

柠檬酸对磷尾矿胶结充填泌水及减阻性能影响^{*}

邱跃琴^{1,2,3}, 高贺然^{1,2,3}, 黄远来^{1,2,3}, 张覃^{1,2,3}

(1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘 要:以贵州某磷尾矿为骨料, 粉煤灰和水泥为胶凝材料制备胶结充填料浆, 研究柠檬酸添加量对充填料浆泌水中 SO_4^{2-} 、 F^- 以及泌水率的影响。采用扩展度法、流动度法及 L 型管法来研究柠檬酸对磷尾矿充填料浆流动性能的影响。结果表明: 柠檬酸的加入导致料浆泌水中 SO_4^{2-} 含量升高、 F^- 含量降低, 但对泌水率的影响较小。柠檬酸对充填料浆具有缓凝效果, 能改善料浆流动性能。

关键词:柠檬酸; 磷尾矿; 胶结充填; 泌水; 减阻性能

中图分类号:TD853.34⁺3 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2017)06-0032-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.006

Effect of Citric Acid on Phosphate Tailings Cementation Filling Bleeding and the Drag Reduction Performance

QIU Yueqin^{1,2,3}, GAO Heran^{1,2,3}, HUANG Yuanlai^{1,2,3}, ZHANG Qin^{1,2,3}

(1. School of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: Taking phosphate tailings in Guizhou as the aggregate, fly ash and cement were used as cementitious material to prepare cemented filling slurry. The effect of different amounts of citric acid on SO_4^{2-} , F^- in filling slurry bleeding and the bleeding rate was studied. The extended degree method, the fluidity method and the L tube method were employed to study the effect of different amount of citric acid on the flow performance of phosphate tailings slurry. The results showed that adding citric acid resulted in the increase of SO_4^{2-} and decrease of F^- in slurry bleeding, but had little effect on the bleeding rate. In addition, citric acid exhibited a retarding effect on the filling slurry, which could improve the fluidity of the slurry.

Key words: citric acid; phosphate tailings; cemented filling; bleeding; drag reduction performance

前言

随着尾矿充填法在矿山的推广应用, 尾矿充填所存在的投资建设成本及环境安全问题也逐步引起科研工作者的重视^[1], 而减少输送阻力是降低充填成本的有效途径之一。对减阻输送的研究发现: 加

入适量的添加剂可以有效减少输送阻力, 从而节省输送动力, 降低成本^[2], 如减水剂在混凝土中应用^[3]。此外, 研究还发现添加剂的加入还可以起到减少充填泌水中有害离子浸出的作用。因此, 研究添加剂对磷尾矿胶结充填泌水及减阻性能的影响具有一定的现实意义。

* 收稿日期: 2017-11-02

作者简介: 邱跃琴(1974-), 女, 贵州福泉人, 副教授, 主要研究方向为矿物材料加工与利用。

柠檬酸在混凝土外加剂中属于羟基羧酸类缓凝型的外加剂,普遍用于延缓混凝土凝结及硬化时间,可较长时间内保持浆体的流动性^[4]。同时,柠檬酸可以替代石膏增强充填体的早期强度。前期研究发现贵州某磷尾矿充填体泌水的主要污染物为 SO_4^{2-} 及 F^- ^[5],所以本研究在此基础上^[6]考察了柠檬酸对磷尾矿胶结充填泌水及减阻性能,并研究了柠檬酸对磷尾矿充填矿浆的缓凝减阻效果及对泌水中 SO_4^{2-} 及 F^- 含量的影响。

1 材料与方法

1.1 试验原料

试验选取贵州某磷矿浮选尾矿为骨料配以水泥(普通市售P·C325)和粉煤灰为胶凝材料配制充填料浆。为了考察原料特性与充填体流动性及泌水有害离子的内在关系,对充填体原料采用MLA工艺矿物学参数自动分析系统对矿样进行了分析,确定了试样的矿物组成(表1)。

表1 试样的矿物组成					
Table 1 Mineral compositions of the sample					
磷尾矿	含量/%	粉煤灰	含量/%	水泥	含量/%
白云石	87.85	石英	65.56	硅酸三钙	54.15
氟磷灰石	6.13	石膏	15.23	硅酸二钙	22.08
				铝酸三钙	10.83
方解石	3.17	赤铁矿	10.29	铁铝酸四钙	6.33
石英	2.85	方解石	7.11	石膏	5.01
其它	0	其它	1.81	其它	1.60

由表1可知,磷尾矿的主要矿物成分为白云石,粉煤灰主要含石英,水泥的主要矿物组成为硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙和铁铝酸四钙。粉煤灰和水泥中含有一定量的石膏,而柠檬酸可以替代石膏增强充填体的早期强度。磷尾矿中氟磷灰石会溶解产生 F^- ,粉煤灰和水泥中的石膏会析出 SO_4^{2-} ,故泌水试验测试 SO_4^{2-} 和 F^- 含量。

1.2 试验方法

1.2.1 泌水试验

称取灰砂比 $m(\text{水泥 P} \cdot \text{C325}) : m(\text{粉煤灰}) : m(\text{磷尾矿}) = 1 : 2 : 6$ 相应质量的充填原料,按质量浓度72.5%加水配制料浆,装入水泥胶砂搅拌机砂罐,在水泥胶砂搅拌机上自动搅拌180 s。配制料浆时,同时加入4% CaO和0.4% PAC固化添加剂,

然后按要求分别添加0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%柠檬酸(以水泥质量计)。将配制好的料浆倒入烧杯中,静置后用注射器移出泌水。泌水用滤膜过滤后测试 F^- 、 SO_4^{2-} 含量^[7]。根据GB11899—89重量法测定泌水中 SO_4^{2-} 含量,GB7483—87氟试剂分光光度法测定 F^- 含量。

1.2.2 减阻试验

料浆配制方法和泌水试验中料浆配制完全一致,流动性能测试采用扩展度法、流动度法及L型管法来测定。

(1) 流动度法

按照《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTG E30—2005)标准中T0509—2005水泥浆体流动度测定方法(倒锥法)的相关规定,采用倒锥仪进行新拌料浆流动时间的测定。

经时损失率用初始流动度与60 min流动度的相对差值表示,即:

$$FL = \frac{T_{60} - T_{in}}{T_{in}} \times 100 \quad (1)$$

式中:FL—经时损失率,%; T_{in} —初始流动度,s; T_{60} —60 min流动度,s。

(2) 扩展度法

参照《混凝土外加剂应用技术规范》(GB 50119—2013)中的相关规定,采用扩展度测定仪进行新拌混凝土和1 h后混凝土扩展度度的测定。

经时损失率用初始扩展度与60 min扩展度的相对差值表示,即:

$$FL = \frac{F_{in} - F_{60}}{F_{in}} \times 100 \quad (2)$$

式中:FL—经时损失率,%; F_{in} —初始扩展度,cm; F_{60} —60 min扩展度,cm。

(3) L型管法^[8]

按前述,磷尾矿胶结充填料浆质量浓度为72.5%,属于宾汉体似均质流^[9],故其流变关系为:

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

式中: τ —切应力,Pa; τ_0 —屈服应力,Pa; η —黏度系数,Pa·s; dv/dy —剪切速率, s^{-1} 。

可见,料浆的流变特性由切应力与黏度系数共同决定,其中:

τ_0 值表征计算公式:

$$l_0 = a_0 \tau_0 + b \quad (4)$$

式中: a, b —常数, 只与 L 型管材料有关; l_0 —最终竖直段高度, m。

η 值表征计算公式:

$$\tau = (-100 a \eta) \ln(L - l_0 - x) - c \quad (5)$$

式中: L —料浆未流动时总高度, m; x —不同时刻料浆水平段流动距离, m。

I_0 值越小, 表示充填料浆流动性能越好。 $a\eta$ 反映黏度系数的大小, $a\eta$ 值越小, 表示充填料浆黏度系数越小, 则流动性能越好。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸对磷尾矿胶结充填泌水中 SO_4^{2-} 和 F^- 含量的影响

柠檬酸添加量对充填料浆泌水中 SO_4^{2-} 、 F^- 含量及料浆泌水率的影响分别如图 1 和图 2 所示。

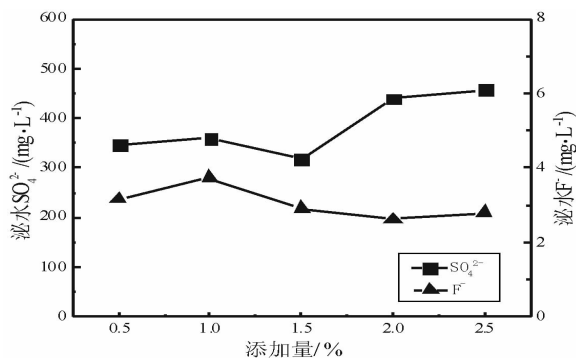


图1 柠檬酸添加量对 SO_4^{2-} 、 F^- 的影响

Fig. 1 Effect of citric acid dosage on SO_4^{2-} and F^-

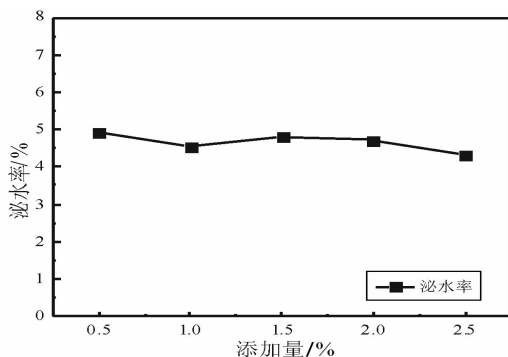


图2 柠檬酸添加量对泌水率的影响

Fig. 2 Effect of citric acid dosage on bleeding rate

从图 1 可知, 添加不同量的柠檬酸后, 料浆泌水中 SO_4^{2-} 和 F^- 含量在柠檬酸添加量 1.0% 处发生明显的改变。柠檬酸添加量在 0.5% ~ 1.0% 时, 两种离子含量升高; 在 1.0% 到 1.5% 时 SO_4^{2-} 含量下

降, 在 1.5% 到 2.5% 时 SO_4^{2-} 含量升高; 而 F^- 含量在 1.0% ~ 2.5% 呈下降趋势。出现这种现象的原因是强有机酸柠檬酸的加入改变了矿浆的 pH 值, 使矿浆中的 SO_4^{2-} 在酸性条件下随泌水渗出。同时柠檬酸的加入溶解氟磷灰石而析出 F^- 。总体考虑, 当添加量为 1.5% 时, 泌水中两种离子含量都降低。由图 2 可知, 柠檬酸添加量对充填料浆泌水率影响不大, 料浆泌水率基本维持在 4.7% 左右。

2.2 柠檬酸对磷尾矿胶结充填减阻性能的影响

分别添加 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 柠檬酸(以水泥质量计), 搅拌 180 s 后分别测料浆流动度值、扩展度值、屈服应力值及黏度值, 试验结果分别如图 3 ~ 图 6 所示。

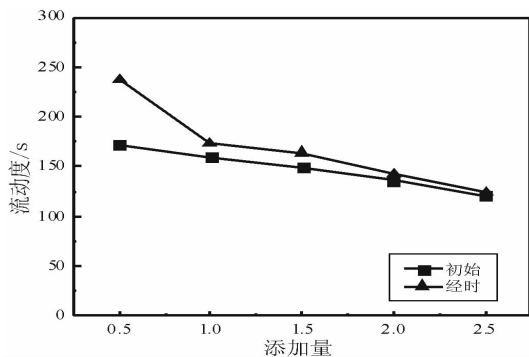


图3 柠檬酸添加量对流动度的影响

Fig. 3 Effect of citric acid dosage on flowability

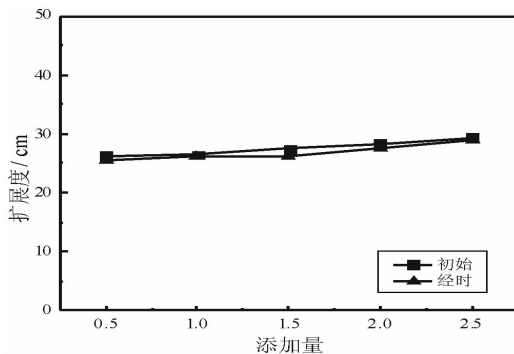


图4 柠檬酸添加量对扩展度的影响

Fig. 4 Effect of citric acid dosage on expandability

从图 3、图 5 和图 6 可知, 随着柠檬酸添加量的增加, 充填料浆流动度、黏度和屈服应力均呈缓慢下降趋势。由图 4 可知, 充填料浆初始和经时扩展度均随柠檬酸添加量增加而增大, 但增速较缓。综合图 3 ~ 图 6 可知, 添加柠檬酸可改善充填料浆的流

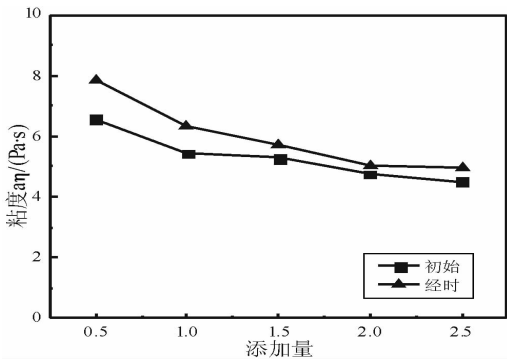


图5 柠檬酸添加量对黏度的影响

Fig. 5 Effect of citric acid dosage on viscosity

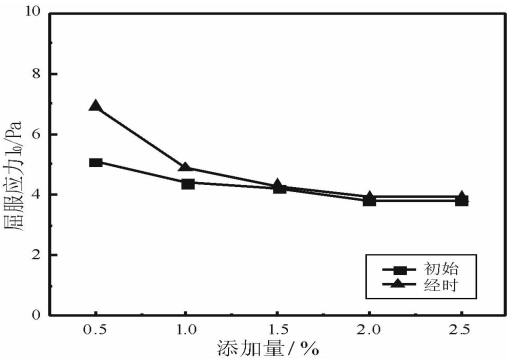


图6 柠檬酸添加量对屈服应力的影响

Fig. 6 Effect of citric acid dosage on yield stress

动性能,当柠檬酸添加量达到 1.5% 后,再增大添加量对料浆的黏度、屈服应力几乎没有改变。

添加 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的柠檬酸(以水泥质量计)后,充填料浆流动度、扩展度的经时损失率结果列于表 2。

表 2 柠檬酸对充填料浆流动度、扩展度经时损失率的影响
Table 2 Effect of citric acid dosage on the loss rates of flowability and expandability

添加量/%	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
流动度经时损失率/%	27.56	8.29	8.84	4.37	2.91
扩展度经时损失率/%	3.04	1.13	4.01	2.46	1.37

由表 2 可知,随着柠檬酸添加量的增大,料浆流动度经时损失率逐渐减小,扩展度经时损失率保持在较低的水平。从表 2 的结果看,添加量为 1.0% 时的矿浆减阻稳定性效果最好。此时,流动度经时损失率从 27.56% 减少到 8.29%,扩展度经时损失率也降到了 1.13%。但是添加量为 1.0% 时,泌水中 SO_4^{2-} 和 F^- 含量较高。综合考虑泌水中离子含量、减阻效果和减阻稳定性,柠檬酸添加量为 1.5% 时较为合适。当柠檬酸添加量为 1.5% 时,充填料

浆流动度的经时损失率为 8.84%,扩展度经时损失率为 4.01%,虽然稳定性没有添加量为 1.0% 时好,但是减阻性能和泌水离子含量较优。

柠檬酸对充填料浆具有较强的缓凝作用。原因是由于柠檬酸分子中含有络合物形成基(羟基),其在碱性介质中与游离的钙离子形成不稳定的络合物,进而控制液相中钙离子的浓度,产生缓凝作用。当柠檬酸添加量为 1.5% 时,与无添加剂的充填料浆相比,初始的流动度、扩展度、黏度、屈服应力分别改善了 7.67%、7.45%、30.17% 和 34.38%。从经时损失率可以看出,柠檬酸具有较好的缓凝效果,可以考虑在远距离井下充填输送时,添加 1.5% 的柠檬酸可以使料浆保持良好的流动性能。

3 结论

(1)磷尾矿、粉煤灰和水泥的主要矿物组分分别为白云石、石英和硅酸三钙。磷尾矿中不含石膏,柠檬酸可以替代石膏增强充填体的早期强度。

(2)随着柠檬酸添加量增大,料浆泌水中 SO_4^{2-} 含量呈先下降后升高的趋势, F^- 含量呈先升高后降低的趋势。柠檬酸添加量对充填料浆泌水率影响不大,泌水率保持在 4.7% 左右。综合考虑柠檬酸对 SO_4^{2-} 和 F^- 的影响,添加量为 1.5% 时较为合适,此时两种离子的含量均降低。

(3)柠檬酸对充填料浆具有较好的缓凝效果。当柠檬酸添加量为 1.5% 时,初始流动度、扩展度、黏度、屈服应力分别改善了 7.67%、7.45%、30.17% 和 34.38%;充填料浆流动度的经时损失率为 8.84%,扩展度经时损失率为 4.01%。因此,在远距离井下充填输送时,添加 1.5% 的柠檬酸可使料浆保持良好的流动性能,同时也降低了泌水中 SO_4^{2-} 和 F^- 的含量。

参考文献:

[1] 陈兴. 论充填采矿法与环保的关系[J]. 金属矿山, 2015 (S1): 84-89.
[2] 田均兵. 矿渣基固化剂的应用研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
[3] 严捍东, 钟国才. 聚羧酸类减水剂的研究现状和发展方向[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2017, 34(1): 23-28.
[4] 刘中和, 陈洪芬. 柠檬酸渣作缓凝剂替代二水石膏生产

[4] Fontana M G, Greene N D. Principles of Materials Science and Engineering [M]. New York: McGraw – Hill Inc, 1978.

[5] Cullinan V J , Grano S R, Greet C J, et al. Investigating fine galena recovery problems in the lead circuit of Mount Isa Mines Lead/Zinc Concentrator, part 1: grinding media effects[J]. Minerals Engineering, 1999, 12 (2) :147 – 163.

[6] Peng Y, Grano S, Fornasiero D, et al. Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 69:87 – 100.

[7] Peng Y, Grano S, Fornasiero D, et al. Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 70(1 – 4) :67 – 82.

[8] Bruckard W J, Sparrow G J, Woodcock J T. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100 (1 – 2) :1 – 13.

[9] Kuan S H, Finch J A. Impact of talc on pulp and froth properties in F150 and 1 – pentanol frother systems [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(11) :1003 – 1009.

引用格式:宋振国, K Corin, J. G. Wiese, 等. 磨矿介质材质与捕收剂添加方式对某铜镍硫化矿浮选的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(6) :36 – 40.

SONG Zhenguo, K Corin, J G Wiese, et al. Effect of grinding medium type and collector addition site on flotation of a Cu – Ni sulphide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6) :36 – 40.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 35 页)

通用硅酸盐水泥的作用机理[J]. 河南建材, 2011(2) : 52 – 54.

[5] 黄远来, 邱跃琴, 高贺然. 磷尾矿充填料浆有害离子固化试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(12) :93 – 96.

[6] 金恒, 邱跃琴, 张覃, 等. 磷尾矿制备胶结充填材料试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2013(12) :21 – 24.

[7] 杨丽. 磷尾矿充填体中有害元素的溶出行为研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.

[8] 邢晓飞. L 型管中砂浆流变参数的研究 [D]. 开封: 河南大学, 2013.

[9] 杨超. 金属矿山尾矿高浓度管道输送技术研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2011.

引用格式:邱跃琴, 高贺然, 黄远来, 等. 柠檬酸对磷尾矿胶结充填泌水及减阻性能影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(6) : 32 – 35, 40.

QIU Yueqin, GAO Heran, HUANG Yuanlai, et al. Effect of citric acid on phosphate tailings cementation filling bleeding and the drag reduction performance[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6) :32 – 35, 40.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn