文章编号:1674-2974(2025)09-0199-12 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025099

镍渣提铁尾渣-普通硅酸盐水泥复合胶凝体系水化动力学分析

宋彦宁[1,2],乔宏霞[1,2†],冯琼[1,2],魏超[1,2],郑江华[3]
(1. 兰州理工大学 土木工程学院,甘肃 兰州 730050;
2. 甘肃省先进土木工程材料工程研究中心,甘肃 兰州 730050;
3. 镍钴共伴生资源开发与综合利用全国重点实验室,甘肃 金昌 737102)

摘 要:镍渣提铁尾渣(FETNS)是冶金废渣镍铁渣(FNS)经提铁处理后的二次尾渣.通过等温传导量热法测试FETNS-水泥复合胶凝体系的水化热,利用Krstulovic-Dabic模型构建水化动力学模型.通过宏观和微观两种手段探究复合胶凝体系的基本性能、反应产物和元素溶出.结果表明,该水化动力学模型可以准确地反映FETNS对水化反应的影响,FETNS的掺入降低了水化过程中晶体成核与生长、相界面反应和扩散三个阶段的反应速率和反应程度.FETNS的掺入降低了活性元素的溶出,推迟了复合胶凝体系的凝结,抑制了水化反应产物的生成,增大了体系内部结构的有害孔含量,大幅降低了早期抗压强度.

关键词:镍渣提铁尾渣;废物管理;水化反应;水泥;力学性能
中图分类号:TU521 **文献标志码**:A

Analysis of Hydration Kinetics in Ferrous Extraction Tailing of Nickel Slag-ordinary Porland Composite Binder System

SONG Yanning[1,2],QIAO Hongxia[1,2†],FENG Qiong[1,2],WEI Chao[1,2],ZHENG Jianghua[3]
(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Gansu Advanced Civil Engineering Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730050, China;
3. State Key Laboratory of Ni&Co Associated Minerals Resources Development and Comprehensive Utlization, Jinchang 737102, China)

Abstract: Ferrous extraction tailing of nickel slag (FETNS) is the secondary tailings of ferronickel slag (FNS) after ferrous extraction treatment. This paper tests the hydration heat of the FETNS-original portland cement composite binder system using isothermal conductive calorimetry and constructs a hydration kinetics model using the Krstulovic-Dabic model. Both macroscopic and microscopic methods are employed to investigate the basic properties, reaction products, and element leaching of the composite binder system. The results indicate that the hydration kinetics model can accurately reflect the impact of FETNS on the hydration reaction. The incorporation of FETNS reduces the reaction rates and extent of crystal nucleation and growth, phase interface reactions, and diffusion during the hydration process. The addition of FETNS decreases the leaching of reactive elements, delays

* **收稿日期**:2024-09-24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178216, 52468036), National Natural Science Foundation of China(52178216, 52468036);甘肃省科技计划资助项目(23JRRA799, 24JRRA213), Science and Technology Program of Gansu Province (23JRRA799, 24JRRA213)
作者简介:宋彦宁(1998—),男,河北承德人,兰州理工大学博士研究生
† 通信联系人,E-mail: qiaohongxia@lut.edu.cn

the setting of the composite binder system, inhibits the formation of hydration reaction products, increases the content of harmful pores in the system's internal structure, and significantly reduces the early compressive strength.

Key words: ferrous extraction tailing of nickel slag; waste management; hydration reaction; cement; mechanical properties

工业固体废弃物主要是指金属冶炼、发电和化工产业在生产过程中排出的废渣及粉尘等[1]. 截至2019年,中国的工业固体废弃物产量已达35.43亿t[2]. 当前,处理工业固体废弃物的主要方式为堆存和填埋,这两种方式不仅会占用大量土地资源,而且一旦废弃物中的重金属元素溶出,还会对当地的自然资源和生态环境造成严重的危害[3]. 为了解决工业固体废弃物的堆存问题,当前主要的利用手段有两种:一种是提取其中有价值的金属[4],另一种是将其用于建筑材料当中[5]. 由于工业废渣存在潜在的火山灰活性,将工业废渣用作水泥基材料中的补充胶凝材料(supplement cementitious materials, SCM)替代部分普通硅酸盐水泥(ordinary portland cement, OPC)已成为当前的热门研究方向[6]. 据统计,SCM的使用可减少约30%~40%的CO_2排放,同时不会显著影响材料的强度、性能和耐久性[7]. SCM通常包括天然火山灰材料和工业副产品,如粉煤灰[8]、高炉矿渣[9]、赤泥[10]、钢渣[11]和电解锰渣[12]等.

镍铁渣(ferronickel slag, FNS)是在1 000~1 600 ℃下生产镍铁合金过程中排出的一种工业废渣,每生产1 t镍铁合金大约产生6~16 t FNS[13]. 近年来,中国镍资源产业发展迅速,FNS已成为仅次于高炉矿渣、钢渣和赤泥的第四大冶金废弃物[14]. FNS呈青黑色或灰色,其主要成分为SiO_2、Fe_2O_3、CaO、MgO和Al_2O_3[15]. 目前,FNS在建筑材料领域已被用于生产水泥熟料[16-17],制备保温耐火材料[18],充当细骨料[19-21],制备地质聚合物以及用作矿物掺合料[22-24]. FNS的火山灰活性受镍铁合金生产工艺流程及排放过程中的冷却方式影响. 高炉FNS的反应活性优于电炉FNS[25],而经过水冷处理的FNS具有更高的无定形相含量,因而其反应活性也更高[26]. 为了提高FNS在实际工程中的使用效果,通常采用物理或化学手段激发FNS的反应活性. Chi等[27]通过机械球磨和蒸汽养护激发FNS的反应活性,结果表明上述两种方式均可以有效改善FNS的早期反应活性. 80 ℃蒸汽养护后的FNS水泥浆体抗压强度提高了33.8%,孔隙率降低了17.3%. Wang等[28]研究了碱活化剂对FNS反应活性的影响,结果表明当碱活化剂的碱度较高且硅模量较低时,对FNS反应活性的激发效果最好,且碱激发可以显著降低FNS中重金属的溶出量. Huang等[29]发现,在碱活化体系中Si和Al的浓度越高,FNS的反应速率越快. 综上,针对FNS的反应活性激发已进行了一系列研究工作. 然而,上述研究中使用的FNS含有部分可提取的铁资源,若将其作为建筑材料在实际工程中大规模使用,势必导致有价值金属资源的浪费. 因此,本试验使用经过提铁处理后的二次尾渣,即镍渣提铁尾渣(ferrous extraction tailing of nickel slag, FETNS)进行研究. 当前,针对FETNS的研究较少,对FETNS-OPC复合胶凝体系的强度和微观孔隙的发展机理,尤其是早期的水化反应机理尚未明晰.

本研究基于等温传导量热法监测FETNS-OPC复合胶凝体系的早期水化反应,结合Krstulovic-Dabic模型(简称K-D模型)和元素溶出试验,分析复合胶凝体系的水化进程以及发展机理. 通过凝结时间、抗压强度和微观试验探究FETNS对复合胶凝体系水化反应与各项性能的影响. 旨在为FETNS在水泥基材料中的研究及其在实际工程中的应用提供理论基础.

1 试 验

1.1 原材料

本试验使用的FETNS为金川集团的顶吹炉风冷FNS,通过图1所示的处理过程得到,其化学成分构成及XRD图谱如图2所示. FETNS的结晶相较多且主要结晶相为钙镁黄长石(Akermanite)、透辉石(Diopside)和斜顽辉石(Clinoenstatite),其CaO和Al_2O_3含量明显少于OPC. OPC和FETNS的粒径分布见图3. 由图3可知,FETNS的粒径整体大于OPC.

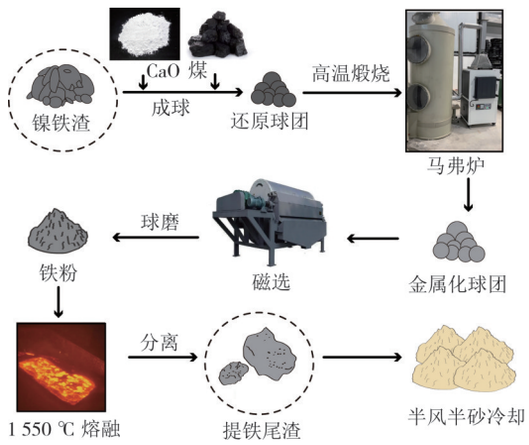
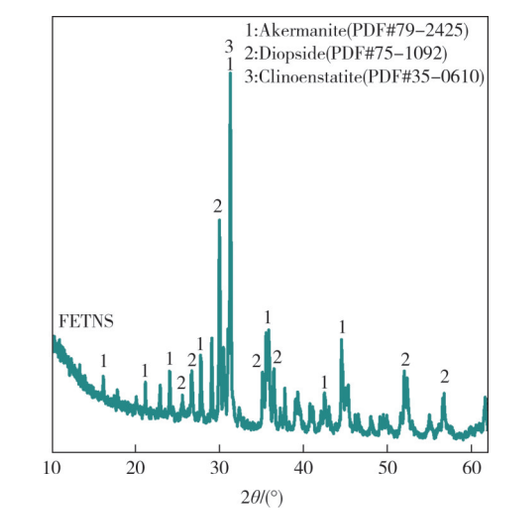
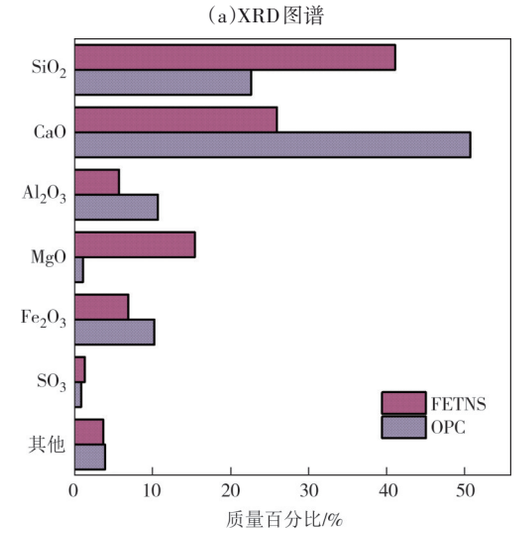


图 1　FETNS 的制备流程

Fig.1　Preparation process of FETNS



(a)XRD 图谱



(b)化学组成

图 2　FETNS 的 XRD 图谱和化学组成

Fig.2　XRD pattern and chemical composition of FETNS

1.2　试验方法

1.2.1　配合比

以 FETNS 作为矿物掺合料,等质量(0、10%、20% 和 30%)替代 OPC 制备浆体(对应编号为 F0、F10、F20 和 F30),具体配合比见表 1.

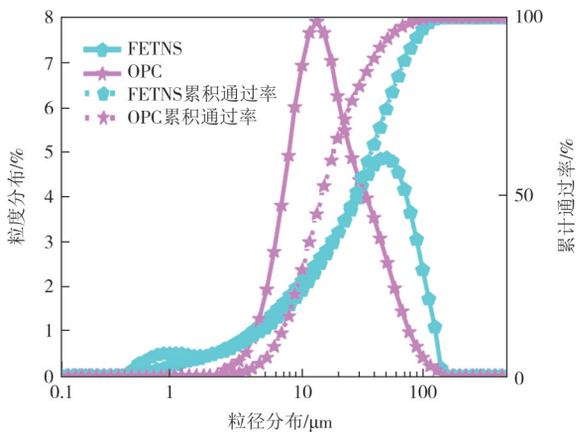


图 3　FETNS 和 OPC 的粒径分布

Fig.3　Particle size distribution of FETNS and OPC

表 1　配合比

Tab.1　Mix proportion

编号	水泥/%	FETNS/%	水/%	水胶比/%
F0	100	—	30	0.3
F10	90	10	30	0.3
F20	80	20	30	0.3
F30	70	30	30	0.3

1.2.2　水化反应过程

采用等温传导量热法测试复合胶凝体系的水化热.设备来自美国 TAM Air 公司,设定环境温度为 25 ℃,数据采集时间间隔为 10 s,测量时间设定为 72 h.按照表 1 的配合比称量约 10 g 粉末样品(称量精度为 0.001 g),利用打蛋器迅速均匀地搅拌浆体,之后将拌合后的浆体注入带有瓶盖的塑料试验瓶中,放入恒温量热仪内进行测试.

利用电感耦合等离子发射光谱法检测复合胶凝体系中 Si、Mg、Al 和 Ca 元素的溶出情况,其测试流程如图 4 所示.溶出试验使用设备为 Thermo Fisher Scientific 的 iCAP PRO Series,固液比设定为 5∶100(g/mL).为模拟水化时的 pH 环境,使用 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液.将 5 g 提前干燥 24 h 的 FETNS 与 OPC 按照表 1 所示的配合比混合后,与 100 mL 的 NaOH 溶液混合,倒入 250 mL 锥形瓶中并塞紧,将锥形瓶置于磁力搅拌恒温水浴锅中,在 25 ℃下以 1 100 r/min 的转速持续搅拌混合物.在分别搅拌 5、10、30、60、240、480 和 1 440 min 后,将锥形瓶中溶液真空过滤,滤液保存至试管,放置于 0~4 ℃的冰箱中冷藏保存,已备后续测试.利用乙醇和超纯水洗涤剩余残渣,将其放置于 60 ℃烘箱干燥 24 h,用于 XRD 分析.

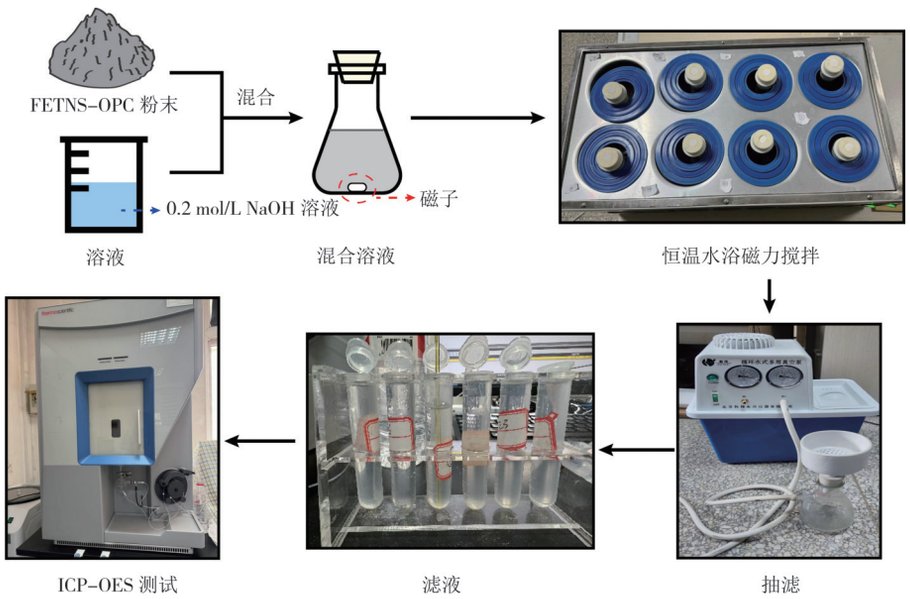


图 4 溶出试验流程

Fig.4 Leaching test process

1.2.3 样品制备及抗压强度测试

FETNS-OPC复合浆体的浇筑试样尺寸为40 mm×40 mm×40 mm,每个试样由3个水泥净浆立方体组成,试样浇筑完成24 h后脱模,并放入标准养护箱中,在(20±2)℃养护温度和95%相对湿度的环境下分别养护3、7、28 d,并测试抗压强度.完成抗压强度测试后,将破碎的试块取芯,终止水化后干燥保存,用于后续微观测试.

1.2.4 水化产物分析

利用Thermo Fisher Scientific Apreo 2S+扫描电子显微镜观察不同FETNS掺量复合浆体养护28 d后的微观形貌.XRD测试使用德国Bruker公司的D8-Advance X射线衍射仪,采用Cu-Ka辐射测试FETNS粉末的矿物成分和不同龄期净浆浆体的水化产物,扫描速率为5°/min,步长为0.02°/步,扫描范围为5°~70°(2θ).TG-DTG测试采用德国NETZSCH公司的STA449F3同步热分析仪,温度范围为20~1 000 ℃,升温速率为20 ℃/min.

1.2.5 孔结构测试

利用低场核磁共振分析法(LF-NMR)分析复合浆体内部的孔隙结构,采用苏州纽迈公司MesoMR23-060-I低场核磁共振分析仪,永磁体磁场强度为0.5 T,磁场均匀度为10~15 μT,磁体恒定温度为32 ℃,采用CPMG序列[30].

2 结果与讨论

2.1 水化热及Krstulovic-Dabic模型的建立

硅酸盐水泥体系的水化过程通常包括以下几个阶段:反应初期,复合胶凝体系中大量离子溶解释放,诸如钙矾石和$Ca(OH)_2$等水化产物迅速生成并包裹尚未反应的OPC和FETNS颗粒,阻碍复合胶凝体系的水化进程;紧接着,复合胶凝体系的水化进入诱导期;之后,体系内部渗透压增加,水化产物形成的包裹层破裂,水化反应进入加速阶段,OPC和FETNS颗粒迅速反应并放出大量热,凝结现象出现;接着,水化反应进入减速期,水化产物持续生成;最后,水化反应进入衰减期,复合浆体内部结构致密性增强并逐渐硬化[31-33].根据等温传导量热法测得F0~F30的放热速率曲线和累计放热量如图5所示.

由图5可知,随着FETNS替代量的增加,复合胶凝体系的放热速率和累计放热量均呈现出一定程度的下降.图5(a)中,复合胶凝体系的主放热峰强度随FETNS替代量的增加而下降,且放热峰的峰值出现时间向后推迟.上述现象表明,FETNS的早期反应活性较低,FETNS替代量越多,复合胶凝体系内参与早期水化反应溶解放热的活性组分越少,放出的热量越少,体系水化反应程度越低.

为了进一步分析FETNS对复合胶凝体系早期水化过程中诱导期和加速期的影响,给出了如图6所示的临界点示意图.

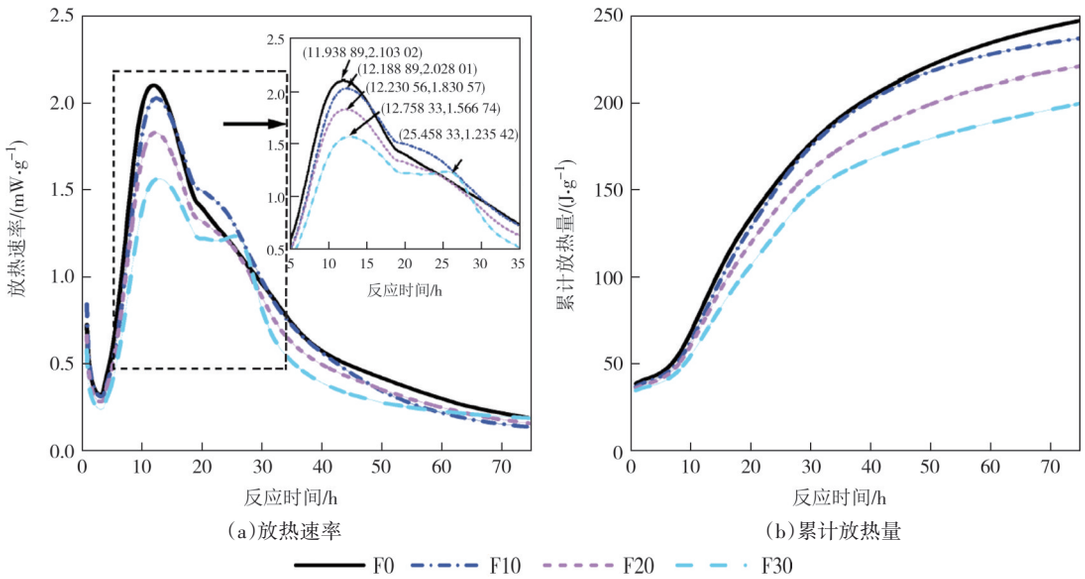


图 5　复合浆体的水化热

Fig.5　Hydration heat of composite paste

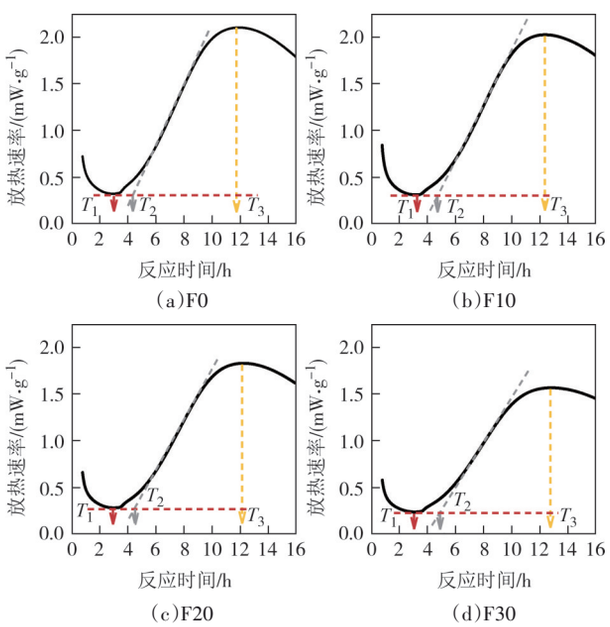


图 6　F0~F30早期水化加速周期的临界点示意图

Fig.6　The critical point diagram of the early hydration acceleration period of F0~F30

图 6 中,T_1为放热速率达到最小值的时间. T_2为加速期的线性部分与T_1值平行于Y轴的直线的交点所对应的时间,代表诱导期的结束[34]. T_3为放热速率达到峰值时对应的时间. 根据T_1、T_2和T_3计算出的诱导期(T_2-T_1)和加速期(T_3-T_2)持续时间如表 2 所示. 由表 2 可知,FETNS 替代量的增加延长了复合胶凝体系水化反应的诱导期和加速期.

为了进一步分析 FETNS-OPC 复合胶凝体系的水化动力学,本研究根据 K-D 模型建立水化动力学模型,得到相应水化动力学参数. 研究结果表明,K-D 模型适用于分析硅酸盐水泥、粉煤灰、高炉矿渣等复合胶凝材料的水化动力学[35-36]. K-D 模型将水化过程分为晶体成核与生长(NG)、相界面反应(I)和扩散(D)三个阶段[37],其不同阶段的水化程度与反应时间之间的动力学方程关系式如下:

表 2　F0~F30在诱导期与加速期的持续时间

Tab.2　The induction period and acceleration period duration of F0~F30

编号	T_1/h	T_2/h	T_3/h	T_2-T_1/h	T_3-T_2/h
F0	3.01	4.42	11.71	1.41	7.29
F10	3.13	4.91	12.27	1.78	7.36
F20	3.00	4.81	12.21	1.81	7.40
F30	3.09	4.92	12.34	1.83	7.42

NG 阶段:

$$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{n}} = K_1(t-t_0) = K_1'(t-t_0) = K_{NG}(t-t_0) \tag{1}$$

I 阶段:

$$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^1 = K_2 r^{-1}(t-t_0) = K_2'(t-t_0) = K_1(t-t_0) \tag{2}$$

D 阶段:

$$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = K_3 r^{-2}(t-t_0) = K_3'(t-t_0) = K_D(t-t_0) \tag{3}$$

对式(1)~式(3)进行微分处理后得到式(4)~式(6),分别表示三个阶段的水化速率.

NG阶段微分式:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=F_1(\alpha)=K_1'\cdot n(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{\frac{n-1}{n}} \tag{4}$$

I阶段微分式:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=F_2(\alpha)=K_2'\cdot 3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \tag{5}$$

D阶段微分式:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=F_3(\alpha)=K_3'\cdot\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}/\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right] \tag{6}$$

式中:α为复合胶凝体系的水化程度;K_1'、K_2'和K_3'分别为3个阶段的反应速率常数;t_0为诱导期的结束时间;n为反应级数;r为参与反应的颗粒直径.

在求解n、K_1'、K_2'和K_3'等动力学参数前,采用Knudsen提出的水泥反应热动力学式(7),求解复合胶凝体系最大放热量$Q_{\max}$,复合胶凝体系的水化程度α由式(8)得出.

$$\frac{1}{Q_{(t)}}=\frac{1}{Q_{\max}}+\frac{t_{50}}{Q_{\max}(t-t_0)} \tag{7}$$

$$\alpha=\frac{Q_{(t)}}{Q_{\max}} \tag{8}$$

式中:t_{50}为放热量达到50%时所需的时间.

将水化热数据代入式(7),通过线性拟合得出$Q_{\max}$. 代入式(8)得出α,之后将α代入式(1)~式(3)得出n、K_1'、K_2'和K_3',结果见表3. 将得出的动力学参数代入式(4)~式(6),绘制三个不同阶段的反应速率与水化程度之间的关系曲线,结果如图7所示.

表3 FETNS不同替代量下复合胶凝体系的水化动力学参数

Tab.3 Hydration kinetics parameters of composite binder system with different FETNS contents

编号	n	K_1'	K_2'	K_3'	α_1	α_2	$\alpha_2-\alpha_1$
F0	2.54	0.035 7	0.007 04	0.000 91	0.102	0.164	0.062
F10	2.21	0.027 7	0.006 97	0.001 06	0.101	0.231	0.130
F20	1.94	0.026 6	0.006 63	0.000 89	0.092	0.225	0.133
F30	1.11	0.026 1	0.005 80	0.000 82	0.075	0.221	0.146

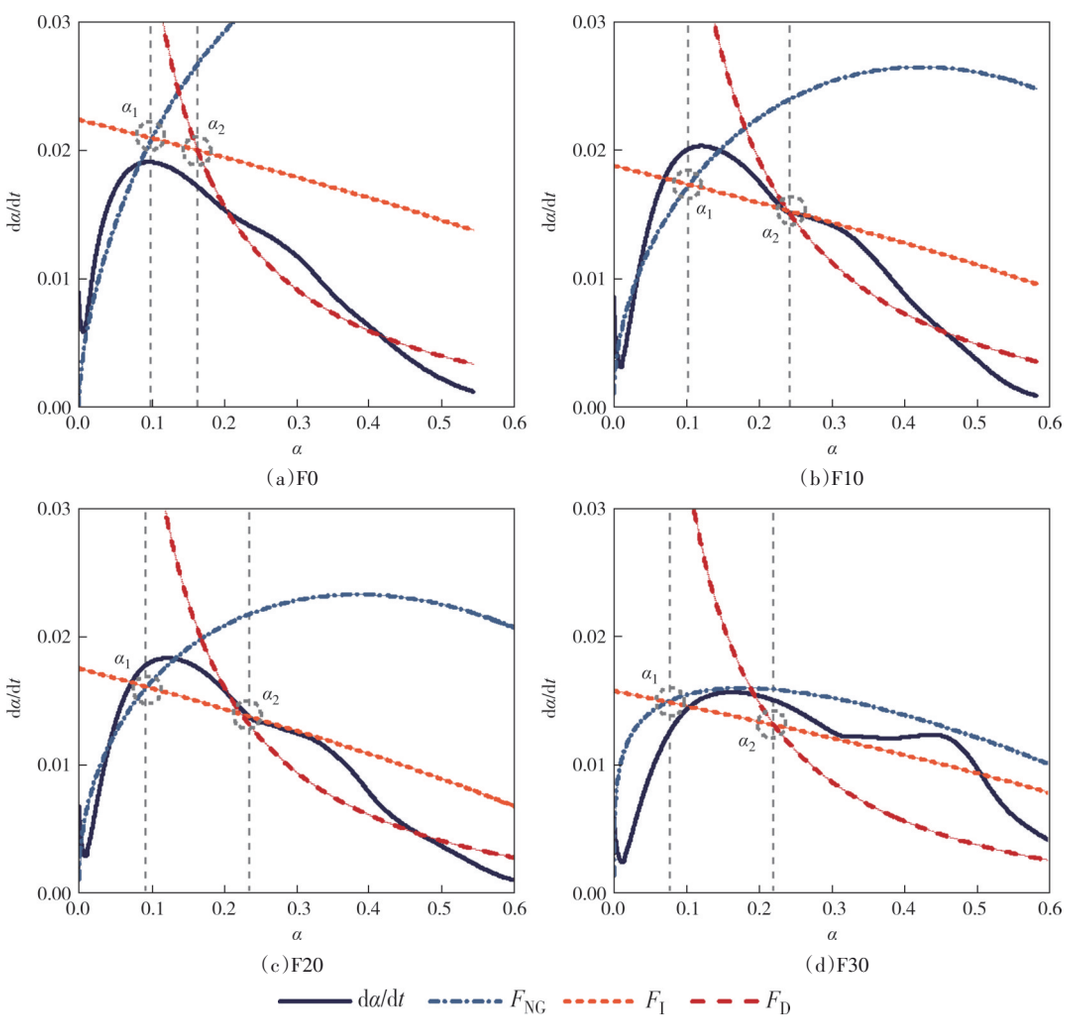


图7 不同FETNS替代量的水化反应速率拟合曲线图

Fig.7 Hydration reaction rate fitting curves under different FETNS contents

图 7 中曲线的交点 α_1 和 α_2 分别表示 NG-I 和 I-D 的转变点. 由图 7 可知,各阶段的拟合曲线与实际曲线符合较好,表明 K-D 模型可以较好地描述 F0~F30 的水化过程,同时也反映了 FETNS-OPC 复合胶凝体系的水化过程不是单一过程而是由复杂的 NG-I-D 阶段控制.

在 NG 阶段,F0 的 K 值均大于其他组别,且随着 FETNS 替代量的增加,K 值逐渐降低,这表明 FETNS 的反应活性较低,其掺入阻碍了复合胶凝体系中 $Ca(OH)_2$ 的结晶成核与晶体生长过程,减少了晶种数量和水化产物,抑制了 C_3S 的水化,降低了体系的水化反应速率,延长了加速期,使得体系的凝结时间随 FETNS 替代量的增加而推迟. 在 Ⅰ 阶段,随着 FETNS 替代量的增加,K 值同样表现出降低趋势,表明 FETNS 的掺入同样抑制了体系在 Ⅰ 阶段的水化反应. 在 D 阶段,F0 的 K 值小于 F10,大于 F20 和 F30,表明当 FETNS 替代量较低时,体系内水化反应较为充分,体系产生的 $Ca(OH)_2$ 可以激发 FETNS 的反应活性,增加 D 过程的水化反应速率,延长减速期的持续时间. 当 FETNS 替代量增加,体系中的活性组分较少,无法产生足够的 $Ca(OH)_2$ 激发 FETNS 的反应活性,导致 K 值降低.

随着 FETNS 替代量的增加,复合胶凝体系的 α_1 减小,α_2 增大. 这表明 NG 阶段和 D 阶段体系的水化程度因 FETNS 的抑制而降低. 而 $\alpha_2-\alpha_1$ 的值随 FETNS 替代量的增加而增大,这表明 I 阶段在整个水化过程中的占比增加,即 FETNS 的掺入延长了 I 阶段的水化反应.

综上所述,FETNS 对 FETNS-OPC 复合胶凝体系水化过程中的 NG、I、D 阶段均产生影响. FETNS 替代量的增加降低了 NG、I 和 D 阶段的反应速率,抑制了水化过程中上述三个阶段的反应程度.

2.2　早期水化反应过程中的元素溶出

通过溶出试验测试 FETNS-OPC 复合胶凝体系中活性组分 Si、Mg、Ca、Al 元素溶出,以进一步研究体系的早期水化反应机理,溶出结果如图 8 所示.

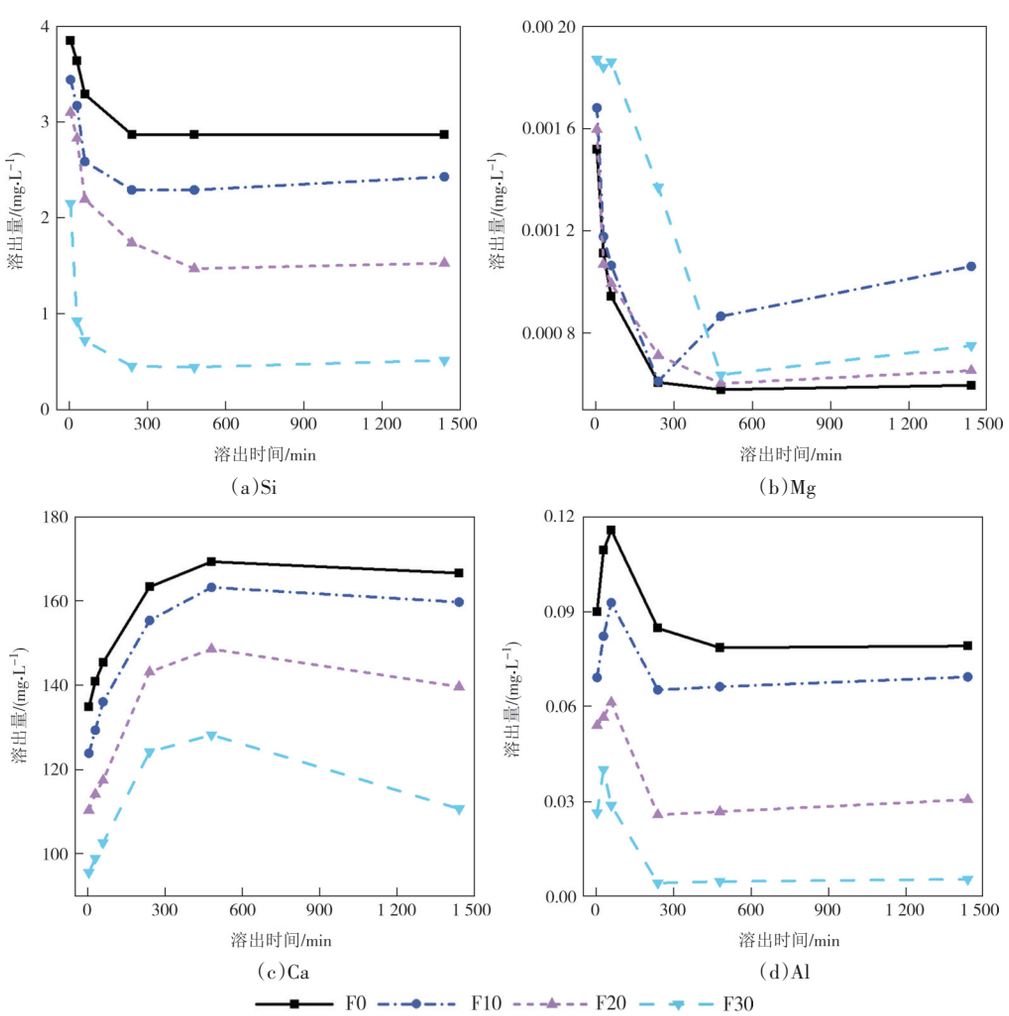


图 8　FETNS-OPC 复合胶凝体系中 Si、Mg、Ca、Al 元素的溶出情况

Fig.8　The leaching of Si, Mg, Ca and Al in FETNS-OPC composite binder system

由图8可知,复合胶凝体系中Si、Ca、Al元素的溶出量均随着FETNS掺量的增加而下降.其中,F30在溶出1 440 min时Si、Al、Ca的溶出量较F10显著下降.Si溶出量的下降可能是由于FETNS中Si以SiO_2结晶形式稳定存在,随着FETNS替代量的增加,复合胶凝体系中可溶出并参与反应的Si元素减少,溶出量降低.Al溶出量的下降则是由于FETNS中Al_2O_3的含量低于OPC,随着FETNS替代量的增加,Al_2O_3含量降低,可溶出的Al降低.Ca溶出量的下降是由于FETNS的CaO含量较少,FETNS替代量的增加降低了复合胶凝体系中的游离Ca^{2+}.为了进一步探究FETNS掺量对复合胶凝体系元素溶出的影响,利用XRD分析了溶出1 440 min后滤渣的矿物相组成,其结果如图9所示.

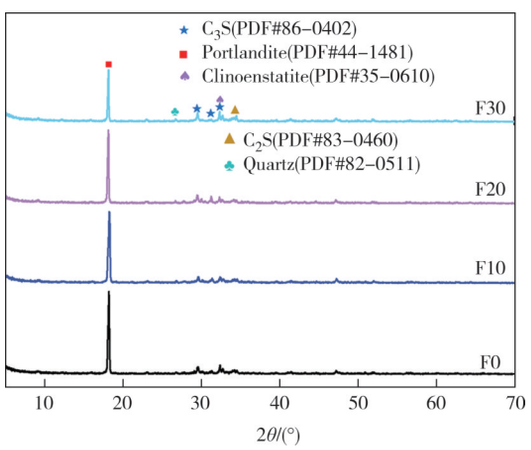


图9 溶出1 440 min后滤渣的XRD图谱

Fig.9 XRD pattern of filter residue after 1 440 min leaching

由图9可知,滤渣的主要矿物相为$Ca(OH)_2$,OPC中未完全反应的SiO_2、C_2S、C_3S以及FETNS中未反应的Clinoenstatite.随着FETNS替代量的增加,体系的水化反应程度降低,C_2S和C_3S的消耗量减少,生成的$Ca(OH)_2$减少,衍射峰强度降低[38].

综上所述,可溶性Si、Al、Ca元素溶出量的下降势必会降低复合胶凝体系的反应活性,从而抑制其水化反应进程,这一结果印证了2.1节的结论,进一步表明了溶出试验设置的正确性和合理性.

2.3 宏观性能

为进一步探究FETNS-OPC复合胶凝体系早期水化反应对其宏观性能的影响,测试了体系的凝结时间和抗压强度,其结果如图10所示.

由图10(a)可知,随着FETNS替代量的增加,复合胶凝体系的凝结时间逐渐推迟,F10、F20和F30的初凝时间较F0分别推迟了5.19%、20%和28.52%.再

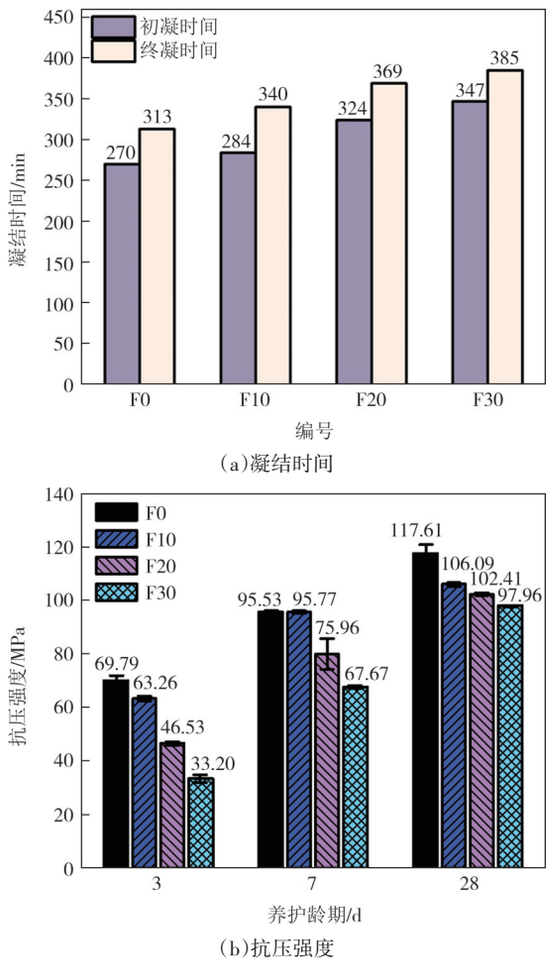


图10 FETNS-OPC复合胶凝体系的宏观性能

Fig.10 Macroscopic properties of FETNS-OPC composite binder system

次表明FETNS的反应活性较低.当FETNS的替代量小于10%时,其对复合胶凝体系的水化进程影响较小.当替代量大于20%后,体系中的活性组分明显减少,体系的水化反应速率降低,凝结时间推迟.

图10(b)为复合胶凝体系在养护3、7和28 d时的抗压强度.由图10(b)可知,随着FETNS替代量的增加,复合胶凝体系在3个龄期的抗压强度均表现出不同程度的下降.养护3 d时,F10、F20和F30的抗压强度较F0分别下降9.36%、33.33%和52.43%.养护7 d时,F10、F20和F30的抗压强度较F0分别下降-0.25%、20.49%和29.16%.养护28 d时,F10、F20和F30的抗压强度较F0分别下降9.79%、13.00%和16.69%.抗压强度的试验结果再次说明FETNS的早期反应活性较低.当FETNS替代量大于20%后,胶凝体系的早期水化反应程度较低,生成诸如$Ca(OH)_2$、水化硅酸钙(C—S—H)、钙矾石(Aft)及水化硅铝酸钙(C—A—S—H)等水化产物的数量明显减少.养护

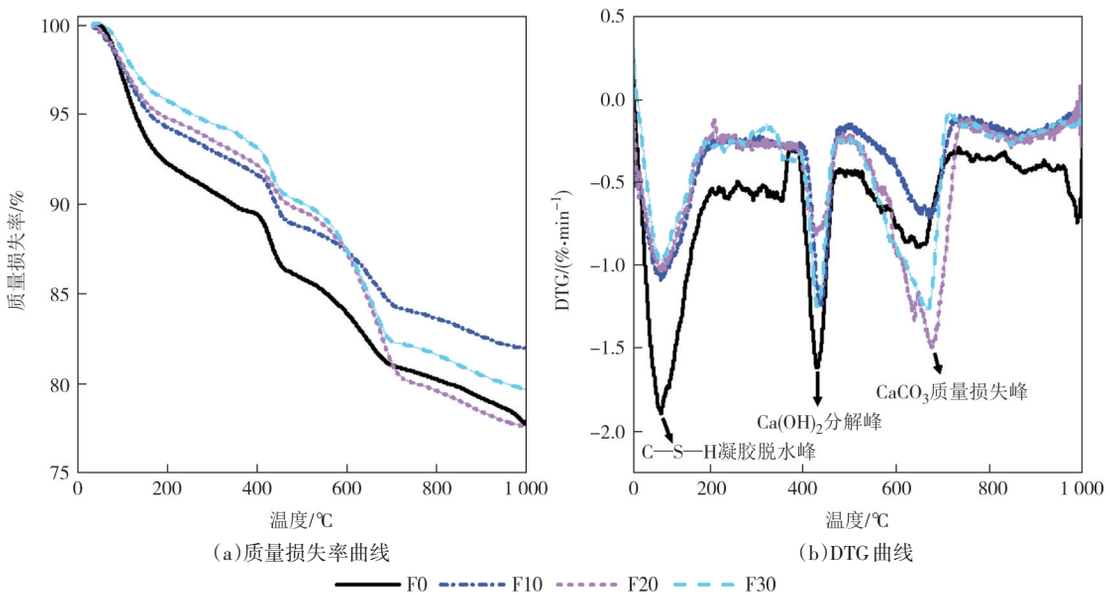
28 d后F30的抗压强度较F0只下降了16.71%,表明随着养护龄期的延长,水化反应生成了足够的$Ca(OH)_2$,激发了FETNS的反应活性.

凝结时间和抗压强度的试验结果均表明FETNS的早期反应活性较低,印证了水化动力学的分析结果.除此之外,FETNS表现出了较好的后期反应活性,考虑到实际应用中对早期抗压强度的要求,因此FETNS的替代量建议设置为10%.

2.4　微观分析

为了进一步验证2.3节对复合胶凝体系中水化反应产物和内部微结构的猜想,利用TG-DTG和LF-NMR手段,定量分析养护28 d后复合胶凝体系中的水化反应产物含量和内部孔隙分布情况,利用SEM观察其内部微观形貌,其结果分别如图11、图12和图13所示.

由图11(b)可知,试样的DTG曲线均出现3个显著的吸热峰,分别表示C—S—H相的凝胶脱水峰(50~200 ℃)、$Ca(OH)_2$的分解峰(350~450 ℃)和$CaCO_3$的质量损失峰(600~800 ℃)[27].而在图11(a)中,质量损失率曲线在50~200 ℃的质量变化代表了体系内部水化产物的含量.其中,F0、F10、F20和F30在此温度范围内的质量损失率分别为7.73%、5.71%、5.19%和4.21%,表明复合胶凝体系中生成的水化反应产物含量随FETNS替代量的增加而减小,即复合胶凝体系的反应活性随FETNS替代量的增加而降低.



(a)质量损失率曲线　　(b)DTG曲线

图11　FETNS-OPC复合胶凝体系的TG-DTG曲线

Fig.11　TG-DTG curves of FETNS-OPC composite binder system

浆体中的孔隙有4种类型:无害孔(孔径<20 nm)、少害孔(孔径为20~50 nm)、有害孔(孔径为50~200 nm)和多害孔(孔径>200 nm).由图12可知,随着FETNS替代量的增加,复合胶凝体系内部无害孔和少害孔的含量明显减少,有害孔和多害孔的含量明显增加.由TG试验结果可知,当FETNS替代量较高时,体系生成的水化产物较少,并且由于FETNS的粒度大于OPC,其替代量增加后矿物掺合料的填充效应减弱.上述两方面原因使得体系内部的裂缝和孔洞等缺陷无法充分填补,导致无害孔和少害孔的含量减少,有害孔和多害孔含量的增加.

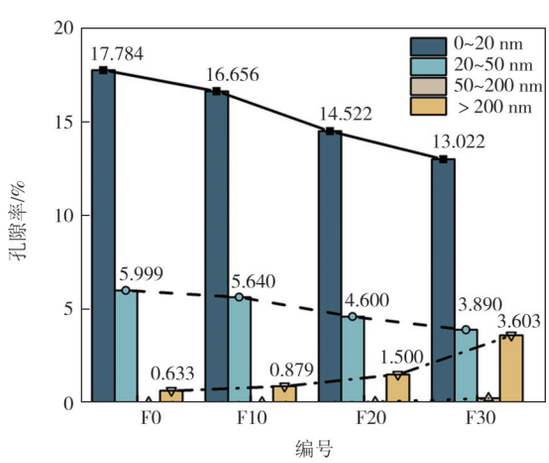
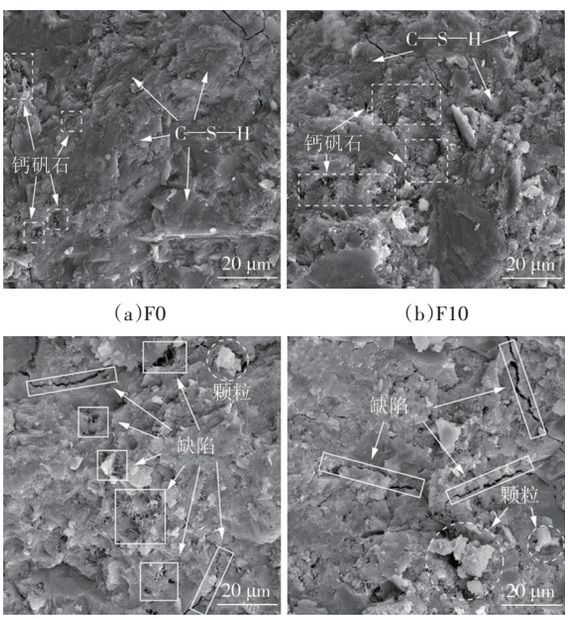


图12　FETNS-OPC复合胶凝体系的孔隙分布

Fig.12　Pore distribution of FETNS-OPC composite binder system

图13为FETNS-OPC复合胶凝体系在28 d龄期的微观形貌.由图13可知,当FETNS的替代量较小

时,复合胶凝体系的基质表面基本被C—S—H凝胶覆盖,表面未见明显未反应颗粒,钙矾石存在于表面稀疏的孔洞中.随着FETNS替代量的增加,基质表面未反应颗粒、裂缝及孔洞数量明显增多,结构密实度下降,再次表明FETNS替代量的增加抑制了复合胶凝体系的水化反应.



(a)F0 (b)F10

(c)F20 (d)F30

图13 FETNS-OPC复合胶凝体系在28 d龄期的微观形貌

Fig.13 The micro-morphology of FETNS-OPC composite binder system at 28 d

3 结论

本文以等温传导量热法为基础,通过结合FETNS-OPC复合胶凝体系的水化热和Krstulovic-Dabic模型,建立水化动力学模型分析复合胶凝体系的早期水化反应过程.通过宏观测试、溶出试验和微观手段探究复合胶凝体系的性能变化及机理,其主要结论如下:

1)等温传导量热法结果表明,FETNS的早期反应活性较低.随着FETNS替代量的增加,FETNS-OPC复合胶凝体系的诱导期和加速期延长,放热速率和放热量下降,体系的水化反应程度剧烈下降.由构建的K-D模型分析发现,FETNS对复合胶凝体系水化过程中的NG、I、D阶段均产生影响.FETNS替代量的增加降低了NG、I和D阶段的反应速率和反应程度.

2)溶出试验中,随着FETNS替代量的增加,复合胶凝体系中Si、Ca、Al元素的溶出量下降,滤渣XRD图谱中$Ca(OH)_2$的衍射峰峰强降低,表明FETNS的掺入抑制了复合胶凝体系的水化反应,与水化动力学分析结果一致.

3)复合胶凝体系的凝结时间随着FETNS替代量的增加而延长,F10、F20和F30的初凝时间较F0分别推迟5.19%、20%和28.52%.复合胶凝体系在3个龄期的抗压强度均随着FETNS替代量的增加而表现出不同程度的下降,且这一现象在早期尤为明显,3 d龄期时F30较F0的抗压强度下降52.43%.随着养护龄期的延长,FETNS表现出一定的后期反应活性,28 d龄期时F30较F0的抗压强度下降16.71%.TG-DTG和LF-NMR结果表明,FETNS的掺入抑制了复合胶凝体系中水化产物的生成,降低了体系内部结构的密实度.

参考文献

[1] 王晓丽,李秋义,陈帅超,等.工业固体废弃物在新型建材领域中的应用研究与展望[J].硅酸盐通报,2019,38(11):3456-3464.
WANG X L, LI Q Y, CHEN S C, et al. Application research and prospect of industrial soild waste in new building materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(11): 3456-3464.(in Chinese)

[2] YANG S Z, YAO X L, LI J W, et al. Preparation and properties of ready-to-use low-density foamed concrete derived from industrial solid wastes[J]. Construction and Building Materials, 2021, 287: 122946.

[3] 崔忠宜,梁李斯,乔江鱼,等.冶金固体废弃物制备新型玻璃材料的研究进展[J].材料热处理学报,2023,44(8):16-33.
CUI Z Y, LIANG L S, QIAO J Y, et al. Research progress in preparation of new glass materials from metallurgical solid wastes [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2023, 44(8): 16-33.(in Chinese)

[4] FU Y, QIAO H X, FENG Q, et al. Review of new methods for resource utilisation of electrolytic manganese residue and its application in building materials[J]. Construction and Building Materials, 2023, 401: 132901.

[5] LI J J, YILMAZ E, CAO S. Influence of industrial solid waste as filling material on mechanical and microstructural characteristics

of cementitious backfills[J]. Construction and Building Materials, 2021, 299: 124288.

[6] 施麟芸, 匡敬忠, 刘松柏. 尾矿制备辅助胶凝材料的潜能与机制评述[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(10): 922-930.
SHI L Y, KUANG J Z, LIU S B. Review on potential and mechanism of supplementary cementitious materials prepared by tailings[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(10): 922-930.(in Chinese)

[7] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 124: 105799.

[8] 王家滨,侯泽宇,张凯峰,等. 多元胶凝材料体系再生混凝土力学性能试验研究[J]. 材料导报,2022,36(12): 97-104.
WANG J B, HOU Z Y, ZHANG K F, et al. Experiment research of mechanical properties on recycled aggregate concrete with multiple cementitious materials system[J]. Materials Reports, 2022, 36(12): 97-104.(in Chinese)

[9] 马宏强,易成,朱红光,等. 辅助胶凝材料对硬化水泥浆体结合氯离子的影响综述[J]. 材料导报, 2018, 32(增刊1): 469-474.
MA H Q, YI C, ZHU H G, et al. Effect of auxiliary cementatious materials on the hardened cement paste chloride binding: an overview[J]. Materials Reports, 2018, 32(Sup.1): 469-474.(in Chinese)

[10] 史建新,孙星海,周林邦,等. 赤泥基全固废矿井充填材料的制备与性能研究[J]. 建筑材料学报,2024,27(10):946-954.
SHI J X, SUN X H, ZHOU L B, et al. Fabrication and performance of mine filling materials derived from red mud based full solid wastes[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(10): 946-954.(in Chinese)

[11] 郝建帅,周子涵,陈忠辉,等. 钢渣在矿山充填胶凝材料中的水化硬化性能研究现状分析[J]. 矿业科学学报,2024,9(4): 573-585.
HAO J S, ZHOU Z H, CHEN Z H, et al. Review of hydration and hardening properties of steel slag in mine filling cementitious materials[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2024, 9(4): 573-585.(in Chinese)

[12] 付勇,乔宏霞,冯琼,等. 蒸养条件对电解锰渣水泥胶砂力学性能与微观形貌的影响[J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6826-6843.
FU Y, QIAO H X, FENG Q, et al. Effect of steam curing conditions on mechanical properties and microstructure of electrolytic manganese residue cement mortar[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(12): 6826-6843.(in Chinese)

[13] 李小明, 沈苗, 王翀,等. 镍渣资源化利用现状及发展趋势分析[J]. 材料导报,2017,31(5):100-105.
LI X M, SHEN M, WANG C, et al. Current situation and development of comprehensive utilization of nickel slag [J]. Materials Reports, 2017, 31(5): 100-105.(in Chinese)

[14] FAN W L, PENG Z W, XIANG C J, et al. From waste to wealth: converting ferronickel slag to $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ castables [J]. Ceramics International, 2024, 50(1): 94-104.

[15] KURNIATI E O, PEDERSON F, KIM H J. Application of steel slags, ferronickel slags, and copper mining waste as construction materials: a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 198: 107175.

[16] WU Q S, WU Y, TONG W H, et al. Utilization of nickel slag as raw material in the production of Portland cement for road construction[J]. Construction and Building Materials, 2018, 193: 426-434.

[17] DOURDOUNIS E, STIVANAKIS V, ANGELOPOULOS G N, et al. High-alumina cement production from FeNi-ERF slag, limestone and diasporic bauxite[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(6): 941-947.

[18] PENG Z W, TANG H M, AUGUSTINE R, et al. From ferronickel slag to value-added refractory materials: a microwave sintering strategy[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 149: 521-531.

[19] LEE J I, CHOI S J. Effect of replacement ratio of ferronickel slag aggregate on characteristics of cementitious mortars at different curing temperatures[J]. Case Studies in Construction Materials, 2023, 18: e01882.

[20] BAO J W, YU Z H, WANG L C, et al. Application of ferronickel slag as fine aggregate in recycled aggregate concrete and the effects on transport properties[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 304: 127149.

[21] NURUZZAMAN M, CASIMIRO C J O, SARKER P K. Fresh and hardened properties of high strength self-compacting concrete using by-product ferronickel slag fine aggregate[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 32: 101686.

[22] KOMNITSAS K, ZAHARAKI D, BARTZAS G. Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers[J]. Applied Clay Science, 2013, 73: 103-109.

[23] KOMNITSAS K, ZAHARAKI D, PERDIKATSIS V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 760-768.

[24] 王雪芳,何慧森,吴文达,等. CO_2体积分数对碱激发镍渣水泥砂浆抗碳化性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(11): 1109-1114.
WANG X F, HE H S, WU W D, et al. Effect of CO_2 volume fraction on carbonation resistance of alkali-activated nickel slag

cement mortar[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11): 1109-1114.(in Chinese)

[25] HUANG Y D, WANG Q, SHI M X. Characteristics and reactivity of ferronickel slag powder [J]. Construction and Building Materials, 2017, 156: 773-789.

[26] CHOI Y C, CHOI S. Alkali-silica reactivity of cementitious materials using Ferro-nickel slag fine aggregates produced in different cooling conditions [J]. Construction and Building Materials, 2015, 99: 279-287.

[27] CHI L, LU S, LI Z M, et al. Recycling of ferronickel slag tailing in cementitious materials: activation and performance[J]. Science of the Total Environment, 2023, 861: 160706.

[28] WANG D Q, WANG Q, ZHUANG S Y, et al. Evaluation of alkali-activated blast furnace ferronickel slag as a cementitious material: reaction mechanism, engineering properties and leaching behaviors [J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 860-873.

[29] HUANG Z X, WANG Q, LU J M. The effects of cations and concentration on reaction mechanism of alkali-activated blast furnace ferronickel slag [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 236: 109825.

[30] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times [J]. Review of Scientific Instruments, 1958, 29(8): 688-691.

[31] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PUERTAS F. Alkali-activated slag cements: kinetic studies [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(3): 359-368.

[32] CARON R, PATEL R A, DEHN F. Activation kinetic model and mechanisms for alkali-activated slag cements [J]. Construction and Building Materials, 2022, 323: 126577.

[33] MA Y, ZHANG B B, LIN Y T, et al. Effect of nickel slag on the basic tensile creep of alkali-activated slag/nickel slag mortars[J]. Construction and Building Materials, 2022, 351: 128778.

[34] BAI S, GUAN X C, LI H, et al. Effect of the specific surface area of nano-silica particle on the properties of cement paste [J]. Powder Technology, 2021, 392: 680-689.

[35] HAN F H, ZHANG Z Q, WANG D M, et al. Hydration kinetics of composite binder containing slag at different temperatures [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 121 (2): 815-827.

[36] HAN F H, ZHANG Z Q, LIU J H, et al. Hydration kinetics of composite binder containing fly ash at different temperatures[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124 (3): 1691-1703.

[37] ZHAI M Y, ZHAO J H, WANG D M, et al. Hydration properties and kinetic characteristics of blended cement containing lithium slag powder [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 39: 102287.

[38] ZHANG H M, LI Y L, LI W C, et al. Preparation of $In(OH)_3$@GO with high surface roughness and its effect on the hydration performance, microstructures and mechanical properties of cement composites[J]. Cement and Concrete Research, 2023, 173: 107306.