

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2015.04.010

全尾砂新型充填胶凝材料开发及其水化机理探讨

李茂辉¹, 杨志强^{1,2}, 高 谦¹, 王有团¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 针对司家营铁矿全尾砂, 利用石灰、脱硫石膏、矿渣等固体废弃物开展替代水泥的新型充填胶凝材料试验研究, 并通过电镜扫描(SEM)和X射线衍射(XRD)分析, 研究新型充填胶凝材料激发剂的水化机理, 确定激发剂优化配比。研究表明, 当料浆质量分数为68%、胶砂比为1:8、石灰质量分数为3.5%、脱硫石膏质量分数为16.0%时能够满足司家营铁矿南区嗣后充填法采矿对充填体强度的要求。结果显示, 新型充填胶凝材料胶砂体与水泥胶砂体相比, 结构更致密、产状更粗大, 水化产物主要为AFt晶体和无定型C-S-H凝胶, 从而大幅度提高了新型充填胶凝材料胶砂体的龄期强度。

关键词: 矿山充填采矿法; 全尾砂; 新型充填胶凝材料; 正交试验; 微观机理

中图分类号: TD98 文献标志码: A 文章编号: 1000-1980(2015)04-0335-06

Discussion on exploitation of new backfilling cementing materials with unclassified tailings and associated hydration mechanisms

LI Maohui¹, YANG Zhiqiang^{1,2}, GAO Qian¹, WANG Youtuan¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: Based on the characteristics of unclassified tailings in the Sijiaying iron mine, experimental research on exploitation of new backfilling cementing materials that can replace the cement was carried out using lime, desulfurization gypsum, slag, and other solid wastes. Using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis, the hydration mechanisms of the new backfilling cementing materials were analyzed, and the optimum ratio of activators was determined. The results show that the strength of the new backfilling cementing materials can meet the filling body strength requirements for safe mining in the Sijiaying iron mine when the mass fractions of slurry, lime, and desulfurization gypsum are 68%, 3.5%, and 16.0%, respectively, and the cement-sand ratio is 1:8. The results also show that the new backfilling cementing materials have a more compact structure and coarser occurrence when compared with the cement. The hydration products of the new backfilling cementing materials are mainly AFt crystals and C-S-H gel, which greatly increases the age strength of the new backfilling cementing materials.

Key words: filling mining method; unclassified tailing; new backfilling cementing material; orthogonal test; micromechanism

目前矿山充填采矿法中大多数采用水泥作为胶凝材料, 因此仅胶凝材料就占充填成本的1/3~1/2, 甚至更高。为了降低充填法采矿的成本, 采用充填法采矿的矿山都在寻求适合替代水泥的新型充填胶凝材料^[1]。焦家金矿利用多种无机材料经高温煅烧, 再加入适量的天然矿物及化学激发剂, 开发出适合自身尾砂的新型充填胶凝材料^[2-3]。康家湾铅锌矿进行了矿炉渣和粉煤灰全尾砂胶凝充填技术研究, 以此来降低

收稿日期: 2014-10-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)(SS2012AA062405)

作者简介: 李茂辉(1988—), 男, 宁夏吴忠人, 博士研究生, 主要从事为废物资源化利用与充填材料开发研究。E-mail: lmmmb@126.com

通信作者: 高谦, 教授。E-mail: gaoqian@ces.ustb.edu.cn

充填法采矿的成本^[4]。加拿大 Louvicourt 矿采用炼铁矿渣配制胶凝材料用于充填,使充填成本大幅度降低^[5]。水泥的水化是一个比较复杂的物理化学反应过程,随着水化过程的进行,形成的水化产物凝胶体逐渐结晶硬化,并达到一定强度^[6-9]。本文探讨以石灰和脱硫石膏^[10]为激发剂制备的新型充填胶凝材料胶砂体,采用 SEM 和 XRD 测试手段^[11-13]分析新型充填胶凝材料水化过程中物相和显微结构的变化,并与钻牌 32.5 水泥胶砂体进行对比。

1 新型充填胶凝材料配比正交试验

通过前期试验发现少量的石灰同时伴以中等石膏组成的复合激发剂能更有效地激发水渣的活性,因此将石灰质量分数设定为 3.0%、3.5% 和 4.0%,脱硫石膏质量分数分别为 15.5%、16.0% 和 16.5%,料浆质量分数为 68%,胶砂比为 1:8 进行三水平 9 组正交试验,对新型尾砂充填胶凝材料进行进一步研究,以便最终确定一组石灰、石膏和水渣配方比例。试验方案和结果见表 1。

通过对新型尾砂充填胶凝材料进一步分析,可知其 7 d 和 28 d 抗压强度比均匀设计强度有明显提高,3 d 由于时间太短,强度发展缓慢,材料的抗压强度与均匀试验的结果大致相当。28 d、7 d、3 d 抗压强度与石灰关系曲线如图 1 所示,由此可以得到正交试验 7 d 和 28 d 最高抗压强度(分别是 2.04 MPa 和 3.22 MPa)都发生在第 3 组。

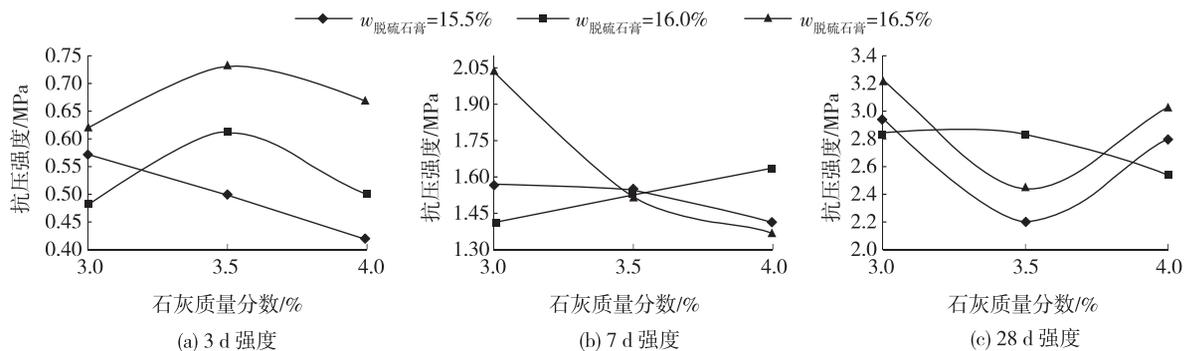


图 1 抗压强度与石灰曲线图

Fig. 1 Relationship between compressive strength and mass fraction of lime

通过极差计算分析,获得石灰与脱硫石膏对 3 d、7 d、28 d 抗压强度的影响因子,确定最终石灰、脱硫石膏的含量。计算得出石灰质量分数 3.0%、3.5%、4.0% 的抗压强度均值分别为 3.00 MPa、2.49 MPa 和 2.79 MPa,极差是 0.51 MPa;脱硫石膏质量分数 15.5%、16.0%、16.5% 的抗压强度均值分别是 2.65 MPa、2.74 MPa 和 2.90 MPa,极差为 0.25 MPa。石灰的极差是脱硫石膏极差的 2 倍略多,因此,石灰质量分数的变化对新型尾砂充填胶凝材料充填体强度影响较大,是主要影响因素;脱硫石膏质量分数变化对充填体强度影响不大,为次要影响因素。石灰在 3.0% 水平(3.0%、3.5%、4.0%)时充填体强度取得最大值,脱硫石膏在 16.5% 水平时充填体强度取得最大值,因此 28 d 新型尾砂充填胶凝材料充填体强度最优值配方的比例是石灰 3.0%、脱硫石膏 16.5% 和水渣 80.5%,恰好是正交试验第 3 组配方比例,测得其 3 d、7 d 和 28 d 抗压强度的均值分别是 0.62 MPa、2.04 MPa 和 3.22 MPa。因此,确定新型全尾砂充填胶凝材料的最终配比为 3.0%、16.5% 和 80.5%。

2 充填体显微组织分析

2.1 SEM 样品制备

新型充填胶凝材料砂浆试块中采用按照最优配比配制的充填胶凝材料,为了与水泥胶凝材料进行对比

表 1 充填胶凝材料正交试验结果

Table 1 Results of orthogonal experiment with new backfilling cementing materials

编号	石灰质量分数/%	脱硫石膏质量分数/%	抗压强度/MPa		
			3 d	7 d	28 d
1	3.0	15.5	0.57	1.57	2.94
2	3.0	16.0	0.48	1.41	2.84
3	3.0	16.5	0.62	2.04	3.22
4	3.5	15.5	0.50	1.54	2.20
5	3.5	16.0	0.61	1.52	2.83
6	3.5	16.5	0.73	1.52	2.44
7	4.0	15.5	0.42	1.41	2.80
8	4.0	16.0	0.50	1.63	2.54
9	4.0	16.5	0.67	1.37	3.03
10*			0.11	0.39	0.78

注: * 为 32.5 级水泥对比试验。

分析,在制备新型充填胶凝材料试块的同期也制备水泥胶凝材料的砂浆试块,其中胶砂比为1:8,料浆质量浓度为68%。制备好的砂浆放入YH-40B恒温恒湿养护箱(温度 $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$,湿度不低于90%)养护3d、7d、28d。将养护至规定龄期的砂浆试块进行制样,尽量采用中间的一小块,并立即浸没在酒精中,使其停止水化反应,然后将其取出,对样品进行表面喷碳处理,之后进行测试分析。

2.2 新型充填胶凝材料与水泥石材料试块显微组织分析

通过SEM得到新型充填胶凝材料与水泥石试块的显微组织图,如图2~4所示。

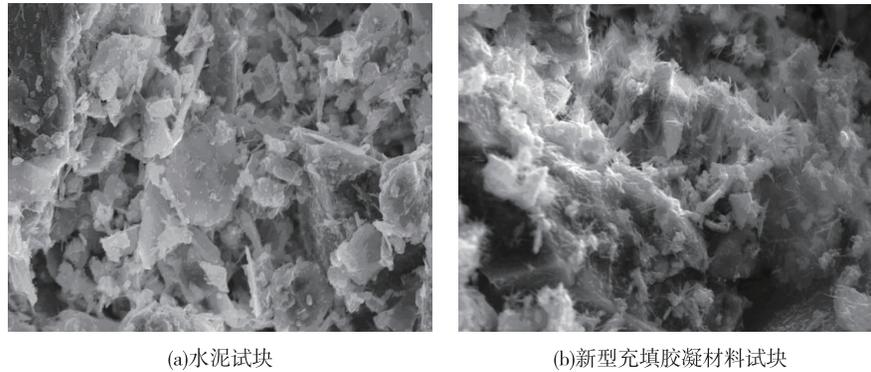


图2 水泥与新型充填胶凝材料水化产物1d SEM显微结构

Fig. 2 SEM microstructures of hydration products of cement and new backfilling cementing materials cured for 1 d

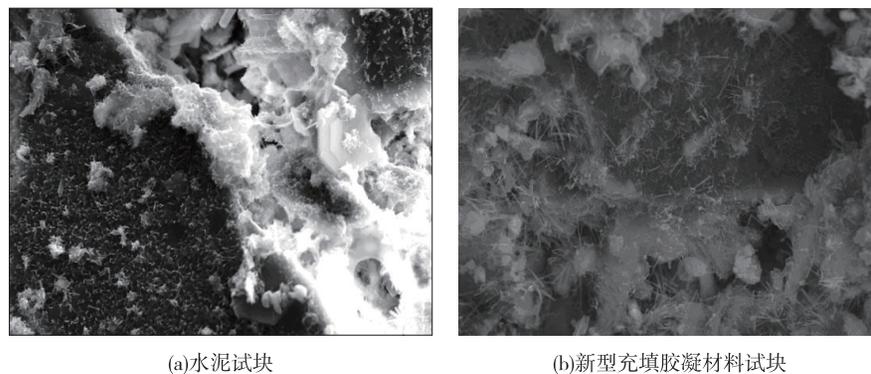


图3 水泥与新型充填胶凝材料水化产物7d SEM显微结构

Fig. 3 SEM microstructures of hydration products of cement and new backfilling cementing materials cured for 7 d

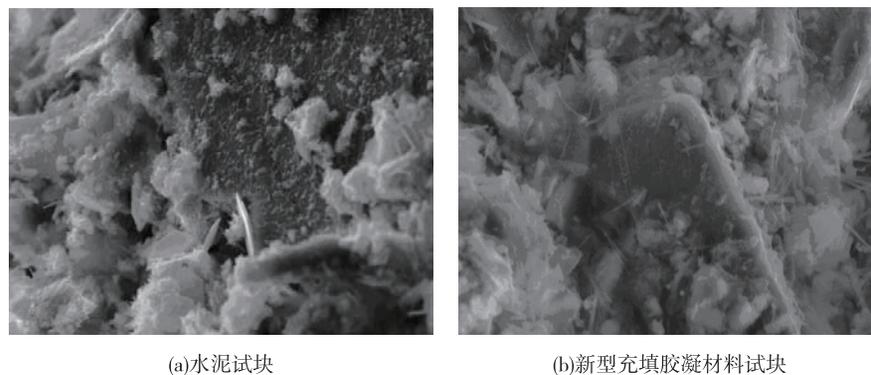


图4 水泥与新型充填胶凝材料水化产物28d SEM显微结构

Fig. 4 SEM microstructures of hydration products of cement and new backfilling cementing materials cured for 28 d

从图2~4中可以看出在不同的龄期呈现不同的情况,分析结果显示水化产物主要以钙矾石为主,伴随有一定数量的硅酸钙凝胶等。试验结果表明:

a. 水化1d后,新型充填胶凝材料充填体试块中已经产生了大量的水化产物,生成部分针状结构的钙矾石晶体物质,该物质逐渐填充在尾矿颗粒与胶凝材料颗粒之间的空隙中,填充效果明显好于尾矿颗粒与水泥胶凝材料颗粒的空隙,同时在此阶段新型充填胶凝材料充填体试块中尾矿表面能够观测到少量的无定型

C-S-H凝胶,钙矾石与硅酸钙凝胶的综合作用使新型充填胶凝材料比水泥胶凝材料有较高的早期抗压强度。但由于水化反应时间较短,此时钙矾石晶体的发育状态并不良好,晶体结构较为纤细以及尺寸较小。

b. 水化 7 d 后,钙矾石晶体的结构由细针状逐渐发育为针棒状,晶体结构间交叉形成较为紧密的网状结构,网状结构的形成大幅度提高了充填体的抗压强度;同时钙矾石晶体与无定型的 C-S-H 凝胶共同生成,并且与尾矿颗粒相互交织在一起,充填体试块结构较 1 d 时已经致密了许多。由于全尾砂颗粒较细且含泥量较大,水泥胶凝材料与尾矿的胶结性不够良好,因此在充填体试块表面能够观测到许多裸露的尾矿颗粒。

c. 水化 28 d 后,新型充填胶凝材料的水化产物继续生长,可以看到,此时钙矾石晶体的结构生长得更为粗大与致密,水化产物之间形成的网状结构能够使尾砂颗粒与水化产物连成紧密的一片,形成相当致密的内部结构,充填体试块表面看不到明显的缝隙,因此大幅度提高了材料的抗压强度;由于水泥充填体试块水化产物结构以片状为主,整体没有形成较好的网状结构,因此水泥充填体后期强度远低于新型充填胶凝材料充填体的抗压强度。

2.3 新型充填胶凝材料与水泥试块 XRD 分析

为防止大量尾砂加入对 XRD 谱图分析过程产生干扰,本次试验选取净浆试块的制备方法,采用 GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》^[14] 制备新型充填胶凝材料与水泥净浆试块。胶凝材料与水泥均选取 1:3 的水灰比进行净浆试验。在标准养护条件下养护至规定龄期后取出,做成样本进行 XRD 衍射分析,结果如图 5~7 所示。

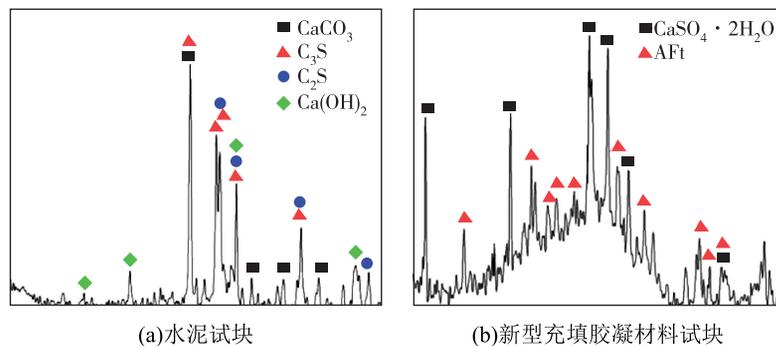


图 5 水泥与新型充填胶凝材料水化 1 d XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of hydration products of cement and new backfilling cementing materials cured for 1 d

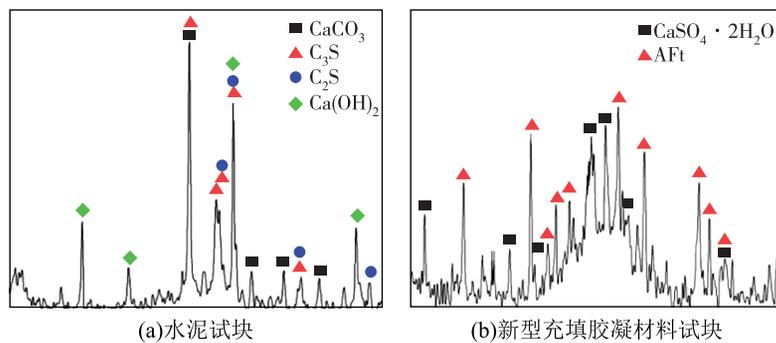


图 6 水泥与新型充填胶凝材料水化 7 d XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of hydration products of cement and new backfilling cementing materials cured for 7 d

水泥水化 1 d 后,硅酸盐水泥试样的水化程度较小,谱图中并未出现明显的无定型 C-S-H 凝胶的弥散峰,未水化的 C_3S 和 C_2S 仍然大量存在,并存在一定的水化产物 $Ca(OH)_2$ 。从样品水化 7 d 的 XRD 谱图中可以看到: C_3S 和 C_2S 的衍射峰都一定程度上有所减少;与之相反, $Ca(OH)_2$ 的衍射峰则有所增强。水化 28 d 的试样中,水化产物不但有衍射峰进一步增强的 $Ca(OH)_2$,也出现了 C-S-H 凝胶的弥散峰。这些矿物成分在 XRD 图谱上变化进一步说明随着养护龄期的延长,水泥在不断地发生着水化反应。从 XRD 图谱比较可知,新型充填胶凝材料的水化情况与水泥不同,伴随着水化的进行,充填料中 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰在逐渐减弱。另一方面,水淬高炉矿渣是一种结晶不良的物质,在 XRD 谱图中表现为:在新型充填胶凝材料水化 1 d 的 XRD 图谱中,观察矿渣弥散峰,可以清楚地看到在水化 7 d 后弥散峰已经有所减弱;但是在水化 28 d 的

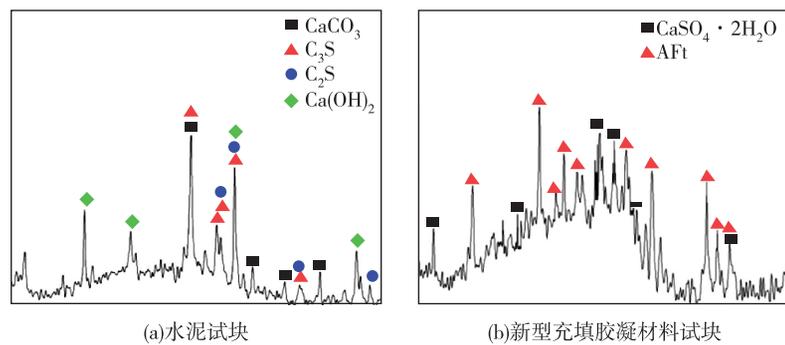


图7 水泥与新型充填胶凝材料水化28d XRD谱图

Fig. 7 XRD patterns of hydration products of cement and new backfilling cementing materials cured for 28 d

XRD图谱中矿渣弥散峰反而较水化7d时更强。出现这样的情况,主要是由于此时水化产物中大量无定型的C-S-H凝胶出现导致的。随着养护龄期的发展,图中钙矾石晶体AFt的衍射峰高度增大及数量增多,表明通过水化反应,材料体系内生成了更多的钙矾石晶体。因此新型充填胶凝材料主要的水化产物为AFt和无定型的C-S-H凝胶。需要指出的是在水化1d的XRD谱图中,AFt的衍射峰就已经明显出现并在随后的过程中逐渐增强,说明在水化初期新型充填胶凝材料中就已经出现了AFt,这也是新型充填胶凝材料比水泥具有较高早期强度的原因。新型充填胶凝材料水化后期主要产物为C-S-H凝胶,而且其弥散峰较水泥的更强,其与钙矾石紧密结合保证了胶凝体的后期强度。

综上所述,新型充填胶凝材料主要的水化产物为钙矾石晶体和C-S-H凝胶。大量的钙矾石晶体在水化反应初期形成,主要呈网状或针棒状结构的微观形貌特征,能够显著提高充填体的强度,这就是新型充填胶凝材料比水泥胶凝材料强度高的主要原因。胶凝材料水化反应的持续进行正是水化产物不断形成与发育长大、孔隙逐渐被填充、浆体结构更加致密的过程。材料强度的提高应是这种结构不断致密化的结果。

3 结 论

a. 通过新型充填胶凝材料正交试验,最终确定了石灰、脱硫石膏的最优配方,质量分数分别为3%、16.5%时,新型充填胶凝材料试块的3d、7d、28d养护龄期强度最高;与水泥相比,新型充填胶凝材料的早期强度、后期强度明显更优,因而更符合司家营铁矿的充填强度要求。

b. 通过对新型充填胶凝材料和水泥进行SEM电镜分析,相比水泥,新型充填胶凝材料发生水化的时间较早,结构更致密,产状更粗大,因而新型充填胶凝材料充填体的早期强度、后期强度都远远高于水泥充填体。

c. 通过XRD分析谱图可以发现,新型充填胶凝材料的水化反应产物主要为针棒状钙矾石AFt晶体和无定型C-S-H凝胶。AFt晶体对充填体中极细尾砂的包覆、黏结作用明显强于水泥水化产生的尺寸较大的片状CH晶体,因此其更容易穿插入无胶凝材料分布的细砂缝隙中,形成胶凝体网络体系,导致新型充填胶凝材料充填体的抗压强度明显高于水泥充填体。

参考文献:

- [1] 杨云鹏,高谦.尾砂新型复合胶结材料试验研究[J].岩石力学与工程学报,2012,31(增刊1):2906-2911.(YANG Yunpeng, GAO Qian. Experimental study of a new cementing material using tailings [J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013, 31(Sup 1):2906-2911. (in Chinese))
- [2] 赵传卿,胡乃联.新型充填胶凝材料在焦家金矿的应用实践[J].有色金属,2008,60(2):129-133.(ZHAO Chuanqing, HU Nailian. Application and practice of new filling material in Jiaojia gold mine [J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(2):129-133. (in Chinese))
- [3] 王新民,郭红丹,赵彬,等.焦家金矿尾砂固结充填配比优化研究[J].矿业研究与开发,2011,31(2):27-29.(WANG Xinmin, GUO Hongdan, ZHAO Bin, et al. Proportion optimization of cemented tailing materials in Jiaojia gold mine [J]. Mining Research and Development, 2011, 31(2):27-29. (in Chinese))
- [4] 张德明,王莉,赵彬.基于活性材料的全尾砂胶凝充填技术[J].中国矿山工程,2010,39(2):6-10.(ZHANG Deming,

- WANG Li, ZHAO Bin. Cemented backfilling technology with unclassified tailings based on active materials [J]. China Mine Engineering, 2010, 39(2):6-10. (in Chinese)
- [5] CAYOUTTE J. Optimization of the paste backfill plant of louvicourt mine [J]. Cim Bulletin, 2003, 96: 51-57
- [6] 李书琴,刘利军,阮启坊.石膏-矿渣胶凝材料的水化机理研究[J].硅酸盐通报,2011,30(1):230-233. (LI Shuqin, LIU Lijun, RUAN Qifang. Study on hydration mechanism of gypsum slag cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(1):230-233. (in Chinese))
- [7] 马振珠,岳汉威,宋晓岚.水泥水化过程的机理、测试及影响因素[J].长沙大学学报,2009,23(2):43-46. (MA Zhenzhu, YUE Hanwei, SONG Xiaolan. The mechanism, test and effect factors of cement hydration process [J]. Journal of Changsha University, 2009, 23(2):43-46. (in Chinese))
- [8] 董璐,高谦,南世卿.超细全尾砂新型胶凝充填料水化机理与性能[J].中南大学学报:自然科学版,2013,44(4):1571-1577. (DONG Lu, GAO Qian, NAN Shiqing. Performance and hydration mechanism of new super fine cemented whole-tailings backfilling materials [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(4):1571-1577. (in Chinese))
- [9] 陈拴发,周维科.掺矿粉水泥的水化机理研究[J].西安建筑科技大学学报,2000,32(2):166-169. (CHEN Shuanfa, ZHOU Weike. Studies on hydration mechanism of slag powder cement [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology: Natural Science Edition, 2000, 32(2):166-169. (in Chinese))
- [10] 谷岩.新型胶结材料研发与充填体强度优化设计[D].唐山:河北联合大学,2013.
- [11] 侯贵华,钟白茜,杨南如.掺煅烧石膏水泥早期水化过程的研究[J].硅酸盐学报,2002(6):675-680. (HOU Guihua, ZHONG Baiqian, YANG Nanru. Effects of calcined gypsum on early hydration of portland cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002(6):675-680. (in Chinese))
- [12] 侯磊,李金洪,王浩林.矿渣磷酸镁水泥的力学性能和水化机理[J].岩石矿物学杂志,2011,30(4):721-726. (HOU Lei, LI Jinhong, WANG Haolin. Mechanical property and hydration mechanism of slag blended magnesium phosphate cement [J]. Acta Petrologia et Mineralogica, 2011, 30(4):721-726. (in Chinese))
- [13] 李林香,谢永江,冯仲伟,等.水泥水化机理及其研究方法[J].混凝土,2011(6):76-80. (LI Linxiang, XIE Yongjiang, FENG Zhongwei, et al. Cement hydration mechanism and research methods [J]. Concrete, 2011(6):76-80. (in Chinese))
- [14] GB/T1346-2001 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法[S].

· 简讯 ·

第五届中国湖泊论坛将在长春市举办

中国科学技术协会拟于2015年9月22—23日在吉林省长春市举办第五届中国湖泊论坛。本次论坛的目的在于深入贯彻落实中国共产党第十八次全国代表大会和十八届三中、四中全会精神,为我国从事湖泊综合治理和研究工作的科技工作者搭建交流平台,深入剖析研讨我国湖泊保护、开发与利用中存在的突出问题、共性和瓶颈问题,为党和政府科学决策建言献策,把最新的学术成果、科技成果转化为服务湖泊健康的具体举措,为我国的生态文明建设提供有力的科技支撑。该论坛由中国科学技术协会、吉林省人民政府主办,吉林省科学技术协会、吉林省水利厅、吉林省环境保护厅、吉林省林业厅、中国科学院东北地理与农业生态研究所承办,中国环境科学学会、中国环境科学研究院、中国水利学会、中国海洋湖沼学会等20多个单位协办。

论坛主题为湖泊湿地与绿色发展,共设立4个专题:(1)湖泊与湿地流域生态环境管理;(2)湖泊与湿地水污染防治理论与技术;(3)湖泊与湿地生态环境恢复与保护;(4)河湖水系连通与流域水资源优化配置理论与技术。

论坛详情见 <http://kjc.hhu.edu.cn/s/37/t/82/12/9b/info135835.htm>

(本刊编辑部供稿)