

回收高炉镍铁渣替代砂浆中的浆料：碳铝酸盐的形成、白硅酸盐水泥的减少和强度的增加

曹永生 方章伟

所属单位：马来西亚建筑材料研究所

摘要：高炉镍铁渣（BFFS）在生产镍铁合金时产生，用作混凝土或砂浆中的水泥替代品。其降低水泥消耗和提高性能的效果是有限的。本文参照膏体置换法，使用BFFS置换等体积的白色硅酸盐水泥膏体，获得更大的性能提升。作者将BFFS与五个替代水平（0%、5%、10%、15%、20%）一起使用，并设计了四个水灰比（0.40、0.45、0.50、0.55）。本文测量每种混合物的流动性、机械强度、水合产物和孔结构。结果表明，由于水量的减少，砂浆的和易性降低，但砂浆的28天抗压强度增加，砂浆的水泥含量也降低了33 wt%。X射线衍射（XRD）图谱显示存在碳铝酸盐相，钙矾石的存在稳定，表明砂浆水化产物的积累量增加。此外，由于其火山灰活性，BFFS可以消耗硅酸盐和游离水以形成更高量的化学结合水。高水化度和大量的水化产物细化了硬化砂浆的孔隙率，这解释了砂浆强度的提高。与水泥置换法相比，膏体置换法通过回收BFFS来降低砂浆的水泥含量，同时提高其强度，在制备环保砂浆或混凝土方面更为有效。

关键词：镍铁渣废料；力量；碳铝酸盐；钙矾石稳定；碳足迹

Recycling Blast Furnace Ferronickel Slag as a Replacement for Paste in Mortar: Formation of Carboaluminate, Reduction of White Portland Cement, and Increase in Strength

Yongsheng Cao, Zhangwei Fang

Affiliation: Institute of Building Materials, Malaysia

Abstract: Blast furnace ferronickel slag (BFFS) is generated in the production of ferronickel alloys and is used as cement replacement in concrete or mortar. The effectivity in reducing cement consumption and improving performance are limited. By referring to the paste replacement method, this work used BFFS to replace an equal volume of the white Portland cement paste to obtain greater performance enhancement. BFFS was used with five levels of replacement (0%, 5%, 10%, 15%, 20%) and four water-to-cement ratios (0.40, 0.45, 0.50, 0.55) were designed. Fluidity, mechanical strength, hydration products, and pore structure of every mixture were measured. The results showed that the workability of the mortars decreased due to the reduced volume of water, but the 28-day compressive strength of the mortars increased, and the cement content of the mortars was also reduced by 33 wt %. The X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that there existed a carboaluminate phase, and the presence of the ettringite was stabilized, indicating that the accumulating amount of the hydration products of the mortar increased. Furthermore, the BFFS could consume the portlandite and free water to form a higher amount of chemically bound water due to its pozzolanic activity. A high degree of hydration and a large volume of the hydration products refined the porosity of the hardened mortars, which explained the enhancement of the strength of the mortars. Compared to the cement replacement method, the paste replacement method was more effective in preparing eco-friendly mortar or concrete by recycling BFFS for reducing the cement content of the mortar while improving its strength.

Keywords: ferronickel slag waste; strength; carboaluminate; ettringite stabilization; carbon footprint

引言:

镍铁渣是从镍铁合金生产中获得的工业废料。据估计,全球每年生产 64 万吨镍铁合金(以含镍计),其中中国约占 48%。镍铁工业采用两种主要的冶炼技术:电炉法和高炉法。电炉法在世界范围内使用,目前是镍铁合金生产的主要方法,而过去主要使用高炉法,由于缺乏富镍矿物和对镍的需求量大,目前仅限于中国东部部分地区。镍铁合金。根据冶炼工艺的不同,镍铁渣可分为电炉镍铁渣(EFFS)和高炉镍铁渣(BFFS)。EFFS的化学成分主要由SiO₂、MgO和Fe₂O₃组成,其矿物成分主要是顽火辉石、镁橄榄石、水滴状等结晶矿物。相比之下,BFFS主要由SiO₂、Al₂O₃和CaO组成,而且BFFS含有大量的非晶相。研究人员已对EFFS进行了全面研究:这种矿渣可用于建筑中作为骨料、补充胶凝材料,以及作为水泥熟料生产和地质聚合物的原料。然而,对BFFS没有深入的研究。

中国镍铁渣年产量达4000万吨,占冶金渣总产量的20%;它是仅次于高炉渣、钢渣和赤泥的第四大副产品材料。此外,在韩国,镍铁渣的年产量为200万吨。这种大量的镍铁渣通常被倾倒在垃圾填埋场,可能会导致处置场的重金属污染,从而造成严重的环境问题和健康问题。在镍铁合金的生产中,在大约1600摄氏度的温度下从镍矿石中提取铁和镍,然后将废渣用水淬火形成BFFS。一些主要的桥梁,如标志性的斜拉桥和悬索桥,预计将有主要由白色波特兰水泥(WPC)建造的白色和干净的桥塔。另一方面,WPC生产过程中对原材料的选择、煅烧温度和颗粒细度有严格的要求。此外,大量生产WPC消耗大量能源,排放大量二氧化碳;同时,WPC的高价导致建筑成本增加。根据传统的策略,被李等人命名为“水泥置换法”。砂浆或混凝土的WPC含量可以通过适当添加SCM来降低,而不会对砂浆或混凝土的机械性能和耐久性产生明显的不利影响。在这种策略中,通常添加SCM来替代部分胶凝材料。

尽管如此,在较高的水泥替代率下,砂浆或混凝土的整体性能会大大降低,因此在水泥替代方法中,补充胶凝材料在降低砂浆或混凝土中的WPC含量和碳足迹方面的有效性将受到限制。此外,非白色矿物外加剂会影响白色混凝土结构的美观。为了减少WPC的消耗,同时保持水泥基材料的性能不变,需要一种创新的替代方法。近年来,李等人开发了一种替代技术,称为“浆料替代方法”,该技术回收废渣或惰性填料,以不变的混合比例替代砂浆浆料中等体积的水泥和水。因此,尽管水泥的替代率逐渐增加,但水灰比可以保持不变。Li等人的相

关发现表明,通过膏体置换法生产的砂浆的强度、尺寸稳定性和耐久性有所提高。然而,他们没有从水化过程的角度解释膏体替代方法影响砂浆或混凝土性能的机制。为增加BFFS的添加量,降低WPC的消耗,本工作通过制备不同BFFS用量、不同水灰比的系列砂浆混合料,对浆料置换法与水泥置换法进行对比,并分析其强度、可加工性和所得砂浆的微观结构。此外,我们评估了两种替代方法在降低水泥消耗量、提高砂浆强度、砂浆微观结构致密化和废物利用方面的有效性。

材料和方法

原料

本文采用突尼斯产的CEM I 52.5R白硅酸盐水泥,烧失量为2.1%,比重为3.077,比表面积为334 m²/kg,用于生产WPC砂浆。根据用X射线荧光光谱法(XRF)测定的WPC的化学成分,它主要由CaO(72.27%)、SiO₂(18.77%)和Al₂O₃(3.98%)组成。X射线衍射(XRD)的Rietveld细化结果表明,硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)、铝酸三钙(C₃A)和铁铝酸四钙(C₄AF)分别占53.29%、29.92%、3.76%和0.38%的水泥,而水泥中含有8.8%的方解石。选择作为细骨料的天然砂的含水量、吸水率、比重和最大粒径经测量分别为0.13%、0.91%、2.665和1.18 mm。

原始BFFS具有棱角外观,是从先用水淬火然后干燥的铁提取废物研磨而成的干粉。其主要由CaO(31.73%)、SiO₂(26.85%)和Al₂O₃(20.92%)组成。此外,BFFS的比重、最大粒径和比表面积分别测量为2.855、0.15 mm和384 m²/kg。

混合比例

在膏体置换法中,作者设计和研究了20种具有不同体积BFFS的砂浆混合物作为砂浆膏体的替代品,并设计并研究了一系列水灰比(W/C)。首先,水灰比按质量设计为0.40、0.45、0.50和0.55。应该注意的是,尽管BFFS被加入到砂浆混合物中以降低砂浆中的WPC含量,但W/C保持不变。所有砂浆混合物的浆体总体积,即水、WPC和BFFS的总体积占砂浆体积的百分比保持在60%,细骨料的体积设定为40%。为了保持砂浆的总体积不变,水泥浆的体积,即WPC和水的体积,以砂浆总体积的百分比计算,为BFFS的合并量相应减少。更准确地说,BFFS的体积设置为0%、5%、10%、15%和20%,相应的水泥浆体积为60%、55%、50%、45%和40%。然后,减水剂的用量,即减水剂粉末的质量,以WPC和BFFS总质量的百分比表示,因为减水剂需要一点一点地添加到砂浆中才能达到预期的流量分布在180

到 350 毫米的范围内。

结果

原材料的 PSD 和 XRD 图谱

WPC、BFFS 和激光粒度分析仪测量的细骨料的粒度分布结果显示, WPC 和 BFFS 均具有连续分级的粒度分布。此外, WPC 的尺寸从 0.80 到 50.89 μm 不等, 其平均粒径为 17.28 μm , 大于本实验中使用的 BFFS 的平均粒径 (13.13 μm)。从 XRD 图谱中, 我们可以推断出 BFFS 的矿物成分主要由尖晶石 (MgAl_2O_4) 和菱铁矿 ($\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$) 组成, 这表明尽管 BFFS 的 MgO 含量高达 9.2 %, 它不会导致砂浆混合物的体积膨胀, 因为 BFFS 中的 MgO 以尖晶石 (MgAl_2O_4) 和诺磷铁矿 ($\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$) 的形式充当惰性矿物。此外, 由于大多数 BFFS 是通过水淬产生的, 其矿物成分以无定形相为主, 并表现出一定的火山灰活性。先前的研究还表明, 回收用于生产混凝土的镍铁渣不会造成重金属污染, 因为其腐蚀性、放射性和有毒渗滤液的量低于最大允许值。

可加工性

根据 PRB 和 CRB 砂浆的减水剂用量与 BFFS 体积的关系, 很明显, 砂浆样品的坍落度从 195 到 345 毫米, 并显示出轻微的波动。当 BFFS 的体积保持不变时, 较高的 W/C 通常会降低减水剂的用量。当 W/C 保持不变时, BFFS 的更换方式显着影响减水剂的用量。例如, 在 W/C 为 0.40 时, 在膏体置换法中, 随着 BFFS 的体积从 0% 增加到 20%, 减水剂的用量从 0.04% 增加到 0.37%, 而在水泥置换法中方法中, 随着 BFFS 的体积从 0% 增加到 20%, 减水剂的用量从 0.04% 略微增加到 0.06%。这表明加入 BFFS 作为浆料的替代品比加入其作为水泥的替代品需要更高剂量的减水剂。

砂浆的机械强度

根据砂浆试件 3 天和 28 天的抗弯和抗压强度数据, 在给定的 BFFS 体积下, 增加 W/C 会降低砂浆的抗弯强度和抗压强度, 这是合理的, 因为 W/C 在砂浆强度的发展中起着至关重要的作用; 较高的 W/C 通常会导致砂浆的强度较低。另一个值得注意的现象是, 在给定的 W/C 下, PRB 砂浆试样的抗压强度变化与 CRB 砂浆试样的不同。然而, 在相同的 W/C 下, 当添加 BFFS 作为水泥的替代品时, 将 BFFS 的体积从 0% 提高到 20% 会降低砂浆的 3 天抗弯强度。同样, 当加入 BFFS 作为糊剂的替代品时, 将 BFFS 的体积从 0% 增加到 20%, 提高了 28 天抗弯强度和抗压强度; 然而, 当加入 BFFS 作为水泥的替代品时, 将 BFFS 的体积从 0% 增加到 20% 会降低

砂浆的 28 天抗弯强度并提高砂浆的抗压强度。其他具有不同水灰比的砂浆样品在养护 3 天或 28 天后, 其抗弯强度和抗压强度也表现出类似的变化。为了进一步分析将 BFFS 应用于砂浆的两种策略, 即膏体置换法和水泥置换法在提高砂浆强度、抗弯强度变化百分比和养护 3 天和 28 天的砂浆的抗压强度与加入的 BFFS 的体积的关系。当添加 BFFS 以替代等体积的浆料时, 砂浆在任何给定的水灰比下都会增加。同时, 随着 W/C 的增加, 砂浆强度变化百分比的改善更为显着。例如, 样品 PRB-0.40-20 的 28 天抗弯强度和抗压强度的变化分别为 112.0% 和 46.7%, 而样品 PRB-0.55-20 的变化分别为 135.9% 和 113.9%。砂浆的 3 天抗弯强度和抗压强度数据也遵循类似的变化规律。相比之下, 当加入 BFFS 替代水泥时, 砂浆强度变化百分比在 BFFS 的 5 vol% 时略有增加, 但随后随着 BFFS 体积的进一步增加而下降。就砂浆的 28 天强度而言, BFFS 用于替代水泥时的最大体积必须小于 10%, 比用作水泥时至少低 10%。因此, 焊膏更换方法可以提供积极的效果。

讨论

提高砂浆强度

从客观的角度来看, 不能仅通过考虑单位体积砂浆中的 WPC 含量来评估降低 WPC 消耗的效率。事实上, 还应考虑砂浆强度的变化规律。当提高砂浆或混凝土的强度时, 可以将结构设计成更小的截面尺寸, 从而减少砂浆或混凝土的消耗, 从而同时降低砂浆的水泥含量和能耗。反之, 当砂浆或混凝土的强度降低时, 应将建筑设计为更大的截面尺寸, 从而增加砂浆或混凝土的消耗, 因此水泥总消耗量和碳足迹同时增加。在此, 以下分析重点分析砂浆混合物的 3 天和 28 天抗弯强度和抗压强度。通过膏体置换法设计的总共 20 种砂浆混合物的 3 天强度和 28 天强度与不同水灰比下砂浆的 WPC 含量作图和 BFFS 的数量。研究发现, 降低砂浆的水泥含量可提高砂浆在短期 (3 天) 和长期 (28 天) 养护期的强度。这些现象初步表明, 添加 BFFS 作为浆料的替代品不仅可以减少 WPC 消耗和碳足迹, 而且可以提高砂浆混合物的强度。同时, 提高 W/C 会降低砂浆样品的强度, 但由于 BFFS 的火山灰反应导致孔隙细化, 因此可以通过增加高 W/C 样品中 BFFS 的体积来补偿。例如, 样品 PRB-0.55-0 的 28 天抗压强度在所有未添加 BFFS 的砂浆中最低, 而添加 15 vol% 的 BFFS 可以将其 28 天抗压强度提高到 66.6 MPa (样品 PRB-0.55-15) 的 28 天抗压强度高于样品 PRB-0.40-0 (64.5 MPa)。

BFFS 的角色

基于上述分析, BFFS 作为膏体替代品对砂浆混合物的和易性和强度的作用可总结如下: 1. 如上述微观结构分析所示, BFFS 具有火山灰活性和可以作为砂浆混合物中的补充胶凝材料, 通过细化砂浆的孔隙率来提高砂浆的强度。以前的工作也报道了含有 BFFS 的样品的铝硅比 (Al/Si) 为 0.28, 而纯水泥样品的铝硅比 (Al/Si) 为 0.15。BFFS 的无定形氧化铝似乎在固化后期发生反应, 其产物 (主要是 C-(A)-S-H 凝胶) 与水泥水化产生的 C-S-H 凝胶混合, 最终改善了整体 Al 与 Si 的比值。从傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱的结果可以推断, 在水泥浆中添加 BFFS 可以将 C-S-H 凝胶中硅-氧键的伸缩振动峰值移动到更高的水平。波数, 表明含 BFFS 的浆料中 C-S-H 凝胶的硅酸盐链的聚合度增加; ^{29}Si 固态核磁共振 (SSNMR) 也证实了聚合度的这种改进。2. 此外, BFFS 细颗粒还可以为 C-S-H 凝胶的沉淀提供成核位点, 从而改善 WPC 的水化过程, 从而进一步提高砂浆的强度。这种成核现象实际上存在于两种不同的 BFFS 回收方法中, 但 CRB 样品实际 W/C 的额外增加的负面影响抵消了 BFFS 的有利成核效果, 从而降低了砂浆的强度。3. BFFS 的粒度分布与 WPC 接近, BFFS 和 WPC 的颗粒均比细骨料细; 因此, 作为浆料替代添加的 BFFS 的体积可以增加粉末体积的比例 (WPC 和 BFFS 的总体积)。因此, 该浆料可以填充细骨料的空隙以提高填充密度, 并且可以通过形成薄膜覆盖细骨料颗粒, 从而细化孔隙结构, 提高砂浆的强度。

结论

为了通过回收高炉镍铁矿渣和减少白波特兰水泥的消耗量来生产更环保的砂浆或混凝土, 在一系列初始阶段, 加入了具有不同体积 BFFS 的各种砂浆混合物作为浆料或水泥的替代品制作了水灰比, 用于检查浆料的可加工性和砂浆的 28 天强度; 作者还分析了 BFFS 的粒度分布和砂浆的微观结构。根据这项工作的结果, 可以得出以下结论:

- BFFS 主要由 SiO_2 、 MgO 、 CaO 和 Fe_2O_3 组成, 其粒度分布呈连续分级, 呈棱角状。

- 由于 W/C 不变, 因此通过浆料置换法生产的浆料没有稀释效应。还需要更高剂量的减水剂才能获得预期的和易性, 这表明由于水粉重量比的降低, 砂浆的和易性降低。

- 当 BFFS 的体积从 0% 增加到 20% 时, 砂浆的 28 天抗压强度和抗弯强度增大, 并且在膏体置换法中砂浆的 3 天强度显着提高。

参考文献:

- [1] Li, B.; Huo, B.; Cao, R.; Wang, S.; Zhang, Y. Sulfate Resistance of Steam Cured Ferronickel Slag Blended Cement Mortar. *Cem. Concr. Compos.* 2019, 96, 204 – 211.
- [2] Wang, Q.; Shi, M.; Zhou, Y.; Yu, C. Influence of Ferro-Nickel Slag Powder on the Sulfate Attack Resistance of Concrete. *J. Tsinghua Univ.* 2017, 57, 306 – 311.
- [3] Kang, S.; Park, K.; Kim, D. Potential Soil Contamination in Areas Where Ferronickel Slag is Used for Reclamation Work. *Materials* 2014, 7, 7157 – 7172.
- [4] Han, C.; Hong, Y.C. Adverse Health Effects of Ferronickel Manufacturing Factory on Local Residents: An Interrupted Time Series Analysis. *Environ. Int.* 2018, 114, 288 – 296.
- [5] Dhal, B.; Thatoi, H.N.; Das, N.N.; Pandey, B.D. Chemical and Microbial Remediation of Hexavalent Chromium from Contaminated Soil and Mining/Metallurgical Solid Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* 2013, 250 – 251, 272 – 291.
- [6] Yang, T.; Yao, X.; Zhang, Z. Geopolymer Prepared with High-Magnesium Nickel Slag: Characterization of Properties and Microstructure. *Constr. Build. Mater.* 2014, 59, 188 – 194.
- [7] Saha, A.K.; Sarker, P.K.; Majhi, S. Effect of Elevated Temperatures on Concrete Incorporating Ferronickel Slag as Fine Aggregate. *Fire Mater.* 2019, 43, 8 – 21.
- [8] Saha, A.K.; Sarker, P.K.; Golovanevskiy, V. Thermal Properties and Residual Strength after High Temperature Exposure of Cement Mortar Using Ferronickel Slag Aggregate. *Constr. Build. Mater.* 2019, 199, 601 – 612.
- [9] Saha, A.K.; Khan, M.N.N.; Sarker, P.K. Value Added Utilization of By-Product Electric Furnace Ferronickel Slag as Construction Materials: A Review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2018, 134, 10 – 24.
- [10] Maragos, I.; Giannopoulou, I.P.; Papias, D. Synthesis of Ferronickel Slag-Based Geopolymers. *Miner. Eng.* 2009, 22, 196 – 203.
- [11] Wang, Q.; Huang, Z.; Wang, D. Influence of High-Volume Electric Furnace Nickel Slag and Phosphorous Slag on the Properties of Massive Concrete. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 131, 873 – 885.
- [12] Yang, T.; Wu, Q.; Zhu, H.; Zhang, Z. Geopolymer with Improved Thermal Stability by Incorporating High-Magnesium Nickel Slag. *Constr. Build. Mater.* 2017, 155, 475 – 484.