# 水玻璃改性水泥对细粒尾矿胶结性能的影响

李若昀12, 刘庆1, 冯艳斐3, 吕宪俊1, 王俊祥1

(1. 山东科技大学化学与生物工程学院,山东 青岛 256590;2. 惠城环保科技股份有限公司,山东 青岛 266520;3. 茅台学院,贵州 遵义 564507)

摘要:这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。为了研究水玻璃对水泥水化反应和细粒尾矿胶结充填材料 (CTB)性能的影响机理,采用抗压强度测试、X射线衍射(XRD)、热重(TG)、扫描电子显微镜 (SEM)等技术手段探究了水玻璃掺量对 CTB 抗压强度以及水泥水化产物和微观形貌的影响。结果表明,在一 定范围内,水玻璃的掺入能够消耗试样中的 Ca(OH)<sub>2</sub>,生成大量 C-S-H 凝胶,形成致密的微观结构,有助于强 度的快速发展。由于水泥体系中的 Ca(OH)<sub>2</sub> 被完全消耗,水玻璃掺量的进一步增加并未显著提高 C-S-H 凝胶的 生成量,导致 CTB 抗压强度的强度增长幅度减弱。

关键词: 陶瓷及复合材料; 尾矿胶结充填; 水玻璃; 抗压强度; C-S-H 凝胶 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.017

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)06-0114-06

面对每年约3亿t尾矿的安全处置难题以及矿 山企业的实际生产需求,尾矿胶结充填是目前解 决我国大量尾矿地表堆存、消除尾矿库安全隐患 的重要举措<sup>[1]</sup>。传统的尾矿胶结充填工艺大多采用 全尾或粗粒尾矿作为充填骨料,由于受到井下采 空区空间的限制,大量尾矿(尤其是细粒尾矿) 仍需要外排。近年来,随着现代采矿技术的发展 和矿山企业环保意识的增强,采用"粗粒利用-细 粒充填"的技术路线,通过粗粒尾矿分级回收和细 粒充填"的技术路线,通过粗粒尾矿分级回收和细 粒尾矿胶结充填的方式,既能实现粗粒尾矿的有 效利用,为企业增加经济效益,同时,还可以解 决大量细粒尾矿的处置难题,从根本上消除尾矿 外排造成的安全隐患和环境污染问题,助力绿色 矿山建设<sup>[2-3]</sup>。

普通硅酸盐水泥是矿山企业常用的充填胶凝 材料,对粗粒尾矿有较好的胶结效果。但由于细 粒尾矿粒度细、含泥量高且浓缩后浓度较低等特 性,采用普通硅酸盐水泥对其进行胶结时,存在 着水泥用量大、充填体凝结时间长和抗压强度低 等诸多问题<sup>[4]</sup>。因此,为了提高普通硅酸盐水泥对 细粒尾矿的胶结性能,添加外加剂对其进行改性 是较为理想的途径<sup>[5-6]</sup>。

目前,大多数研究主要集中在外加剂对水泥 基材料本身性能的影响以及影响机理, 对外加剂 改性水泥基材料固结矿山细粒尾矿方面缺乏系 统、深入的研究。例如,外加剂改性水泥基材料 的水化反应特性与细粒尾矿固结体宏观性能之间 的内在联系等关键科学问题尚未解决。另外,对 于矿山企业而言,外加剂的选择需综合考虑生产 成本以及尾矿高含水量对外加剂作用效果的影响 等因素。因此,基于石墨烯、纳米 SiO,和 LiBr 等 外加剂较高的使用成本,本文以成本相对低廉且 易于购置的水玻璃作为水泥外加剂,研究了水玻 璃用量对水泥水化反应特性及其对细粒尾矿胶结 性能的影响。同时,采用 X-射线衍射(XRD)、 热重(TG)和扫描电镜(SEM)测试技术对水化 产物种类、生成量和微观结构进行了分析,阐明 了水玻璃对水泥水化反应特性的作用机理,并建

收稿日期: 2021-04-24

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2019BEE057);山东科技大学人才引进科研启动基金项目(2019RCJJ007); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字 [2018]466) 作者简介:李若昀(1997-),女,硕士研究生,主要从事矿物资源综合利用的研究。

通信作者: 王俊祥 (1986-), 男, 副教授, 主要从事微细粒尾矿膏体浓缩与胶结充填、矿物资源综合利用等的研究。

实

1.1 实验原料

验

(a)

Δ

10

1

立了水玻璃改性水泥水化反应特性与细粒尾矿固 结体抗压强度之间的相关性,为采用改性水泥对 细粒尾矿进行胶结充填提供了理论依据。

本研究采用的细粒尾矿为山东某铁矿选矿厂 旋流器溢流,细粒尾矿的粒度组成和 XRD 图谱分 别见表 1 和图 1。测试结果表明,细粒尾矿中-38 µm 95%,主要物相组成为石英、方解石、铁蓝闪 石和铁锰钠闪石。

表 1 细粒尾矿的粒度分布 Table 1 Particle size distribution of fine tailings						
粒级/µm	产率/%	筛上累积/%	筛下累积/%			
+38	4.22	4.22	100.00			
-38+20	14.33	18.55	95.78			
-20+10	30.55	49.10	81.45			
-10+5	17.01	66.11	50.90			
-5	33.89	100.00	33.89			
合计	100.00					



图 1 (a) 细粒尾矿和(b) 水泥的 XRD Fig.1 XRD patterns of (a) fine tailings and (b) cement

1:铁蓝闪石

3: 石英

2: 铁锰钠闪石

本研究所采用的水泥为 P·O 42.5 水泥,主要物相为硅酸三钙( $C_3S$ )和硅酸二钙( $C_2S$ ),同时含有少量石英。水玻璃模数为 1.5,质量浓度为41.36%。

20

30

40

 $2\theta/(^{\circ})$ 

50

60

#### 1.2 试样制备

1.2.1 细粒尾矿胶结充填材料(CTB)的制备

固定 CTB 的灰砂比为 1:10,细粒尾矿浓度 为 58%,考查水玻璃掺量对 CTB 抗压强度的影 响。水玻璃掺量分别为水泥质量的 0%、5%、10%、 15% 和 20%,对应的试样分别简记为 C0、C5、 C10、C15 和 C20。物料配比见表 2。试样制备 时,将细粒尾矿、水泥和水玻璃加水搅拌均匀后 倒入 40 mm × 40 mm × 160 mm 的钢制模具中,振 实后将模具置于 HBY-40 型恒温恒湿养护箱中进 行养护,养护温度为 (20 ± 1)℃,相对湿度在 90% 以上。

1.2.2 净浆试样的制备

净浆试样用于水化产物和微观结构分析用, 水灰比为 0.5,水玻璃掺量与尾矿充填材料相同。 首先,将水泥和水玻璃加水搅拌均匀后,倒入塑 料杯中并用保鲜膜密封,以防止水分蒸发和样品 碳化;随后,将样品置于温度为(20±1)℃,相 对湿度在90%以上的养护箱中养护。达到规定龄 期后,将净浆样品破碎后置于无水乙醇中浸泡 72h。终止水化的样品在50℃真空干燥箱中干燥 至恒重后,挑选少量片状样品进行微观结构分 析,剩余样品研磨至-0.074 mm进行水化产物分析。

表 2 不同水玻璃掺量条件下水泥净浆中各水化产物的 相对含量/%

Table 2	Relative quantities of hydration product of cement
	pastes with different water glass dosage

			e	•	
样品		3 d		28 d	
	C-S-H	$Ca(OH)_2$	C-S-H	Ca(OH) <sub>2</sub>	
C0	8.00	2.51	11.98	2.15	
C10	11.32	0.40	15.56	0.36	
C20	12.09	0.37	15.26	0.31	

### 1.3 测试方法

抗压强度测试: CTB 试样养护至规定龄期后,利用 WYA-300 型压力实验机对尾矿固结体试 块进行抗压强度测试,加载速率为 2400 N/s,每组 试样测量三组数据,取其平均值做为抗压强度。

水化产物测试:采用 Rigaku Ultima IV 型 XRD

分析仪对水化产物种类进行分析,测试条件为: Cu 靶 Kα线(λ = 1.5416 Å),扫描角度为 5 ~ 70°,步长 0.02°,扫描速度 8°/min。

采用 Mettler Toledo TGA 2 热重分析仪对水化 产物种类和生成量进行分析,测试在氮气气氛 下进行,温度区间为 30~900 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

采用 Apreo S 高分辨率扫描电镜对试样的微观 结构进行分析,测试前对样品进行喷金处理,以 增强样品的导电性,测试加速电压为 2 kV,束流 为 0.2 nA。

2 实验结果与分析

#### 2.1 水玻璃掺量对 CTB 抗压强度的影响

图 2 为不同水玻璃掺量条件下, CTB 抗压强 度的变化趋势。由图2可以看出,在整个养护龄 期内, CTB 的抗压强度均随水玻璃掺量的增加呈 现出不断提高的趋势。在未掺加水玻璃条件下, 试样 C0 养护 3 d 时未展现出抗压强度,养护 7、 28 d 时抗压强度仅为 0.27、0.77 MPa。添加 5% 的 水玻璃后,试样 C5 的抗压强度较 C0 有一定提 高,养护3、7和28d时,抗压强度分别达到 0.17、0.46 和 0.90 MPa。水玻璃掺量提高至 10% 后,试样 C10 的抗压强度显著提高,养护 3、7、 28 d 时, 抗压强度分别达到 0.53、0.84、1.64 MPa, 较相同龄期条件下试样 C5 分别提高 211.8%、 82.6% 和 82.2%。水玻璃掺量进一步增加至 20% 对于提高试样水化前期抗压强度具有明显作用, 但对养护后期抗压强度无显著影响,试样 C20 养 护 28 d 的抗压强度仅较试样 C10 提高了 5.5%。以 上结果说明,水玻璃的加入能够有效提高 CTB 的 抗压强度。这主要是因为水玻璃中的游离 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4</sup> 可以与水泥水化产生的 Ca(OH),反应,生成大量 水化硅酸钙(C-S-H)凝胶后,形成了更加致密的 微观结构[7]。

Qiu 等<sup>[8]</sup>研究发现, P·O 42.5 水泥胶结尾矿充 填材料的抗压强度随尾矿粒度的减小呈现出不断 下降的趋势。当灰砂比为 1:10、浓度为 71%、尾 矿中-20 µm 含量为 33.9% 时,充填材料养护 3、 28 d 的抗压强度分别为 0.78、1.35 MPa;尾矿中 -20 µm 含量增加至 74.94% 时,相同条件下,充 填材料养护 3、28 d 的抗压强度降低至 0.40、 0.75 MPa。Xue 等<sup>[9]</sup>研究了聚丙烯纤维对 P·O 42.5 水泥胶结尾矿充填材料抗压强度的影响,研 究发现纤维掺量为 0.6%、长度为 12 mm 时,充填 材料的抗压强度较大,28 d强度可达 2.44 MPa, 满足矿山采空区充填的强度要求。但是需要指出 的是,该研究中所使用的尾矿粒度较粗(平均粒 径为 49.3 μm)、灰砂比和尾矿浓度偏高(分别为 1:6 和 75%)。与以上研究对比可知,添加适量水 玻璃对硅酸盐水泥进行改性,并将其用于细粒尾 矿固结,在较低灰砂比(1:10)以及较低尾矿浓 度(56%)条件下,能够制备性能优异的矿山充填 材料。



图 2 水玻璃掺量对 CTB 抗压强度的影响 Fig.2 Effect of water glass dosage on the compressive strength of CTB

#### 2.2 水化产物分析

不同水玻璃掺量条件下水泥净浆水化 3 d 和 28 d 的 XRD 图谱见图 3。

由图 3 可以看出,未掺加水玻璃条件下,试 样 C0 的主要水化产物为晶质的 Ca(OH)<sub>2</sub> (2θ= 18.1°, 34.1°,47.1°)以及少量非晶质的 C-S-H凝 胶 (2θ = 29.4°)。添加 5%的水玻璃后,试样 C5 的水化产物种类并未发生改变,但是 Ca(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰强度显著降低,同时 C-S-H凝胶的衍射 峰强度明显增强,这表明水玻璃消耗了大量 Ca(OH)<sub>2</sub>并生成大量 C-S-H凝胶。水玻璃掺量提高 至 10% 后,Ca(OH)<sub>2</sub>的衍射峰基本消失,同时 C-S-H凝胶的衍射峰强度进一步增强,表明 10% 的 水玻璃将水泥水化生成的 Ca(OH)<sub>2</sub>完全消耗,促 进了 C-S-H凝胶的生成。XRD 的结果阐明了 CTB 的抗压强度随水玻璃掺量的增加而不断提高的原 因。水玻璃掺量进一步增加至 20%,由于水泥水 化生成的 Ca(OH)<sub>2</sub>已经被完全消耗,水玻璃掺量 的继续增加并未显著提高 C-S-H 凝胶的生成量,导致 C-S-H 凝胶的衍射峰强度较试样 C10 并未发



生明显的变化。这也是水玻璃掺量超过 10% 后, CTB 的抗压强度增加幅度有所减弱的主要原因。



图 3 不同水玻璃掺量条件下养护(a) 3 d 和(b) 28 d 的水泥净浆 XRD Fig.3 XRD patterns of cement pastes with different water glass dosage cured for (a) 3 d and (b) 28 d

结合 XRD 分析和相关文献可以看出,在水玻 璃掺量不超过 10% 时,与纳米 SiO<sub>2</sub> 类似,游离 的 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4</sup>可以为 C-S-H 凝胶的生成提供稳定的成 核位点,在水化初期即可消耗体系中的 Ca(OH)<sub>2</sub>, 加快水泥中 C<sub>3</sub>S 和 C<sub>2</sub>S 的反应,促进了水泥的水化<sup>[10]</sup>。 然而,当水玻璃掺量过高时,由于体系中的 Ca(OH)<sub>2</sub> 已经被完全消耗,水玻璃对水泥水化的促 进作用有所减弱。同时,水泥料浆中 OH 和 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4</sup> 的浓度过高,导致大量的 C-S-H 凝胶快速生成并 覆盖在未水化的水泥颗粒表面,抑制了 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4</sup>和 Ca<sup>2+</sup>等活性离子的溶出,不利于水泥颗粒的进一步 水化反应<sup>[11]</sup>。

为了进一步探究水玻璃对水泥水化的影响机 理,分别对水化 3、28 d 的试样 C0、C10、C20 进 行 TG 对比分析,测试结果见图 4。



图 4 不同水玻璃掺量条件下水泥净浆水化(a) 3 d 和(b) 28 d 的 TG-DTG Fig.4 TG-DTG of cement pastes with different water glass dosage cured for (a) 3 d and (b) 28 d

从图中可以看出,在未掺加水玻璃条件下, 试样 C0 中出现了两个主要的特征峰,分别对应 C-S-H 凝胶 (50~250 °C) 和 Ca(OH)<sub>2</sub>(400~500 °C) 的 分解放热<sup>[12]</sup>。水玻璃掺量为 10% 时,试样 C10 中 Ca(OH)<sub>2</sub> 的特征峰消失, C-S-H 凝胶的特征峰强度 明显增强,进一步证明水玻璃加入后消耗了水泥 水化生成的 Ca(OH)<sub>2</sub>,增大了 C-S-H 凝胶的生成 量。水玻璃掺量进一步增加至 20% 后, C-S-H 凝 胶的特征峰强度未发生明显变化,该结果与 XRD 分析结果一致。

利用不同水化产物在特定温度区间分解的特性,依据 TG-DTG 曲线可以计算出水泥试样中各水化产物的相对含量。计算结果见表 2。

从表 2 可以看出,养护 3 d 时,试样 C0 中的 Ca(OH)<sub>2</sub>和 C-S-H 凝胶的相对含量分别为 2.51% 和 8.00%。水玻璃掺量为 10% 时,试样 C10 中 Ca(OH)<sub>2</sub>的相对含量降低至 0.4%,同时 C-S-H 凝 胶的相对含量显著升高至 11.32%。水玻璃掺量进 一步增加至 20% 时,试样 C20 中 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 C-S-H 凝胶的相对含量分别为 0.37% 和 12.09%,较试样 C10 未发生明显变化。养护 28 d 后,Ca(OH)<sub>2</sub> 和 C-S-H 凝胶的相对含量的变化趋势与 3 d 时类 似,该结果进一步证明,适量水玻璃的掺入会消 耗体系中的 Ca(OH)<sub>2</sub>,促进 C-S-H 凝胶的生成,但

是随着水玻璃掺量的继续增加,水玻璃对水泥水 化的促进作用并未进一步增强。

#### 2.3 微观形貌分析

图 5 为不同水玻璃掺量条件下水泥净浆试样 养护 28 d 后的 SEM。



图 5 试样 (a) C0、 (b) C10 和 (c) C20 养护 28 d 的 SEM Fig.5 SEM images of sample (a) C0, (b) C10, and (c) C20 cured for 28 d

未掺加水玻璃条件下,在试样 C0 中(图 5a), 大量片状 Ca(OH),结晶相存在于相邻的水泥颗粒 之间, 仅有少量无定型的 C-S-H 凝胶覆盖在水泥 颗粒表面。同时,可以明显观察到一些未水化完 全的水泥颗粒以及较大的孔隙, 整体微观结构较 为疏松,这应当是试样 C0 抗压强度较低的主要原 因。在水玻璃掺量为10%的试样C10中(图5b), Ca(OH)2 晶体完全消失,大量 C-S-H 凝胶不仅覆盖 在水泥颗粒表面,而且填充在水泥颗粒之间的空 隙中,极大地降低了孔隙率,形成了致密的微观 结构,显著提高了试样 C10 的抗压强度。当水玻 璃掺量为 20% 时,在试样 C20 中,水泥颗粒被大 量胶状的 C-S-H 凝胶完全覆盖,形成了非常致密 的微观结构。但是这种致密的水化层可能会限制 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>和 Ca<sup>2+</sup>等活性离子以及游离水的扩散,不 利于水泥的进一步反应。这也是试样抗压强度在 水化后期增长幅度减弱的主要原因。

## 3 结 论

(1)利用水玻璃对水泥进行改性,可以极大

地提高水泥对细粒尾矿的胶结性能。水玻璃的较 佳用量为 10% 左右,试样养护 3、28 d 的抗压强 度分别为 0.53、1.64 MPa。

(2) 水化产物和微观结构分析结果表明,适 量水玻璃的掺入可以消耗水泥体系中的 Ca(OH)<sub>2</sub>, 促进水泥水化,生成大量 C-S-H 凝胶,形成致密 的微观结构,这有利于 CTB 抗压强度的提高。

## 参考文献:

[1] 刘俊杰,梁钰,曾宇,等.利用铁尾矿制备免烧砖的研究[J].矿产综合利用,2020(5):136-141.

LIU J J, LIANG Y, ZENG Y, et al. Preparation of baking-free bricks by iron tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):136-141.

[2] 杨晓炳, 王永定, 高谦, 等. 利用脱硫灰渣和粉煤灰开发充 填胶凝材料[J]. 矿产综合利用, 2019(4):130-134.

YANG X B, WANG Y D, GAO Q, et al. Research on a new cementitious materials with desulphurization ash and fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):130-134.

[3] CHEN X, SHI X, ZHOU J, et al. Effect of overflow tailings properties on cemented paste backfill[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 235:133-144.

[4] 吕宪俊, 金子桥, 胡术刚, 等. 细粒尾矿充填料浆的流变性 及充填能力研究[J]. 金属矿山, 2011(5):32-35.

LYU X J, JIN Z Q, HU S G, et al. Study on the rheological property and filling capacity of the filling slurry with fine tailings[J]. Metal Mine, 2011(5):32-35.

[5] 吕生华, 张佳, 殷海荣, 等. 氧化石墨烯调控水化产物增强 增韧水泥基复合材料的研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(3):136-145.

LYU S H, ZHANG J, YIN H R, et al. Research progress of graphene oxide reinforced and toughened cement-based composites[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2019, 37(3):136-145.

[6] 叶青, 张泽南, 孔德玉, 等. 掺纳米 SiO<sub>2</sub> 和掺硅粉高强混 凝土性能的比较[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(4):381-385.

YE Q, ZHANG Z N, KONG D Y, et al. Comparison of properties of high strength concrete with nano-SiO<sub>2</sub> and silica fume added[J]. Journal of Building Materials, 2003, 6(4):381-385.

[7] 刘兵科, 陈城. 超细水泥-水玻璃双液浆的性能研究[J]. 建筑技术, 2018, 49(11):1191-1193. LIU B K, CHEN C. Study on super-fine cement-sodium silicate mortar performance[J]. Architecture Technology, 2018, 49(11):1191-1193.

[8] QIU J P, GUO Z B, YANG L, et al. Effect of tailings fineness on flow, strength, ultrasonic and microstructure characteristics of cemented paste backfill[J]. Construction and Building Materials, 2020, 263:1-10.

[9] XUE G L, YILMAZ E, SONG W D, et al. Fiber length effect on strength properties of polypropylene fiber reinforced cemented tailings backfill specimens with different sizes[J]. Construction and Building Materials, 2020, 241:1-10.

[10] ALY M, HASHMIMSJ, OLABIAG, et al. Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behaviour of waste-glass cement mortar[J]. Materials and Design, 2012, 33:127-135.

[11] WANG L G, ZHENG D P, ZHANG S P, et al. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the hydration and microstructure of Portland cement[J]. Nanomaterials, 2016, 6:1-15.

[12] 叶青, 张泽南, 陈荣升, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 与水泥硬化浆体中 Ca(OH), 的反应[J]. 硅酸盐学报, 2003, 5(5):517-522.

YE Q, ZHANG Z N, CHEN R S, et al. Reaction of nano-SiO<sub>2</sub> with Ca(OH)  $_2$  in cement pastes[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2003, 5(5):517-522.

## Effects of Water Glass Modified Cement on the Performances of Cemented Fine Tailings

Li Ruoyun<sup>1,2</sup>, Liu Qing<sup>1</sup>, Feng Yanfei<sup>3</sup>, Lyu Xianjun<sup>1</sup>, Wang Junxiang<sup>1</sup>

(1.College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao, Shandong, China; 2. Huicheng Environmental Protection Technology Co., Ltd, Qingdao,

Shandong, China; 3. Moutai Institute, Zunyi, Guizhou, China)

**Abstract:** This is an essay in the field of ceramics and composites. To study the effect of water glass on the hydration reaction of cement and performances of cemented fine tailings backfilling materials (CTB), compressive strength test, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG), scanning electron microscope (SEM) were used to investigate the effects of water glass dosage on the compressive strength of CTB, hydration products, and microstructure of cement pastes. The results showed that, for a given range, the addition of water glass consumed the  $Ca(OH)_2$  in samples and generated large amounts of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, forming a compact microstructure, which was beneficial for the rapid development of strength. However, the further increase in the water glass dosage did not significantly improve the quantities of C-S-H gels because the  $Ca(OH)_2$  in cement system was completely consumed, leading to a weak enhancement in the strength of CTB.

**Keywords:** Ceramics and composites; Cemented tailings backfilling; Water glass; Compressive strength; C-S-H gels