

文章编号:1007-9629(2024)10-0922-09

尾矿制备辅助胶凝材料的潜能与机制评述

施麟芸^{1,2,3}, 匡敬忠^{1,3,*}, 刘松柏²

(1. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西省建材科研设计院有限公司, 江西 南昌 330001; 3. 江西理工大学 战略金属矿产资源低碳加工与利用江西省重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 将尾矿高效活化制备辅助胶凝材料, 对解决矿山环境污染和发展低碳胶凝材料有深远意义. 本文归纳了尾矿的矿物属性、活化工艺、活化作用机制与活化辅助胶凝材料性能之间的关系, 从矿物学角度全面阐述了尾矿通过物理、化学和表面化学作用产生活性和胶凝性的基本规律, 探讨和展望了一种依据尾矿属性分析评价尾矿制备辅助胶凝材料的新思路, 为尾矿制备辅助胶凝材料提供了理论和方法支持.

关键词: 尾矿; 辅助胶凝材料; 活化; 性能; 评价

中图分类号: TU52

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.10.007

Review on Potential and Mechanism of Supplementary Cementitious Materials Prepared by Tailings

SHI Linyun^{1,2,3}, KUANG Jingzhong^{1,3,*}, LIU Songbai²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Jiangxi Building Materials Industry Research and Design Institute Co., Ltd., Nanchang 330001, China; 3. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Low-Carbon Processing and Utilization of Strategic Metal Mineral Resources, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Efficient activation of tailings for the production of supplementary cementitious materials (SCM) is of great significance for solving the problem of mine environmental pollution and developing low-carbon cementitious materials. The relationship between mineralogical attribute, activation method, activation mechanism and performance of SCM prepared by tailings were summarized and evaluated. The activation rule and mechanism of minerals were comprehensively reviewed in a mineralogy viewpoint by chemistry, physics, and surface chemistry. Additionally, a new method was provided to evaluate SCM from tailing based on attribute analysis of tailings, providing theoretical and methodological support for the preparation of SCM from tailings.

Key words: tailing; supplementary cementitious material; activation; property; evaluation

随着地球气候变暖的环境压力和矿山开采对生态的威胁不断加大, 安全消纳矿山固废、降低 CO₂ 排放是国家健康发展和全人类友好生存的共同挑战. 因此, 用富含硅、铝、钙源的尾矿替代传统原材料制备辅助胶凝材料 (SCM) 具有良好的应用前景, 其制

备过程可减少 CO₂ 的排放.

采用尾矿制备的 SCM 在混凝土和砂浆生产中已取得较好的应用^[1-2]. Simonsen 等^[3-4] 评估了尾矿 SCM 的化学和物理贡献, 建立了其性能与材料的关系; Kiventer 等^[5] 讨论了矿物碱激发的反应性; Saedi

收稿日期: 2024-02-12; 修订日期: 2024-05-07

基金项目: 江西省重点研发计划项目 (20214BBG74003); “十三五”国家重点研发计划项目 (2018YFC1903400)

第一作者: 施麟芸 (1988—), 女, 云南昆明人, 江西省建材科研设计院有限公司高级工程师, 江西理工大学博士生. E-mail: shilinyun1@163.com

通讯作者: 匡敬忠 (1971—), 男, 江西泰和人, 江西理工大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: jz692@163.com

等^[6]讨论了活化方法对尾矿 SCM 性能和效率的改善;Perumal 等^[7]探讨了碱激发剂对活化尾矿性质及反应活性的作用.本文从矿物学角度出发,探讨从尾矿筛选、活化到 SCM 制备、性能评价的整体思路,提供了一种尾矿制备 SCM 的系统性解决方案.

1 评价尾矿制备 SCM 潜能的方法

1.1 化学成分相图分析法

利用化学成分相图分析法评价尾矿的潜在活性,可依据化学组成中 CaO_2 与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 的质量比将尾矿分为潜在活性类、潜在水硬活性类和潜在火山灰活性类 3 种类型(见图 1).水硬性模数

$$H \left(\frac{m(\text{CaO})}{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) + m(\text{SiO}_2) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)} \right) \text{ 和 碱度模数}$$

$$I_A \left(\frac{m(\text{CaO}) + m(\text{MgO})}{m(\text{SiO}_2) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)} \right) \text{ 可辅助评价尾矿的潜在}$$

活性和碱激发活性.当 $H > 0.6$ 时,尾矿活性主要来源于 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 的水合反应;当 $0.6 \leq H \leq 0.2$ 时,尾矿活性主要来源于活化后表层的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 与金属阳离子的水合反应;当 $H \leq 0.1$ 时,尾矿活性主要来源于 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 与体系中金属阳离子发生的水合或聚合反应^[8].尾矿的碱度模数为 0.03~5.28,碱度模数在 0.70~1.20 的尾矿适合于碱活化^[9].

1.2 矿物分析法

由于尾矿的结晶度决定了其成分中有效参与化学反应活性物质的含量(质量分数,文中涉及的含量、比值等均为质量分数或质量比),导致尾矿的成分和水硬性模数不足以评价尾矿的反应性.从矿物

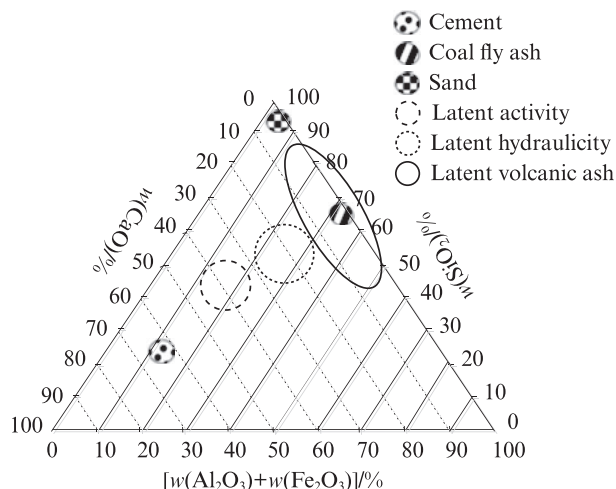


图1 尾矿潜在活性分类三元相图

Fig. 1 Ternary phase diagram of potential activity classification of tailings^[7]

学角度出发,不同矿物在碱性条件下的溶解性不同,尾矿的矿物组成同样影响其潜在活性.尾矿是由硅酸盐、碳酸盐、铝酸盐和磷酸盐组成的,含钙层状硅酸盐矿物(如高岭土、云母和绿泥石等)经活化处理后可产生反应活性.惰性碳酸盐(如白云石)经活化后也可产生反应性的 CaO 和 MgO ,活性硅、铝源可作为活性激发剂.石英、长石、辉石、闪石和云母等高硅、高铝的硅酸盐或硅铝酸盐矿物经机械活化、碱激发或热碱活化后可溶出活性硅、铝质而发挥潜在火山灰活性,当与多元活性 SCM 复合粉磨时,可在协同激发作用下产生潜在水硬性.因此,依据 Maruthupandian 等^[10]对 44 类矿物活化方法和活化效率的评价,按潜在活性将矿物分为 4 类(见图 2).

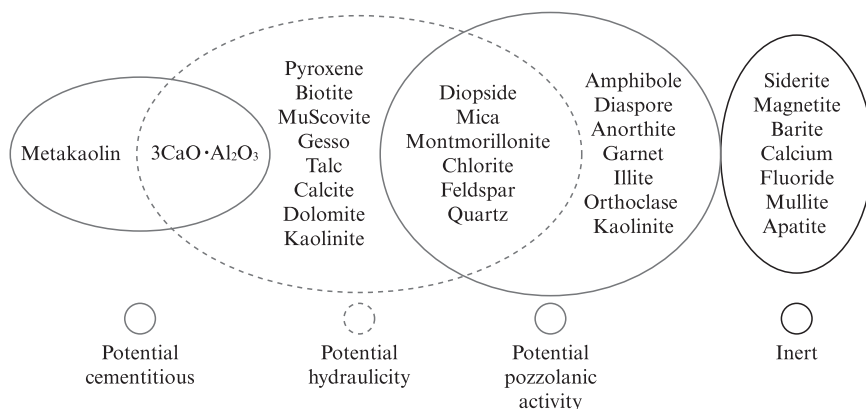


图2 矿物潜在活性分类示意图

Fig. 2 Schematic diagram of mineral potential activity classification

1.3 综合分析法

综合分析法分为以下 4 步.

(1)通过分析尾矿发生硅钙反应或地聚合反应所能提供的元素组成,结合化学成分相图分析法对

尾矿进行潜在活性归类,并依据水硬性模数和碱度模数分析尾矿潜在的活性来源,这是辨别尾矿是否需要碱活化的关键.

(2)依据矿物分析法鉴别尾矿矿物的潜在活性

类别,由尾矿各活性分类矿物的含量评价尾矿的潜在活性.最优活化方法通过矿物属性分类来选择,如:高结晶度的硅酸盐矿物和火成岩矿物不具备自发反应的化学组成条件,因此需要优先选择降低矿物结晶度的活化方法,通过活化产生可溶解的活性硅、铝源,在化学成分矫正条件下发生硬化反应^[11];沉积岩、变质岩和泥质岩等含有方解石、高岭石、伊利石、蒙脱石、白云石和绢云母等高金属离子配位的碱性矿物,应优先选择热处理或碱处理释放活性碱金属离子、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 等^[12-13];含有潜在水硬性和

胶凝性的矿物,如偏高岭土、石膏和滑石等矿物,通常具备水化或二次水化作用,可直接采用机械活化方法优化粒度和比表面积.

(3)选择适宜的尾矿活化方法.尾矿的活化通常需要2种以上的活化方法,方法的选择需要综合考虑. $H > 0.2$ 的潜在胶凝性和潜在水硬性矿物优先采用机械活化和热活化; $H < 0.2$ 、 $I_A < 1.20$ 的潜在火山灰活性矿物建议采用化学活化或化学复合活化.尾矿综合分析和活化方法的选择建议见图3.

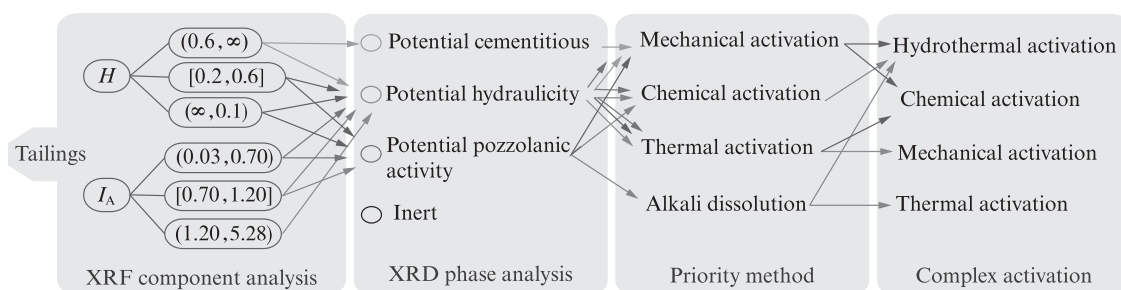


图3 尾矿综合分析和活化方法的选择建议

Fig. 3 Suggestions for comprehensive analysis of tailings and selection of activation method

(4)活化性能测试、评价与表征.尾矿经活化处理后选用合适的分析方法进行活化表征.溶解法、钙吸收法、强度法和水化热法适用于碱活化的评价;X射线衍射(XRD)法、强度法和溶解法均适用于机械活化方法的评价;热重分析(TG)、XRD和水化热法适用于热活化的评价.

2 尾矿活化与反应机制

尾矿的活性与矿物属性相关,尾矿中高钙、高铝、晶体结构有序化程度低的矿物一般具有高反应活性,硅铝酸盐矿物经活化后可具备火山灰活性.尾矿活化后可作为水泥SCM或地聚合物胶凝材料.作为水泥SCM的尾矿可发挥其矿物学和物理化学特征,通过二次水化、晶核效应和填充效应体现胶凝特性,适用于潜在活性和潜在水硬活性尾矿.此类尾矿以机械活化为主,复合热活化、碱激发和水热作用等方式,增加尾矿活性矿物和活性位点的生成并增加反应活化能,促进水化反应并优化胶凝结构.制备地聚合物胶凝材料的尾矿可通过高碱溶出活性 Si^{4+} 、 Al^{3+} ,以碱激发活化为主,复合机械活化、热活化等为辅,通过组分矫正制备地聚合物胶凝材料,适用于潜在火山灰活性尾矿.

2.1 尾矿活化机制

尾矿多由高结晶度的矿物组成,不直接产生胶

凝性,需要使用一些活化方法来激发其水化反应性,如提高非晶化程度、增加可溶性 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 等含量以及微纳米化,使其产生晶核效应和填充效应等^[7-8].为达到较好的活化效果,通常采用几种活化方法复合使用(见图4,图中 G 、 S 、 t 、 T 、 P 和 n 分别为吉布斯自由能、熵、时间、温度、压力、转速),活化作用机制相互协同,使矿物颗粒自由能不断增加而产生自由基.

水热活化使尾矿在湿热及高pH值条件下降低其矿物结晶度,活性 Si^{4+} 、 Al^{3+} 或基团加速溶出.未反应的尾矿微细颗粒在高温水热作用下产生晶核效应,促进水热反应新相的形成与结晶,加快热力学和动力学水化反应进程,发挥密集填充作用,优化水化产物结构,提高力学性能和耐久性能.

机械活化通过破碎磨削减小颗粒尺寸,降低矿物结晶度,提高矿物的反应活性^[14],加速水化反应速率,产生堆积填充效应.机械活化过程受活化装置、介质及矿物组成的影响^[15];介质影响矿物新生表面的物化性能;活化装置和矿物组成影响矿物间的活化效率,高硬度的石英、石榴子石相较于高岭石、长石和碳酸盐矿物更容易产生介质效应,起研磨保护作用,降低活化效率^[16].机械活化分为早期过程和二次过程,石英的机械活化作用原理图见图5.

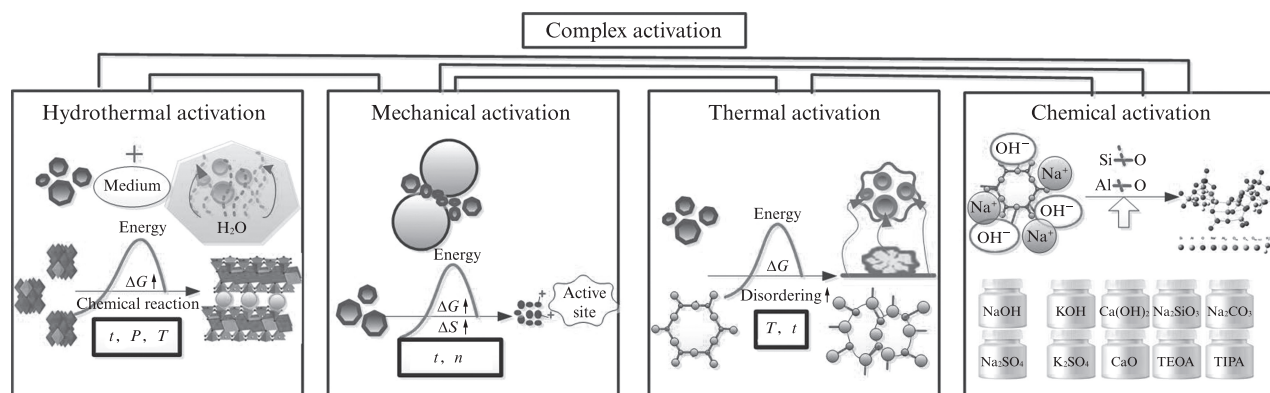


图4 尾矿的活化方法

Fig. 4 Activation methods of tailings

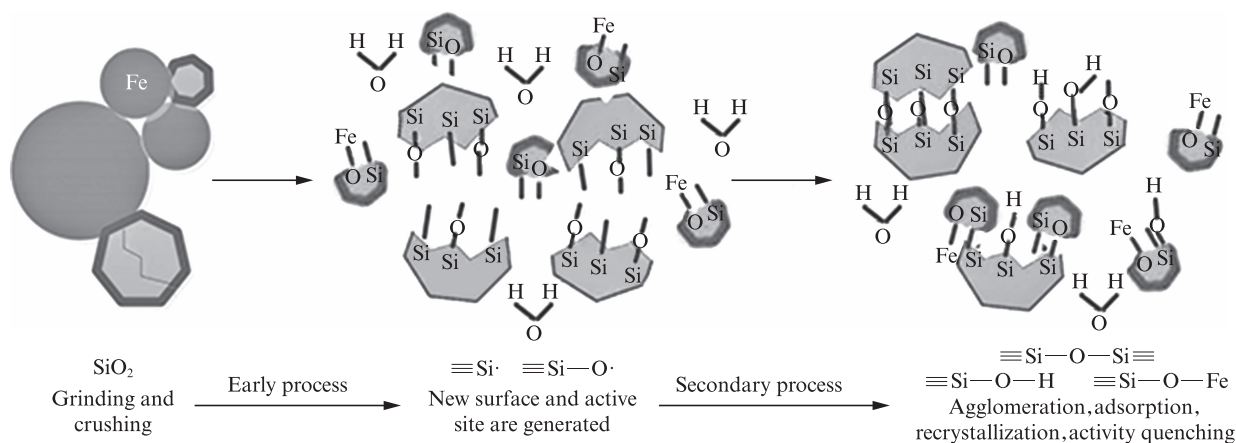


图5 石英机械活化作用原理图

Fig. 5 Schematic diagram of mechanical activation of quartz^[17]

热活化是通过矿物结构/物相转变、硅酸二钙(C_2S)相合成、脱羟基、脱碳和非晶化作用使尾矿产生活性.活化产生的活性 $-Si-O-$ 、 $-Al-O-$ 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是尾矿产生活性或潜在活性的主要技术途径.尾矿的反应活性与温度无正相关性,而是取决于矿物的转变类型,过高的活化温度会使尾矿中的非晶相再结晶而减弱活化效果.层状硅酸盐和碳酸盐矿物的热分解温度较低,层状硅酸盐矿物的无定形态转变温度取决于矿物的价键结构类型,通常链状结构矿物的转变温度低于架状结构,在 $900\sim 1\,000\,^{\circ}C$ ^[18].

化学活化(包括碱活化等方式)是在高pH值等化学环境下使尾矿中的矿物由晶体转变为无定形结构,产生胶结性骨架的过程.化学活化涉及合成反应,当富含硅、铝的矿物原材料与强碱性溶液混合时, Si^{4+} 和 Al^{3+} 释放到溶液中,与碱金属形成共享氧原子的新3D胶结网络结构.“低钙高碱、高钙低碱”原则适用于活化剂的选择,活化剂类型会影响水化胶凝产物及微观结构.

2.2 尾矿活化制备水泥SCM

从水化硅酸钙(C-S-H)体系中的反应作用机制分析,尾矿活化制备水泥SCM是通过活化尾矿中的非晶态活性硅铝酸盐,使其能与水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化反应^[19].Cheng等^[20]表征了尾矿活化制备水泥SCM的二次水化作用,结果表明水化产物与尾矿中钙硅比 $n(Ca)/n(Si)$ 有关.当 $n(Ca)/n(Si)$ 较低时,尾矿中的可溶金属离子如 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{5+} 和 Cu^{2+} 等将替代 Ca^{2+} 配位改变C-S-H凝胶的组成结构,形成水化黄长石、类水滑石等水化产物.尾矿制备水泥SCM的化学活化剂以钙盐、硅酸钠和硫酸盐为主.钙盐活化剂可提高硅酸盐矿物 $n(Ca)/n(Si)$ 及活性 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 含量,而硅酸盐矿物较强的负电性有助于 Ca^{2+} 吸附在硅酸盐矿物表面,促进Ca-Si水化反应^[21].钙盐活化硅酸盐尾矿可生成C-S-H凝胶、水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶和钙矾石(Aft)等产物,具有较好的活化效果.硅酸钠活化硅铝酸盐尾矿可生成水化硅铝酸钙(钠)(C-(N)-A-S-H)凝胶、少量水滑石和沸石等水化产物^[22],活化高镁硅酸盐尾矿可形成高强度的水滑石

和 C-S-H 凝胶,活化高铝尾矿可形成沸石.硫酸盐活化高镁尾矿可形成双氢氧层状水滑石,并在高铝条件下形成 Aft^[10].尾矿中的石灰石以微粒填充作用和晶核作用为主,可与 Ca(OH)₂ 反应生成碱式碳酸钙^[23],与铝质反应可生成三碳水化铝酸钙和单碳水化铝酸钙,从而产生较高的水化活性^[24].尾矿中的白云石机械活化后以惰性填充为主,可与碱反应生成水镁石和碳酸盐^[25].此外,通过 CaO 助溶,硅酸盐尾矿在 1 150 ℃ 煅烧可促进 C₂S 的生成^[26].制备水泥 SCM 的尾矿中典型矿物活化反应特征见表 1.

表 1 制备水泥 SCM 的尾矿中典型矿物活化反应特征
Table 1 Characterization of activated typical minerals in tailing for cement SCM preparation

Mineral	Activation		
	Mechanical	Thermal	Chemistry
Quartz	High efficiency, activity index achieves 75% ^[13]		28 d compressive strength achieves 7. 18 MPa with 20. 0% CaO
Feldspar	High efficiency, activity index achieves 84% ^[13]	Amorphous phase produces at 900 ℃ to 1 000 ℃, soluble Al ³⁺ and Si ⁴⁺ are released	28 d compressive strength achieves 12. 20 MPa with 20. 0% CaO, 20. 43 MPa with 12. 5% CaO and 7. 5% CaSO ₄
Mica	Low efficiency, activity index achieves 94% ^[13]		28 d compressive strength achieves 10. 98 MPa with 20. 0% CaO, 20. 93 MPa with 15. 0% CaO and 5. 0% CaSO ₄
Illite, kaolinite		Hydroxyl decomposition at (750 ± 50) ℃, mullite produces and activity loses up to 800 ℃ ^[27]	
Limestone	High efficiency and low activity	Decompose Ca ²⁺ and Mg ²⁺ at 750 ℃ to 600 ℃ ^[15] . Calcination produces cementitious property ^[28]	
Dolomite	Easy to grind and reunite, Low activity		
Sulfide		High alkali is needed	Promote the formation of ettringite
Iron mineral		Pozzolan activity can be produced at 500 ℃	
Chlorite		Al ³⁺ and Si ⁴⁺ decompose at 600 ℃ ^[29]	

2.3 尾矿活化制备地聚合物胶凝材料

尾矿活化制备地聚合物胶凝材料,是尾矿活化后产生的地聚合物反应前体在碱激发作用下产生 [AlO₄]⁵⁻和 [SiO₄]⁴⁻ 单体,其发生相互缩合反应生成三维网络水化硅铝酸钙(钠)(M-A-S-H)的过程,M 为碱金属阳离子或 Ca²⁺.当活化尾矿制备胶凝材料时,钠铝比 $n(\text{Na})/n(\text{Al})$ 是保证 Si⁴⁺、Al³⁺ 从尾矿中适当溶解的重要参数,一般接近于 1^[30-31].当 CaO 作为尾矿碱性活化剂时,一般不会形成 C-S-H 凝胶,而是促进尾矿硅铝酸盐的溶解和缩合.当 $n(\text{Ca})/n(\text{Si}) > 0.6$ 时,产物以 C-A-S-H 为主,N-A-S-H 难共存;当 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 为 0.2~0.6 时,产物为 C-A-S-H 和 N-A-S-H 多项共存^[32].

水热活化和化学活化是潜在火山灰活性尾矿制备稳定结晶态单组分地聚合物的主要方法^[33],如低钙高硅尾矿中的石英、钠长石和钾长石等矿物可采用高碱性钾、钠盐复合热活化制备地聚合物反应前体.高碱性 NaOH 可使矿物转化为硅酸钠及类沸石相,这种碱液质量分数一般为 20%,活化温度控制在 400~600 ℃^[34-35].当尾矿中含有黄铁矿等硫、铁矿物时,需要更高的碱性才能获得较好的活化效果^[36].

尾矿的矿物属性决定活化的用碱量和温度,同时活化产物的力学性能也与尾矿的矿物组成相关.当尾矿以绿辉石为主要矿物时,制备的地聚合物抗压强度最高达 117.3 MPa;以石英、钠长石为主要矿物时,制备的地聚合物抗压强度最高只能达到 25.0 MPa^[37-38].尾矿的矿物属性和成分不同,活化制度不同.方解石、白云石和高岭石等高钙尾矿可采用硅酸钠、偏硅酸钠溶液活化^[39].高钙尾矿采用弱碱活化可形成钙硅酸盐水合物,地聚合物凝胶量较少,凝胶四面体 Si 配位较低,抗压强度只有 1.0~2.0 MPa.当添加 Si-Al 质矫正剂将四面体 Si 配位提高至 80% 时,地聚合物抗压强度可达到 (16.0±2.0) MPa^[40].当碱熔-水热活化硅酸盐尾矿时,在 900 ℃ 以上与高碱混合熔融后发生水热反应,可合成沸石、方钠石和霞石等硅铝酸盐碱熔产物,活化反应过程中需要搅拌以及对 pH 值、温度和 Si、Al 浓度进行调控^[41].当碱-水热活化含石英、钠长石、白云母和微斜长石等硅酸盐矿物的尾矿时,可采用 NaOH 与尾矿以质量比 1:4 混合,在 200 ℃ 下水热活化 4 h,使硅酸盐矿物的晶体结构发生解聚,与 NaOH 反应生成玻璃态铝硅酸钠或硅酸钠,从而发挥碱性活化剂作用,进一步与矿粉

反应生成地聚合物胶凝材料,此方法制备的地聚合物具有较高的力学性能^[37-38]。

综上,分析尾矿的主要矿物组成可以优选活化方法、设计凝胶结构。石英、钾/钠长石为主的高硅铝低钙尾矿,可采用强碱性碱金属活化剂,诱导 SiO_3^{2-} 、 AlO_2^- 单体的聚合或水化产物的生成,形成非晶态类沸石相聚合网络。钙长石等含钙硅铝酸盐矿物经强碱性碱金属活化剂溶蚀后,活化剂电离的 Na^+ 、 K^+ 可与矿物中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生离子交换,与 SiO_3^{2-} 、 AlO_2^- 、 OH^- 反应生成硅酸盐和氢氧化物沉淀^[42],矿物中的Fe、Mg和Ca等元素有助于此类反应的进行,形成钙-(钠)铝硅酸盐水合物或Mg-Al双氢氧层状化

合物。尾矿中的高岭石和云母等层状矿物结构中的铝氧八面体比硅氧四面体更易被碱破坏, Na^+ 亦可置换出矿物中的 Ca^{2+} ,与碱溶解产生的 AlO_2^- 、 SiO_3^{2-} 反应生成水钙沸石等产物^[43]。尾矿中的方解石和白云石等碳酸盐矿物可采用硅酸钠等活化剂活化,硅酸钠水解生成硅酸和NaOH,可促进 Ca^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的反应以及C-S-H的生成,消耗 Ca^{2+} 促进碳酸盐的溶解平衡。

2.4 尾矿活化效率评价

尾矿制备水泥SCM活化效率和反应程度的评价方法(见表2)均可直接或间接地测试和表征活化尾矿的活性反应效率或在水泥体系中的胶凝反应能力。

表2 尾矿SCM活性评价方法
Table 2 SCM activity evaluation methods of tailings^[30,38,45-47]

Method	Advantage	Disadvantage
Dissolution	The dissolution reaction and efficiency of active Si^{4+} and Al^{3+} should be directly measured	The reaction of tailings in cement-based material can not reflect
CaO absorption	The reaction efficiency of Si^{4+} , Al^{3+} , and Ca^{2+} in activated tailings is directly reflected, and accurate evaluation of their pozzolanic activity	Effects without Ca^{2+} are not evaluated
TG	The new phase and the hydration products are evaluated	The activation efficiency and reaction mechanism are not intuitive
Strength	Showing mechanical properties, more suitable	The analysis of principle is poor
XRD	The amount of amorphous transformation and the phase change of hydration products can be shown to analyze the mechanism of reaction activity	The relationship between phase and activity needs to be established
Hydration	Hydration capacity and efficiency are evaluated by reaction heat release	Can not reflect the change of activation properties
Electric conductivity	The time required for material activation reaction is characterized by volcanic ash reaction	The test is affected by conductive impurity ions

周宇等^[31]研究了溶解度法、石灰吸收法、水化反应法、强度值法、XRD和TG对同一组热活化尾矿的活性评价结果,发现几种方法的评价结果趋于一致。

2.5 尾矿活化制备SCM的性能

2.5.1 尾矿属性与成分影响

统计分析研究表明:用尾矿制备的水泥SCM替代普通水泥SCM,86%替代率会造成3%~19%的工作性能损失^[4];一般而言,高替代率易造成孔隙率和细孔的增加,使水泥SCM的性能与替代率成反比,建议替代率不大于25%。这是因为当替代率高于25%时,大部分尾矿制备的水泥SCM强度将明显低于参照值^[10]。性能变化主要与尾矿中的矿物属性、含量和粒度有关,尾矿中的云母、长石和黏土等硅铝酸盐矿物具有比水泥中的硅酸盐更强的亲水性和水分子结合能力,容易造成浆体自由水的损失和更大的需水量。此外,尾矿的晶粒尺寸、烧失量、化学成分及含钙矿物含量也会影响SCM力学性能的发展。尾矿早期特性与 Fe_2O_3 、 K_2O 和 SO_3 的含量呈正相关,工作

性和终凝时间与 Al_2O_3 和pH值呈负相关,比表面积和 SiO_2 含量与力学性能正相关,氧化钙含量、烧失量和粒度影响硬化浆体的孔隙率^[37]。尾矿中常伴有硫铁矿矿物,如黄铁矿(FeS)等,易导致酸化,在硅酸盐水泥体系中,黄铁矿水化可生成AFt,在碱金属作用下,黄铁矿发生碱氧化,对SCM的性能有不利影响^[16]。依据尾矿的矿物属性和化学成分可以分析判断尾矿制备的SCM对水泥硬化后材料性能的影响,并在活化和应用过程中进行优化调控。尾矿中常存在一些不利于水泥基材料性能的MgO、 SO_3 、 Na_2O 和有机物等成分,其对尾矿制备SCM的性能影响和控制指标见表3。

2.5.2 活化影响

机械活化或热活化可提高尾矿制备的水泥SCM力学性能。机械活化影响早期力学性能,热活化影响水化特征和后期力学性能。尾矿经选矿加工和活化后,矿物表面的物理化学性质发生了改变,颗粒变细,多孔性和团聚黏附性增加,制备的水泥SEM吸水率通常可达7.15%,导致工作性能降低,外加剂吸

表3 不利于SCM性能的尾矿成分及限量
Table 3 Components and limitations hinders SCM performance of tailings^[44]

Item	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Organic
Mineral	Dolomite, talcum	Sulfate, pyrite, et al	Felspar, alkali metal mineral	Clay, et al
Perniciousness	Expansion	Sulphate	Alkalization	Slow-setting, high porosity
Limit(by mass)/%	≤4.0	<3.5	≤5.0	≤5.0

附量增大^[45]。而热处理会使SCM的干容重、饱和容重和表观密度增加,减少材料的多孔性,降低吸水率及吸附现象。

碱活化尾矿制备的地聚合物胶凝材料比普通水泥更能抵抗酸和硫酸盐的侵蚀,具有优异的机械性能、较少的多孔结构、良好的耐腐蚀性和重金属固化能力^[32,46-47]。尾矿制备的地聚合物3D网络结构对有害元素(Cr、Cu、Ni、Zn和Mn)的固化率大于98%,对As、Sb、B和V等难固化的阳离子有较好的固化效果,固化效率可分别达到93%、80%、82%和95%以上^[11]。

3 结论

(1)尾矿的活性与矿物属性相关,尾矿中高钙、高铝、晶体结构有序化程度低的矿物一般具有高反应活性,硅铝酸盐矿物经活化后可具备火山灰活性。

(2)尾矿中结晶度高的矿物呈惰性,活化是激发其活性的关键技术。机械活化是降低尾矿结晶度且增加活性表面的主要方法;热活化需要根据尾矿的矿物属性,采用热分析法确定合理的活化温度以达到预定的活化效果;化学活化是尾矿转变为非晶态最有效的方法。“低钙高碱、高钙低碱”原则适用于活化剂的选择,活化剂类型会影响水化胶凝产物及微观结构。

(3)尾矿制备水泥SCM的可行方案主要有3类:通过多种活化方式协同,使尾矿溶出活性基团,在碱性条件下与辅助活性材料协同反应生成新生水化产物和紧密结构;通过碱-熔、碱-热作用使尾矿溶解,通过反应条件的调控合成地聚合物;通过高温煅烧使尾矿生成具有水化胶凝性的新矿相,这种活化方式一般需要含有高钙矿物或高岭土。

(4)尾矿制备的水泥SCM性能与替代率成反比,建议替代率不大于25%。碱激发尾矿制备的地聚合物胶凝材料具有更优异的性能,尾矿制备低碳胶凝材料的研究未来仍然具有创新性和挑战性。

参考文献:

[1] YUN W C, YONG J K, CHOI O, et al. Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement[J].

Construction and Building Materials, 2009, 23(7):2481-2486.
[2] ONUAGULUCHI O, EREN O. Cement mixtures containing copper tailings as an additive: Durability properties[J]. Materials Research, 2012, 15:1029-1036.
[3] SIMONSEN A M T, SOLISMAA S, HANSEN H K, et al. Evaluation of mine tailings' potential as supplementary cementitious materials based on chemical, mineralogical and physical characteristics[J]. Waste Management, 2020, 102: 710-721.
[4] BAGGER A M T, KUNTHER W, SIGVARDSEN N M, et al. Screening for key material parameters affecting early-age and mechanical properties of blended cementitious binders with mine tailings[J]. Case Studies in Construction Materials, 2021, 15: e00608.
[5] KIVENTER J, PERUMAL P, YLINIEMI J, et al. Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review, international journal of minerals[J]. Metallurgy and Materials, 2020, 27(8): 1009-1020.
[6] SAEDI A, ZANJANI A J, KHODADADI-DARBAN A. A review on different methods of activating tailings to improve their cementitious property as cemented paste and reusability [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 270: 110881.
[7] PERUMAL P, KIVENTERÄ J, ILLIKAINEN M. Influence of alkali source on properties of alkali activated silicate tailings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 271:124932.
[8] SICAKOVA A, KOVAC M. Technological characterisation of selected mineral additives[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 385(1):0112408.
[9] SHI C J, ROY D, KRIVENKO P. Alkali-activated cements and concretes[M]. London: CRC Press, 2006:104-126.
[10] MARUTHUPANDIAN S, CHALIASOU A, KANELLOPOULOS A. Recycling mine tailings as precursors for cementitious binders-Methods, challenges and future outlook [J]. Construction and Building Materials, 2021, 312:125333.
[11] 姚耿. 机械活化硅质尾矿水化反应特性研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.
YAO Geng. Characterization of hydration reaction of mechanically activated siliceous tailings[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2020. (in Chinese)
[12] VARGAS F, MAURICIO L. Development of a new supplementary cementitious material from the activation of copper tailings: Mechanical performance and analysis of factors[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 182:427-436.
[13] KIVENTERA J, SREENIVASAN H, CHEESEMAN C, et al. Immobilization of sulfates and heavy metals in gold mine

- tailings by sodium silicate and hydrated lime [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6:6530-6536.
- [14] WEI B, ZHANG Y M, BAO S X. Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 145:236-242.
- [15] YAO G, LIU Q, WANG J X, et al. Effect of mechanical grinding on pozzolanic activity and hydration properties of siliceous gold ore tailings [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 217:12-21.
- [16] MAKO E, FROST R L, KRISTOF J, et al. The Effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 244:359-364.
- [17] COCCO C, GARRONI S, ENZO S, et al. Ball milling of silica-based pyroclastic scoriae: Measurement of mechanochemical reactivity by radical scavenging [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122:2773-2782.
- [18] PACHECO-TORGAL F, CASTRO-GOMES J, JALALI S, et al. Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37:933-941.
- [19] 李北星, 陈梦义, 王威, 等. 梯级粉磨制备铁尾矿-矿渣基胶凝材料 [J]. *建筑材料学报*, 2014, 17(2):206-211.
- LI Beixing, CHEN Mengyi, WANG Wei, et al. Preparation of iron tailings and slag based cementing materials by step grinding [J]. *Journal of Building Materials*, 2014, 17(2):206-211. (in Chinese)
- [20] CHENG Y H, HUANG F, LI W C, et al. Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 118:164-170.
- [21] PENG K, YANG H M, OUYANG J. Tungsten tailing powders activated for use as cementitious material [J]. *Powder Technology*, 2015, 286:678-683.
- [22] NIU H, HELSER J, CORFE I J, et al. Incorporation of bioleached sulfidic mine tailings in one-part alkali-activated blast furnace slag mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 333:127195.
- [23] 张钊. 碳酸盐粉体对砂浆性能的影响研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2016.
- ZHANG Zhao. Research on the effect of carbonate powder on mortar properties [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)
- [24] 刘数华, 阎培渝. 石灰石粉在复合胶凝材料中的水化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2008(10):1401-1405.
- LIU Shuhua, YAN Peiyu. Hydration properties of limestone powder in composite cementitious materials [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008(10):1401-1405. (in Chinese)
- [25] FERNANDEZ R, MARTIRENA F, SCRIVENER K L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41:113-122.
- [26] LI C, WAN J H, SUN H H, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3):515-520.
- [27] PROVIS J L. Alkali activated materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114:40-48.
- [28] ZHAO Y L, QIU J P, GUO Z B, et al. Activation the hydration properties of illite-containing tailings to prepare a binder for cemented paste backfill [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318:125989.
- [29] YU L, ZHANG Z, HUANG X, et al. Enhancement experiment on cementitious activity of copper-mine tailings in a geopolymer system [J]. *Fibers*, 2017, 5(4):47.
- [30] KIVENTERA J, LANCELLOTTI I, CATAURO M, et al. Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187:76-84.
- [31] 周宇, 徐方, 顾功辉, 等. 地聚合物早期抗压强度及分子动力学模拟 [J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(1):93-98, 120.
- ZHOU Yu, XU Fang, GU Gonghui, et al. Early compressive strength and molecular dynamics simulation of geopolymers [J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(1):93-98, 120. (in Chinese)
- [32] SHI C J, QU B, PROVIS J L. Recent progress in low-carbon binders [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 122:227-250.
- [33] KE X Y, BERNAL S A, YE N, et al. One-part geo-polymers based on thermally treated red mud/NaOH blends [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(1):5-11.
- [34] LIN W Q, ZHOU F Y, LUO W J, et al. Effect of alkali cation type on compressive strength and thermal performance of the alkali-activated omphacite tailing [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 306:124647.
- [35] BAO S X, LUO Y P, ZHANG Y M. Fabrication of green one-part geopolymer from silica-rich vanadium tailing via thermal activation and modification [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29:177-184.
- [36] CIHANGIR F, ERCIKDI B, KESIMAL A, et al. Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 30:33-43.
- [37] TIAN X, XU W Y, SONG S X, et al. Effects of curing temperature on the compressive strength and microstructure of copper tailing-based geopolymers [J]. *Chemosphere*, 2020, 253:126754.
- [38] LIU Q, LI X C, CUI M Y, et al. Preparation of eco-friendly one-part geopolymers from gold mine tailings by alkaline hydrothermal activation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298:126806.
- [39] WAN Q, RAO F, SONG S X, et al. Consolidation of mine tailings through geopolymer-ization at ambient temperature [J]. *Journal of the American ceramic society*, 2019, 102(5):2451-2461.
- [40] 郑蕤陈, 刘琳. 碱激发体系凝结时间和早期抗压强度变化规律 [J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(11):1214-1219.
- ZHENG Hongchen, LIU Lin. Variation of coagulation time and early compressive strength of alkali excitation system [J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 26(11):1214-1219. (in Chinese)

- [41] ESPEJEL-AYALA F, SOLIS-LOPEZ M, SCHOUWENAARS R, et al. Sintesis de zeolita P utilizando jales de cobre[J]. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2015, 14(1):205-212.
- [42] 殷义栋, 鲁安怀, 李艳, 等. 大庆油田三元复合驱液与储层矿物反应性研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6):811-820.
YIN Yidong, LU Anhuai, LI Yan, et al. Study on reactivity of ternary compound flooding and reservoir minerals in Daqing Oilfield [J]. Journal of Petromineralogy, 2015, 34(6):811-820. (in Chinese)
- [43] LUXAN M P, MADRUGA F, SAAVEDRA J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement[J]. Cement and Concrete Research, 1989, 19(1), 63-68.
- [44] SICAKOVA A, KOVAC M. Technological characterisation of selected mineral additives[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 385:012048.
- [45] INCE C. Reusing gold-mine tailings in cement mortars: Mechanical properties and socio-economic developments for the Lefke-Xeros area of Cyprus[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 238:117871.
- [46] 林伟青, 周方圆, 罗文君, 等. 养护温度对白云岩碱激发净浆断裂性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(7): 672-676, 729.
LIN Weiqing, ZHOU Fangyuan, LUO Wenjun, et al. Effect of curing temperature on fracture performance of dolomite alkali excited pure pulp [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(7): 672-676, 729. (in Chinese)
- [47] 李克亮. 碱激发水泥固化重金属和放射性金属分析[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(2):310-314.
LI Keliang. Analysis of heavy metals and radioactive metals solidified by alkali excited cement [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2):310-314. (in Chinese)