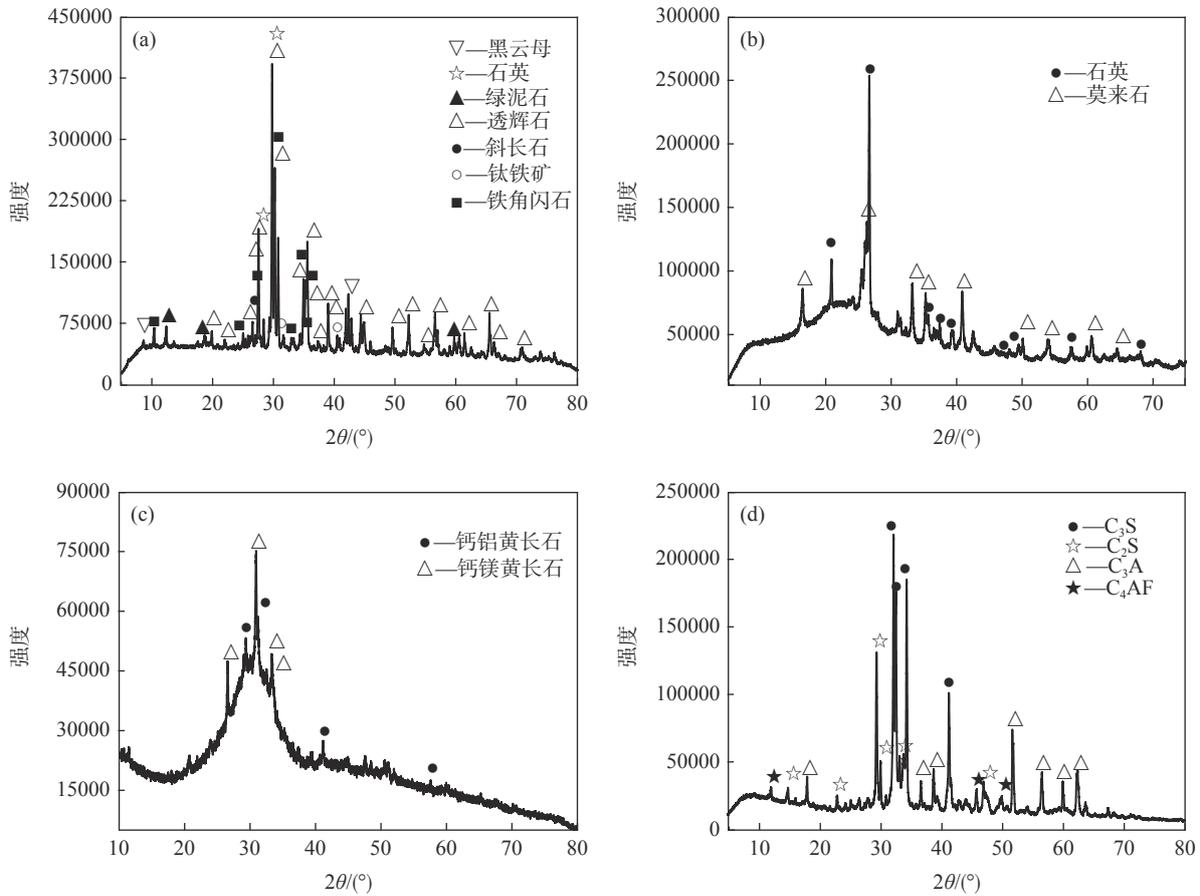
化学成分列于表 1。试验用矿渣粉表观密度为

2.96×10³ kg/m³, 流动性比为 97.5%, 7 d 和 28 d 活性指数分别为 80%、105%。矿物组成见图 1(c), 主要

为钙镁黄长石和钙铝黄长石, 满足 GB/T 18046-2017 标准 S95 级矿粉要求。

表 1 原料的化学成分
Table 1 Chemical compositions of raw materials

原料	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	烧失量	其他
钒钛铁尾矿	21.62	44.47	10.78	11.21	7.39	0.86	0.55	0.23	0.09	2.08	0.72
粉煤灰	3.25	45.94	4.36	0.40	35.17	1.35		0.42	0.31	7.86	0.94
矿渣粉	39.12	29.88	0.78	9.06	14.77	2.19	0.53	0.41	1.81	0.62	0.83
水泥	56.10	23.26	2.69	3.96	6.89	0.40	0.46	0.67	2.12	3.02	0.43



(a) 钒钛铁尾矿; (b) 粉煤灰; (c) 矿渣粉; (d) 水泥

图 1 原料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of raw materials

4) 水泥

选用 P·O 42.5 级, 化学成分见表 1。矿物组成见图 1(d), 主要为 C₃S 和 C₂S。主要理化性质见表 2。

表 2 水泥的主要理化性质

Table 2 Main physical and chemical properties of cement

表观密度/(kg·m ⁻³)	细度/(m ² ·kg ⁻¹)	凝结时间/min		28 d 强度/MPa	
		初凝	终凝	抗折	抗压
3.08×10 ³	356	55	365	7.2	60.7

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

首先将原料进行干燥处理, 即将钒钛磁铁尾矿、矿渣、粉煤灰和水泥用电热鼓风干燥箱烘干到含水量小于 0.10%, 再称取 5 kg 钒钛磁铁尾矿装入 Ø 500 mm×500 mm SM 型水泥试验球磨机粉磨 30 min。随后, 将粉磨好的钒钛磁铁尾矿与矿渣粉、粉煤灰、水泥及水按一定比例经胶砂搅拌机搅拌 30 s 后加

入标准砂搅拌之后注入三联试模(型号为 4 cm×4 cm×16 cm),将试模中的砂浆震实并放置 24 h 后脱模,将试块放入标准养护箱(箱内条件:温度为 19~21 ℃、湿度≥95%)中养护,养护指定龄期时测定其力学强度。

将最优配比下复合胶凝材料的特性按 GB/T 346-2011 确定。将标准稠度下的料浆注入模具(型号为 3 cm×3 cm×5 cm),振实并在 24 h 后脱模,并放入标准养护箱(箱内条件:温度为 19~21 ℃、湿度≥90%)内养护,采用 ISO-160 型比长仪(精度为 0.001 mm)测量脱模长度(l_0),然后继续标准养护至设置龄期后测定试件长度(l_t),取试块中心部位进行物相组成及结构测试。

1.2.2 样品表征

粒度分析采用 Mastersizer2000 激光粒度分析仪对粉料的粒度分布进行测试,测试范围为 0.02~2 000.00 μm;不同龄期试样的强度测试参照 GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO)法》进行;试样的力学性能测试使用 YES-300 型数显液压压力试验机,试验机的加荷速率为(2.0±0.5)kN/s,最大负荷为 300 kN。

利用荷兰 X'Pert Power 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的矿物组成,采用德国卡尔蔡司公司生产的 ZeissSupra55 型扫描电子显微镜(SEM)加配布鲁克 Quantax 电制冷能谱仪(EDS)对样品进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 钒钛尾矿粉磨特性研究

2.1.1 不同粉磨时间钒钛磁铁尾矿细度分析

图 2 表示不同粉磨时间钒钛铁尾矿粒径累计分布,表 3 则是不同粉磨时间钒钛铁尾矿的特征粒径及比表面积。由图 2 及表 3 可知,钒钛铁尾矿经过粉磨后粒径逐渐减小,整体向小粒径集中靠拢。机械粉磨使得尾矿粉的特征粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 逐渐减小。随着粉磨时间增长(30 min 以内),特征粒径减小程度较大;继续粉磨至 40 min 时,尾矿粉的特征粒径减小程度开始减弱。相应地,尾矿粉的 D_{50} 、 D_{90} 同样存在这一趋势。此外,尾矿的比表面积也存在增大减缓趋势,粉磨时间从 10 min 增长至 20 min 时,比表面积增大超一倍,随后增速放缓,粉磨 40 min 后尾矿粉磨效率降低,此时比表面积为 485 m²/kg。总体上看,钒钛铁尾矿经过机械力粉磨颗粒粒径逐

渐减小,但粉磨时间不宜过长,避免出现“团聚”现象。

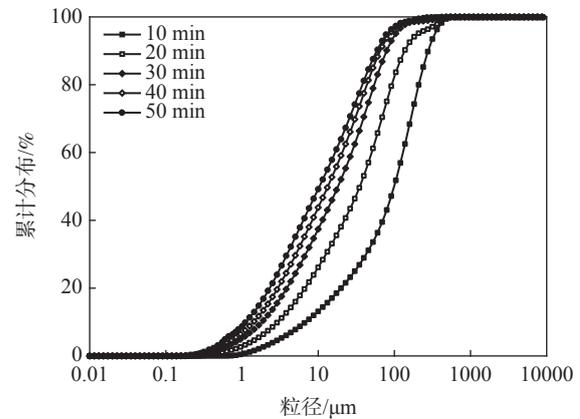


图 2 不同粉磨时间钒钛铁尾矿粒度累积分布
Fig. 2 Cumulative distribution of VIOFs with different fineness

表 3 不同粉磨时间钒钛铁尾矿的特征粒径及比表面积
Table 3 Characteristic particle size and specific surface area of VIOFs at different grinding times

磨矿时间/min	特征粒径/μm			比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	
10	6.839	99.462	277.966	158
20	2.733	35.251	135.541	354
30	1.822	18.245	79.059	400
40	1.417	13.395	65.356	485
50	1.120	10.408	58.900	566

2.1.2 不同粉磨时间钒钛磁铁尾矿的活性分析

依据 YB/T 4501-2016 行业标准,对钒钛铁尾矿活性进行测试,结果见图 3。尾矿在粉磨 10 min 时,活性并没有得到有效激发。钒钛铁尾矿粉磨 20 min 及以上时,其活性指数均大于 60%,依据标准要求其属于活性掺合料。整体而言,尾矿在粉磨后 28 d 活性指数有所增加,但也存在个例。结合表 3 看出,尾矿在粉磨时间由 30 min 增长至 40 min 时,比表面积增大了 21.25%,而活性却降低了 1.7%,在一定范围内比表面积与活性指数并不是正比关系。粉磨至 50 min 时,活性指数达到 73.5%,仅比尾矿粉磨 30 min 时的活性指数增大了 3.4 个百分点,粉磨效率有所降低,故尾矿粉磨 30 min 较为合适。

2.2 复合胶凝材料的制备

2.2.1 钒钛磁铁尾矿掺量对复合胶凝材料性能的影响

参照《用于水泥和混凝土中的铁尾矿粉》(YB/T 4561-2016)要求,将粉磨 30 min 后,比表面积为

400 m²/kg 的钒钛铁尾矿粉与水泥、粉煤灰、矿渣混合,按水胶比 0.4,胶砂比 1 : 3 制定配合比,并测定胶砂试块抗压强度,结果见表 4。

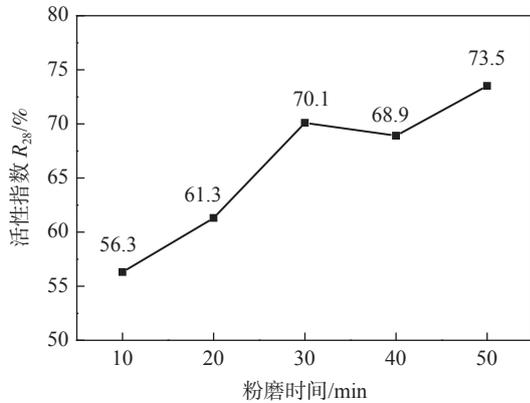


图 3 不同粉磨时间钒钛铁尾矿活性指数

Fig. 3 Activity index of VIOTs with different grinding time

表 4 复合胶凝材料配合比
Table 4 Mix proportion of CCM

编号	原材料配比/%				抗压强度/MPa	
	水泥	钒钛铁尾矿粉	矿渣粉	粉煤灰	3 d	28 d
A0	100				25.4	52.6
B1	30		35	35	15.1	32.6
B2	30	35	35		14.6	31.1
B3	30	35		35	9.7	21.7
C1	30	15	39	16	16.4	34.9
C2	30	27	27	16	14.9	32.6
C3	30	39	15	16	13.5	28.4

可以看出,各组配合比抗压强度有明显的差异。对比 A0、B 组试验结果可知:矿渣的活性大于钒钛铁尾矿和粉煤灰,固定水泥、矿渣掺量的情况下,相同掺量的钒钛铁尾矿和粉煤灰对复合胶凝材料的影响相近,28 d 抗压强度仅相差 1.5 MPa。对比 A0、C 组试验结果可知:固定粉煤灰掺量的情况下,尾矿掺量增加、矿渣粉掺量减少,使得复合胶凝材料力学强度逐渐减小,其中,C2 组强度相较 C1 组减小程度并不明显,仅减小了 6.6%,尾矿掺量增大至 39%,复合胶凝材料的力学强度降至最小,28 d 抗压强度仅为 28.4 MPa。在保障复合胶凝材料基本力学性能的情况下,提高尾矿利用率,确定 C2 组试验为最优配合比。

2.2.2 复合胶凝材料的工作性能和安全性分析

将复合胶凝材料的优化配比(钒钛铁尾矿粉 : 矿渣粉 : 粉煤灰 : 水泥=27 : 27 : 16 : 30)进行标准稠度、初凝及终凝时间和流动度测试,测试结果如表 5 所示。

表 5 复合胶凝材料的工作性能
Table 5 Working property of CCM

标准稠度/%	凝结时间/min		安定性/mm		
	初凝	终凝	试件1	试件2	均值
32.6	125	396	2.0	2.5	2.25

从表 5 可以看出,复合胶凝材料的标准稠度为 32.6%,略大于普通硅酸盐水泥(标准稠度为 27% ~ 31%),说明复合胶凝材料需水量较大。其初凝时间为 125 min、终凝时间为 396 min,满足 GB175-2007 标准中规定的要求。经煮沸两组试件膨胀均值均为 2.25 mm,安定性合格。

图 4 反应的是 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥和复合胶凝材料的体积稳定性变化趋势。从图 4 可以看出,P·O 42.5 普通硅酸盐水泥、复合胶凝材料的净浆试样具有收缩特性,然而两者收缩程度明显不同,后者收缩程度较小。14 d 时两者的收缩率分别为 2.501×10^{-6} 和 1.205×10^{-6} ,掺入钒钛铁尾矿粉的复合胶凝材料试样 14 d 的收缩值较同龄期 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥收缩值降低了 51.8%,分析原因可能是钒钛铁尾矿中富含透辉石,而其内 Mg 含量较高,具有一定的膨胀性,抑制了胶凝材料的自收缩,使得复合胶凝材料的体积稳定性优于 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,安全性得到保障。

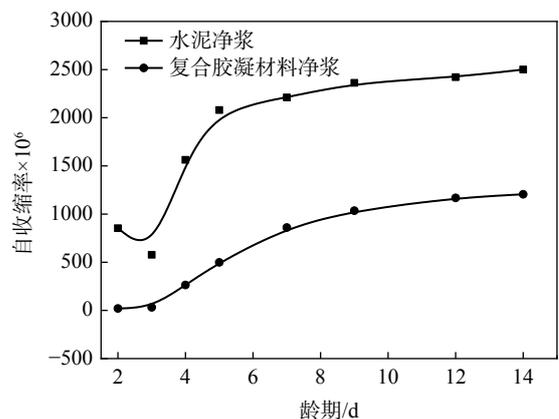


图 4 水泥和复合胶凝材料净浆试样体积稳定性比较
Fig. 4 Volume stability comparison between pure cement and CCM paste

2.3 复合胶凝材料水化机理分析

2.3.1 复合胶凝材料的物相组成分析

图 5 为复合胶凝材料不同龄期的 XRD 图谱。从图 5 看出,复合胶凝材料的水化产物主要有 Ca(OH)₂ (CH)、Mg(OH)₂ (MH)、C-S-H 凝胶、钙矾石(Aft)以及石英和透辉石。随着反应龄期的增长,

体系中各矿物发生了不同程度的改变。在水化初期, CH、C-S-H 凝胶衍射峰明显增强, 这是由于水泥中的 C₃S、C₂S 迅速发生水化, 生成 C-S-H 凝胶^[23-25] (见式(1)和(2)):

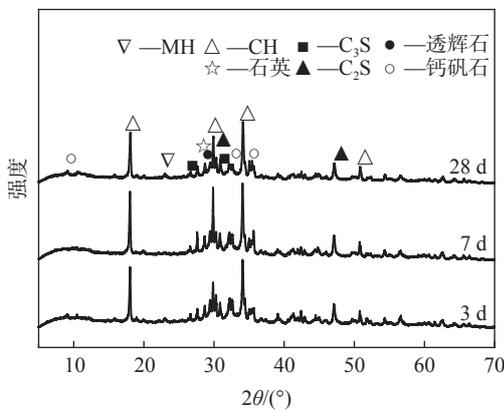
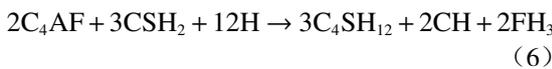
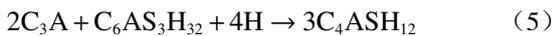
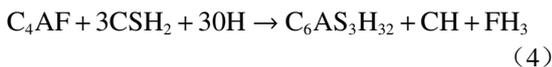
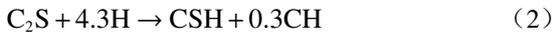


图 5 复合胶凝材料净浆的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of CCM paste

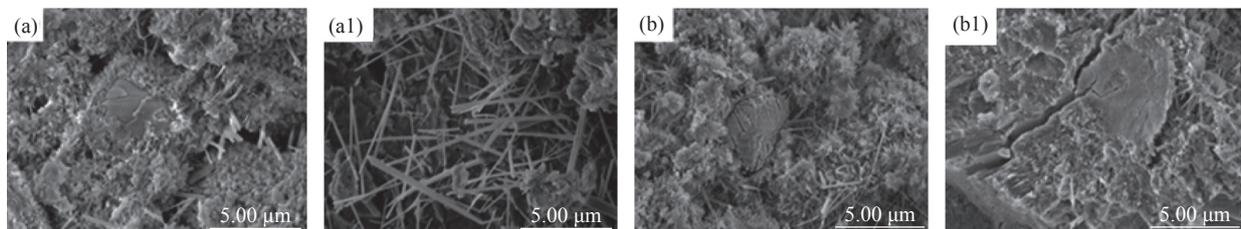
随着水化的进行, 尾矿中的活性组分与 CH 发生二次水化反应使得 CH 在水化后期的衍射峰逐渐减弱。此外, 体系中其他水化过程可用方程式(3)~(6)表示。

此外, 透辉石中活性 MgO 水化后生成 MH, 使得体系碱性增大, 进一步激发矿渣、粉煤灰水化, 体系强度得以提高。图中衍射角为 23°处, MH 的衍射峰稍有增强, 随着龄期增长, MH 含量过多会造成结

构不稳定。可以看出, 石英衍射峰未有明显变化, 这主要是因为尾矿内含有惰性 SiO₂, 使得尾矿活性低, 标准养护 28 d 后仍未能参加反应。在衍射角为 35°时, AFt 的衍射峰明显增强, 强度进一步得到提高。此外, 透辉石衍射峰出现减弱趋势, 可见部分透辉石参与体系反应^[22]。

2.3.2 复合胶凝材料的微观结构分析

图 6 为纯水泥体系和复合胶凝材料净浆水化 3、28 d 的 SEM 形貌。可以看出, 纯水泥水化 3 d 时, 已经生成了大量无定型的 C-S-H 晶体和少量短小的针棒状 AFt 晶体, 中心区域可见未水化的水泥颗粒, 水化产物明显孔隙, 浆体密实度不高; 水化至 28 d 时(见图 6(a1)), 体系内的水化产物逐渐增多且相互交织, 有大量相互交织的细长棒状 AFt 和团聚 C-S-H 凝胶生成^[26-28]。复合胶凝材料净浆水化 3 d 时, 可见少量细长棒状的 AFt 和无定型 C-S-H 凝胶交织在一起, 未反应的颗粒嵌在水化产物中, 起到很好的物理填充作用; 图 6(b)水化产物形态较图 6(a)中松散, 针棒状的 AFt 晶体较细小, C-S-H 晶体在团聚体略显分散, 而图 6(a)中的 C-S-H 晶体有的已经凝结成颗粒状; 同时图 6(a)中未水化的水体颗粒紧密镶嵌在水化产物中, 而复合胶凝材料水化 3 d 的图中未水化的颗粒周边镶嵌不够紧密, 存在缝隙和大孔洞, 颗粒的微集料效应要比纯水泥的效果差。水化 28 d 时, 水化反应产物以 C-S-H 晶体为主, 硬化浆体结构变得更加紧密, C-S-H 晶体凝聚成板状, 板状晶体间有 2~5 μm 的裂缝贯穿于整个板块, 板块的周边可见针状的 AFt 数量较少, 板块的表面附着有 C-S-H 凝胶, 硬化浆体的致密性增强。在标准养护条件下, 随着水化反应的进行, 复合胶凝材料体系中由松散无定型化向致密化转变, 凝聚效应的存在为复合胶凝材料的力学性能提供了保障。



(a) 水泥, 养护 3d; (a1) 水泥, 养护 28d; (b) 复合胶凝材料, 养护 3d; (b1) 复合胶凝材料, 养护 28d

图 6 养护 3 d 和 28 d 龄期水化产物的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of hydration produces after curing 3 d and 28 d

2.3.3 复合胶凝材料的水化行为分析

硅酸盐水泥的主要矿物成分有 C₃S、C₂S、C₃A

及 C₄AF, 水泥在加水后, 水化立即进行, 几分钟内钙矾石晶体、CH 晶体、MH 晶体以及无定形 C-S-H

凝胶等随即生成。随着钒钛铁尾矿、矿渣粉等辅助胶凝材料的加入,体系的水化过程有所改变,体系中CH含量呈现先增加后减少的趋势,这说明体系中发生了二次水化反应。水泥在加水后率先发生水化生成碱性水化产物CH,激发了矿渣、粉煤灰、铁尾矿中活性的 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物不断释放 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 及 OH^- 等,溶液中pH值有所升高,溶液中 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 、 HSiO_4^{3-} 不断增多。粉磨后的铁尾矿微粉及具有潜在水硬性的矿渣中原有的硅(铝)氧四面体结构失稳并参与水化,与 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 和 SiO_4^{4-} 等离子生成C-S-H凝胶和AFt,多种原料的协同水化提升了结构性能^[29-31]。

此外,在水泥水化后的碱性产物CH激发钒钛铁尾矿的过程中,尾矿中的活性透辉石同样参与水化反应,颗粒表面的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子进入溶液,使浆体碱度进一步提高,使得颗粒表面的硅氧四面体的硅氧键发生断裂,溶出部分可溶硅,促进C-S-H凝胶的生成^[22,32]。随着水化反应的持续进行,过多的 Mg^{2+} 溶出并生成MH,使得结构发生微膨胀,缓解了胶凝材料水硬化过程中的收缩,使结构体积稳定性优于普通硅酸盐水泥。

除了原料的火山灰效应发挥作用外,铁尾矿微粉、粉煤灰的微集料效应及凝聚效应对体系发展也有一定作用。微集料效应是指微细颗粒具有物理填充作用,可在一定程度上提高体系强度。凝聚效应则是指水化反应过后未参与反应的成分同水化产物共同作用的结果。两者均对复合胶凝材料的水化硬

化起到重要作用,是水化早期浆体强度的重要来源。结合上两节内容可知,水泥掺量的减少使得浆体强度大幅降低,但铁尾矿、矿渣、粉煤灰的加入导致的火山灰效应及微集料效应实现了浆体强度提高的可能。标准养护条件下,复合胶凝材料水化后生成的C-S-H凝胶和AFt与未参与水化的残余矿物相石英和透辉石颗粒之间的凝聚效应为复合胶凝材料的强度提供了保障。

3 结论

1) 钒钛铁尾矿经30 min粉磨,比表面积达到 $400 \text{ m}^2/\text{kg}$,此时其28 d活性指数为70.1%,尾矿掺量为27%,胶砂比为1:3,水胶比为0.4时,所制备的复合胶凝材料胶砂试块28 d抗压强度为32.6 MPa,标准稠度为32.6%,初凝时间为125 min,终凝时间为396 min,复合胶凝材料净浆试样14 d的收缩值较同龄期P·O 42.5水泥净浆试样收缩值低51.8%。

2) 在标准养护条件下,复合胶凝材料水化后生成的C-S-H凝胶和AFt与未参与水化的残余矿物相石英和透辉石颗粒之间的凝聚效应为复合胶凝材料的强度提供了保障。

3) 研究的钒钛铁尾矿富含透辉石,而透辉石Mg含量高,生成的水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有一定膨胀性,但在一定程度上缓解复合胶凝材料的收缩,使其体积稳定性较好。研究钒钛铁尾矿为矽卡岩型尾矿的综合利用提供了借鉴。

参考文献

- [1] Nielsen P, Boone M, Horckmans L, *et al.* Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO_2 pressure—microstructure and strength development[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2019, 36: 124–134.
- [2] Yan W, Meng Z H, Zou M Y, *et al.* Neutralization reaction in synthesis of carbon materials for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122547.
- [3] Mo L, Zhang F, Deng M, *et al.* Accelerated carbonation and performance of concrete made with steel slag as binding materials and aggregates[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 83: 138–145.
- [4] Turner L K, Collins F G. Carbon dioxide equivalent ($\text{CO}_2\text{-e}$) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete[J]. *Construction and Build Materials*, 2013, 43: 125–130.
- [5] Wang Aiguo, He Maocan, Mo Liwu, *et al.* Research progress of building materials prepared from the carbonized curing steel slag[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(17): 2939–2948.
(王爱国, 何懋灿, 莫立武, 等. 碳化养护钢渣制备建筑材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(17): 2939–2948.)
- [6] Wang Changlong, Ye Pengfei, Zhang Kaifan, *et al.* Study on preparation and hydration mechanism of composite cementitious materials using molybdenum tailings[J]. *Metal Mine*, 2020, (9): 41–47.
(王长龙, 叶鹏飞, 张凯帆, 等. 钼尾矿复合胶凝材料的制备及其水化机理研究[J]. *金属矿山*, 2020, (9): 41–47.)
- [7] Ghafari E, Ghahari S A, Costa H, *et al.* Effect of supplementary cementitious materials on autogenous shrinkage of ultra-high performance concrete[J]. *Construction and Build Materials*, 2016, 127: 43–48.
- [8] Meng W, Khayat K H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 105: 64–71.

- [9] Shuai Y, Zhou W T, Han Y X, *et al.* Efficient enrichment of iron concentrate from iron tailings via suspension magnetization roasting and magnetic separation[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22(1): 1152–1162.
- [10] Wang W, Ye P F, Zhou X L, *et al.* Effects of reductant type on coal-based direct reduction of iron ore tailings[J]. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2018, 42(3): 453–466.
- [11] Shuai Y, Zhang Q, Heng Y, *et al.* Efficient iron recovery from iron tailings using advanced suspension reduction technology: A study of reaction kinetics, phase transformation, and structure evolution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 404: 124067.
- [12] Menders B C, Pedroti L G, Fontes M P F, *et al.* Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227: 1–13.
- [13] Cui X W, Geng Y, Li T, *et al.* Field application and effect evaluation of different iron tailings soil utilization technologies[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 173: 1–12.
- [14] Li X G, Wang P Q, Qin J Y, *et al.* Mechanical properties of sintered ceramsite from iron ore tailings affected by two-region structure[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 240: 117919.
- [15] Li C, Sun H H, Bai J, *et al.* Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3): 71–77.
- [16] Yang Fei, Sun Xiaomin. Preparation of ordinary portland cement clinker from vanadium-titanium magnetite tailing[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(2): 75–81.
(杨飞, 孙晓敏. 利用钒钛磁铁尾矿制备普通硅酸盐水泥熟料的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(2): 75–81.)
- [17] Cheng Y H, Huang F, Qi S S, *et al.* Durability of concrete incorporated with siliceous iron tailings[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 242: 118147.
- [18] Chang Ning. Study on preparation of soundproof board from vanadium titanium magnetite tailings composite cementitious material[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2020.
(常宁. 钒钛磁铁尾矿复合胶凝材料制备隔声板材的研究[D]. 邯郸: 河北工程大学: 2020.)
- [19] Ling G, Shui Z H, Gao X, *et al.* Utilizing iron ore tailing as cementitious material for eco-friendly design of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. *Materials*, 2021, 14(8): 1829–1843.
- [20] Cheng Y, Huang F, Li W, *et al.* Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete[J]. *Construction and Build Materials*, 2016, 118: 164–170.
- [21] Yao G, Wang Q, Su Y W, *et al.* Mechanical activation as an innovative approach for the preparation of pozzolan from iron ore tailings[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106068.
- [22] Cui Xiaowei, Ni Wen, Geng Biyao, *et al.* Ash reactivity characteristics of diopside powder[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(6): 658–664.
(崔孝炜, 倪文, 耿碧瑶, 等. 透辉石粉的火山灰反应特性[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(6): 658–664.)
- [23] Wang S, Wang C L, Wang Q H, *et al.* Study on cementitious properties and hydration characteristics of steel slag[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2018, 27(1): 357–364.
- [24] Li N, Farzadnia N, Shi C J. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 214–226.
- [25] Wu M, Zhang Y S, Jia Y T, *et al.* Effects of sodium sulfate on the hydration and properties of lime-based low carbon cementitious materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 677–687.
- [26] Li Y, Qiao C Y, Ni W. Green concrete with ground granulated blast-furnace slag activated by desulfurization gypsum and electric arc furnace reducing slag[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269: 122212.
- [27] Wang C L, Ren Z Z, Huo Z K, *et al.* Properties and hydration characteristics of mine cemented paste backfill material containing secondary smelting water-granulated nickel slag[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2021, 60(6): 4961–4971.
- [28] Zhu Liping, Ni Wen, Gao Shujie, *et al.* Adaptability and early hydration of a cementing agent prepared with red mud, slag, flue gas desulphurization gypsum and a little cement clinker[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2015, 37(4): 414–421.
(祝丽萍, 倪文, 高术杰, 等. 赤泥-矿渣-脱硫石膏-少熟料胶结剂的适应性及早期水化[J]. *工程科学学报*, 2015, 37(4): 414–421.)
- [29] Jiang L H, Li C Z, Wang C, *et al.* Utilization of flue gas desulfurization gypsum as an activation agent for high-volume slag concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 205: 589–598.
- [30] Duan S Y, Liao H Q, Cheng F Q, *et al.* Investigation into the synergistic effects in hydrated gelling systems containing fly ash, desulfurization gypsum and steel slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 1113–1120.
- [31] Cho B, Choi H. Physical and chemical properties of concrete using GGBFS-KR slag-gypsum binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 436–443.
- [32] Zhang G Q, Wu P C, Gao S J, *et al.* Preparation of environmentally friendly low autogenous shrinkage whole-tailings cemented paste backfill material from steel slag[J]. *Acta Microscopica*, 2019, 28(5): 961–971.