

水固比及 NaOH 浓度对地聚物-尾矿砂浆力学特性的影响

Effect of Water-to-solid Ratio and NaOH Concentration on Mechanical Properties of Geopolymer-tailing Mortar

郭 乾¹, 张 浩², 夏威夷³, 季 涛¹, 林斌伟⁴

(1. 南京工程学院 建筑工程学院, 南京 211167; 2. 中国电建集团山东电力建设第一工程有限公司, 济南 250102;
3. 江苏省环保集团有限公司, 南京 210036; 4. 厦门市政南方海洋科技有限公司, 厦门 361021)

摘 要: 以黄金尾矿、粉煤灰和矿渣制备地聚物矿浆, 通过抗压强度、吸水性、流动度和压汞试验, 探讨不同水固比和 NaOH 浓度对地聚物-尾矿砂浆力学特性的影响。结果表明: 随着水固比的增大, 抗压强度、表观密度先增大后降低, 吸水率则先降低后增大; 随着 NaOH 摩尔浓度的增大, 抗压强度和流动度先增大后降低, 表观密度和吸水率变化不明显; 对比 NaOH 浓度为 2 和 8 mol/L 激发的试样, 前者孔隙结构更加致密, 因此抗压强度更高, 吸水率更低。

关键词: 粉煤灰; 尾矿; 地聚物; 流动度; 抗压强度; 孔隙分布

中图分类号: TD982, TU526

文献标志码: A

文章编号: 1005-8249 (2025) 05-0028-05

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2025.05.006

GUO Qian¹, ZHANG Hao², XIA Weiyi³, JI Tao¹, LIN Binwei⁴

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;
2. Powerchina Sepco1 Electric Power Construction Co., Ltd., Ji'nan 250102, China;
3. Jiangsu Environmental Protection Group Co., Ltd., Nanjing 210036, China;
4. Xiamen Municipal Southern Ocean Technology Co., Ltd., Xiamen 361021, China)

Abstract: Geopolymer mortar was prepared with gold tailings, fly ash (FA), and ground granulated blast furnace slag (GGBS). Compression tests, water absorption tests, flowability tests, and mercury intrusion tests were conducted, and the effects of different water-to-solid (w/s) ratios and NaOH concentrations on compressive strength, water absorption, and pore structure were investigated. The results revealed that the compressive strength and apparent density first increased and then decreased as the w/s ratio increased, whereas the water absorption was the opposite. As the NaOH concentration increased, the compressive strength and flowability first increased and then decreased, whereas the changes in apparent density and water absorption were not significant. Compared with the samples activated with NaOH concentrations of 2 and 8 mol/L, the former had a denser pore structure, which resulted in higher compressive strength and lower water absorption.

Key words: fly ash; tailing; geopolymer; flowability; compressive strength; pore size distribution

基金项目: 河南省基础设施腐蚀防控重点实验室开放基金课题 (HNICP202406); 南京工程学院引进人材科研启动基金项目 (YKJ202027)。

作者简介: 郭 乾 (1983—), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 固废资源化。

收稿日期: 2024-11-13

0 引言

据《中国黄金年鉴 2022》数据显示，截至 2021 年底，我国黄金资源储量 15 750.51 t，年度尾矿产量近 2 亿 t。在尾矿资源化方面，我国的综合利用率显著低于发达国家平均水平^[1]。目前，我国堆存的黄金尾矿已高达 15 亿 t 以上，不仅浪费土地等资源，还给周边环境的安全带来潜在风险。

黄金尾矿用于制备环境友好的“绿色建材”，这种资源化利用方式具有深远的意义和较大的社会经济价值^[2-3]。然而，尾矿的活性极低，激发效果较差。Aseniero 等^[4]以金尾矿为原料制备的地聚物，其 7 d 抗压强度仅为 5.95 MPa。因此，不少研究多以黄金尾矿作为骨料来制备建筑材料。如王大鹏等^[5]以黄金尾矿为粗骨料，结合碱矿渣胶凝材料等制备了地聚物泡沫混凝土；刘竞怡等^[6]以金尾矿代替天然砂石，制备了具有不同强度等级的无粗集料混凝土；王长军等^[7]利用超细金尾矿砂制备了 28 d 抗压强度达 45~70 MPa 的水泥基注浆料；Kim 等^[8]以金尾矿和赤泥等为原料，制备了表观孔隙率达 75% 以上的地聚物多孔砖；Huang 等^[9]以金尾矿为主要原料，以 Ca (OH)₂和 NaOH 溶液作为激发剂，制备了抗压强度达 40 MPa 的地聚物。

另一方面，对于地聚物而言，其性能受多方面因素影响^[10]。如 NaOH 浓度或 Na₂O/b 值（b 为粉煤灰或矿渣等地聚物前驱体）、水固比（w/s ratio）、水胶比（w/b ratio）或液胶比（l/b ratio）等。若以水固比作为控制因素，需考虑 NaOH 等固体含量^[11]。研究表明，采用不同的控制指标，其结果可能会有差异。如 Xia 等^[12]发现地聚物砂浆的抗压强度随着水胶比的增大而降低；而 Sun 等^[13]发现地聚物的抗压强度随液胶比的变化规律不同于其随水胶比的变化规律。此外，有研究^[14]表明，当液胶比较高（>0.4）时，在强度增长方面会存在一定边际效应，28 d 抗压强度最大值对应的液胶比通常较 7 d 的要小。

目前，金尾矿用于地聚物砂浆的相关文献还相对较少。以山东招远中矿集团北节家矿区的金尾矿为研究对象，并制备粉煤灰 - 矿渣 - 金尾矿地聚物砂浆，探讨不同水固比及 NaOH 摩尔浓度对流动性、吸水性、抗压强度和微观孔隙分布特征的影响。结

果可为相关项目提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

金尾矿取自山东招某矿区，依据 GB/T 14684—2011《建设用砂》及 JGJ 52—2006《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》对金尾矿进行筛分，结果见表 1；粉煤灰（FA）为低钙粉煤灰，细度 13%，密度 2.55 g/cm³，游离氧化钙含量 0.8%；矿渣粉（GGBS）为 S95 级，比表面积 430 m²/kg，密度 3.1 g/cm³；NaOH 为分析纯，呈颗粒状。试验用水为自来水。粉煤灰、高炉矿渣和金尾矿的氧化物组成见表 2。

Table 1 Particle size distribution of gold tailing / %				
0.6~1.18 mm	0.3~0.6 mm	0.15~0.3 mm	0.075~0.15 mm	<0.075 mm
3	41	31	17	8

Table 2 Oxide composition of fly ash, slag and gold tailings / %									
氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失率
金尾矿	66.1	16.5	3.7	2.60	0.10	1.10	4.2	4.8	—
粉煤灰	43.0	23.0	5.6	2.50	0.80	0.95	—	—	3.10
高炉矿渣	34.2	17.6	34.0	1.01	1.62	6.21	—	—	0.87

1.2 试验方法

1.2.1 试验方案及制样过程

试验配比见表 3。制样时，使用水泥砂浆搅拌机将粉煤灰、矿渣、尾矿以及 NaOH 分批次地充分搅拌至均匀，然后装入 40 mm × 40 mm × 40 mm 的模具中，使用振动台去除砂浆中的气泡，然后静置，待 30 min 后脱模。试样用塑料膜包裹，在室内环境下养护至 7、28 d。

Table 3 Fly ash - slag - tailings geopolymers mix ratio		
粉煤灰:矿渣:尾矿 (质量比)	NaOH 浓度 / (mol/L)	水固比
1:1:3	8	0.10、0.12、0.14、0.16、0.18
1:1:3	2、4、8、12	0.16

1.2.2 试验内容

流动度试验依据 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》，采用跳桌法测定。吸水率试验借鉴 ASTM C642-13 硬化混凝土的密度、吸收性及空隙度的标准试验方法，将养护至 28 d 的样品放置 105 ℃烘箱中烘干至恒重，然后浸没在室内环境

材料科学

(20~25)℃的水槽中 24 h, 取出后擦掉表面多余的水分并测得质量。抗压强度试验依据 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》开展, 并收集样品少量碎块, 将其浸泡在酒精中, 待压汞试验前取出并低温(50℃)烘干。

2 结果及讨论

2.1 抗压强度

当 NaOH 浓度为 8 mol/L 时, 不同水固比对试样抗压强度的影响如图 1 所示, 地聚物砂浆的抗压强度随着水固比的增大呈先增大后降低的趋势。7 d 抗压强度最大值为 10.2 MPa, 此时水固比为 0.16; 28 d 抗压强度最大值为 19.1 MPa, 此时水固比为 0.14。由此可见, 较高的水固比有利于早期强度的发展。此外, 当水固比为 0.10 和 0.12 时, 砂浆流动性显著变差, 这是由于尾矿砂的细度较标准砂和河砂的要细, 需水量增大。

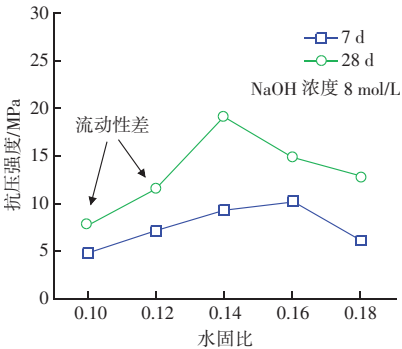


图 1 不同水固比对试样抗压强度的影响
Fig. 1 Effect of w/s ratio on compressive strength

由图 2 可知, 地聚物砂浆试样的抗压强度, 随着 NaOH 浓度的增大呈先降低后增大的趋势。当 NaOH 浓度分别为 2、8 和 12 mol/L 时, 其 28 d 抗压强度从 25.7 MPa 降低至 14.8 MPa (降低了 42.4%), 后增长至 18.9 MPa (增长了 27.7%)。这是由于以水固比制备地聚物时, NaOH 浓度的变化引起 $\text{Na}_2\text{O}/\text{b}$ 和水胶比同时改变所致。

2.2 表观密度

由图 3 可知, 地聚物砂浆试样的表观密度, 总体上随着水固比的增大呈先增大后降低的趋势, 最大约为 2.18 g/cm^3 。当水固比较低时, 地聚物砂浆流动性差, 在振动条件下密实度低, 因此表观密度小。

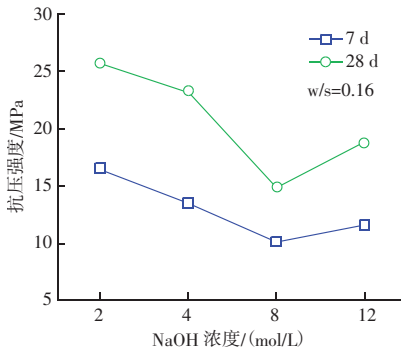


图 2 不同 NaOH 浓度对试样抗压强度的影响
Fig. 2 Effect of NaOH concentration on compressive strength

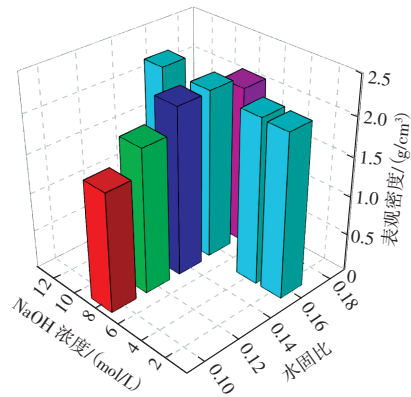


图 3 28 d 地聚物砂浆试样的表观密度均值
Fig. 3 Mean value of density at 28 days curing

此外, NaOH 浓度对试样表观密度的影响不明显, 从 2 增长至 12 mol/L 时, 试样的表观密度增长了约 3.7%。

2.3 吸水性

由图 4 可知, 养护至 28 d 的地聚物砂浆, 其 24 h 吸水性随着水固比的增大呈先降低后增大的趋势。当 NaOH 浓度为 8 mol/L, 且水固比为 0.14 时,

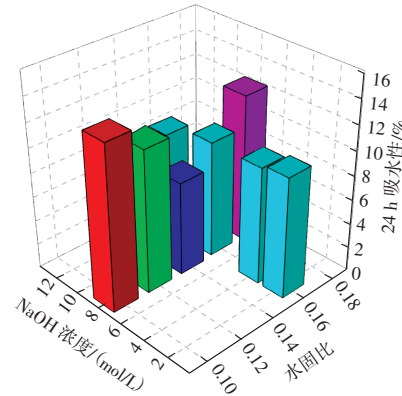


图 4 28 d 地聚物砂浆试样的吸水性均值
Fig. 4 Average water absorption value of 28-day geopolymer mortar samples

吸水性达到最小值, 约为 7.7%, 此时对应着 28 d 抗压强度最大值。

此外, 当水固比为 0.16, 随着 NaOH 浓度的增大, 试样的吸水性有降低的趋势。但变化较小, 主要介于 8%~10% 之间。当浓度由 2 增大至 12 mol/L, 其吸水性从 9.9% 降低至 8.3%。

2.4 流动度

由图 5 可知, 当水固比为 0.16, NaOH 浓度从 2 增大至 12 mol/L, 地聚物砂浆的流动性呈先增大再降低的趋势。NaOH 浓度为 8 mol/L 时流动度最大, 为 203.5 mm。

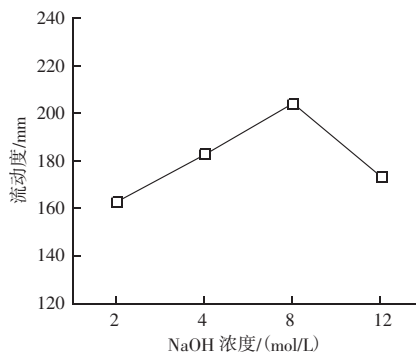


图 5 不同 NaOH 浓度对地聚物流动度的影响

Fig. 5 Effect of NaOH concentration on flowability

2.5 孔隙结构分析

为方便进一步描述, 将试样命名为 A-浓度-水固比。例如, A-2M-0.16 试样是指其 NaOH 浓度为 2 mol/L, 水固比为 0.16。

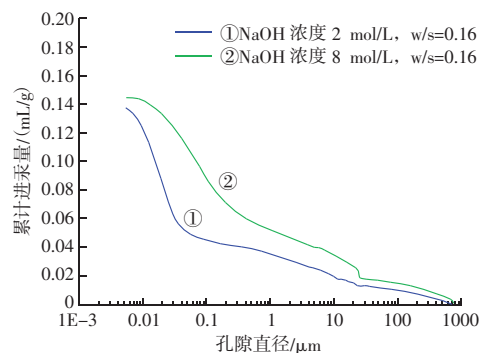
如图 6 (a) 所示, A-2M-0.16 和 A-8M-0.16 试样的累计进汞量分别为 0.138 和 0.145 mL/g。即, 当 NaOH 浓度从 2 增长至 8 mol/L 时, 28 d 试样的累计进汞量升高 5.1%。

图 6 (b) 按孔隙大小进一步进行定量分析, 结果表明, 地聚物砂浆的主要孔隙以孔径 0.01~1 μm 为主, 该部分占比分别为 62.6% (A-2M-0.16) 和 62.3% (A-8M-0.16)。

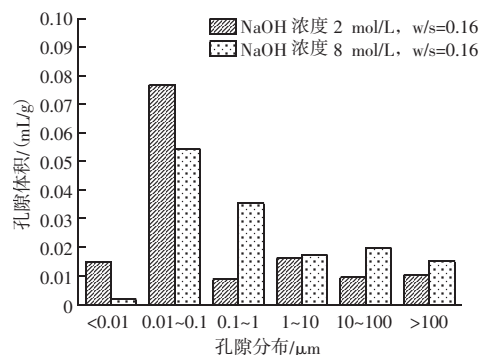
通过对比 A-2M-0.16 和 A-8M-0.16 的孔径分布, 可以看到大孔隙含量显著降低, 小孔隙含量显著增多。例如, A-2M-0.16 试样中 0.1~1 μm 这部分孔隙含量较 A-8M-0.16 试样的减少了 74.4%, 而 0.01~0.1 μm 这部分孔隙含量则增长了 41.4%。

因此, A-2M-0.16 试样的结构更加致密, 水

化产物对孔隙的填充效果更佳, 对尾矿颗粒的胶结、包裹得更好, A-2M-0.16 试样的抗压强度高于 A-8M-0.16 试样。



(a) 累计进汞量



(b) 孔隙分布规律

图 6 28 d 地聚物砂浆累计孔隙及其分布规律

Fig. 6 Pore accumulation and distribution in 28-day geopolymers mortar

3 结论

以粉煤灰、矿渣、尾矿和 NaOH 为原料制备了地聚物尾矿砂浆, 分析了不同水固比和 NaOH 浓度对其抗压强度、流动性、吸水性等影响, 得到以下主要结论:

(1) 当 NaOH 浓度为 8 mol/L, 随着水固比的增大, 地聚物尾矿砂浆的抗压强度呈先增大后降低的趋势。水固比为 0.16 时, 其 7 d 强度值最大, 但 28 d 强度值较水固比为 0.14 的要低。此外, 当水固比为 0.16 时, 地聚物砂浆试样的抗压强度, 随着 NaOH 浓度的增大呈先降低后增大的趋势。

(2) 28 d 龄期的地聚物砂浆, 其 24 h 吸水性随着水固比的增大, 呈先降低后增大的趋势。此外, 随着 NaOH 浓度的增大而降低。

(3) 地聚物砂浆的表观密度受水固比影响较为

材料科学

显著,当水固比较低时,地聚物砂浆流动性差,密实度低,表观密度小。此外,NaOH 浓度对试样表观密度的影响不明显。

(4) 地聚物砂浆的流动性呈先增大再降低的趋势。

(5) 当水固比为 0.16, NaOH 摩尔浓度为 2 mol/L 对应的地聚物尾矿砂浆试样的孔隙体积较 8 mol/L 的要小,且孔隙分布情况更佳,大于 0.1 μm 的孔隙显著降低。因此,其抗压强度更高,吸水性更低。

参 考 文 献

- [1] 任珩,李沛霖,李金潞. 基于黄金尾矿处理与综合利用研究的文献计量分析 [J]. 黄金科学技术, 2024, 32 (5): 939-948.
- [2] 佟志芳,曾庆钊,王佳兴,等. 利用尾矿制备地聚物研究现状及展望 [J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12 (4): 96-103.
- [3] JOHANSSON L, BAHRAMI A, WALLHAGEN M, et al. A comprehensive review on properties of tailings - based low - carbon concrete: Mechanical, environmental, and toxicological performances [J]. Developments in the Built Environment, 2024, 18: 100428.
- [4] ASENIERO J P J, OPISO E M, BANDA M H T, et al. Potential utilization of artisanal gold - mine tailings as geopolymeric source material: preliminary investigation [J]. SN Applied Sciences, 2019, 1 (1): 35.
- [5] 王大鹏,吴凯. 碱激发矿渣 - 金尾矿基泡沫混凝土的制备及其特性研究 [J]. 矿业研究与开发, 2023, 43 (5): 216-222.
- [6] 刘竞怡,孙志华,温久然,等. 金尾矿砂作为混凝土集料的物化性质及其改性试验 [J]. 金属矿山, 2021 (5): 211-220.
- [7] 王长军,胡志刚,许丹丹,等. 金尾矿砂制备水泥注浆料的流变性能及力学性能研究 [J]. 金属矿山, 2023 (7): 283-290.
- [8] KIM Y, LEE Y, KIM M, et al. Preparation of high porosity bricks by utilizing red mud and mine tailing [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 490-497.
- [9] HUANG B, FENG Q, AN D, et al. Use of mine tailings as precast construction materials through alkali activation [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2020, 37: 251-265.
- [10] PROVIS J L. Alkali - activated materials [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 114: 40-48.
- [11] BABU D V. Assessing the performance of molarity and alkaline activator ratio on engineering properties of self - compacting alkaline activated concrete at ambient temperature [J]. Journal of Building Engineering, 2018, 20: 137-155.
- [12] XIA D, CHEN R, CHENG J, et al. Desert sand - high calcium fly ash - based alkali - activated mortar: Flowability, mechanical properties, and microscopic analysis [J]. Construction and Building Materials, 2023, 398: 131729.
- [13] SUN B, YE G, SCHUTTER G D. A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash - based alkali - activated materials [J]. Construction and Building Materials, 2022, 326: 126843.
- [14] SHILAR F A, GANACHARI S V, PATIL V B, et al. Molarity activity effect on mechanical and microstructure properties of geopolymer concrete: A review [J]. Case Studies in Construction Materials, 2022, 16: e01014.

E - mail: fmhzhly@163. com