

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.01.021

钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材固结铜尾矿性能

黄绪泉^{1,2}, 侯浩波², 周旻², 汪韦兴²

(1. 三峡大学 水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 武汉大学 资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要:水泥作为传统尾矿固结材料造成尾矿充填成本居高不下, 而钢渣和氟石膏等工业废渣利用率不高, 因此采用其制备钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材来替代水泥, 需要对其固结尾矿性能进行研究。通过对不同时间尾矿固结浆体的泌水量及流动度、不同水化龄期抗压强度变化趋势研究, 发现钢渣-矿渣-氟石膏基明显优于 P·O 42.5 级水泥和中国 2 种常用尾矿固结剂, 其尾矿固结体浸出液 3 d 后的 PH 值均在 9.0 以下, 远低于这 3 种高碱性尾矿固结材料, 浸出液氟离子浓度极低, 对环境影响小。SEM 分析也显示掺钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材的尾矿固结体具有较为密实的微观结构。

关键词:钢渣; 氟石膏; 尾矿; 抗压强度; 毒性

中图分类号:X754 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2014)01-0138-04

Properties of Cemented Copper Tailings Backfill with Steel Slag-Blast Furnace Slag-Fluorgypsum-Based Cementation Material

Huang Xuquan^{1,2}, Hou Haobo², Zhou Min², Wang Weixing²

(1. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, P. R. China;
2. Department of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: Cement is a traditional tailings cementation material, which causing the high tailings backfill cost. However, the utilization rate of industrial waste residue, such as steel slag and fluorgypsum, is low. So the steel slag-blast furnace slag-fluorgypsum-based cementation materials preparation with industrial waste residue substitutes for cement. As a result, its cementation tailings performances must be studied. According to mortar fluidity and bleeding quantity of tailing cementation slurry at different time and compressive strength change trend at different hydration ages, the performance of steel slag-blast furnace slag-fluorgypsum-based cementation materials is significantly better than P·O42.5 grade cement and two kinds of commonly used cementation agents in China. After soaking for three days, the pH value of these tailings solidification bodies leaching liquid is less than 9.0, which is much lower than the pH values of three kinds of high alkaline tailings cementation materials mentioned before. Leaching liquid fluorine ion concentration is extremely low. With less impact on environment. SEM analysis also show that these tailings solidification bodies mixing with the steel slag-blast furnace slag-fluorgypsum-based cementation materials have relatively dense microstructure.

Key words: steel slag; fluorgypsum; tailings; compressive strength; toxicity

尾矿是矿山开采产生的颗粒废物, 一般主要堆 染, 尾矿库和采矿产生的采空区也带来了巨大的安
积在尾矿库中, 大量尾矿堆放已引起严重的环境污 全隐患。采用尾矿胶结充填技术进行井下充填, 可

收稿日期:2013-02-02

基金项目:三峡大学人才科研启动基金(KJ2012B029); 宜昌市研究与开发计划(A13-302a-07); 国家高技术研究发展计划(2009AA064004)

作者简介:黄绪泉(1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事固体废物处理与资源化研究, (E-mail)huangxuquan@126.com。
侯浩波(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail)hbb-bhh@163.com。

以在保护资源环境和提高效益的前提下,实现矿山可持续发展,但传统尾矿固结充填技术中使用水泥作为固结材料来固结尾矿^[1-6],水泥单耗量大,造成尾矿充填成本居高不下,严重制约了充填技术的使用和发展。

因此,寻求价格低廉、来源广泛的水泥替代品,减少水泥用量是降低充填采矿法成本的重要途径。王新民等^[7]采用 80% 粉煤灰和 20% 水泥制备成性能良好的矿井自流平充填用胶结材。祝丽萍等^[8]以石灰和脱硫石膏激发粉煤灰制备胶结材固结尾矿,28 d 固结体强度可达 3~7 MPa,同时发现赤泥 50%、矿渣 30%、脱硫石膏 10% 和熟料 10% 制备胶凝材料,其 1 d 和 7 d 抗压强度分别比水泥固结充填试块提高了 80% 和 44%^[9]。吕宪俊等^[10]、侯浩波等^[11]利用 60% 以上矿渣和少量活化剂制备尾矿固结材料,掺量低且固结尾矿性能优良。Ercikdi^[12-13]采用矿渣、硅粉和粉煤灰替代水泥用于高硫尾矿固结充填研究。Wang 等^[14]采用 10%~12.5% 水泥、10%~12.5% 粉煤灰、75%~80% 磷石膏和废石混合制备充填浆体,磷石膏中块状颗粒起填充骨料作用,28 d 和 90 d 固结体抗压强度分别可达到 0.81 和 2 MPa,但磷石膏作为良好资源未得到体现。Cihangir 等^[15]采用硅酸钠和氢氧化钠激发矿渣替代水泥,进行胶结高硫尾矿研究,360 d 强度分别比水泥提高 3 倍以上。芬兰澳托昆普集团公司^[16]采用矿渣配制胶凝材料用于固结充填,性价比高。Ouellet 等^[17]采用水泥、粉煤灰和炉渣作固结材料,可显著提高充填体早期强度。Petroliro^[18]发现磷石膏煅烧和玻璃磨细后可替代部分水泥作胶结剂用于胶结充填,可降低充填成本并提高充填体强度。

综上所述,采用工业废渣替代水泥制备复合胶凝材料是大势所趋,但研究多集中在粉煤灰和矿渣等方面,直接利用工业石膏制备石膏类胶凝材料尾矿固结充填的研究较少,未见利用氟石膏作为主要原料制备胶结材用于尾矿固结充填研究。另外,钢渣和矿渣具有相似的化学成分和矿相组分,但钢渣活性不高研究极少,矿渣则作为高活性工业废渣,广泛用于生产水泥和作为高性能混凝土掺合料,其掺量一直达到 70% 以上,矿渣已不能再归为工业废弃物;氟石膏含对环境、动植物和人体危害的有害物质^[19],使其成为对环境影响最为严重、利用难度最大的工业石膏废渣之一。因此采用钢渣替代部分矿渣复合改性氟石膏,降低尾矿固结材料的中矿渣用量,研究这种新型钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材固结尾矿性能,意义明显。

1 原材料与实验方法

1.1 原材料

1.1.1 尾矿固结剂 氟石膏(FG)经脱酸处理粉磨,比表面积 827 m²/kg,矿相成分主要是无水石膏,含少量氟化钙。矿渣(BFS)比表面积 321.3 m²/kg,钢渣(SS)比表面积 373.4 m²/kg,熟料比表面积 334.6 m²/kg,自制 HJ2 外加剂。

表 1 W2 尾矿固结剂主要组分的化学组成 %

固结剂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
FG	40.6	0.6	0.2		58.0	0.1
BFS	38.7	29.9	15.9	8.0	3.7	1.2
SS	49.5	18.1	6.5	8.0		17.9

常用尾矿固结剂:P·O 42.5 水泥、中国常用尾矿固结剂 S1 和 S2(矿渣用量 70% 以上)。

W2 尾矿固结剂:钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材(40% 氟石膏,40% 矿渣,钢渣 15% 和 5% 熟料)+0.5% HJ2。

1.1.2 铜尾矿 铜尾矿为大红山铜矿废渣,平均粒径为 0.42 mm,其化学成分见表 2,其矿相主要有石英、钙铁榴石、方解石、白云石、辉石、铁钠锰闪石和利纹蛇石等矿物组成。

表 2 铜尾矿主要化学组成

成份	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
含量/%	23.5	40.9	3.2	11.9	1.6	13.1

1.2 实验方法

1.2.1 固结实验 按照固结材:尾矿=1:8 和 70% 固体浓度,称取尾矿、固结剂和水,入机搅拌 4 min,将浆体到入 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 试模,静置一定时间后,方可继续加入料浆,反复操作,直到料浆不再泌水,且填满试模为止,拆模密封试件,再入标准养护室(湿度 95%,温度 20±1℃)养护至规定龄期。

1.2.2 氟离子浸出毒性 取尾矿充填试件破型样,在 60℃ 烘至恒重,粉碎至 3 mm 以下,取试样:去离子水=1:1 质量比混合后按《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法 HJ557-2009》进行,取上清液测氟离子浸出毒性。

1.2.3 流动度实验 按照固结剂:尾矿=1:8 和 70%、75% 和 80% 固体浓度,称取尾矿、固结剂和水,入机搅拌 4 min,再参照《水泥胶砂流动度测定方法 GB/T2419-2005》进行流动度测定。

1.2.4 泌水量实验 称取烘干尾矿,按固结剂:

尾矿 = 1 : 8, 尾矿浆体固体浓度 70%, 混合搅拌 4 min, 将浆体倒入容量 250 mL 高型烧杯静置, 通过吸取上部泌出清水后烧杯前后质量差值, 来测定不同时间段泌水量。

1.2.5 微观形貌分析 尾矿胶结体破型后, 取核心样, 无水乙醇终止水化, 在 60°C 烘 48 h, 取样做 SEM 分析。

1.3 实验设备

精度为 0.1 mV 的 PHSJ-4A 精密 PH 计(氟离子复合电极), 85-2 型恒温磁力搅拌器, SHZ-C 型恒温水平振荡器, 日本株式会社 JSM-5610LV 扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 固结尾矿浆体泌水量和浆体流动度

从图 1 可知: 尾矿固结浆体泌水量随静置时间延长迅速增大, 0.5 h 后泌水量基本为一条直线, 亦即处于不泌水状态。而通过 0.5 h 浆体泌水量深入数据分析, 发现泌水量与静置时间的自然对数成典型线性关系(见表 3)。图中可以发现: P·O 42.5 级水泥固结尾矿浆体泌水量最小, W2 固结尾矿的浆体 0.5 h 泌水量均比国内常用固结剂 S2、S1 和 P·O 42.5 级水泥泌水量要大。说明钢渣-矿渣-氟石膏基复合胶凝材料固结尾矿, 能在保持尾矿浆体流动性情况下迅速泌出多余水分, 这有利于浆体结构形成和最终尾矿浆体强度的提高。

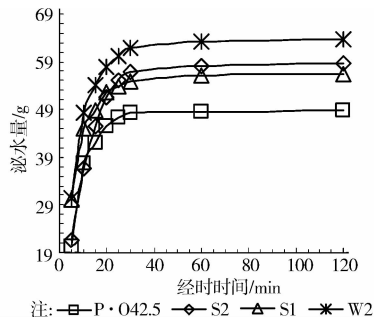


图 1 固结尾矿浆体在 1 h 泌水量变化

表 1 固结尾矿浆体在 0.5 h 泌水量变化关系式

固结剂	关系式	相关系数
P·O 42.5	$y=15.271\ln x-1.172$	0.937 6
S1	$y=13.689\ln x+10.497$	0.949 1
S2	$y=20.265\ln x-10.271$	0.993 2
W2	$y=17.460\ln x+4.866$	0.961 4

从图 2 可以看出, 在尾矿浆体浓度为 70%、75%和 80%时, W2 固结尾矿浆体流动性优于 S2、

S1 和 P·O 42.5 级水泥, 在浓度为 80% 时仍能保持流动度 26 cm 数值, 根据前期现场实验, 浆体流动度在 15 cm 以上, 就能满足整个充填流动性要求。因此 W2 固结尾矿, 浆体流动性能优良。

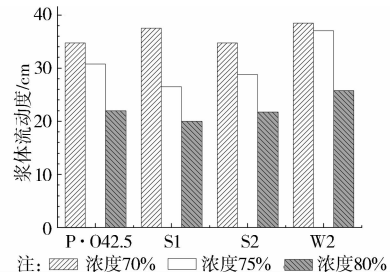


图 2 掺不同尾矿固结剂的尾矿浆体流动度变化

2.2 尾矿固结体抗压强度

从图 5 可知, 掺用 W2 的尾矿固结体的 60 d 强度明显高于掺 S2、S1 和 P·O 42.5 级水泥的尾矿固结体的强度, 掺用 S2 固结尾矿几乎没有效果, S1 固结尾矿虽有效果, 但不如 P·O 42.5 级水泥固结尾矿体的强度高。在整个水化过程中, 尾矿固结体强度均逐渐增长, 尾矿固结体强度与龄期的自然对数成良好线性关系(表 4), 掺用 W2 的尾矿固结体强度随龄期增长趋势最为明显。按照矿山回采工艺对尾矿固结体强度的不同要求^[20]: 强度大于或等于 4 MPa 的高强度等级尾矿固结体, 强度等于 2 MPa 左右的中强度等级尾矿固结体和强度小于 1 MPa 的低强度等级尾矿固结体。因此, W2 型尾矿固结剂胶结尾矿用于矿山充填, 以 28 d 抗压强度评价, 至少可以达到中强度等级尾矿固结体要求, 适合向

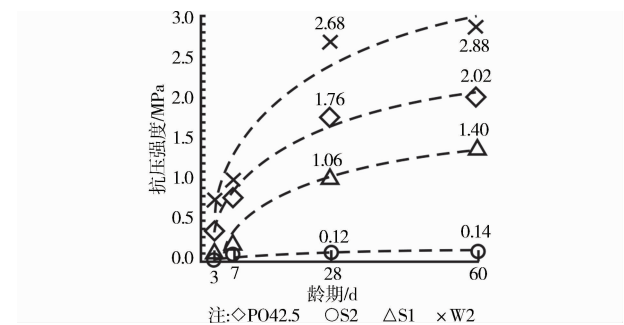


图 3 掺不同尾矿固结剂的固结体强度发展趋势

表 2 掺不同尾矿固结剂固结体强度和龄期的关系式

固结剂	关系式	相关系数
P·O 42.5	$y=0.568\ln x-0.242$	0.988 6
S1	$y=0.466\ln x-0.526$	0.975 2
S2	$y=0.033\ln x+0.0105$	0.984 7
W2	$y=0.797\ln x-0.255$	0.945 0

上分层进路的回采、向上水平分层的铺面的充填;若按照强度发展趋势预测,在 90 d 基本可以达到高强度等级尾矿固结体要求。

2.3 尾矿固结体浸出液 pH 值和氟离子浓度

表 3 中数据表明,P·O 42.5 和 S2 胶结的尾矿固结体的 pH 值在 12.0 以上,S1 胶结的尾矿固结体的 pH 值也在 11.0 以上,而采用 W2 胶结的尾矿固结体具有较低的 pH 值,在 10.0 以下,3 d 以后均保持在 9.0 以下,说明 W2 胶结尾矿固结体具有较低的碱度,采用其胶结的尾矿固结体浸出液对环境影响较小。从表 6 可知,固结体初始浸出液氟离子浓度都比较高,随着龄期延长,固结体浸出液氟离子浓度逐渐下降,7 d 降低了 71.1%,60 d 降低了 96.1%。整个水化硬化龄期,尾矿固结体总体均远低于饮用水国家标准 GB 5749—2006 规定小于 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 要求,说明 W2 型尾矿固结剂对环境的氟毒性危害小,几乎可以忽略。

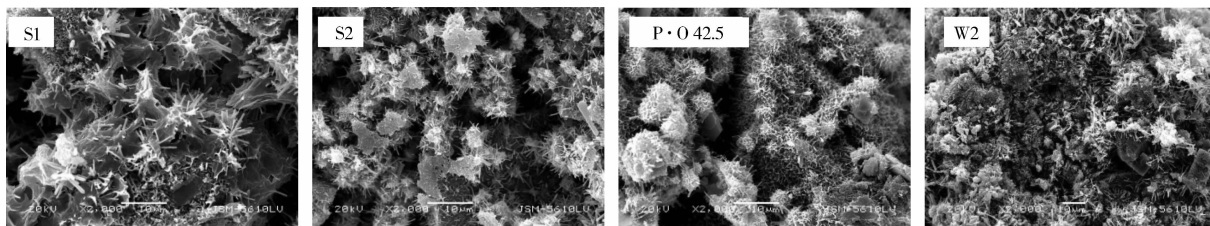


图 4 掺不同尾矿固结剂的固结体 SEM 图

到掺用 S2、S1 和 PO 42.5 级水泥胶结的尾矿固结体空隙多,不如掺用 W2 的尾矿固结体密实。而在掺用 W2 的尾矿固结体大量网状、团絮状物,包裹了可能是剩余二水石膏晶体的块状物和均匀分布在结构体的发散状针状钙矾石晶体,粘附铜尾矿颗粒周围形成密实整体。

3 结论

1) 钢渣-矿渣-氟石膏基尾矿胶结材料(W2)相比其他 3 种常用尾矿胶结材料,其尾矿固结体强度最高,28 d 抗压强度 2.68 MPa,60 d 抗压强度 2.88 MPa,并随龄期延长而持续增长;尾矿固结体浸出液氟离子浓度低且持续下降,3 d 以后尾矿固结体浸出液的 pH 值在 9.0 以下,低于优于 S1、S2 和 P·O 42.5 级水泥等胶结的尾矿固结体浸出液 pH 值,属于一种低碱度、低浸出毒性的高效环保尾矿固结材料。

2) 尾矿固结浆体泌水量随静置时间延长迅速增大,在 0.5 h 后处于不泌水状态,0.5 h 内的泌水量与静置时间的自然对数成典型的线性关系。掺用

表 3 不同尾矿固结剂胶结固结体浸出液 pH 变化

固结剂	3 d	7 d	28 d	60 d
P·O 42.5	12.13	12.16	12.22	12.53
S1	11.41	11.59	11.34	11.46
S2	12.13	12.16	12.22	12.38
W2	10.39	8.85	8.75	8.97

表 4 掺 W2 尾矿固结体浸出液氟离子浓度的变化

龄期/d	3	7	28	60
浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.030 4	0.008 8	0.008 6	0.001 2

2.4 固结尾矿体微观形貌

尾矿固结体试样在 60 d SEM 图谱($\times 2000$) (图 4),薄片颗粒状应该为尾砂颗粒,根据胶凝材料学理论,长棒状晶体应为钙矾石,而网状、团絮状物为水化硅酸钙凝胶,掺用 PO42.5 的尾矿固结体还存在板状物可能为氢氧化钙晶体。从图中能清晰看

W2 型尾矿固结材料的尾矿固结浆体泌水量明显高于 S2、S1 和 P·O 42.5 级水泥固结尾矿浆体的泌水量,说明其固结尾矿能在保持尾矿浆体流动性迅速泌出多余水分,有利于强度的提高。

3) 钢渣-矿渣-氟石膏基尾矿固结材料胶结尾矿固结浆体在不同浓度变化时,尾矿固结浆体流动性优于 S2、S1 和 P·O 42.5 级水泥,在浓度为 80% 时仍能保持流动度 23 cm 数值,浆体流动性能优良。

参考文献:

- [1] Ercikdi B, Kesimal A, Cihangir F, et al. Cemented paste backfill of sulphide-rich tailings: Importance of binder type and dosage [J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31 (4): 268-274.
- [2] Fall M, Pokharel M. Coupled effects of sulphate and temperature on the strength development of cemented tailings backfills: Portland cement-paste backfill [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32 (10): 819-828.
- [3] Ercikdi B, Cihangir F, Kesimal A, et al. Utilization of water-reducing admixtures in cemented paste backfill of

- sulphide-rich mill tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179 (1-3): 940-946.
- [4] Fall M, Celestin J C, Pokharel M, Toure M. A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill [J]. *Engineering Geology*, 2010, 114 (3/4): 397-413.
- [5] Yilmaz E, Belem T, Benzaazoua M, et al. Use of high-density paste backfill for safe disposal of copper/zinc mine tailings [J]. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-mineral Resources Management*, 2011, 27 (3): 81-94.
- [6] Wu D, Fall M, Cai S J. Coupling temperature, cement hydration and rheological behaviour of fresh cemented paste backfill [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 42: 76-87.
- [7] Wang X M, Zhao B, Zhang C S, et al. Paste-like self-flowing transportation backfilling technology based on coal gangue [J]. *Mining Science and Technology*, 2009, (19): 137-143.
- [8] 祝丽萍,倪文,黄迪,等. 粉煤灰全尾砂胶结充填料[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(10): 1190-1196.
Zhu L P, Ni W, Huang D, et al. Whole-tailings backfilling materials with fly ash [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33 (10): 1190-1196.
- [9] 祝丽萍,倪文,张旭芳,等. 赤泥-矿渣-水泥基全尾砂胶结充填料的性能与微观结构[J]. *北京科技大学学报*, 2010, 32(7): 838-842.
Zhu L P, Ni W, Zhang X F, et al. Performance and microstructure of cemented whole-tailings backfilling materials based on red mud, slag and cement [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, 32(7): 838-842.
- [10] 吕宪俊,张帅,胡术刚,等. 新型高炉矿渣基尾矿胶结材料的制备试验研究[J]. *混凝土*, 2010, (2): 90-93, 116.
Lu X J, Zhang S, Hu S G, et al. Experiment on preparation of a new type of blast furnace slag based filling cementing material [J]. *Concrete*, 2010, (2): 90-93, 116.
- [11] 侯浩波,张发文,魏娜,等. 利用 HAS 固化剂固化尾砂胶结充填的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(4): 7-10.
Hou H B, Zhang F W, Wei N, et al. Experimental study on solidifying tailings by HAS stabilizer in paste backfill [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(4): 7-10.
- [12] Ercikdi B, Cihangir F, Kesimal A, et al. Effect of natural pozzolans as mineral admixture on the performance of cemented-paste backfill of sulphide-rich tailings [J]. *Waste Management and Research*, 2010, 28 (5): 430-435.
- [13] Ercikdi B, Cihangir F, Kesimal A, et al. Utilization of industrial waste products as pozzolanic material in cemented paste backfill of high sulphide mill tailings [J]. *Journal of Hazard Mater*, 2009, 168(2/3): 848-856.
- [14] Wang X M, Zhao B, Zhang Q L. Cemented backfill technology based on phosphorous gypsum [J]. *Journal of Central South University of Technology: English Edition*, 2009, 16(2): 285-291.
- [15] 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(2): 33-43.
- [16] Potgieter J H, Potgieter S S. Mining backfill formulations from various cementitious and waste materials [J]. *Indian Concrete Journal*, 2003, 77(5): 1071-1075.
- [17] Ouellet S, Bussière B, Aubertin M, et al. Characterization of cemented paste backfill pore structure using SEM and IA analysis [J]. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 2008, 67(2): 139-152.
- [18] Petrolito J, Anderson R M, Pigdon S P. Strength of backfills stabilised with calcined gypsum [J]. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication*, 1998: 83-86.
- [19] Tsutsui J, Susuki N, Ohmori M. Sodium fluoride induced morphological and neoplastic transformation, chromosome aberrations, sister-DNA synthesis in culture Syrian hamster embryocell [J]. *Cancer Research*, 1984, 44 (3): 938-941.
- [20] 采矿手册编辑委员会. 采矿手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.