

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.09.018

# 碳酸盐激发胶凝材料性能优化及其在 铅锌矿尾砂胶结充填中的应用

常悦<sup>1</sup>, 薛利国<sup>2</sup>, 李燕<sup>1</sup>, 赵志云<sup>1</sup>

(1. 吕梁学院矿业工程系, 山西 吕梁 033000;

2. 吕梁市公安消防支队, 山西 吕梁 033000)

**摘要:** 胶结充填是实现尾矿大宗资源化利用的有效途径, 然而胶凝材料(水泥)的高成本限制了胶结充填的应用, 因此亟待开发研究新型的充填胶凝材料。从实际工程应用的安全性和便利性角度出发, 弱碱(如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )激发胶凝材料更适于胶结充填。然而其较低的反应速率导致胶结充填体早期强度较低, 限制了采矿作业的顺利进行。针对这一问题, 利用添加剂优化改性 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 激发高炉矿渣作为胶凝材料用于胶结充填。通过探索不同添加剂对胶凝材料水化特性、反应产物以及对胶结充填样品流动性、抗压强度和重金属固化效率的影响, 得出适合于铅锌矿尾砂胶结充填的胶凝材料配比。结果表明: 当添加 5 wt% 煅烧白云石以及 1 wt% 碱式碳酸镁时, 样品性能最优。当胶凝材料和尾砂质量比为 1:6、料浆浓度为 76% 时, 充填体 3 d 和 28 d 抗压强度分别为 1.41 MPa 和 3.89 MPa, 并且重金属的浸出量符合国家相关标准。

**关键词:** 铅锌矿尾砂; 碱激发材料; 抗压强度; 重金属; 胶结充填

中图分类号: TD853.34

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2022)09-0128-08

## Research on the Modification of Carbonate-activated Binders and the Utilization in Lead/Zinc Mine Tailings based Cemented Paste Backfill

CHANG Yue<sup>1</sup>, XUE Liguang<sup>2</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, ZHAO Zhiyun<sup>1</sup>

(1. Department of Mining Engineering, Lvliang University, Lvliang 033000, China;

2. Lvliang City Public Security Fire Brigade, Lvliang 033000, China)

**Abstract:** Cemented paste backfill promotes the construction of green mine. However, as the main binder in CPB, the high cost of OPC limits the large-scale application of CPB. Thus, low-cost binders are needed. In this work,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -activated blast furnace slag modified by different additives was used in CPB. The influence of additives on the properties of binder was investigated, including binder hydration, hydration products, flowability, compressive strength and heavy metals immobilization. The test results showed that mix proportion of binders with the best performance was found when adding 5 wt% calcined dolomite and 1 wt% hydromagnesite. When the mass ratio of cementitious material to tailings was 1:6 and the slurry concentration was 76%, the compressive strength of backfill in 3 d and 28 d was 1.41 MPa and 3.89 MPa, respectively. Besides, heavy metals can be immobilized effectively.

**Key words:** lead-zinc tailings; alkali activated binders; compressive strength; heavy metals; cemented paste backfill

收稿日期: 2022-03-07

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金(51422404); 吕梁市科技局资助项目(GG2015050); 省级教学改革创新项目(J2021737)

Fund: Supported by Excellent Youth Foundation of National Natural Science Foundation of China(51422404); Lvliang Science and Technology Bureau Foundation(GG2015050); Lvliang Teaching Reform and Innovation Foundation(J2021737)

作者简介: 常悦(1987—), 女, 硕士, 研究方向: 油气田开发工程。

引用格式: 常悦, 薛利国, 李燕, 等. 碳酸盐激发胶凝材料性能优化及其在铅锌矿尾砂胶结充填中的应用[J]. 有色金属工程, 2022, 12(9): 128-135.

CHANG Yue, XUE Liguang, LI Yan, et al. Research on the Modification of Carbonate-activated Binders and the Utilization in Lead/Zinc Mine Tailings based Cemented Paste Backfill[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(9): 128-135.

目前,全球土壤和水污染在很大程度上都与采矿活动有关<sup>[1]</sup>。此外,世界各地每年都会发生尾砂库溃坝事件,对生态系统、经济发展和人类健康造成灾难性影响。截至2020年年底,我国尾砂堆存量约为231亿吨<sup>[2]</sup>,这些尾砂通常含有高浓度的重金属(如Cd、Cu、Zn等)和残留的选矿药剂等。据调查,我国受Cd、As、Pb等重金属污染的耕地面积近2000万公顷<sup>[3,4]</sup>。目前,解决尾砂问题的根本途径是对尾砂进行二次开发利用。鉴于矿山尾砂所造成的一系列环境危害和地下开采所面临的诸多问题,胶结充填(Cemented Paste Backfill, CPB)具有资源高效利用、清洁生产、固体废物资源化的特点。CPB已成为地下开采特别是深部开采突破资源、环境和安全制约的最佳选择<sup>[5-7]</sup>。一方面,CPB对尾砂的消耗较大;另一方面可以有效地控制地压,降低采矿作业风险。然而,CPB存在成本高的制约问题,这直接限制了它的广泛应用。其中,胶凝材料(以OPC为主)占CPB总成本的超过70%<sup>[8]</sup>。因此,降低CPB成本的关键在于开发新型低成本胶凝材料。

碱激发材料(Alkali Activated Materials, AAMs)是利用碱激发剂与硅铝酸盐矿物混合制备的一种胶凝材料。NaOH和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 是常用的碱激发剂。近年来,AAMs也被广泛应用于包括CPB在内的许多领域。使用NaOH和/或 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 激发的AAMs作为CPB的胶凝材料,所得样品比利用水泥具有更高的抗压强度<sup>[9]</sup>。尽管如此,NaOH和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 具有很强的腐蚀性,并且通常需要预先配置溶液才能在现场应用,这易对操作人员人身安全造成重大安全隐患。因此,近年来,诸多研究倾向于以弱碱(如CaO/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、MgO、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等)为碱激发剂制备AAMs。AAMs的早期强度取决于反应体系的pH值。在一定范围内pH值越高,水化凝

胶产生的量越大,早期强度越高。弱碱激发的AAMs通常表现出固化慢、早期强度低的特点,这不利于其在CPB中的应用。由于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的碱性低,使得 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 激发的胶凝材料反应速率低,抗压强度尤其是早期抗压强度较低。以往的研究采用CaO和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 组合为活化剂制备粘结剂<sup>[10]</sup>。CaO/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量比对水化过程影响较大。当CaO用量为7.5 wt%时,抗压强度最高;然而,该胶凝材料在CPB中应用的可行性尚未得到研究,尤其是对尾砂中重金属的固定效果有待进一步探索。

本文针对 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 激发矿渣早期抗压强度低的弊端,利用一系列添加剂对其进行性能优化,通过研究胶凝材料的水化反应进程、水化产物的组成、抗压强度以及重金属固化效果等结果,得出适合于铅锌矿尾砂胶结充填的胶凝材料配比。

## 1 试验材料与试验方法

### 1.1 试验材料

本试验中所采用的试验原料包括高炉矿渣(Blast Furnace Slag, BFS)、生石灰(CaO)、活性氧化镁(MgO)、煅烧白云石(calcined dolomite, Q)、碱式碳酸镁(hydromagnesite,  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , HM, AR, 99.5%)、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , AR, 99.5%)以及普通硅酸盐水泥(OPC, 42.5R)。矿渣购买自武汉华神智能科技有限公司;生石灰和活性氧化镁购买自科特新材料科技有限公司;普通硅酸盐水泥由山东蟠龙山材料有限公司提供;碳酸钠以及碱式碳酸镁购买自天津市科密欧化学试剂有限公司。煅烧白云石由上海凌东化工有限公司提供。铅锌矿尾砂(Lead-zinc Tailings, LZT)取自山西一铅锌矿,尾砂取样后在100℃条件下烘干备用。原料的化学组分见表1。

表1 原料的化学组分

| Table 1 Chemical composition |                         |       |       |                |                |                      |               |      |      | /wt% |      |
|------------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|----------------|----------------------|---------------|------|------|------|------|
| Constion                     | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | CaO   | MgO   | $\text{SiO}_2$ | $\text{FeO}_x$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{SO}_3$ | ZnO  | PbO  | CuO  | MnO  |
| BFS                          | 17.21                   | 39.21 | 7.56  | 29.82          | 0.36           | 0.33                 | 0.72          | —    | —    | —    | —    |
| CaO                          | 0.14                    | 95.21 | 0.22  | 0.11           | 0.10           | 0                    | 0.02          | —    | —    | —    | —    |
| MgO                          | 0.29                    | 0.10  | 96.25 | 0.32           | 0.25           | 0                    | 0             | —    | —    | —    | —    |
| Q                            | 0.29                    | 63.56 | 31.35 | 2.73           | 0.59           | 0.01                 | 0.003         | —    | —    | —    | —    |
| OPC                          | 6.02                    | 55.87 | 4.58  | 20.78          | 1.69           | 0.09                 | 0.81          | —    | —    | —    | —    |
| LZT                          | 18.27                   | 1.84  | 1.36  | 56.51          | 13.81          | 3.42                 | 2.11          | 0.77 | 0.06 | 0.48 | 0.24 |

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 样品制备

净浆样品:根据表2的配比,将原料在搅拌机中干混2 min,然后加入水,液固比为0.5,继续搅拌

5 min。然后将料浆注入模具中,用塑料保鲜膜密封后,放入养护箱中,在20℃以及95%湿度条件下养护值预定龄期。表2中L/S为液固比。

表 2 胶凝材料的配比

| Table 2 Mix proportion of the binders |     |                                 |     |     |    |    |     | /wt% |
|---------------------------------------|-----|---------------------------------|-----|-----|----|----|-----|------|
| NO.                                   | BFS | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | CaO | MgO | Q  | HM | OPC | L/S  |
| NaC                                   | 100 | 10                              |     |     |    |    |     | 0.5  |
| C5                                    | 100 | 10                              | 5   |     |    |    |     | 0.5  |
| M5                                    | 100 | 10                              |     | 5   |    |    |     | 0.5  |
| Q5                                    | 100 | 10                              |     |     | 5  |    |     | 0.5  |
| Q5H1                                  | 100 | 10                              |     |     | 5  | 1  |     | 0.5  |
| Q10                                   | 100 | 10                              |     |     | 10 |    |     | 0.5  |
| OPC                                   |     |                                 |     |     |    |    | 100 | 0.5  |

CPB 样品: CPB 样品的制备与净浆样品相似, 不同的是在干混时需要加入 LZT, 并且胶凝材料与 LZT 的重量比为 1/6, 料浆浓度采用 76%。

### 1.2.2 反应热分析

胶凝材料水化热分析采用等温量热仪 (TA/TAM AIR-8) 进行测定。制备好的样品立即转移进量热仪, 在 (20 ± 0.2) °C 条件下记录胶凝材料水化反应 200 h 的数据。

### 1.2.3 孔隙溶液 pH 测定

孔隙溶液的提取采用外部浸出法<sup>[11]</sup>。样品破碎至小于 80 μm 后与蒸馏水按照固液重量比 1:1 混合, 然后震荡 5 min。离心机固液分离后, 利用 pH 计测定溶液的 pH 值。

### 1.2.4 XRD 和 TG/DTG

养护 3 d 和 28 d 后, 将样品破碎至 < 1 mm 的颗粒, 用异丙醇 (A. R., 99.7%) 浸泡 1 h, 过滤后在真空干燥箱中 40 °C 条件下烘干 24 h。烘干的样品利用研钵研磨至 < 74 μm。XRD 测试采用 D/MAX2500V/PC 衍射仪, 扫描范围 2θ 为 5°~50°, 扫描速度 2θ 为 1°/min。TG/DTG 测试采用 STA 409PC 综合热分析系统。样品从室温以 10 °C/min 的速率加热至 1 000 °C, N<sub>2</sub> 作为保护气。

### 1.2.5 流动性与抗压强度

CPB 料浆流动性的测定采用迷你塌落度桶, 参照 ASTM C1437-20<sup>[12]</sup> 的方法进行测试。抗压强度的测试利用 Humboldt HM-5030 型压力机, 加载速度为 1 mm/min。

### 1.2.6 孔径分布与渗透系数

CPB 样品的孔隙率采用压汞仪 (Autopore Iv 9510) 进行测定; 渗透性测试采用稳定流方法进行, 利用达西定律计算样品的渗透系数<sup>[13]</sup>。

### 1.2.7 重金属浸出

LZT 中重金属总量利用 HNO<sub>3</sub>/HCl 消解法进行测定; 重金属的浸出参照 HJ 300—2007, 利用水平震荡法进行测定。将养护 28 d 的 CPB 样品破碎至小于

2.36 mm 的颗粒, 然后与醋酸溶液 (pH = 2.64 ± 0.05) 混合, 固液比为 20:1 (L/kg), 置于锥形瓶中。然后将其在 (110 ± 10) r/min 的频率下震荡 18 h。将浸出液用 0.45 μm 的滤膜进行过滤, 然后分析其中重金属的含量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 胶凝材料反应热分析

胶凝材料反应的水化热曲线如图 1 所示。胶凝材料反应的放热速率曲线可分为初始阶段、诱导阶

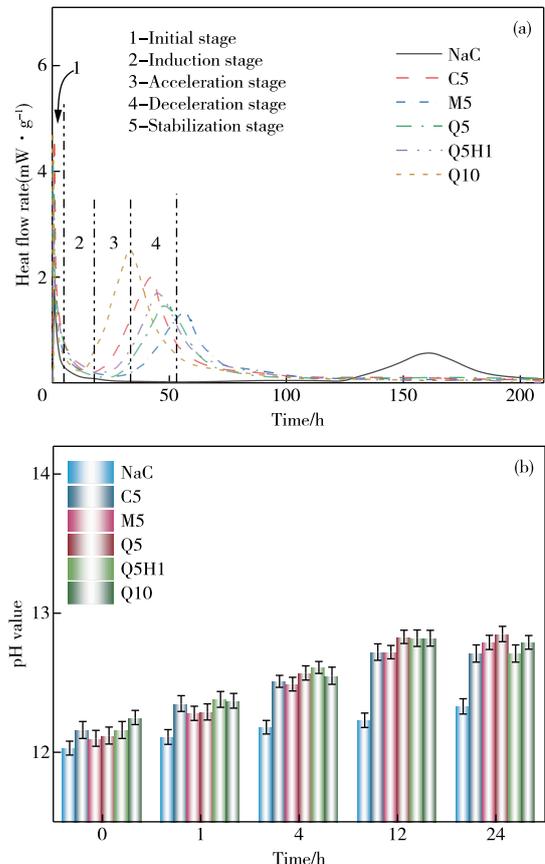


图 1 胶凝材料水化热 (a) 以及孔隙溶液 pH (b) 分析  
 Fig. 1 Isothermal calorimetric analysis results for the binders reaction (a) and pH evolution (b)

段、加速阶段、减速阶段和稳定阶段五个阶段,这与之前关于胶凝材料反应行为的报道一致<sup>[14]</sup>。

表3总结了胶凝材料水化过程中诱导期结束的时间( $t_1$ )以及达到第二放热峰的时间( $t_2$ )。由表3可知,样品NaC的 $t_1$ 和 $t_2$ 值最大,达到了约119 h和161 h,此外,NaC在第二放热峰处的放热速率最低。这些现象均说明样品NaC的反应速率较为缓慢。矿渣的溶解需要一定的碱性环境,通常来说,在一定范围内,pH值越高,矿渣溶解速度越快;另外,水化产物如水化硅酸钙等的生成也需要碱性环境的催化,因此, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 较低的pH值不利于反应的顺利进行。由图1b可知,样品NaC在初始时刻的pH仅为12.03,这抑制了矿渣的溶解以及胶凝物质的生成。

添加剂的加入显著的促进了胶凝材料的反应,导致 $t_1$ 和 $t_2$ 值缩短,并且第二放热峰处的放热速率大幅增加。添加5 wt% CaO后, $t_1$ 和 $t_2$ 值分别降至

18.9 h和43.1 h。CaO对水化反应的促进作用可以由式1和式3来解释。由于氢氧化钙对 $\text{CO}_3^{2-}$ 的消耗,同时生成的NaOH,提高了反应体系的pH值,进而促进了反应的进行。由图1b可知,CaO的加入将孔隙溶液初始时刻的pH值增加至约12.16。相比CaO而言,MgO对水化反应的促进效果稍弱一些,其 $t_1$ 和 $t_2$ 值分别为28.1 h和56.1 h。煅烧白云石主要由CaO和活性氧化镁组成,其对反应的促进效果介于CaO和MgO之间。添加1 wt%的HM进一步促进了反应的进行。这是由于HM的加入促进了方解石的成核,加速了 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子的消耗,导致更高的pH值进而促进反应。

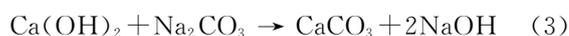


表3 水化热参数

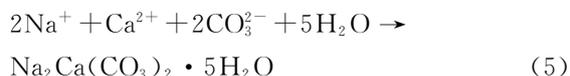
Table 3 Kinetics data of binder reaction

| Sample | NaC   | C5   | M5   | Q5   | Q5H1 | Q10  |
|--------|-------|------|------|------|------|------|
| $t_1$  | 118.9 | 18.9 | 28.1 | 27.5 | 22.2 | 12.1 |
| $t_2$  | 161.3 | 43.1 | 56.1 | 48.5 | 45.4 | 32.8 |

Note:  $t_1$ -end time of induction period, h;  $t_2$ -peak time of acceleration & deceleration, h.

## 2.2 胶凝材料水化产物组成分析

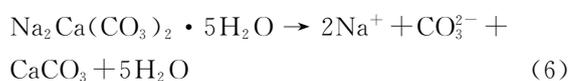
图2为胶凝材料反应3 d和28 d后的TG/DTG分析结果。由TG曲线可知,样品在50~250 ℃的失重(Mass)是由于C-A-S-H、M-S-H、单斜钠钙石以及AFm的失水导致的,在DTG曲线上90 ℃和120 ℃左右出现两个放热峰<sup>[15]</sup>。单斜钠钙石通常形成于碳酸盐激发胶凝材料的早期阶段,如式5所示,其形成是由于在低碱性环境下,原料中的Ca—O键和Mg—O键较Si—O键和Al—O键更易断裂<sup>[16]</sup>。



碱激发材料的主要反应产物C-A-S-H对样品抗压强度的增长起主要作用。由图2a可知,样品NaC在50~250 ℃的失重最小,说明其生成的反应产物较少。这主要是由于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的低碱性所致。从DTG曲线(图2b)可以观察到样品NaC在120 ℃左右有一个非常尖锐的峰,这说明在反应的早期阶段(3 d)产生了大量单斜钠钙石。添加剂(CaO、MgO以及CQD)对样品的TG/DTG结果产

生显著影响。由图2a可以看出,样品C5在50~250 ℃的失重最大,而样品M5最小。添加CQD对样品在50~250 ℃失重的影响于CaO的效果相似。添加剂的加入增加了反应体系的pH值,促进了高炉矿渣的溶解,进而产生了更多的水化产物。CaO的加入对反应体系pH值的增长幅度最大,而MgO最小,因此产生了如图2a的现象。水滑石具有层状结构,其层间水主要发生在270~450 ℃左右<sup>[17]</sup>。添加剂的加入同样增加了水滑石的生成量(图2b)。

养护28 d后,从TG曲线(图2c)可以看出各阶段的失重均增加,这说明随着养护龄期的增加,产生了更多的水化产物。图2d中可以看出样品NaC在120 ℃左右的峰强度降低。单斜钠钙石在碳酸盐激发的胶凝材料中主要以过渡态形式存在,水滑石以及水化硅酸钙的形成会消耗碳酸根离子,导致单斜钠钙石的分解以及碳酸盐的再沉淀<sup>[18]</sup>,如式6所示。



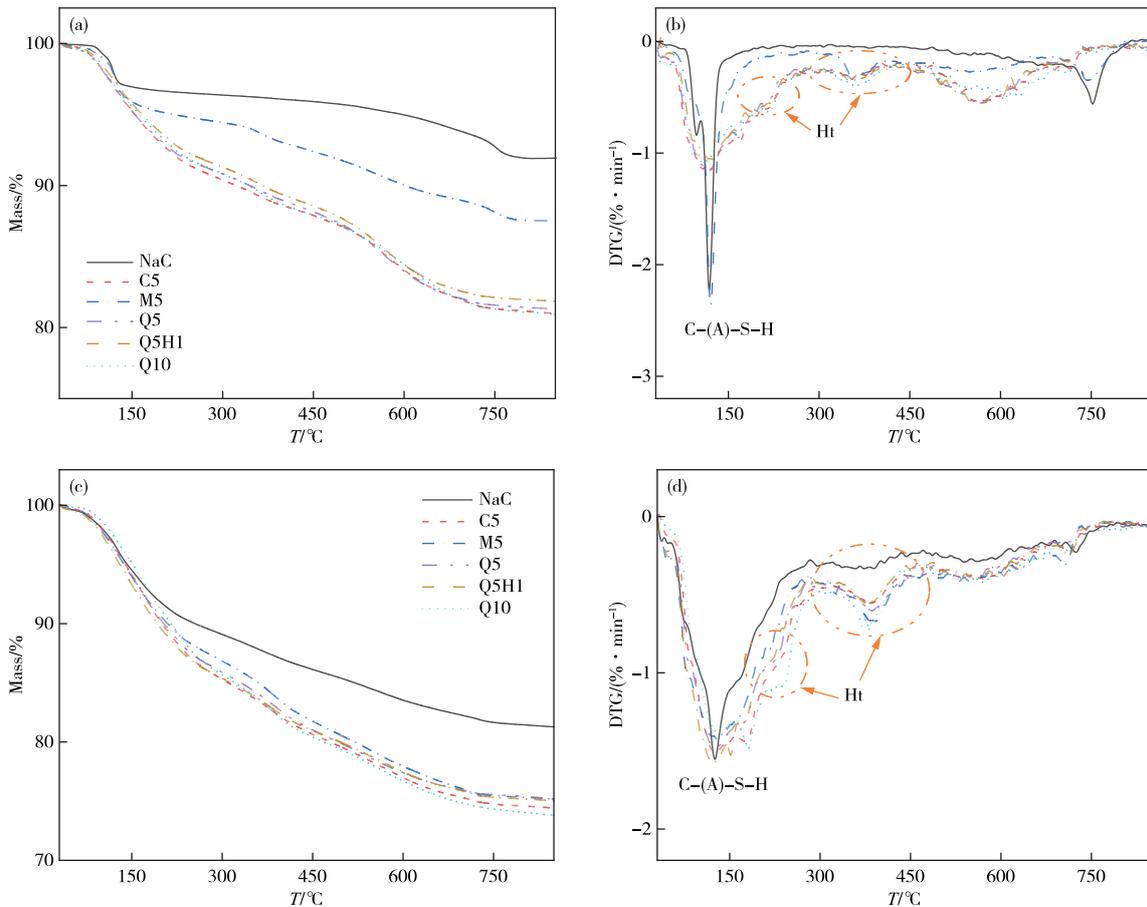


图2 胶凝材料水化产物的 TG/DTG 分析:(a,b)3 days, (c,d)28 days

Fig. 2 TG/DTG curves of the hydrated binders at 3 days and 28 days: (a,b)3 days, (c,d)28 days

胶凝材料反应 28 d 后的 XRD 分析如图 3 所示。 $2\theta$  在  $25^\circ \sim 35^\circ$  处隆起的峰是由于高炉矿渣中的无定形相引起的。样品 NaC 的反应产物主要由 C-A-S-H、方解石、Monocarbonate (Mc)、hemicarbonate(Hc)以及水滑石(Ht)组成,这与热重分析结果一致(图 2c 和 2d)。 $2\theta$  在  $29.5^\circ$  附近的峰为 C-A-S-H 和方解石,由于 XRD 峰的重叠使得很难确定二者的含量。此外,经过 28 d 养护后,单斜钙钠石的峰变得比较微弱,这是由于其不稳定性,逐渐转变成碳酸盐所致<sup>[18]</sup>。

添加剂的引入并没有显著改变反应产物的物相组成,但是各反应产物的峰强度有所变化。首先,添加剂的加入增加了  $2\theta$   $29.5^\circ$  附近的峰强,结合热重分析结果,这主要是由于添加剂促进了 C-A-S-H 的生成。此外, $2\theta$   $23.1^\circ$  处的峰强也有所增加,说明添加剂的引入增加了 Ht 的生成。CQD 中含有大量的活性氧化镁,有助于生成更多的 Ht。相比之下 M5 在此处的峰强变化较小,极有可能是由于更多的 Al 参与 C-A-S-H 的合成,对 Ht 的合成产生了一

定的抑制作用。另一方面,从 XRD 图谱(图 3)可见添加剂的加入显著增加了 Mc 和 Hc 的生成量。

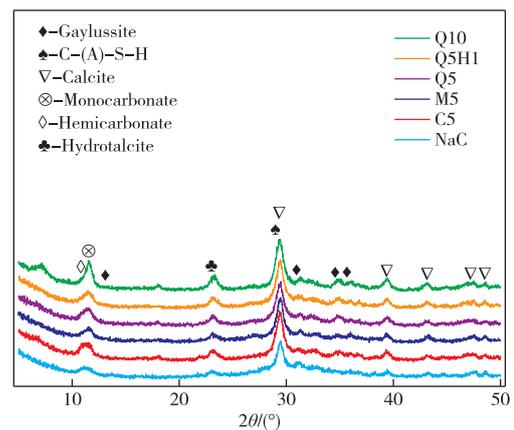


图3 胶凝材料水化 28 d 后的 XRD 分析

Fig. 3 XRD patterns of the hydrated binders at 28 days

## 2.3 胶凝材料在充填中的应用

### 2.3.1 流动性

充填料浆的流动性是决定充填成本的关键参数之一,具有较好流动性的充填料浆可以节约料浆输

送成本,并且影响充填体的性能。本文利用塌落度来表征充填料浆的流动性,试验结果如图4所示。由图4可知,利用水泥为胶凝材料的充填料浆(样品 OPC)塌落度约为 23.5 cm。样品 NaC 的塌落度与 OPC 相似,约为 24.3 cm。添加剂的加入不同程度上降低了料浆的流动度。与样品 NaC 相比,样品 C5、M5 以及 Q5 的流动度分别下降了约 21.0%、2.9%及 14.4%。与样品 Q5 相比,额外添加 1% HM 对料浆的流动性影响不大。流动度的下降可以从两个方面来分析。CaO 和 MgO 与水反应生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,从而消耗反应体系中的一部分水。通常来说,浆体中一般存在两种水,即剩余水和填充水。填充水可以填充颗粒之间的空隙,对料浆的流动性没有贡献;剩余水可以在颗粒表面形成水膜,增加流动性<sup>[19]</sup>。CaO 和 MgO 消耗了反应体系中的剩余水,从而降低了水膜的润滑效果,进而降低了料浆的流动性。另一方面,添加剂的加入增加了反应体系的 pH 值,促进了反应的进行,从而生成更多的反应凝胶。这些反应凝胶具有较高的流动阻力,从而降低了流动性。

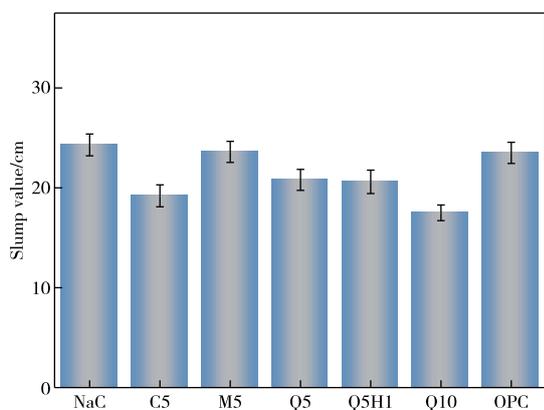


图4 CPB样品的流动性分析  
Fig. 4 Flowability of the fresh CPB samples

### 2.3.2 抗压强度

添加剂对 CPB 样品抗压强度的影响如图 5 所示。由图 5 可知,在 3 d 养护龄期时,样品 NaC 的抗压强度基本为零,主要是由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的低 pH 值,致使矿渣溶解缓慢,产生的胶凝物质不足以胶结尾砂所致。添加剂的加入均在不同程度上提高了 CPB 样品的早期抗压强度。添加 5 wt% CaO、MgO 以及 CQD 时,CPB 样品的 3 d 抗压强度分别为 1.28、1.12 和 1.25 MPa。当 CQD

用量增加至 10 wt% 时,样品的 3 d 抗压强度增长至约 1.61 MPa。所加入的碱性氧化物与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成的 NaOH 导致反应体系 pH 值升高,进而促进了矿渣的溶解和水化反应,在短时间内产生更多的反应凝胶,进而增加了样品的早期抗压强度。相比样品 Q5,添加 1 wt% 的 HM 进一步增强了样品的强度,约为 1.41 MPa。由此可以看出,经过添加剂改性的样品的抗压强度已经超过以 OPC 为胶凝材料的 CPB 样品(3 d 抗压强度约为 0.92 MPa)。

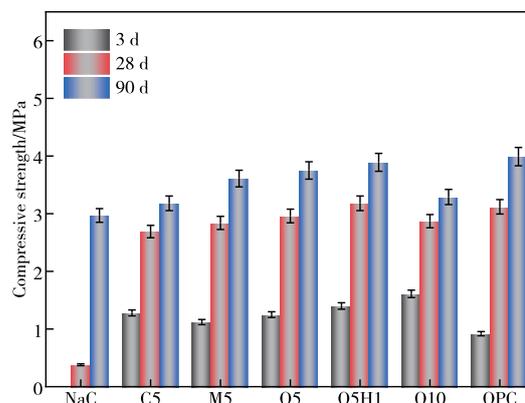


图5 CPB样品的抗压强度分析

Fig. 5 Compressive strength of the CPB samples

在 28 d 龄期时,样品 NaC 的抗压强度增长至 2.97 MPa。约为 OPC 样品强度的 70%。但是考虑到其早期的抗压强度增长缓慢,因此不适合用于 CPB。另一方面,由图 5 可知,在经过添加剂改性的样品中,样品 Q10 的抗压强度在养护 28 d 后强度最低,约为 3.29 MPa。尽管添加 10 wt% 的 CQD 可以使得样品在短时间内获得较高的抗压强度,然而在单位时间内过多的水化凝胶沉淀会造成样品凝固过快,阻碍反应的进一步进行,进而降低样品的后期抗压强度<sup>[14]</sup>。相比之下,样品 Q5H1 的 28 d 抗压强度最高,约为 3.89 MPa,与样品 OPC 强度相当。因此,从样品的抗压强度方面分析,Q5H1 的性能最优。

### 2.3.3 重金属浸出

LZT 中的重金属含量见表 4。重金属元素含量最高的是 Zn,约为 3 214 mg/kg。其次是 Cu、Pb 和 Mn,分别为 2 875、1 217 和 1 137 mg/kg。此外,LZT 中 Pb、Zn、Cu 的浸出浓度超出了国家标准限值。

表4 LZT中重金属总量以及 TCLP 结果

Table 4 The total content of heavy metals in LZT and the results of TCLP  $/(mg \cdot kg^{-1})$ 

| Element | Total content | TCLP      | Limited value <sup>a</sup> |
|---------|---------------|-----------|----------------------------|
| Pb      | 1 217±22      | 1.52±0.12 | 1.5                        |
| Zn      | 3 214±28      | 2.31±0.81 | 1.5                        |
| Cu      | 2 875±19      | 1.27±0.24 | 0.05                       |
| Mn      | 1 137±20      | 2.17±0.31 | 5                          |

Note:<sup>a</sup>is Chinese GB/T 14848—2017 type V

TCLP 用来测试 CPB 样品中重金属的浸出情况,其结果如表 5 所示。由表 5 可知,样品 NaC 的重金属浸出量最高。良好的固定化效果主要依赖于化学稳定和物理封装的协同效应。反应凝胶具有较高的比表面积,有利于对重金属的吸附,并且胶凝物质的产生有利于样品形成致密的结构,抑制重金属的浸出。因此,反应凝胶的形成越多,固定化效果越好。样品 NaC 在这方面存在不足,没有足够的反应凝胶来稳定重金属。添加剂的加入明显降低了 CPB 样品重金属离子的浸出量。从化学稳定方面

来讲,添加剂的引入促进了样品的反应,产生了更多的水化凝胶,增强了水化产物的化学稳定性,进而降低了重金属的浸出量。

另一方面,低孔隙率和渗透系数的结构可以通过物理包裹来固定重金属,这是因为低孔隙度和低渗透性的基体可以限制水的渗入,进而降低重金属的浸出量<sup>[20]</sup>。从表 6 可以看出,添加剂的加入降低了 CPB 样品的孔隙率及渗透系数,进而强化了物理封装效应,并且样品 Q5H1 呈现出最低的孔隙率和渗透性,因此其固化效果也最优。

表5 CPB 样品养护 28 d 后的 TCLP 结果

Table 5 TCLP results of CPB samples at 28 days  $/(μg \cdot g^{-1})$ 

| Sample | Pb        | Zn         | Cu         | Mn        |
|--------|-----------|------------|------------|-----------|
| NaC    | 8.25±0.54 | 16.31±1.41 | 11.08±1.38 | 9.11±1.05 |
| C5     | —         | 8.23±0.47  | 7.01±1.02  | 7.27±0.98 |
| M5     | —         | 7.38±1.02  | 6.21±1.03  | 4.44±0.20 |
| Q5     | —         | 7.01±0.56  | 5.02±1.07  | 3.55±1.02 |
| Q5H1   | —         | 4.54±0.22  | —          | 2.06±0.56 |
| Q10    | 3.21±0.33 | 7.28±1.30  | —          | 5.23±0.68 |
| OPC    | —         | 5.34±0.54  | 4.38±0.38  | —         |

表6 CPB 样品在 28 d 龄期时的孔隙率和渗透系数分析

Table 6 Total porosity and permeability of the CPB samples at 28 days

| Sample   | NaC  | C5   | M5   | Q5   | Q5H1 | Q10  | OPC  |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| Porosity/%                                       | 43.3 | 38.9 | 37.9 | 38.2 | 35.5 | 39.8 | 36.5 |
| Permeability/ $(\times 10^{-13} m \cdot s^{-1})$ | 11.0 | 10.1 | 9.7  | 9.5  | 9.0  | 10.3 | 9.8  |

### 3 结论

低成本的胶凝材料有助于胶结充填的大范围应用。本文针对碳酸盐激发矿渣强度发展缓慢的弊端,引入添加剂对其进行改性。通过一系列试验,得出最优的胶凝材料配比。结论如下:

1)通过添加剂优化改性的胶凝材料适合用于胶结充填。添加剂的加入消耗了反应体系中的  $CO_3^{2-}$ ,提高了反应体系的 pH 值,进而促进了反应的进行。生成的水化产物主要以水化硅酸钙、方解石和单斜钠钙石等为主。

2)由于碳酸盐沉淀的生成以及添加剂对“剩余水”的消耗,添加剂的加入在一定程度上降低了充填

料浆的流动性。

3)由于对反应的促进作用,添加剂的加入在很大程度上增加了样品的抗压强度。添加 5 wt% 的煅烧白云石和 1 wt% 的碱式碳酸镁时,效果最优,其 3 d 和 28 d 抗压强度分别可达 1.41 MPa 和 3.89 MPa,于水泥基样品强度相当。

4)经过添加剂改性的样品产生了更多的水化产物,进而形成更加致密的结构,从而降低了样品的孔隙率和渗透系数,增加了样品对重金属的固化效果。

#### 参考文献:

- [1] SHANG D, YIN G, LI X, et al. Analysis for green mine (phosphate) performance of China: An evaluation

- index system[J]. *Resources Policy*, 2015, 46: 71-84.
- [2] 王海军, 王伊杰, 李文超, 等. 《全国矿产资源节约与综合利用报告(2019)》[J]. *中国国土资源经济*, 2020, 33(2): 2.  
WANG Haijun, WANG Yijie, LI Wenchao, et al. The report of mineral resources saving & comprehensive utilization in China (2019) [J]. *Natural Resource Economics of China*, 2020, 33(2): 2.
- [3] 刘允秋, 王广文. 露天转地下生产矿山露天坑治理稳定性分析[J]. *金属矿山*, 2015(增刊1): 16-19.  
LIU Yunqiu, WANG Guangwen. Analysis of the stability of open pit governance of open-pit to underground mine[J]. *Metal Mine*, 2015(S1): 16-19.
- [4] 夏世友. 露天坑回填对地下岩体的应力应变场影响研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013.  
XIA Shiyu. Study on the influence of open pit backfilling on underground rock mass stress and strain[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2013.
- [5] 王占军, 吴晓军, 梁建飞. 充填采矿技术应用发展及存在问题研究[J]. *中国设备工程*, 2021(8): 255-256.  
WANG Zhanjun, WU Xiaojun, LIANG Jianfei. Research on application development and existing problems of backfill mining technology[J]. *China Plant Engineering*, 2021(8): 255-256.
- [6] 闫利军. 黄金矿山充填采矿技术应用分析[J]. *世界有色金属*, 2021(10): 40-41.  
YAN Lijun. Application analysis of filling mining technology in gold mine[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021(10): 40-41.
- [7] 阳京平. 全尾砂膏体充填采矿技术现状及展望[J]. *中国矿业*, 2021, 30(增刊1): 17-23.  
YANG Jingping. Current status and prospects of full tail paste filling mining technology[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(S1): 17-23.
- [8] JIANG H, QI Z, YILMAZ E, et al. Effectiveness of alkali-activated slag as alternative binder on workability and early age compressive strength of cemented paste backfills[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 689-700.
- [9] 孙晓刚, 赵英良, 邢军, 等. 碱激发高炉矿渣-粉煤灰制备充填胶凝材料[J]. *金属矿山*, 2016(11): 189-192.  
SUN Xiaogang, ZHAO Yingliang, XING Jun, et al. Preparation of binding materials for backfilling with alkali-activated blast furnace slag and fly ash[J]. *Metal Mine*, 2016(11): 189-192.
- [10] WANG J, LYU X, WANG L, et al. Influence of the combination of calcium oxide and sodium carbonate on the hydration reactivity of alkali-activated slag binders[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 171: 622-629.
- [11] PLUSQUELLEC G, GEIKER M R, LINDGÅRD J, et al. Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 96: 13-26.
- [12] ASTM International. Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2020.
- [13] KHATRI R P, SIRIVIVATNANON V. Methods for the determination of water permeability of concrete[J]. *ACI Materials Journal*, 1997, 94(3): 257-261.
- [14] ZHAO Y, QIU J, XING J, et al. Chemical activation of binary slag cement with low carbon foot-print [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 267: 121455. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121455.
- [15] MYERS R J, L' HÔPITAL E, PROVIS J L, et al. Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 68: 83-93.
- [16] BERNAL S A, PROVIS J L, MYERS R J, et al. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders [J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(3): 517-529.
- [17] DUNG N T, LESIMPLE A, HAY R, et al. Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 125: 105894. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105894.
- [18] BISCHOFF J L, HERBST D B, ROSENBAUER R J. Gaylussite formation at mono lake, california [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(6): 1743-1747.
- [19] ZHANG C Z, WANG A Q, TANG M S, et al. The filling role of pozzolanic material [J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(6): 943-947.
- [20] GUO B, LIU B, YANG J, et al. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review [J]. *Journal of environmental management*, 2017, 193: 410-422.

(编辑 郭文晶)