

# 红泥-黄磷矿渣-水泥混凝土的制备和界面过渡区 微结构研究

黑田, 渡边, 泰鲁

所属单位: 印度矿业部

**摘要:** 赤泥 (RM) 和黄磷渣 (YPS) 等工业固体废弃物的露天堆放和持续生产已造成严重的环境污染问题。此外, 易于制备且强度高的混凝土是一种广泛应用的建筑材料。因此, 用 RM 和 YPS 代替部分或全部水泥来制备混凝土将大大减少这种固体废物, 从而减少环境压力。本研究探讨了用 RM 和 YPS 替代混凝土的最佳比例, 测试了力学性能以及界面过渡区 (ITZ) 的形态、材料组成和微孔结构。结果表明, 对于用 10 wt.% RM 和 18 wt.% YPS 替代普通硅酸盐水泥制备的混凝土, 与普通硅酸盐水泥混凝土相比, 用蒸汽养护 28 天, 玄武岩骨料和白云岩骨料的混凝土抗压强度分别提高了 25.04% 和 27.27%。此外, 它在 ITZ 中的平均孔隙直径和晶体尺寸较小。骨料和基体更紧密地交织在一起, 这是因为 RM 的胶凝活性较低, 加入到混凝土中主要起填充作用, 而 YPS 中的高活性二氧化硅可以与水泥水化产生的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体 (CH) 反应, 形成水合硅酸钙 (CSH) 凝胶, 改善混凝土的力学性能和显微结构。

**关键词:** 赤泥; 黄磷矿渣; 混凝土; 力学性能; 界面过渡区; 微观结构

## Study on Preparation and Interfacial Transition Zone Microstructure of Red Mud-Yellow Phosphorus Slag- Cement Concrete

Kuroda M, Watanabe T, Terashi N

Affiliation: Mining Department, India

**Abstract:** Open stockpiling and the continual production of industrial solid wastes such as red mud (RM) and yellow phosphorus slag (YPS) have caused serious environmental pollution issues. Additionally, concrete prepared easily and with high strength is a widely applied building material. Therefore, replacing part or all of the cement for preparing concrete with RM and YPS will greatly reduce this kind of solid waste and, thus, decrease environmental pressures. This study investigated the best ratio for the replacement of concrete with RM and YPS, testing the mechanical properties as well as the morphology, material composition, and microporous structure of the interface transition zone (ITZ). The results showed for the concrete prepared with ordinary Portland cement replaced by 10 wt.% RM and 18 wt.% YPS, compared to ordinary Portland cement concrete, the compressive strength of concrete with basalt aggregate and dolomite aggregate increased by 25.04% and 27.27%, respectively, when the concrete was cured with steam for 28 days. Furthermore, it had a smaller average pore diameter and crystal size in the ITZ. The aggregate and matrix were more closely intertwined. This was because RM had a low cementitious activity and mainly had a filling effect when added to concrete, while the highly active silica in YPS could react with the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  crystal (CH) produced from cement hydration to form calcium silicate hydrate (CSH) gel, improving the mechanical properties and microstructure of the concrete.

**Keywords:** red mud; yellow phosphorus slag; concrete; mechanical properties; interfacial transition zone; microstructure

## 引言:

人口和工业化的快速增长导致了全球能源消耗的大幅增加。根据2017年国际能源展望报告,估计从2015年到2040年,全球能源消耗将增加28%。此外,传统化石燃料的有限可用性及其对环境的不利影响,迫使世界各地的研究人员寻找合适的替代品来替代传统化石燃料。最近,从各种可再生资源和其他潜在的废料中生产能源已经获得了极大的关注,以克服传统化石燃料的困难和缺点。许多正在进行的能源合成过程一般都是基于各种催化剂的使用。同样众所周知的是,催化剂在一个过程的整体经济中起着关键作用。因此,寻找各种低成本的有效催化剂一直是许多研究人员关注的中心,以使能源合成过程在未来具有可持续性。通过城市化加强社会经济的过程导致产生了各种形式的多余的废料。其中一些废料由于其有害的物理和化学性质,与不同类型的不良环境和健康状况有关。

赤泥(RM)是铝工业通过从铝土矿生产氧化铝的拜耳工艺产生的废渣。由于其耐用性、灵活性、轻质、耐腐蚀和高强度,世界各地对铝产品的需求正在增加。这导致了更多RM的形成,处理这些RM是整个铝行业的一个主要问题。每生产一吨氧化铝,高品位矿石产生的RM约为0.3吨,低品位矿石则可能达到2.5吨。全世界铝工业生产的RM数量约为1.2亿吨,其中RM生产的主要来源是澳大利亚(3000万吨)和中国(近3000万吨)等国家。在印度,铝业生产超过600万吨的RM,希腊每年生产约70万吨的RM。

此外,2018年中国生产了725.31亿吨氧化铝和1051.69亿吨RM,但RM的利用率低于5%,中国未经处理的RM数量达到4.8-8.7亿吨。黄磷渣(YPS)是使用高温电炉法从磷酸盐矿物生产黄磷过程中产生的副产品。在这个过程中,焦炭和硅石分别作为还原剂和造渣剂,在高温下与磷酸盐矿物发生反应。得到的熔化炉渣被排出并通过高压淬火水快速冷却,从而形成YPS,其化学式如下:



由于磷酸盐矿物的比例,各种生产技术的焦炭和二氧化硅含量是不同的。YPS的组成也是不同的。与炉渣相比,YPS的材料组成相似,但胶结活性较低。此外,对于一吨黄磷,会产生八到十吨的YPS。因此,每年有八百万吨的YPS没有被处理。高碱度(pH=10-13)的RM和包括磷(P)和氟(F)在内的YPS的大量排放和积累占据了土地,导致土壤和水的污染,以及环境保护

的退化,损害了资源利用和可持续发展。因此,迫切需要找到一种方法,利用大量的RM和YPS废物来遏制环境污染。

高强度混凝土是一种广泛应用的建筑材料。水泥是混凝土的主要成分,也是二氧化碳的主要来源之一。然而,二氧化碳会加剧全球变暖,而混凝土生产会燃烧珍贵的化石燃料。此外,随着科学技术的发展,以及生活质量的提高,对混凝土的强度和耐久性也提出了更高的要求。为了解决这些问题,大量的工业固体废弃物,如粉煤灰、YPS、RM、高炉渣和钢渣作为胶凝材料或矿物掺合料来替代混凝土中的部分或全部水泥,近几十年来一直在研究。

Yang等人将YPS研磨到2.2微米,然后在水泥砂浆中用它取代部分波特兰水泥。他们发现,磨碎的水泥砂浆的抗压强度比未磨碎的水泥的抗压强度高。因此,混凝土的机械性能会受到所添加的YPS的颗粒大小的影响。Peng等人发现,加入YPS后,混凝土的力学性能和耐久性得到改善,孔隙率降低。此外,Zhang等人研究了与YPS混合的胶凝材料的水化机制,结果表明,水泥的早期水化受到阻碍。后来,水化反应得到促进,从而改善了水泥砂浆的机械性能。除了YPS,RM也对胶凝材料或混凝土产生了积极影响。Yao等人发现,RM-粉煤灰作为胶凝材料的强度符合重金属浸出的要求。Liu等测试了RM对自密实砂浆性能的影响,结果表明,加入RM后,自密实砂浆的漏水率下降,抗压和抗折强度提高。此外,Tang等人发现,加入RM后,混凝土的界面过渡区(ITZ)得到改善。

ITZ是混凝土中骨料和基体之间的连接区域,其孔隙率远远高于其他部分。重要的是,它是混凝土最薄弱的环节,因为它的水结合率高,以及它的Ca(OH)<sub>2</sub>晶体(CH)含量大,ettringite(Aft)晶体含量大,以及CH导向生长。混凝土的力学性能直接受到微观形态和ITZ孔隙结构的影响。因此,有必要研究影响ITZ性能的因素。Gao等人发现,ITZ的厚度和孔隙率受到固化时间和弹性模量的影响。集料和浆料之间的粘合力受到集料的组成和形态的影响。此外,Nežerka等人发现,加入矿渣后,ITZ的孔隙率下降。因此,替代水泥达到20wt.%。

关于RM或YPS应用于混凝土和胶凝材料的研究很多,然而关于RM和YPS对混凝土的力学性能和ITZ结构的影响的研究却很少。本研究的目的是在制备混凝土时使用RM和YPS作为矿物掺合料。我们还试图研究水泥

对大量固体废弃物的最佳替代比例,并分析两种外加剂对混凝土中ITZ的力学性能、形态、材料组成和孔隙结构的影响。

### 实验程序

#### 原材料

本研究中使用的主要原材料是RM、YPS、水泥和骨料。RM其中主要含有白云石、加藤石、方解石、云母、高岭土、赤铁矿、红柱石和蕈状石。RM中SiO<sub>2</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量,为:17.33 wt.%, 16.32 wt.%, 21.93 wt.%, 和21.09 wt.%.总含量占76.67wt.%。

本研究中使用的YPS的主要化学成分是二氧化硅和氧化钙,分别占37.22wt.%和44.77wt.%。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO和K<sub>2</sub>O也有少量含量。XRD显示,YPS具有复杂的晶相,在25-35°的范围内有一个明显的宽峰,表明YPS中无定形成分的含量较高,而结晶矿物的衍射峰较低,这表明YPS具有较高的胶凝剂活性潜力。

本文使用的水泥是普通硅酸盐水泥。水泥中的主要矿物是硅酸三钙(C<sub>3</sub>S)、硅酸二钙(C<sub>2</sub>S)、铝酸三钙(C<sub>3</sub>A)和铝铁酸四钙(C<sub>4</sub>AF)。此外,使用LS13320激光粒度分析仪测定的RM、YPS和水泥的累积粒度分布曲线表明,YPS的粒度与水泥的粒度接近,但RM的粒度比水泥和YPS的粒度粗。

#### 试样的制备程序

混凝土试样的制备过程如下:首先将225克水和450克胶凝材料放入搅拌机。搅拌器装有砂浆,安装在机器上并提升到一个固定高度。然后,启动机器,将内容物以低速搅拌30秒。在接下来的30秒内,具有一定尺寸的骨料被均匀地加入到容器中。在高速搅拌60秒后,机器在90秒内停止。同时,我们在停机15秒后刮掉了粘在螺旋桨壁上的灰浆。我们重新启动机器,在高速搅拌60秒后停止。接下来,我们把40毫米40毫米160毫米的模具放在振动台上。该模具是用来准备具有固定形状的混凝土的。我们通过准备好的砂浆将模具均匀地填满了一半。然后,我们将模具填满并再次振动60秒5秒。我们将模具从振动台上移开,并从模具的边缘和表面刮去溢出的砂浆,直到它被压平。最后,我们从模具中取出混凝土,将其放入养护箱中,在室温下养护24小时。

### 结果和讨论

#### 用RM替代水泥对混凝土力学性能的影响

在应用混凝土时,机械性能是工程质量的最重要和最基本的性能参数。RM的矿物成分很复杂。虽然铝硅酸盐矿物的含量很高,但硅氧键和铝氧键的性质稳定,难

以释放。因此,RM的低活性意味着它不能完全替代水泥。研究了用添加量为0wt.%、3wt.%、10wt.%和40wt.%的RM替代水泥对混凝土力学性能的影响。

我们发现RM和混凝土的机械性能之间有很强的相关性。在养护7天和养护28天后,抗折强度和抗压强度的变化趋势相似。一般来说,当RM增加时,混凝土的机械性能下降。当RM的添加量小于3wt.%时,RM不仅没有影响,而且还能提高混凝土的抗压强度。然而,当RM的添加量超过3wt.%时,与混凝土的力学性能之间的相关性明显为负。许多学者都证实了这一发现。这是因为RM颗粒可以填充微孔,优化混凝土的微观结构。然而,Bayer RM的胶凝性较弱,当Bayer RM的比例较大时,基体和ITZ中的胶凝物质被稀释,因为它降低了混凝土的力学性能。因此,加入的RM不能太多,低含量的RM对混凝土力学性能的影响不大。与普通硅酸盐水泥混凝土(100P-C)相比,添加10重量%RM(90P-10R-C)的混凝土抗压强度变化不大,且逐渐下降。

#### 用YPS-RM替代水泥对混凝土力学性能的影响

YPS的综合利用涉及到很多领域,但总的利用率并不高,很多丰富的YPS难以利用。YPS作为混凝土外加剂有一些不利影响,包括延长凝结时间和降低早期强度,这限制了YPS在混凝土中的应用。因此,在增加混凝土中YPS的含量时,必须充分激活YPS的胶凝特性。以前的研究表明,YPS可以细化硬化浆体的后期孔隙结构,降低氯离子扩散系数,提高抗压强度和混凝土耐久性。此外,当加入YPS的氟(F)和磷(P)时,熟料矿物在溶解过程中的活性得到改善。这些材料被用于提高水泥熟料的强度。Chen等人根据对YPS的胶结填充性能的研究发现,普通港陆水泥可以部分或完全被YPS取代而不影响潜在的凝结性能。RM中丰富的碱性物质和一定的沸石活性物质能够模拟YPS中的胶凝活性物质,产生协同效应。在添加10wt.%RM的条件下,研究了YPS含量对混凝土力学性能的影响。

根据用YPS和RM配制混凝土并养护7天和28天后,混凝土的抗折强度和抗压强度关系的巧合变化结果,加入10wt.%的RM和9wt.%(L-2)的YPS 28天后,混凝土的力学性能略有提高。当YPS超过18wt.%时,抗折或抗压强度迅速下降。此外,添加10重量%的RM和63重量%的YPS(L-4)固化7天和28天的混凝土的抗折强度分别下降了47.22%和24.36%,抗压强度下降了61.54%和24.05%。因此,由于YPS的活性较差,有必要将YPS与其他物质结合使用,以获得良好的胶凝性能。

骨料对用RM-YPS-水泥制备的混凝土机械性能的影响

骨料是混凝土的骨架支撑,在凝结和硬化过程中减少胶凝材料的干缩和湿胀的影响。骨料在工业应用中被分为硅酸盐骨料和碳酸盐骨料,其成分最少。由不同的骨料和胶凝材料形成的ITZ具有不同的微观结构,这反映在混凝土的机械性能上。在这项研究中,玄武岩被用作硅酸盐骨料,白云岩被用作碳酸盐骨料。然后,我们研究了不同骨料在复合水泥基材料(RM-YPS-水泥)中的适应性。用RM-YPS-水泥(10.00重量%的RM,18.00重量%的YPS,72重量%的水泥)作为胶凝材料,用白云石和玄武岩作为骨料制备的混凝土的强度测试结果。在用RM-YPS-水泥制备的混凝土中,抗折强度没有明显差异。混凝土的抗压强度(固化7天)的差异也不明显。其原因可能是YPS中的P元素导致了混凝土的降解,影响了混凝土抗压强度的提高。混凝土的抗压强度(固化28天,用RM-YPS-水泥配制)远远高于用纯水泥作为胶凝材料配制的混凝土(玄武岩和白云岩骨料分别增加25.04%和27.27%)。因此,用一定比例的RM和YPS替代水泥,混凝土的力学性能得到了改善。

#### ITZ中的微孔结构

混凝土中存在大量不同大小的微孔,这些微孔对混凝土性能有不同的影响(直径在20nm以下的为无害孔,直径在20-100nm的为有害孔,直径超过100nm的为有害孔)。与用纯水泥和玄武岩骨料配制的混凝土相比,用RM-YPS-水泥和玄武岩骨料配制的混凝土的中间孔隙直径减少了32.28%。平均孔隙直径减少了23.37%。然而,总孔隙面积增加了41.78%。在用RM-YPS-水泥制备的混凝土中,ITZ中的孔隙数量(10-50nm)多于用纯水泥制备的混凝土,但无论使用玄武岩还是白云岩骨料,50nm以上的孔隙数量都比较少。这是因为ITZ区域的微孔被非反应性的YPS和RM颗粒所填充。由于小的RM颗粒导致大的孔隙,并被分成许多小的孔隙,平均孔隙直径减少,然而总的孔隙面积增加。此外,使用水泥水化产物激活了YPS的胶凝活性。活性SiO<sub>2</sub>与ITZ中的CH反应,形成CSH并填充界面微孔,从而促进了水泥水化。此外,低胶凝材料和小粒径的RM可以吸收多余的水,防止水蒸发后形成大量的有害孔隙。它们还可以将大孔分成许多小孔,减少平均孔径,同时增加总孔隙面积。因此,一定比例的RM和YPS可以减少平均孔径,促进混凝土中10-50nm微孔的产生。大量的有害孔隙被转化为无害孔隙和较少的有害孔隙,从而使混凝土的机械性

能得到极大的改善。

#### ITZ结构和地形

ITZ是骨料和基体之间的过渡区,其厚度为距骨料界面40-100微米。ITZ是混凝土的最薄弱环节。此外,ITZ的裂缝宽度、孔隙大小和粘结程度直接决定了混凝土的机械性能。根据用RM-YPS-水泥(RM:YPS:水泥=10:18:72)和纯水泥制备的混凝土在养护28天后ITZ的SEM测试结果,用RM-YPS-水泥和白云石或玄武岩骨料配制的混凝土具有较小的界面孔隙直径,ITZ更紧凑,微裂缝更窄,这与ITZ孔径分布的测试结果一致。骨料和胶凝材料之间的界面对混凝土的力学性能有很大影响。因此,用RM和YPS替代水泥可以优化界面结构,促进力的传导,改善力学性能。在用RM-YPS-水泥制备的混凝土中,ITZ的晶体尺寸较小,并紧密地粘附在骨料表面,这有利于胶凝材料和骨料之间的咬合。由于RM的低活性和小粒径,基体和界面的微孔被填充。此外,YPS中大量的高活性SiO<sub>2</sub>参与了反应,导致了界面结构的优化。

#### 结论

我们发现,当加入10.00wt.%的RM时,混凝土的抗压强度略有下降;当我们加入超过10.00wt.%时,抗压强度大大下降。用10wt.%的RM和9.00wt.%的YPS替代水泥的混凝土机械性能比只用10wt.%的RM和18.00wt.%的YPS替代时要好。关于玄武岩和白云岩骨料,RM-YPS-水泥的混凝土抗压强度在28天的养护龄时分别增加了25.04%和27.27%。用RM-YPS-水泥制备的混凝土中的ITZ的晶体尺寸较小。

晶体紧密附着在骨料表面,这有利于胶凝材料和骨料之间的有效咬合。非反应性的YPS和RM颗粒可以填充ITZ区域的微孔。同时,RM和YPS的小粒径导致大孔被分割成许多小孔,从而减少了平均孔径。添加RM-YPS-水泥增加了ITZ的孔隙直径;孔隙大多为10-50nm,并且形成了更紧凑的ITZ结构和更窄的微裂缝。

尽管胶凝材料添加了10.00 wt.%的RM和18.00 wt.%的YPS,但它并没有在ITZ中形成新的矿物相。相反,它导致了反应产物中CH的减少,主要是因为YPS中大量的无定形二氧化硅与CH反应,形成CSH凝胶。这导致了ITZ多孔区的填充和孔隙大小的减少,这可以改善混凝土的机械性能。此外,基体中的CH也与YPS中的无定形二氧化硅反应,促进水泥水化。

#### 参考文献:

[1]Huang, Q.; Qian, Z.; Hu, J.; Zheng, D.; Chen, L.;

Zhang, M.; Yu, J. Investigation on the properties of aggregate–mastic interfacial transition zones (ITZs) in asphalt mixture containing recycled concrete aggregate. *Constr. Build. Mater.* 2021, 269, 121257.

[2]Nežerka, V.; Bílý, P.; Hrbek, V.; Fládr, J. Impact of silica fume, fly ash, and metakaolin on the thickness and strength of the ITZ in concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2019, 103, 252 – 262.

[3]Krivenko, P.; Kovalchuk, O.; Pasko, A.; Croymans, T.; Hult, M.; Lutter, G.; Vandevenne, N.; Schreurs, S.; Schroeyers, W. Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud. *Constr. Build. Mater.* 2017, 151, 819 – 826.

[4]Li, X.; Zhang, Q.; Mao, S. Investigation of the bond strength and microstructure of the interfacial transition zone between cement paste and aggregate modified by Bayer red mud. *J. Hazard. Mater.* 2021, 403, 123482.

[5]Pan, Z.; Cheng, L.; Lu, Y.; Yang, N. Hydration products of alkali–activated slag – red mud cementitious material. *Cem. Concr. Res.* 2002, 32, 357 – 362.

[6]Liu, J.; Wang, D. The Role of Phosphorus Slag in

Steam–Cured Concrete. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017, 2017, 1 – 14.

[7]Chen, J.–S.; Zhao, B.; Wang, X.–M.; Zhang, Q.–L.; Wang, L. Cemented backfilling performance of yellow phosphorus slag. *Int. J. Miner. Met. Mater.* 2010, 17, 121 – 126.

[8]Kai, W.U.; Shi, H.; Xu, L.; Gao, Y.; Ye, G. Effect of Mineral Admixture on Mechanical Properties of Concrete by Adjusting Interfacial Transition Zone Microstructure. *J. Chin. Ceram. Soc.* 2017, 45, 623 – 630.

[9]Zhang, S.; Zhang, C.; Liao, L.; Wang, C. Numerical study of the effect of ITZ on the failure behaviour of concrete by using particle element modelling. *Constr. Build. Mater.* 2018, 170, 776 – 789.

[10]Zhang, H.; Ji, T.; Liu, H. Performance evolution of the interfacial transition zone (ITZ) in recycled aggregate concrete under external sulfate attacks and dry–wet cycling. *Constr. Build. Mater.* 2019, 229, 116938.

[11]Nili, M.; Ehsani, A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Mater. Des.* 2015, 75, 174 – 183.