



冶金渣胶结材料对超细全尾砂 固化特性的影响

肖柏林^{1,2}, 苗胜军^{1,3}, 高 谦^{1,2}, 吴 凡^{1,2}

- (1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;
2. 北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育国家重点实验室, 北京 100083;
3. 北京科技大学 城市地下空间工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 通过X射线衍射、热重、扫描电镜等手段联合强度实验,从宏观角度对比分析了3种典型胶结料的水化特性,考察胶结料种类、温度、料浆配比、超细颗粒含量对全尾砂固化特性的影响。结果表明:冶金渣胶结材料通过碱激发、盐激法、耦合激发可完全消耗自身产生的氢氧化钙,生成额外凝胶类水化产物,有利于尾砂胶结;冶金渣胶结材料仅需水泥一半的灰砂比即可获得同等固化性能;超细颗粒对充填体早期强度的影响更显著;在40℃高温养护下,充填体的早期强度与20℃养护的后期强度有线性关系,可据此实现材料质量的快速检测。冶金渣充填胶结材料在实际应用中需考虑成本、地域性特征,完善等级标号相关标准与评价体系,关注热应力对充填体长期稳定性的影响。

关键词: 冶金渣; 超细全尾砂; 胶结充填; 胶凝材料; 固化特性

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1152-12

中图分类号: TD853

文献标志码: A

引文格式: 肖柏林, 苗胜军, 高 谦, 等. 冶金渣胶结材料对超细全尾砂固化特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1152–1163. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37967

XIAO Bo-lin, MIAO Sheng-jun, GAO Qian, et al. Effect of metallurgical slag cementitious material on solidification characteristics of ultra-fine tailings backfill[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1152–1163. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37967

近年来,采矿逐渐向绿色化、深地化和智能化发展^[1],国家政策上对环保采矿高度重视;全尾砂胶结充填法由于具有高资源回收率、有效地压管理、可实现尾砂回填源头处理等优势^[2],在新建或改建矿山中的应用越来越广泛^[3–4],是当前及未来金属矿地下开采的核心采矿方法之一。

随着选矿技术装备的改进,尾砂越来越细,超细尾砂的处置是当前许多矿山所面临的一个共性问题。例如,国内最大单体铁矿的思山岭铁矿尾砂细颗粒($-74\ \mu\text{m}$ 粒径)含量超过85%^[5];三山岛

金矿尾砂($-74\ \mu\text{m}$ 粒径)细颗粒占80%^[6];会泽铅锌矿尾砂($-74\ \mu\text{m}$ 粒径)颗粒为78%^[7];中部某铜矿尾砂($-74\ \mu\text{m}$ 粒径)占比高达90%^[8]。超细尾砂黏性大、脱水困难,不仅为絮凝浓密带来了严峻挑战,而且大幅度地降低了胶结充填体的强度性能^[9]。传统水泥对高含泥量的超细全尾砂胶结慢,固化强度低;为了达到设计强度,矿山企业往往只能提高水泥掺量^[10],使采矿成本激增;这甚至成为铁等贱金属矿产资源充填开采的制约因素。

因此,开发适用于超细全尾砂胶结充填的低成

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974014);河北省重大科技成果转化专项(19073818Z)

收稿日期: 2021-03-30; **修订日期:** 2021-07-14

通信作者: 苗胜军, 教授, 博士; 电话: 13671006571; E-mail: miaoshengjun@163.com

本高效胶结材料是充填采矿亟需解决的一个问题。对于国外矿山而言, 由于地质条件优、矿山品位高、采场结构参数小、设计强度低、采矿设备先进等原因, 大多数矿山使用胶砂比 1:10~1:20 的矿渣复合水泥即可满足要求^[11]。我国研究人员及矿山企业则主要选用来源广泛的廉价活性材料, 替代水泥开发专用的新型充填胶结材料。例如, 兰文涛等^[12]利用半水磷石膏可从半水相转化为二水相致密晶体的原理, 制备了半水磷石膏充填膏体, 成本低效益高; 郭利杰等^[13]从有色铜镍渣的成分、结构特征、活性激发方法、胶凝材料制备工艺和胶结体性能等方面讨论了铜镍渣开发充填胶凝材料的可行性; 温震江等^[14]利用矿渣和粉煤灰开发了适用于尾砂加戈壁砂混合骨料充填的胶凝材料, 成本降低了 47%; 於鑫佳等^[15]研究表明了胶固粉-全尾砂充填体的性能优于水泥全尾砂充填体, 提高了矿山经济效益; 黄绪泉等^[16]制备了钢渣-矿渣-氟石膏基尾矿胶结材料, 充填体的固结强度高, 氟等有毒离子浸出少。总结可得, 目前国内金属矿充填主要使用以矿渣为主的冶金渣基胶结材料。

冶金渣基胶结材料由于矿物组成、激发原理与方式不同, 其水化产物、对超细全尾砂的固化性能也有差异; 因此, 本文作者对比分析了水泥、矿渣基、钢渣基 3 种典型充填胶结材料的水化特性, 然后通过室内强度试验测试分析了胶结材料种类、养护温度、料浆配比、超细颗粒含量 4 个因素对超细全尾砂固化特性的影响规律。研究有利于促进认识和掌握冶金渣胶结超细全尾砂充填体的力学性能和充填体稳定性变化规律, 为超细全尾砂胶结充填的推广应用提供理论基础和技术支撑。

表 1 原材料的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of raw materials

Material	Mass fraction/%						
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Others
PCI	18.03	62.82	2.65	4.53	2.71	3.82	5.44
Clinker	22.85	66.25	0.77	5.52	—	0.82	3.79
Blast-furnace slag	35.15	43.46	7.57	11.15	0.72	1.32	0.63
Steel slag	18.90	46.20	4.59	4.45	16.64	0.32	8.90
Desulfurized gypsum	1.83	47.14	0.6	3.4	0.22	44.20	2.61

1 实验

1.1 实验材料

制备超细全尾砂胶结充填料浆的实验材料包括胶结材料、尾砂和水。

1.1.1 胶结材料

使用 3 种充填胶结材料, 分别是水泥(Portland cement type I, PCI)、矿渣基胶结材料(Blast-furnace slag binder, BSB)、钢渣基胶结材料(Steel slag binder, SSB)。其中, PCI 为市面购买的袋装华新 42.5 普通硅酸盐水泥; BSB 为前期正交实验获得^[17], 熟料、脱硫石膏、矿渣的配比为 11:3:86(质量比); SSB 为前期研究^[18]获得的钢渣、石膏、矿渣按质量比 35:20:45 配置而成。原材料中, 熟料来自于鞍山冀东水泥有限责任公司, 矿渣和钢渣取自于福建省三钢(集团)有限责任公司的高炉粒化矿渣和转炉钢渣(提铁后), 脱硫石膏为三钢烧结烟气湿法脱硫的副产物。矿渣和钢渣均为工业球磨机粉磨后的微粉, 经 XRF 测试各材料的主要化学成分如表 1 所示。实验室内按照配比均匀混合后, 利用勃氏比表面积仪测得 BSB 和 SSB 的比表面积分别为 465 m²/kg 和 432 m²/kg。

1.1.2 超细全尾砂

实验采用铁矿超细全尾砂, 取样于福建龙岩马坑铁矿选矿车间, 经过沉淀、浓密、烘干后, 用比重瓶法测得密度为 2.61 g/cm³, 堆积密度 1.62 g/cm³; 使用标准筛进行筛分, 74 μm 以下部分采用激光粒径分析仪进行粒度分析, 获得全尾砂粒径分布及特征值如图 1 所示。可见该铁矿全尾砂超细颗粒(—74 μm 粒径)的含量高达 80.92%, —20 μm 部分占 21.54%, 高细泥含量将对其胶结固化产生不利影响。

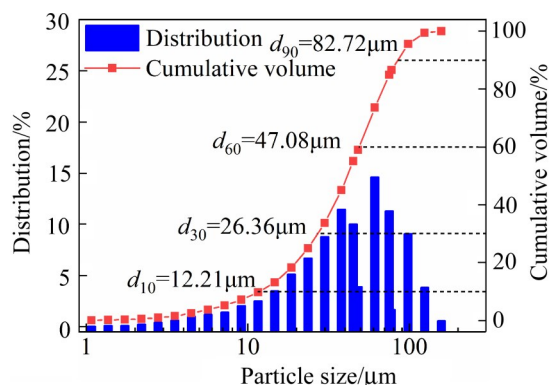


图1 全尾砂粒度分布与特征粒径

Fig. 1 Particle size distribution and characteristics of whole tailings

1.1.3 分级粗尾砂

为了研究超细尾砂细颗粒含量($-74\ \mu\text{m}$ 粒径)对充填体固化特性的影响,使用 $+1-3\ \text{mm}$ 分级粗尾砂部分替代全尾砂进行调配,分别替代了0%、10%、20%、30%;调配后得到4种不同分级尾砂,其 $-74\ \mu\text{m}$ 粒径含量分别为81%、73%、65%、57%。

搅拌用水使用实验室自来水,本文假设水的化学特性对实验结果的影响可忽略不计。

1.2 实验方法

本文实验包括宏观及微观两个方面,分别如图2所示,具体实验方法如下。

1.2.1 单轴抗压强度(UCS)试验

超细全尾砂胶结充填体的固化性能以单轴抗压

强度来表征,这也是充填实践中最重要的指标。强度和成本是矿山选择胶结材料类型的决定性因素。试验按照 ASTM C109 标准进行,压力机为国产三字 HYE-300 微机电液伺服压力机,加载速度为 $1\ \text{mm/min}$,记录试件加载至破坏的最大峰值,除于受压面积即为该试块的抗压强度,取3个试块的平均值作为最终单轴抗压强度。

1.2.2 X射线衍射(XRD)实验

X射线衍射实验用来分析胶结材料的水化产物晶体物相组成。样品为胶结材料净浆粉体,测试仪器使用美国 Bruker 公司的 D8 Advance 衍射仪, Cu 标靶 K_α 射线,电压 40 kV,电流 40 mA;测试的 2θ 范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$ 。

1.2.3 热重(TG/DTG)实验

热重/差异热重实验用来分析胶结材料水化产物的热分解特性。不同水化产物脱水、分解等反应的温度区间不同,因此通过净浆样品在加热分解过程中的质量损失与温度关系,可对部分水化产物进行定量分析。TG/DTG 实验使用美国 TA 仪器公司的 Q50 热重分析仪,实验时将 $10\ \text{mg}$ 左右的样品置于氮保护气氛中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热到 1000°C ,仪器可记录质量损失、热流、相变等与温度的关系曲线(热重曲线)。

1.2.4 扫描电镜(SEM)实验

扫描电镜用于观测充填体试样的微观结构,可获得水化产物相貌、微观孔隙、水泥石发育情况等

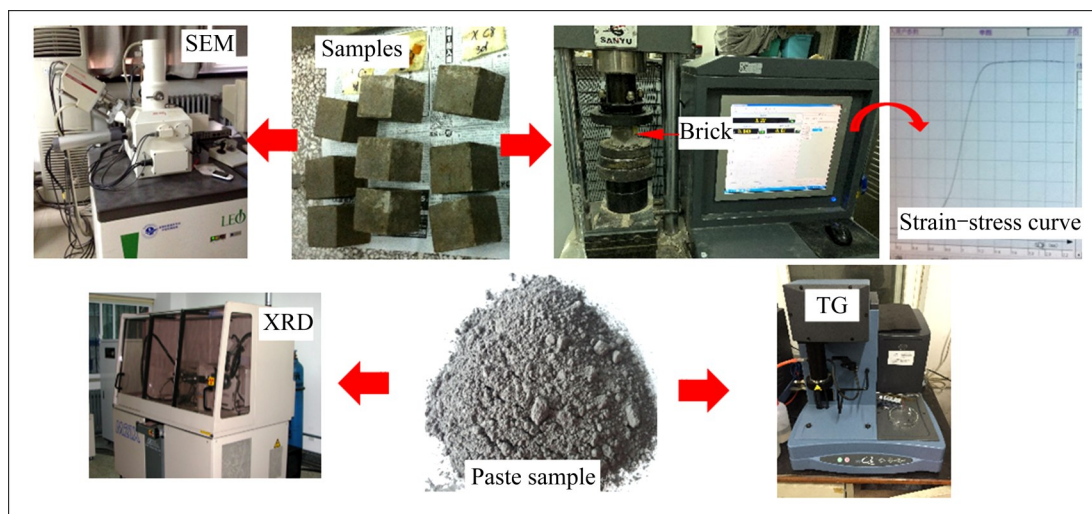


图2 宏微观实验示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of micro and macro experiments

微观特征。实验仪器使用德国 LEO 公司 1450 型的场发射扫描电镜, 电镜分辨率 3.5 nm, 能谱分辨率 139 eV, EBSD 分辨率 0.1 μm , 观测模式为电子背散射衍射。

1.3 样本制备与方案

1.3.1 样品制作

净浆样品制作: 胶结材料的净浆样品使用 1.0 水灰比, 对应于充填料浆高水灰比情况。将胶结材料和水按比例称好后充分搅拌 3 min, 然后将浆体导入小塑料盒, 用保鲜膜密封防止水分蒸发与进入, 置于温度(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度(95 \pm 1)%的标准养护箱养护。达到养护龄期后, 用研钵进行粗破, 然后置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥约 24 h, 将干燥样品继续研磨直至所有颗粒可通过 80 μm 筛, 得到的粉体即为 XRD 及 TG/DTG 分析所用的净浆试样。

单轴抗压样品制作: 按照方案配比, 分别称量所需的胶结材料、全尾砂、粗尾砂和水, 精确至 0.01 g, 然后置于 NJ-160B 型水泥行星式搅拌机搅拌 3 min, 将搅拌好的浆体分 3~5 等份均匀倒入 7.07 cm \times 7.07 cm \times 7.07 cm 的三联试模, 刮平后小心包上保鲜膜, 置于温度为(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度为(95 \pm 1)%的标准养护箱养护; 48 h 后取出用空气泵进行脱模, 用保鲜膜包裹后重新放入养护箱至所需龄期。

扫描电镜样品制作: 扫描电镜样品在 UCS 样品基础上继续加工。到达养护龄期后, 用尖锐物凿开试块, 选取上表面较为自然平坦、尺寸约为 1 cm 的小块进行切割, 底部打磨至厚度约 0.5 cm, 然后

置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风箱烘干 24 h, 用吸水球吹走表面的碎屑物, 最后喷碳处理即得 SEM 观测样品。

1.3.2 实验方案

超细全尾砂充填体的固化特性受胶结材料种类、料浆配比、养护条件、粒径级配、外加剂、尾砂化学成分等多种因素的影响。其中胶结材料种类是关键因素, 并且与环境息息相关。本文主要讨论了 3 种常见胶结材料对全尾砂的固化特性的影响, 设计的实验方案如表 2 所示。

2 结果与分析

2.1 冶金渣充填胶结材料的水化特性

胶结材料的水化是超细全尾砂胶结充填体固结的主导因素, 首先脱离骨料与料浆体系, 单独分析胶结材料的水化特性, 利用 XRD 分析不同龄期的晶体类水化产物, 其结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 不同胶结材料的主要水化产物的特征如下。

1) PCI 的主要水化产物为氢氧化钙、钙矾石等, 这些物质是水泥熟料与水、石膏反应的主要产物; XRD 还检测到一些未水化的 C_2S 、 C_3S 、 C_4AF , 说明水化尚未完全。PCI 最显著的特征是有高度结晶的氢氧化钙尖峰, 这在其他两类胶结材料中并未发现。这是因为其他两类材料均有矿渣玻璃体, 是一种活性 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 三相固溶体, 可与碱反应产生额外的水化凝胶, 即所谓的碱激发反应^[17, 19], 该过程有利于提高矿渣的胶凝活性。

2) SSB 的主要水化产物与 PCI 类似, 但没有

表 2 实验方案与全尾砂充填料浆配比

Table 2 Experimental programs and mixing proportion of CPB

Sample	Binder type	Binder to tailings ratio, <i>B</i>	Solid mass concentration, <i>C</i> /%	Mass fraction of -75 μm particle, <i>w</i> /%	Temperature, <i>t</i> / $^{\circ}\text{C}$
Binder-CPB, for effect of binder type	PCI, BSB, SSB	1:4, 1:8	68	81(whole tailings)	20
BSB-CPB: for effect of curing temperature	BSB	1:6, 1:8, 1:10	62, 64, 66	81(whole tailings)	20, 40
SSB-CPB: for effect of mixing proportion	SSB	1:4, 1:6, 1:8, 1:12	64, 66, 68, 70, 72	81(whole tailings)	20
SSB-CPB: for effect of ultra-fine particles content	SSB	1:8	74	81, 73, 65, 57	20

CH, 且未反应的 C_2S 、 C_3S 、 C_4AF 等活性成分比 PCI 多。这是因为 SSB 中钢渣的主要矿物成分与水泥熟料类似, 它们具有类似的水化过程; SSB 中钢渣的是一种过烧、慢冷却的“劣质熟料”, 反应活性远低于 PCI 的, 故未反应的颗粒更多; SSB 中还有玻璃体矿渣, 发生碱激发反应不仅消耗了 CH, 还加速了钢渣的溶解水化。SSB 的主要水化机理为钢渣水化及碱激发两重耦合激发过程^[18]。

3) BSB 的主要水化产物为钙矾石和少量石膏, 未见其他晶体类产物, 也不含未反应的 C_2S 、 C_3S 、 C_4AF 等成分。这是因为 BSB 的主要成分是矿渣玻璃体, 少部分的熟料作为碱激发剂促进了矿渣的反应, 自身产生的氢氧化钙均被矿渣消耗, 生成的水化硅(铝)酸钙进一步与石膏反应, 生成钙矾石; 因

此, BSB 的主要水化机理是碱与硫酸盐复合激发, 其主要水化产物为钙矾石与非晶凝胶。

由于 XRD 用于检测晶体类水化产物, 水化硅(铝)酸钙等凝胶作为非晶水化产物并没有出现在衍射谱中。实际上非晶凝胶类水化产物是 3 种胶结材料所共有的最主要产物, 是 SSB 和 BSB 具有良好胶凝活性的根本原因。SSB 由于碱激发反应生成额外凝胶类产物, 弥补了钢渣活性低的不足, 因此其凝胶类产物比 PCI 的凝胶产物更多; BSB 的碱激发反应是该材料的核心机理。为了弥补 XRD 难以反应非晶凝胶信息的缺陷, 采用热重法进一步对比分析, 其结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 水化产物的热分解曲线中有 2 个典型质量损失峰。第一个最主要的峰出现在

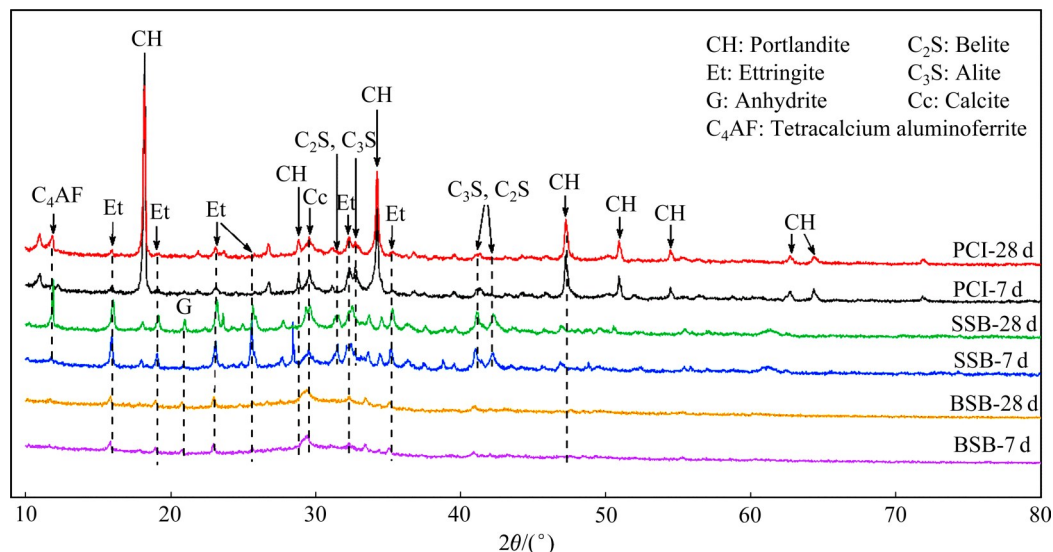


图3 三种胶结材料在 7 d 和 28 d 龄期的水化产物 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of binder hydration products at 7 d and 28 d curing

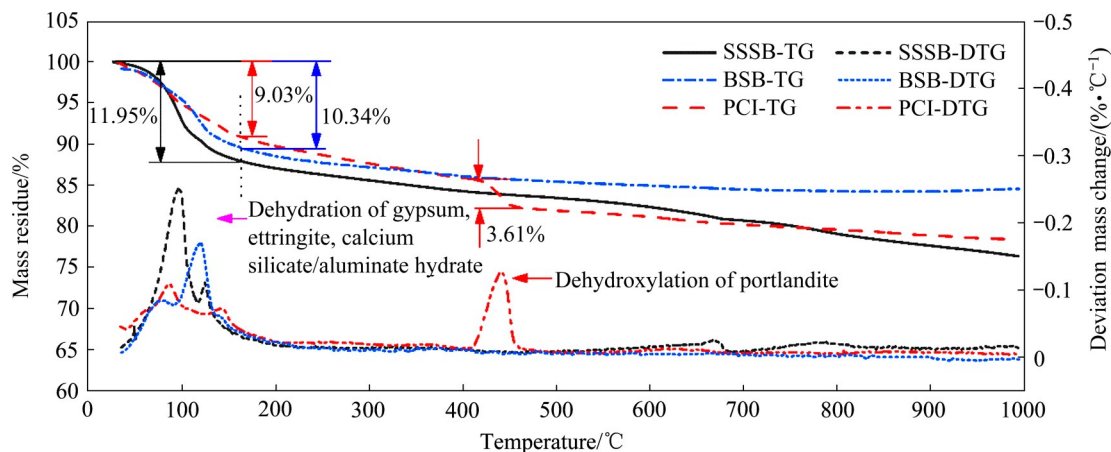


图4 三种胶结材料水化 28 d 时的热重及差分热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of binders at 28 d curing

60~160 ℃范围内,该质量损失峰主要是由二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、钙矾石($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等水化产物脱水造成,其中无定形凝胶类产物贡献最大^[19]。显然,3种胶结剂均有该质量损失峰,PCI、BSB、SSB的质量损失分别为9.03%、10.34%、11.95%;表明BSB和SSB相比于PCI有更多的水化凝胶产物生成,这与XRD分析中碱激发等过程产生额外水化凝胶的论述相吻合。

第二个质量损失峰发生在400~500 ℃,主要是氢氧化钙的脱羟基作用造成的^[19]。显然,PCI在该峰处的质量损失率为3.61%,而BSB与SSB中均无显著质量损失峰出现,表明了这两种材料的水化产物没有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,原因是前面所述的碱激发效应消耗了碱。

从胶结材料的水化特性可以看出,矿渣基或钢渣基胶结材料可通过合理配比,利用碱激发、盐激发、耦合激发等多种效应发生二次水化,产生额外凝胶类水化产物,有利于超细全尾砂的固化胶结。

2.2 超细全尾砂固化特性的影响因素

2.2.1 胶结材料种类的影响

首先对比了3种胶结材料对超细全尾砂的固化特性的影响,结果如图5所示。

1) 在灰砂比1:4下,7 d时SSB-CPB的强度最高,达1.94 MPa;28 d时BSB-CPB最高为2.82 MPa;而PCI-CPB在两个龄期的强度分别仅为0.79 MPa和1.68 MPa;SSB-CPB和BSB-CPB的强度约

为PCI-CPB的两倍。

2) SSB-CPB的早期强度更高,后期强度略低于BSB-CPB。原因如下:矿渣的碱与盐复合激发反应是一个反应速率较慢、持续时间较久的过程,其他研究也有矿渣基胶结材料早期强度低的类似结论^[20];矿渣基胶结材料的比表面积更小,微粉活性颗粒更容易进入超细全尾砂絮团的孔隙结构,后期与孔隙中的毛细水反应,产生更多水化硅酸钙凝胶,精炼孔隙结构,因此后期强度更高。

3) 在灰砂比1:8下,同样SSB-CPB的早期强度比BSB-CPB略高,而后期强度稍低。虽然两种冶金渣基充填体的灰砂比减半到1:8,其固化强度却与灰砂比1:4的水泥充填体相当;灰砂比1:8的矿渣基充填体的28 d强度甚至高于同等条件下灰砂比1:4水泥充填体的28 d强度,这是矿渣基胶结材料在充填矿山中广泛使用的主要原因。钢渣基材料虽然28 d强度稍微低于矿渣基,但超过1 MPa,可满足后续充填的需求,且具有低成本优势。

不同胶结材料对超细全尾砂固化特性的差异还体现微观结构上,利用SEM对比了相同条件下PCI-CPB及SSB-CPB在28 d的微观结构如图6所示。可见,SSB-CPB的微观结构比PCI-CPB更致密,孔隙更少,尾砂颗粒基本被凝胶类产物包裹覆盖;而PCI-CPB的微观结构则有大量孔隙结构,并且有光滑的六方片状氢氧化钙产物独立存在于孔隙结构附近,有部分裸露的尾砂颗粒尚未被完全黏结,因此PCI-CPB宏观强度更低。可以推断,大量无定形的水化凝胶对超细全尾砂的固化至关重要,

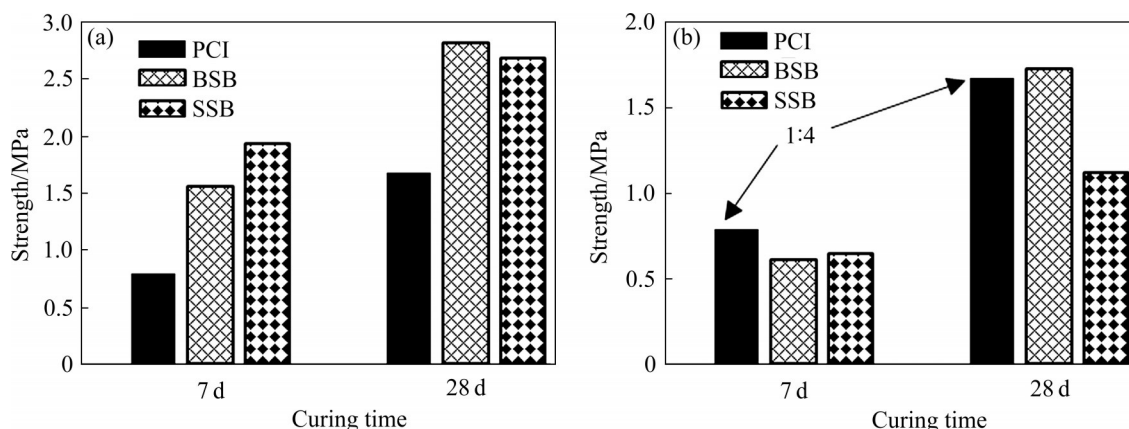


图5 灰砂比1:4和1:8下胶结材料充填体的强度特性

Fig. 5 Strength properties of CPBs at cement to tailings ratio of 1:4(a) and 1:8(b)

两种冶金渣基胶结材料具有更优的固化性能。

2.2.2 养护温度的影响

有文献表明, 温度对碱激发矿渣胶结材料的水化速率影响显著^[21]; 工程实际中, 矿山地理位置、矿体埋深、矿井通风等因素导致了井下充填体的养护温度差异较大。对比了BSB-CPB在常规20℃及高温40℃养护的强度特性如表3所示。

根据表3中数据, 首先将各龄期的强度值除于龄期, 得瞬态强度增长率; 再取同一龄期增长率的平均值, 可得两种养护温度下充填体强度的平均增长速率, 如图7所示。20℃养护的充填体强度增长速率较为平稳, 小于0.1 MPa/d, 且14 d后增长速率缓慢降低; 而40℃养护的充填体早期水化剧烈, 充填体强度增长率由3 d时的0.3 MPa/d急剧降至7 d时的0.11 MPa/d, 之后增长速率变缓, 14 d时为0.02 MPa/d, 已小于20℃养护在28 d时的0.04 MPa/d。这说明高温对充填体早期强的提高效果显

著, 可在短期内快速发挥固化性能, 7 d内即可获得主要强度, 14 d时水化接近完全反应。

高温养护可提前获得充填体的固结强度, 由表3可建立两种养护温度下不同龄期BSB-CPB充填体的强度关系及回归模型, 结果如图8所示。可见40℃养护的充填体3 d和7 d强度分别与在20℃养护的7 d、14 d、28 d强度有良好的线性对应关系, 可以推断高温养护只是将胶结材料的活性提前发挥作用, 并没有对强度额外加成。

2.2.3 料浆配比组成的影响

全尾砂胶结充填, 特别是嗣后充填的矿山往往根据工艺、成本等的需要, 在不同充填步骤、充填高度要求不同的充填体强度。这些不同强度性能通过调整料浆的灰砂比和浓度获得; 对比了灰砂比及浓度变化时SSB-CPB的强度性能差异如图9所示。整体而言, 充填体的强度随灰砂比及浓度的提高而增大。其原因是胶结材料越多, 水化产物越多, 对

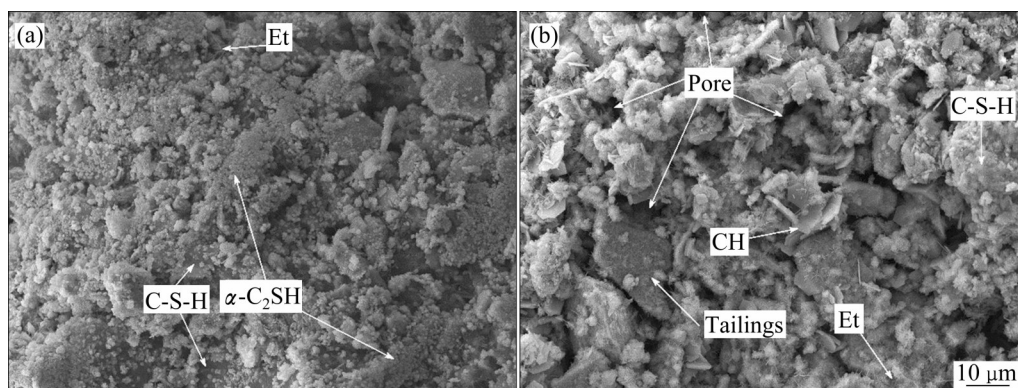


图6 钢渣基胶结充填体和水泥基胶结充填体28 d水化时的微观结构

Fig. 6 Microstructures of SSB-CPB(a) and PCI-SSB(b) at 28 d curing

表3 BSB-CPB在高温40℃与常温20℃养护下的强度特性

Table 3 Strength properties of BSB-CPB cured at 20℃ and 40℃

Binder to tailings ratio	Concentration/ %	Strength at 40℃ curing/MPa			Strength at 20℃ curing/MPa		
		3 d	7 d	14 d	7 d	14 d	28 d
1:6	62	0.98	1.42	1.76	0.75	1.25	1.93
	64	1.09	1.75	1.86	0.82	1.58	2.38
	66	1.35	1.76	2.12	0.86	1.68	3.03
1:8	62	0.86	1.26	1.27	0.44	0.88	1.13
	64	0.9	1.40	1.43	0.47	1.04	1.47
	66	1.04	1.62	1.65	0.60	1.24	1.73
1:10	62	0.56	0.80	0.99	0.28	0.54	0.76
	64	0.57	1.02	1.11	0.33	0.66	0.89
	66	0.75	1.12	1.33	0.40	0.70	1.10

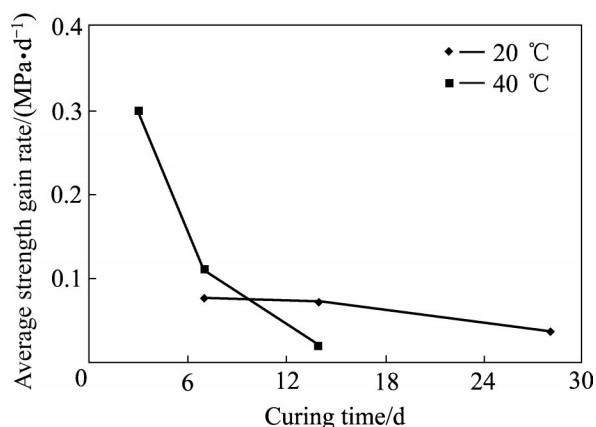


图7 BSB-CPB在20℃和40℃养护下的强度平均增长速率曲线

Fig. 7 BSB-CPB average strength gain rate curve of BSB-CPB cured at 20 and 40 °C

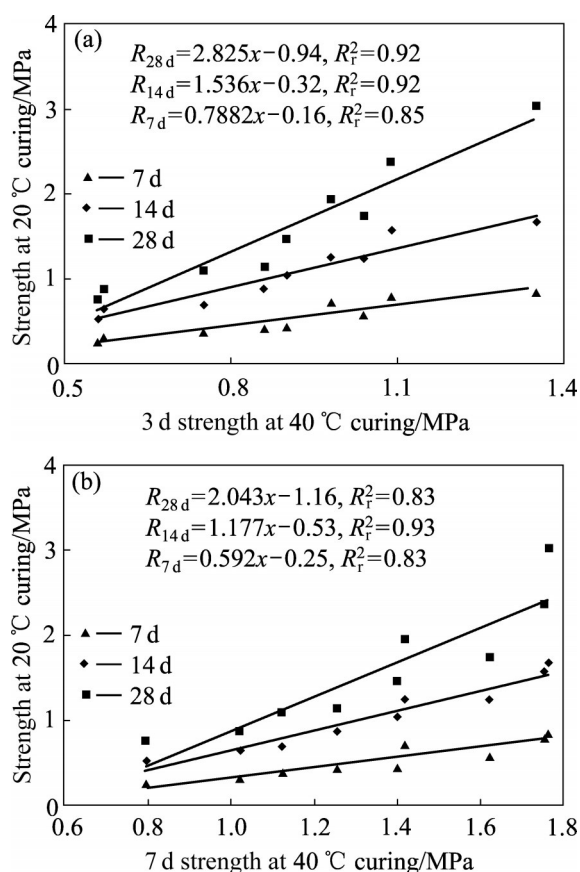


图8 BSB-CPB在40℃养护的3 d和7 d强度与常温20℃养护7 d、14 d、28 d强度的对应关系

Fig. 8 Strength relations for BSB-CPBs cured between 20 and 40 °C: (a) 3 d strength at 40 °C vs 7 d, 14 d, 28 d strength at 20 °C; (b) 7 d strength at 40 °C vs 7 d, 14 d, 28 d strength at 20 °C

全尾砂颗粒的粘结作用越大;浓度越高,固体颗粒的堆积密实度越大,微观粒子间的距离缩小,微团间凝聚力更大,孔隙更小,从而强度更高;该结论与其他文献结果相一致^[22]。

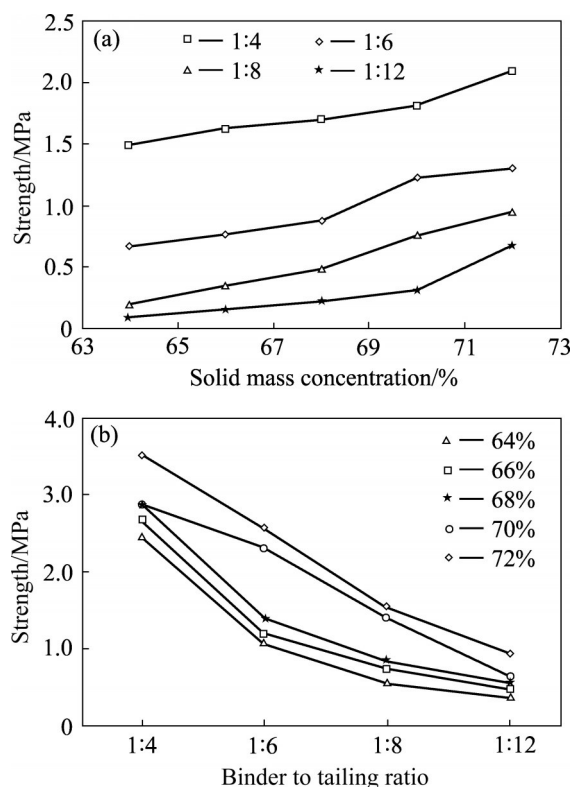


图9 料浆配比中灰砂比及浓度对SSB-CPB充填体7 d和28 d固化强度的影响

Fig. 9 Effects of binder to tailings ratio and solid mass concentration on binding strength of SSB-CPB: (a) 7 d; (b) 28 d

2.2.4 超细尾砂含量的影响

超细尾砂含量对充填体的影响显著,通过添加+1-3 mm粗分级尾砂部分取代全尾砂来模拟不同细尾砂(粒径小于74 μm)含量对充填体强度的影响如图10。由图10可知,SSB-CPB的固化强度随着尾砂中超细颗粒含量的增加而近似线性下降;这主要是超细颗粒越多,絮凝沉降作用加强,微团间黏聚力增加,微颗粒间空隙大小变异程度降低,胶结活性成分更难扩散进入絮团,因此强度降低。此外,由图10还可以看出,超细颗粒对充填体早期强度的影响比后期强度的影响更显著:7 d强度降低速率突变值在细颗粒含量65%左右(从>20%变为<8%);而对于后期28 d强度,该阈值为74%左右(从<5%变为>10%)。

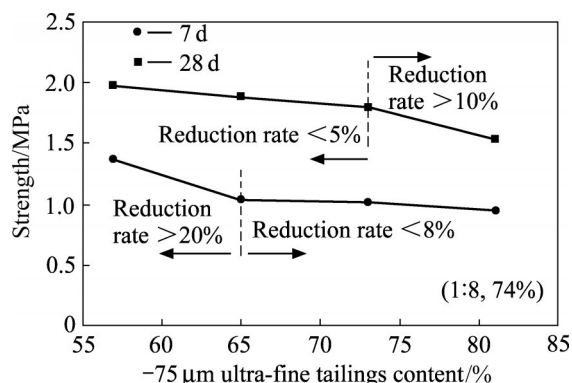


图 10 细尾砂掺量对 SSB-CPB 固化强度的影响

Fig. 10 Effect of ultra-fine tailings content on binding strength of SSB-CPB

3 分析与讨论

3.1 冶金渣基充填胶结材料应用的几点问题

综上所述,水泥胶结的超细全尾砂充填体强度难以满足矿山要求,高性能胶结材料是全尾砂胶结充填矿山的共性需求,以矿渣为主的冶金渣基充填胶结材料具有优越的性能,但也存在如下一些问题。

1) 成本问题。高炉矿渣微粉对混凝土的强度、抗腐蚀、抗磨损、抗渗性等性能的提升效果显著^[23],在桥梁、高铁、建筑等行业广泛使用,已成为一种稀缺资源,其价格快速上涨,目前已达 350~400 元/t,接近水泥的价格,在南方多个地区甚至供不应求。因此,特别是针对铁等贱金属矿山的充填,矿渣基材料的高成本问题再次凸显。本文中使用的另一种钢渣基充填胶结材料,正是在这种需求下开发的材料,用其制备的充填体 28 d 强度虽略低于矿渣基充填体,但可满足多数矿山 28 d 强度 2 MPa 的需求,而钢渣微粉的价格仅为矿渣微粉的三分之一左右,具有广泛的应用前景。限制钢渣基材料应用的难题包括:钢渣粉磨、钢渣膨胀性、钢渣活性激发,需要进一步进行深入研究解决。

2) 地域性限制问题。充填胶结材料在实际应用中,一般使用罐车公路运输,其吨公里运输成本约为 0.3~0.5 元,这导致了材料的使用运距应在 150 公里以内,否则运输成本将急剧上升。这意味着使用冶金渣基充填胶结材料的矿山,其 150 公里范围内

须有钢铁厂存在。地域性问题还包括:不同钢铁厂的高炉种类、冶炼工艺、精矿成分等差别,导致排放的冶金渣成分差异较大;矿山全尾砂的粒径级配及矿物成分也不尽相同。因此,冶金渣基胶结材料的配方并不是一成不变,需要根据原材料地域性特点对配比调整优化,获得最优性能,这对材料的应用带来了不便。

3) 标准及性能评价的问题。水泥发展至今有上百年历史,形成多个详细标准,而充填胶结材料目前尚未有针对性国标,GB/T 39489—2020《全尾砂膏体充填技术规范》中对胶凝材料的描述也仅为“在物理、化学作用下,能从浆体变成坚固的石状体,并能胶结其他物料,制成有一定机械强度的复合固体的物质”。在性能评价上,水泥通过检测水泥砂浆 28 d 的强度可分为 32.5、32.5R、42.5、42.5R、52.5、52.5R、62.5、62.5R 八种强度等级,冶金渣基充填胶结材料若参考水泥标准砂方法确定的标号将比 42.5 水泥低,但其对全尾砂的胶结强度却远高于 42.5 水泥充填体。因此,为了便于充填胶结材料的评价及推广应用,需要研究一套针对全尾砂充填的胶结材料强度标号等级的确定方法。

3.2 关于冶金渣基充填胶结材料温度敏感性的讨论

由 2.2.2 节可知,温度对冶金渣充填体强度影响显著,结合工程实际及采矿深地化的特征,进行以下几点讨论。

1) 大体积充填体的热效应。胶结材料的水化是放热反应,井下采场充填体体积可达上百立方。混凝土的经验表明,大体积混凝土中心有由热应力引起开裂的风险^[24],热应力对充填体的安全稳定性是一种潜在威胁。虽然有研究表明,冶金渣基胶结材料的水化热明显低于水泥^[25-26];但这是否有利于降低大体积充填体热应力的危害尚不明确,仍需对大体积充填体的热应力、导热系数、表面热扩散系数、热吸收系数等热特性的测量与影响进一步深入探讨。

2) 深井高温对充填体后期稳定性的影响。目前采矿深地化趋势下,多数矿山面临深井高温的问题;本文获得了高温可在短期内快速发挥胶结材料固化性能,从而提高充填体早期强度的结论;但高温是否会对充填体大后期强度及稳定性有影响,尚

未开展长期实验进行验证;高温对充填体长期强度的响应机理仍需进一步研究。

3) 高温特性的积极意义。3.1节中论述了地域性特征决定了冶金渣基胶结材料在不同矿山应用时需进行配比调整优化;而图8中获得的充填体高温和常温养护的线性强度关系可为此提供一种快速解决途径:利用该关系,可通过高温养护充填体3 d强度预测常规养护充填体的7 d及28 d强度,由此实现对胶结材料配比快速优化,节约时间成本,具有重要实践应用意义。

4 结论

1) 冶金渣基胶结材料的最终水化产物中没有氢氧化钙,而无定形凝胶类水化产物含量比水泥多。矿渣基胶结材料的主要水化机理是碱及硫酸盐复合激发,钢渣基胶材料的主要水化机理为熟料水化及碱盐复合激发的耦合过程。通过合理配比可使矿渣基或钢渣基胶结材料完全消耗自身产生的氢氧化钙,产生更多的凝胶类水化产物,有利于超细全尾砂的固化胶结。

2) 水泥胶结的超细全尾砂充填体微观结构孔隙大、黏结差、强度低,冶金渣基胶结材料仅需一半的灰砂比即可获得与水泥充填体同等的固化性能,且微观结构更为致密,黏结度高。SSB-CPB的早期强度高,BSB-CPB的后期强度高,但SSB的成本大幅低于BSB。冶金渣基胶结充填体的7 d强度大于1 MPa,28 d强度大于2.8 MPa,可满足矿山充填需要;实际应用中需要考虑成本及地域性特征,完善相关标准及标号等级评价体系。

3) 高温对充填体早期强的提高效果显著,可在短期内开始快速固化,使充填体在7 d内即可获得主要强度,14 d接近完全水化;40℃养护的充填体3 d和7 d强度与在20℃养护的7 d、14 d、28 d强度有良好的线性对应关系;依此可用高温养护的方法来预测常规养护的充填体后期强度,实现胶结材料配比快速优化,节约时间成本。

4) 冶金渣基胶结充填体的强度随着灰砂比及浓度的提高而增大,但随着尾砂中超细含量增多而近似线性下降;尾砂中超细颗粒对胶结充填体早期强

度的影响比对后期强度的影响更显著。

REFERENCES

- [1] 谢和平. 深部岩体力学与开采理论研究进展[J]. 煤炭学报, 2019, 44(5): 1283-1305.
XIE He-ping. Research review of the state key research development program of China: Deep rock mechanics and mining theory[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(5): 1283-1305.
- [2] 杨宁, 尹贤刚, 林尧. 全尾砂充填性能试验研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(5): 87-93.
YANG Ning, YIN Xian-gang, LIN Yao. Experimental study on filling performance of full tailings[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(5): 87-93.
- [3] 余剑, 熊有为, 刘福春, 等. 超细全尾砂大流量充填系统在张庄铁矿的应用[J]. 金属矿山, 2020(1): 89-94.
YU Jian, XIONG You-wei, LIU Fu-chun, et al. Application of large flow filling system with ultra-fine tailings in Zhangzhuang mine[J]. Metal Mine, 2020(1): 89-94.
- [4] 龙周彪, 韩立军, 孟庆彬, 等. 姑山铁矿露天转地下开采境界顶柱合理厚度研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(2): 24-29.
LONG Zhou-biao, HAN Li-jun, MENG Qing-bin, et al. Reasonable thickness of crown pillar for transition from open-pit to underground mining in gushan iron mine[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(2): 24-29.
- [5] 梁峰, 高谦, 丛革臣, 等. 思山岭铁矿超细全尾砂固结粉充填胶凝材料研究[J]. 金属矿山, 2019(8): 198-203.
LIANG Feng, GAO Qian, CONG Ge-chen, et al. Study on cemented material with superfine full-tailing slag base consolidated powder in sishanling iron mine[J]. Metal Mine, 2019(8): 198-203.
- [6] 刘树龙, 李公成, 孙业庚, 等. 超细尾砂新型胶凝材料开发及配比优化[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(7): 86-90.
LIU Shu-long, LI Gong-cheng, SUN Ye-geng, et al. Development and ratio optimization of ultrafine tailings new cementitious materials[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(7): 86-90.
- [7] WU A X, WANG Y, WANG H J, et al. Coupled effects of cement type and water quality on the properties of cemented paste backfill[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 143: 65-71.
- [8] LIU L, XIN J, HUAN C, et al. Pore and strength characteristics of cemented paste backfill using sulphide tailings: Effect of sulphur content[J]. Construction and Building Materials, 2020, 237: 117452.
- [9] 付自国, 乔登攀, 郭忠林, 等. 超细尾砂胶结充填体强度计

- 算模型及应用[J]. 岩土力学, 2018, 39(9): 3147–3156.
- FU Zi-guo, QIAO Deng-pan, GUO Zhong-lin, et al. A model for calculating strength of ultra-fine tailings cemented hydraulic fill and its application[J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(9): 3147–3156.
- [10] 王洪江, 王小林, 寇云鹏, 等. 全尾砂高浓度胶结充填的环管试验[J]. 工程科学学报, 2021, 43(2): 215–222.
- WANG Hong-jiang, WANG Xiao-lin, KOU Yun-peng, et al. Loop test study on the high-concentration cemented filling of full tailings[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(2): 215–222.
- [11] CIHANGIR F, ERCIKDI B, KESIMAL A, et al. Paste backfill of high-sulphide mill tailings using alkali-activated blast furnace slag: Effect of activator nature, concentration and slag properties[J]. Minerals Engineering, 2015, 83: 117–127.
- [12] 兰文涛, 吴爱祥, 王貽明, 等. 基于正交试验的半水磷石膏充填配比优化[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(5): 1083–1091.
- LAN Wen-tao, WU Ai-xiang, WANG Yi-ming, et al. Optimization of filling ratio of hemihydrate phosphogypsum based on orthogonal test[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(5): 1083–1091.
- [13] 郭利杰, 张雷, 李文臣. 有色冶金渣制备胶凝材料研究现状与展望[J]. 黄金科学技术, 2020, 28(5): 621–636.
- GUO Li-jie, ZHANG Lei, LI Wen-chen. Progress and prospects of the preparation of cementitious materials based on nonferrous metallurgical slags[J]. Gold Science and Technology, 2020, 28(5): 621–636.
- [14] 温震江, 高谦, 王永定, 等. 基于模糊综合评判的复合胶凝材料开发及料浆配比优化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 698–707.
- WEN Zhen-jiang, GAO Qian, WANG Yong-ding, et al. Development of composite cementitious material and optimization of slurry proportion based on fuzzy comprehensive evaluation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(3): 698–707.
- [15] 於鑫佳, 赵坤, 龚函, 等. 胶固粉-全尾砂充填体强度特征试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(3): 82–86.
- YU Xin-jia, ZHAO Kun, GONG Cong, et al. Experimental study on the strength properties of cemented backfill with cementation powder and unclassified tailings[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(3): 82–86.
- [16] 黄绪泉, 侯浩波, 周旻, 等. 钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材固结铜尾矿性能[J]. 土木建筑与环境工程, 2014, 36(1): 138–142.
- HUANG Xu-quan, HOU Hao-bo, ZHOU Min, et al. Properties of cemented copper tailings backfill with steel slag-blast furnace slag-fluogypsum-based cementation material[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2014, 36(1): 138–142.
- [17] 李立涛, 高谦, 陈得信, 等. 石膏-熟料质量比对矿渣充填胶凝材料性能的影响及应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(2): 489–498.
- LI Li-tao, GAO Qian, CHEN De-xin, et al. Effect of gypsum-clinker mass ratios on properties of slag filling cementitious material and its application[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(2): 489–498.
- [18] XIAO B L, MIAO S J, GAO Q, et al. Hydration mechanism of sustainable clinker-free steel slag binder and its application in mine backfill[J]. JOM, 2021, 73(4): 1053–1061.
- [19] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2018.
- [20] 杨凯, 杨永, 李欣媛, 等. 碱矿渣胶结材低温水化行为与早期微观结构[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 993–1000, 1015.
- YANG Kai, YANG Yong, LI Xin-yuan, et al. Hydration behaviour and early microstructure of alkali-activated slag binder at low temperature[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 993–1000, 1015.
- [21] 张鹏, 张文生, 韦江雄, 等. 养护温度对赤泥-矿渣碱激发胶凝材料强度和水化产物的影响[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(10): 1–3, 11.
- ZHANG Peng, ZHANG Wen-sheng, WEI Jiang-xiong, et al. Influence of curing conditions on the strength, hydration properties of geopolymer synthesized from red mud and slag[J]. New Building Materials, 2017, 44(10): 1–3, 11.
- [22] 赵康, 朱胜唐, 周科平, 等. 不同配比及浓度条件下钽铌矿尾砂胶结充填体力学性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2020, 28(4): 833–842.
- ZHAO Kang, ZHU Sheng-tang, ZHOU Ke-ping, et al. Mechanical properties of tantalum niobium tailings cemented concrete under different proportions and concentration[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2020, 28(4): 833–842.
- [23] ALNAHHAL M F, KIM T, HAJIMOHAMMADI A. Waste-derived activators for alkali-activated materials: A review[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 118: 103980.
- [24] 林鹏, 胡杭, 郑东, 等. 大体积混凝土真实温度场演化规律试验[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2015, 55(1): 27–32.
- LIN Peng, HU Hang, ZHENG Dong, et al. Field tests on the evolution of a real thermal field in concrete[J]. Journal of

- Tsinghua University (Science and Technology), 2015, 55(1): 27–32.
- [25] JIANG Y, LING T C, SHI C J, et al. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 136: 187–197.
- [26] AMER I, KOHAIL M, EL-FEKY M S, et al. A review on alkali-activated slag concrete[J]. Ain Shams Engineering Journal, 2021, 12(2): 1475–1499.

Effect of metallurgical slag cementitious material on solidification characteristics of ultra-fine tailings backfill

XIAO Bo-lin^{1,2}, MIAO Sheng-jun^{1,3}, GAO Qian^{1,2}, WU Fan^{1,2}

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Safety of Metal Mine, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Beijing Key Laboratory of Urban Underground Space Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The hydration properties of 3 typical backfill binders were experimentally investigated from macro and micro perspectives through X-ray diffraction, thermogravimetry, scanning electron microscope and strength tests. The effects of binder type, temperature, mixture composition and ultra-fine particle content on the tailings solidification characteristics were explored. The findings reveal that metallurgical slag-based binder (MSB) can completely consume self-generated calcium hydroxide to produce more gel-like products through alkali, sulfate and combined activation methods, which is favorable for binding ultra-fine tailings. The similar mechanical strength is obtained for MSB-CPB at halved cement to tailings ratio compared to ordinary Portland cement. Ultra-fine particles have a more significant impact on the backfill early strength. High-temperature of 40 °C curing accelerates the early MSB-CPB strength, which is proportional to the long-term strength at normal 20 °C curing. This correlation can be applied for the material quality fast check. The material cost and regional variance should be considered when employing the MSB in a practical case. Some related standards and grade level evaluation systems should be improved. Attention should be paid to the effects of heat stress and high ambient temperature on the MSB-CPB long-term stability.

Key words: metallurgical slag; ultra-fine tailings; cemented backfill; cementitious material; bounding property

Foundation item: Project (51974014) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (19073818Z) supported by the Science and Technology Program of Hebei Province, China

Received date: 2021-03-30; **Accepted date:** 2021-07-14

Corresponding author: MIAO Sheng-jun; Tel: +86-13671006571; E-mail: miaoshengjun@163.com

(编辑 龙怀中)