

激发药剂在矿渣基胶结材料中速凝早强机理试验研究

王丽媛^{1,2}, 童川^{2,3*}, 谭玉叶², 李伟明^{2,3}

(1. 烟台黄金职业学院环境与材料工程系; 2. 北京科技大学土木与资源工程学院; 3. 山东黄金矿业(莱州)有限公司焦家金矿)

摘要:以尾砂、矿渣基胶结材料为原材料,研究水玻璃、NaOH、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃ 4种无机盐激发药剂在不同掺量下的速凝早强效果,并解释其早强机理。研究发现:4种激发药剂在一定的添加范围内,充填体试块的抗压强度随龄期的增长而增大。掺量0.5%的NaOH早强效果最好,掺量1.0%的Na₂SO₄效果次之,掺量0.5%的Al₂(SO₄)₃对后期强度增长作用最明显,水玻璃效果最差。同时考虑到实用性、经济性,复合使用Na₂SO₄和Al₂(SO₄)₃添加到尾砂胶结充填体试块中,综合性能较好。研究结果可有效提高充填体早期强度,为矿山进行充填体结构及强度优化设计提供科学参考依据。

关键词:激发药剂;胶结料;矿渣;早期强度;速凝;充填体

中图分类号:TD853.34 X753

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)05-0001-04

doi:10.11792/hj20240501

引言

矿渣基胶结材料固化能力要高于硅酸盐水泥,将其用于矿山尾砂充填体已成为采矿充填技术目前发展的主要方向^[1-2]。矿渣基胶结材料充填可以减少充填体内部硫酸盐的侵蚀^[3-4],可以使充填材料的后期强度和耐久性提高^[5],还可以降低成本。然而,胶结材料的65%以上都是由矿渣组成,尽管较少的水泥含量经长期养护后强度可以达到充填强度的要求,但因为早期强度较低,影响采矿进度和作业安全^[6]。

对充填材料早期强度的提高主要体现在对矿渣早期强度的激发。因此,选择合适的激发药剂来激发矿渣的活性是提高充填材料强度的关键。激发药剂是在低用量情况下提高矿渣水化速度,从而增强胶结体强度的一类物质。激发药剂通过Na⁺、Ca²⁺等阳离子解体矿渣网络结构,较强的解体作用会促使水化反应的进行,水化硅酸钙和水化铝酸钙等水化物通过解体后的硅、铝阴离子团与水结合而产生^[7]。当硫酸钙存在时,生成钙矾石,并游离出钾、钠离子。物料的凝结硬化由这些水化产物的聚合造成。碱和硫酸盐激发是化学激发常用的方法。研究表明,Ca(OH)₂和Na₂SO₄或K₂SO₄可以提高矿渣的潜在水硬性和固化能力。另有研究表明,使用Na₂SiO₄·nH₂O、NaOH激发矿渣后,其强度也得到较好的提高^[8]。

根据前期试验探索,本次试验研究通过掺入无机盐激发药剂的方式来满足充填体早期强度的要求,采

用水玻璃、NaOH、Al₂(SO₄)₃、Na₂SO₄作为激发药剂,考察其在不同掺量下对矿渣基尾砂胶结充填体强度的影响,并分析其早强机理,探索适用于矿渣基尾砂胶结充填体的激发药剂及剂量,为矿山充填早期激发药剂的选择提供技术支持。

1 试验材料及方案

1.1 试验原材料

1)尾砂:试验所用尾砂为某金矿分级尾砂,其主要物理性能见表1,主要化学成分分析结果见表2。

表1 尾砂物理性能

Table 1 Physical properties of tailings

真密度/(g·cm ⁻³)	堆密度/(g·cm ⁻³)	孔隙率/%
2.64	1.222	53.7

表2 尾砂化学成分分析结果

Table 2 Analysis results of chemical composition of tailings

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	MgO
w/%	64.64	14.23	5.29	2.40	1.18	1.88	0.20	0.14

2)矿渣:试验所用矿渣为S95级粒化高炉矿渣粉,来源于山东省龙口市。

3)水泥:采用山东省莱州市某厂强度等级42.5的硅酸盐水泥。

4)半水石膏、二水石膏:来自于山东省平邑县某化工厂。

收稿日期:2023-12-30;修回日期:2024-02-18

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0604602)

作者简介:王丽媛(1986—),女,讲师,从事充填采矿工程和应用化学方向的研究工作;E-mail:liyuan0421@126.com

*通信作者:童川(1986—),男,高级工程师,从事金属矿山开采工作;E-mail:tongchuan@sd-gold.com

5) 生石灰:CaO 质量分数 85 % 以上,来自于山东焦家金矿建材公司。

6) 萘系减水剂:粉状,山东省某外加剂厂提供。

7) 无机盐激发药剂: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、水玻璃、 Na_2SO_4 、 NaOH 均来自于山东焦家金矿建材公司。

1.2 试验方案

使用分级尾砂作为充填物料,利用前期试验优化后的矿渣基胶结粉料配制成尾砂充填料浆进行试验,确定充填料浆浓度 72 %、灰砂比 1:10、萘系减水剂掺量为 0.5 %。矿渣基尾砂胶结充填体的胶结粉料配比见表 3。

表 3 矿渣基尾砂胶结充填体的胶结粉料配比

Table 3 Mixture ratio of ore residue-based cemented tailings backfill body

原材料	矿渣	水泥	半水石膏	二水石膏	石灰	萘系减水剂
掺量/%	66	13	9	9	3	0.5

试验分 2 步进行:①为了进一步增加尾砂胶结充填体的早期强度,采用掺入 NaOH 、水玻璃、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_2SO_4 无机盐激发药剂,研究其在不同掺量下对尾砂胶结充填体强度的影响,具体试验方案见表 4;②根据无机盐激发药剂作用效果,选取其中 2 种进行复合使用,制备新型尾砂充填材料,与未添加早强剂的原充填材料性能进行对比,探究无机盐激发药剂对充填材料综合性能的影响。

表 4 激发药剂试验设计掺量

Table 4 Designed dosage in activator test

激发剂种类	水玻璃	NaOH	Na_2SO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	0.5	0.5	1.0	0.5
掺量/%	1.0	1.0	2.0	1.0
	1.5	1.5	3.0	1.5

2 试验结果分析

2.1 无机盐激发药剂对尾砂胶结充填体强度的影响

根据上述表 3 和表 4 配比,利用新型矿渣基胶结粉料制备充填料浆,养护一定龄期后测定其抗压强度,结果见表 5。

1) 水玻璃对尾砂胶结充填体强度的影响。在硅酸盐系激发药剂中,水玻璃是最常用的激发剂。由于硅酸钠的水解产物硅酸与水泥的水化产物反应会生成水合硅酸钙,破坏了硅酸三钙和硅酸二钙的水解平衡反应,促使其生成了大量的水合硅酸钙,从而使充填体强度得到提高^[9]。水玻璃对尾砂胶结充填体强度的影响见图 1。由图 1 可知:随着水玻璃掺量的增加,尾砂胶结充填体试块强度先增大后减小,在掺量为 1.0 % 时达到最大值。这是由于增加水玻璃的掺

表 5 无机盐激发药剂对尾砂胶结充填体强度的影响

Table 5 Effect of inorganic salt activator on strength of cemented tailings backfill body

试件 编号	激发药 剂种类	掺量/ %	抗压强度/MPa		
			3 d	7 d	28 d
基准组			0.65	1.36	2.62
A-0.5	水玻璃	0.5	0.66	1.37	2.63
A-1.0		1.0	0.70	1.49	2.71
A-1.5		1.5	0.67	1.29	2.68
B-0.5	NaOH	0.5	0.75	1.51	2.79
B-1.0		1.0	0.73	1.54	2.75
B-1.5		1.5	0.70	1.62	2.64
C-1.0	Na_2SO_4	1.0	0.72	1.48	2.82
C-2.0		2.0	0.69	1.37	2.66
C-3.0		3.0	0.66	1.40	2.73
D-0.5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.5	0.76	1.46	2.90
D-1.0		1.0	0.72	1.44	2.87
D-1.5		1.5	0.67	1.38	2.79

量,会减小尾砂颗粒间的充填孔隙,从而导致在一定范围内钙矾石的量增多,使充填体的密实度增加^[10],当水玻璃掺量增大到一定程度,这种作用不再明显。

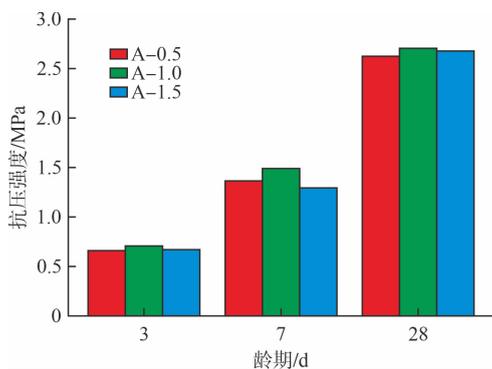


图 1 水玻璃对尾砂胶结充填体强度的影响

Fig. 1 Effect of sodium silicate on strength of cemented tailings backfill body

2) NaOH 对尾砂胶结充填体强度的影响见图 2。由图 2 可知: NaOH 的加入可以有效增加充填体各龄期的强度。在龄期 3 d 和 28 d 时,增加 NaOH 掺量,充填体强度减小。究其原因是在低浓度的碱环境中,增加碱的含量有效提高了胶结材料浆体的碱度。在较高的碱环境中,可以促进矿渣的水解反应,促使水化产物 C—S—H 胶体粒子的生成,可以提高胶结充填体的强度^[11-12]。然而,当碱浓度达到饱和后,增加碱的含量并不能有效提高溶液的碱度,因此胶结充填体强度增加不明显。

3) Na_2SO_4 对尾砂胶结充填体强度的影响见图 3。钙矾石可提高尾砂胶结充填体的早期强度。硫酸钠与硅酸三钙和硅酸二钙的水化产物反应会生成石膏和 NaOH ,石膏可以促使钙矾石的产生。生成的 NaOH

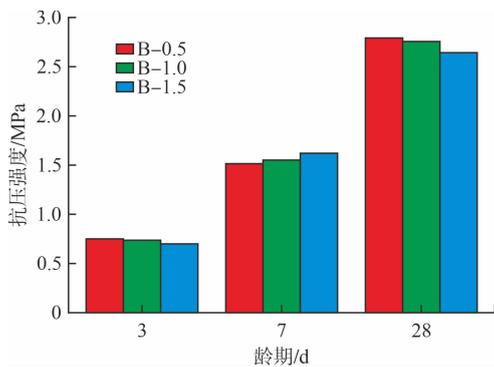
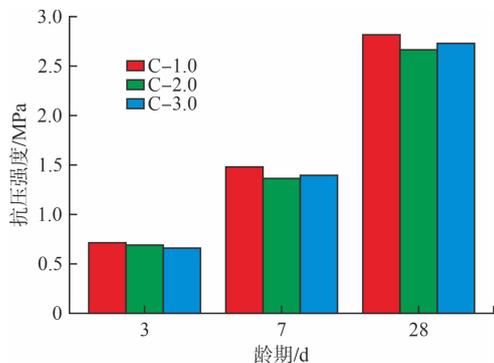


图2 NaOH对尾砂胶结充填体强度的影响

Fig. 2 Effect of NaOH on strength of cemented tailings backfill body

使环境呈一定的碱性,使矿渣的活性被激发出来,从而提高了后期强度^[13]。由图3可知:增加硫酸钠的掺量可提高充填体强度。其中,当加入1.0%硫酸钠时,充填体强度增加的效果最明显。但是,继续增加掺量,反而使充填体强度降低。可能是由于在水泥水化的早期阶段,硫酸钠可以加速硅酸盐组分的水化;另一方面是由于矿物的活性和充填体的早期强度通过硫酸钠对矿渣硫酸盐和碱的双重激发作用而有所提高。硫酸钠掺量大于1.0%时,过量的硫酸钠会导致水化产物钙矾石出现生长过快、内部缺陷增多、结构不密实等问题,因此后期继续增加硫酸钠的掺量,充填体强度反而降低。

图3 Na₂SO₄对尾砂胶结充填体强度的影响Fig. 3 Effect of Na₂SO₄ on strength of cemented tailings backfill body

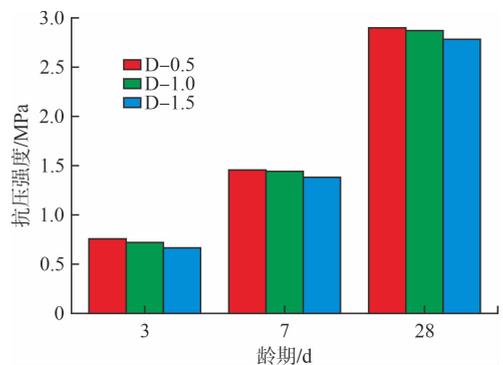
4) Al₂(SO₄)₃对尾砂胶结充填体强度的影响。

水化产物C—S—H胶体粒子的扩散双电层可被高价

阳离子Al³⁺压缩^[14],从而加速了该胶体粒子的凝聚速度,减小了其在液相中的浓度,加快了硅酸三钙和硅酸二钙的水化反应速度,从而加快了胶结充填体的硬化^[15-17]。

Al₂(SO₄)₃掺量的多少影响水化产物的生成量和结构的致密程度。一方面,Al³⁺掺量过少使得水化反应不能继续;另一方面,Al³⁺掺量过多会使反应速率太快,过早地凝结成硬化体,从而产生过多的孔隙,孔隙率增加导致充填体强度降低。

Al₂(SO₄)₃对尾砂胶结充填体强度的影响见图4。由图4可知,Al₂(SO₄)₃掺量为0.5%时,矿渣基尾砂胶结充填体的强度最高,而且硫酸铝对后期强度增长作用明显。

图4 Al₂(SO₄)₃对尾砂胶结充填体强度的影响Fig. 4 Effect of Al₂(SO₄)₃ on strength of cemented tailings backfill body

以上研究表明,适量添加无机盐激发药剂可以增加矿渣基尾砂胶结充填体的抗压强度。其中,水玻璃的效果较差,NaOH的效果较好,硫酸钠次之,硫酸铝对后期强度增长作用最明显。

2.2 无机盐激发药剂对尾砂胶结充填体综合性能的影响

根据前期试验结果,结合实用性、经济性,硫酸钠及硫酸铝比较合适,考虑复合使用2种无机盐激发药剂,以提高矿渣基尾砂胶结充填体的性能。因此,采用Na₂SO₄掺量1.0%,Al₂(SO₄)₃掺量0.5%作为矿渣基尾砂胶结充填体的激发药剂,配制新型尾砂胶结充填体,进行试验研究,结果见表6。

表6 新型尾砂胶结充填体与原尾砂胶结充填体性能对比

Table 6 Performance comparison between the new and original cemented tailings backfill bodies

充填材料种类	浓度/ %	泌水率/ %	凝结时间/ h	流动度/mm		充填高度/ mm	抗压强度/MPa		
				初始	损失		3 d	7 d	28 d
原尾砂胶结充填体	72	11.00	14	200	30	64.1	0.65	1.36	2.62
新型尾砂胶结充填体	72	11.22	13	200	35	63.5	0.79	1.50	2.85

由表6可知:当Na₂SO₄掺量1.0%,Al₂(SO₄)₃掺量0.5%时,新型尾砂胶结充填体的凝结时间缩短

至13 h,比原尾砂胶结充填体缩短了1 h,这是因为Na₂SO₄和Al₂(SO₄)₃的复合使用,表现出促凝作

用^[18-19],对泌水率影响不大;流动度损失有所增加,可能是因为激发药剂加速熟料矿物的水化,加快搭建了水泥浆体结构从而降低浆体塑性造成的^[20];抗压强度有较大提高,3 d 强度提高了 21.5%。因此,复合使用 Na_2SO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 提高了尾砂胶结充填体的抗压强度,综合性能较好。

3 结论

1) 水玻璃、 NaOH 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4 种无机盐激发药剂使矿渣基尾砂胶结充填体早期强度都有不同程度的提高; NaOH 掺量 0.5% 效果最好, Na_2SO_4 掺量 1.0% 效果次之, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 掺量 0.5% 对后期强度增长作用最明显。

2) 矿渣基尾砂胶结充填体复合使用 Na_2SO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,可以增大初始流动度,缩短凝结时间、降低流动度损失、强度达标且后期增长较快。综合各个性能来看,为较优配方,可以作为矿山胶结充填的胶结粉料。

[参考文献]

- [1] 郑娟荣,王素伟. 胶结剂性质对全尾砂胶结充填材料抗压强度的影响[J]. 金属矿山,2014(7):27-31.
- [2] OUELLET S, BUSSIERE B, AUBERTIN M, et al. Microstructural evolution of cemented pastebackfill: Mercury intrusion porosimetry test results [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(12): 1653-1665.
- [3] ERICKDI B, CIHANGIR F, KESIMAL A, et al. Utilization of industrial waste products as pozzolanic material in cemented paste backfill of high sulphide mill tailings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3):848-856.
- [4] KESIMALA A, YILMAZE E, ERICKDI B, et al. Effect of properties of tailings and binder on the short and long term strength and stability of cemented paste backfill [J]. Materials Letters, 2005, 59(28):

3703-3709.

- [5] BENZAAZOUA M, BELEM T, BUSSIERE B. Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(7):1133-1144.
- [6] 赵雪飞. 细尾砂胶结膏体充填材料的性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016:35.
- [7] 张帅. 新型水淬渣基尾矿胶结材料的制备与应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2008.
- [8] 董璐, 高谦, 南世卿, 等. 超细全尾砂新型胶结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.
- [9] 肖云涛, 王洪江, 周晓东, 等. 早强剂在膏体充填中的作用机理及其应用研究[J]. 黄金, 2012, 33(11):29-33.
- [10] 郑敏, 罗宝金, 孙鹏. 水玻璃对充填体抗压强度及弹性模量影响的研究[J]. 现代矿业, 2017, 33(4):149-156.
- [11] 孙小巍, 吴陶俊. 碱激发矿渣胶凝材料的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(11):3036-3040.
- [12] 张丹, 薛杉杉. 碱激发剂掺量对充填复合胶凝材料强度影响的试验研究[J]. 中国矿业, 2015, 24(2):221-226.
- [13] 郑娟荣, 赵雪飞, 谷迪. 早强剂对尾砂胶结膏体充填材料早期强度的影响[J]. 有色金属(矿山部分), 2016, 68(1):77-80.
- [14] 吴蓬, 吕宪俊, 梁志强, 等. 混凝土早强剂的作用机理及应用现状[J]. 金属矿山, 2014(12):20-25.
- [15] 王玉锁, 叶跃忠, 钟新樵, 等. 新型混凝土早强剂的应用研究现状[J]. 四川建筑, 2005, 25(4):105-106.
- [16] 高振国, 韩玉芳, 王长瑞. 无碱混凝土早强剂的配制与作用机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(7):81-83.
- [17] BRYKOV A S, EV A S V, MOKEEV M V. Hydration of portland cement in the presence of aluminum-containing setting accelerators [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, 86(6):793-801.
- [18] 彭饶, 陈伟, 李秋, 等. 硫酸钠激发尾矿充填材料的性能与微观结构[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3):685-691.
- [19] 陈伟, 余匡迪, 袁波. 聚合硫酸铝调控硫酸盐激发尾矿充填材料工作性能与微观结构的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(6):1822-1827.
- [20] 王景然, 马保国, 何超, 等. 三乙醇胺对水泥流变性能和水化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1):1-5.

Experimental study on the mechanism of rapid setting and early strength development of activating agents in ore residue-based cementitious materials

Wang Liyuan^{1,2}, Tong Chuan^{2,3}, Tan Yuye², Li Weiming^{2,3}

(1. Department of Environmental and Materials Engineering, Yan Tai Gold College;

2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing;

3. Jiaojia Gold Mine, Shandong Gold Mining Industry (Laizhou) Co., Ltd.)

Abstract: This study investigates the early strength development and rapid setting effects of 4 inorganic salt activating agents, namely water glass, NaOH , Na_2SO_4 , and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, at different dosages in tailings and ore residue-based cementitious materials, elucidating their mechanisms. Results show that within a certain range of addition, the compressive strength of the filling specimens increases with age for all 4 activating agents. NaOH at a addition of 0.5% exhibits the best early strength development, followed by Na_2SO_4 at 1.0% addition, while $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at 0.5% addition shows the most significant effect on later strength development, with water glass performing the poorest. Considering practicality and economy, the composite use of Na_2SO_4 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ added to tailings-based cementitious filling specimens demonstrates superior comprehensive performance. These findings effectively enhance the early strength of backfill body, providing scientific references for optimizing the structure and strength of backfill body in mines.

Keywords: activating agents; cementitious materials; ore residue; early strength; rapid setting; backfill body