

Study on the micro-mechanism of hydration of copper tailings powder with CNTs as a geopolymmer

Ruifeng Cheng Bingzhi Xiang

Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang, Jiangxi, 330098, China

Abstract

In the field of contemporary building materials, the development concepts of greening and high-performance are becoming increasingly prominent. Replacing cement with solid waste is one of the effective approaches to transform waste into treasure and achieve green resource utilization. This project investigates the use of solid waste—copper tailings powder—to replace 45% of cement in the preparation of composite cementitious materials. To meet the expected performance standards, chemical activation of desulfurization gypsum (DG) and dispersion of hydroxyl-modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with gum arabic (AG) were employed to formulate an environmentally friendly copper tailings-based cement composite material (CTC). The mechanical properties and SEM morphology of the CTC gel system were tested, and XRD analysis of its crystalline phases was conducted to explore the reinforcement mechanism of MWCNTs in the copper tailings-cement gel system. This research contributes to the resource utilization of copper tailings solid waste, provides theoretical basis and technical support for developing high-performance geopolymers, and facilitates the advancement of the building materials industry toward green and sustainable development.

Keywords

copper tailings; MWCNTs; graphene oxide; solid waste

CNTs 增强铜尾矿粉地质聚合物的水化微观机理研究

成瑞凤 相秉志

江西科技学院，中国·江西南昌 330098

摘要

当代建筑材料领域，绿色化、高性能化发展理念愈发显著。用固废替代水泥，是变废为宝，绿色资源化应用的有效途径之一。本项目研究利用固体废弃物—铜尾矿粉代替45%的水泥制备复合胶凝材料。为了达到预期的性能标准，采用脱硫石膏（DG）化学激发、以阿拉伯胶分散剂（AG）分散羟基改性的多壁碳纳米管（MWCNTs），配制增强材料来制备环境友好型铜尾矿基水泥复合材料（CTC）。并对CTC胶凝体系进行力学性能和SEM形貌测试，以及对CTC胶凝体系的晶相进行XRD测试，探究MWCNTs在铜尾矿粉-水泥胶凝体系中的增强机理。这有助于实现铜尾矿固废的资源化利用，为开发高性能地质聚合物提供理论依据和技术支持，有利于推动建筑材料行业朝着绿色、可持续的方向发展。

关键词

铜尾矿；MWCNTs；氧化石墨烯；固体废物

1 引言

江西省拥有丰富的铜资源和最大的铜矿，产生并堆积了大量铜尾矿固体废弃物。铜尾矿，也和其工业废弃如废玻璃、矿治固体废弃物等一样，可作为建筑材料回收利用，用于建筑行业制备铜尾矿基水泥复合材料（CTC）^[1]。但是 CT 粉末的火山灰活性较低，导致颗粒与水化产物之间的粘聚力

【基金项目】江西省教育厅科技项目（项目编号：GJJ2402506）；江西科技学院校级自然项目（项目编号：23ZRZD02、ZR2109）。

【作者简介】成瑞凤（1980-），女，硕士，讲师，从事建筑材料研究。

较小，影响了水分子的吸附，对减少水凝结的作用较小^[1]，不可避免地会产生微裂缝。微裂纹的扩展甚至断裂的发展将破坏混凝土结构的完整性，并降低耐久性。为了在纳米尺度上解决这一关键问题，许多工程开始研发使用碳纳米增韧材料。纳米增强材料，如碳纳米管（CNTs）^[2]和氧化石墨烯（GO）^[3]，可将增强行为；从宏观水平转移到纳米尺度。MWCNTs 增强试件的刚度、断裂能和延性都显著提高^[4]。掺量为 0.1wt% 的功能化碳纳米管和 45% 的铜尾矿粉的试样具有较高的抗压、抗折强度和较低的吸水率。

2 材料和制备方法

2.1 材料

铜尾矿由江西铜业股份有限公司提供，它是一种细

小, 类似沙子和淤泥的混合物, 主要成分为二氧化硅 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)、氧化钙 (CaO)、氧化铁 (Fe_2O_3) 等。AG($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3$, AR, 分子量 $2.5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$) 购自中国医药化学试剂有限公司(上海, 中国)。

P.O42.5 普通硅酸盐水泥由江西海螺水泥有限公司生产, 通过对铜尾矿和水泥化学成分的测试, 铜尾矿的化学成分(质量分数)和水泥的化学成分(质量分数)见表1, 参照《水泥化学分析方法(GB/T176-2008)》, 水泥的化学成分主要为 CaO 和 $\text{SiO}_2^{[5]}$ 。

MWCNTs 购自试论纳米技术港口公司(NTP, 深圳, 中国)。物理性质参考表 2-1 和表 2-1。

表 2-1 MWCNTs 物理性质

| 产品名词 | 外径 /nm | 长度 / μm | 纯度 (%) | 比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|---------|--------|--------------------|--------|---|
| L-MWCNT | 20-40 | 5-15 | 99 | 90-120 |

2.2 试样制备

2.2.1 分散液制备

第一步, 使用磁力搅拌器将 AG 完全溶解。第二步, 将 MWCNTs 分散在 AG 溶液中并充分搅拌^[6]。第三步, 在功率为 900W 的超声波作用下, 持续时间至少为 30min。配

制 6 种不同浓度的 GA 表面活性剂溶液, MWCNTs 浓度为 0.16 g/L。制备图参考图 2.1 的第 1 阶段。

测试清液时, 将样品在频率为 120 kHz, 功率为 900 W 的超声波清洗器中超声分散, 同时保持温度恒定为 20°C。超声分散 30 分钟后, 所有样品使用 H/T16MM 高速离心机在 2000rpm 和室温(25°C)下旋转 30 分钟以分离 MWCNT 附着物。离心后, 从沉淀中分离出上清液, 上清液用于进一步分析。

2.2.2 MWCNTs 增强铜尾矿基胶凝材料试样制备

依据水灰比(w/c)为 0.4 制备净浆试样, 根据水化比配置的 MWCNTs 悬浮液^[7], 一次性倒入搅拌锅中, 加入铜尾矿和水泥干混粉进行搅拌。C0 试样为纯水泥。其它复合水泥试样 CTC0, CTC1, CTC2, CTC3, CTC4 配比: 水泥占比 55 wt.%, 铜尾矿粉占比为 45 wt.%; MWCNTs (wt.%) 的掺量分别为 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08。

120 秒进行慢速搅拌, 60 秒进行快速搅拌后浇注成型。24 小时后脱模, 将试样储存在专用养护箱中, 在 20°C 和 95% 湿度下, 养护到相应的龄期。试样的制备过程如图 2.1 第 2 和第 3 阶段。

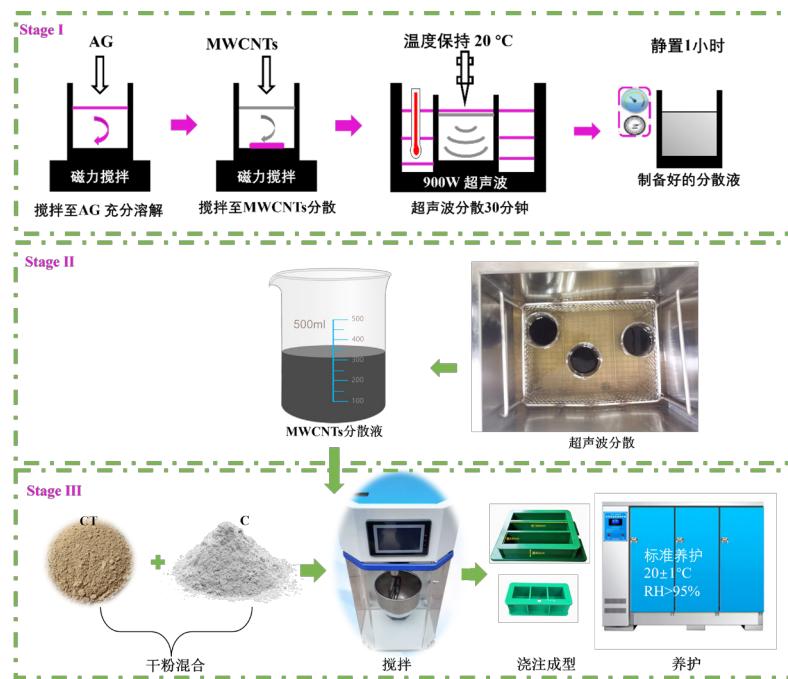


图 2.1 MWCNTs 分散液和 CTC 试样制备流程

3 结果与讨论

3.1 力学性能测试

通过 6 组试验验证了 MWCNTs 理想掺杂改性比例对铜尾矿水泥浆体力学性能的有利影响。引入 AG 来制备 MWCNTs 的分散液, 形成 MWCNTs 和 AG 的混合分散体。对 6 个试件进行了抗压强度测试。空白 C0 组和其他 5 组 CTC 复合浆体的力学强度如图 3.1(a)-(b) 所示。与样品 C0 相比, 添加 30% 的铜尾矿使 CTC1 的力学性能下降。

材料在 3d、7d 和 28d 的抗压强度分别降低 19.2%、49.3% 和 40.8%。同样, 抗折强度分别下降了 38.1%、36.7% 和 36.1%。与对比组 CTC0 相比, 掺入 MWCNTs 米粒子改性增韧材料的各组试样, 其力学性能均显著提升。具体而言, 单一纳米改性的 CTC1 和 CTC2 组在 3 天龄期的抗压强度较 CTC0 分别提高了 25.3% 和 5.1%; 7 天龄期抗压强度分别提高 30.3% 和 33.3%; 至 28 天龄期时增幅分别为 24.4% 和 23.2%。而复合改性的 CTC3 组增强效果更为显著, 其 3 天、

7天和28天抗压强度分别较CTC0提高了63.9%、56.0%和42.5%。CTC3组的抗折强度同样表现出优异的增强效果，3天、7天和28天龄期分别较CTC0提高了18.8%、74.2%和91.4%。值得注意的是，CTC3组在3天龄期时力学性能已

与空白试样C0相当；至7天及28天龄期时，其抗压与抗折强度均开始优于C0组。尤其28天龄期时，CTC3组的抗压强度较C0提高了12.3%，抗折强度提高了56.0%，显示出显著的增强与增韧效应。

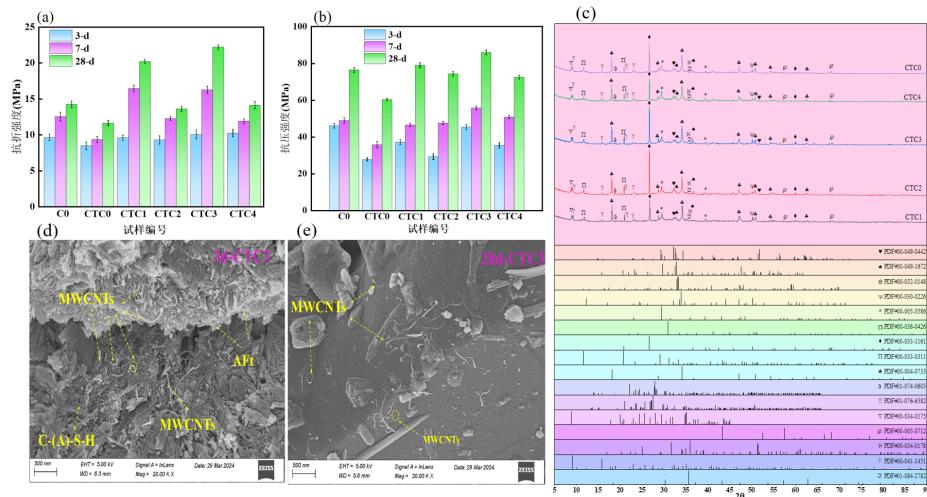


图3.1 试件力学强度 (a)(b),28d-XRD 晶相图 (c),28-SEM 形貌测试图 (d)(e)

3.2 XRD 测试

CTC所有试样主要晶相有方解石(CaCO_3)、石英(SiO_2)、波特兰石($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、钙矾石($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-}(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$)，如图3.1(c)所示的养护龄期28d时试样的XRD图谱。所有试样的晶相类型没有显著差异。定量X-射线衍射分析显示，样品的主晶相组分有4个强度较高的峰：18.02°(2θ)、31.02°(2θ)、26.62°(2θ)和19.40°(2θ)，分别代表波特兰石、白云石、石英和方解石。MWCNTs改性试样CTC3在形成波特兰石($\text{Ca}(\text{OH})_2$)晶相方面略优于所有其它样品。

3.3 SEM 测试

当与AG分散混合时，MWCNTs的分散性得到了改善，从而产生了更明显的增强效应。此外，值得注意的是，AG和MWCNTs管倾向于相交并创建整合在水泥基质中的独特的三维构型。如图3.1(d)-(e)，MWCNTs和水化物互锁现象可能显著改善CTC3水泥浆体样品3天和28天的微观结构，28d试样SEM形貌已经显示完全水化，碳纳米管已经和水化物质胶结在一起，提高水泥浆体的力学性能。水泥中的水化产物如C-S-H和CH通过MWCNTs相互连接，形成水化基质框架。高长径比的多壁碳纳米管可以有效地阻止微裂纹的扩展，起到桥梁的作用，从而抑制裂纹面的分离^[7]。这也与CTC3试样优异的力学性能相一致。

XRD测试：对养护3d、7d、28d的胶凝体系粉末样品进行XRD测试。不同的养护龄期对应着胶凝体系不同的水化阶段，通过对不同龄期样品的测试，可以全面了解水化过程中物相组成的变化规律。通过对XRD图谱的分析，确定不同龄期下胶凝体系中各种水化产物的种类，如C-S-H凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Aft(钙矾石)等，并根据衍射峰的强度变化，半定量地分析各物相的相对含量。同时，观察水化产物结晶

程度的变化，结晶程度的高低直接影响着胶凝体系的强度和耐久性等性能，为衡量MWCNTs对胶凝体系水化反应和性能的影响提供分析依据。

4 结论

本研究考查了MWCNTs作为CTC基质的增韧改性添加剂时在增强胶凝基质方面的提升。对试样进行的力学性能，XRD水化晶相，SEM形貌测试，结果表明，纳米材料分散液的加入提高了试样的力学性能，优化配比的MWCNTs纳米材料CTC增强试件的性能优于标准试件。这种制备新型纳米CTC复合胶凝材料的工艺，扩大了固体废物资源化利用的渠道。

参考文献

- [1] 丁锐,王宏恩,张士停,等.钢渣火山灰活性激发研究进展[J].北方建筑,2024,9(04):101-105.
- [2] 赵志方,郑珍珍,刘艳明,等.碳纳米管对面板混凝土早龄期水化动力学性能的影响[J].浙江工业大学学报,2025,53(05):554-564.
- [3] 李新,孟祥瑞.氧化石墨烯基固废再生混凝土的制备及性能研究[J].功能材料,2025,56(06):6091-6099+6118
- [4] 赵静威.石墨烯与碳纳米管增强水泥砂浆的力学与电学性能研究[D].沈阳工业大学,2024.DOI:10.27322/d.cnki.gsgyu.2024.000645.
- [5] 陈绍伟,刘明涛,卢采梦.聚羧酸减水剂与水泥的适应性及其试验方法[J].新型建筑材料,2024,51(03):66-69.
- [6] 马强,杨鹏飞,陈伟.多壁碳纳米管分散性及其对砂浆力学性能影响研究[J].广州建筑,2024,52(09):94-97.
- [7] 邹辉銮,陈国华,欧阳政,等.多壁碳纳米管对水泥基建筑材料力学性能和微观结构的影响研究[J].化学与粘合,2024,46(06):543-546+565.