

不同生物胶作用下钨尾矿强度特性及机理

周文涛¹, 秦宇超¹, 陆明立¹, 胡泽轩¹, 刘德龙¹, 李善梅^{1,2}

(1. 桂林理工大学 土木工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学 广西岩土力学与工程重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 为研究不同生物聚合物对钨尾矿的无侧限抗压强度的影响, 以桂林兴安某钨尾矿为研究对象, 测试不同4种生物胶的不同浓度和养护温度作用下试件强度发展规律; 同时, 结合XRD和SEM分析不同实验条件下钨尾矿的微观特征, 探明生物胶与钨尾矿作用的微观机理。实验结果表明, 瓜尔胶和黄原胶对强度影响显著, 而壳聚糖和琼脂作用较弱; 不同生物胶改良钨尾矿的较佳养护温度: 瓜尔胶和壳聚糖为90℃, 黄原胶和琼脂为100℃; 瓜尔胶(胶固比为1.5%)养护温度 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 以及黄原胶养护温度 $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 时, 试样强度均大于10 MPa。符合建砖MU10的要求。本研究为实现钨尾矿的再利用提供了理论依据。

关键词: 钨尾矿; 生物聚合物; 无侧限抗压强度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.003

中图分类号: TD989;X53 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)02-0017-06

引用格式: 周文涛, 秦宇超, 陆明立, 等. 不同生物胶作用下钨尾矿强度特性及机理[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 17-22.

ZHOU Wentao, QIN Yuchao, LU Mingli, et al. Strength characteristics and mechanism of tungsten tailings activated by the different biopolymers[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 17-22.

近年来, 考虑环境效益的土壤加固技术不断出现^[1]。其中, 生物聚合物作为一种来源广泛^[2]、可降解的再生绿色环保型土壤加固剂^[3], 引起岩土领域相关研究人员的关注。已有的研究结果表明, 生物聚合物能够大幅度提高土体强度, 但是不同的生物聚合物对于土体加固的效果不相同^[4-6]。生物胶在固土防渗方面取得较好的效果。

尾矿是矿山生产中的必然产物, 一般采用充填矿山及尾矿库露天回填处理, 占地面积广, 潜在地质危害大^[7]。尾矿的综合治理与资源化利用问题引起广大研究者的重视^[8]。我国是一个钨资源大国, 储量和产量均居世界首位^[9]。我国钨尾矿的品位低, 为0.1%~0.7%, 导致选矿过程中产生的尾矿与精矿的质量比高达9:1^[10], 截至2016年, 堆

存量超过1 000万t^[11]。钨尾矿颗粒细, 泥化现象较严重, 钨尾矿的资源化利用迫在眉睫。因此, 为了探明生物聚合物对钨尾矿的加固作用及机理, 本研究拟开展瓜尔胶、黄原胶、壳聚糖和琼脂四种生物聚合物作用下钨尾矿的强度特性以及微观机理。

1 实验

1.1 实验材料

本实验钨尾矿采自桂林市某矿厂, 矿渣呈灰白色粉末状, 比重为2.76, 颗粒细而均匀, 粒径为0.075~0.25 mm 71%, 按照粒组划分主要为细砂, 颗粒级配曲线见图1。矿物主要成分为SiO₂和CaCO₃, 属于高硅类矿物, 尾矿的主要矿物组

收稿日期: 2022-05-07

基金项目: 广西岩土力学与工程重点实验室主任基金(桂科能20-Y-XT-03, 19-Y-21-3); 广西中青年教师基础能力提升项目(2020KY06028); 大学生创新创业训练计划(202110596056, 202110596057)

作者简介: 周文涛(2000-), 男, 本科生, 主要从事岩土方向的研究。

通信作者: 李善梅(1983-), 女, 博士, 硕士研究生导师, 主要从事环境岩土工程的教学与科研工作。

成见表 1。本文采用的瓜尔胶、黄原胶、壳聚糖、琼脂等四种生物聚合物均为食品级。

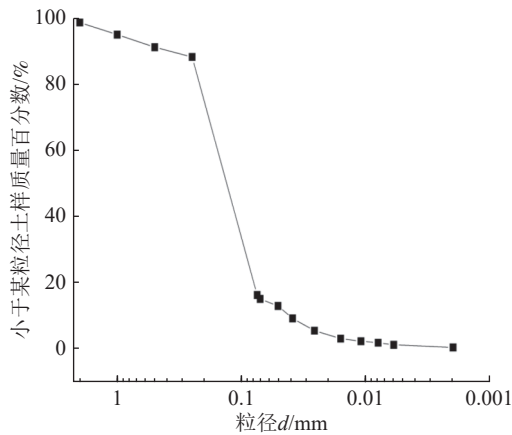


图 1 钨尾矿颗粒级配曲线
Fig.1 Particle grading curve of tungsten tailings

表 1 钨尾矿的主要矿物成分
Table 1 Main mineral composition of tungsten tailings

矿物	含量/%	矿物	含量/%
石英	43	钙铝榴石	7
斜长石	2	萤石	1
微斜长石	3	辉石	6
方解石	31	黏土	5
闪石	1		

1.2 实验设计

本研究中, 每个试样中的钨尾矿均为 652 g, 含水率为 20%, 通过改变胶的类型和浓度以及试样的养护温度, 探究生物胶加固钨尾矿的强度特性。第一组实验为胶固比(胶与矿渣质量比)为 0、0.5%、1%、1.5%, 养护温度为 80 ℃; 第二组实验温度为胶固比 1.5%, 养护温度分别为 60、70、90、100 ℃, 具体方案见表 2。

表 2 实验方案
Table 2 Test plan

序号	胶固比/%	养护温度/℃	序号	胶固比/%	养护温度/℃
1	0	80	5	1.5	60
2	0.5		6		70
3	1.0		7		90
4	1.5		8		100

1.3 试样制备与养护

尾矿渣在 105 ℃ 的烘箱中烘干, 捶碎, 过 1.7 mm 筛。按照胶固比分别称取对应质量的瓜尔胶、黄

原胶、壳聚糖、琼脂, 并与矿渣充分搅拌混合, 然后取 130 g 蒸馏水与混合物用 JJ-5 型水泥胶砂搅拌机搅拌 10 min, 搅拌完成后将混合料分层填充到 70 mm×70 mm×120 mm 的自制钢模具中, 每层填充完后压平及刮毛处理, 再继续填充, 然后利用 UTM5305 型微机控制电子万能实验机, 采用 0.1 kN/s 的轴向压缩速率压缩试样高度到 70 mm。成型后, 使用 DTM-150 型电动脱模机脱模, 编号, 用保鲜膜包裹, 分别按照表 2 设计温度在恒温箱中养护 1 周。

1.4 测试方法

试样养护 7 d 后将其取出, 待试样冷却至室温后利用 UTM5305 型万能实验机以 4 kN/s 的轴向压缩速率进行无侧限抗压强度实验。抗压强度实验结束后, 取少量试样用玛瑙研钵将试样研磨, 过 0.005 mm 筛, 利用 PANalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪进行矿物成分测试, 扫描角度为 5~80° (2θ), 扫描速度为 2°/min。此外, 为了分析试样固化的微形貌, 试件脱模后取其表面一层体积约为 1 cm³ 的试样在相对应的设计温度的烘箱中养护 7 d, 用手掰开取其自然断面, 喷金后在 GeminiSEM300 场发射扫描电子显微镜中进行电镜扫描实验, 工作电压为 5 kV, 放大倍数为 10 000 倍。

2 实验结果与讨论

2.1 生物胶作用下钨尾矿的无侧限抗压强度

养护 7 d 后, 利用万能实验机测试试样的无侧限抗压强度, 不同胶固比的试样在 80 ℃ 作用下的无侧限抗压强度结果见图 2, 胶固比为 1.5% 在不同温度条件下养护试样的无侧限抗压强度结果见图 3。

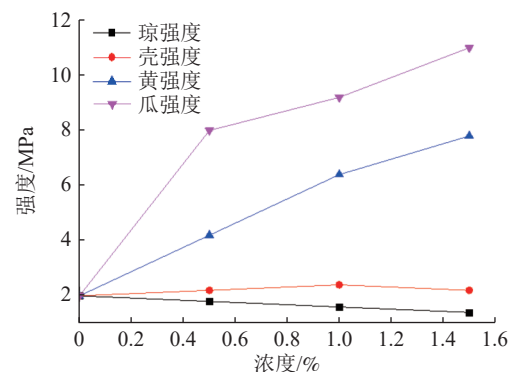


图 2 不同浓度下生物聚合物改良钨尾矿强度
Fig.2 Strength of tungsten tailings activated by biopolymers at different concentrations

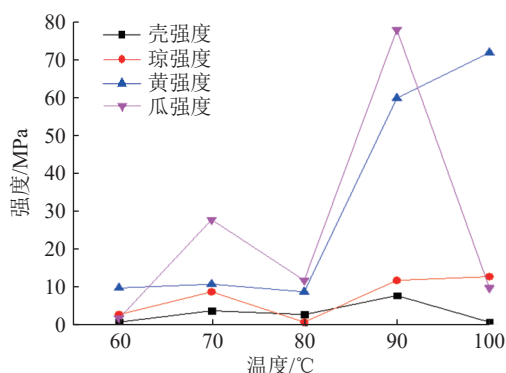


图3 不同温度下生物聚合物改良钨尾矿强度
Fig.3 Strength of tungsten tailings activated by biopolymers curing at different temperature

图2表明,添加瓜尔胶、黄原胶后钨尾矿在80℃养护下的7d抗压强度明显增大,且随着生物聚合物浓度增加而增大,壳聚糖和琼脂对强度的改善未见显著效果。随着瓜尔胶和黄原胶的浓度由0.5%增大到1.5%,钨尾矿的强度分别提高了41.98%和71.67%。

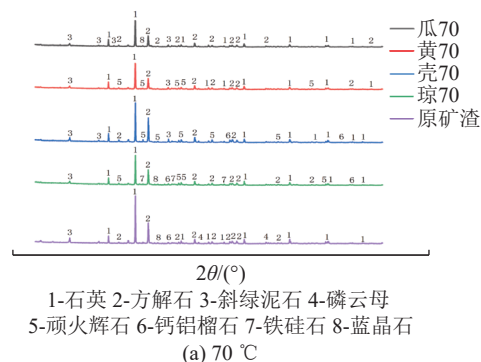
图3表明,4种生物聚合物改良钨尾矿的强度随温度变化而发生曲线变化,且掺入胶的类型不同,强度随温度变化规律各异,具体表现为:添加瓜尔胶与壳聚糖后,尾矿的强度随温度增加先增大后减小又增大最后减小,过山车式变化;添加黄原胶与琼脂后,尾矿的强度随温度增加先增大又减小最后增大;且所有试样,在80℃的养护温度各类生物聚合物改良钨尾矿的强度存在明显下降趋势。由实验结果可知,不同生物胶改良钨尾矿的较佳养护温度不同:瓜尔胶和壳聚糖为90℃,黄原胶和琼脂为100℃。

2.2 XRD 分析

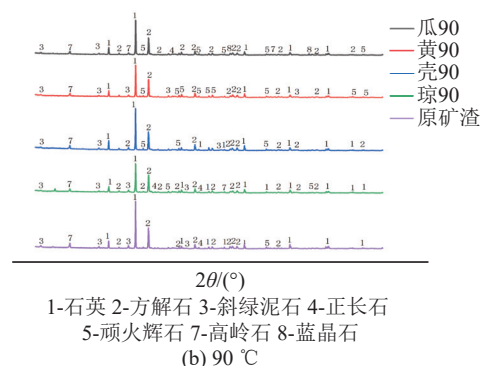
图4分别为不同生物胶在70和90℃作用下钨尾矿的物相。图4表明,钨尾矿的主要矿物成分为石英和方解石,以及少量斜长石、绿泥石、顽火辉石和钙铝榴石。钨尾矿的物相不随生物胶的类别、浓度和温度而变化,由此可以推断钨尾矿与生物胶之间主要发生物理作用,未发生明显的化学作用。

2.3 SEM 分析

80℃固化温度下不同浓度的瓜尔胶改良钨尾矿的微观形貌,见图5。图5(a)可见,矿渣大部分为片状颗粒,面面接触为主,颗粒松散堆积但无明显大孔隙结构。图5(b)~(d)分别为添加0.5%、1%和1.5%浓度的瓜尔胶后钨尾矿的显微



1-石英 2-方解石 3-斜绿泥石 4-磷云母
5-顽火辉石 6-钙铝榴石 7-铁硅石 8-蓝晶石
(a) 70℃



1-石英 2-方解石 3-斜绿泥石 4-正长石
5-顽火辉石 7-高岭石 8-蓝晶石
(b) 90℃

图4 钨尾矿的XRD

Fig.4 X-ray diffraction pattern of tungsten tailings

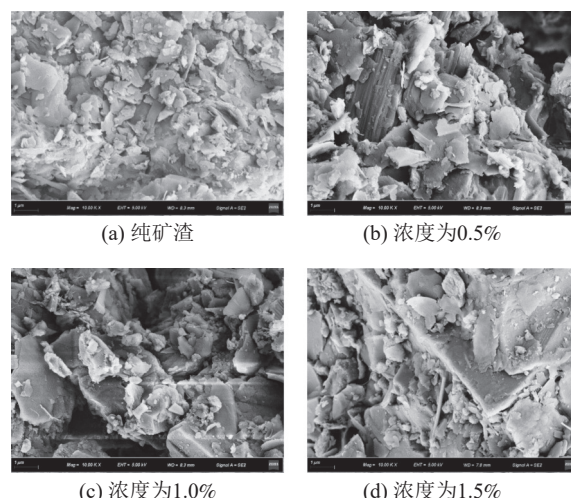


图5 80℃固化瓜尔胶改良钨尾矿扫描电镜实验
(×10 000 倍)

Fig.5 SEM scanning test of the guar gum activated tungsten tailings curing at 80℃ (×10 000 times)

貌,随着瓜尔胶浓度的提升,土体中孔隙减少,土粒无序排序,土粒间的絮状胶体物质明显增多,部分絮状胶体物质散落于片状物质的表面,部分充填于孔隙中。由于胶结物的粘结效果,薄片状矿物易“抱团”形成大颗粒,提高钨尾矿的无侧限抗压强度。

不同养护温度条件下加入1.5%瓜尔胶的改良

钨尾矿矿渣的 SEM 见图 6。对比分析图 6 (a) ~ (d) 可以发现图 6 (a) 中有大量附着在片状颗粒上的团状胶体, 这些胶体分布在片状颗粒表面和空隙中, 大多数胶体与小颗粒结合, 少数与大颗粒结合。在图 6 (b) 中可发现团状胶体以絮状为主, 与大量细小的颗粒相结合, 将片状颗粒吸附成一个整体。瓜尔胶溶液自加热至 40 °C 始粘度随温度的增加而增大, 因而从 60 °C 加热至 70 °C 时瓜尔胶浓度为 1.5% 的改良钨尾矿抗压强度提升。图 7 (c)、(d) 相比有大量的絮状物将碎片颗粒包裹成片, 而图 7 (d) 中絮状物质大多聚集收缩成团状, 附着在片状的大颗粒表面与颗粒状物体堆叠。瓜尔胶水溶液的热稳定性较差, 养护温度达 100 °C 时絮状瓜尔胶成分分解, 粘聚力下降, 导致抗压强度下降。

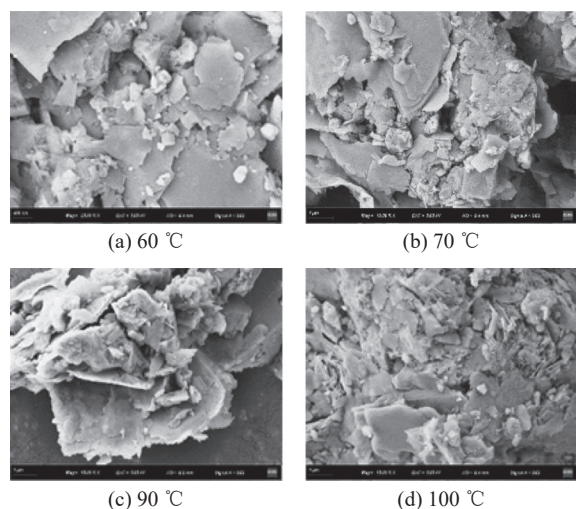


图 6 1.5% 的瓜尔胶作用下钨尾矿随温度变化的扫描电镜实验 (×10 000 倍)

Fig.6 SEM scanning test of the guar gum with 1.5% mass activated tungsten tailings (×10 000 times)

80 °C 固化温度下不同浓度的黄原胶改良钨尾矿的微观形貌见图 7。图 7 (a) ~ (d) 分别为不添加, 添加 0.5%、1%、1.5% 浓度的黄原胶后钨尾矿的微观形貌。经对比后发现随着黄原胶浓度的提升, 土体中孔隙逐渐增多, 土粒以面面结合的形式堆叠, 针状胶体物质明显增多并分散于孔隙中, 土颗粒的棱角逐渐清晰。胶结物的粘结作用使薄片状矿物易“抱团”形成大颗粒, 提高钨尾矿的抗压强度。

不同养护温度条件下加入 1.5% 黄原胶的改良钨尾矿矿渣的 SEM (养护 7 d), 见图 8。对比可知, 随着养护温度的升高, 土体中孔隙增加, 土

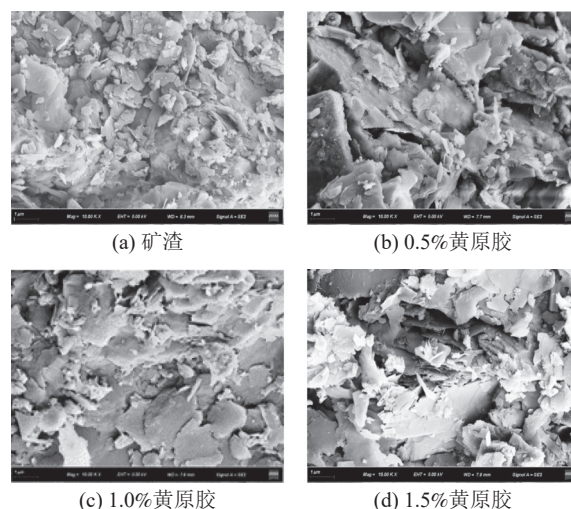


图 7 80 °C 固化黄原胶改良钨尾矿扫描电镜测试 (×10 000 倍)

Fig.7 SEM scanning test of the xanthan gum activated tungsten tailings curing at 80 °C (×10 000 times)

粒逐渐发展为片状物质, 土粒间的针状胶体物质增多, 部分絮状的胶体物质散落于片状物质表面, 部分充填于孔隙中。胶结物的粘结作用使薄片状矿物易“抱团”形成大颗粒, 大颗粒物之间形成相互连接的骨架, 提高钨尾矿的抗压强度。

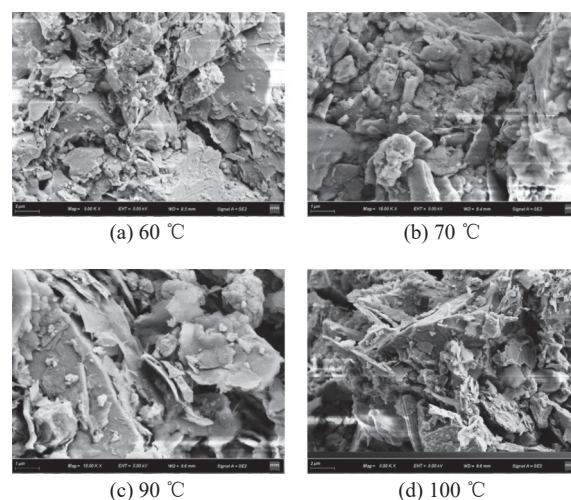


图 8 1.5% 的黄原胶作用下钨尾矿随温度变化的扫描电镜实验 (×10 000 倍)

Fig.8 SEM scanning test of the xanthan gum with 1.5% mass activated tungsten tailings (×10 000 times)

2.4 讨论

瓜尔胶提取自瓜尔豆, 能完全溶于冷水和热水中, 在冷水中能够形成粘稠状的流体。一定温度有助于提升瓜尔胶的粘度, 但过高的温度导致瓜尔胶的粘度下降。本研究中, 添加了瓜尔胶的改良钨尾矿在升高养护温度时, 其强度均有一定

的提升,但瓜尔胶粘度对温度变化较敏感,随着养护温度的增大、持续加热的作用,瓜尔胶的粘度会在一定区间范围内下降,导致尾矿强度骤减。养护温度为100℃时,瓜尔胶粘度基本丧失。

黄原胶是一种酸性杂多糖,其水溶液的粘度受温度变化的影响小,不会随温度的变化而发生很大的变化,黄原胶的水溶液在10~80℃之间粘度几乎没有变化,因此,在60、70、80℃的养护温度,黄原胶的粘度无较大改变,添加了黄原胶的改良钨尾矿强度在此温度区段变化不明显。而随着养护温度的增大,黄原胶的粘度随之增加,尾矿的强度缓慢增大。

琼脂能与一些物质形成络合物,可用作增稠剂,凝固剂。琼脂不溶于冷水,易溶于沸水,缓溶于热水。制备琼脂改良钨尾矿的过程中,加入的是常温蒸馏水与其搅拌,导致琼脂未能充分溶解产生粘度,与尾矿粘结不够紧密,以至尾矿强度未能达到预期变化。

壳聚糖为类白色粉末,约在185℃分解,壳聚糖在较高的养护温度时溶解能力有一定的增大,粘度小幅增加,使改良钨尾矿强度有微弱的增大趋势,但由于其微溶于水的物理性质,导致添加了壳聚糖的改良钨尾矿强度并未有较大变化,受温度、浓度的影响均不明显。

3 结 论

(1) 养护温度为80℃时,无侧限抗压强度随瓜尔胶和黄原胶浓度增大而增大,壳聚糖与琼脂对强度影响较小。

(2) 胶固比为1.5%时,无侧限抗压强度随温度变化表现为曲线,其中,瓜尔胶与壳聚糖作用下尾矿的强度随温度增加表现为过山车式发展;添加黄原胶与琼脂后,尾矿的强度随温度增加先增大后减小又增大。不同生物胶改良钨尾矿的较佳养护温度:瓜尔胶和壳聚糖为90℃,黄原胶和琼脂为100℃。

(3) 生物胶与尾矿之间无明显化学作用,以物理作用为主。

(4) 生物胶利于小颗粒抱团形成大骨架,进而提高强度。

(5) 瓜尔胶、黄原胶改良钨尾矿在一定条件下均可满足建筑用砖(MU10)的要求,即瓜尔胶

采用胶固比1.5%,养护温度 $\geq 70^{\circ}\text{C}$;黄原胶采用胶固比1.5%,养护温度 $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 。本研究为实现钨尾矿的再利用、解决尾矿堆积问题提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 邵光辉,杨智,唐彪,等.微生物诱导矿化加固粉土坡面的径流与侵蚀特性[J]. *高校地质学报*, 2021, 27(6):707-715.
- SHAO G H, YANG Z, TANG B, et al. Properties of runoff and erosion on silt slope surface reinforced by microbial induced mineralization[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(6):707-715.
- [2] HATAF N, GHADIR P, RANJBAR N. Investigation of soil stabilization using chitosan biopolymer[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 170:1493-1500.
- [3] 倪静,王子腾,耿雪玉.植物-生物聚合物联合加固土的实验研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, 42(11):2131-2137
- NI J, WANG Z T, GENG X Y. Experimental study on combined plant-biopolymer method for soil stabilization[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, 42(11):2131-2137.
- [4] 贾卓龙,晏长根,李博,等.瓜尔豆胶固化纤维黄土的抗侵蚀特性及生态护坡试验研究. *岩土工程学报*, 2022, 44(10): 1881-1889.
- JIA Z L, YAN C G, LI B, et al. Experimental study on erosion resistance and ecological slope protection of guar gum-treated fiber-reinforcement loess [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2022, 44(10): 1881-1889.
- [5] 左晨希,孙树林,黄曼捷,等.黄原胶和玄武岩纤维改良黄土抗压强度实验研究[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(1):57-61.
- ZUO C X, SUN S L, HUANG M J, et al. Experimental study on loess compressive strength improvement through Xanthan gum and basalt fiber[J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(1):57-61.
- [6] 贺勇,蒋文强,陈科平,等.海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂固化体强度特性及微观机制[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(11): 3528-3540. .
- HE Y, JIANG W Q, CHEN K P, et al. Strength characteristics and micro-mechanism of hydantoin epoxy resin composite clay tailings sand solidified body [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(11): 3528-3540.
- [7] 包扬,苏德,杨巍,等.铜尾矿库土壤修复效应及周边植被恢复模式研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(1):74-81.
- BAO Y, SU D, YANG W, et al. Study on soil remediation effect of copper tailings pond and surrounding vegetation

restoration model[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(1):74-81.

[8] 宁波, 闫艳, 左夏伟, 等. 铁尾矿砂混凝土力学特性实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):159-164+175.

NING B, YAN Y, ZUO X W, et al. Experimental study on mechanical properties of iron tailings concrete[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):159-164+175.

[9] 吴孔逸, 曾小波, 何雪梅, 等. 湖南钨矿资源开发利用水平分析[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):127-131.

WU K Y, ZENG X B, HE X M, et al. Analysis on the development and utilization level of mineral resources of tungsten in Hunan province[J]. *Multipurpose Utilization of*

Mineral Resources, 2021(3):127-131.

[10] 崔棚, 黄威, 易清, 等. 钨矿全尾砂充填料的固化性能和机理研究[J]. *中国矿业*, 2020, 29(4):108-115.

CUI P, HUANG W, YI Q, et al. Study on the concreted properties and mechanism of filling materials of tungsten whole tailings[J]. *China Mining Magazine*, 2020, 29(4):108-115.

[11] 兰志强, 蓝卓越, 张镜翠. 钨尾矿资源综合利用研究进展[J]. *中国钨业*, 2016, 31(2):37-42.

LAN Z Q, LANG Z Y, ZHANG J C. Research progress on the comprehensive utilization of tungsten tailings[J]. *China Tungsten Industry*, 2016, 31(2):37-42.

Strength Characteristics and Mechanism of Tungsten Tailings Activated by the Different Biopolymers

ZHOU Wentao¹, QIN Yuchao¹, LU Mingli¹, HU Zexuan¹, LIU Delong¹, LI Shanmei^{1,2}

(1.College of Civil Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;

2.Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: In order to study the effect of different biopolymers on the unconfined compressive strength of tungsten tailings which come from Xing'an of Guilin, the strength of specimens activated by four different biopolymers was tested, and the specimens were prepared by considering the curing temperatures and the biopolymer concentrations. At the same time, the microscopic characteristics of all specimens were analyzed by XRD and SEM for analyzing the microscopic mechanism. The results showed that guar gum and xanthan gum had significant effects on the strength, while chitosan and AGAR had weak effects. The optimal curing temperature of biopolymer activated tungsten tailings depends on the biopolymer type, as follows, 90 °C for Guar gum and chitosan, and 100 °C for xanthan gum and AGAR. In addition, the strength of samples activated by the guar which the mass ratio to solid is 1.5% curing at temperature ≥ 70 °C and by the xanthan gum curing at temperature ≥ 60 °C were more than 10 MPa. It meets the strength requirements of building brick MU10. This results provide a theoretical basis for reusing of tungsten tailings.

Keywords: Tungsten tailings; Biopolymer; Unconfined compressive strength