

矿渣胶凝材料固结尾砂的微观实验

张发文[✉] 杨建涛 刘文霞 沈连峰

河南农业大学林学院, 郑州 450002

[✉] 通信作者, E-mail: zfw13@tom.com

摘要 用 X 射线衍射、扫描电镜和热重-差示扫描量热方法表征了矿渣胶凝材料的水化产物和微观结构, 研究了矿渣胶凝材料对尾砂固结过程的影响。微观实验结果表明: 矿渣胶凝材料的水化产物主要为水化硅酸钙凝胶 (C—S—H)、钙矾石 (AFt) 及少量的帕水钙石 ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和沸石类矿物。随着养护时间的延长, 矿渣胶凝材料在水化过程中发生晶体结构重组和重排; 尾砂中的方英石、云母和碳酸盐类矿物 (方解石、白云石等) 是尾砂固结过程中的活性成分, 能生成其他晶体矿物和胶凝状矿物, 这是导致固结体微观结构不同的主要原因。

关键词 矿渣水泥; 尾砂; 固结; 水化物; 微观结构

分类号 TD 853.34; X 751

Microscopic experiment of consolidating tailings by slag cementing materials

ZHANG Fa-wen[✉], YANG Jian-tao, LIU Wen-xia, SHEN Lian-feng

College of Forestry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

[✉] Corresponding author, E-mail: zfw13@tom.com

ABSTRACT The hydration products and microstructure of slag cementing materials were characterized and the influence of slag cementing materials on the consolidation of tailings was investigated by using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and thermogravimetry-differential scanning calorimetry analysis. Microscopic experimental results indicate that the main hydration products of slag cementing materials are calcium silicate hydrate gel (C—S—H), ettringite (AFt), a small amount of partheite ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and zeolite minerals. It is found that the crystal structure recombines and rearranges in the hydration process with the increase of curing time. Cristobalite, mica and carbonate minerals (calcite, dolomite, etc.) are active components in the tailing consolidation process, which can generate new crystal and gelatinous minerals. This is the main reason for the difference of consolidation microstructure.

KEY WORDS slag cement; tailings; consolidation; hydrates; microstructure

目前在国内外矿山胶结充填中, 大多用通用水泥作为主要胶结剂, 以尾砂或其他砂石作为骨料和水搅拌成混合料, 输送到井下采场以构筑工作地板或岩层支护人工矿柱等。但是, 水泥作为胶结固化材料时, 对充填材料的粒度有一定要求, 且存在着成本较高、脱水困难和凝结时间长等问题^[1-2], 严重制约了胶结充填技术的应用和发展。因此, 采矿工作者一直致力于寻求价格低、来源广的水泥代用品方面的研究。

矿渣作为炼铁过程中排放的工业废渣, 是一种具有很高潜在活性的玻璃体结构材料。近年来, 随

着对矿渣性能研究的深入, 矿渣的综合开发利用范围和速度都在加快, 如在建筑材料、筑路工程和污水处理方面得到广泛应用^[3-4]。本文以矿渣为主要原料, 掺入水泥熟料、石膏及活性激发剂制成矿渣胶凝材料, 将此材料用于固结两种尾砂; 同时对矿渣胶凝材料的水化产物、尾砂及尾砂固结体进行了 X 射线衍射、扫描电镜等微观结构分析。

1 实验

1.1 材料

此实验中选用两种具有代表性的尾砂 (记为 T1

收稿日期: 2011-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51008118)

和 T2 (取自于国内某大型矿山)。在进行测试之前, 尾砂的基本物理参数测定结果见表 1, 其化学成分将其倒出并各自充分混合确保样品颗粒均匀分布。分析见表 2。

表 1 尾砂的基本物理参数表
Table 1 Basic physical properties of tailings

类型	松散密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	密实密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	孔隙 率/%	D_{10}/mm	D_{30}/mm	D_{50}/mm	D_{60}/mm	D_{90}/mm	Cu	Cc
T1	1.34	2.81	52.31	0.0565	0.1166	0.1770	0.2218	1.3459	3.93	1.08
T2	1.23	2.70	54.44	0.0139	0.0325	0.0468	0.0559	0.2114	4.02	1.36

注: D_{10} 、 D_{30} 、 D_{50} 、 D_{60} 和 D_{90} 分别代表负累计产率为 10%、30%、50%、60% 和 90% 的尾砂能通过筛孔直径; $Cu = D_{60}/D_{10}$; $Cc = (D_{30})^2 / (D_{60} \times D_{10})$ 。

表 2 尾砂的主要成分(质量分数)
Table 2 Main compositions of tailings

类型	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	P
T1	37.73	7.18	2.86	2.17	13.52	11.48	9.00	3.12	0.12
T2	39.08	9.38	1.98	1.01	14.58	7.08	6.74	2.10	0.23

本实验中矿渣胶凝材料为实验室内制备, 原料组成上主要为矿渣, 并掺入石膏、水泥熟料及活性激发剂。按质量比为 69:23:5:3 进行配料, 将原料拌和后, 粉磨大约 20 min, 并参照水泥的实验方法对粉磨

后得到的矿渣胶凝材料进行了基本性能的测试。各项目测试结果见表 3; 其中武钢水淬粒化高炉矿渣、尖峰水泥厂水泥熟料和湖北应城石膏的主要化学成分见表 4。

表 3 矿渣胶凝材料的基本性能
Table 3 Basic properties of slag cementing materials

凝结时间/min		80 μm	标准	密度/	比表面积/	抗压强度/MPa		
初凝时间	终凝时间	筛余/%	稠度/%	($g \cdot cm^{-3}$)	($cm^2 \cdot g$)	3 d	7 d	28 d
70	140	2.1	30.8	2.83	3690	15.3	20.5	29.3

表 4 原料的组成(质量分数)
Table 4 Compositions of raw materials

材料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
矿渣	37.68	30.46	14.95	1.12	9.90	0.95
水泥熟料	63.83	21.48	4.72	3.63	3.70	0.67
石膏	32.41	—	—	—	—	45.25

1.2 方法

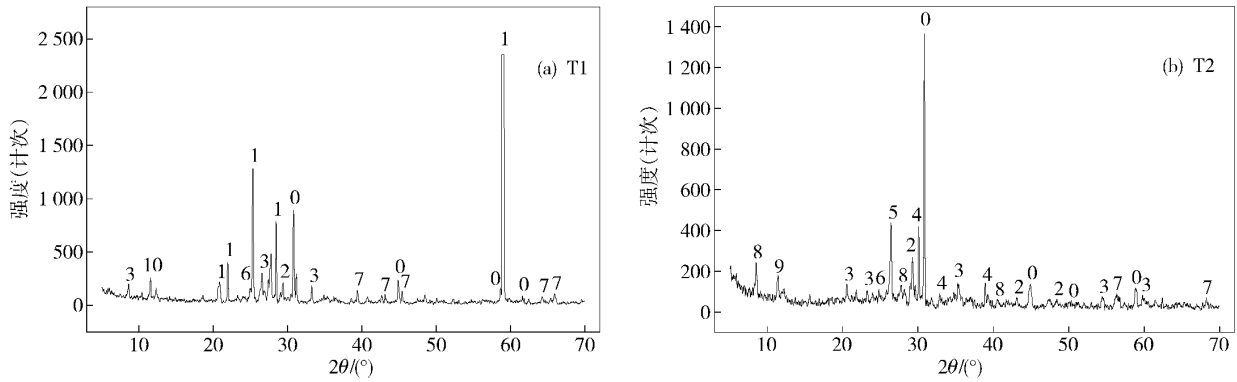
按测得标准稠度用水量加水, 将矿渣胶凝材料制成净浆试件, 而尾砂固结体则以干尾砂为基准掺入 5% (质量分数) 矿渣胶凝材料, 在室温条件下制浆, 料浆质量分数控制在 75% 并倒入 70.7 mm \times 70.7 mm \times 70.7 mm 三联金属试模, 1 d 后拆模。然后对试块样品密封进行标准养护, 到规定龄期将试样破碎取芯并磨细, 用无水乙醇中止水化。各龄期试样在无水乙醇中浸泡时间至少为 10 d, 并每 3 d 更换无水乙醇。最后将样品滤出并烘干。分析仪器主要包括 X 射线衍射 (XRD) 仪选用 D/max- τA , Rigaku Co. (日本); HITACHI X-650 扫描电镜 (SEM), 日制

产业株式会社; 珀金-埃尔默仪器 (上海) 有限公司热重-差示扫描量热 (TG-DSC) 仪。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 ~ 图 4 分别是尾砂、矿渣胶凝材料及尾砂固结体不同龄期的 X 射线衍射谱。图 1 为不同尾砂的 X 射线衍射谱。从图中一系列特征峰所得晶面距来看: 尾砂 T1 的主要矿物成分是方英石, 其次为白云石、金云母、方解石和石英; 而尾砂 T2 的主要矿物成分为白云石和金云母, 其次是方解石、坡缕石、长石和高岭石, 此外还出现少量的硼钠镁石和石英。

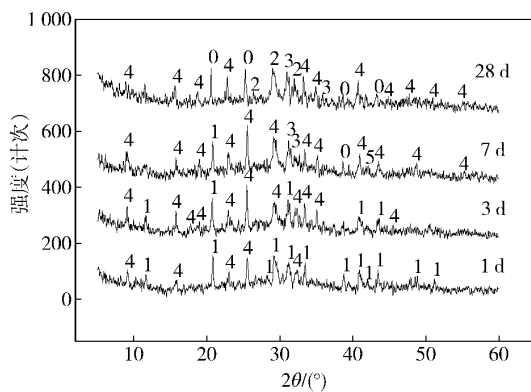


0—白云石; 1—方英石; 2—方解石; 3—金云母; 4—长石; 5—高岭石; 6—绿泥石; 7—石英; 8—坡缕石; 9—硼钠镁石; 10—石膏

图1 不同尾砂的X射线衍射图谱。(a) T1; (b) T2

Fig.1 XRD patterns of different tailings: (a) T1; (b) T2

图2为矿渣胶凝材料在不同龄期的水化产物的X射线衍射图谱。图2显示,矿渣胶凝材料在水化初期的水化产物生成了大量的钙矾石,而且净浆中还有未完全水化的石膏。随着水化龄期的延长,钙矾石的特征峰越来越强,石膏的特征峰不断减弱并渐渐淹没在背景中,反映出剩余的石膏已经参与水化反应,并与矿渣中溶解的含铝矿物反应生成大量的钙矾石。此外,还生成硅灰石膏($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和少量易变硅钙石($\text{Ca}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{51} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。当胶凝材料经过28d养护后,钙矾石的衍射峰进一步增强,但是硅灰石膏和易变硅钙石逐渐消弱而出现新相帕水钙石($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和全硅沸石等矿物。帕水钙石和沸石类矿物的生成说明硅灰石膏和易变硅钙石由于矿渣胶凝材料的进一步水化反应引发了晶体结构重组和晶体结构重排。



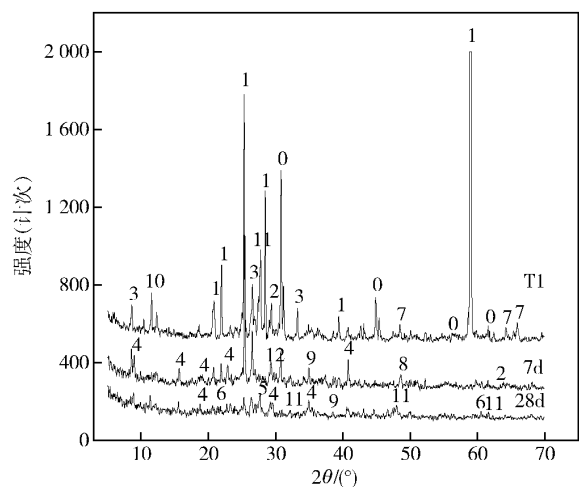
0—帕水钙石; 1—石膏; 2—全硅沸石; 3—易变硅钙石; 4—AFt晶体; 5—硅灰石膏

图2 矿渣胶凝材料不同龄期的水化产物的X射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of hydrated slag cementing materials after different curing time

图3为尾砂T1固结体的X射线衍射图谱。从图3中可以看出,经过矿渣胶凝材料水化反应后,尾

砂矿物成分中的方英石已消失。初言^[5]通过X射线衍射分析研究认为,方英石有极大的无序性,因而容易分解。尤其是在碱性条件下,会与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成硅钙石。尾砂矿物中方英石的消失,正是由于矿渣胶凝材料中水泥熟料的水化提供了碱性环境使得与方英石发生反应。除此之外,固体试样中白云石和云母的特征衍射峰有明显的减弱,说明其已发生反应,而且衍射图中出现了水化硅酸钙、水化硫铝酸钙和沸石类矿物的特征衍射峰。从胶结体7d和28d后的X射线衍射谱图看出,有硅灰石膏和易变硅钙石等沸石类矿物出现。这一方面是由于尾砂中活性矿物与胶凝材料发生反应;另一方面这些新出现的晶体矿物和矿渣胶凝材料水化产物X射线衍射分析大致相同,由于尾砂矿物中的碳酸盐参与反应在28d时出现碳硅钙石。

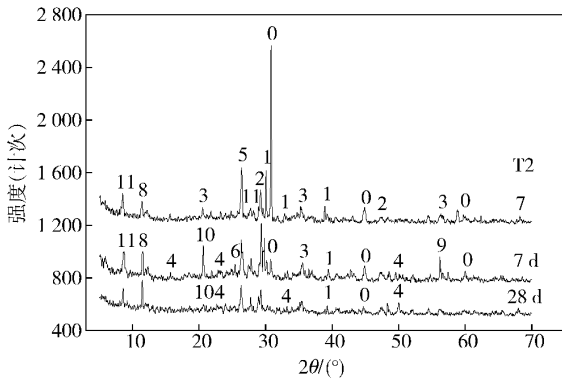


0—白云石; 1—方英石; 2—方解石; 3—金云母; 4—钙矾石; 5—高岭石; 6—全硅沸石; 7—石英; 8—硅灰石膏; 9—易变硅钙石; 10—石膏; 11—碳硅钙石; 12—水化硅酸钙

图3 尾砂T1固结体的X射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of the consolidating body with Tailing T1

图 4 为尾砂 T2 固结体的 X 射线衍射图谱. 从图 4 中可以看出, 矿渣胶凝材料在固结尾砂 T2 的过程中, 主要参与反应的矿物是白云石、方解石等碳酸盐类矿物, 这些都是尾砂中的活性成分. 而且从尾砂矿物和胶结体中白云石的特征衍射峰强度对比发现, 其特征峰强度的下降程度不同, 说明碳酸盐类矿物与矿渣胶凝材料反应速率不同, 且具有选择性. 高岭石、坡缕石、硼钠镁石和长石等矿物在衍射图谱中基本上没有发生变化, 说明这些矿物很难引起结构改变, 是尾砂中的惰性成分.



0—白云石; 1—长石; 2—方解石; 3—云母; 4—钙矾石; 5—高岭石; 6—水化硅酸钙; 7—石英; 8—硼钠镁石; 9—硅钙石; 10—石膏; 11—坡缕石

图 4 尾砂 T2 固结体的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of the consolidating body with Tailing T2

2.2 扫描电镜观察

图 5 ~ 图 7 分别是矿渣胶凝材料净浆和不同尾砂固结体的扫描电镜照片. 由图 5 可见, 矿渣胶凝材料水化 7 d 后, 样品中的绝大部分矿渣表面已经被侵蚀并被 C—S—H 凝胶覆盖, 无定形的胶凝体矿物占较大的数量. C—S—H 凝胶体大体上呈网络状、棉絮状彼此相连接形成了一定的初始网络骨架, 但

其形成的网络结构不够完整并且之间存在着大量的空隙. 在空隙中的水化产物出现一定量的柱状物质, 可能是柱状钙矾石. 样品经过 28 d 养护后, 矿渣颗粒被破坏而且表面已经发生了相当程度的水化反应, 由于水化反应生成大量的水化产物而导致材料十分密实, 孔隙明显减少使得表面变得平滑, 而且夹杂着新生成的扁平状沸石类矿物以及块状和粒状的水化产物, 这些水化产物可能是新生成的帕水钙石.

从图 6 和图 7 可以看出, 固结体经过 28 d 养护后, 其形貌较 7 d 更为密实, 水化产物明显增多, 说明养护龄期越长, 水化反应更加充分, 胶结体结构类型已经发展成为骨架——絮凝网络结构. 由于水化产物强烈的吸附、黏附作用而使浆体—集料界面黏结牢固^[6-7], 界面黏结不仅有物理作用, 还有化学作用. 通过扫描电镜观察尾砂胶结体中尾砂与胶凝材料的界面, 发现尾砂被紧密地胶结在水化产物中, 有的尾砂颗粒与矿渣胶凝材料发生了一定程度化学反应, 集料表面有一层受化学反应结果引起的侵蚀现象. 尾砂颗粒上紧密黏附着许多尺寸为 1 μm 左右的纤维状 C—S—H 凝胶, 而且这些颗粒之间有针状的 AFt 晶体相连, 穿插在尾砂和凝胶之间, 使得结构致密、孔隙少, 而且在界面上水化产物交织在一起, 形成网络, 对胶结体内部连接起到了一定增强作用.

通过对两种尾砂固结体的扫描电镜照片对比分析发现: 尾砂 T1 固结体结构类型多为针状的网络结构, 而尾砂 T2 固结体结构类型多为片状、层状堆积结构, 这可能是由于尾砂的矿物成分不同所造成的. 因为尾砂 T2 颗粒较细, 其矿物成分多为碳酸盐类矿物和黏土类矿物, 随着养护龄期的延长, 矿渣胶凝材料与尾砂中的活性成分发生了化学反应, 使得水化反应生成的凝胶物质包裹在相邻团粒之外产生一定的覆盖层并将尾砂相互连接起来, 形成凝胶团聚结

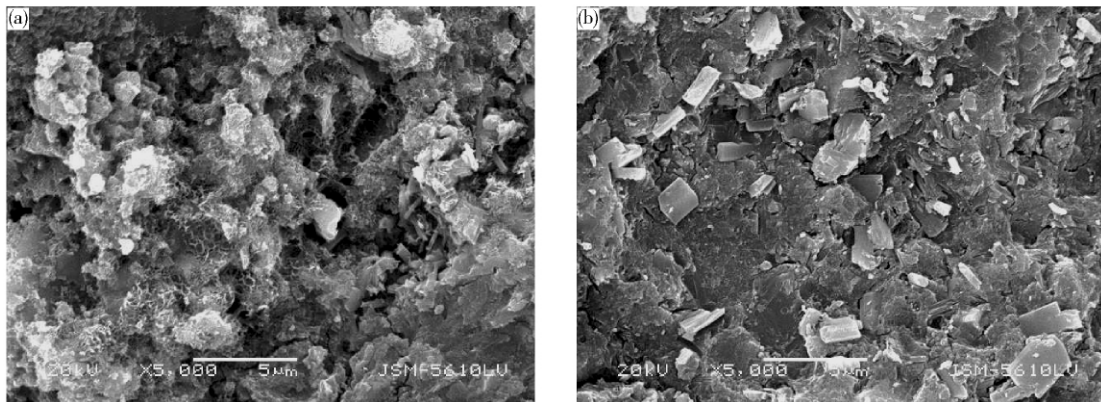


图 5 矿渣胶凝材料硬化体扫描电镜照片. (a) 7 d; (b) 28 d

Fig. 5 SEM images of hydrated slag cementing materials: (a) 7 d; (b) 28 d

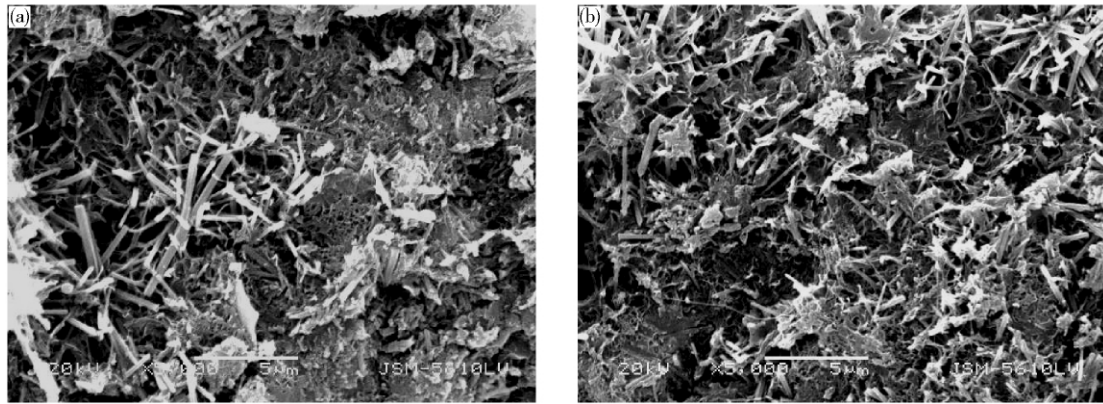


图 6 尾砂 T1 固结体的扫描电镜照片. (a) 7 d; (b) 28 d

Fig. 6 SEM images of the consolidating body with Tailing T1: (a) 7 d; (b) 28 d

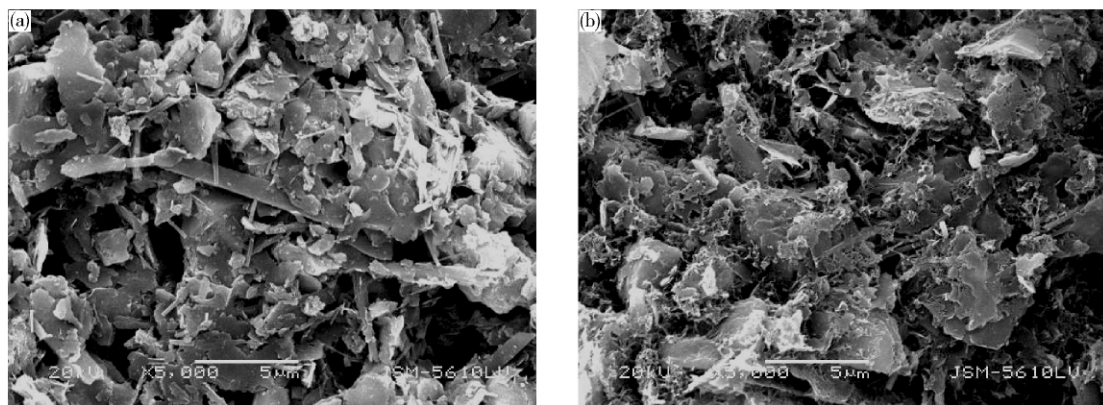


图 7 尾砂 T2 固结体的扫描电镜照片. (a) 7 d; (b) 28 d

Fig. 7 SEM images of the consolidating body with Tailing T2: (a) 7 d; (b) 28 d

构, 团粒表面也生成了片状晶体, 从而形成一种稳定的骨架结构.

2.3 热重-差示扫描量热分析

图 8 是矿渣胶凝材料净浆养护 28 d 后的热重-差示扫描量热曲线图. Mun 等^[8]认为, AFt 的分解温度在 125 °C 左右, 而 C—S—H 凝胶分解温度在 690 ~ 860 °C 范围内. Singh 等^[9]认为 C—S—H 凝胶分解温度在 120 ~ 140 °C 范围内, 而 AFt 分解温度在 145 ~ 150 °C 范围内, 之所以没有观察到 C—S—H 的吸热峰, 有可能是缘于 AFt 与 C—S—H 的吸热峰重叠所致. 图 8 中样品在 593.7 °C 出现了放热峰, 而热重曲线斜率几乎没有发生变化, 说明不是矿物的氧化, 也不是气体的逸出, 而是非晶质矿物的重结晶产生放热^[10-11]. 这有可能是样品中无定形凝胶在加热条件下向准晶态转变时放热或者是样品中所含活性矿物产生结晶放热所致. 由于图 8 中并没有发现 Ca(OH)₂ (脱水温度在 450 ~ 470 °C) 的分解吸热峰, 说明在矿渣胶凝材料的整个水化过程中 Ca(OH)₂ 只为水化过程提供碱性环境并且充分反应, 所以没

有出现 Ca(OH)₂ 分解吸热峰, 正好与矿渣胶凝材料的 X 射线衍射分析结果中没有出现 Ca(OH)₂ 特征峰保持一致.

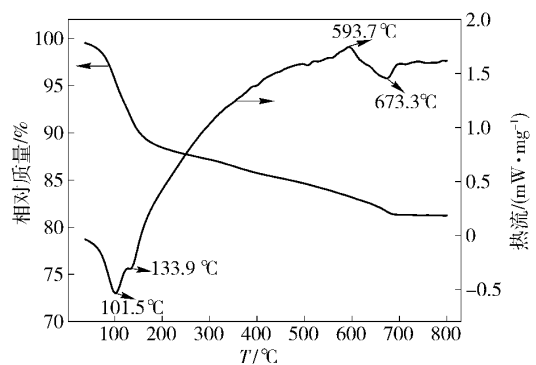


图 8 矿渣胶凝材料 28 d 的热重-差示扫描量热曲线

Fig. 8 TG-DSC curves of slag cementing materials after 28 d curing time

综合上述情况并结合热重-差示扫描量热曲线图可以看出: 100 ~ 150 °C 为吸附水的脱出吸热, 在 100 °C 附近的吸热峰主要为 AFt 分解形成, 而且伴随质量损失; 650 ~ 700 °C 为碳酸盐分解^[12-13]吸热,

伴随质量损失. 由于化学吸附水的脱水跨越140 ~ 1100 °C, 所以热重曲线除了斜率突降, 可认为一直保持矿物的脱水吸热质量损失状态. 因此在150 ~ 650 °C温度范围内, 质量损失平台呈现下降趋势, 这可能与 Aft 和 C—S—H 凝胶的持续脱水有关, 也有可能与新相水化产物的脱水和分解有关.

3 结论

(1) 矿渣胶凝材料经一定时间水化后, 水化产物主要以 C—S—H 凝胶和 Aft 晶体为主, 这些水化产物共同参与固结体网状结构的形成. 通过微观分析可知, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在整个水化过程中, 只提供碱性环境并充分反应, 随着养护时间的延长, 新晶体矿物的生成说明矿渣胶凝材料在进一步的水化过程中发生晶体结构重组和重排, 为固结尾砂提供了一定的理论基础.

(2) 矿渣胶凝材料在固结尾砂的过程中, 可参与反应的是方英石、云母和方解石、白云石等碳酸盐矿物, 这些是尾砂中的活性成分, 能生成其他晶体矿物和胶凝状矿物; 而尾砂中的石英和高岭石、坡缕石、长石等矿物则很难引起结构改变, 属于惰性成分; 而且由于尾砂的矿物成分不同会造成固结体微观结构的不同.

参 考 文 献

- [1] Wan H W, Shui Z H, Lin Z S. Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties. *Cem Concr Res*, 2004, 34(1): 133
- [2] Hou H B, Zhang F W, Wei N, et al. Experimental study on solidifying tailings by HAS stabilizer in paste backfill. *J Wuhan Univ Technol*, 2009, 31(4): 7
(侯浩波, 张发文, 魏娜, 等. 利用 HAS 固化剂固化尾砂胶结充填的研究. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 7)
- [3] Zhou A M. *Cemented Filling with Mining Wastes*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
(周爱民. 矿山废料胶结充填. 北京: 冶金工业出版社, 2007)
- [4] Zhu L P, Ni W, Zhang X F, et al. Performance and microstructure of cemented whole-tailing backfilling materials based on red mud, slag and cement. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(7): 838
(祝丽萍, 倪文, 张旭芳, 等. 赤泥—矿渣—水泥基全尾砂胶结充填料的性能与微观结构. 北京科技大学学报, 2010, 32(7): 838)
- [5] Chu Y. One kind of siliceous building material resources, cristobalite light shale. *China Build Mater*, 1988(10): 16
(初言. 一种硅质建材资源——方英石轻质页岩. 中国建材, 1988(10): 16)
- [6] Li L Y, Shi Z L, Ai Y P. Alkaline activation of gypsum-granulated blast furnace slag cementing materials. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(3): 405
(黎良元, 石宗利, 艾勇平. 石膏—矿渣胶凝材料的碱性激发作用. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 405)
- [7] Fall M, Benzazoua M, Ouellet S. Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. *Miner Eng*, 2005, 18(1): 41
- [8] Mun K J, Hyoung W K, Lee C W, et al. Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator. *Constr Build Mater*, 2007, 21(6): 1342
- [9] Singh M, G. rag M. Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures. *Cem Concr Res*, 1995, 25(2): 332
- [10] Li Q F, Li L, Ni Y M. Mechanism and condition analysis of alkali-aggregate reaction. *Shanxi Archit*, 2005, 31(14): 159
(李青芳, 李林, 倪亚敏. 碱—集料反应机理及条件分析. 山西建筑, 2005, 31(14): 159)
- [11] Zhang F W, Yang J T, Zhang J. The preparation of slag cementitious materials and its application in cemented paste backfill // *Proceedings of the Fifth International Conference on Waste Management & Technology*. Beijing, 2010: 137
- [12] Yang J J, Hai R, Wu K R. Effect of ettringite structural transformation on expansive behavior of expansion cement. *J Inorg Mater*, 2003, 18(1): 136
(杨久俊, 海然, 吴科如. 钙矾石的结构变异对膨胀水泥膨胀性的影响. 无机材料学报, 2003, 18(1): 136)
- [13] Yan P Y, Wang Q. Early hydration characteristics of complex binder containing slag under high temperature. *J Build Mater*, 2009, 12(1): 1
(阎培渝, 王强. 高温下矿渣复合胶凝材料早期的水化性能. 建筑材料学报, 2009, 12(1): 1)