

不同活化方式下硅质铁尾矿的粉磨特性 与胶凝活性

王述红, 刘长宇, 侯钦宽, 曹莹
(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 机械活化是提高尾矿活性的常用方法, 将化学活化剂加入粉磨体系中的机械-化学活化方式是更为有效的手段. 使用5种活化剂, 采用了单掺和复配的方式对硅质铁尾矿(iron ore tailings, IOTs)粉磨特性及早期胶凝活性的影响进行对比分析. 通过机械活化、机械-化学活化2种方式制备铁尾矿粉, 测定2种活化方式磨细后IOTs的粉磨特性——比表面积、颗粒粒径分布(PSD)及3, 7, 28 d胶凝活性, 利用XRD和SEM分析水化产物. 结果表明: 在相同的粉磨时间内, 各活化剂的加入均能提高IOTs比表面积, 粉磨90 min时添加复合活化剂的机械-化学活化与机械活化相比最多提高30.43%; 活化剂的加入提高IOTs粉磨效率使PSD区间更窄; 水化早期胶凝体系的强度提高主要是活化剂可促进钙矾石形成, 后期强度提高是因为尾矿活性提高. 本研究对硅质铁尾矿的高效利用具有重要意义.

关键词: 硅质铁尾矿; 机械-化学活化; 粉磨特性; 胶凝活性; 水化产物

中图分类号: TU 528 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)07-1028-09

Grinding Characteristics and Gelling Activity of Siliceous Iron Ore Tailings Under Different Activation Modes

WANG Shu-hong, LIU Chang-yu, HOU Qin-kuan, CAO Ying

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Shu-hong, E-mail: shwang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Mechanical activation is a commonly used method to improve the activity of tailings, and adding chemical activators to the grinding system is a more effective method. Five types of activators were used to compare and analyze the grinding characteristics and early gelation activity of siliceous iron ore tailings (IOTs) using single and composite methods. Iron ore tailings powder was prepared by mechanical activation and mechanochemical activation, and the grinding characteristics of IOTs after grinding were measured, including specific surface area, particle size distribution (PSD), and gelation activity at 3, 7, 28 d. The hydration products were analyzed by using XRD and SEM. The conclusion shows that the addition of various activators can increase the specific surface area of IOTs within the same grinding time, and the mechanical chemical activation with the addition of composite activators at 90 minutes of grinding can increase by up to 30.43% compared with mechanical activation. The addition of activators improves the grinding efficiency of IOTs, resulting in a narrower PSD range. The strength increase of cementitious system in the early stage of hydration is mainly due to the fact that activator can promote the formation of ettringite, while the strength increase in the later stage is due to the improvement of tailings activity. This study is of great significance for the efficient utilization of siliceous iron ore tailings.

Key words: siliceous iron ore tailings; mechanical-chemical activation; grinding characteristics; gelling activity; hydration products

收稿日期: 2023-03-17

基金项目: 中国-中东欧国家高校联合教育项目(2021111); 辽宁省重点科技计划项目(2019JH2-10100035); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2101018).

作者简介: 王述红(1969-), 男, 江苏泰州人, 东北大学教授, 博士生导师.

使用工业废料可节省能源和资源,降低混凝土成本并减少二氧化碳排放^[1-2].近年来,矿物尾矿做掺合料显示出其作为水泥替代品潜力巨大,但提高其利用率、扩大应用范围是亟待解决的问题^[3].

文献[4-6]研究表明高硅质铁尾矿经机械活化后替代部分水泥是可行的,适当掺量可以提高混凝土耐久性,且满足抗碳化性要求.文献[7]表明机械活化的IOTs在氧化钙提供的碱性环境中具有胶凝性能,研磨时间延长有利于提高火山灰活性.朴春爱等^[8]发现随着粉磨时间的延长,IOTs比表面积呈现先增后减趋势,适当掺量可提高砂浆强度.Han等^[9]研究表明IOTs细粉试样硬化浆体孔隙结构细,砂浆抗压强度高.机械力活化尾矿28 d活性指数一般>65%,在一定掺量范围内可以改善混凝土各项性能,但存在粉磨时间较长、早期强度不足等缺点.

机械-化学活化方式具有效果好、成本低、工艺简单等特点^[10-12].Qian等^[10]在研磨过程中加入 Na_2SO_4 使水泥体系抗压强度提高.朴春爱^[12]通过化学-机械耦合活化发现添加活化剂会使铁尾矿粉的粒度分布变得更窄,并增加颗粒细化程度.匡敬忠等^[13]通过机械-化学活化方式采用三元活化剂达到最优活化效果.机械-化学活化方式具

有良好的应用前景,但化学活化剂的加入对尾矿粉磨效果及其对复合胶凝体系早期性能的影响有待进一步研究.

结合文献[12-14]的研究,采用2种硫酸盐(NS,CS)、混凝土常用外加剂(CF)、铝酸盐(CA)、一种醇氨类活化剂三乙醇胺(TEA)作为化学活化剂.通过机械、机械-化学2种方式制备活性IOTs,研究粉磨时间和小剂量活化剂对硅质铁尾矿粉磨特性及早期胶凝强度的影响规律,通过XRD,SEM对其水化进程和水化产物进行分析,探究复合活化剂对硅质铁尾矿粉磨特性及其胶凝活性的影响机理.

1 试验材料与试验方法

1.1 材料与试剂

本研究所用材料主要包括:普通硅酸盐水泥P.I 42.5,其基本物理力学性能见表1,化学组成见表2.砂子为厦门艾思欧标准砂公司生产的ISO标准砂;试验采用的活化剂均为分析纯化学试剂(有效成分质量分数均 $\geq 99\%$),分别为硫酸盐(NS,CS),混凝土常用外加剂(CF),铝酸盐(CA),三乙醇胺(TEA).

表1 P.I 42.5水泥性能
Table 1 P.I 42.5 cement performance

| 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) | 凝结时间/min | | 抗压强度/MPa | | |
|--|----------|-----|----------|-------|-------|
| | 初凝 | 终凝 | 3 d | 7 d | 28 d |
| 358 | 172 | 234 | 26.45 | 33.09 | 46.85 |

表2 水泥和铁尾矿的化学组成(质量分数)
Table 2 Chemical composition of cement and iron tailings (mass fraction) %

| 材料 | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | MgO | SO_3 | Na_2O |
|-----|----------------|-------------------------|-------|-------------------------|------|---------------|-----------------------|
| 水泥 | 20.60 | 4.57 | 63.27 | 2.59 | 3.29 | 2.11 | 0.55 |
| 铁尾矿 | 74.89 | 4.39 | 4.28 | 9.78 | 4.52 | 0.47 | 0.59 |

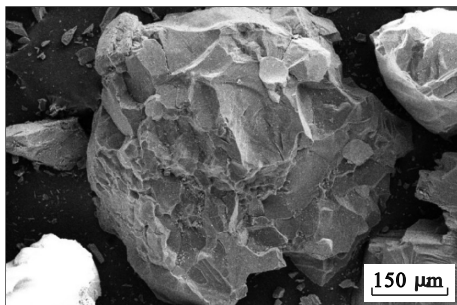


图1 原状IOTs颗粒形貌

Fig. 1 Morphology of undisturbed IOTs particles

铁尾矿取自辽阳某铁矿,根据表2中结果, SiO_2 是该铁尾矿的主要成分,属于高硅类铁尾矿.从图1看出,铁尾矿的颗粒为无规则结构,颗粒表面较粗糙,棱角分明且存在较多微裂痕.激光粒度分析结果表明粒径 $>40 \mu\text{m}$ 的微粒占86.86%,大部分大于 $100 \mu\text{m}$,颗粒间存在一定程度的级配,且远大于水泥的粒径分布,此类铁尾矿属于特细砂,若作为细骨料配制混凝土,砂粒表层的水泥浆膜比中砂薄,在同样水泥浆量情况下会使混凝土的流动性显著下降^[15].因此,未经处理的

原状 IOTs 替代水泥会对混凝土性能起抑制作用,因此有必要对其进行机械活化处理.

1.2 试验方法

1.2.1 铁尾矿的活化方式

试验设备为长沙天创粉磨技术有限公司制造,型号为 XQM-4. 在 105°C 下恒温烘干铁尾矿,球磨参数根据研究^[16]确定:球料比 3.75:1,转速 360 r/min 进行机械研磨. 无机活化剂按一定比例直接加入球磨体系, TEA 用去离子水稀释后均匀喷涂在铁尾矿表面.

机械活化不同粉磨时间为 A 组, 机械-化学单一活化剂为 B 组, 复合活化剂不同比例为 C 组, 复合活化剂不同粉磨时间为 D 组. 数字 1~6 对应粉磨时间 30, 60, 90, 120, 150, 180 min.

1.2.2 铁尾矿活性试验

参照 GB/T17671—1999 制备试验胶砂试块, 并在标准条件(温度(20±1) °C, HR>95%) 养护至指定龄期. 通过测定各养护时间试块的抗压强度, 并计算砂浆试块的活性指数, 研究不同活化条件对尾矿砂浆力学性能的影响.

1.2.3 胶凝材料净浆制备

将机械活化、机械-化学活化效果最优铁尾矿粉以 30% 的比例替代水泥, 水胶 0.4 制备净浆试件, 养护规定龄期后将试块破碎, 并于无水乙醇中终止水化, 在(60±2) °C 下烘干后观察其微观形貌, 用研钵磨细后进行水化产物分析.

1.2.4 测试与表征

根据 GB/T8074—2008 采用 FBT-9 型全自动比表面积测定仪测定铁尾矿粉的比表面积.

采用 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪测得铁尾矿粉的 PSD.

采用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪对铁尾矿-水泥复合净浆试块进行物相分析, 两种活化方式下复合胶凝材料水化产物的物相组成.

采用 Thermo Scientific Apreo 2C 热场发射扫描电镜观察样品微观形貌.

2 结果及分析

2.1 机械活化对硅质铁尾矿比表面积及胶凝活性的影响

在机械力的作用下, 硅质铁尾矿中较大的颗粒逐渐向较小的颗粒转化, 可以有效地使矿物晶格产生错位和缺口, 增大矿物颗粒的比表面积, 从而达到提高活性的效果. 比表面积和胶凝活性相关^[17], 一定条件下比表面积增大, 胶凝体系的

抗压强度也随之增大, 其原因为: ①比表面积提高可以增大其与水的接触面积进而促进胶凝体系水化; ②较小的颗粒可以填充水化后的孔隙^[15]; ③随着粉磨时间的增加, 矿物的化学键断裂增多, 具有火山灰性的物质增多, 在水泥碱环境下发生火山灰反应. 因此, 探究粉磨方式对 IOTs 比表面积的影响具有一定指导意义.

2.1.1 机械活化对 IOTs 比表面积的影响

IOTs 不同粉磨时间的比表面积见图 2, 粉磨时间延长, IOTs 比表面积在粉磨前 150 min 逐渐增大, 在 150 min 达到最大值 589.80 m²/kg, 相比粉磨 30 min 比表面积 272.78 m²/kg 提高 116.22%, 继续增加粉磨时间, IOTs 比表面积迅速减小, 并在球磨罐底部出现了明显的团聚效应(图 3), 因此机械活化时间不应超过 150 min. 从图 2 中可以看出斜率越来越小, 说明随着粉磨时间的延长, 机械力对 IOTs 粉磨效率逐渐减小, 120~150 min 期间比表面积仅提高 3.97 m²/kg (0.68%). 若以比表面积作为粉磨效果评价标准, 120 min 可作为粉磨极限时间.

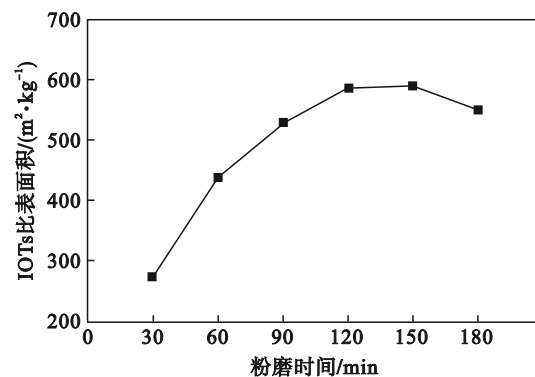


图 2 不同粉磨时间下的 IOTs 比表面积

Fig. 2 IOTs specific surface area under different grinding time



图 3 粉磨 180 min 的 IOTs 球磨罐

Fig. 3 IOTs ball mill jar for 180 min grinding

2.1.2 机械活化对 IOTs 胶凝活性的影响

从图 4 可以看出, IOTs 胶凝活性与其比表面积基本呈正相关关系, 机械活化 30 min 时 IOTs 的

28 d 抗压强度为 33.26 MPa, 活性指数为 70.99%, 但随粉磨时间延长机械活化 60, 90, 120, 150, 180 min IOTs 的活性指数分别为 73.95%, 72.84%, 75.56%, 77.22%, 76.6%, 均符合国家标准 GB/T2847—2005 中活性混合材料 28 d 抗压强度活性指数 ≥65% 规定. 其中机械活化 150 min 时 IOTs 的 28 d 抗压强度达到最大值 36.18 MPa, 活性指数为 77.22%. 此外, 随着龄期的增长, 各龄期的活性指数也逐渐增大, 因为研磨后的硅质铁尾矿具有一定的火山灰性, 随着水化进程的推移水化产物中 Ca(OH)₂ 的含量增多, 促进火山灰反应的发展, 进而提高胶凝体系抗压强度.

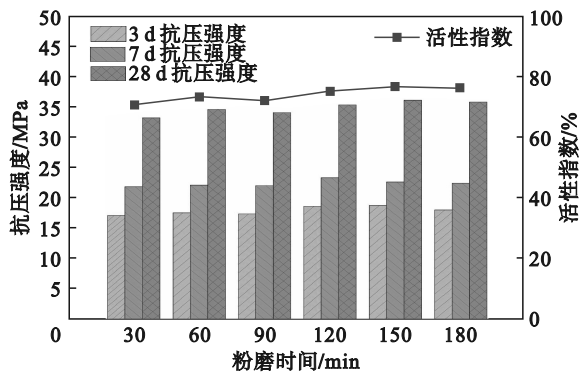


图 4 掺机械活化 IOTs 水泥胶砂抗压强度及活性指数
Fig. 4 Compressive strength and activity index of cement mortar mixed with mechanically activated IOTs

IOTs 比表面积最大, 3, 28 d 活性指数最优的粉磨时间为 150 min, 7 d 活性指数最优的粉磨时间为 120 min.

2.2 机械-化学活化对硅质铁尾矿比表面积及胶凝活性的影响

将化学活化剂与物料一同加入粉磨体系中可以提高粉磨效率, 加快晶格破坏程度, 化学活化剂自身对胶凝体系强度也具有积极作用^[18]. 研究表明化学活化剂的加入会使物料达到最大细度的粉磨时间提前, 继续增加粉磨时间不会提高比表面积. 本文在预试验中也发现存在这一现象, 因此为使化学活化剂能够充分发挥作用, 将粉磨时间设置为 90 min, 探究单一活化剂、无机-有机复合两种活化剂添加方式对 IOTs 比表面积及胶凝活性的影响.

2.2.1 单一活化剂对 IOTs 比表面积和胶凝活性的影响

1) 单一活化剂对 IOTs 比表面积的影响如图 5 所示, 横坐标剂量 I, II, III, IV 分别表示 TEA 剂量 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.07% 以及 CA, CF, CS, NS

剂量 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%. IOTs 比表面积均先增大后减小, NS, CF 掺量为 0.6%, CA 和 CS 掺量为 0.9%, TEA 掺量为 0.03% 时活化剂对 IOTs 比表面积的提高效果最佳. 但 CA 掺量从 0.6% 增加到 0.9% 对比表面积并无明显提高, 因此若以粉磨效果为目的, CA 掺量以 0.6% 为宜. 此外, 几种化学添加剂的助磨效果影响依次是: TEA > CF > CS > NS > CA, 有机化学剂的助磨效果要明显优于无机类.

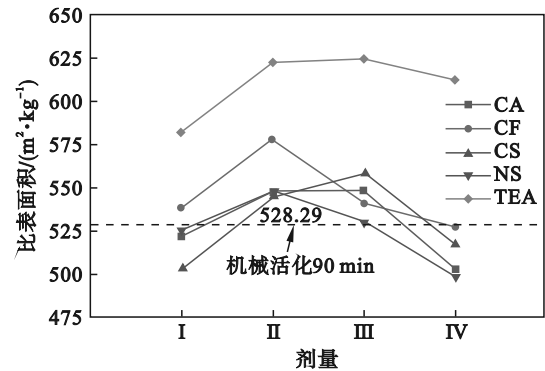


图 5 单一活化剂剂量对 IOTs 比表面积的影响
Fig. 5 Effect of single activator dosage on specific surface area of IOTs

2) 单一活化剂对 IOTs 胶凝活性的影响. 考虑化学活化剂的增强效果, 固定无机活化剂掺量 0.6%, 有机活化剂掺量 0.03%, 粉磨时间 90 min 条件, IOTs 代替 30% 水泥制备试件的抗压强度结果示于图 6 中. TEA, CF 的助磨效果和激发效果要明显高于另外 3 种活化剂, NS 虽然对比表面积的提高不如 CS, 但其对胶凝体系早期激发具有明显效果. 活化剂对胶砂 3 d 抗压强度提高效果依次为 TEA > CF > NS > CA > CS; 对胶砂 28 d 抗压强度影响依次为 TEA > CF > CS > NS > CA.

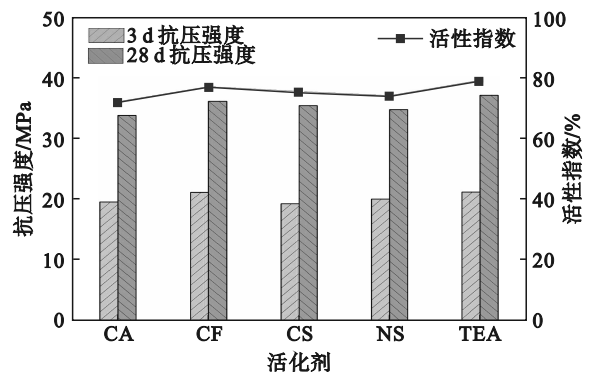


图 6 单一活化剂对 IOTs 胶凝活性的影响
Fig. 6 Effect of single activator on IOTs gelling activity

2.2.2 复合活化剂对 IOTs 比表面积和胶凝活性的影响

1) 复合活化剂掺量的影响. 根据单一活化剂

对比表面积和激发效果影响,以CF,NS和TEA作为化学活化剂.固定TEA掺量为0.03%,通过调整CF,NS添加量来确定最佳活化方式.复合活化剂掺量对IOTs比表面积和胶凝活性的影响如图7和图8所示.

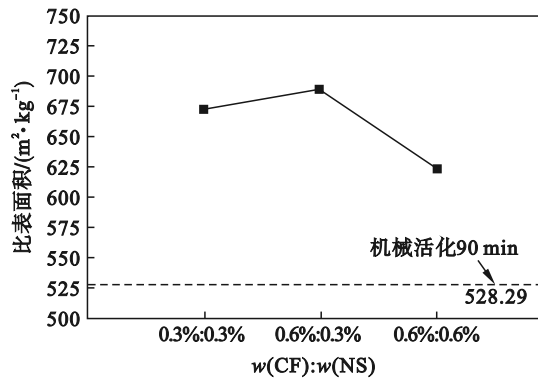


图7 复合活化剂掺量对IOTs比表面积的影响

Fig. 7 Effect of composite activators dosage on specific surface area of IOTs

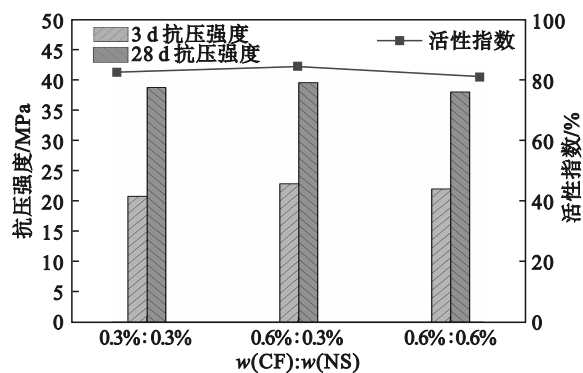


图8 复合活化剂掺量对IOTs胶凝活性的影响

Fig. 8 Effect of composite activators dosage on IOTs gelling activity

化学活化剂对IOTs作用主要体现在两个方面:一是对其比表面积的影响,即助磨效果;二是化学活化剂自身对胶凝体系具有激发作用,当比表面积相差不大时化学激发剂自身的影响效果决定IOTs的胶凝活性.在活化时间90 min条件下,TEA,CF,NS掺量分别为0.03%,0.6%,0.3%时,IOTs的比表面积和28 d活性指数均达到最大值,此时的助磨效果和激发效果最好.

2) 复合活化剂作用下机械粉磨时间的影响.固定上述复合活化剂掺量CF,NS,TEA分别为0.6%,0.3%,0.03%,探究添加复合活化剂条件下粉磨时间对IOTs比表面积和不同龄期胶凝活性的影响,试验结果如图9和图10所示.

添加复合活化剂后,粉磨时间延长,IOTs的比表面积逐渐增大,胶凝活性先增大后减小,在

粉磨时间不超过90 min时,IOTs早期的胶凝活性明显增长,但随着龄期增加,粉磨时间从60 min延长至90 min对胶凝活性的提高不明显.综上所述,添加活化剂后IOTs粉磨90 min效果最佳,若只考虑IOTs的28 d活性,可将粉磨时间固定为60 min.

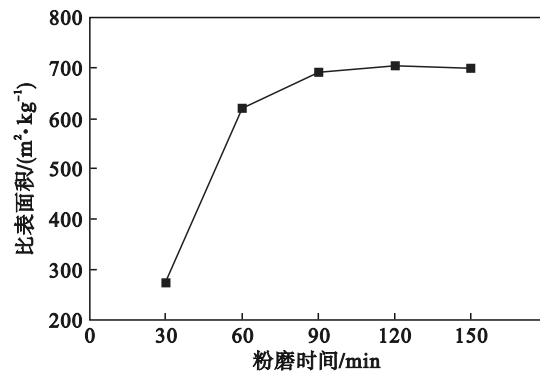


图9 粉磨时间对IOTs比表面积的影响

Fig. 9 Effects of grinding time on IOTs specific surface area

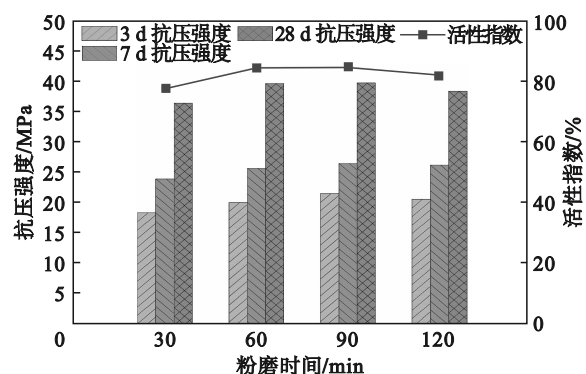


图10 粉磨时间对IOTs胶凝活性的影响

Fig. 10 Effects of grinding time on IOTs gelling activity

2.3 两种活化方式下IOTs的粉磨特性

2.3.1 不同粉磨方式下IOTs颗粒变化

由图11可以看出,两组试验体积分布曲线均呈明显的“双峰”,随着粉磨时间延长,各曲线向左移动且“第一峰”逐渐升高,“第二峰”逐渐降低,最大粒径逐渐减小,细度逐渐增大;累积体积分布曲线均向细颗粒方向移动,A组曲线斜率增速随时间增长而逐渐变缓,说明随着粉磨时间延长,粉磨效率逐渐降低,从120 min提高到150 min对颗粒细度没有明显改善,继续粉磨至180 min后出现明显的团聚效应;相比之下,D组曲线斜率变化更快,化学活化剂的加入使粉磨效率大幅度提高.由于继续增加粉磨时间可能会导致团聚效应使细颗粒向粗颗粒转化,时间延长活性有所提

高但不明显,可能是因为铁尾矿在机械力作用下,颗粒表面矿物由晶态向非晶态转变,提高活性,但团聚效应也会使活性降低.因此只考虑颗

粒细度和粉磨效率的情况下,机械活化 120 min,机械-化学活化 90 min 效果更好.

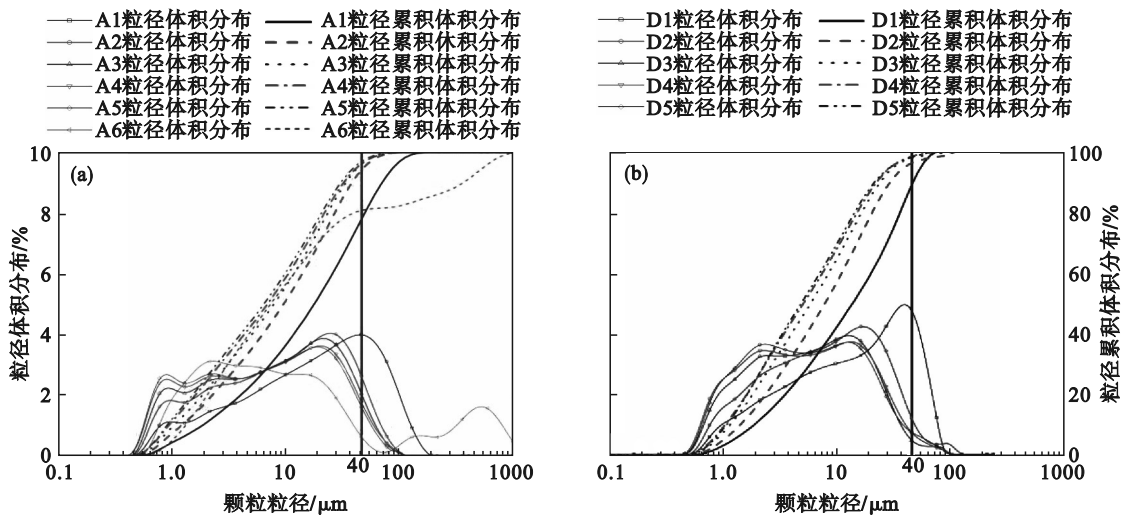


图 11 不同活化方式的粒径分布曲线

Fig. 11 Particle size distribution curves of different activation modes

(a)—机械活化; (b)—机械-化学活化.

水泥中 3~32 μm 颗粒对强度提升作用最为显著,粒径小于 10 m 对水泥强度影响最大,较细颗粒活性更高,对水泥浆体具有良好的填充效果,较细颗粒的活性更高,可以有效地填充水泥浆体,但是大于 40 μm 的颗粒则会抑制强度的提升^[19].根据表 3 铁尾矿各粒度区间体积分布可知,机械活化条件下随着 A1~A5 粉磨时间延长:<10 μm 粒级的产率提高 65.3%,<40 μm 粒级产率提高 29.0%,其中粉磨 150 min 样品<40 μm 粒级达到 95.3%,样品比表面积逐渐增大 A5 组对比 A1 组

提高 98.2%,但粉磨时间延长,10~40 μm 颗粒含量并没有明显变化,原因是 10~40 μm 颗粒向<10 μm 转化的速率接近>40 μm 的颗粒向其补充的速率.机械-化学活化条件下 D1~D5 组也有着相似的规律,<10 μm 和<40 μm 粒径占比也逐渐增大,其中 D3 组比 A5 组还要高一些,说明机械-化学活化 90 min 比机械活化 150 min 更优.试验结果表明,活化剂的加入明显提高了机械粉磨效率,随着粉磨时间增加,铁尾矿平均粒径逐渐减小.

表 3 不同活化方式下 IOTs 的颗粒粒径分布
Table 3 The particle size of IOTs under different activation modes

| 编号 | 体积分数 | | | | | | |
|----|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| | <1.13 μm | 1.13~4.03 μm | 4.04~9.86 μm | 9.87~21.2 μm | 21.3~40.1 μm | 40.2~58.9 μm | >58.9 μm |
| A1 | 4.50 | 13.99 | 15.37 | 17.79 | 18.26 | 11.93 | 18.14 |
| A2 | 7.51 | 21.16 | 19.27 | 20.92 | 19.50 | 7.88 | 3.72 |
| A3 | 9.56 | 23.65 | 19.43 | 20.91 | 17.83 | 6.18 | 2.43 |
| A4 | 11.48 | 24.9 | 19.28 | 20.24 | 16.27 | 5.35 | 2.49 |
| A5 | 12.24 | 25.69 | 19.35 | 20.33 | 15.64 | 4.89 | 1.85 |
| A6 | 5.14 | 28.54 | 20.19 | 16.01 | 9.42 | 1.97 | 18.72 |
| D1 | 2.82 | 16.99 | 18.79 | 19.01 | 21.18 | 14.11 | 7.10 |
| D2 | 4.58 | 24.35 | 23.51 | 24.17 | 16.55 | 3.74 | 3.09 |
| D3 | 6.95 | 29.66 | 23.59 | 22.96 | 12.83 | 2.30 | 1.39 |
| D4 | 8.68 | 31.79 | 23.21 | 21.70 | 11.18 | 2.27 | 1.92 |
| D5 | 8.09 | 33.30 | 23.77 | 21.41 | 9.80 | 2.26 | 1.38 |

两种活化方式相同粉磨时间(90 min)IOTs 粒径分布情况如图 12 所示,机械-化学活化方式

下较大颗粒明显减少,同时颗粒整体光滑程度增加.

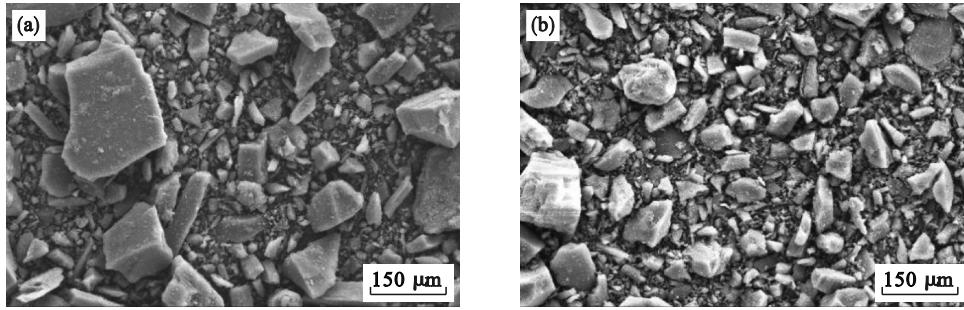


图 12 IOTs 颗粒分布

Fig. 12 Particle distribution of IOTs
(a)—机械活化; (b)—机械-化学活化.

2.3.2 活化铁尾矿粒径分布模型

球体粉磨研究和生产工作表明 Rosin-Rammler-Bennett (RRB) 分布模型是水泥生产领域中使用最广泛的粒径分布模型^[20]. 通过 RRB 分布模型, 可以有效地拟合和分析活化铁尾矿粒径分布, 其公式如下:

$$R = 100e^{-\left(\frac{d}{d_c}\right)^n} \quad (2)$$

式中: d 为粒径尺寸, μm ; R 为直径大于 $d \mu\text{m}$ 的颗粒的累积百分比, %; d_c 为特征粒径, 对应于百分比为 $100 e^{-1}$ (即 36.8%) 的粒径, 通常用来表征粉体粒径的大小, μm . 函数在 $\lg(100/R) - \lg d$ 坐标上, 形成一条渐近线, 直线的斜率即为均匀系数 n , n 描述了分布的宽度, 较宽的分布对应于较小的 n , 反之亦然.

利用式(2)对铁尾矿的 PSD 数据进行回归分析, 线性拟合得出的 RRB 方程见图 13, 相关系数和均匀系数 n 见表 4. 结果表明: 通过 RRB 模型拟合两种活化方式下铁尾矿 PSD 模型的相关性较好, RRB 方程作为尾矿的 PSD 模型来描述两种活化方式下制备的 IOTs, 结果与实际分布基本匹配, 其中 A6 组因团聚效应拟合结果较差. 随着粉磨时间的延长, 机械活化方式下均匀系数 n 上下波动, PSD 分布宽度处于不断减小增大的过程中, 即 IOTs 颗粒处在小部分团聚之后打散再团聚的循环, 直至 A6 组出现严重团聚. 相比之下, 活化剂加入后机械-化学活化方式下均匀系数 n 整体增大, 使得尾矿 PSD 分布更窄, 粉磨过程中无明显的团聚效应, 因此化学活化剂可以提高粉磨效率, 降低团聚效应.

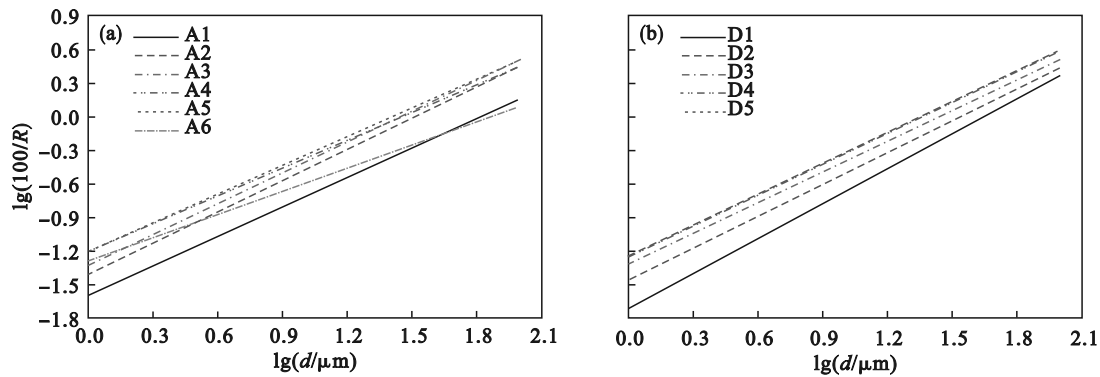


图 13 活化尾矿 RRB 方程

Fig. 13 RRB equation of activated tailings
(a)—机械活化; (b)—机械-化学活化.

2.4 复合胶凝材料水化产物及微观结构分析

从图 14 和 15 中可以看出, 3 d 龄期时, D3 比 A5 生成更多的钙矾石晶体, 这是因为复合化学活化剂的加入促进了钙矾石的形成, 进而提高了胶凝体系的早期抗压强度, 二者 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰高度相似是因为早期 IOTs 未发生较明显的火山灰反应; 到 28 d 龄期, D3 组的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰相对较低, 说明更细的 IOTs 颗粒在水化反应后期能够

消耗更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成了具有水硬性的水化硅酸钙. 但总体来说复合活化剂的添加并没有使 D3 样品的主要矿物成分明显变化. 硅酸二钙在化学活化剂作用条件下的反应产物主要是无定形的 C-S-H 凝胶在图谱中谱线以漫射峰形式存在^[21], 而晶体衍射峰并不明显, 这也是两种活化方式在 XRD 光谱中没有明显差异的原因之一. 此外, 由于化学活化剂的含量低 (小于固体部分的

0.2%),在早期化学反应期间产物的量少是导致上述现象的另一个可能原因.

表 4 铁尾矿在不同粉磨方式下 RRB 方程参数
Table 4 RRB equation parameters of iron tailings under different grinding methods

| 编号 | 相关系数 | $d_c/\mu\text{m}$ | n |
|----|-------|-------------------|------|
| A1 | 0.992 | 27.4 | 0.88 |
| A2 | 0.990 | 16.4 | 0.93 |
| A3 | 0.988 | 14.5 | 0.91 |
| A4 | 0.992 | 12.7 | 0.82 |
| A5 | 0.989 | 11.2 | 0.86 |
| A6 | 0.849 | 14.5 | 0.69 |
| D1 | 0.972 | 24.1 | 1.05 |
| D2 | 0.965 | 12.7 | 0.95 |
| D3 | 0.972 | 9.86 | 0.91 |
| D4 | 0.978 | 8.68 | 0.92 |
| D5 | 0.970 | 7.64 | 0.93 |

图 16 为掺加 30% 两种不同活化方式的 IOTs+70% 水泥浆体的 SEM 照片,在水化初期 (3 d),D3 相比 A5 化学活化剂自身的激发效果促进大量针棒状钙矾石 (AFt) 的形成,与 XRD 测试结果相符,此外,D3 更细小的颗粒对早期强度的贡献还体现在两个方面:一方面,更细的颗粒可以充分发挥填充作用,提高了胶凝体系的密实度;另一方面,IOTs 作为水泥水化产生结晶的核点,它能够促使水泥水化产物的生成,可以使水泥在其表面充分水化,促进了胶凝体系的早期反应进程.在水化反应后期 (28 d),D3 水化产物主要是针棒状的 AFt 在胶凝体系中交织在一起,连着 C-S-H 凝胶,与片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相互交错,最终形成致密内部体,后期抗压强度提高.从 16f,

16h 两图中可以看出,机械-化学活化的 IOTs 与水泥水化生成 C-S-H 和 AFt 等水化产物包裹在 IOTs 颗粒表面,并交错生长形成复杂的空间网络状结构,而纯机械活化的 IOTs 与水泥存在明显的微裂隙,使凝胶不能与水泥水化生成的 C-S-H 凝胶和 AFt 较好地相互黏结形成立体结构,因此 D3 组胶砂抗压强度高于 A5 组.

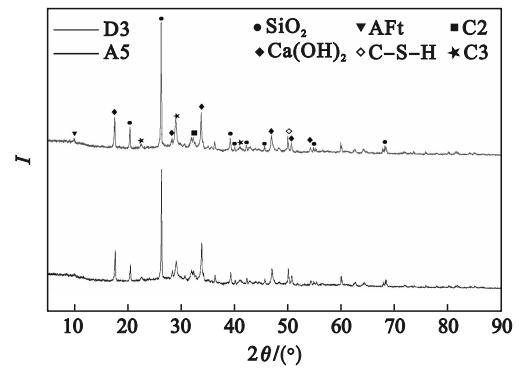


图 14 复合胶凝体系 3 d 的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD pattern of composite cementitious system 3 d

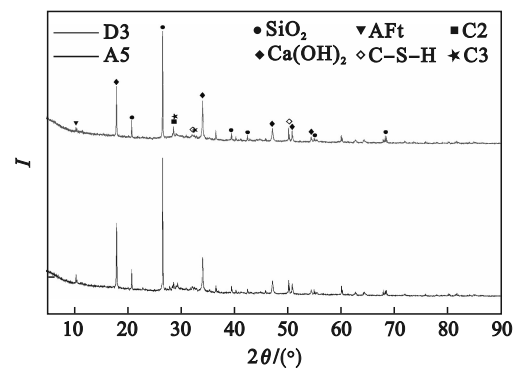


图 15 复合胶凝体系 28 d 的 XRD 图谱

Fig. 15 XRD pattern of composite cementitious system 28 d

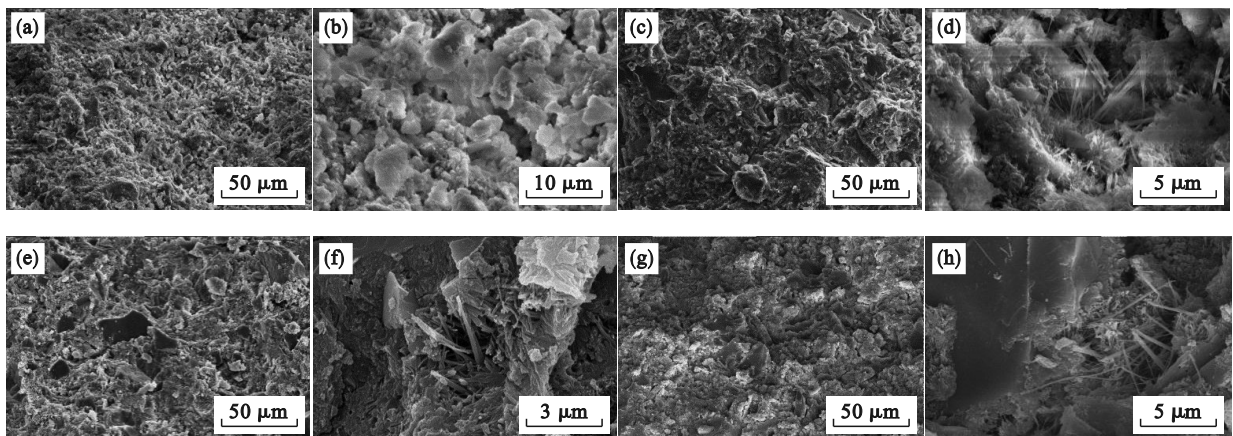


图 16 水化产物微观形貌

Fig. 16 The micromorphology of hydration products

(a), (b)—A5 试样 3 d; (c), (d)—D3 试样 3 d; (e), (f)—A5 试样 28 d; (g), (h)—D3 试样 28 d.

3 结 论

1) 相同粉磨时间条件下,机械-化学活化可提高 IOTs 粉磨效率,粉磨 90 min 比表面积比机械活化提高 30.43%,比机械活化 150 min 提高 16.83%,活性指数分别提高 15.8%,9.23%。IOTs 机械活化 150 min,机械-化学活化 90 min 效果更佳。

2) IOTs 两种活化方式 PSD 均符合 RRB 分布模型,复合活化剂使 IOTs 的 PSD 区间更窄,粒径整体向细颗粒移动,降低颗粒团聚使粉磨更充分。

3) 活化剂一方面可以促进钙矾石和水化硅酸钙的形成,加快水化进程,提高胶砂抗压强度;另一方面使 IOTs 粒径更细,可充分发挥填充效应,同时更高的火山灰性能可消耗更多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成胶凝性水化产物。

参考文献:

- [1] Juenger M C G, Siddique R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete [J]. *Cement & Concrete Research*, 2015, 78: 71–80.
- [2] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton R D. Supplementary cementitious materials [J]. *Cement & Concrete Research*, 2011, 41(12): 217–229.
- [3] 全国矿产资源节约与综合利用报告(2019)解读之二[EB/OL]. (2020-02-03) [2023-02-16]. <http://www.chinamining.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=6&id=30672>.
(Interpretation 2 of the national mineral resources conservation and comprehensive utilization report (2019) [EB/OL]. (2020-02-03) [2023-02-16]. <http://www.chinamining.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=6&id=30672>.)
- [4] Cheng Y H, Huang F, Li W C, et al. Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 118: 164–170.
- [5] 程云虹,黄菲,齐珊珊,等.高硅型铁尾矿对混凝土碳化及抗硫酸盐腐蚀性能的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2019,40(1):121–125,149.
(Cheng Yun-hong, Huang Fei, Qi Shan-shan, et al. Effects of high silicon iron tailings on carbonization and sulfate corrosion resistance of concrete [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2019, 40(1): 121–125, 149.)
- [6] 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.
- [7] Yao G, Wang Q, Wang Z M, et al. Activation of hydration properties of iron ore tailings and their application as supplementary cementitious materials in cement [J]. *Powder Technology*, 2020, 360: 863–871.
- [8] 朴春爱,王栋民,张力冉,等.机械力活化对铁尾矿活化性能的影响研究[J].硅酸盐通报,2016,35(9):2973–2979.
(Piao Chun-ai, Wang Dong-min, Zhang Li-ran, et al. Study on the effect of mechanical activation on the activation performance of iron tailings [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(9): 2973–2979.)
- [9] Han F H, Li L, Song S M, et al. Early-age hydration characteristics of composite binder containing iron tailing powder [J]. *Powder Technology*, 2017, 315: 322–331.
- [10] Qian J S, Shi C J, Wang Z. Activation of blended cements containing fly ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(8): 1121–1127.
- [11] Saedi A, Jamshidi-Zanjani A, Darban A K. A review on different methods of activating tailings to improve their cementitious property as cemented paste and reusability [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110881.
- [12] 朴春爱.铁尾矿粉的活化工艺和机理及对混凝土性能的影响研究[D].北京:中国矿业大学,2017.
(Piao Chun-ai. Activation process and mechanism of iron tailings powder and its influence on concrete properties [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2017.)
- [13] 匡敬忠,朱陆平,司加保,等.钨尾矿机械-化学活化及其与水泥水化反应机理[J].材料导报,2021,35(13):13018–13024.
(Kuang Jing-zhong, Zhu Lu-ping, Si Jia-bao, et al. Mechanical-chemical activation of tungsten tailings and its reaction mechanism with cement hydration [J]. *Materials Review*, 2021, 35(13): 13018–13024.)
- [14] 高敏.铁尾矿制备矿物掺合料和再生集料的关键技术研究[D].南京:东南大学,2021.
(Gao Min. Research on key technology of preparing mineral admixture and recycled aggregate from iron tailings [D]. Nanjing: Southeast University, 2021.)
- [15] 刘数华,阎培渝.石灰石粉对水泥浆体填充效应和砂浆孔结构的影响[J].硅酸盐学报,2008,36(1):69–72,77.
(Liu Shu-hua, Yan Pei-yu. Influence of limestone powder on filling effect of cement paste and pore structure of mortar [J]. *Journal of Silicate*, 2008, 36(1): 69–72, 77.)
- [16] 童柏强.硅质铁尾矿机械力化学效应试验研究[D].沈阳:东北大学,2019.
(Tong Bai-qiang. Experimental study on mechanochemical effects of siliceous iron tailings [D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.)
- [17] 周双喜,陈益民,张文生,等.颗粒分布、比表面积、化学组成对水泥强度的影响[J].硅酸盐通报,2006,25(1):81–85.
(Zhou Shuang-xi, Chen Yi-min, Zhang Wen-sheng, et al. The influence of particle distribution, specific surface area and chemical composition on cement strength [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 25(1): 81–85.)
- [18] 赵计辉,王栋民,王学光,等.助磨剂配方设计及其对水泥性能的影响研究[J].硅酸盐通报,2014,33(4):724–730.
(Zhao Ji-hui, Wang Dong-min, Wang Xue-guang, et al. Research on the design of grinding aid formula and its impact on cement properties [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(4): 724–730.)
- [19] 傅秀新,潘志华,王冬冬.熟料和粉煤灰的颗粒尺寸分布与水泥性能的灰色关联分析[J].硅酸盐通报,2009,28(5):881–886.
(Fu Xiu-xin, Pan Zhi-hua, Wang Dong-dong. Grey correlation analysis between particle size distribution of clinker and fly ash and cement properties [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(5): 881–886.)
- [20] Wang J Q, Atrens A, Cousens D R, et al. Microstructure of X52 and X65 pipeline steels [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(8): 1721–1728.
- [21] 安强,潘慧敏,王帅,等.粉煤灰和矿渣粒度分布对混凝土微观结构和抗氯离子渗透性的影响[J].硅酸盐通报,2022,41(3):884–893.
(An Qiang, Pan Hui-min, Wang Shuai, et al. The influence of particle size distribution of fly ash and slag on the microstructure and chloride ion resistance of concrete [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(3): 884–893.)