

碱激发金矿粉充填材料力学性能及微观分析^①

罗正东¹, 蒋波¹, 章本本¹, 邓代强¹, 李翔²

(1.湘潭大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411105; 2.中南大学 资源与安全工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:以金尾矿为骨料、粉磨后的金尾矿(简称金矿粉)为前驱体原料,以氢氧化钠+水玻璃为碱激发剂,采用碱激发方式制备充填材料,研究了金矿粉颗粒细度、碱激发剂模数及掺量对充填体力学性能的影响。结果表明,当金矿粉磨矿时间 60 min(粒度 d_{50} 为 5.939 μm)、碱激发剂水玻璃模数及掺量分别为 1.2 和 60%时,充填体 28 d 抗压强度为 854.2 kPa,满足 GB/T 39489—2020《全尾砂膏体充填规范》对充填体强度的要求。在碱激发剂作用下,金矿粉发生水化反应,生成大量硅铝酸盐凝胶,形成密实稳定的结构,使充填体具有良好的力学性能。

关键词:金尾矿; 碱激发; 充填材料; 力学性能; 微观分析

中图分类号: TD853

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.005

文章编号: 0253-6099(2023)04-0021-05

Mechanical Properties and Microscopic Analysis of Alkali-Activated Backfill Material with Gold Mine Tailings Powder

LUO Zhengdong¹, JIANG Bo¹, ZHANG Benben¹, DENG Daiqiang¹, LI Xiang²

(1. School of Civil Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China; 2. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: With gold tailings as aggregate and ground gold mine tailings (referred to as gold mine tailings powder) as precursor materials, a kind of backfill material was prepared by alkali activation with sodium hydroxide together with sodium silicate as an activating agent. The effects of several factors, including particle size of gold mine tailings powder, modulus and addition of activating agent, on the mechanical properties of backfill mass were studied. The test results show that when gold mine tailings is ground for 60 min (size d_{50} of 5.939 μm), modulus and addition of sodium silicate in activating agent are 1.2 and 60% respectively, the prepared backfill mass can have a 28 d compressive strength of 854.2 kPa, completely up to the requirement for backfill mass stipulated in the GB/T 39489—2020 “Technical Specification for Paste Filling with Total Tailings”. Due to alkali activation, gold mine tailings powder is subjected to a hydration reaction, yielding a large amount of aluminosilicate gel, which forms a dense and stable structure, resulting in the backfill mass with good mechanical properties.

Key words: gold tailings; alkali activation; backfill material; mechanical properties; microscopic analysis

矿产资源开发过程中不可避免地产生大量采空区。胶结充填法具有施工工艺简单、充填效率高等优点,被广泛应用于采空区的充填处理^[1-2]。传统胶结充填法中,胶凝材料主要以普通硅酸盐水泥为主,生产过程中存在高耗能、高污染、高碳排放量等环境污染问题^[3],不符合我国矿山开采可持续发展战略。研发可代替水泥的生态环保胶凝材料具有重要意义。

碱激发胶凝材料是指以具有火山灰活性或潜在水硬性的固体废弃物为前驱体原料、在碱激发剂的活化作用下通过解聚-缩聚作用形成的硅铝酸盐无机聚合物,它具有生态环保、固废资源利用率高等优点,被认为是普通硅酸盐水泥的理想替代品^[4-5]。

随着我国对黄金矿产资源的大力开发利用,金尾矿产量大幅增加。传统的金尾矿处理方式是堆存于尾

① 收稿日期: 2023-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(51764009); 湖南省教育厅优秀青年项目(21B0123)

作者简介: 罗正东(1982—),男,湖南邵阳人,副教授,主要从事尾矿资源利用和岩土工程等方面工作。

矿库。尾矿堆存不仅占用了大量土地,而且重金属元素会对地下水、生态环境等造成污染^[6]。利用金尾矿制备碱激发胶凝材料应用于矿山充填领域的研究还鲜见报道,本文以金尾矿为骨料、粉磨后的金尾矿(金矿粉)为前驱体原料,以氢氧化钠+水玻璃为碱激发剂制备矿山采空区充填材料,系统研究了金矿粉颗粒细度、碱激发剂模数及掺量对充填体力学性能的影响,并利用扫描电子显微镜对充填体进行了微观分析。

1 试验设计

1.1 试验材料

1.1.1 金尾矿

金尾矿取自湖南某黄金矿矿区,为灰白色粉末状,其化学组成见表1,粒径分布曲线见图1,微观形貌如图2所示。金尾矿主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 等,中值粒径为 $15.67\ \mu\text{m}$,主要矿物相为石英、白云母、钠长石等,多为不规则多边形、多棱角块状结构。

表1 金尾矿化学组成(质量分数) %

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	烧失量
66.01	18.32	1.16	3.07	0.46	0.3	3.9	0.8	5.86

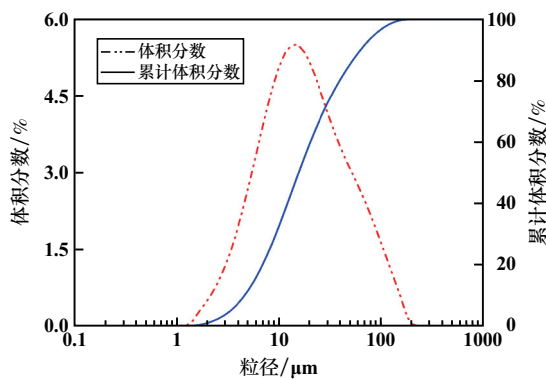


图1 金尾矿粒径分布曲线

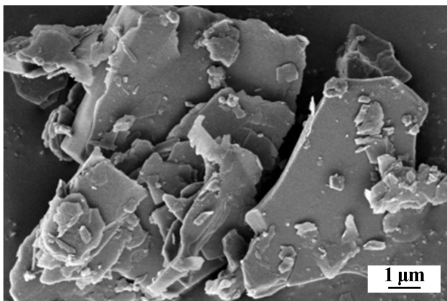


图2 金尾矿微观形貌

1.1.2 碱激发剂

常用的碱性激发剂有氢氧化钠、碳酸钠、水玻璃

等。相关研究表明,复合碱激发剂的活化效果通常优于单一碱激发剂^[7],采用氢氧化钠+水玻璃作为复合碱激发剂制备的胶凝材料具有强度高、水化速度快等优点。本文选取氢氧化钠和水玻璃混合溶液作为碱激发剂。

碱激发剂模数为 SiO_2 与 Na_2O 物质的量之比。试验所用水玻璃溶液初始模数为3.31,其中 Na_2O 和 SiO_2 质量分数分别为8.42%和27.84%,采用片状氢氧化钠固体碎片调节水玻璃溶液模数,氢氧化钠纯度大于98%。水玻璃模数计算公式^[8]为:

$$m_1 = 1.29 \times \frac{(n_0 - n_1)m_0}{n_1} \times \omega_{\text{Na}_2\text{O}} \quad (1)$$

式中 m_0 为水玻璃原液质量,g; m_1 为 m_0 水玻璃原液所需添加的氢氧化钠质量,g; n_0 为水玻璃初始模数; n_1 为水玻璃最终模数; $\omega_{\text{Na}_2\text{O}}$ 为水玻璃原液中 Na_2O 含量,%。

1.2 试样的制备与配合比

将金尾矿置于 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤24 h,然后将干燥后的金尾矿通过高能球磨机分别粉磨20、40、60、80、100 min,获得不同颗粒级配的金矿粉,依次编号为APF、BPF、CPF、DPF、EPF,各金矿粉颗粒细度参数见表2。

表2 不同金矿粉颗粒细度参数

金矿粉编号	磨矿时间/min	颗粒细度参数/ μm		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
APF	20	3.688	12.139	32.840
BPF	40	3.144	8.542	20.529
CPF	60	2.686	5.939	12.175
DPF	80	2.552	5.645	11.752
EPF	100	2.291	4.925	10.652

以金尾矿为骨料、金矿粉为前驱体原料,对两者进行拌和;然后加入水和碱激发剂溶液,先在 $140\ \text{r/min}$ 下搅拌3~5 min,再在 $280\ \text{r/min}$ 下搅拌1~2 min,得到碱激发金矿粉充填材料浆体;最后,将浆体依次缓慢浇入 $70.7\ \text{mm} \times 70.7\ \text{mm} \times 70.7\ \text{mm}$ 标准三联试模中并振捣刮平,待室温养护24 h后脱模,随即放入标准养护箱中养护,并测试试块3 d、7 d、28 d无侧限抗压强度。为确定金矿粉颗粒细度、碱激发剂掺量和模数对充填材料力学性能的影响,共设计13组试验,各试验组均按照胶砂比1:4、料浆浓度74%进行配制,其他配合比见表3。

选取破坏试样中具有代表性的碎块放入无水乙醇中浸泡48 h后终止其水化,然后将试样在 $40\ ^\circ\text{C}$ 低温真空干燥箱中放置24 h,最后观察其微观形貌。

表3 试验配合比设计方案

试验编号	金矿粉编号	碱激发剂模数	碱激发剂掺量/%
1	APF	1.2	60
2	BPF	1.2	60
3	CPF	1.2	60
4	DPF	1.2	60
5	EPF	1.2	60
6	CPF	0.6	60
7	CPF	0.8	60
8	CPF	1.0	60
9	CPF	1.4	60
10	CPF	1.2	30
11	CPF	1.2	40
12	CPF	1.2	50
13	CPF	1.2	70

注:碱激发剂掺量为碱激发剂与前驱体原料质量比,充填材料中水的质量为碱激发剂中溶剂质量和外加水之和。

1.3 试验方法

参照 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》^[9]测试试块无侧限抗压强度,采用德国 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜观察试块微观形貌。

2 试验结果及分析

2.1 金矿粉颗粒细度对充填体抗压强度的影响

充填体抗压强度随金矿粉颗粒细度和养护龄期的变化规律如表4所示,其中3 d/28 d表示充填体标准养护3 d抗压强度与标准养护28 d抗压强度之比,7 d/28 d表示充填体标准养护7 d抗压强度与标准养护28 d抗压强度之比,以此进一步描述充填体在早期养护龄期时的强度发展规律。由表4可知,金矿粉颗粒细度对充填体抗压强度影响显著。当采用的金矿粉由 APF(试验1)变化为 CPF(试验3)时,金矿粉颗粒细度减小,充填体28 d抗压强度由268.39 kPa增加到854.20 kPa;随着颗粒细度进一步减小,采用的金矿粉从 CPF(试验3)变化为 EPF(试验5),充填体28 d抗压强度反而由854.20 kPa减小到518.24 kPa。对于3 d龄期和7 d龄期的充填体,亦表现出类似的发展规律,即随颗粒细度减小,充填体抗压强度先增大后减小。

表4 金矿粉颗粒细度对充填体抗压强度的影响

试验编号	抗压强度/kPa			相对抗压强度/%	
	3 d	7 d	28 d	3 d/28 d	7 d/28 d
1	106.67	151.65	268.39	39.74	56.50
2	173.26	242.12	422.88	40.97	57.26
3	369.23	498.61	854.20	43.23	58.37
4	392.99	444.13	690.89	56.88	64.28
5	311.51	342.88	518.24	60.11	66.16

随着颗粒细度减小,金矿粉比表面积增大,其活性显著提高,在碱激发剂作用下,水化产物生成量增加,充填体抗压强度提高。但金矿粉颗粒细度减小对抗压强度的提升作用具有阈值,当金矿粉颗粒细度小于 CPF 金矿粉时,充填体抗压强度开始减小,一是金矿粉颗粒过细时,金矿粉微粒相互聚集发生“团聚”现象生成团聚体,水化反应过程中仅有团聚体外表面颗粒能与碱激发剂接触,参与水化反应,导致胶凝产物生成量减少^[10];二是金矿粉吸水量与比表面积成正比关系,在加水量相同的情况下,颗粒细度小的金矿粉均匀性差、难以搅拌,导致充填体内部密实度降低、孔隙度提高。

对比充填体试块3 d、7 d和28 d抗压强度可知,充填体早期强度发展快、后期强度发展速度放缓。

2.2 碱激发剂对充填体抗压强度的影响

2.2.1 碱激发剂掺量对充填体抗压强度的影响

采用金矿粉 CPF、碱激发剂模数1.2时,充填体抗压强度随碱激发剂掺量和养护龄期的变化规律见图3。由图3可知,增加碱激发剂掺量、延长养护龄期可有效提高充填体抗压强度。

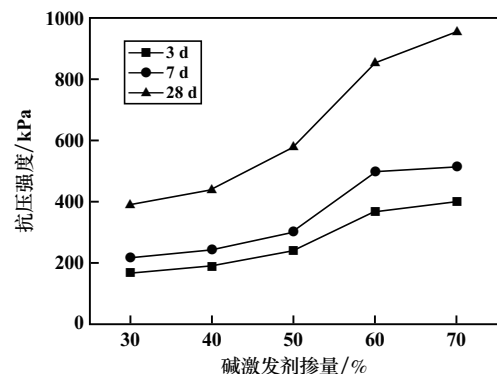


图3 碱激发剂掺量对充填体抗压强度的影响

碱激发剂掺量较少时,反应体系中 OH^- 不足, Si、Al 溶出率低,解聚反应受到限制,大量未溶解的金矿粉以物理填充形式存在于充填体中,充填体孔隙率提高,抗压强度较低;随着碱激发剂掺量增加,反应体系中 OH^- 增多,解聚和缩聚反应进行得更彻底,水化产物增多,充填体抗压强度得到提高。但当碱激发剂掺量过高时,硅铝原材料溶解达到饱和,此时提高碱激发剂掺量无法大幅增加水化产物的生成,充填体抗压强度提升较之前明显减缓。

2.2.2 碱激发剂模数对充填体抗压强度的影响

采用金矿粉 CPF、碱激发剂掺量60%时,充填体抗压强度随碱激发剂模数和养护龄期的变化规律见图4。由图4可知,碱激发剂模数0.6~0.8时,各龄期充填体抗压强度增加缓慢,其主要原因为反应体系中

SiO₂ 质量分数较低、Na₂O 质量分数较高,使得碱激发剂溶液中 OH⁻ 浓度较高,碱激发剂溶液提供的 [SiO₄]⁴⁻ 四面体不足,不利于胶凝材料的聚合反应,导致充填体抗压强度增加缓慢。碱激发剂模数从 0.8 增至 1.0,28 d 抗压强度增长了 115%;碱激发剂模数 1.2 时,各龄期充填材料抗压强度达到最大值,3 d、7 d 及 28 d 抗压强度分别为 369.23 kPa、498.61 kPa 及 854.2 kPa;碱激发剂模数进一步增大至 1.4 时,充填体抗压强度开始降低,28 d 抗压强度下降了 38.5%,仅 525.67 kPa。此时反应体系中 SiO₂ 质量分数较高、Na₂O 质量分数较低,金矿粉溶解所需 OH⁻ 不足,难以激发其活性,解聚和聚合反应受到阻碍,充填体抗压强度降低^[11]。

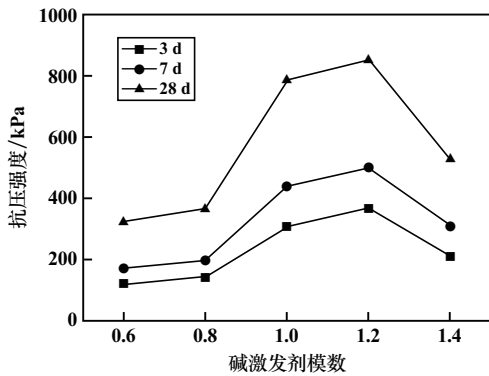


图4 碱激发剂模数对充填体抗压强度的影响

2.3 微观分析

碱激发剂掺量 60%、模数 1.2,不同金矿粉所得充填体标准养护 28 d 后的微观形貌见图 5。从图 5 可以发现,采用金矿粉 APF 时,由于金矿粉颗粒细度较粗,其活性未能完全激发,生成的水化产物较少,充填体结构比较松散。随着金矿粉颗粒细度降低,采用金矿粉 CPF 时,金矿粉胶凝活性得到提升,生成了较多的水化产物,表现出排列均匀、紧密相连的空间结构。采用金

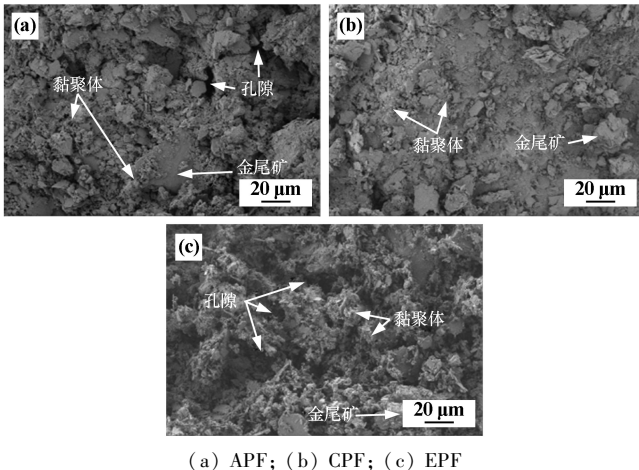


图5 不同金矿粉充填体养护 28 d 后的微观形貌

矿粉 EPF 的充填体则因金矿粉颗粒发生团聚现象,结构多表现为疏松多孔,密实程度降低。

采用金矿粉 CPF,碱激发剂掺量 60%、模数 1.2 的充填体标准养护不同龄期的微观形貌见图 6。从图 6 可以发现,养护 3 d 的充填体结构比较松散,金尾矿周围出现少量蜂窝状水化产物;养护 7 d 时,金尾矿表面附着蜂窝状水化产物开始增多,逐渐将其包围;养护 28 d 时,大量蜂窝状水化产物附着在金尾矿表面,将充填体固结为密实的整体,形成强度较高的充填体^[12]。

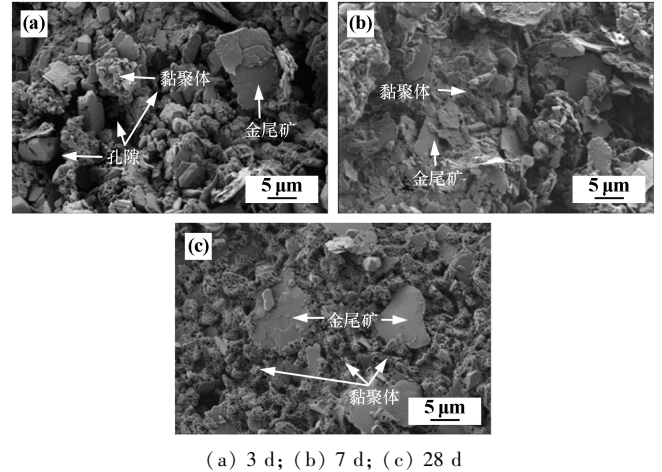


图6 金矿粉 CPF 不同养护龄期充填体微观形貌

采用金矿粉 CPF,碱激发剂模数 1.2,不同碱激发剂掺量充填体标准养护 28 d 时的微观形貌见图 7。从图 7 可以看出,碱激发剂掺量 40% 时,金矿粉活性未被完全激发,只有较少的不定型硅铝酸盐聚合物凝胶将金尾矿胶结。碱激发剂掺量增至 50% 时,更多的不定型硅铝酸盐聚合物凝胶产生并附着在金尾矿上,表明在较强的碱性环境下金尾矿能更好地被活化。碱激发剂掺量 60% 时,金尾矿表面几乎被胶结产物完全覆

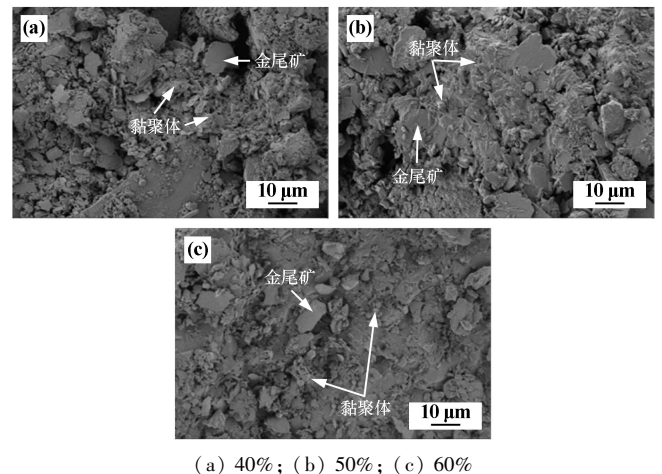


图7 金矿粉 CPF 不同碱激发剂掺量充填体养护 28 d 后的微观形貌

盖形成紧密黏结的整体,表明增加碱激发剂掺量能更有效地促进金矿粉水化反应的进行,提高充填体密实程度,增加充填体抗压强度。

3 结 论

1) 降低金矿粉颗粒细度能增强充填体抗压强度,但当金矿粉颗粒细度小于 CPF 金矿粉后,充填体抗压强度会逐渐降低,CPF 金矿粉(磨矿时间 60 min)为颗粒细度适宜的金矿粉。

2) 增加碱激发剂掺量,充填体抗压强度增大;增大碱激发剂模数,充填体抗压强度先增大后减小。碱激发剂适宜的模数和掺量分别为 1.2 和 60%。

3) 增加碱激发剂掺量,促进了水化进程,增加了硅铝酸盐凝胶的生成量,随着养护龄期增长,水化产物逐渐将金尾矿包裹,形成致密稳定的结构。

参考文献:

- [1] 徐卫东,张永亮,陈晓利,等. 庙岭金矿采空区混合强度充填方法研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):14-18.
- [2] 卢西洲,王文杰,贾稳宏,等. 大体积充填体下胶结充填法回采进路参数优化研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):20-25.

(上接第 20 页)

域,以日本专属经济区为重点,以产业发展为最终目标,采取分层次、自成体系、各有侧重、政府和企业共同推动的资源开发政策和创新体系。

3) 经政府主导和引导,日本在深海采矿领域取得了许多重大进展。20 世纪 90 年代就已经完成了多种深海采矿方法的验证,2013 年和 2017 年在冲绳海域 1 600 m 水深分别完成了自行式采矿车的多金属硫化物集矿功能试验和采矿系统联动试验,2020 年成功完成了 930 m 结壳采矿、环境监测联合试验,2022 年完成了深海稀土海上试验。

4) 我国在深海采矿领域开展了大量工作,也获得了一定的技术积累。但我国深海采矿技术与世界先进水平还存在一定差距,尽管已经开展了一系列单体试验和联动试验,掌握了关键技术,但全系统协同作业技术的先进性和成熟度验证尚不充分,采矿环境影响研究尚在起步阶段。尽管日本与我国的侧重点不同,但日本的制度建设、组织管理、投入方式等仍值得参考借鉴。

参考文献:

- [1] 张晓磊. 日本《第三期海洋基本计划》评析[J]. 日本问题研究, 2018(6):32.
- [2] 魏 婷,石 莉. 日本海洋科技创新体系建设研究[J]. 国土资源

- [3] 徐晓臻,黄蓓佳,苑 静,等. 中国水泥出口贸易的隐含环境影响核算[J]. 复旦学报(自然科学版), 2022,61(4):485-494.
- [4] 董 猛,李江山,陈 新,等. 煤系固废基绿色充填材料制备及其性能研究[J]. 煤田地质与勘探, 2022,50(12):75-84.
- [5] 马旭明,倪 文,徐 东. 工业固体废弃物制备充填胶结剂的研究进展[J]. 金属矿山, 2018(4):11-17.
- [6] 杨文寿. 某含铜金银多金属硫化矿尾矿资源综合利用试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):84-87.
- [7] 王 磊,李金丞,张晓伟,等. 地质聚合物激发剂及其激发原理[J]. 无机盐工业, 2022,54(2):16-20.
- [8] 黄玉琴. 碱矿渣泡沫混凝土的制备与性能研究[D]. 重庆:重庆交通大学材料科学与工程学院, 2021.
- [9] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑砂浆基本性能试验方法标准:JGJ/T 70—2009[S]. 北京:中国建筑工业出版社, 2009.
- [10] XU Xianqing, BAO Shenxu, ZHANG Yimin, et al. Role of particle fineness and reactive silicon-aluminum ratio in mechanical properties and microstructure of geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2021,313:125483.
- [11] 童国庆,张吾渝,高义婷,等. 碱激发粉煤灰地聚物的力学性能及微观机制研究[J]. 材料导报, 2022,36(4):129-134.
- [12] 温震江,杨志强,高 谦,等. 金川矿山早强充填胶凝材料配比试验与优化[J]. 矿冶工程, 2018,38(6):29-32.

引用本文: 罗正东,蒋 波,章本本,等. 碱激发金矿粉充填材料力学性能及微观分析[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):21-25.

情报, 2017(10):38-44.

- [3] 姜 雅. 日本海外矿产资源开发 14 个部门联成的无缝体制[J]. 资源与人居环境, 2010(20):28-29.
- [4] 日本内閣府. 令和元年版海洋の状況及び海洋に関して講じた施策 参考資料(平成 31 年 4 月 1 日現在)[EB/OL]. https://www8.cao.go.jp/ocean/info/annual/r1_annual/r1_annual.html.
- [5] ISA. Minerals; Polymetallic Nodules[EB/OL]. <https://www.isa.org.jm/exploration-contracts/polymetallic-nodules/>.
- [6] 日本内閣府政策統官. 戦略的イノベーション創造プログラム革新的深海資源調査技術[EB/OL]. <https://www8.cao.go.jp/cstp/gaiyo/sip/>.
- [7] 日本经济产业省「海洋エネルギー・鉱物資源開発計画」の改定について[EB/OL]. www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shigen_nenryo/pdf/026_s01_00.pdf - 2019-03-07.
- [8] 世界で初めて海底熱水鉱床の連続揚鉱に成功しました-沖繩近海で海底熱水鉱床の採鉱・揚鉱パイロット試験を実施-[EB/OL]. https://www.jogmec.go.jp/news/release/news_06_000315.html.
- [9] 世界初、コバルトリッチクラストの掘削試験に成功~海底に存在するコバルト・ニッケルの資源化を促進-[EB/OL]. https://www.jogmec.go.jp/news/release/news_01_000162.html.
- [10] 钟 祥,牛京考. 日本大洋多金属结核开采试验的进展[J]. 国外金属矿山, 2000(3):33-38.
- [11] 于 莹,刘大海. 日本深海稀土研究开发最新动态及启示[J]. 中国国土资源经济, 2019,32(9):46-51.

引用本文: 李满红,程阳锐,李小艳,等. 日本深海采矿发展现状分析及启示[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):16-20.