

文章编号:1673-9469(2024)06-0045-08

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2024.06.007

镍铁渣粉水泥土的固化机理研究

黄炜炜¹, 陈峰^{2*}, 郑铖杰³, 李致远²

(1. 福建农林大学 交通与土木工程学院, 福建 福州 350100; 2. 福建江夏学院 工程学院, 福建 福州 350108;
3. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福建 福州 350116)

摘要: 为研究镍铁渣粉掺量对水泥土固化材料的作用机理, 通过深入研究镍铁渣粉水泥土的微观性质, 更准确地揭示固化过程中的物理和化学变化规律。利用激光粒度试验分析了镍铁渣粉和水泥的粒径分布, 发现了镍铁渣粉的离散性和平均粒径均略小于水泥; 通过同步热分析试验, 研究了镍铁渣粉水泥土的内部结构, 结果显示镍铁渣粉填充了水泥土的孔隙, 提高了颗粒间的胶结度, 从而提高了其抗压强度; 通过扫描电子显微镜 (SEM) 试验微观试验, 表明了适量的镍铁渣粉有助于提升水泥土的动静强度, 随着养护龄期的增加, 水泥土的强度也得到进一步提升。

关键词: 镍铁渣粉; 水泥土; 固化机理; 微观结构

中图分类号: TU528

文献标识码: A

Study on the Curing Mechanism of Ferronickel Slag Powdered Cement Soil

HUANG Weiwei¹, CHEN Feng^{2*}, ZHENG Chengjie³, LI Zhiyuan²

(1. College of Transportation and Civil Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350100, China; 2. College of Engineering, Fujian Jiangxia University, Fuzhou, Fujian 350108, China;
3. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350116, China)

Abstract: To study the mechanism of using nickel-iron slag powder as a solidification material for cement soil, the microscopic properties of nickel-iron slag powder cement soil were deeply studied to more accurately reveal the physical and chemical changes during the solidification process. The size distribution of nickel-iron slag powder and cement was analyzed by laser particle size test, and it was found that the dispersion and average particle size of nickel-iron slag powder were slightly smaller than that of cement. The internal structure of nickel-iron slag powder cement soil was studied by synchronous thermal analysis experiment, which showed that nickel-iron slag powder filled the pores of cement soil, improved the degree of intergranular bonding, and thus improved its compressive strength. The microscopic experiment by scanning electron microscope (SEM) showed that a moderate amount of nickel-iron slag powder was beneficial to enhance the dynamic and static strength of cement soil, and the strength of cement soil also increased further with the increase of curing age.

Key words: nickel-iron slag powder; cement soil; curing mechanism; microstructure

随着我国工业化进程的加速, 镍铁产量显著增长, 伴随而来的镍铁渣废弃物也快速增加。这种工业废弃物不仅占用大量土地, 还对环境造成

潜在污染, 处理镍铁渣的需求愈发迫切。

近年来, 镍铁渣的资源化利用受到广泛关注。镍铁渣中富含硅酸盐和氧化镁等成分, 能够与水

收稿日期: 2023-11-05

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (2023J01130625, 2022J01964)

作者简介: 黄炜炜 (1998-), 男, 福建莆田人, 硕士研究生, 从事水泥土固化方面的研究。

* 通信作者: 陈峰 (1980-), 男, 福建福州人, 博士, 教授, 从事水泥土固化方面的研究。

泥基材料发生反应,具有良好的应用潜力^[1-4]。国外研究^[5-6]表明,适量掺入镍铁渣粉可以提高水泥材料的强度和耐久性。国内学者也对此进行了研究,陈峰等^[7]发现,镍铁渣粉可改善水泥土的抗渗性能;王昕等^[8]研究表明镍铁渣粉提升了水泥土的抗硫酸盐侵蚀能力;林云腾^[9]指出镍铁渣粉适量替代水泥可显著提高混凝土抗压强度;何型江^[10]研究了高炉镍铁渣粉作为矿物掺合料加入水泥时的性能。这些研究表明镍铁渣在水泥基材料中的应用前景良好。

然而,现有研究对镍铁渣在固化过程中的反应机理、微观结构演变及其对水泥土性能的影响仍缺乏深入了解。因此,有必要开展系统研究,以揭示镍铁渣在水泥土固化中的作用机制。

本研究旨在探讨镍铁渣粉作为水泥土固化材料的作用机理,通过三轴试验、激光粒度试验及同步热分析试验,分析其对水泥土结构和性能的影响,揭示其在固化过程中对环境保护和资源回收的实际意义。研究结果将为优化镍铁渣粉水泥土的配比和制备工艺提供理论支持,并推动镍铁渣的环保处理和高效利用。

1 材料与方法

1.1 试验材料及物理性质

土:本试验中所用的土取自福州市仓山区金洲南路绿城榕心映月项目的基坑,含水率 w 为20%,重度 r 为 18 kN/m^3 ,孔隙比 e 为0.85。

水:本试验用水采用型号为WP-RO-10B超纯水机净化后的提纯水。

水泥:采用P·O42.5级普通硅酸盐水泥,其化学成分如表1所示。

镍铁渣粉:由70%的镍铁渣粉和30%的粒化高炉矿渣粉组成的新型镍铁渣粉复合料,其化学成分如表2所示。

1.2 试验方案

1.2.1 配合比

用重塑土制备法将筛分好的干土料制备成含水率为58.5%的重塑土,将水灰比定为0.5,水泥掺入比定为15%,镍铁渣粉等质量替代水泥后的水胶比定为0.5,胶凝材料的掺入比定为15%,同步热分析试验和三轴试验选择了镍铁渣粉掺量分别为0% (编号为A_s)、30% (编号为D_s)、45% (编号为E_s)和60% (编号为G_s)的试验组,养护龄期为7、60 d。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)试验选择A_s、E_s两个试验组,养护龄期为7、60 d。

1.2.2 试验仪器与试验流程

同步热分析试验仪器为德国Netzsch公司出厂的同步热分析仪,型号为STA-449-F3;SEM试验仪器为布鲁克科学仪器香港有限公司出厂的多功能环境真空钨灯丝扫描电镜,型号为QUANTA 250;激光粒度试验采用美国Microtrac公司生产的S3500激光粒度分析仪;三轴试验采用南京土壤仪器厂生产的应变控制式三轴仪。

激光粒度试样制作时先用铝盒分别装取10 g的镍铁渣粉和水泥,将其放置在温度为50℃的真空干燥箱24 h以上,取出样品后立即试验。

同步热分析试样制作流程为把镍铁渣粉水泥土养护至7、60 d龄期,将试样敲碎并选取小碎块进行修剪后立即放入无水乙醇中终止水化并脱水、浸泡、研磨、过筛,放置在50℃真空环境的坩埚中干燥48 h后取出。

三轴试样制作流程为称取土样和水后均匀搅拌制备重塑土,称取水泥、镍铁渣粉和水均匀搅拌后加入重塑土中搅拌5 min。搅拌结束,将水泥土分四次加入模具,每次加入四分之一且需振捣60 s以上再进行下一次掺入。水泥土振捣成型后,放入标准养护室养护24 h,将水泥土拆模、贴上标签继续养护。

表1 水泥的化学成分质量百分比

(单位:%)

Tab.1 Chemical composition of cement

(unit:%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	f-CaO	其他	烧失量
61.90	22.32	4.24	3.72	2.69	2.13	0.64	0.73	1.47

表2 复合料的化学成分

(单位:%)

Tab.2 Chemical composition of composite material

(unit:%)

组成	成分含量								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	烧失量
镍铁渣粉	35.41	21.57	29.31	9.57	0.69	0.61	1.27	0.19	2.38
矿渣粉	32.11	16.79	36.07	10.62	0.96	0.87	2.31	0.18	0.19

SEM 试样制作流程为用锤敲碎试件,锤击出新鲜的小薄片,小薄片的直径应小于 10 mm、高度约为 5 mm,将小薄片的底面用砂纸打磨光滑,并保证其上表面平整清洁,将处理好的样品放入装有异丙酮或者无水乙醇的小玻璃瓶中终止水化。将样品放入真空干燥箱进行烘干,烘干时间为 24 h,烘干结束后从真空干燥箱中取出样品,在样品底面贴上导电胶来增加水泥土材料的导电性,固定在载物台上,利用离子溅射仪进行镀金,再放入扫描电镜仪内进行观察。

2 结果与分析

2.1 激光粒度试验

激光粒度试验得到的镍铁渣粉的粒径分布见图 1、图 2。镍铁渣粉的粒径服从正态分布,粒径在 11~22 μm 的占比最大,达到了 31.74%。由此可见,镍铁渣粉粒径的离散性较小,镍铁渣粉的粒径主要分布在 5.5~44 μm 区间内,总占比为 79.61%。大于 44 μm 和小于 3.27 μm 的镍铁渣粉颗粒占比为 13.13%,其中粒径小于 1.37 μm 和大于 88 μm 的镍铁渣粉颗粒非常少,分别仅占整体的 0.37%和 0.9%。总体而言,镍铁渣粉的粒径分布较为集中。

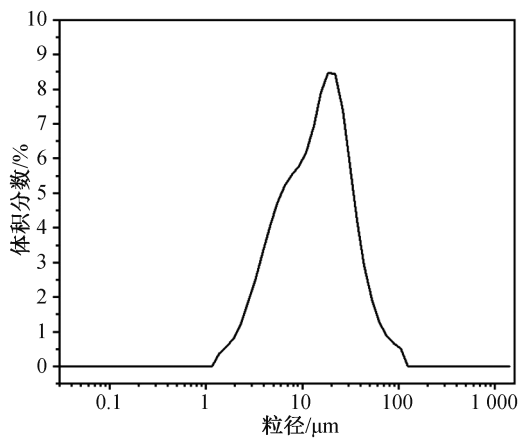


图 1 镍铁渣粉粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of ferronickel slag powder

激光粒度试验得到的水泥粒径分布如图 3、图 4 所示,水泥的粒径服从正态分布,粒径在 22~44 μm 的占比最大,达到了 33.65%。由此得出,水泥的离散性比镍铁渣粉更大,主要分布在 5.5~88 μm,占 85.66%。大于 88 μm 的水泥占整体的 6.49%,并且没有粒径小于 1.37 μm 的水泥颗粒。

对比镍铁渣粉和水泥的粒径分布可以发现,镍铁渣粉的粒径范围更小,颗粒的离散性更低,且

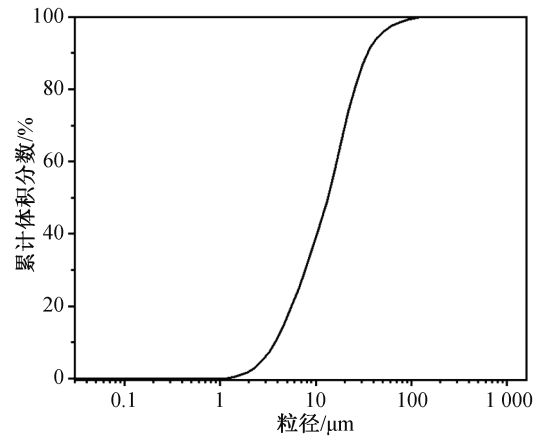


图 2 镍铁渣粉粒径累计分布图

Fig. 2 Cumulative particle size distribution of ferronickel slag powder

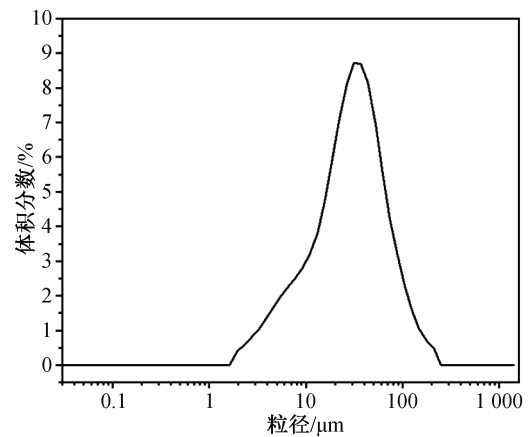


图 3 水泥粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of cement

粒径普遍较小,超过 44 μm 粒径的颗粒占比很少;水泥的离散性更大,水泥粒径总体上比镍铁渣粉更大,超过 44 μm 粒径的颗粒占比达 26.32%。结合图 2 和图 4,镍铁渣粉的大颗粒含量低,颗粒更细腻,有助于提升潜在的胶凝活性。

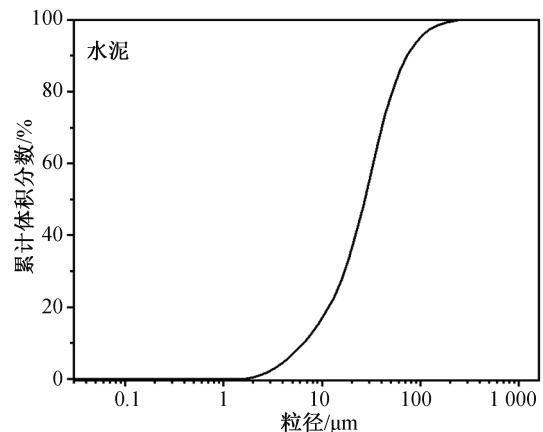
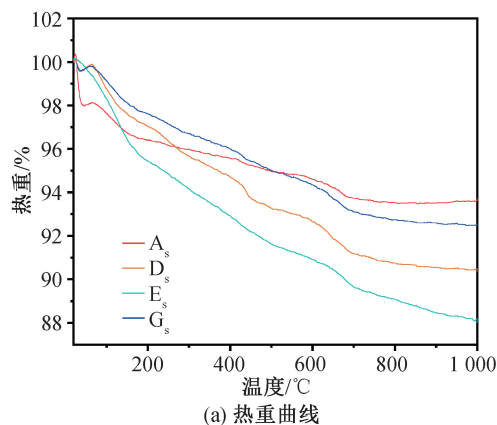


图 4 水泥粒径累计分布图

Fig. 4 Cumulative particle size distribution of cement

2.2 同步热分析试验

通过同步热分析仪得到不同温度下样品质量的改变情况,对镍铁渣粉掺量影响水泥土强度的能力进行定性和定量研究,计算试样中氢氧化钙的含量。图5、图6分别为7 d和60 d龄期的热重(Thermal Gravity Analysis, TG)、微分热重(Differential Thermal Gravity, DTG)曲线,揭示了样品在不同温度区间的质量变化规律。在50~200 °C时,质量损失是由于游离水以及水化硅酸钙(Calcium Silicate Hydrate, C-S-H)凝胶和三硫型水化硫铝酸钙(Calcium Trisulphoaluminate Hydrate, AFt)的结合水蒸发导致的,标志着水泥土的初始水化反应^[11]。随着水化反应的进行,C-S-H凝胶的形成会导致在200~400 °C区间出现一定的质量损失。在400~500 °C,氢氧化钙发生分解(转化为CaO和水)会在TG曲线上表现为明显的质量减轻,图5能观察到氢氧化钙的分解峰^[12-13]。在600~800 °C,通过图6 DTG曲线能明显看出碳酸钙的分解反应峰,碳酸钙分解使样品质量骤降。



本文主要通过氢氧化钙含量来间接地判定水泥土内部结构的水化阶段和程度。图7为氢氧化钙含量的计算结果,在镍铁渣粉掺量为0%~45%时,氢氧化钙含量呈现上升趋势,而在掺量为45%~60%时呈下降趋势,这说明掺入适量的镍铁渣粉可使水泥土内部结构中的水化产物增多。根据图7,相较于7 d龄期,60 d龄期的氢氧化钙含量大幅增加;当镍铁渣粉掺量为30%、45%和60%时,水泥土中的氢氧化钙含量相较于未掺入镍铁渣粉的水泥土试样,分别增加了48%、66%和16%。这是由于试验掺入的镍铁渣粉所产生的类似水泥的水化反应会使氢氧化钙含量增加。

2.3 三轴试验

2.3.1 剪切强度参数

本次试验选用不固结不排水三轴试验测得镍铁渣粉水泥土A_s、D_s、E_s和G_s在7、60 d龄期的剪切强度参数,主要包括粘聚力和内摩擦角,如表3所示。

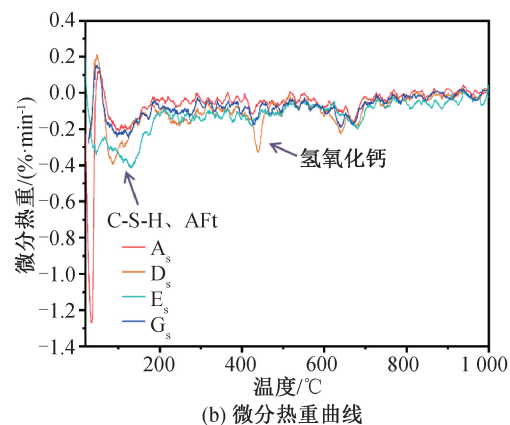


图5 7 d龄期镍铁渣粉水泥土热重、微分热重曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of ferronickel slag powder cement soil at 7 days age

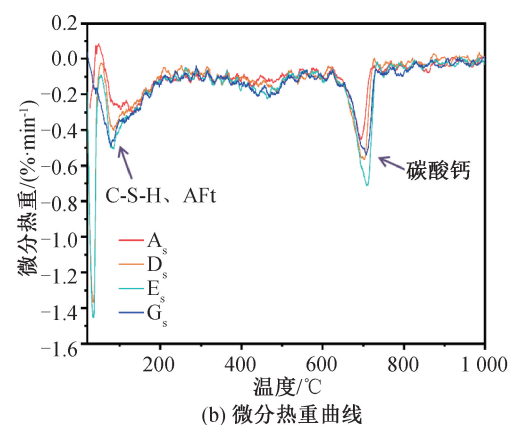
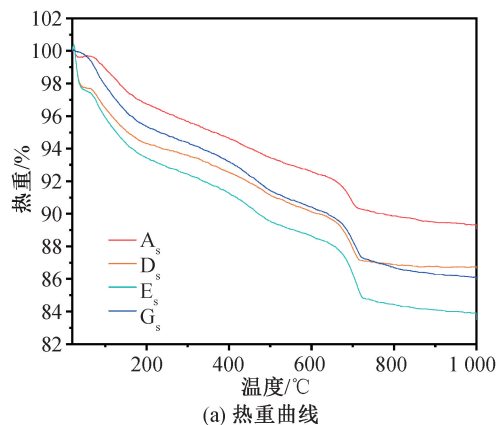


图6 60 d龄期镍铁渣粉水泥土热重、微分热重曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of ferronickel slag powder cement soil at 60 days age

在 7 d 的养护龄期内,镍铁渣粉的掺量对水泥土的粘聚力产生了显著影响。具体来说,随着镍铁渣粉掺量从 0% 增至 30%,水泥土的粘聚力由 221.9 kPa 增加至 260.2 kPa,增幅达 38.3 kPa,提升了 17.26%。当掺量继续增至 45%,粘聚力提高至 263.6 kPa,增量仅为 3.4 kPa,增长率降至 1.3%。当掺量进一步增至 60%时,粘聚力反而下降至 229.4 kPa,减少了 34.2 kPa,呈现-12.9% 的负增长。内摩擦角的变化并不随镍铁渣粉掺量显著变化。

在 60 d 的养护龄期内,随着镍铁渣粉掺量从 0% 提升至 30%,水泥土的粘聚力由 360.6 kPa 升至 437.3 kPa,增加了 76.7 kPa,增长率为 21.27%。当掺量增至 45%,粘聚力提升至 467.9 kPa,增长了 30.6 kPa,增长率为 7.39%。当掺量提升至 60% 时,粘聚力下降至 382.2 kPa,减少了 85.7 kPa,呈现-18.32% 的负增长。

当养护龄期达到 60 d 时,水泥的水化反应已经逐渐趋于稳定,其影响力相对减弱。与此同时,随着养护时间的延长,镍铁渣粉的活化潜力得到进一步释放,特别是矿粉活性的激发。这种活性的增强促使更多对水泥土力学性能有益的水化产物的形成,有效补偿了水泥水化反应随时间减缓可能引起的性能下降。

总结以上分析,可以推断,当镍铁渣粉掺量达到 45% 时,对水泥土的粘聚力提高作用最明显。这表明,45% 的镍铁渣粉掺量是一个较为理想的比例,可以在不显著降低其他性能的前提下,显著提升水泥土的粘聚力,为水泥土的应用提供一个理想的配比指导。

2.3.2 应力应变关系

本次试验分别对镍铁渣粉掺量为 0%、30%、45% 和 60% 的圆柱体试样进行固结不排水三轴试验研究,获得了其在 7、60 d 龄期时的应力应变关系,镍铁渣粉水泥土的峰值应力见表 4,图 8 为养护龄期为 7 d 时镍铁渣粉水泥土在 100、200、300 kPa 这 3 种围压下主应力差与轴向应变的关系曲线图。

表 4 镍铁渣粉水泥土的峰值应力

Tab. 4 Peak stress of ferronickel slag powder cement soil

龄期	编号	掺量/%	峰值应力/kPa
7 d	A _s	0	987.00
	D _s	30	1 146.00
	E _s	45	1 276.00
	G _s	60	989.33
60 d	A _s	0	1 810.00
	D _s	30	2 110.10
	E _s	45	2 179.00
	G _s	60	1 910.00

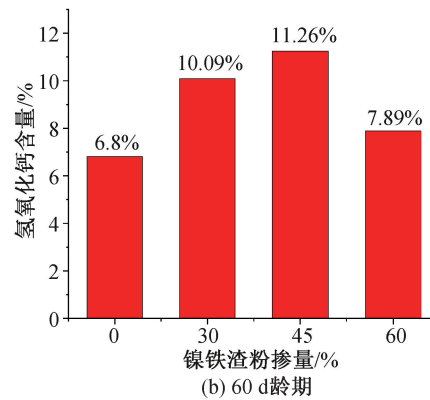
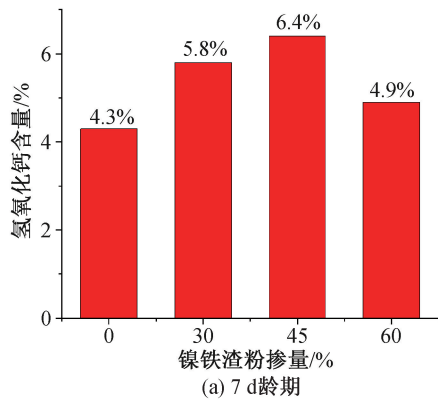


图 7 水泥土中氢氧化钙含量与掺量的关系

Fig. 7 Relationship between calcium hydroxide content and mixing proportion in cement soil

表 3 水泥土试件的不固结不排水剪切强度参数

Tab. 3 Unconsolidated undrained shear strength parameters of cement soil specimens

编号	镍铁渣粉掺量/%	7 d		60 d	
		粘聚力/kPa	内摩擦角/(°)	粘聚力/kPa	内摩擦角/(°)
A _s	0	221.9	21.3	360.6	30.1
D _s	30	260.2	22.4	437.3	31.1
E _s	45	263.6	23.7	467.9	31.7
G _s	60	229.4	21.1	382.2	29.5

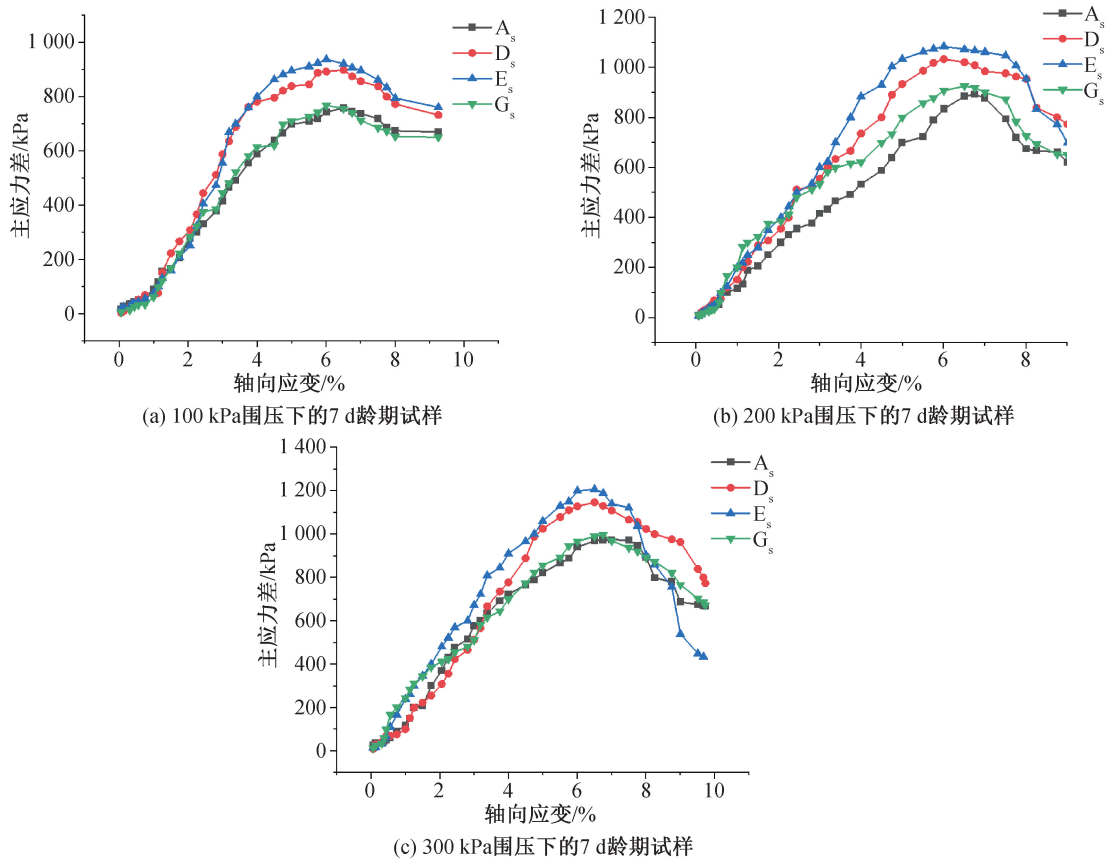


图 8 7 d 龄期水泥土的主应力差与轴向应变关系曲线

Fig. 8 Relationship curve between principal stress difference and axial strain of cement soil at the age of 7 days

由图 8 可以看出,在 100~300 kPa 围压下,镍铁渣粉水泥土的峰值应变较大,还存在类似原状土的塑性破坏的特征。镍铁渣粉水泥土的峰值应变随着围压的增大而逐渐增大,以镍铁渣粉掺量为 45% 的 E_s 试验组为例,在 100、200、300 kPa 3 个围压下的峰值应变分别是 6.01%、6.01%、6.51%。

进一步对比分析,发现在 300 kPa 的围压下,不同配比的镍铁渣粉水泥土在三轴不固结不排水试验中的峰值应力普遍高于未掺加镍铁渣粉的水泥土。具体来看,当镍铁渣粉掺量从 0% 增加至 60% 时,峰值应力的增长率依次为 16%、11% 和 -22%。这一趋势表明,虽然镍铁渣粉的加入会改变水泥土的峰值应力,但存在掺量上限,在此上限之内,镍铁渣粉的掺入量越多,水泥土的强度提升越明显。

综合分析可以得出,45% 掺量的镍铁渣粉水泥土的峰值应力高于其他掺量,且随着掺量的增加,峰值应力先升高后降低。数据分析结果证实,在规定的最大掺量限度内,增加镍铁渣粉的掺量确实能够有效提高水泥土的强度。

图 9 为镍铁渣粉水泥土在 60 d 龄期时的应力应变曲线。可以看出,相比 7 d 龄期,60 d 的应力应变曲线出现了明显的峰值应力点,属于明显的单峰曲线,在到达峰值应变后,随着应变增加,主应力差开始下降,降至一定值后趋于稳定。由此可知,镍铁渣粉水泥土随龄期增长已表现出明显的脆性特征,在到达峰值应变后,试样马上出现贯穿式断裂,导致其抵抗轴向压力的能力迅速降低,并在残余强度水平上保持一段时间,随后缓慢下降。

2.4 SEM 试验

养护龄期 7 d 的 SEM 试验结果如图 10(a)(b) 所示,镍铁渣粉水泥土试样颗粒间的孔隙较多,颗粒较离散,C-S-H 凝胶的含量较少,未能将土颗粒很好地胶结在一起,导致其结构的致密性较弱,通过扫描电镜图片能更好地对镍铁渣粉水泥土在养护早龄期时动静态强度较低的现象做出解释。在图 10(a) 可以明显看到少部分的 C-S-H 凝胶、AFt 以及氢氧化钙晶体。掺有 45% 镍铁渣粉的试样 E_s 与未掺镍铁渣粉的试样 A_s 相比, E_s 内部

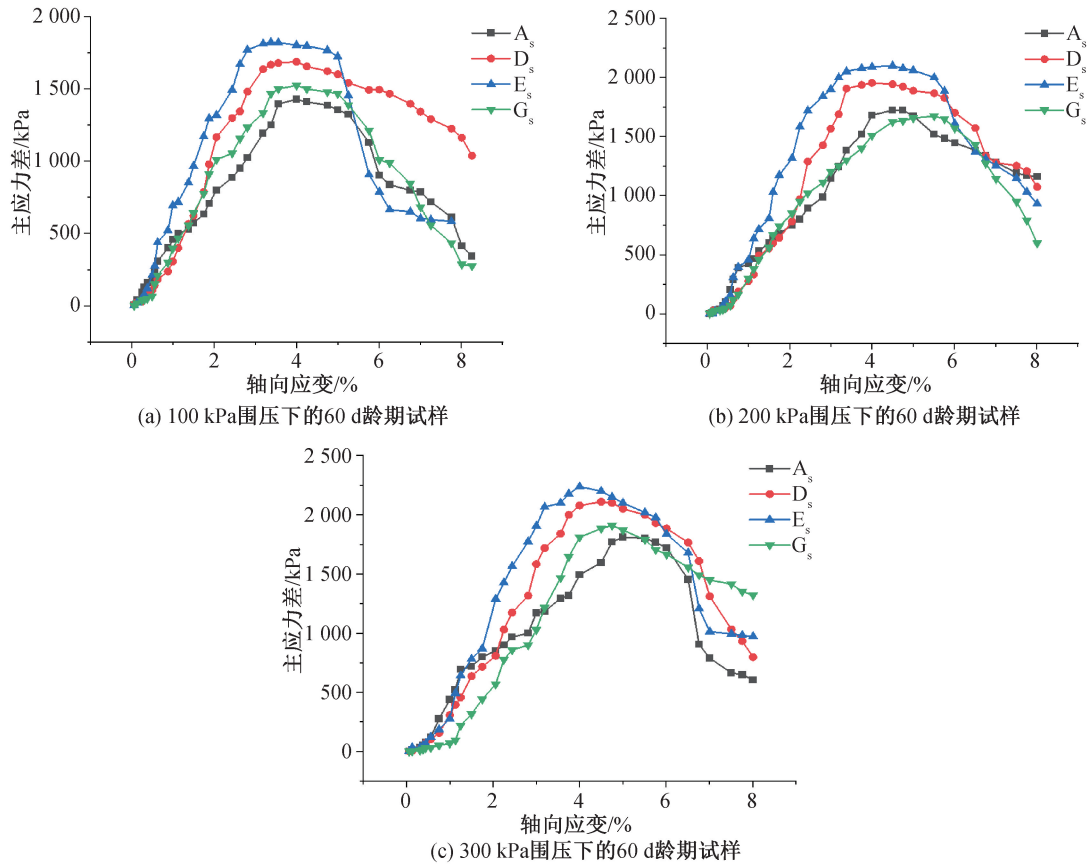


图 9 60 d 龄期水泥土的主应力差与轴向应变关系曲线

Fig. 9 Relationship curve between principal stress difference and axial strain of cement soil at the age of 60 days

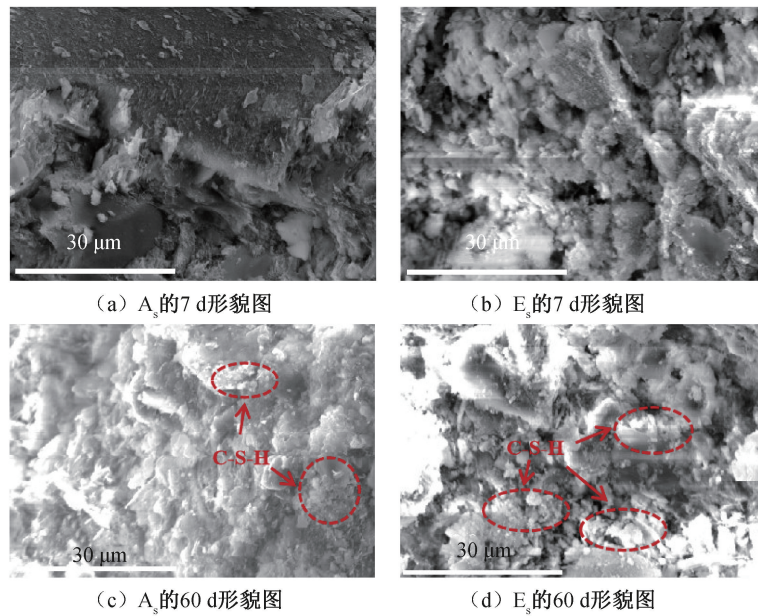


图 10 镍铁渣粉水泥土的 SEM($\times 3\ 000$) 图像

Fig. 10 SEM image ($\times 3\ 000$) of ferronickel slag powder sand-cement soil

结构的致密性大于 A_s , 镍铁渣粉不仅参与了反应, 而且对土颗粒间的孔隙进行了填充。

养护龄期 60 d 的 SEM 试验结果见图 10(c)

(d), C-S-H 凝胶的含量占比大幅增大, 由于 C-S-H 凝胶有强吸附性, 分布在结构内部各处的凝胶将土颗粒间胶结在一起, 促使土颗粒间的胶结度有

了很大提升,孔隙被水化产物所覆盖,内部结构变得更加致密,形成了强度更高、结构更为致密的材料。说明在 60 d 龄期时镍铁渣粉和水泥均已进行了充分地水化反应,生成了众多胶凝材料,进而加强颗粒间的连接。图中可以看到 C-S-H 凝胶的占比已经大大提升,孔隙的占比明显减少。由 SEM 图像可以印证,在 7~60 d 龄期范围内,在最大掺量限度范围内,试样强度有了巨大的提升,完整性明显增强,抗冲击压缩及抗剪能力有了质的飞跃。

3 结论

1) 镍铁渣粉和水泥在物理性质上相似,且镍铁渣粉的粒径分布更集中,平均粒径小于水泥。

2) 在镍铁渣粉掺量为 0% 至 45% 时,水泥土中的氢氧化钙含量呈增加趋势,尤其在掺量为 45% 时达到最大值,表明镍铁渣粉有助于增加水化产物。

3) 早期养护时,镍铁渣粉通过微集料效应提高水泥土的粘聚力,增强材料致密性;在 60 d 养护期后,其对粘聚力的提升更显著。

参考文献:

- [1] LEMONIS N, TSAKIRIDIS P E, KATSIOTIS N S, et al. Hydration study of ternary blended cements containing ferronickel slag and natural pozzolan [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 81: 130-139.
- [2] KATSIOTIS N S, TSAKIRIDIS P E, VELISSARIOU D, et al. Utilization of ferronickel slag as additive in portland cement: A hydration leaching study [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2015, 6: 177-189.
- [3] 吴春丽, 谢红波, 陈哲, 等. 镍铁渣资源化综合利用现状研究 [J]. *广东建材*, 2019, 35(6): 77-79.
- [4] 宋留庆, 王峰, 柴星腾, 等. 镍铁渣粉用作水泥混合材的性能研究 [J]. *水泥技术*, 2016, 11(4): 34-37.
- [5] RAHMAN M A, SARKER P K, SHAIKN F, et al. Soundness and compressive strength of Portland cement blended with ground granulated ferronickel slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 140: 194-202.
- [6] SAHA A K, KHAN M, SARKER P K. Value added utilization of by-product electric furnace ferronickel slag as construction materials: A review [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2018, 134: 10-24.
- [7] 陈峰, 童生豪, 赖文涛. 海水环境下镍铁渣粉水泥土的抗渗性能 [J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(11): 1190-1194.
- [8] 王昕, 文寨军, 刘晨, 等. 电炉镍铁渣粉对水泥与混凝土性能影响的研究 [J]. *水泥*, 2016, 34(9): 7-13.
- [9] 林云腾. 高炉镍铁渣粉对路面混凝土性能的影响 [J]. *福建建设科技*, 2017, 53(5): 70-72.
- [10] 何型江. 高炉镍铁渣粉用作混合材对水泥性能的影响研究 [J]. *福建建材*, 2018, 26(5): 14-15+64.
- [11] BARNETT S J, ADAM C D, JACKSON A R W, et al. Identification and characterisation of thaumasite by XRPD techniques [J]. *Cement and Concrete Composites*, 1999, 21(2): 123-128.
- [12] YE G, LIU X, DE SCHUTTER G, et al. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29(2): 94-102.
- [13] ELBEYLI İ Y, DERUN E M, GÜLEN J, et al. Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(11): 1729-1735.

(责任编辑 张爱丽)