

综合评述

固体钾盐矿地下采空区充填技术研究进展

王其洲^{1,2,3}, 黄玉书^{1,2,3}, 池秀文^{1,2,3}, 任高峰^{1,2,3}, 张聪瑞^{1,2,3}, 李扬^{1,2,3}, 李梅^{1,2,3}, 颜代蓉^{1,2,3}, 李立峰^{1,2,3}

1. 武汉理工大学 关键非金属矿产资源绿色利用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070;
2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
3. 武汉理工大学 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070

中图分类号: TD853.34 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0085-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.022

摘要 钾盐矿作为我国战略性非金属矿产, 其安全高效开采直接关系到国家粮食安全和经济社会稳定。针对其地下开采遗留的采空区和选矿产生的固液尾废, 总结了地下固体钾盐矿开采方法和充填方式的特点, 系统介绍了不同充填胶凝材料的固结机理和研究进展, 明确了胶凝材料配方及配比、尾废-胶结料固结体力学性能、胶结充填配套工艺等研究方向, 为钾盐矿开发企业选择合适开采方式、充填方法和基于固液尾废的充填材料提供了参考。分析表明: 低掺量氯氧镁水泥、粉煤灰、外加剂复合型胶凝材料, 是现阶段实现地下固体钾盐矿山高效安全、低尾废排放、低成本充填开采的关键。

关键词 固体钾盐矿; 采空区充填; 胶凝材料

1 前言

我国是世界人口大国, 14 亿人口决定了我国巨大的粮食需求。党和政府多次强调指出: 粮食安全问题是国家的重中之重。钾肥作为农业生产基本且必要的肥料^[1-2], 巨大的粮食需求决定了我国巨大的钾肥需求。虽然我国每年钾肥产量逐步增长, 但受限于钾盐资源储量, 当前境内钾肥产量仍不能满足国内粮食生产所需, 钾肥供给依然严重依赖进口, 其进口占比达到 50% 以上^[3,4]。为保障国家经济安全、国防安全和战略性新兴产业发展需求, 《全国矿产资源规划(2016—2020 年)》将钾盐列入战略性非金属矿产目录。

世界钾盐资源极为丰富, 资源总量达 2 500 亿 t (以 K_2O 计), 绝大部分为地下固体钾盐, 占资源总量 95% 以上, 少部分为含钾卤水^[5]。地下固体钾盐矿开采遗留的采空区安全处置和选矿产生的固液尾废无害化处理均对钾肥生产企业提出了新的挑战。为此, 地下矿充填开采方法成为处理遗留采空区的一种重要途径。其中, 固体钾盐矿地下采空区处理方式又与矿床开采方法紧密相关, 并直接决定开采盘区布置方式、采场开采技术参数设计、机械化作业的连续性等。因此, 基于前人研究成果, 对固体钾盐地下开采矿山的开采方法、充填工艺和充填材料进行系统总结, 分

析上述问题研究的不足, 可为当前矿山企业选择地下固体钾盐矿开采方法提供思路和参考, 也可为进一步探究固体钾盐矿地下开采高强充填材料提供一种方向。

2 地下固体钾盐矿开采方法

2.1 水溶采矿法

水溶采矿法^[6-7]是利用钾盐矿易溶于水的特点, 通过钻井或井巷向地下注入溶解液, 溶解地下矿床中的含钾成分, 成为含钾溶液返出地面, 而后进行加工处理的采矿方法。其适用条件为^[8]: (1) 回采传统地下矿井开采遗留的矿柱或者是埋藏较深(1 100 m 以下)或厚度较薄的(1 m 左右)的矿体; (2) 埋藏较浅但构造复杂不适于矿井开采的矿体。

水溶采矿法是应用于低品位固体钾盐矿床开采的方法, 诸多学者进行了一系列的实验^[9-14], 最终形成了成熟的浸泡式固体钾矿溶解转化技术^[15], 其优势是使用老卤或尾盐与盐湖矿区周围的湖水配制得到溶剂, 降低溶剂成本。与传统的地下采矿方法相比, 水溶采矿法具有采掘速度快、机械化程度高、安全性好等优点; 但同时也存在薄层矿体钻井费用高、运输管道易腐蚀、回采率低等不足。

收稿日期: 2024-04-06

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC290400301); 国家自然科学基金项目(51704218)

作者简介: 王其洲(1986—), 男, 山东青州人, 博士, 副教授, 主要从事岩层控制理论与技术研究, E-mail: wqz_whut@126.com。

2.2 房柱采矿法等传统开采方法

国外固体钾盐矿地下采矿方法主要为房柱采矿法。美国 Carlsbad 钾盐矿^[16]、英国 Boulby 钾盐矿^[17]、加拿大 Cory 钾盐矿^[18]以及我国唯一采用传统地下开采方法的云南省勐野井钾盐矿^[19]均采用房柱法。部分矿山根据生产需要选择了其他传统开采方法,如德国境内与盐丘相伴出现的钾盐矿选择崩落采矿法,New Brunswick 钾盐矿采用上向充填采矿法等。其中,房柱采矿法开采地下固体钾盐矿占比超 80%,而如何高效回采矿柱且保障采场围岩稳定可控成为固体钾盐矿房柱采矿法的主要改进方向。钾盐矿开采特点是要确保不连通上部含水层、不允许地表塌陷,因而必须严格控制回采率,尽量减少开采扰动对上覆岩层的影响,因此采用充填采矿法是极为必要的^[20]。

3 地下固体钾盐矿充填技术

固体钾盐资源多以光卤石矿和钾石盐矿的形式存在^[21]。根据现有的选矿技术,在钾肥生产中,会产出大量的尾废,包括以 NaCl 为主的固体尾盐和以 MgCl₂ 为主的老卤尾液^[22-24]。其中,尾盐直接堆存在地表,影响矿区生态环境;老卤尾液排放会导致严重的生态问题^[25-26],只能通过罐存或蒸发生成镁片进行储存,且储存成本高昂^[27]。针对潜在的地面塌陷风险和尾盐老卤处理困难等问题,尾盐与老卤回填井下成为固体钾盐矿山解决这些问题的唯一方案^[28]。回顾国内外矿山采用充填采矿技术的发展历程,主要可分为干式充填、水砂充填和胶结充填等类型。

3.1 干式充填

干式充填是固体钾盐矿地下开采早期的主要充填方式^[20]。其主要实施过程是将尾盐通过溜井下放到井下,采用胶带输送机输送到采空区附近,再由终端设备充填至采空区。终端充填方式主要有两种:一是抛掷充填,胶带输送机依次连接可伸缩式胶带机、带式布料充填机,利用充填机的旋转和抛射功能将尾盐抛射至各个充填点;二是装载充填,将尾盐胶带输送机布置到充填空区附近,再通过铲运机转运充填,当采空区高度较大时,可用铲运机进行堆料碾压,使铲运机作业空间下部的尾盐达到较大的密实度。WANG 等^[29]进行了室内压实实验,研究了尾盐的压实特性,提出了合适的采充质量比。

两种充填方式各有优劣:抛掷充填的尾盐密度低,可伸缩式胶带的伸缩长度有限,抛射机的抛射高度有限,所以当采空区高度较高时无法将空区充满;装载充填因铲运机的转运距离通常较远,经济性和充填效率较差。目前,干式充填因充填强度有限和无法处理老卤而被淘汰。

3.2 水砂充填

水砂充填是以老卤为载体,将尾盐与老卤混合制成一定固体质量分数的料浆后,通过管道输至采空区,料浆水分流失后,会结晶形成晶体,多余的液体收集起来,经管道输送到储卤池,再输送至地表料浆混合车间循环使用。张超^[30]、郭雷^[31]等都以固体钾盐矿为技术背景,详细研究应用了水砂充填材料和工艺。张声军等^[32]通过模拟实验,研究了尾盐与老卤混合料浆的泵送工艺。Joerg 等^[33]对固结的充填料浆进行了力学实验,得到了固结体三轴强度随围压的变化规律。

该充填方法的优点是充填成本低,一定程度上缓解了尾盐堆存和老卤处理困难的问题;其缺点是充填材料流动性差、易封堵管路,充填体固结强度增速低,难以及时支撑采场顶板,并且对采场回采顺序有严格限制,故此采场回采率较低。老挝甘蒙省某地下开采固体钾盐矿采用基于横轴滚筒采钾机-梭车-胶带输送机半连续机械化开采工艺的房柱法^[34],采空区处置方法为固体尾盐和液态老卤混合水砂充填,其回采率仍在 40% 以下,严重制约企业发展和资源的高效开发利用。

目前,对固体钾盐矿水砂充填的研究多集中于对充填工艺的改善,而对其充填技术参数缺少深入研究。其实影响水砂充填效果的充填参数主要是老卤浓度与老卤尾盐配比,应对此进行深入研究,探究老卤-尾盐混合水砂充填的固结机理,建立老卤-尾盐混合水砂充填的固结效果评价机制,解决水砂充填体强度低、承载不及时的问题。

3.3 胶结充填

胶结充填是以尾盐、老卤和胶凝材料制成胶结充填料浆,通过管道泵送到采空区充填,充填料浆可在化学反应和物理结晶复合过程中固结硬化,不需要排出卤水或者排出卤水量很少。随着充填技术的不断提升和矿山对经济效益的更高追求,矿山的充填方式也从干式充填、水砂充填逐渐过渡到胶结充填^[35]。而胶凝材料的选择和与之适应的充填工艺便成为了地下固体钾盐矿安全无废开采的关键。因此,多位学者借鉴煤矿和金属矿山胶结充填开采成果,围绕硅酸盐水泥和氯氧镁水泥两类胶凝材料开展了研究。

在硅酸盐水泥方面,中南大学开展了盐物料胶结充填实验研究,实验原料为工业盐(NaCl),胶凝材料为普通 32.5#水泥。充填配比强度实验结果表明,盐类物料胶结充填最优配比为水泥:盐=1:5(质量比),盐溶液质量浓度为 72%,此时 90 d 养护充填体强度为 1.3 MPa。但缺点是该配比水泥耗量过大,且充填体强度提升作用较差,总体比较后在经济上不可行。因此,尾盐胶结充填胶凝材料不宜采用普通水泥。吴再海

等^[36]研究发现, NaCl 会导致硅酸盐水泥强度降低, 不同龄期的水泥试件强度均随其所掺 NaCl 量的增加而降低。

氯氧镁水泥是一种气硬性胶凝材料, 具有强度高、耐磨、耐高低温等优势, 但其成本高, 耐水性较差, 在高温潮湿环境下会出现返卤泛霜等现象^[37]。目前, 围绕氯氧镁水泥胶结作用开展了两方面研究。一是针对氯氧镁水泥在固体钾盐矿采选尾废中的胶结效果开展了实验研究。李国政等^[38]利用镁水泥作为胶凝材料, 对钾盐矿尾矿进行了胶结材料强度实验研究, 研究发现镁水泥用量与充填体强度成正比, 镁水泥与盐比例为 1:4 时, 强度可达 4 MPa; 李雨峰等^[39]借助已有实验数据, 采用 FLAC3D 软件对充填后采空区围岩的应力、位移特性进行模拟; 徐翔^[40]和郭会仙^[41]等人均通过添加凝结剂混合制成“氯化镁母液+凝结剂+氯化钠尾盐”充填料, 凝结剂采用镁凝结剂, 如氧化镁轻烧粉或含有氧化镁的白云石轻烧粉等, 也是通过生成镁水泥而达到凝结效果; 李永华等^[42]则在前者的基础上, 研究了抗水剂对镁水泥基料浆的物理化学性能的影响; 姚俊耀^[43]、高红波^[44]等针对氧化镁原料获取困难的问题, 使用石灰与氯化镁溶液进行反应, 制成类镁水泥的新型胶凝固结材料。二是针对氯氧镁水泥耐水性的不足, 开展了各种改善效果研究^[45-50]。王雪等人^[49]选择用钢渣作为胶凝材料, 制备的充填料浆流动性好, 且后期强度也能达到支撑采场围岩的要求, 如图 1 所示; 丁红霞等^[50]则添加了高分子添加剂对充填料浆进行改性, 减少了充填料浆的泌水性, 改善了输送性能。Elena 等^[45]以氧化镁为胶结剂, 添加纳米改性剂, 显著提高复合充填体的强度。GONG 等^[46]发现添加适量的粉煤灰可以减缓氯氧镁水泥的水化过程。HUANG 等^[47]以粉煤灰、磷酸、纳米二氧化硅作为添加剂, 改性后的氯氧镁水泥耐水性和强度均有提高。MA 等^[48]则掺用石膏, 以强度降低为代价, 提高氯氧镁水泥的耐水性。

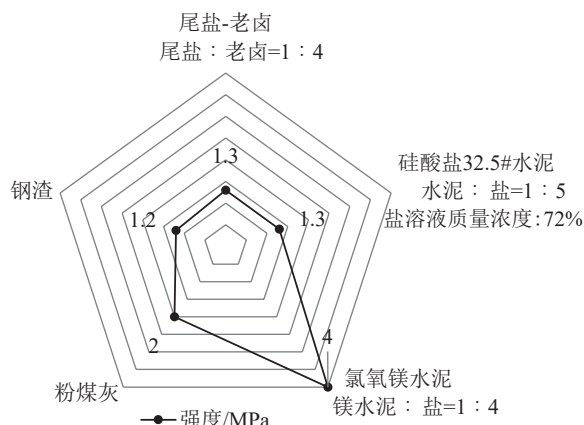


图 1 添加不同胶凝材料的尾盐试样抗压强度
Fig. 1 Compressive strength of tailings sample with various cementing materials

综上可知, 胶结充填可明显提升充填体强度, 尤其是以氯氧镁水泥为核心的胶凝剂, 混合固结体强度可达 4 MPa, 为地下固体钾盐矿“小矿柱大采场”的高效回采方式提供了思路, 同时配合方便取材的改性剂、调速剂、泌水剂等, 可进一步改善胶结充填材料的物理力学性质。但是, 与干式充填、水砂充填等方式相比, 胶凝材料的高成本、长距离大流量泵送系统及其耐腐蚀性均制约了胶结充填采矿法在地下开采固体钾盐矿的应用。因此, 研究低成本胶凝材料, 建立稳定的充填泵送系统, 就成为地下固体钾盐矿提升生产效益的关键。

4 胶结材料固结机理

由前文分析可知, 地下固体钾盐矿采空区胶结充填技术是保障采场围岩安全、大幅提高盘区回采率的重要措施。其中, 胶结充填材料的固结机理各不相同, 而了解、研究固结机理是选择合适的胶结材料用于生产实际的前提。因此, 基于前人的研究进展, 系统总结了氯氧镁水泥、粉煤灰、钢渣等不同胶凝材料单一胶结或复合胶结的作用机理。

4.1 老卤-尾盐固结机理

老卤和尾盐是固体钾盐矿采选全工艺流程后的尾废产物, 更是添加其他胶凝材料的基础材料, 两者混合结晶过程是胶结充填材料研发的关键。采用固态尾盐与液态老卤直接混合制备充填材料, 其中, 老卤与尾盐混合形成料浆后, 尾盐 (NaCl) 溶入老卤中 (高浓度 $MgCl_2$ 溶液), 产生同离子效应^[51], 溶液中的 $MgCl_2$ 析出, 形成 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体; 生成的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体又不断溶入溶液。此过程缓慢地循环进行, 重结晶不断发生^[52]; 随着料浆中水分的减少, 最后趋于稳定, 形成 $NaCl-MgCl_2-H_2O$ 的晶体结构。

4.2 氯氧镁水泥胶结机理

氯氧镁水泥中 MgO 粉末与 $MgCl_2$ 水溶液混合后, 通过化学反应在常温下形成 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (5 相) 和 $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (3 相) 水化物, 如图 2 所示, 这些水化物间建立了化学键合而使水泥浆硬化, 其固结机理为: 当 MgO 固体粉末与水溶液混合形成水泥浆体后, 固体粉末溶解并向溶液中释放离子, 使溶液中的金属离子 Mg^{2+} 和 OH^- 离子的浓度升高, 引发了金属离子的水解-缩聚反应。这些反应形成大量水合离子型配位化合物, 消耗了浆体中的游离水, 使浆体不再流动, 形成凝胶体; 同时析出纤维状晶体, 充填于未水化颗粒之间, 最后形成 5 相和 3 相 $Mg(OH)_2$ 凝胶体、未反应完的 MgO 等所共同组成的三维连续网络结构, 使水泥浆凝结硬化, 并产生初期强度^[53-54]。

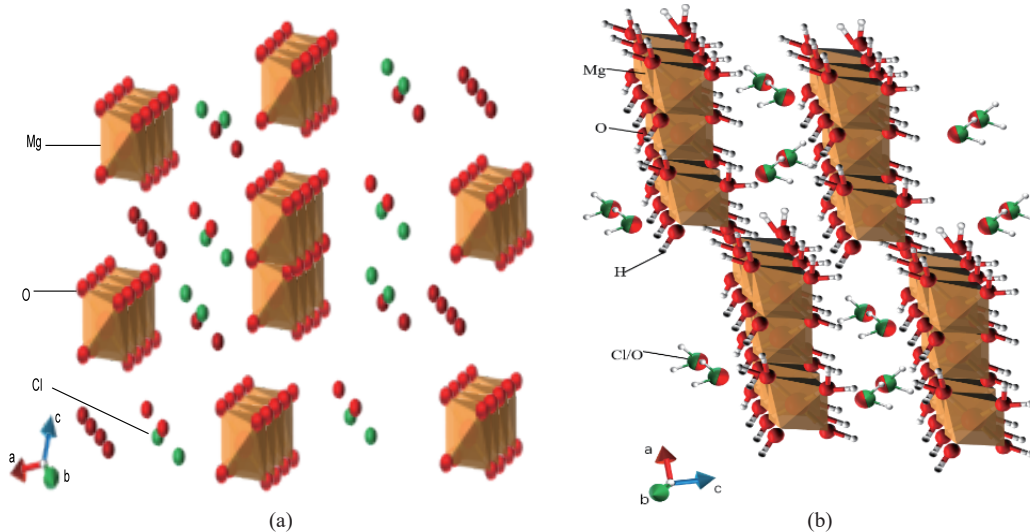


图2 氯氧镁水泥3相水化物(a)和5相水化物(b)结构^[55]

Fig. 2 Magnesium oxychloride cement 3 phase hydrate(a) and 5 phase hydrate structure (b)^[55]

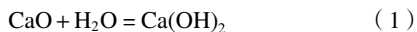
氯氧镁水泥浆体浸水后,氯氧镁水泥骨架逐渐破坏,5相和3相溶解,形成多孔 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体和各种离子,3相和5相的结构被破坏,导致了氯氧镁水泥基材料的强度损失^[56-57]。

氯氧镁水泥作为盐类固液尾废胶凝剂可以很好地改善充填体强度,但其反应过程短、反应速率高,易产生堵管,须搭配缓凝剂使用。同时,氯氧镁水泥成本较高,搅拌和泵送系统复杂且稳定性较差,极易出现堵管现象,影响井下充填工艺效率。

4.3 粉煤灰胶结机理

粉煤灰是指火力发电厂或工程锅炉系统煤粉燃烧后排出的粉体废料^[58]。选用粉煤灰具有以下优势:粉煤灰为矿山蒸发浓缩老卤溶液过程中供热锅炉的副产物,可以就地取材,既处理了粉煤灰,又减少其他高价胶结剂的用量。粉煤灰的作用机理可分为以下3部分:

(1)粉煤灰中含有一定量的 CaO , CaO 与 MgCl_2 水溶液可产生如式(1)至式(3)所示的化学反应。粉煤灰中所含的氧化钙可与老卤溶液产生化学反应,最终形成少量的氯氧镁水泥,从而起到胶凝作用。



(2)细粒级配作用。粉煤灰颗粒相对尾盐颗粒较小,微细的粉煤灰颗粒可以渗入老卤尾盐胶结充填体的孔隙中,置换了孔隙中的空气,在细观尺寸填充较粗孔隙,增加了充填体的密实度^[58-59]。

(3)活性充填作用。大部分粉煤灰为玻璃微珠,并且粒形完整、表面光滑、质地致密,粉煤灰活性成

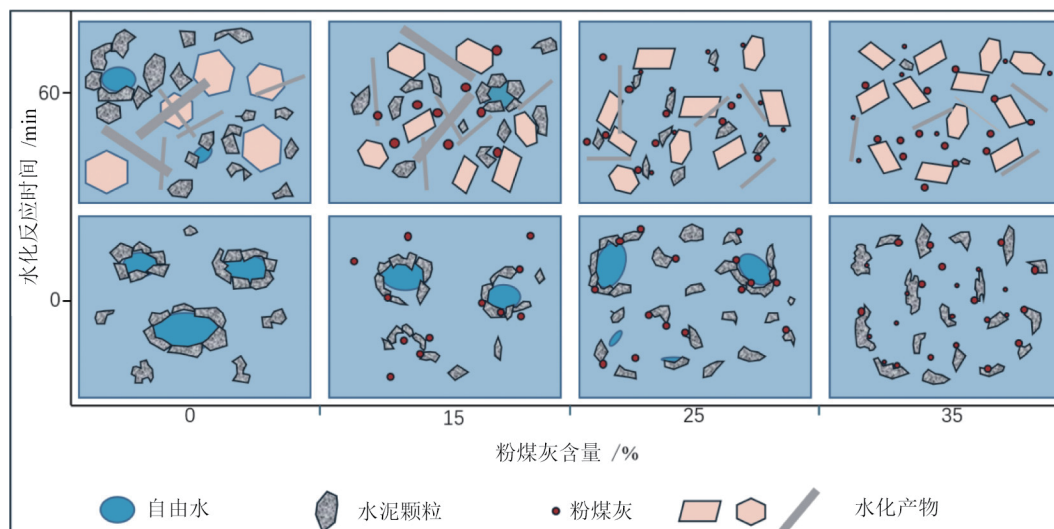
分的水化反应,使粉煤灰玻璃微珠周围形成了水化凝胶网络^[60-61],胶合了尾盐颗粒、粉煤灰颗粒、水化凝胶间的界面,提高了黏结强度,减少了孔隙体积,使浆体和粉末界面更加致密^[62-63]。

用粉煤灰作为胶结剂,是利用粉煤灰的细粒级配作用和活性充填作用,能显著提高料浆的和易性,减少用水量,从而减少颗粒间的孔隙水和因水分蒸发造成的孔隙,增加尾盐胶结充填体的密实性。但是,与氯氧镁水泥胶凝材料相比,其固结体强度较低,仅为氯氧镁水泥胶凝固结体强度的 $1/5 \sim 1/3$ ^[64-65]。

4.4 氯氧镁水泥与粉煤灰复合胶凝剂胶结机理

多位学者研究发现粉煤灰对氯氧镁水泥的性能有一定的改进作用。掺量20%的粉煤灰可以提高氯氧镁水泥28d的抗折强度和抗压强度^[66]。这是由于粉煤灰掺入氯氧镁水泥中产生微集料效应。粉煤灰分散于氯氧镁水泥浆体中,增加界面的接触紧密程度,以提高固结体强度。掺量大于20%时,随着粉煤灰掺入量的增大,镁水泥的抗折强度和抗压强度都呈下降趋势,且掺量越大,抗压与抗折强度降低幅度越大。反应过程如图3所示,氯氧镁水泥结晶在粉煤灰玻璃微珠周围或者表面聚集,氯氧镁水泥结晶数量减少,导致氯氧镁水泥结构产生变化,表现为抗压和抗折强度降低^[67]。

氯氧镁水泥中掺入粉煤灰会延长其初、终凝时间,且掺入量越多,初、终凝时间越长^[46-47]。氯氧镁水泥和粉煤灰复合胶凝材料在硫酸盐环境下能够改善其耐水性,掺入20%粉煤灰能够减少氯氧镁水泥浸水后强度降低的程度^[65]。因此,氯氧镁水泥与粉煤灰合理掺杂使用,可以减少氯氧镁水泥的用量,降低充填材料成本;同时,改善氯氧镁水泥的初凝时间,减少输送过程中堵管的风险。

图 3 掺粉煤灰的氯氧镁水泥水化反应过程^[67]Fig. 3 Hydration reaction process of magnesium oxychloride cement doped with fly ash^[67]

4.5 钢渣胶结机理

采用钢渣作为老卤-尾盐混合胶凝胶凝材料时,在其反应胶结初期,钢渣中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和游离氧化钙与老卤中的 MgCl_2 发生水化反应,生成了 3-1-8 相和 9-1-5 相氯氧镁水泥硬化体,为充填体提供了早期强度;同时钢渣中的硅酸二钙和硅酸三钙发生水化反应形成了一定量的 C-S-H 凝胶和水铝钙石 ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 以及类水滑石、其他水合物。上述一系列反应速率相对较低、反应持续时间较长,实现慢速可持续固结的效果,对充填体早期强度提升作用较小,但使得充填体的微观结构更加致密,孔隙率更低,从而促进充填体强度的持续增长^[49];同时,在充填体中出现很多的类质同象代替现象,尤其在微观层状结构的水铝钙石和水滑石中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 都可以相互取代位置,并使 OH^- 和 Cl^- 参与其中,起到固定体系中杂质离子的作用,对保持充填体的稳定性极为有利^[68-70]。用钢渣作为胶结剂有流动性好、后期强度高优势,但钢渣与充填料浆反应过程缓慢,早期强度有限,同时受限于钢渣颗粒尺寸,容易堵塞充填系统,导致管路系统改造升级成本过高。

5 结论与展望

综上所述,目前大部分固体钾盐矿主要还是采用传统地下矿井开采的方式,将尾盐、老卤充填采空区来处理尾废并有效控制地表沉降,矿山企业会根据生产情况选择合适的尾盐、老卤配比等参数改善充填效果。但从我国矿山实际使用情况来看,目前简单的水砂充填对采空区支撑作用有限,回采率仍处于较低水平,而胶结充填又存在材料与工艺昂贵的难题。因此,加大对固体钾盐矿胶凝材料的研究力度,开发新的低成本复合胶凝材料,从而克服固体钾盐矿回采率低、

胶结充填成本高的问题便成为当前地下矿山胶结充填采矿的研究热点。今后,应进一步在以下方向进行探索:(1)对尾盐老卤配比、老卤浓度等充填参数进行实验研究,总结其对于充填体性能的影响规律;(2)对各种胶凝材料与固体钾盐矿尾废的固结机理进行研究、总结,以确定合理的低成本复合胶凝材料配比;(3)深入探究复合胶凝材料对固液尾废充填体的长期性能的影响规律,为复合胶凝材料运用于固体钾盐矿提供足够的理论依据,从而更好地应用至工程实践;(4)根据研究的复合胶凝材料的流动特性和凝固时间等,选配相应的搅拌设备与充填工艺,形成可实施的充填工艺系统;(5)根据充填体力学特性和矿井生产方案,优化固体钾盐矿采场布置参数,形成安全、经济的开采方案。

参考文献:

- [1] SHARMA P P, YADAV V, RAJPUT A, et al. Synthesis of chloride-free potash fertilized by ionic metathesis using four-compartment electro-dialysis salt engineering[J]. ACS Omega, 2018, 3(6): 6895-6902.
- [2] TÜRK T, ÜÇERLER Z, BURAT F, et al. Extraction of potassium from feldspar by roasting with CaCl_2 obtained from the acidic leaching of wollastonite-calcite ore[J]. Minerals, 2021, 11(12): 1369.
- [3] 熊增华, 王石军. 中国钾资源开发利用技术及产业发展综述[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 1-7.
XIONG Z H, WANG S J. Overview of potassium resources exploitation & utilization technology and potash industry development[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 1-7.
- [4] 汪家铭. 我国海外钾盐资源开发及前景展望[J]. 中国石油和化工经济分析, 2010(9): 51-55.
WANG J M. Development and prospect of overseas potash resources in China[J]. China Petroleum and Chemical Economic Analysis, 2010(9): 51-55.
- [5] 王石军. 全球钾肥产业发展现状与展望[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(10): 9-13.
WANG S J. Development status and prospect of potash fertilizer industry in the world[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(10): 9-13.

- [6] SANTOS S, CASAGRANDE P, NADER P, et al. Technical feasibility study of the exploitation of seabed potassium salts by solution mining[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16: 433–441.
- [7] ZELEK S M, STADNICKA K M, TOBOŁA T, et al. Lattice deformation of blue halite from Zechstein evaporite basin: Kłodawa Salt Mine, Central Poland[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2014, 108: 619–631.
- [8] 白仟, 张寿庭, 袁俊宏, 等. 钾盐开采—加工技术及其对产业发展的影响[J]. *资源与产业*, 2015, 17(3): 79–88.
BAI Q, ZHANG S T, YUAN J H, WANG Z G. Potash mining & processing technology and its influence on industrial development[J]. *Resources & Industries*, 2015, 17(3): 79–88.
- [9] 常政, 袁小龙, 刘万平, 等. 察尔汗盐湖固体钾盐溶解对溶剂注入速率响应机制研究[J]. *地球学报*, 2022, 43(3): 287–294.
CHANG Z, YUAN X L, LIU W P. A study on the mechanism of influence of the dissolution of solid potassium salt in Qarhan Salt Lake to the rate of solvent injection[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2022, 43(3): 287–294.
- [10] 董晓铭, 秦佳政, 张仂. 地下可溶性固体钾盐矿加工氯化钾新工艺探索[J]. *盐业与化工*, 2015, 44(2): 18–20.
DONG X M, QIN J Z, ZHANG L. Exploration of new process for processing potassium chloride from underground soluble solid potash mine[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2015, 44(2): 18–20.
- [11] 王兴富, 王石军, 王罗海, 等. 柴达木低品位固体钾矿溶解转化实验及应用前景[J]. *化工矿产地质*, 2019, 41(4): 299–305.
WANG X F, WANG S J, WANG L H, et al. Dissolution and transformation experiment of low-grade solid potash for Qaidam and its application prospect[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2019, 41(4): 299–305.
- [12] CUI Z H, ZHAO Y J, ZHANG Y M, et al. Experimental study of lithium extraction in the solid-liquid conversion of low-grade solid potash ore[J]. *Minerals*, 2024, 14(1): 116.
- [13] LI R Q, LIU C L, JIAO P C, et al. The present situation, existing problems, and countermeasures for exploitation and utilization of low-grade potash minerals in Qarhan Salt Lake, Qinghai Province, China[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2020, 35(2): 34.
- [14] RAJENDRAN V G. Corrosion inhibitor for potash solution mining [M]. Regina: The University of Regina (Canada), 2020.
- [15] 王罗海, 王石军, 刘万平, 等. “固转液”技术应用及其对资源和环境的影响分析[J]. *化工矿产地质*, 2020, 42(4): 378–381.
WANG L H, WANG S J, LIU W P, et al. The application of "Immersion dissolution and transformation method for solid potassium ore" and its impact on resources and environment[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2020, 42(4): 378–381.
- [16] 魏东岩. 美国新墨西哥州钾盐矿床及其开发[J]. *化工矿产地质*, 2001(1): 31–38.
WEI D Y. Potash deposit and its development of New Mexico of USA[J]. *Industrial Minerals & Processin*, 2001(1): 31–38.
- [17] 王庐山. 博尔拜钾盐矿的地下开采[J]. *化工矿山技术*, 1983(5): 57–58+49.
WANG L S. Underground mining at the Borbay Potash Mine[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 1983(5): 57–58+49.
- [18] 亓昭英, 谢鹏飞. 加拿大萨斯省钾盐资源与钾肥生产考察报告[J]. *云南化工*, 2013, 40(6): 25–32.
QI Z Y, XIE P F. Inspection report on Canadian's potash resources and potash producers in Saskatchewan[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2013, 40(6): 25–32.
- [19] 欧天明. 滇南勐野井钾盐矿床成因新解[J]. *云南地质*, 2014, 33(1): 6–13.
OU T M. A new recognition of genesis of Mengyejing potash deposit in YunNan[J]. *Yunnan Geology*, 2014, 33(1): 6–13.
- [20] 刘小力, 吴国平. 充填采矿技术在井采钾盐矿应用的探讨[J]. *采矿技术*, 2013, 13(3): 1–2+27.
LIU X L, WU G P. Discussion on the application of in fill mining technology in shaft mining potash mine[J]. *Mining Technology*, 2013, 13(3): 1–2+27.
- [21] 杨卉芃, 曹飞. 世界钾资源研究系列之一——资源概况及供需分析[J]. *矿产保护与利用*, 2015(1): 75–78.
YANG H P, CAO F. Series study on potassium resources in world: General situation and analysis of supply and demand[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2015(1): 75–78.
- [22] 余建荣, 李成宝, 汪云川, 等. 老挝固体钾盐矿选矿设计的优化与创新——以开元 500kt/a 氯化钾项目为例[J]. *盐湖研究*, 2019, 27(4): 28–36.
YU J R, LI C B, WANG Y C, et al. The optimization and innovation on design of KCl concentration plant in Laos: A case study from the 500 kt/a KCl production project in Laos Kaiyuan Mining Company[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2019, 27(4): 28–36.
- [23] BILIBIO C, RETZ S, SCHELLERT C, et al. Drainage properties of technosols made of municipal solid waste incineration bottom ash and coal combustion residues on potash-tailings piles: A lysimeter study[J]. *Journal of cleaner production*, 2021, 279: 123442.
- [24] SAVON D Y, SHEVCHUK S, SHEVCHUK P. Reducing the impact of waste from potash industry on the environment[J]. *Gorn Inform Anal Bull*, 2016(8): 360–368.
- [25] GOROSTIZA S, SAURI D. Naturalizing pollution: A critical social science view on the link between potash mining and salinization in the Llobregat river basin, northeast Spain[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2019, 374(1764). DOI: 10.1098/rstb.2018.0006.
- [26] ZIEMANN H, SCHULZ C J. Methods for biological assessment of salt-loaded running waters—fundamentals, current positions and perspectives[J]. *Limnologia*, 2011, 41(2): 90–95.
- [27] 高新. 固体钾盐矿地下开采中的问题探讨和解决对策[J]. *采矿技术*, 2016, 16(6): 1–2+6.
GAO X. Problem exploration and solution countermeasures in underground mining of solid potash mine[J]. *Mining Technology*, 2016, 16(6): 1–2+6.
- [28] 朱明松. 老挝钾盐矿资源规模化开发的总体思路[J]. *云南化工*, 2013, 40(6): 1–4.
ZHU M S. General idea of the scale of exploiting Laos potash resources[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2013, 40(6): 1–4.
- [29] WANG J Q, ZHANG Q, Li M, et al. Effect of compressive behaviours of tail salt filling materials on roof deformation in potash mine[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2021. DOI:10.1155/2021/6678258.
- [30] 张超, 耿佃凯. 尾盐水力充填技术在老挝某固体钾盐矿的应用实践[J]. *中国矿业*, 2020, 29(S2): 297–299.
ZHANG C, GENG D K. The application of hydraulic filling in Laos sylvite mine[J]. *China Mining Magazine*. 2020, 29(S2): 297–299.
- [31] 郭雷, 翟建波, 施士虎, 等. 固体钾盐矿地下开采充填工艺研究[J]. *中国矿山工程*, 2017, 46(3): 46–48+51.
GUO L, ZHAI J B, SHI S H, et al. Research on filling technology of underground mining of solid potash mine[J]. *China Mine Engineering*. 2017, 46(3): 46–48+51.
- [32] 张声军, 石永奎, 李后蜀, 等. 矿山尾盐充填泵送试验研究[J]. *建筑机械化*, 2012, 33(S1): 122–124.
ZHANG S J, SHI Y K, LI H S, et al. Experimental research on pumping the salts backfill the mine[J]. *Construction Mechanization*, 2012, 33(S1): 122–124.
- [33] BODENSTEIN J, RAUCHE H A M, SCHREINER W, et al. Reduction of surface subsidence and brine inflow prevention in potash mines by subsequent backfilling[M]. *Tailings and Mine Waste 2001*. CRC Press,

- 2022: 171–176.
- [34] 焦宏章, 王赞. 煤矿机械在固态钾盐地下开采中的应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(11): 31–33.
- JIAO H Z, WANG Y. Study and application of coal mining equipment in the underground mining process of solid potash[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2014, 43(11): 31–33.
- [35] 王作鹏, 金爱兵, 孙文斌, 等. 水砂—胶结充填隔离矿柱稳定性及宽度研究[J]. 金属矿山, 2024(3): 19–28.
- WANG Z P, JIN A B, SUN W B, et al. Study on stability and width of isolated pillar between water sand backfill and cemented backfill[J]. *Metal Mine*, 2024(3): 19–28.
- [36] 吴再海, 纪洪广, 姜海强, 等. 尾砂胶结含盐冻结充填体力学特性研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(6): 1874–1880.
- WU Z H, JI H G, JIANG H Q, et al. Study of mechanical properties of frozen saline cemented tailings backfill[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2020, 41(6): 1874–1880.
- [37] 马慧, 关博文, 王永维, 等. 氯氧镁水泥胶凝材料的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(15): 103–107.
- MA H, GUAN B W, WANG Y W, et al. Research progress of magnesium oxychloride cement gelled material[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(15): 103–107.
- [38] 李国政, 李雨峰, 丁鹏, 等. 镁水泥与钾盐尾矿胶结充填材料试验研究[J]. 中国矿山工程, 2010, 39(5): 23–25+37.
- LI G Z, LI Y F, DING P, et al. Backfill test study on oxy-chloride magnesium cement and potash tailings[J]. *China Mine Engineering*, 2010, 39(5): 23–25+37.
- [39] 李雨峰, 李国政. 钾盐尾矿充填数值模拟计算探讨[J]. 矿冶, 2013, 22(2): 24–28.
- LI Y F, LI G Z. The numerical simulation of tailing filling for potash mines[J]. *Mining and Metallurgy*, 2013, 22(2): 24–28.
- [40] 徐翔, 曾波. 老挝钾盐矿尾盐回填工程技术研究[J]. 云南化工, 2013, 40(6): 41–43.
- XU X, ZENG B. Study on the tailings backfill technology of potash mine in Laos[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2013, 40(6): 41–43.
- [41] 郭会仙, 王国栋, 曾波. 老挝钾盐矿尾盐回填试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(5): 24–26.
- GUO H X, WANG G D, ZENG B. Experimental study on backfill of potash tail salt in Laos[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(5): 24–26.
- [42] 李永华, 朱孔金, 刘国举. 地下光卤石矿回填料浆制备与性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(9): 12–15.
- LI Y H, ZHU K J, LIU G J. Research on preparation and properties of backfill slurry for underground carnallite[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2014, 43(9): 12–15.
- [43] 姚俊耀, 李志立, 左迪. 条带开采嗣后充填法充填膏体强度设计及工程应用[J]. 采矿技术, 2019, 19(5): 27–29.
- YAO J Y, LI Z L, ZUO D. Strength design and engineering application of filling paste by strip mining subsequent filling method[J]. *Mining Technology*, 2019, 19(5): 27–29.
- [44] 高红波, 李涛. 老挝固体钾盐矿床开采尾矿低成本充填技术研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(3): 140–143+148.
- GAO H B, LI T. Study on low cost filling technology of tailings on Laos solid sylvite deposit mining[J]. *China Mining Magazine*, 2020, 29(3): 140–143+148.
- [45] ERMOLOVICH E A, IVANNIKOV A L, KHAYRUTDINOV M M, et al. Creation of a nanomodified backfill based on the waste from enrichment of water-soluble ores[J]. *Materials*, 2022, 15(10): 3689.
- [46] GONG W, WANG N, ZHANG N. Effect of fly ash and metakaolin on the macroscopic and microscopic characterizations of magnesium oxychloride cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 120957.
- [47] HUANG Q, ZHENG W X, XIAO X Y, et al. Effects of fly ash, phosphoric acid, and nano-silica on the properties of magnesium oxychloride cement[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34341–34351.
- [48] MA C, CHEN G G, SHI J Y, et al. Improvement mechanism of water resistance and volume stability of magnesium oxychloride cement: A comparison study on the influences of various gypsum[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154546.
- [49] 王雪, 王全, 张滨, 等. 钢渣作为钾盐矿充填料胶结剂的固化机理[J]. 工程科学学报, 2018, 40(10): 1177–1186.
- WANG X, WANG Q, ZHANG B, et al. Hydration mechanism of using steel slag as binder for backfill materials in potash mines[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(10): 1177–1186.
- [50] 丁红霞, 吴国平, 苗润田. 钾盐矿尾矿充填技术研究[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(6): 44–46+50.
- DING H X, WU G P, MIAO R T. Study on potash tailings filling technology[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2016, 45(6): 44–46+50.
- [51] 王宇斌, 文堪, 王森, 等. 同离子效应对半水硫酸钙形貌的调控机理[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(6): 1444–1449.
- WANG Y B, WEN K, WANG S, et al. Regulation mechanism of common ion effect on the morphology of calcium sulphate hemihydrate[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(6): 1444–1449.
- [52] 赖敏明, 徐先宝, 李响. 工业废盐的处理及其资源化研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(1): 215–218+222.
- LAI M M, XU X B, LI X. Research progress on the treatment and resource utilization of industrial waste salt[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(1): 215–218+222.
- [53] 邓德华, 张传镁. 氯氧镁水泥水化物形成反应历程[J]. 华南建设学院西院学报, 1996(2): 22–29.
- DENG D H, ZHANG C M. Reaction history of hydrate formation in magnesium chloride cement[J]. *Journal of South China Construction University*, 1996(2): 22–29.
- [54] 余海燕, 胡林童. 氯氧镁水泥研究新进展[J]. 天津城建大学学报, 2021, 27(3): 161–167+184.
- YU H Y, HU L T. New progress in research of magnesium oxychloride cement[J]. *Journal of Tianjin Chengjian University*, 2021, 27(3): 161–167+184.
- [55] WALLING S A, PROVVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future?[J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [56] ZHENG W X, XIAO X Y, CHANG C G, et al. Characterizing properties of magnesium oxychloride cement concrete pavement[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(12): 3410–3419.
- [57] TANG S W, HU Y, REN W, et al. Modeling on the hydration and leaching of eco-friendly magnesium oxychloride cement paste at the micro-scale[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 204: 684–690.
- [58] 李国栋. 粉煤灰的结构、形态与活性特征[J]. 粉煤灰综合利用, 1998(3): 37–40.
- LI G D. Characteristics of structure, shape and activity of fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 1998(3): 37–40.
- [59] RAO B K, REDDY M A K, RAO A V. Effect of fly ash as cement replacement material and pore filling material in concrete[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 52: 1775–1780.
- [60] YIN B, KANG T, KANG J T, et al. Analysis of active ion-leaching behavior and the reaction mechanism during alkali activation of low-calcium fly ash[J]. *International Journal of Concrete Structures*, 2018, 12: 1–13.
- [61] 时雅倩, 关渝珊, 葛伟哲, 等. 粉煤灰建材化增值利用: 最新技术与未来展望[J/OL]. 煤炭学报, 1–19. [2024–04–05]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.ZZ23.1224>.

- SHI Y Q, GUAN Y S, GE W Z, et al. Value-added utilization of pulverized fuel ash as construction materials: state-of-the-art technologies and future prospects[J/OL]. Journal of China Coal Society, 1-19[2024-04-05]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.ZZ23.1224>.
- [62] 饶运章, 王炳文, 熊正明, 等. 高盐卤矿山提高尾砂胶结充填体强度的研究[J]. 矿业研究与开发, 2004(S1): 170-173.
- RAO Y Z, WANG B W, XIONG Z M, et al. Study on improving the strength of tailings cemented fill in high salt brine mines[J]. Mining Research and Development, 2004(S1): 170-173.
- [63] 阎培渝. 粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理[C]//《硅酸盐学报》创刊 50 周年暨中国硅酸盐学会 2007 年学术年会. 北京: 2007.
- YAN P Y. Mechanism of fly ash's effects during hydration process of composite binder[C]//50th Anniversary of the Journal of Silicates and 2007 Annual Conference of the Chinese Society of Silicates, Beijing: 2007.
- [64] TEMUJIN J, RIESSEN A V, WILLIAMS R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3): 8.
- [65] 赵华, 王永维, 关博文, 等. 粉煤灰对氯氧镁水泥早期性能的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(18): 117-121+135.
- ZHAO H, WANG Y W, GUAN B W, et al. Effect of fly ash on early properties of magnesium oxychloride cement[J]. Materials Reports, 2015, 29(18): 117-121+135.
- [66] 薛伟, 张斌斌. 粉煤灰掺量对氯氧镁水泥保温材料的改性研究[J]. 混凝土, 2018(11): 67-70.
- XUE W, ZHANG B B. Thermal insulation material of magnesium oxychloride cement dosage of fly ash modification research[J]. Concrete, 2018(11): 67-70.
- [67] WU J H, CHEN H X, GUAN B W, et al. Effect of fly ash on rheological properties of magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(3): 04018405.1-04018405.10. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002597
- [68] CASTRO-SUAREZ J R, COLPAS-CASTILLO F, TARON-DUNOYER A. Chemical and morphologic characterization of sylvite (KCl) mineral from different deposits used in the production of fertilizers[J]. Agronomy, 2023, 13(1): 52.
- [69] SEGNI R, VIELLE L, LEROUX F, et al. Hydrocalumite-type materials: 1. Interest in hazardous waste immobilization[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5/6): 1037-1042.
- [70] HOURI B, LEGROURI A, BARROUG A, et al. Removal of chromate ions from water by Anionicc CLAYS[J]. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1999, 96(3): 455-463.

Research Status of Underground Goaf Filling Technology in Solid Sylvite Mine

WANG Qizhou^{1,2,3}, HUANG Yushu^{1,2,3}, CHI Xiuwen^{1,2,3}, REN Gaofeng^{1,2,3}, ZHANG Congrui^{1,2,3}, LI Yang^{1,2,3}, LI Mei^{1,2,3}, YAN Dairong^{1,2,3}, LI Lifeng^{1,2,3}

1. Key Laboratory of Green Utilization of Key non-metallic mineral Resources, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;

3. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract: Potassium salt as a strategic non-metallic mineral in China, its safe and efficient exploitation was directly related to national food security and economic and social stability. Aiming at the goaf left by underground mining and the solid-liquid tail waste generated by beneficiation, The characteristics of underground mining methods and filling methods of solid sylvite mines were summarized, besides generally introducing the cementation mechanism of different filling cementitious materials and the current research situation. The research directions covering cementitious material formula and proportion, mechanical properties of tailing-waste-colloid cement, and supporting technology of cementitious filling were clarified, so as to provide references for the potash mine developers to choose suitable mining methods, filling methods and solid-liquid tailing-waste-based filling materials. The analysis shows that the composite cementitious material with low dosage of magnesium chloride-oxygen cement, fly ash and additives is the key to realize the high efficiency and safety of solid potash underground mine which produces low tailing waste emission and low-cost of filling mining at the present stage.

Keywords: solid sylvite deposit; backfilling of goaf; cementitious material

引用格式:王其洲, 黄玉书, 池秀文, 任高峰, 张聪瑞, 李扬, 李梅, 颜代蓉, 李立峰. 固体钾盐矿地下采空区充填技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 85-92.

WANG Qizhou, HUANG Yushu, CHI Xiuwen, REN Gaofeng, ZHANG Congrui, LI Yang, LI Mei, YAN Dairong, LI Lifeng. Research status of underground goaf filling technology in solid sylvite mine[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 85-92.