

# 膏体充填用矿渣—钢渣基胶结剂协同固化 $Pb^{2+}$

阎爱云<sup>1 2)</sup>, 倪文<sup>1 2)</sup>✉, 黄晓燕<sup>1 2)</sup>, 张静文<sup>1 2)</sup>, 李亚奇<sup>1 2)</sup>, 徐东<sup>1 2)</sup>

1) 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083  
2) 北京科技大学工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083  
✉ 通信作者, E-mail: niwen@ces.ustb.edu.cn

**摘要** 利用矿渣—钢渣基胶凝材料(简称冶金渣胶凝材料)代替传统充填料中使用的水泥作为胶结剂,掺入含铅尾砂制成胶结充填料试样,通过流动度和抗压强度表征其工作性能,通过  $Pb^{2+}$  浸出质量浓度表征其固化效果,通过 X 射线衍射、红外光谱、差示扫描量热法等手段分析其物相组成,并与 P·I 42.5 硅酸盐水泥作对比。在相同条件下,冶金渣胶凝材料试样的流动度平均高出水泥 50 mm,且 28 d 强度符合一般矿山 3.0 MPa 的要求。冶金渣胶凝材料试样 28 d 龄期铅浸出质量浓度低于地下水环境质量标准Ⅲ类水  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的限值,而水泥为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右。冶金渣固化铅性能优于水泥的机理在于冶金渣胶凝材料水化生成更多钙矾石。此外,冶金渣胶凝材料水化产物可能存在类沸石相,更有利于吸附固化  $Pb^{2+}$ 。

**关键词** 冶金渣; 胶结充填; 固化; 稳定化; 铅  
**分类号** X756

## Solidification/stabilization of $Pb^{2+}$ within a blast furnace slag—steel slag based cementing agent for paste backfilling

YAN Ai-yun<sup>1 2)</sup>, NI Wen<sup>1 2)</sup>✉, HUANG Xiao-yan<sup>1 2)</sup>, ZHANG Jing-wen<sup>1 2)</sup>, LI Ya-qi<sup>1 2)</sup>, XU Dong<sup>1 2)</sup>

1) Key Laboratory of the Ministry of Education for High-efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China  
2) Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China  
✉ Corresponding author, E-mail: niwen@ces.ustb.edu.cn

**ABSTRACT** Backfilling material specimens were prepared with Pb-bearing ore tailings and a blast furnace slag—steel slag based cementing agent (BSCA) used as a replacement for cement in traditional backfilling materials. Other types of specimens with ordinary Portland cement (P·I 42.5) as cementing agents were also made for comparison. Flowability and compressive strength tests were performed to study the working performance of the specimens, and leaching tests were done to investigate the immobilization of  $Pb^{2+}$  in the specimens. The phase composition of the hydrated specimens was analyzed by means of X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. It is found that the backfilling material with BSCA has a flowability of 50 mm higher than that with ordinary cement. The 28-d compressive strength of the BSCA-based specimens reaches 3.0 MPa, which meets the strength requirement for underground backfilling. The quantities of  $Pb^{2+}$  leached from the BSCA-based specimens aged for 28 d are below  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , which is the threshold value of  $Pb^{2+}$  concentration for Type III ground water in Chinese quality standard for ground water GB/T 14848—93. In comparison, the quantities of  $Pb^{2+}$  leached from the cement-containing specimens aged for 28 d are  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The reason for this higher immobilization degree of  $Pb^{2+}$  in the hydrated BSCA-based specimens is that a higher amount of ettringite forms in them. Moreover, the formation of zeolite-like facies in the hydrated BSCA-based specimens is favorable for immobilizing  $Pb^{2+}$ .

**KEY WORDS** metallurgical slag; paste backfilling; solidification; stabilization; lead

收稿日期: 2015-09-01  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41472043)

铅是国内外有色金属和贵金属采选冶集中区重金属污染中的重点元素之一<sup>[1-3]</sup>。我国大部分有色金属尾矿和废石都具有较高的铅残余量,有的高出正常土壤背景值几百倍甚至上万倍;部分有色冶炼厂的含铅固体废物,如脱水污泥、脱硫石膏和部分环节的冶炼渣已被国家明确规定为危险固体废物;部分大型、超大型铁矿的尾矿以及铜铁伴生矿区的尾矿也含有超出正常土壤背景值几十倍甚至上百倍的铅或其他重金属元素<sup>[4-5]</sup>。

水泥固化/稳定技术是处理及预处理含重金属污染物常用的手段,但水泥固化存在渗出率偏高<sup>[6]</sup>等明显的缺陷,同时生产成本低,阻碍了该技术的大规模应用。因此,研制专门用于固化重金属的低成本高性能水泥替代品可以促进固化/稳定技术更加广泛的应用。

矿渣和钢渣是工业固体废弃物综合利用的重点研究对象。利用矿渣、钢渣等固体废弃物作为矿山充填采矿及固化有毒废弃物的胶凝材料具有十分重要的现

实意义和广阔的应用前景<sup>[7-10]</sup>。

本试验以课题组所开发的用于地下胶结充填采矿的矿渣-钢渣基胶结剂完全替代水泥,讨论其工作性能及其对 Pb<sup>2+</sup> 的固化效果和机理。

### 1 试验材料

矿渣:鞍钢集团矿渣开发公司生产的 S75 商品矿渣粉,继续粉磨至比表面积 640 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>,化学成分见表 1。

钢渣:唐钢转炉钢渣经热闷法预处理并选铁后的尾渣,粉磨至比表面积 590 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>,化学成分见表 1。

脱硫石膏:北京市石景山热电厂生产的脱硫石膏,主要矿物相为二水硫酸钙,粉磨至比表面积 360 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>,化学成分见表 1。

尾砂:广西河池市南丹县车河镇星鑫综合选矿厂铅锌尾矿,化学成分与铅浸出结果见表 2。

水泥:P·I 42.5 硅酸盐水泥。

表 1 各原料化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of materials

原料	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MFe	MgO	f-CaO	SO <sub>3</sub>	烧失量
钢渣	11.6	41.8	1.43	5.38	19.7	2.99	10.8	1.16	—	1.43
矿渣	36.97	41.41	11.60	0.30	0.33	—	4.24	—	—	0.3
脱硫石膏	3.16	33.38	1.35	0.49	—	—	7.49	—	45.70	8.28

表 2 铅锌尾矿化学成分(质量分数)和固化前铅离子浸出质量浓度

Table 2 Chemical compositions and leaching concentration of tailings before lead ions solidification

原料	质量分数/%							原始尾矿 Pb <sup>2+</sup> 质量浓度的 ICP 结果/(mg·L <sup>-1</sup> )
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	烧失量	
星鑫尾矿坝	50.62	18.40	3.92	15.96	1.73	3.07	5.23	0.307

## 2 试验及分析方法

### 2.1 制备砂浆固化体

将粉磨至一定比表面积的矿渣、钢渣和脱硫石膏与尾砂按不同配合比制成冶金渣胶砂充填料试样,在温度 20℃,湿度 90% 左右标准养护,拆模后继续水中标养至 3、7 和 28 d 龄期时取样进行强度测试和 Pb<sup>2+</sup> 浸出试验。按同样条件制备 P·I 42.5 硅酸盐水泥固化体作为对比样。强度试验参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行。

### 2.2 制备净浆固化体及空白样

为研究冶金渣胶凝材料固化铅的机理,简化机理研究过程中的显微分析,将化学纯 PbCl<sub>2</sub> 溶于去离子水中配制成 Pb<sup>2+</sup> 质量分数分别为 0.1%、0.3% 和 0.5% 的 PbCl<sub>2</sub> 溶液,代替含铅尾砂掺入按一定配比合成的冶金渣胶凝材料,制成固铅试样,以自来水代替铅溶液制成空白样作对比,养护条件与砂浆固化体保持一致,通

过 X 射线衍射、红外光谱、差示扫描量热法等测试手段分析其固化机理。同样以 P·I 42.5 硅酸盐水泥代替冶金渣胶凝材料作对比。

### 2.3 浸出试验

参照 HJ557—2009《固体废物浸出毒性方法水平振荡法》,将样品破碎,通过 3 mm 筛,称取 100 g 试样,置于容积为 2 L 的提取瓶中,按液固比为 10:1 L·kg<sup>-1</sup> 加入浸提剂,固定于往复式水平振荡器上,在室温下振荡 8 h,静置 16 h,过滤并收集浸出液,摇匀后供分析用。其中浸提剂为 GB/T 6682 II 级水。浸出液中 Pb<sup>2+</sup> 的含量按照 GB5085.3—2007 的规定,采用电感耦合等离子体光谱仪测定。

### 2.4 流动性试验

试验在胶凝材料配方一定的前提下,经过一系列试验后确定料浆中固相质量分数为 83%,分别选取 1:4、1:5 和 1:6 的胶砂质量比,对比不同胶砂质量比下水泥和冶金渣胶凝材料固化体的流动度。流动度试验参

照 GB/T2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 全尾砂膏体充填料的抗压强度

制备满足条件的膏体充填料浆为本试验的目标之一。我国矿山的胶结充填体强度一般在 1.0 ~ 6.5 MPa 之间,其中大多在 3.0 MPa 左右<sup>[11]</sup>。

从表 3 可见,随着胶凝材料掺量的逐渐减少和尾矿掺量的增加,充填料试块在养护 7 d 和 28 d 后的抗压强度呈下降趋势,不过其均满足一般矿山的强度要求。不同的矿山对充填体强度的要求差异较大,对于矿体深度较大、开采条件复杂等强度要求较高的矿体应选择胶砂质量比较大的 S4 组。对于大多数强度要求不太高的矿山可选择胶砂质量比略低的 S5 组,这样可以尽可能多地固结尾砂,节约充填成本,缓解尾矿库压力。S6 组强度相对偏低,不建议直接使用。

#### 3.2 全尾砂膏体充填料的流动性

流动度是衡量全尾砂膏体充填料浆可泵性等工作性能的一个综合指标。一般而言,流动度达到 80 mm 的膏体充填料浆就可以泵送,而性能最好的可泵送膏

体流动度为 120 ~ 240 mm<sup>[12]</sup>,一般流动度达到 250 mm 基本可以实现自重输送。

从表 4 可以看出,同一配比下冶金渣胶凝材料充填料试样的流动性明显优于水泥,且保水性比水泥好,不易离析和泌水,均满足全尾砂膏体充填料浆流动度的要求。

而当胶砂质量比为 1:4 和 1:5 时,冶金渣胶凝材料浆的流动度可达 220 mm 以上,此时浆体基本可以实现自流平,不泌水,不离析。

表 3 不同胶砂质量比试样的强度

Table 3 Compressive strength of different mortar samples

编号	胶凝材料中成分的质量分数			胶砂质量比	强度 /MPa	
	矿渣	钢渣	脱硫石膏		7 d	28 d
S4	60%	28%	12%	1:4	2.1	3.9
S5	60%	28%	12%	1:5	—	3.2
S6	60%	28%	12%	1:6	—	2.7
P4	P•I42.5 水泥			1:4	6.5	8.2
P5	P•I42.5 水泥			1:5	5.3	6.8
P6	P•I42.5 水泥			1:6	3.5	6.4

表 4 不同胶砂质量比试样的流动性

Table 4 Liquidity of different mortar samples

编号	胶砂质量比	料浆中固相质量分数 /%	流动度 /mm	现象
S4	1:4	83	221	流动性好,基本实现自密实,轻微泌水
P4	1:4	83	175	流动性较好,易振平,轻微泌水离析
S5	1:5	83	222	流动性好,基本实现自密实,不泌水,不离析
P5	1:5	83	157	流动性一般,易振平,轻微泌水离析
S6	1:6	83	173	流动性较好,易振平,不泌水,不离析
P6	1:6	83	125	流动性较差,可振平,泌水、离析

#### 3.3 全尾砂膏体充填料固铅性能分析

表 5 为水泥和冶金渣胶凝材料分别配合尾砂制成的固化体浸出试验结果。试验表明,所有矿渣钢渣体系胶凝材料试样对铅的固化作用均远大于 P•I 42.5 硅酸盐水泥,并且铅浸出质量浓度随养护龄期延长逐渐降低。冶金渣胶凝材料固化样品 28 d 龄期铅浸出质量

浓度均低于地下水环境质量 III 类标准 0.05 mg•L<sup>-1</sup> 的限值,固化后更为安全。

表 6 为 PbCl<sub>2</sub> 溶液调制而成的水泥和冶金渣胶凝材料净浆固化体浸出试验结果。结果同样表明,所有冶金渣胶凝材料试样对铅的固化作用均优于水泥。

表 5 不同龄期砂浆试样中铅离子浸出质量浓度

Table 5 Leaching concentration of lead ions for mortar samples with different ages

编号	胶凝材料中成分的质量分数			胶砂质量比	Pb <sup>2+</sup> 质量浓度 / (mg•L <sup>-1</sup> )		
	矿渣	钢渣	脱硫石膏		3 d	7 d	28 d
S4	60%	28%	12%	1:4	ND	ND	ND
S5	60%	28%	12%	1:5	0.07	0.05	ND
S6	60%	28%	12%	1:6	0.10	0.07	0.01
P4	P•I42.5 水泥			1:4	0.142	0.120	0.092
P5	P•I42.5 水泥			1:5	0.192	0.185	0.110
P6	P•I42.5 水泥			1:6	0.251	0.232	0.182

注: ND 表示低于检出限 0.005 mg•L<sup>-1</sup>。

表 6 不同龄期净浆试样中铅离子浸出质量浓度

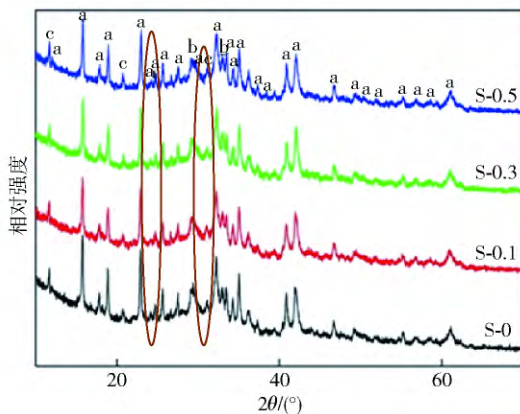
Table 6 Leaching concentration of lead ions for paste samples with different ages

编号	成分(质量分数)				Pb <sup>2+</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		
	矿渣	钢渣	石膏	液态(铅离子质量分数)	3 d	7 d	28 d
ns1	60%	28%	12%	0.1% 氯化铅溶液	ND	ND	ND
ns3	60%	28%	12%	0.3% 氯化铅溶液	ND	ND	ND
ns5	60%	28%	12%	0.5% 氯化铅溶液	ND	ND	ND
np1		P·I42.5 水泥		0.1% 氯化铅溶液	0.11	0.11	0.095
np3		P·I42.5 水泥		0.3% 氯化铅溶液	0.26	0.23	0.182
np5		P·I42.5 水泥		0.5% 氯化铅溶液	0.30	0.36	0.285

注: ND 表示低于检出限 0.005 mg·L<sup>-1</sup>.

### 3.4 固化体 X 射线衍射分析

图 1 是冶金渣胶凝材料 28 d 水化产物的 X 射线衍射图 S-0、S-0.1、S-0.3 和 S-0.5 分别对应冶金渣胶凝材料空白样、含 0.1%、0.3% 和 0.5% 铅离子的净浆固化体. 图 2 是水泥 28 d 水化产物的 X 射线衍射图 P-0、P-0.1、P-0.3 和 P-0.5 分别对应水泥空白样、含 0.1%、0.3% 和 0.5% 铅离子的净浆固化体.



a—钙矾石; b—C<sub>3</sub>S; c—石膏

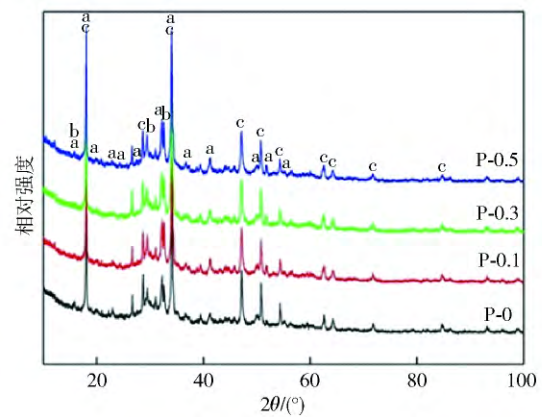
图 1 冶金渣胶凝材料固化体与空白样 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the metallurgical slag cementing solidified bodies and blank

一般认为,C—S—H 凝胶和钙矾石可以通过吸附作用和类质同象置换作用固化重金属<sup>[13]</sup>. 如图 1 中椭圆框线所示,相对空白样而言,衍射峰的强度有所减弱,个别衍射峰的峰形发生改变,说明生成的结晶相物质有所减少抑或结晶相物质的晶体正常生长受到影响以致晶体的结晶度下降. 这可能是由于铅离子的加入抑制了胶凝材料的水化进程或者铅离子进入水化产物结构内部导致其晶体结构发生畸形所致.

由图 1 和图 2 可知,水泥和冶金渣 X 射线衍射图最显著的差异在于水泥试样中存在羟钙石的特征峰,而冶金渣缺失羟钙石的特征峰,反而钙矾石的衍射峰明显多于水泥试样. 这是由于冶金渣胶凝材料中大量的脱石膏为体系提供了充足的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与

Ca(OH)<sub>2</sub> 反应生成更多钙矾石,从而固化铅性能优于水泥.



a—钙矾石; b—C<sub>3</sub>S; c—羟钙石

图 2 水泥固化体与空白样 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the cement solidified bodies and blank

### 3.5 固化体红外光谱分析

图 3(a) 为冶金渣胶凝材料 28 d 含 0.5% Pb 试样与空白样对比图 3(b) 为水泥 28 d 含 0.5% Pb 试样与空白样对比图. S<sup>+</sup>、S、P<sup>+</sup> 和 P 分别表示冶金渣含铅试样、冶金渣空白样、水泥含铅试样和水泥空白样.

由图 3 可见,矿渣—钢渣基胶凝材料和水泥 28 d 水化试块的红外光谱图基本一致,只是在 1500 cm<sup>-1</sup> 以下存在一定的差异. 其中 3600 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带为 Ca(OH)<sub>2</sub> 中的 O—H 伸缩振动峰,3400 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带为结晶水 O—H 的伸缩振动,1600 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带为典型结晶水 H—O—H 的弯曲振动,这是晶体水的振动吸收特征<sup>[14-15]</sup>,说明原料水化反应生成大量的凝胶或者含结晶水的物质. 另外,1400 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带可能是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的特征峰,1100 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带可能是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的特征峰.

1000 cm<sup>-1</sup> 附近为 Si—O(Al) 的非对称伸缩振动<sup>[16]</sup>. 结构由岛—链—层—架—二氧化硅方向变化时,相应的强吸收带一般波数升高,化学键增强. 当次

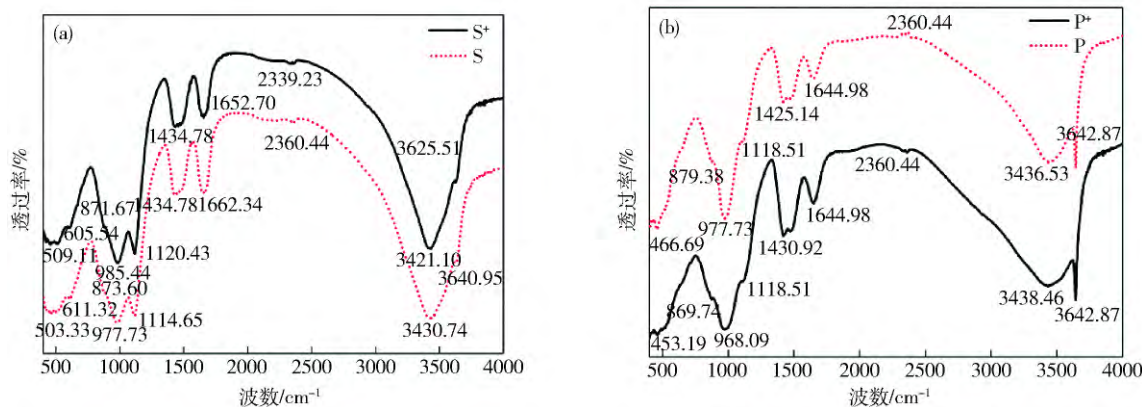


图3 冶金渣胶凝材料与水固化体红外光谱测试图。(a) 冶金渣胶凝材料 28 d 含 0.5% Pb 试样与空白样对比图; (b) 水泥 28 d 含 0.5% Pb 试样与空白样对比图

Fig.3 IR spectra of the metallurgical slag cementing solidified bodies and cement solidified bodies: (a) IR spectra of the metallurgical slag cementing solidified bodies with 0.5% Pb and blank aged for 28 d; (b) IR spectra of the cement solidified bodies with 0.5% Pb and blank aged for 28 d

邻近配位有 Al 取代 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 中的 Si 时, 吸收峰位将向低波数方向移动。结合图 3(a) 和图 3(b) 所示, 冶金渣相应位置的峰波数为 985.44 cm<sup>-1</sup> 和 977.73 cm<sup>-1</sup>, 而水泥相应位置的峰波数为 977.73 cm<sup>-1</sup> 和 968.09 cm<sup>-1</sup>, 可见冶金渣可能存在结构更复杂的硅酸盐, 而水泥则主要表现为简单的链状硅酸盐。

另外 400 ~ 600 cm<sup>-1</sup> 普遍认为是硅酸盐的指纹区。如图 3(a) 所示, 500 cm<sup>-1</sup> 左右的两个振动峰为 Si—O 的面外弯曲振动和面内弯曲振动, 而图 3(a) 水泥图谱中缺失 500 cm<sup>-1</sup> 之后的那个振动峰。此外, 如图 3(a) 所示, 600 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰, 推测为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 中 S—O 的伸缩振动, 也可能是 O—Me(金属) 伸缩振动引起<sup>[17]</sup>; 而图 3(b) 中水泥缺失这一吸收峰。总之, 在 400 ~ 600 cm<sup>-1</sup> 间, 冶金渣胶凝材料图谱具有比水泥更多种类的吸收峰, 说明冶金渣胶凝材料固化体的硅酸盐结构比水泥更复杂。

综上所述, 冶金渣胶凝材料固化体水化产物的硅酸盐结构比水泥复杂, 可能存在类沸石相, 更有利于吸附固化 Pb<sup>2+</sup>。

### 3.6 固化体差示扫描量热法分析

图 4 为冶金渣胶凝材料与水固化体热重-差示扫描量热曲线。其中图 4(a) 为冶金渣胶凝材料含铅试样热重-差示扫描量热曲线。从热重曲线来看, 主要有三个较为鲜明的失重段, 分别出现不同程度的失重。第 1 个大台阶失重范围为 50 ~ 250 °C, 对应差示扫描量热曲线上 131 °C 左右的吸热峰, 一般认为是水化产物钙矾石失去结晶水和 C—S—H 凝胶脱去层间水产生的吸热峰, 但与图 4(b) 空白样相比, 这一吸热峰明显增强, 推测可能是掺加铅离子后生成了新的化合物; 第 2 个失重范围为 350 ~ 500 °C, 对应差示扫描量热曲线上 400 °C 附近的微弱吸热带, 是水化产物类沸石相脱去结晶水或 C—S—H 凝胶分解的吸热峰<sup>[17]</sup>, 这一

微弱吸热带与空白样相比有所差异, 可能是 Pb<sup>2+</sup> 进入类沸石相或 C—S—H 凝胶结构内部导致晶格变异所致; 第 3 个失重范围为 680 ~ 700 °C, 对应差示扫描量热曲线上 695 °C 附近的微弱吸热峰, 可能为 CaCO<sub>3</sub> 的分解吸热峰。

图 4(c) 为水泥含铅试样热重-差示扫描量热曲线。从热重曲线来看, 主要有三个较为鲜明的失重段, 分别出现不同程度的失重。第 1 个大台阶失重范围为 50 ~ 400 °C, 对应差示扫描量热曲线上 125 °C 和 368 °C 左右的吸热峰, 前者为水化产物钙矾石失去结晶水和 C—S—H 凝胶脱去层间水产生的吸热峰, 后者为 C—S—H 凝胶分解的吸热峰; 第 2 个失重范围为 450 ~ 500 °C, 对应差示扫描量热曲线上 475 °C 附近的尖锐吸热峰, 是水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub> 羟基即结构水(OH<sup>-</sup>) 脱出过程的吸热峰; 第 3 个失重范围为 650 ~ 720 °C, 对应差示扫描量热曲线上 700 °C 附近的微弱吸热峰, 可能为 CaCO<sub>3</sub> 的分解吸热峰。与图 4(d) 水泥空白试样相比, 水泥含铅试样的热重-差示扫描量热曲线未发现明显差异, 只是 368 °C 的吸热峰相对 380 °C 的吸热带来说有所差异。这说明铅离子的加入基本没有改变水泥水化产物的类型, 铅离子可能进入 C—S—H 凝胶结构内部导致结构有所改变, 从而分解温度有所差异。另外, 700 °C 附近的吸热峰对于空白样相应的峰来说有所减弱, 可能是铅离子的介入导致了 CaCO<sub>3</sub> 的减少。

对比图 4(a)、图 4(b) 和图 4(c) 发现, 冶金渣试样在 700 ~ 800 °C 和 850 ~ 1000 °C 这两个范围内热重曲线又有两次略微增重, 对应差示扫描量热曲线上 703 ~ 861 °C 范围内一系列吸热峰和放热峰。其中 842 °C 和 861 °C 表现为两处明显的放热峰, 而图 4(b) 冶金渣空白样图谱中只表现为 850 °C 一处明显的放热峰, 图 4(c) 水泥试样则未发现差示扫描量热曲线上的放热峰和热重曲线的增重。一般认为, 此处放热峰为

C—S—H 凝胶脱水后形成的硅酸钙转化成  $\beta$ -硅灰石或类沸石相重结晶所致<sup>[18-19]</sup>. 鉴于水泥试样缺失扫描量热曲线上的放热峰和热重曲线的增重段, 说明该放热峰不是 C—S—H 凝胶脱水后形成的硅酸钙转化成  $\beta$ -硅灰石所致, 可能是类沸石相重结晶所致. 由此可以推断, 铅离子的加入在一定程度上改变了类沸石相的微观结构.

此外, 从图 4 (b) 和图 (d) 可以看出, 冶金渣试样未发现水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  羟基即结构水 ( $\text{OH}^-$ ) 脱出过程的吸热峰, 并且 126 °C 的吸热峰强于水泥, 说明在冶金渣胶凝材料的整个水化过程中没有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体生成, 这进一步验证了 X 射线衍射的分析结果.

综上所述, 冶金渣胶凝材料固化体水化产物中可能存在类沸石相, 更有利于吸附固化  $\text{Pb}^{2+}$ .

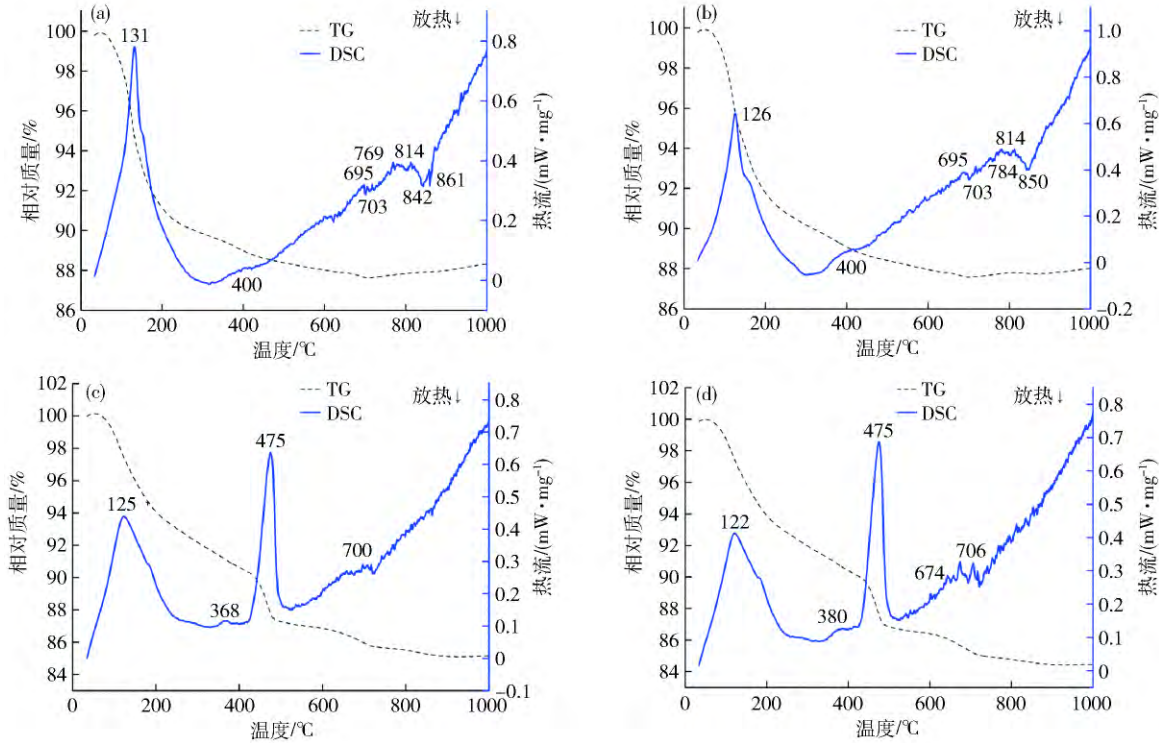


图 4 冶金渣胶凝材料与水泥固化体热重-差示扫描量热曲线. (a) 冶金渣含铅试样; (b) 冶金渣空白样; (c) 水泥含铅试样; (d) 水泥空白样

Fig. 4 TG-DSC curves of the metallurgical slag cementing solidified bodies and cement solidified bodies: (a) metallurgical slag cementing solidified bodies with Pb; (b) metallurgical slag cementing blank; (c) cement solidified bodies with Pb; (d) cement blank

### 4 结论

(1) 冶金渣胶凝材料试样对铅的固化作用远大于普通 42.5 硅酸盐水泥. 相同条件下, 冶金渣全尾砂充填料浆体流动性优于水泥, 且 28 d 强度符合要求.

(2) 冶金渣固化铅性能优于水泥的机理主要有两点: 一是冶金渣胶凝材料中大量的脱硫石膏为体系提供了充足的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应生成更多钙矾石, 从而固化更多  $\text{Pb}^{2+}$ ; 二是冶金渣胶凝材料固化体水化产物存在类沸石相, 更有利于吸附固化  $\text{Pb}^{2+}$ .

(3) 冶金渣胶凝材料代替水泥做充填料协同固化铅等重金属具有潜在的研究价值, 值得深入研究.

### 参 考 文 献

[1] Forray F L, Smith A M L, Navrotsky A, et al. Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb-As, Pb-Cu and Pb-Zn jarosites. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 127: 107

[2] Nikolić V, Komljenović M, Marjanović N, et al. Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash. *Ceram Int*, 2014, 40(6): 8479

[3] Niu Y Z, Qu R J, Sun C M, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched poly-amidoamine dendrimers. *J Hazard Mater*, 2013, 244-245: 276

[4] Xing N, Wu P X, Li Y Y, et al. Analysis of chemical forms and potential mobility ability of heavy metals in tailings from Dabaoshan mine. *Chin J Environ Eng*, 2011, 5(6): 1370 (邢宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析. *环境工程学报*, 2011, 5(6): 1370)

[5] Huang K X, Qin L M, Wu S Z, et al. Situation and remedial measures for heavy metals pollution in Hechi city of Guangxi. *J Guangxi Acad Sci*, 2012, 28(4): 320 (黄奎贤, 覃柳妹, 吴少珍, 等. 广西河池市重金属污染现状分析与治理对策. *广西科学院学报*, 2012, 28(4): 320)

[6] Du Y J, Jin F, Liu S Y, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands. *Rock Soil Mech*, 2011, 32(1): 116

- (杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定化处理研究进展. *岩土力学*, 2011, 32(1): 116)
- [7] Zhu L P, Ni W, Gao S J, et al. Adaptability and early hydration of a cementing agent prepared with red mud, slag, flue gas desulfurization gypsum and a little cement clinker. *Chin J Eng*, 2015, 37(4): 414  
(祝丽萍, 倪文, 高木杰, 等. 赤泥-矿渣-脱硫石膏-少熟料胶结剂的适应性及早期水化. *工程科学学报*, 2015, 37(4): 414)
- [8] Zhu L P, Ni W, Zhang X F, et al. Performance and microstructure of cemented whole-tailings backfilling materials based on red mud, slag and cement. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(7): 838  
(祝丽萍, 倪文, 张旭芳, 等. 赤泥-矿渣-水泥基全尾砂胶结充填料的性能与微观结构. *北京科技大学学报*, 2010, 32(7): 838)
- [9] Liang B R, Song C Y, Wang L, et al. Preparation of cementitious materials with sintering desulfurization ash, blast furnace slag and cement clinker. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2013, 35(5): 659  
(梁宝瑞, 宋存义, 汪莉, 等. 利用烧结脱硫灰-高炉矿渣-水泥熟料制备胶凝材料. *北京科技大学学报*, 2013, 35(5): 659)
- [10] Zhu L P, Ni W, Huang D, et al. Whole-tailings backfilling materials with fly ash. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2011, 33(10): 1190  
(祝丽萍, 倪文, 黄迪, 等. 粉煤灰全尾砂胶结充填料. *北京科技大学学报*, 2011, 33(10): 1190)
- [11] Wu X H. *Strength Prediction Model and Its Application for Cementing Filling Body* [Dissertation]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013  
(吴祥辉. 胶结充填体强度模型与应用研究[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2013)
- [12] Xiao X F, Chen W, Zheng J H. Optimization of process parameters and equipment for whole-tailing paste filling. *Min Tech*, 2014, 14(1): 69  
(肖旭峰, 陈维, 郑剑洪. 全尾砂似膏体充填参数优化及设备优选研究. *采矿技术*, 2014, 14(1): 69)
- [13] Yao Y, Wang X, Yan B L, et al. The research on heavy metal ions curing and its influence on the cement hydration process. *Bull Chin Ceram Soc*, 2012, 31(5): 1138  
(姚燕, 王昕, 颜碧兰, 等. 水泥水化产物结构及其对重金属离子固化研究进展. *硅酸盐通报*, 2012, 31(5): 1138)
- [14] Li H J, Sun H H, Xiao X J, et al. Mechanical properties of gangue-containing aluminosilicate based cementitious materials. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2006, 13(2): 183
- [15] Zhang Y S, Sun W, Jia Y T, et al. Composition and structure of hardened geopolymer products using infrared ray analysis methods. *J Wuhan Univ Technol*, 2005, 27(11): 31  
(张云升, 孙伟, 贾艳涛, 等. 用 IR 探索地聚合物水泥硬化产物的组成和结构. *武汉理工大学学报*, 2005, 27(11): 31)
- [16] Hanna R A, Barrie P J, Cheeseman C R, et al. Solid state  $^{29}Si$  and  $^{27}Al$  NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics. *Cem Concr Res*, 1995, 25(7): 1435
- [17] Yang N R, Yue W H. *Spectrogram Manual of Inorganic Nonmetal Material*. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000  
(杨南如, 岳文海. 无机非金属材料谱图手册. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000)
- [18] He X F, Zhang Y S, Li X Q, et al. Research progress of thermal analysis in cement hydration. *Bull Chin Ceram Soc*, 2012, 31(5): 1170  
(何小芳, 张亚爽, 李小庆, 等. 水泥水化产物的热分析研究进展. *硅酸盐通报*, 2012, 31(5): 1170)
- [19] Zhang F W, Yang J T, Liu W X, et al. Microscopic experiment of consolidating tailings by slag cementing materials. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2012, 34(7): 738  
(张发文, 杨建涛, 刘文霞, 等. 矿渣胶凝材料固结尾砂的微观实验. *北京科技大学学报*, 2012, 34(7): 738)