

高温对含氧化铁精矿的水泥砂浆性能的影响

贝德纳雷克·布佐佐夫斯基, 布里什科·埃尔兹别塔

所属单位: 波兰钢筋混凝土结构部

摘要: 在建筑材料的生产中使用废料限制了废料的储存, 对环境和景观造成负担, 并且可以使用较少量的原材料来制造材料 and 产品。水泥混凝土和砂浆作为基础建筑材料, 为可回收或废弃材料的利用提供了广阔的前景。铁矿石加工产生的废物是精矿富集过程中产生的固体废物。本文介绍了三种砂浆的测试结果, 其中一部分细骨料被这种工艺产生的氧化铁精矿 (IOC) 取代。IOC 已被用作细骨料的 10%、20% 和 30% (按质量计) 的替代品。本文还研究了浓缩物对高温 (高达 600℃) 下砂浆机械性能的影响。IOC 是一种中性材料, 不会对水泥水化过程产生化学影响。添加 IOC 会略微提高水泥砂浆的强度 (提高 5% 至 10%)。在添加量较大 (20–30%) 的情况下, 必须使用减水剂。IOC 显著提高了水泥砂浆的耐高温性 (300℃), 加入 30% 的 IOC 的水泥砂浆在 450℃ 的温度下保持 80% 的初始抗弯和抗压强度。

关键词: 氧化铁浓缩物; 水泥砂浆; 高温; 机械性能

Effects of Elevated Temperatures on the Properties of Cement Mortars with the Iron Oxides Concentrate

Bednarek Brzozowski, Blyszko Elzbieta

Affiliation: Department of Reinforced Concrete Structures, Poland

Abstract: Using the waste materials in the production of the building materials limits the storage of the wastes, burdensome for the environment and landscape, and makes possible to manufacture the materials and products with the use of the less volume of the raw materials. Cement concretes and mortars as the basic building materials offer the broad prospects of utilization of the recyclable or waste materials. The wastes from the iron ore processing are the solid wastes resulting from the process of enrichment of the ore concentrate. The paper presents the results of testing three mortars, in which a part of fine aggregate was replaced with the iron oxide concentrate (IOC) resulting from such a process. IOC has been used as a substitute of 10%, 20% and 30% (by mass) of the fine aggregate. The effect of the concentrate on the mechanical performance of the mortars at the high temperature (up to 600 °C) was also investigated. The IOC is a neutral material, not affecting chemically the process of cement hydration. The addition of IOC slightly improves the strength of the cement mortars (by 5% to 10%). In the case of the larger amount (20–30%) of the addition, the use of superplasticizer is necessary. The IOC significantly improves the high temperature resistance of the cement mortars (300 °C). The cement mortars containing 30% of the IOC addition keep 80% of the initial flexural and compressive strength when exposed to the temperature 450 °C.

Keywords: iron oxides concentrate; cement mortars; high temperature; mechanical performance

引言:

根据联合国世界环境与发展委员会的说法, 可持续性意味着“在不损害后代满足自身需求的能力的情况下满足当前的需求”。水泥和混凝土的可持续性工业对我们星球的福祉和人类发展至关重要。然而, 硅酸盐水泥 (混凝土的基本成分) 的生产会导致大量二氧化碳和其

他温室气体温室气体的释放。与二氧化碳相关的环境问题将在水泥的可持续发展中发挥主导作用。水泥行业可持续发展的最大威胁之一是某些地理区域的石灰石数量不断减少。石灰石对波特兰水泥的生产至关重要。随着石灰石成为一种有限的资源, 与混凝土行业相关的就业和建筑将减少。因此, 这些行业的相关人员必须开发新

技术，以最少使用石灰石来制造混凝土。混凝土生产不仅是社会发展的宝贵来源，而且还是重要的就业来源。混凝土是世界上消耗最多的人造材料。难怪仅在美国，2002 年混凝土建筑就创造了 200 万个工作岗位。2002 年全世界生产了大约 27 亿立方米的混凝土。这相当于每人每年生产超过 0.4 立方米的混凝土。因此，不仅要创造可持续的社会发展，还要维持就业——如批量工厂操作员、卡车司机、铁工、劳工、木匠、修整工、设备操作员和测试技术人员，以及专业工程师、建筑师、测量师和检查员——混凝土行业必须随着全球社会不断变化的需求和期望而不断发展。

可持续建筑的目标之一是将天然原材料的使用限制在可回收或废料的利用上。废物的使用减少了对它们的储存需求、对环境和景观的负担，并使得使用较少量的主要原材料来制造材料成为可能。水泥混凝土和砂浆作为基本的建筑材料，为可回收或废弃材料的利用提供了广阔的前景。机械破碎的混凝土，例如拆除旧的、磨损的物体，被用作回收骨料。用于混凝土的人造骨料，由工业灰烬或各种炉渣和冶金渣的烧结产生。一些危险废物经过适当的处理后也可以加以利用。水泥的生产消耗了大量的废物，用作水泥窑的替代燃料。在波兰，大约 10% 的城市垃圾以这种方式被利用。水泥的生产允许利用工业燃烧过程的一些副产品作为水泥的主要成分。它们包括飞灰、高炉渣或硅灰。然而，这些材料需要完全满足欧洲或国家标准中定义的有关化学成分的要求。各种矿物粉，例如由天然骨料加工产生的矿物粉，可用作次要成分——高达水泥质量的 5%。在水泥复合材料中利用废物的另一种可能性是将它们用作混凝土的添加剂，即用量超过水泥质量的 5%。

根据 EN 206，混凝土的添加物可以有两种类型：它们对水泥浆的成分几乎是惰性的，或者具有凝硬性或潜在的水硬性（所谓的活性添加物）。活性添加剂在用作水泥部分替代品的范围内具有更大的潜力，可保持与复合材料相似甚至更好的性能。煤和褐煤在带有粉尘炉的锅炉中燃烧的过程伴随着铁磁化合物的产生，这些铁磁化合物包含在飞灰和炉渣中。正如研究中所证明的那样，二氧化硅飞灰中的磁性铁化合物含量最高，氧化铝飞灰中的含量较少，而钙飞灰中的含量最少。在选择从燃烧副产物中提取金属精矿的原料时，煤中给定金属的化合物的量并不总是最重要的因素。真正的关键因素是目前化合物的结构和技术顺序。通常可以从含有少量特定化合物的原料中获得显著丰富的金属精矿。当采用化学

脱硫和脱矿方法以及物理方法时，金属的回收率最高。在波兰进行的研究允许实施生产氧化铁精矿的技术。研究人员开发了从飞灰中提取铁磁部分的方法，并且所进行的实施使每年生产高达 20,000 吨的磁铁矿成为可能。在波兰，最大量的磁铁精矿用于煤炭开采，用于制备重液以进行产出富集。

水泥基建筑材料除了具有承载能力外，还应具有适当的耐热性。这种材料的设计与建筑结构和材料的防火要求有关。选择合适的骨料对于确保水泥砂浆和混凝土具有令人满意的耐热性起着关键作用，因为骨料占复合材料体积的 60% 到 80%。耐高温骨料应表现出低重量损失和低热膨胀系数。大多数用于生产水泥基建筑材料的骨料在 500–600 摄氏度的温度下保持稳定。二氧化硅骨料（即石英岩、花岗岩）的耐热性低于碳酸盐骨料（例如石灰石或白云石）。这是由于二氧化硅聚集体的较高热膨胀和石英晶体在 573℃ 时发生的相变，从而增加了材料的体积。由于碳酸钙的分解，碳酸盐聚集在 700℃ 到 900℃ 的温度下被破坏； CaCO_3 分解成（石灰）和 CO_2 （二氧化碳）。水泥复合材料的热阻范围内的薄弱环节是水泥浆。水合水泥浆体的主要成分是硅酸钙凝胶， C-S-H （主要结合相，占浆体体积的 50–60%）和氢氧化钙， CH （体积的 20–25%）。水泥浆的降解过程从一开始就开始加热，尽管在 300℃ 的温度下，这种变化被认为是轻微的和可逆的（所谓的再水化）。水泥浆体的热阻受多种因素影响，其中最重要的是水灰比（ w/c ）、氧化钙与二氧化硅比（ C/S ）和 CH 的量。具有低 C/S 值和低 CH 含量的浆料能够制造耐热水泥复合材料。

C-S-H 相的分解从加热过程的最开始就开始了，这导致浆料总孔隙率的增加和孔隙结构的变化。然而，在高达 300 摄氏度的温度下，作者没有观察到孔隙度的剧烈变化。超过 300℃ 的温度后，浆料的孔隙率显著增加。由于水泥浆体的物理化学变化，温度 600–800℃ 被认为是导致水泥复合材料承载能力降低的极限温度。密集的开裂发生在骨料-膏体接触区。在这些温度下，砂浆和混凝土都保持其承载能力的 20% 左右。化学结合水的损失和 C-S-H 相的完全分解发生在 800–1000 摄氏度的温度。在此温度范围内，水泥复合材料的全部强度都会丧失。据作者所知，迄今为止，对含 IOC 的水泥基建筑复合材料的力学性能的研究是在 20–25℃ 的温度下进行的。作者测试了添加在 300、450 和 600℃ 温度下加热的 IOC 的水泥砂浆的机械性能。IOC 以 10、20 和 30%（按质量计）的量用作细骨料的替代品。研究的目的是展示在水

泥基建筑材料中使用废 IOC 的其他可能性。所获得的结果证实了在建筑材料中使用 IOC 作为天然骨料替代品的可能性,并提高了高达 450℃ 的耐高温性。

材料

水泥浆和砂浆采用波特兰水泥 CEM I 42.5R 制备,比表面积约为 370 m²/kg,比重为 3120 kg/m³。调查中所使用的氧化铁精矿 (IOC) 的平均比重为 4100 kg/m³,是铁矿石富集过程中产生的废物。为了确定 IOC 的化学成分,作者使用了 Malvern Panalytical 的波色散 X 射线荧光分光光度计 (WDXRF)。原始 IOC 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像显示有两种类型的颗粒:不规则形状的团块和多孔结构,平均粒径在 0.125 毫米和 0.25 毫米之间。能量色散 X 射线光谱 (EDS) 分析证实存在大量铁的使用。比重为 2650 kg/m³ 的河沙用作细骨料。砂浆是使用含有聚萘缩合物和三聚氰胺的高效减水剂制备的,密度为 1140 kg/m³。作者设计了四种水泥砂浆,水灰比恒定, w/c = 0.5。没有添加 IOC 的参考砂浆 (M0) 是在没有超塑化剂的情况下制备,而 M10、M20 和 M30 的砂浆含有 IOC 作为骨料的替代品,其含量为骨料质量的 10%、20% 和 30%。所有添加了 IOC 的砂浆的设计方式使其稠度接近参考砂浆的稠度,并且在 150–160 毫米范围内。

测试结果与讨论

水泥水化热

根据研究结果,曲线倾斜部分的拐点在水泥自身发热主峰处的所有浆料中都可见。这种拐点与钙矾石的形成有关。随着浆料中 IOC 含量的增加,放热率的最大值降低。浆料中较大的 IOC 含量 (IOC 含量为 30% 的样品) 导致了非典型的散热率下降过程,曲线上清晰可见。这表明水泥水化略有加速,这可能是由于精矿颗粒逐渐释放吸附水所致。正如研究中所证明的,这种曲线形状是“填充”效应的结果,即添加任何细粒材料都会加速阿利特反应速率。阿利特反应的增加意味着在主热峰期间更多的硫酸盐被 C-S-H 吸收,因此硫酸盐耗尽峰出现得更早。研究表明,该过程的有效性不取决于添加物对于水泥熟料相而言是化学活性的还是惰性的。水泥水化的加速是细粒添加物的物理作用的结果,这在 P30 浆料的情况下是可见的,含有最大量的细粒部分。

密度和导热率

与参考砂浆相比,添加 IOC 增加了表观密度。这种增加大致是单调的,这基本上与砂浆中存在额外量的超塑化剂有关。砂浆的导热系数 λ 很大程度上取决于 IOC

在细骨料中的份额。IOC 替换了 10% 的沙子体积,导致热导率平均增加了 28%。砂浆 M0 的导热系数平均为 0.92 W/mK,而砂浆 M10 的导热系数为 1.18 W/mK。在砂浆 M20 和 M30 的情况下,相对于参考砂浆 M0 的导热率增加并没有那么大。这是由于砂浆中增塑剂的含量增加所致。研究已经证实,添加 IOC 作为骨料的替代品会导致砂浆的热导率显著增加。在 w/c = 0.5 时,含有 IOC 作为骨料的砂浆的系数 λ 在 1.5 到 1.95 W/mK 的范围内 (在 25℃ 的温度下)。

硬化砂浆在 20℃ 温度下的性能

水泥砂浆试件在温度为 20℃ 的受控环境中固化 28 天后进行测试。作者对每种砂浆的 6 个试样测量抗弯强度,并对每种砂浆的 3 个试样测量抗压强度。在含有 10% 和 20% IOC 的砂浆 (砂浆 M10 和 M20) 的情况下,作者观察到与参考砂浆相比抗弯强度略有增加——分别增加了 2.2% 和 5%。砂浆 M10 和 M20 的抗压强度相对于参考砂浆增加了 8.9% 和 10%。砂浆 M30 的抗弯强度和抗压强度也有所增加 (分别增加了 2.7% 和 8.8%),但与砂浆 M20 的结果相比,下降趋势是可见的。与 M20 砂浆相比,砂浆 M30 的强度下降是由于 0.25 至 0.125 的细部分在整个骨料中的份额增加,这将随着 IOC 含量的进一步增长而恶化抗压强度。然而,用 IOC 代替 30% 的沙子可以稍微提高砂浆的强度参数并保持良好的和易性 (减水剂的使用量为水泥质量的 2.5%)。在骨料中的 IOC 份额为 18% 时,作者观察到砂浆的机械性能恶化,但未使用高效减水剂。测试砂浆强度的增加是由于 IOC 充当填充物,密封砂浆的结构。IOC 的粉尘部分可以作为 C-S-H 相的结晶核,导致复合结构的压实和强度的增加。该范围内的 SEM 分析在未来是必要的。对浆体水化热的研究证实,添加 IOC 可用作水泥复合材料中的填充骨料 (根据欧洲标准 EN 206 添加 I 型)。

高温后硬化砂浆的性能

水泥基体的降解从加热水泥复合材料的最开始就开始了。然而,当加热到 300℃ 时观察到的复合材料的变化相对较小并且是可逆的 (再水合是可能的)。毛细管水在 400℃ 的温度下完全消失。在 300–600 摄氏度的温度范围内观察到连接骨料颗粒的水泥基体孔隙率的最大变化。在这个温度范围内,水合硅酸钙 C-S-H 被脱水。硅酸盐 Ca (OH) 2 的脱羟基在 600–700℃ 时完成。当温度达到 400 摄氏度时,水泥基体和骨料中的微裂纹开始扩展,并且它们的强度随着温度的升高而增加。水泥复合材料在 800–1000℃ 时失去其承载能力。

在文献综述的基础上, 300℃ 到 800℃ 的温度范围已在测试中被接受。在电炉中加热的梁形式的砂浆试样尺寸为 40 mm x 40 mm x 160 mm。在 800℃ 温度下加热的试样被破坏。从炉中取出后, 样品碎裂, 无法进行进一步的测试。正如研究所示, 加热到 800 摄氏度的样品被破坏的原因是聚集体-基体键的断裂。

根据在高温下加热期间砂浆试样的密度变化, 骨料中 IOC 含量对测试砂浆密度的明显影响是可见的。含有 IOC 的骨料具有更细的颗粒分布, 因此增加了需水量。然而, 由于 IOC 的更高密度和高效减水剂的使用, 砂浆 M10、M20 和 M30 的初始密度更高。在干燥的第一阶段 (105℃), 试样在固化时吸收的游离水已经蒸发。在加热的连续阶段中, 含有 IOC 的试样的密度下降速度低于参考砂浆 M0。IOC 对减少砂浆密度下降的决定性作用是提高精矿的热导率, 从而减少试样在加热过程中的开裂。这反过来又会导致弯曲和压缩残余强度的增加。

结论

作者测试了三种水泥砂浆, 其中一部分骨料用骨料质量的 10%、20% 和 30% 的废铁氧化物精矿 (IOC) 代替。作者将获得的结果与未添加 IOC 的参考砂浆的结果进行比较, 得出以下结论:

1. IOC 的加入不会对水泥水化产生化学影响。然而, 当大量使用 (如骨料质量的 30%) 时, 由于细粒添加物的物理影响, 会导致水泥水化加速。

2. 与参考砂浆 M0 (不含 IOC) 相比, 所有含 IOC 的砂浆在固化 28 天后显示出更高的抗压强度。这是用比天然砂更细、更硬的精矿更好地填充水泥基质的效果。

3. 由于 IOC 相对于天然骨料的比重较高, 砂浆的表观密度随着 IOC 添加量的增加而增加。

参考文献:

- [1]Naik, T.R. Sustainability of Concrete Construction. Pract. Period. Struct. Des. Constr. 2008, 13, 98 - 103.
- [2]Giorgi, S.; Lavagna, M.; Campioli, A. Guidelines

for Effective and Sustainable Recycling of Construction and Demolition Waste. In Designing Sustainable Technologies, Products and Policies; Benetto, E., Gericke, K., Guiton, M., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2018; pp. 211 - 221.

[3]Mah, C.M.; Fujiwara, T.; Ho, C.S. Concrete waste management decision analysis based on life cycle assessment. Chem. Eng. Trans. 2017, 56, 25 - 30.

[4]Bravo, M.; Duarte, A.P.C.; de Brito, J.; Evangelista, A.; Pedro, D. On the Development of a Technical Specification for the Use of Fine Recycled Aggregates from Construction and Demolition Waste in Concrete Production. Materials 2020, 13, 4228.

[5]Samal, S.; Mohapatra, B.K.; Mukherjee, P.S.; Chatterjee, S.K. Integrated XRD, EPMA and XRF study of ilmenite and titania slag used in pigment production. J. Alloy. Compd. 2009, 474, 484 - 489.

[6]Chylin'ski, F.; Bobrowicz, J.; Łukowski, P. Undissolved Ilmenite Mud from TiO₂ Production-Waste or a Valuable Addition to Portland Cement Composites? Materials 2020, 13, 3555.

[7]Giergiczny, Z.; Król, A. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. J. Hazard. Mater. 2008, 160, 247 - 255.

[8]Khrunyk, S.; Sanytsky, M. Environmental impact assessment of alternative fuels co-processing in rotary cement kilns. Eng. Environ. Prot. 2014, 17, 147 - 155.

[9]Sobolev, K.; Arian, M. High Volume Mineral Additive for ECO-Cement. Am. Ceram. Soc. Bull. 2002, 81, 39 - 43.

[10]Marthong, C.; Agrawal, T.P. Effect of fly ash additive on concrete properties. Int. J. Eng. Res. Appl. 2012, 2, 1986 - 1991.

[11]Giergiczny, Z. Fly ash and slag. Cem. Concr. Res. 2019, 124, 105826.