利用脱硫灰渣和粉煤灰开发充填胶凝材料及在金川矿山应用

杨晓炳[1]，王永定[2]，高 谦[1]，何建元[2]，瞿 亮[1]

（1．北京科技大学 北京，100083 2. 金川集团股份公司龙首矿，甘肃 金昌 737100）

摘要：为了降低充填采矿成本，在固结粉胶凝材料开发的基础上，本文利用脱硫灰渣和粉煤灰废弃物资源，开发棒磨砂粗骨料充填胶凝材料。首先对棒磨砂骨料进行粒径级配分析。分析结果表明：棒磨砂含泥量(-75 μm)小于8%，满足棒磨砂骨料规定的含泥量，但+3.2 mm颗粒粒度含量大于3%，粗颗粒含量较多；然后开展料浆浓度78%，胶砂比1:4棒磨砂胶结充填体强度正交试验，由此获得胶凝材料配方为：生石灰3%、脱硫灰渣18%、粉煤灰15%、芒硝5%、NaOH1.5%、矿渣微粉57.5%，其胶结充填体3 d、7 d、28 d强度分别达到1.57 MPa、3.64 MPa、7.12 MPa，满足胶结充填体强度要求。研究结果显示，芒硝和NaOH对胶结充填体早强作用明显，但芒硝对后期强度增长不利，而NaOH对后期强度影响不显著。在物料协同作用下，粉煤灰和脱硫灰渣对充填体早期强度增长不利，脱硫灰渣有助于充填体后期强度增长；粉煤灰对28d强度影响呈现下降趋势；同时粉煤灰有助于提高充填接顶率。该充填胶凝材料已经在金川龙首矿应用，由此获得显著的经济效益和环保效益。

关键词：固体废弃物；胶凝材料；正交试验；最优配方

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.028

中图分类号：TD853.34 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6532（2019）04-0130-05

随着充填采矿技术发展与推广应用，废弃物资源在充填采矿中应用不仅能够降低充填采矿成本，而且也为废弃物资源化立体探索出一条道路[1-3]。利用废弃物开发新型充填胶凝材料，并在充填矿山中应用，不仅解决了废弃物资源化利用问题，而且为国内外下向分层进路胶结采矿法采矿提供宝贵经验[4]。水淬渣、粉煤灰和脱硫灰渣在矿山实现资源化应用，核心技术是开发满足于矿山充填法开采所需要的新型充填胶凝材料；现有研究已经显示，脱硫灰渣、粉煤灰和电石渣等固体废弃物具有潜在的活性[5]。本文利用棒磨砂作为粗骨料，以脱硫灰渣、粉煤灰和矿渣微粉以及外加剂组合作为胶凝材料，开展棒磨砂粗骨料胶结充填体强度试验、探索满足矿山充填要求的新型胶凝材料配方，为矿山充填采矿固废利用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

骨料取自于戈壁砂卵石经破碎后得到的棒磨砂；试验物料包括脱硫灰渣、粉煤灰、生石灰、矿渣微粉、芒硝和NaOH。粉煤灰和脱硫灰渣为火电厂的废弃物，渣粉为基于酒钢水淬渣粉磨的矿渣微粉。

原料检测，结果见表1、2。

表1 棒磨砂粗骨料粒度分析结果

Table 1 The crude fruit results of particle size analysis of rod mill

筛孔尺寸/mm	3.2	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.074	-0.074
平均值/%	8.14	16.66	12.02	23.28	19.38	7.88	9.88	2.34

由表1可见，棒磨砂的含泥量（-0.08 mm）小于8%，满足矿山充填用砂石技术条件中规定的

收稿日期：2018-06-28

基金项目：国家重点研发计划重点专项“深部金属矿高效协同膏体充填技术”（2017YFC06022903）

作者简介：杨晓炳（1985-），男，博士研究生，主要从事充填采矿工艺与固废综合利用技术研究及工程管理。

通讯作者：高谦（1956-），男，教授，博导，主要从事充填采矿技术与充填胶凝材料开发应用研究 Email: gaoqian@ces.ustb.edu.cn

万方数据

含泥量。但 +3.2 mm 颗粒粒度含量大于 3%，粗颗粒含量较多，充填骨料粒度偏大是造成充填砂浆流动性降低的主要原因，因此，要以棒磨砂作为充填骨料需掺加粉煤灰、脱硫灰渣等粉体材料来改善料浆流动性。

表 2　矿山充填物料化学成分检测结果 /%

Table 2 Test results of chemical composition of filling materials in the mine

物料名称	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	S	Fe	Ni
棒磨砂	74.91	5.96	3.04	4.04	-	-	0.13	<0.01
粉煤灰	32.76	12.22	2.91	1.65	-	1.41	0.44	<0.005
脱硫灰渣	13.4	0.36	2.44	30	0.48	40	-	-

1.2　试验方法

首先根据试验方案准确称量物料并放入搅拌机中搅拌 3 min 制成均匀料浆，然后将充填料浆浇筑于 70.7 × 70.7 × 70.7 mm 的模具中并刮平表面，随后将模具置于恒温恒湿（温度为 20 ± 2℃，湿度为 95%）养护箱中，24 h 后脱模放入养护箱继续养护到 3 d、7 d 和 28 d 三个龄期；最后采用游标卡尺测量充填体长宽高尺寸、Instron1342 型电液伺服材料试验机按照 3kN/s 加载速率对试块进行无侧限抗压强度测定。

2 胶结充填体强度试验

本次试验以棒磨砂为粗骨料，以电厂主要废弃物脱硫灰渣和粉煤灰开发的粉体材料为胶凝材料，开展胶砂比为 1:4，料浆浓度 78% 的胶结充填体强度正交试验 [6-8]，通过探索、优化和验证试验获取满足矿山充填要求的低成本新型充填胶凝材料。正交试验设计因素水平见表 3（其余部分为矿渣微粉），试验结果见表 4。

表 3　正交设计因素与水平

Table 3 orthogonal design factors and levels

名称	生石灰 /%	脱硫灰渣 /%	粉煤灰 /%	芒硝 /%	NaOH /%
1	3	16	0	0	0
2	5	18	5	1	0.5
3	7	20	10	3	1.0
4	9	22	15	5	1.5

表 4　正交设计因素与水平

Table 4 The orthogonal design factors and levels

编号	生石灰 /%	脱硫灰渣 /%	粉煤灰 /%	芒硝 /%	NaOH	矿渣微粉 /%	抗压强度 /MPa			沉缩率 /%		
							3d	7d	28d	3d	7d	28d
A1	3	16	0	0	0	81	0.37	2.11	8.86	12.2	11.3	9.2
A2	3	18	5	1	0.5	72.5	0.55	3.16	7.04	15.7	9.1	9.7
A3	3	20	10	3	1.0	63	0.41	3.06	6.77	9.5	8.6	8.4
A4	3	22	15	5	1.5	53.5	0.30	2.84	5.07	15.2	9.1	5.9
A5	5	16	5	3	1.5	69.5	0.80	2.98	5.27	10.3	8.4	9.9
A6	5	18	0	5	1.0	71	1.25	3.10	5.52	14.5	9.2	11.7
A7	5	20	15	0	0.5	59.5	0.11	1.82	7.09	10.8	8.3	8.0
A8	5	22	10	1	0.0	62	0.09	1.47	8.34	9.0	8.4	6.7
A9	7	16	10	5	0.5	61.5	0.50	3.21	4.73	8.3	9.5	8.4
A10	7	18	15	3	0	57	0.15	2.00	5.77	9.7	8.0	4.1
A11	7	20	0	1	1.5	70.5	0.58	3.47	7.35	12.7	12.2	7.0
A12	7	22	5	0	1.0	65	0.15	2.30	9.06	12.6	11.4	5.7
A13	9	16	15	1	1.0	58	0.24	2.41	6.79	11.7	9.7	5.8
A14	9	18	10	0	1.5	61.5	0.24	2.63	9.02	19.6	12.1	8.8
A15	9	20	5	5	0	61	0.13	2.01	5.85	9.1	7.5	9.7
A16	9	22	0	3	0.5	65.5	0.09	2.80	7.06	11.8	10.6	6.7

万方数据

各因素水平变化对充填体强度和沉缩率影响关系曲线见图 1、2。

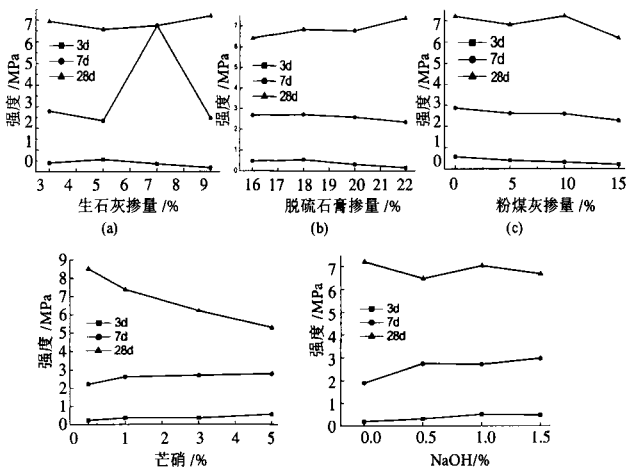

图 1　各因素对胶结充填体强度的影响

Fig 1 The influence of various factors on the strength of cemented filling body

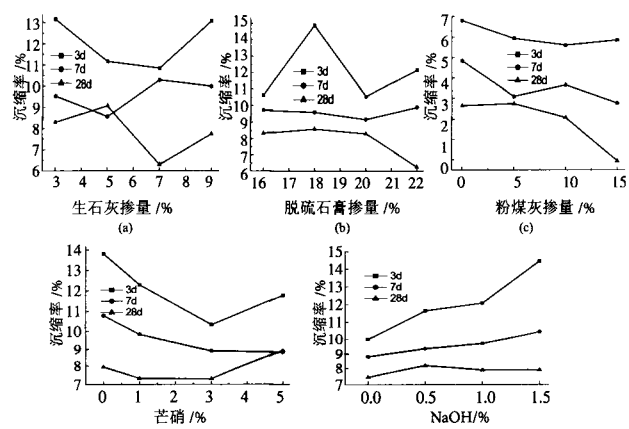

图 2　各因素对胶结充填体沉缩率的影响

Fig 2 The influences of various factors on the shrinkage of the cemented filling body sink

由图 1(a) 可知：随着生石灰掺量的增加，胶结充填体 3 d 强度先增大后减小，掺量为 5% 时，达到极大值 0.56 Mpa，7d 强度出现波动，在掺量为 7% 时达到极大值 2.75 Mpa，而 28d 强度则呈现呈上升趋势；由图 1(b) 可知：随着脱硫石膏掺量的增加，充填体 3 d 强度呈先增后减的趋势，添加量在 18% 左右时达极大值 0.55，7 d 强度略微下降，28 d 强度不断上升，说明脱硫灰渣有助于充填体后期强度的增长；由图 1(c) 可知：粉煤灰对胶结充填体早期强度（3 d 和 7 d）增长不利，对 28 d 强度的影响上下浮动，但总体上来看，28 d 强度还是呈现下降的趋势；以往的研究表明：粉煤灰对 28 d 强的增长明显的促进作用，而本次试验中的结论恰恰相反，这说明粉煤灰对充填体强度的影响受其他因素的左右。由图 1(d) 可知：芒硝添加量的增加很好的提高了胶结充填体的早期强度，而 28 d 强度却随芒硝掺量的增加迅速降低，这说明芒硝具有早强作用，但对后期强度的增长明显不利；由图 1(e) 可知：NaOH 对胶结充填体早期强度的影响与芒硝一致，也能够提高充填体早期强度，而 28 d 强度的影响不明显，这说明：在一定程度上可以增加 NaOH 的添加量来提高试样的早期强度，而又不影响试样后期强度。

由图 2(a) 可知：生石灰掺量对充填体 7 d、28 d 沉缩率的影响波动较大，无明显规律，3 d 的沉缩率随掺量的增加先降低后上升，在掺量为 7% 时，沉缩率达到极小值 6.3%；由图 2(b) 可知：随着脱硫石膏掺量的增加，充填体 3 d 沉缩率波动较大，掺量为 18% 时达到极大值 14.88%，掺量为 20% 时达到极小值 10.53%，对 7 d 和 28d 沉缩率影响规律明显，7 d 沉缩率随掺量增加有上升趋势，28 d 沉缩率随产量增加呈下降趋势；由图 2(c) 可知：随着粉煤灰掺量的增加，充填体 3 个龄期的沉缩率总体都呈现下降的趋势，说明粉煤灰有助于提高充填接顶率；由图 2(d) 可知：芒硝掺量的增加对充填体 3 个龄期的沉缩率呈现先降低后上升的影响规律，在芒硝掺加量为 3% 时达到极小值；由图 2(e) 可知：随着 NaOH 掺量的增加，充填体 3 d 和 7 d 沉缩率增长较快，对 28 d 沉缩率影响不明显。

4　胶凝材料配方优化与验证试验

对正交试验充填体强度结果采用极差分析方法 [9-11]，得出各个影响因素对充填体强度的影响程度大小，以及 3 个龄期的最优组合配方；极差分析结果见表 5。极差分析结果显示：各因素对 3 d 强度的影响次序为脱硫灰渣 > 生石灰 > 粉煤灰 > 芒硝 >NaOH，此时得到的最优配比为：生石灰 5%，脱硫灰渣 18%，粉煤灰 0%，芒硝 5%，NaOH 为 1%；对 7 d 强度的影响次序为：NaOH> 粉煤灰 > 芒硝 > 生石灰 > 脱硫灰渣，得到的最优配比为：生石灰 3%、脱硫灰渣 18%、粉煤灰 15%、芒硝

万方数据

5%、NaOH 为 1.5%；对 28 d 强度的影响次序为：芒硝 > 粉煤灰 > 脱硫灰渣 >NaOH> 生石灰，得到的最优配比为：生石灰 9%、脱硫灰渣 22%、粉煤灰 10%、芒硝 0%、NaOH 为 0%；根据对极差分析可知：3 个龄期的最优配方均不同，而工业生产中需要一个确定的配方，因此有必要对极差分析所得 3 个龄期最优配方开展验证性试验以确定最终的配方。验证试验及结果见表 6。矿山对充填体强度的要求为：R3 d>1.5 MPa，R7 d>2.5 MPa，R28 d>5 MPa。根据验证结果可知：B1 组配方中 R3 d=1.31<1.5，强度不能满足要求；B3 组配方中 R3 d=0.53<1.5，R7 d=2.36<1.5，也不能满足要求；只有 B2 组配方能满足矿山充填强度要求，而且对主要固废（脱落灰渣和粉煤灰）的利用率高；本次试验确定的最优配方为：生石灰 3%、脱硫灰渣 18%、粉煤灰 15%、芒硝 5%、NaOH1.5%。

表 5　正交试验极差分析结果

Table 5 Orthogonal test extreme analysis results

龄期	收敛率	生石灰	灰渣	粉煤灰	芒硝	NaOH	因素	生石灰	灰渣	粉煤灰	芒硝	NaOH
3d	Ij	0.407	0.475	0.574	0.219	0.185	水平	3	16	0	0	0
	II j	0.562	0.549	0.405	0.363	0.313		5	18	5	1	0.5
	III j	0.345	0.308	0.309	0.363	0.511		7	20	10	3	1
	IV j	0.176	0.159	0.202	0.545	0.481		9	22	15	5	1.5
	极差	0.386	0.390	0.371	0.326	0.326	最优配方	5	18	0	5	1
	权值	1.185	1.196	1.139	1.001	1						
7d	Ij	2.793	2.678	2.268	2.215	1.898	水平	3	16	0	0	0
	II j	2.343	2.723	2.613	2.628	2.748		5	18	5	1	0.5
	III j	2.745	2.590	2.593	2.710	2.718		7	20	10	3	1
	IV j	2.463	2.353	2.870	2.790	2.980		9	22	15	5	1.5
	极差	0.450	0.370	0.603	0.575	1.083	最优配方	3	18	15	5	1.5
	权值	1.216	1	1.628	1.554	2.926						
28d	Ij	6.935	6.413	7.198	8.508	7.205	水平	3	16	0	0	0
	II j	6.555	6.838	6.805	7.380	6.480		5	18	5	1	0.5
	III j	6.728	6.765	7.215	6.218	7.035		7	20	10	3	1
	IV j	7.180	7.383	6.180	5.293	6.678		9	22	15	5	1.5
	极差	0.625	0.970	1.035	3.215	0.725	最优配方	9	22	10	0	0
	权值	1	1.552	1.656	5.144	1.160						

表 6　验证试验结果

Table 6 Verification test results

编号	生石灰 /%	脱硫灰渣 /%	粉煤灰 /%	芒硝 /%	NaOH/%	抗压强度 /MPa		
							7 d	28 d
B1	5	18	0	5	1	1.31	3.15	5.6
B2	3	18	15	5	1.5	1.56	3.64	7.12
B3	9	22	10	0	0	0.53	2.36	5.45

4　结　论

（1）通过胶结充填体强度探索、优化和验证试验获得了满足矿山充填强度要求（3d>1.5MPa、7d>2.5MPa、28d>5MPa）的新型胶凝材料配方：生石灰 3%、脱硫灰渣 18%、粉煤灰 15%、芒硝 5%、NaOH1.5%、矿渣微粉 57.5%；

（2）芒硝具有很好的早强作用，但对后期强度的增长明显不利；NaOH 对胶结充填体早期强度的影响与芒硝一致，也能够提高充填体早期强度，而对 28 d 强度的影响不明显；在一定程度上可以增加 NaOH 用量来提高胶结充填体早期强度，而又不影响充填体后期强度；

（3）粉煤灰和脱硫灰渣对充填体早期强度的增长不利；在物料的协同作用下，脱硫灰渣有助于充填体后期强度的增长，粉煤灰对 28 d 强度的影响呈现下降的趋势；同时，粉煤灰有助于提高充填接顶率。

万方数据

参考文献：

[1] 于润沧 . 我国胶结充填工艺发展的技术创新 [J]. 中国矿山工程 , 2010, 39(5):1-3.

[2] 庞博 , 程坤 , 王玉凯 . 矿山胶结充填发展现状及展望 [J]. 现代矿业 , 2015(11):28-30.

[3] 苏亮 , 张小华 . 用充填技术促进矿山资源开发与环境保护协调发展 [J]. 矿冶工程 , 2013, 33(3):117-121.

[4] 杨志强 , 王永前 , 高谦 , 等 . 金川矿山充填采矿固体废弃物综合利用关键技术 [J]. 资源环境与工程 , 2014(5):706-711.

[5] 刘瑞成 , 杨志强 , 高谦 . 粉煤灰替代矿渣微粉作为胶凝材料的早期强度激发研究 [J]. 有色金属 : 矿山部分 , 2015, 67(2):49-53.

[6] 杨志强 , 肖柏林 , 高谦 , 等 . 基于金川棒磨砂充填料开发新型充填胶凝材料的试验研究 [J]. 有色金属 : 矿山部分 , 2014, 66(5):65-68.

[7] 王有团 , 杨志强 , 王永前 , 等 . 金川棒磨砂新型充填胶凝材料的正交试验研究 [J]. 矿业研究与开发 , 2014(4):27-31.

[8] 李地元 , 孙成志 , 蹇明星 , 等 . 磷石膏废石胶结充填体强度特性正交试验研究 [J]. 地下空间与工程学报 , 2017, 13(1):29-34.

[9] 张建方 . 混合位级正交试验设计的极差分析方法 [J]. 数理统计与管理 , 1998(6):31-37.

[10] 魏少波 , 王新河 , 王小增 , 等 . 套管磨损正交试验及其影响因素的极差分析 [J]. 石油机械 , 2014, 42(12).

[11] 王树源 , 李晏 , 张毅科 . 混凝土正交试验结果极差分析与方差分析方法对比 [J]. 建材发展导向 , 2016, 14(12):44-48.

Research on a New Cementitious Materials Based on Desulphurization Ash and Fly Ash and Its Application in Jinchuan Mine

Yang Xiaobing[1], Wang Yongding[2], Gao Qian[1], He Jianyuan[2], Qu Liang[1]

(1.University of Science and Technology of Beijing, Beijing China; 2.Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchuan city, Jinchang, Gansu, China)

Abstract: In order to reduce the cost of filling mining, on the basis of the development of the earlier consolidated powder cementitious material, using the potential activity of the desulphurization ash and fly ash solid waste resources, a new cementitious material suitable for filling the coarse aggregate of the bar grind is developed. In this paper, the particle size of the sanding aggregate is tested at first. The results show that the mud content (-0.08 mm) of the bar grit is less than 8%, which satisfies the mud content stipulated in the technical conditions, but the particle size content of the +3.2 mm particles is greater than 3%, and the content of coarse particles is more. Then the concentration of filling slurry is 78%, and the ratio of the mortar to sand is made. The strength test of coarse aggregate cementation of 1:4 is tested. Through orthogonal exploration, optimization and test, the formula of cementitious material is: Lime 3%, desulphurization ash 18%, fly ash 15%, mirabilite 5%, NaOH1.5%, and slag powder 57.5%, the strength of 3 d, 7 d and 28 d age of cemented filling body are 1.57 MPa, 3.64 MPa, 7.12 MPa, respectively. It can meet the requirements of mine filling. Through this experiment, it is found that the effect of Glauber's salt and NaOH on early strength of filling body is obvious, mirabilite is unfavorable to the post strength growth of the filling body, and the effect of NaOH on the late strength of the filling body is very little; under the synergistic action of material, the fly ash and desulphurizing ash are unfavorable to the early strength of the filling body, and the desulfurization is disadvantageous. Ash can help to increase the strength of the filling body at the later stage; the effect of fly ash on the strength of 28 d presents a downward trend; at the same time, the fly ash can help to improve the filling rate.The filling cementitious material has been applied in longshou mine of Jinchuan mine.

Keywords: Solid waste; Cementitious material; Orthogonal test; Optimum formulation.

万方数据