

红土镍矿废渣-水泥制备复合胶结材料

潘正现¹, 江家齐², 曹欣¹, 魏艳红¹, 何雅孜¹

(1. 广西壮族自治区环境保护科学研究院, 广西 南宁 530022; 2. 广西利赛科资源综合利用科技有限公司, 广西 南宁 530000)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。为有效处理并资源化利用湿法冶炼产生的红土镍矿废渣, 本研究利用广西某公司红土镍矿废渣为原料, 通过测定水泥固化形成的胶结材料浸出液 pH 值和金属浸出浓度、无侧限抗压强度、干收缩率、弹性模量、渗透系数等指标, 分析其作为建设用地回填材料或公路建设工程材料的可行性。结果表明: 利用废渣(干基) 92%、PO 42.5 水泥 5%、膨润土 3%、外加 PAC0.5% 的比例加入适量水制成的废渣胶结材料, 其浸出液的 pH 值为 8.45 左右, 浸出金属离子浓度均低于 0.1 mg/L, 无侧限抗压强度 1.47 MPa, 弹性模量为 1196 MPa, 渗透系数为 8.77×10^{-7} cm/s, 抗干缩性能良好, 可作为建设用地回填材料或公路建设工程材料; 而利用原土(干基) 92%、PO 42.5 水泥 5%、膨润土 3%、外加 CHF0.02%、水适量(约 5%~8%) 制成的原土胶结材料其抗干缩性能更好, 可用作大体积胶结材料的表层, 抵御长期接触干燥空气产生的干收缩裂缝, 保护下层的废渣胶结材料, 保证胶结材料整体稳定性。以上研究为红土镍矿废渣综合利用提供了一条新的途径, 为废渣作回填材料或公路建材研究和工程实践奠定理论基础。

关键词: 陶瓷及复合材料; 红土镍矿; 废渣; 水泥; 复合胶结材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.029

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)03-0187-06

引用格式: 潘正现, 江家齐, 曹欣, 等. 红土镍矿废渣-水泥制备复合胶结材料[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 187-192.

PAN Zhengxian, JIANG Jiaqi, CAO Xin, et al. Comprehensive utilization technology of laterite nickel ore residue[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 187-192.

镍作为国防、航空、冶金等行业的必需材料, 是一种重要的战略金属^[1]。金属镍的主要来源为硫化镍矿和红土镍矿的开采提取, 而红土镍矿由于资源丰富、价格便宜而逐渐成为镍矿的主要开采对象^[2-3]。目前, 我国处理红土镍矿通常采用火法冶炼和湿法冶炼两种方式, 而湿法冶炼由于具有低污染、低能耗、回收率高的优点^[4], 随着工艺的日渐成熟, 加压浸出技术和各种组合的溶剂萃取工艺的迅速发展, 将成为红土镍矿处理的主流工艺^[5]。但由于红土镍矿的镍含量低、品质较差, 在冶炼过程中会产生大量的废渣^[6]。目前, 国内外对于红土镍矿冶炼废渣的资源化利用研究更多的集中于火法冶炼产生的镍铁渣^[7-8], 而对于湿法冶炼产生的废渣研究较少。已有学者采用不同方法对湿法冶炼产生的红土镍矿废渣进行资源化

处理, 但均存在处理量小, 资源化利用率低等问题^[9-10]。为有效处理红土镍矿湿法冶炼废渣, 本研究将以红土镍矿湿法冶炼产生的废渣为原料, 利用水泥固化形成稳定材料, 通过测定材料浸出离子浓度、浸出液 pH 值、无侧限抗压强度、弹性模量、渗透系数、干收缩率, 研究其作为建设用地回填材料或公路建设工程材料的可行性, 提高红土镍矿废渣的资源化利用率, 为红土镍矿废渣的资源化利用提供一种新的处理途径。

1 实验

1.1 实验材料

红土镍矿冶炼堆存废渣, 含水率约为 32.6%, 成分见表 1。原土为拟进行废渣胶结材料回填场地

收稿日期: 2022-07-22

作者简介: 潘正现(1976-), 男, 高级工程师, 从事环境污染与防治研究的工作。

的土壤，晾干后含水率为 8.6%。PO42.5 水泥，袋装膨润土，聚合氯化铝（PAC），CHF 土壤固化剂。

表 1 废渣主要成分/%

Table 1 Main components of waste residues

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
18.86	39.1	2.52	22	2.52	3.6	0.06	0.68	10.09

1.2 实验设计

1.2.1 样品处理与毒性浸出实验

将采集的镍矿冶炼废渣充分拌匀后放置于室内充分晾干。随后将晾干后的废渣分别以下比例混合：

A1：废渣（湿基）92%、PO42.5 水泥 5%、膨润土 3%、水适量（约 2%~3%）；

A2：废渣（干基）92%、PO42.5 水泥 5%、膨润土 3%、外加 PAC0.5%、水适量（约 2%~3%）。

将混合后的样品放入立式搅拌机拌和至用手抓能粘结不出水，将搅拌好的试样装入 60 mm×60 mm×60 mm 的混凝土试模内，用人工击实，制成试块，并将试块放置于室内自然养护 28 d。

将养护后的试块取出，用人工击碎后过 3 mm 筛。称取 30 g 左右过筛样品至已预热称重后的干燥皿中，在 105 °C 下烘干至恒重，计算样品含水率。称取 100 g 样品于 2 L 提取瓶中，根据样品含水率按固液比 10:1 (L/kg) 计算所需浸提剂（纯水）的体积，加入浸提剂后盖紧瓶盖垂直固定在水平振荡装置上，在 110 次/min、振幅 40 mm 条件下室温震荡 8 h 后取出静止 16 h。将浸出液过 0.45 μm 滤膜后检测浸出液中重金属离子浓度和 pH 值。

1.2.2 土工力学测试实验

分别将样品与药剂按以下比例混合：

B1：废渣（干基）92%、PO42.5 水泥 5%、膨润土 3%、外加 PAC0.5%、水适量（约 2%~3%）。

B2：废渣（干基）92%、PO42.5 水泥 5%、膨润土 3%、外加 PAC0.5%、CHF0.02%、水适量（约 2%~3%）。

B3：原土（干基）92%、PO42.5 水泥 5%、膨润土 3%、外加 CHF0.02%、水适量（约 5%~8%）。

将配料充分拌和后，称取 1450 g 料，分两次加入 φ100 mm×100 mm 的模具中，用压力试验机在 60~80 kN 压力下压实成型，用于测定抗压强

度、弹性模量和渗透系数。

无侧限抗压强度：将试件放入 20 °C、相对湿度 95% 的标准养护室内养护 7 d 后取出，抹干水分，稍作晾干后，在压力试验机上进行无侧限抗压强度检测。

弹性模量：将试件放入 20 °C、相对湿度 95% 的标准养护室内养护 28 d 后取出，抹干水分稍作晾干后，将试件放入压力试验机上，将各个试件进行四个不同压力下的压缩和回弹数据，计算出各个试件的弹性模量。

渗透系数：用 φ61.8 mm×40 mm 环刀在压实试样上取样，将环刀里的试样刮平后送进标准养护室内养护。将各个试样在标养室内养护 7 d 后，连环刀一起装入变水头渗透装置上进行渗透系数的测试。

干收缩率：分别称取已搅拌好的配料 900 g，在压力试验机上用 90 KN 压力制成 50 mm×50 mm×200 mm 的条形试件，将已制好的试块，放入 20 °C，相对湿度 95% 的标准养护室养护 7 d。将经标准养护的试块取出，抹干表面水分晾干后在长轴两端用 502 胶水粘贴 1 mm 的有机玻璃片，粘胶干硬后测试件初始长度，后将试件放入测试装置，然后放入 20 °C 相对湿度 60% 的干收缩室内，连续 7 d 每天观察和记录测试装置上的百分表读数。经 7 d 的干收缩室内的观察、测试和记录长度后，将试件放入模拟自然环境恶劣条件下的烘干箱内在 45 °C 的温度下再进行 7 d 的连续烘干，并观察和记录每天的百分表读数。

2 结果与讨论

2.1 pH 值与浸出毒性

聚合氯化铝（PAC）是一种新型净水剂，对重金属离子（包括 Cr⁶⁺）和有毒的有机污染物有较强的吸附能力^[1]。图 1 为不同配比实验组制成的试块浸出液 pH 值和金属浓度。由图可见，实验组 A1 平均 pH 值为 9.17，A2 的 pH 值为 8.45，这是由于水泥是一种强碱性材料，会增加固化胶结材料的 pH 值，而 A2 组的废渣以干燥基计算，同比降低了水泥用量，最终测定的浸出液平均 pH 值低于 A1 组。可见，以干燥基计算废渣用量的 A2 组制成试块的浸出液 pH 值符合 GB 18599 第 I 类一般工业固体废物要求的 pH 值在 6~9 范围

内的规定要求。从试块的浸出液金属离子浓度可以看出，大部分金属离子的平均浓度均低于0.1 mg/L。但由于pH值超过9后，Zn离子溶出浓度也会提高，因此A1中Zn的浓度较高，为0.076 mg/L。而Cr⁶⁺离子团主要以CrO₄²⁻和Cr₂O₇²⁻铬酸盐和重铬酸盐的负离子团形成出现，C-S-H水化硅酸钙凝胶对其吸附力较弱，在浸出液中会使Cr⁶⁺溶出，导致水泥固化Cr和Cr⁶⁺的能力较差，因此A1组的Cr和Cr⁶⁺浓度均较高，分别为0.12 mg/L和0.056 mg/L。由A2组浸出浓度可见，添加PAC后浸出金属离子浓度均低于0.1 mg/L，并且所有的试样重金属离子浸出浓度远低于GB 18599—2020《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》中规定的第I类一般工业固体废物浸出浓度限值要求。可见，添加PAC能有效降低胶结试块的浸出液中Cr和Cr⁶⁺的浓度，因此在后续实验以及今后的实际操作中，可以通过添加PAC来防止回填材料中的Cr和Cr⁶⁺浸出。

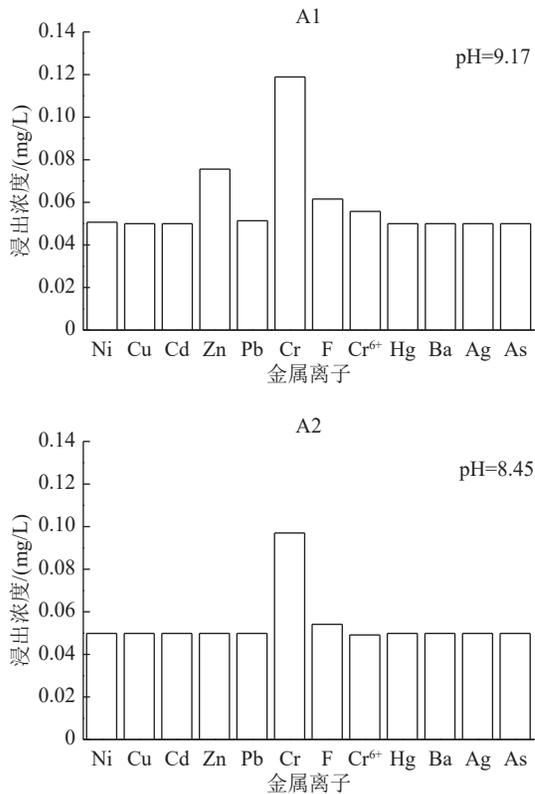


图1 红土镍矿废渣-水泥胶结材料浸出液pH值及浸出金属离子浓度

Fig.1 pH value and the concentration of leached metal ions in the leaching solution of laterite nickel ore-cement cementing materials

2.2 干收缩率

CHF土壤固化剂是一种新型强阳离子型的固

化剂，可以破坏土壤中吸附水的水膜，减少土壤的水分，使土壤结合紧密，从而提高土壤的强度和减少干收缩率等^[12]。图2分别为7d标准养护后的胶结材料干收缩应变率变化情况和7d养护后在45℃下烘干7d的胶结材料干收缩应变率变化情况。由图可以看出，养护后在20℃相对湿度60%的干收缩室直接进行干收缩率测定的实验组在7d内的干收缩率变化不稳定，但基本都呈现为先下降后上升再持续下降的趋势。其中，对比B1和B2发现，添加CHF的B2组的干收缩率整体较未添加CHF的B1组低，说明添加CHF对降低胶结材料干收缩率、防止材料在使用过程中出现爆裂现象有显著作用。而使用原土制备胶结材料的B3组的干收缩率较低，为0.043%。由烘干状态下干收缩率变化情况可见，在45℃条件下，胶结材料的干收缩率在第一天就迅速降至0.03%以下，随后各组的干收缩率趋于平衡。说明材料内的水分在45℃下迅速蒸发，使材料由于失去水分产生干收缩，并趋于稳定。最终，各组试件的轴向尺寸均回到压制成型时的尺寸202 mm

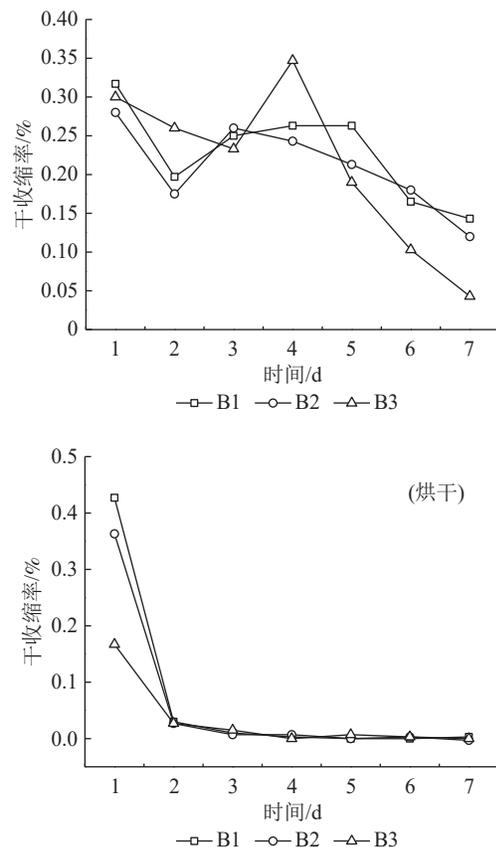


图2 不同配比制成的胶结材料干收缩率随时间变化
Fig.2 Dry shrinkage rate of cemented materials made with different proportions changing with time

(试块 200 mm+2 mm 有机玻璃)左右,其中添加了 0.02% CHF 的原土胶结材料试块 B3,收缩率和最后收缩后尺寸较为稳定。因此在实际操作过程中,可以使用原土添加 CHF 制备胶结材料铺设于上层,起抗干缩作用,保护下层的废渣胶结材料。

2.3 抗压强度

图 3 为不同配比下制成的胶结材料抗压强度。由图可见 B1 组的抗压强度较大,达 1.47 MPa,其次为 B2 组 0.97 MPa, B3 组的抗压强度较小,为 0.76 MPa,均达到公路工程水泥稳定土所要求的底层路基材料 7 d 无侧限抗压强度 >0.5 MPa 的要求,也说明经养护后的废渣胶结材料和原土胶结材料分别能承受 147、97、76 t/m² 的地耐力,可用作建设用地的回填材料。对比 B1 和 B2 可见,添加 CHF 会导致胶结材料的无侧限抗压强度变小,但仍符合相关材料的标准。而利用原土制成的胶结材料抗压强度虽不及红土镍矿废渣,但也符合底层路基材料的要求。

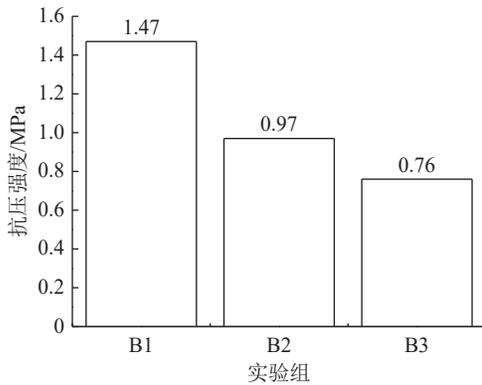


图 3 不同配比制成的胶结材料抗压强度

Fig.3 Compressive strength of cemented materials made with different proportions

2.4 弹性模量

图 4 为不同配比下制成的胶结材料弹性模量。可见,实验组 B1 的弹性模量较大,为 1195 MPa,而添加 CHF 的 B2 组的弹性模量较未添加 CHF 的 B1 组小,为 976 MPa,利用原土制备的胶结材料弹性模量较小,仅为 836 MPa。其弹性模量数值接近公路工程用的水泥稳定岩土和水利工程用的塑性混凝土的数值,可用于建设用地回填和公路工程材料。此外,各组试件平均弹性模量整体较低,因此可较好同原土、岩石、混凝土等结合,在外力作用下不会产生的应力集中,使胶结材料发生碎裂、分层剥离,能有效防止地震时产生大的震裂缝。

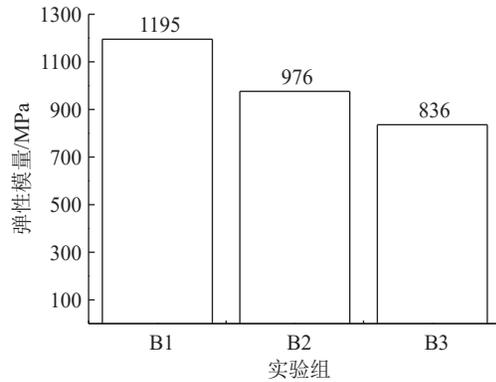


图 4 不同配比制成的胶结材料弹性模量

Fig.4 Elastic modulus of cemented materials made with different proportions

2.5 渗透系数

图 5 为不同配比制成的胶结材料的渗透系数。由图可见,添加了 CHF 的 B2 组废渣胶结材料的渗透系数较大,为 13.9×10^{-7} cm/s,其次为未添加 CHF 的 B1 组,渗透系数为 8.77×10^{-7} cm/s。可见,由于 CHF 固化剂破坏了试块中的吸附水膜,使胶结材料结合更紧密,但也破坏了部分膨润土吸水膨胀的性能,使 B2 试块渗透系数升高,防渗性能降低。但各组的渗透系数均高于天然黏土防渗层的防渗系数 1×10^{-5} cm/s,且接近 1×10^{-8} cm/s 的较低水平,是良好的防渗材料。因此,经压实的胶结材料是一种优良的防渗材料,可防止重金属离子的渗透转移,污染土壤和地下水,保持胶结材料稳定。

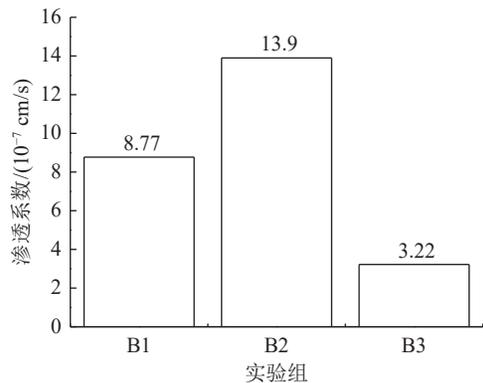


图 5 不同配比下制成的胶结材料渗透系数

Fig.5 Permeability coefficient of cementitious materials with different proportions

3 结论

(1) PAC 能有效降低废渣复合胶结材料浸出液中 Cr 和 Cr⁶⁺ 的浓度。

(2) 废渣复合胶结材料浸出液 pH 值和重金属离子浓度远低于 GB 18599—2020《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》中规定的第 I 类一般工业固体废物浸出浓度限值要求。

(3) 添加 CHF 可以增加废渣复合胶结材料的抗干缩性, 但会使其抗压强度降低, 弹性模量减小, 渗透系数升高。

(4) 废渣复合胶结材料干收缩率良好, 无无限抗压强度达到公路工程水泥稳定土所要求的底基层材料要求, 弹性模量接近公路工程用的水泥稳定岩土和水利工程用的塑性混凝土的数值, 渗透系数低具有良好防渗性能, 可作为建筑用地回填材料或公路建设工程材料。

(5) 利用原土制备的胶结材料具有更低的干收缩率, 在实际工程应用中可铺设于胶结材料表层, 起抗干收缩的作用, 保护下层废渣胶结材料。

参考文献:

- [1] 张振芳, 陈秀法, 李仰春, 等. “双碳”目标下镍资源的综合利用发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):31-39.
ZHANG Z F, CHEN X F, LI Y C, et al. Multipurpose utilization trend of nickel mineral resources under the goal of carbon peaking and carbon neutrality[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):31-39.
- [2] 武兵强, 齐渊洪, 周和敏, 等. 红土镍矿火法冶炼工艺现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):78-83.
WU B Q, QI Y H, ZHOU H M, et al. Status and progress in pyrometallurgy processes of a laterite nickel ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):78-83.
- [3] 李洋洋, 李金辉, 张云芳, 等. 红土镍矿的开发利用及相关研究现状[J]. *材料导报*, 2015, 29(17):79-83.
LI Y Y, LI J H, ZHANG Y F, et al. Development and utilization of nickel laterite ore and current status of related research[J]. *Materials Herald*, 2015, 29(17):79-83.
- [4] 杨泽宇, 张文, 申亚芳, 等. 红土镍矿处理方法现状[J]. *中国有色冶金*, 2020, 49(4):1-6.
YANG Z Y, ZHANG W, SHEN Y F, et al. Current status of treatment methods for nickel laterite ores[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2020, 49(4):1-6.
- [5] 李洁, 徐玉君, 沈洪涛, 等. 红土镍矿焙烧熟料溶出过程中镍的行为研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):37-41.
LI J, XU Y J, SHEN H T, et al. Reaction behaviour of Ni during leaching from roasting materials of laterite nickel ore and ammonium sulfate[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):37-41.
- [6] Saeed F, Lev F, Daniel F. Pre-concentration of nickel in laterite ores using physical separation methods[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 141.
- [7] 施引珍, 钱忠伟, 周婷婷. 镍铁冶炼废渣在混凝土中的应用研究[J]. *江西建材*, 2015(12):14-19.
SHI Y Z, QIAN Z W, ZHOU T T. Research on the application of ferronickel smelting slag in concrete[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2015(12):14-19.
- [8] 殷素红, 马健, 颜波, 等. 三种不同镍渣混合生产复合掺合料的研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):131-138.
YIN S H, MA J, YAN B, et al. Study on the performance of compound admixture produced by Mixed grinding three different nickel slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):131-138.
- [9] 吕文强, 郑水林, 孙志明, 等. 红土镍矿酸浸渣硫酸铵焙烧-超声分散-离心分离提纯增白效果与机理[J]. *矿业科学学报*, 2019, 4(6):564-572.
LYU W Q, ZHENG S L, SUN Z M, et al. Effect and mechanism of whitening by ammonium sulfate roasting-ultrasonic dispersion-centrifugal separation purification of nickel laterite ore acid leaching slag[J]. *Journal of Mining Science*, 2019, 4(6):564-572.
- [10] Cao Z, Ma B, Jing Q, et al. Facile and inexpensive preparation method of iron phosphate from laterite residue[J]. *Ceramics International*, 2020(prepublish).
- [11] 孙英娟, 周旋, 岳丽娜, 等. 工业固废制备聚合氯化铝铁及其在煤泥废水处理中的应用[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):144-150.
SUN Y J, ZHOU X, YUE L N, et al. Preparation of polyaluminium ferric chloride from industrial solid waste and its application in coal slurry wastewater treatment[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):144-150.
- [12] 郭小艳. CHF 土壤固化剂在公路工程中的应用[J]. *中国公路*, 2015(21):132-133.
GUO X Y. Application of CHF soil curing agent in highway engineering[J]. *China Highway*, 2015(21):132-133.

Comprehensive Utilization Technology of Laterite Nickel Ore Residue

PAN Zhengxian¹, JIANG Jiaqi², CAO Xin¹, WEI Yanhong¹, HE Yazhi¹

(1.Guangxi Academy of Environmental Protection, Nanning 530022, Guangxi, China; 2.Guangxi Liseke Resources Comprehensive Utilization Technology Co., Ltd., Nanning 530000, Guangxi, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to effectively treat and resource utilize lateritic nickel slag, this study used lateritic nickel slags as raw materials and measured the pH value of leaching solution, metal leaching concentration, material unconfined compressive strength, dry shrinkage, elastic modulus, permeability coefficient and other indexes of the cementing material formed by cement solidification, and analyzed the feasibility of using it as backfill material for construction land or highway construction engineering materials. The results show that the cementitious material is made of waste slag (dry basis) 92%, PO42.5 cement 5%, bentonite 3%, PAC 0.5% and water, the pH value of leaching solution is about 8.45, the concentration of leaching metal ions is less than 0.1 mg/L, the unconfined compressive strength is 1.47 MPa, the modulus of elasticity is 1196 MPa, the permeability coefficient is 8.77×10^{-7} cm/s, and the dry shrinkage resistance is good. It can be used as backfill material for construction land or highway construction engineering. The raw soil cementitious material made of 92% raw soil (dry basis), 5% PO42.5 cement, 3% bentonite, 0.02% additional CHF and 5%~8% water has better dry shrinkage resistance. It can be used as the surface layer of large volume cementitious material to resist dry shrinkage cracks caused by long-term contact with dry air, protect the waste slag cementitious material in the lower layer and ensure the overall stability of cementitious materials. The above research provides a new way for the comprehensive utilization of laterite nickel slags, and lays a theoretical foundation for the research and engineering practice of waste slag as backfill materials or highway building materials.

Keywords: Ceramics and composites; Laterite nickel ore; Waste residue; Cement; Composite cementing material

////////////////////////////////////
(上接第 186 页)

function shows that malonic acid makes it easier for Cl in choline chloride to chemisorb with Zn. In the three kinds of hydrogen bond donors, the activity of oxygen atomic functional groups forming chemical bonds with Zn is C=O, N-O and C-O, indicating that C=O in malonic acid makes the combination of ChCl-MA and ZnO more stable. Results show that the leaching temperature of ChCl-MA is 70 °C and the liquid-solid ratio is 10:1. Under the condition of leaching time of 1 h for 60 min, single mineral zinc oxide can be almost completely leached, and the leaching effect is far greater than that of ChCl-Urea and ChCl-Eg, thus proving the accuracy of molecular simulation and providing theoretical guidance for the leaching of zinc-containing dust in choline deep eutectic solvent.

Keywords: Metallurgical engineering; Deep eutectic solvent; Zinc oxide; Complete cleavage plane; Interaction energy; Chemisorption