低碳固废胶结黄金尾矿矿山充填的研究*

张毅恒[1,2]，孙希刚[3]，潘锋[1,2]，姜宏健[3]，张苏坤[1,2]

（1.河南省第一地质矿产调查院有限公司， 河南 洛阳市 471000；
2.河南省生态环境与勘察地球化学应用工程技术研究中心， 河南 洛阳市 471000；
3.北京建研荣骏科技有限公司， 北京 102401）

摘要：以柿树底金矿分级尾矿充填为研究对象，分析了分级尾矿及工业固废物理化学性质，以矿渣粉、钢渣粉及F-石膏为主要原材料，以氢氧化钠、硅酸钠和硫酸铝为复合激发剂制备低碳固废胶凝材料。通过响应面法中的混料设计模型，分析各组分不同质量掺比对抗压强度的影响，分析模型的可靠性并给出低碳固废胶凝材料拟合配比为矿粉∶钢渣∶F-石膏∶激发剂＝70.69∶10.52∶18.79∶5。采用XRD、SEM-EDS和水化热分析对低碳固废胶凝材料物相组成、微观形貌及水化动力学进行分析，得出低碳固废胶凝材料水化产物主要为C-S-H凝胶、钙矾石以和方解石，水化放热速率及水化放热总量相比水泥降低30%以上。试验结果表明，在达到相同技术指标下，低碳固废胶凝材料替代水泥用于黄金尾矿充填可以节约胶凝材料50%以上，尾矿利用量提高10%以上，充填成本降低30%以上，碳排放量降低90%，具有良好的经济效益和社会效益。

关键词：分级黄金尾矿；低碳固废胶凝材料；响应面分析；微观分析；水化热分析

中图分类号：TD926.4　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-2763(2026)02-0069-10

Research on the Use of Low-Carbon Solid Waste Cemented Gold Tailings for Mine Backfill

ZHANG Yiheng[1,2], *SUN Xigang*[3], *PAN Feng*[1,2], *JIANG Hongjian*[3], *ZHANG Sukun*[1,2]

(1.Henan No.1 Institute of Geological and Mineral Resources Survey Co., Ltd., Luoyang, Henan 471000, China;
2.Henan Engineering Technology Research Center for Applied Eco-Environmental and Exploration Geochemistry, Luoyang, Henan 471000, China;
3.Beijing Jianyan Rongjun Technology Co., Ltd., Beijing 102401, China)

Abstract: Taking the graded tailings backfill of the Shishudi Gold Mine as the research object, the physical and chemical properties of graded tailings and industrial solid waste were analyzed. Using slag powder, steel slag powder and F-gypsum as the main raw materials, and sodium hydroxide, sodium silicate and aluminum sulfate as composite activators, low-carbon solid waste cementitious materials were prepared. Through the mixture design model in response surface methodology, the influence of different mass ratios of components on compressive strength was analyzed, the reliability of the model was assessed, and the optimal proportion of low-carbon solid waste cementitious materials was determined as slag powder∶steel slag∶F-gypsum∶activator＝70.69∶10.52∶18.79∶5. Then, XRD, SEM-EDS, and hydration heat analysis were employed to examine the phase composition, microstructure, and hydration kinetics of the low-carbon solid waste cementitious materials. The results indicate that the hydration products of the low-carbon solid waste cementitious materials primarily consist of C-S-H gel, ettringite, and calcite, with the hydration heat release rate and total heat release being reduced by over 30% compared to cement. Pilot-scale tests demonstrate that replacing cement with low-carbon solid waste cementitious materials for gold tailings backfill under the same technical specifications can save more than 50% of cementitious materials, increase tailings utilization by over 10%, reduce backfill costs by over 30%, and cut carbon emissions by 90%, achieving favorable economic and social benefits.

Key words: Graded gold tailings, Low-carbon solid waste cementitious material, Response surface methodology, Microscopic analysis, Hydration heat analysis

---

* **收稿日期**：2025-09-22

基金项目：河南省豫地科技集团有限公司科技攻关项目(JTZDKY2025010)

作者简介：张毅恒(1997—)，男，河南洛阳人，工程师，主要从事尾矿综合利用及井下充填、矿石分选及加工、精矿冶炼等工作。E-mail：814277335@qq.com

通信作者：孙希刚(1978—)，男，山东济南人，硕士研究生，高级工程师，从事材料研发、机理分析及尾矿综合利用工作。E-mail：424299215@qq.com

0 引言

黄金尾矿是金矿石经破碎、磨矿、浮选等工艺回收金及其他有价金属后排出的固体废弃物,传统堆存处理方式不仅占用大量土地,其残留的氰化物、重金属(如 As、Hg、Pb)更易通过风蚀、淋溶等途径污染周边土壤与水体。我国黄金矿山尾矿产量已达 15 亿 t 以上,年产量约占尾矿总量的 10%,综合利用率却不足 30%[1]。黄金尾矿的综合利用途径主要包括:有价金属回收、矿山采空区充填、建筑材料制备以及用于道路工程等,其中矿山采空区充填量占尾矿综合利用量的 50%以上[2]。胶结充填采空区可大幅提升矿柱回采率、控制地压活动、实现"三下"采矿并保护地表生态,促进资源循环利用,具有显著的经济和环境效益。

矿山充填系统运营中材料成本占比 55%(其中胶凝材料占 70%),设备折旧占比 25%(包含搅拌站、泵送系统),人工与能耗占比 20%,从降低矿山充填运营成本方面,最大程度降低每立方米充填胶凝材料成本和增加尾矿利用量是实现低成本充填运营的关键。传统水泥胶结充填用于构筑人工矿柱时的灰砂比为(1∶3)~(1∶4),构筑回采充填体下部矿石的假顶采用灰砂比为(1∶5)~(1∶6),嗣后充填所用灰砂比为(1∶8)~(1∶10)[3]。近几年随着固废胶凝材料的深入研究,采用固废胶结尾矿充填成为热点,实践证明采用低碳固废胶凝材料相比传统水泥,可节约胶凝材料用量 30%~50%,减少 CO_2 排放量 90%以上;环境效益方面,每充填 1 m^3 采空区可消纳 0.8~1.2 t 尾矿,地表沉降控制精度达±5 mm,保护耕地恢复率提升 60%[4]。

当前针对固废胶凝材料在矿山充填领域的研究已较丰富,如朱增超等[5]通过 PSO 算法确定各原材料的最佳配比,创建 PSO-BP 模型预测固废基复合胶凝材料力学性能;张永杰等[6]用响应面法优化矿渣-粉煤灰地聚物注浆材料配比,证实多目标满意度优化方法的合理性和有效性;陈贤树等[7]针对大宗固废制备的胶凝材料在尾矿充填中难以实现低成本、高性能和大规模利用问题,开发了矿渣、钢渣、磷石膏和熟料为主的固废基胶凝材料,研究了各组分对胶凝材料体系的影响,得到最优配比,相比水泥成本大幅降低。但针对分级黄金细尾矿用作固废胶凝材料的研究仍存在不足:一是分级黄金细尾矿含泥量高、颗粒细,现有固废胶凝材料对其胶结效果不稳定,易出现强度波动;二是多数研究聚焦单一固废组分,多固废协同激发机制未充分阐明,且未结合黄金矿山不同充填场景(如打底、一步骤充填)的强度需求进行针对性配比设计。

本文针对上述问题,以柿树底金矿分级细尾矿为研究对象,研发矿渣-钢渣-氟石膏体系低碳固废胶凝材料,通过响应面法优化配比解决分级黄金细尾矿胶结效率低、充填成本高、碳排放大的问题,使其在黄金尾砂充填中表现出优异性能,并探究了其力学性能与水化机理。

1 原材料和试验方案

1.1 原材料

1.1.1 分级黄金尾矿

试验用分级黄金尾矿取自河南柿树底金矿,该尾矿经振动筛分级出粗尾矿,陶瓷压滤机压滤出分级细尾矿,两种尾矿粒径分布见图 1。

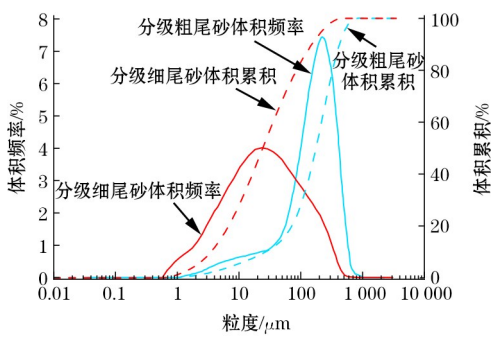


图 1 分级黄金尾矿粒径分布曲线

Fig.1 Particle size distribution curves of graded gold tailings

分级细尾砂呈灰黑色粉末状,D_{10}=3.53 μm,D_{50}=24.30 μm,D_{90}=151.93 μm,比表面积为 284.9 m^2/kg,0~45 μm 颗粒占比达 65.87%,具有典型的细颗粒团聚特性,亚甲蓝值 3.5,含泥量较高。

分级粗尾砂呈浅灰色砂状,D_{10}=27.10 μm,D_{50}=176.55 μm,D_{90}=424.90 μm,比表面积为 67.44 m^2/kg,150~300 μm 颗粒占比 33.61%,细度模数 0.85,颗粒级配相对合理,亚甲蓝值 0.75,含泥量极低。

分级黄金尾矿化学成分和矿物组成见表 1 和图 2。通过 XRD 分析,黄金尾矿主要成分为石英(2θ=26.6°)、斜长石(2θ=20.8°)和黑云母(2θ=8.6°),其中分级细尾砂在 2θ=8.6°处的衍射峰强度明显增强,说明细粒级尾矿中黑云母含量的增加;通过化学成分分析也可以发现分级细尾砂中 MgO、FeO 含量增加,K_2O 含量降低,证明了分级细尾砂中黑云母数量增加,这与黑云母的层状结构在选矿过程中易磨细的特性一致[8-9]。

表 1　尾矿化学组成

Table 1　Chemical composition of graded gold tailings　%

尾矿	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	SO_3	Ba_2O	MnO	其他
分级细尾砂	11.2	53.2	5.31	10.00	8.69	8.31	1.27	0.79	0.47	0.26	0.50
分级粗尾砂	10.7	54.4	3.99	11.10	7.76	9.29	1.13	0.48	0.50	0.24	0.41

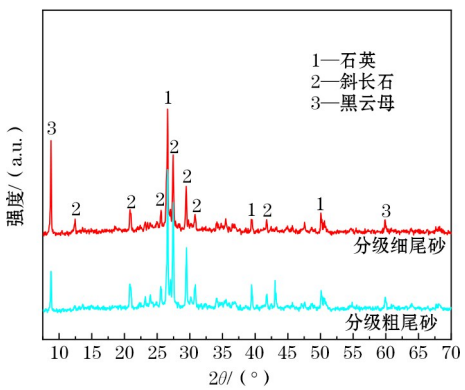


图 2　分级黄金尾矿矿物组成

Fig.2　Mineral composition of graded gold tailings

1.1.2　低碳固废胶凝材料

低碳固废胶凝材料主要原材料包括：晋钢 S95 级矿渣粉，比表面积为 450 m^2/kg；晋钢钢渣粉，比表面积为 380 m^2/kg；洛阳丰瑞 F-石膏，$CaSO_4$ 含量为 92%以上，粉磨至比表面积 540 m^2/kg。复合激发剂由 NaOH、Na_2SiO_3(模数 2.0)和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 按质量比 3∶5∶2 复配而成。该比例通过前期单因素试验确定：固定总激发剂掺量为 5%，分别探究 NaOH(1～5 份)、Na_2SiO_3(3～7 份)、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$(0～4 份)对胶凝材料 3 d、28 d 抗压强度的影响，结果显示当三者比例为 3∶5∶2 时，体系碱度适中(pH=12.3)，此时 3 d 抗压强度达 2.2 MPa，28 d 抗压强度达 3.8 MPa，较其他比例更优。

矿渣是高炉炼铁过程中产生的熔融副产物，经水淬或空气冷却后形成玻璃体结构，化学组成以硅、钙、铝氧化物为主；钢渣是炼钢过程中产生的副产物，成分复杂且波动大；F-石膏是氟化学工业或相关加工过程中产生的副产物石膏。

通过 XRD 图谱可以发现矿渣主要由无定形玻璃体组成；钢渣主要成分为硅酸二钙(C_2S)、少量硅酸三钙(C_3S)、RO 相(FeO-MgO-MnO 固溶体)方铁矿及镁蔷薇辉石；F-石膏主要矿物成分为无水石膏。

各组分主要化学成分见表 2。通过化学成分分析计算得到，矿渣粉玻璃体含量为 89.2%；矿渣质量系数 $K=2.9$。国标规定玻璃体质量分数≥70%的矿渣才合格，质量系数 $K>1.6$ 时质量比较优良；钢渣活性主要来源于 C_2S 和 C_3S 的水化，XRD 显示钢渣中主要矿物组成为 C_2S，说明所选矿渣和钢渣质量优良。

表 2　原材料化学组成

Table 2　Chemical composition of raw materials　%

原材料	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	SO_3	Ba_2O	MnO	其他
矿渣	5.15	15.3	6.38	45.5	19.10	0.17	0.9	0.63	—	3.43	3.44
钢渣	13.50	30.9	6.87	44.1	0.32	0.45	0.68	2.53	—	0.28	0.37
F-石膏	0.15	0.4	—	46.4	0.20	—	—	52.70	—	—	0.15
水泥	5.28	21.5	3.83	53.1	2.63	1.06	0.3	2.94	—	0.7	8.66

矿渣粉和钢渣粉中只加入石膏时，矿渣和钢渣的活性并不能很好地得到激发，或仅有很低的胶凝性能，只有在一定的碱性环境中，再配以一定量的石膏，矿渣和钢渣的活性才能较为充分地发挥出来，并得到较高的强度，碱硫酸盐激发的反应过程如下[10-11]：

$$\text{活性 } SiO_2 + m\,Ca(OH)_2 + aq \rightarrow m\,CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$$

$$\text{活性 } Al_2O_3 + m\,Ca(OH)_2 + aq \rightarrow m\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot aq$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + y\,H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + (2-y)\,Ca(OH)_2$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O\ (AFt)$$

$$2AlO_4^{5-} + 6SO_4^{2-} + 12Ca^{2+} + 2OH^- + 61H_2O \rightarrow 2(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O)\ (AFt)$$

$$SiO_4^{2-} + x\,Ca^{2+} + y\,H_2O \rightarrow x\,CaO \cdot SiO_2 \cdot y\,H_2O$$

1.1.3　水泥

本研究所用水泥为 P·O 42.5 水泥，主要技术指标见表 3。

表 3 水泥主要技术指标

Table 3 Main technical indicators of cement

比表面积/(m^2/kg)	标准稠度需水量/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
348	25.8	195	260	5.7	7.2	31.3	51.5

1.2 试验方法与试验设计

1.2.1 试验流程

试验流程如图 3 所示。低碳固废胶凝材料由不同原材料分别粉磨至相应细度后混磨制得;分级尾矿样品取自尾矿堆场,由选矿场尾矿浆经振动筛和陶瓷过滤机依次过滤后制得。

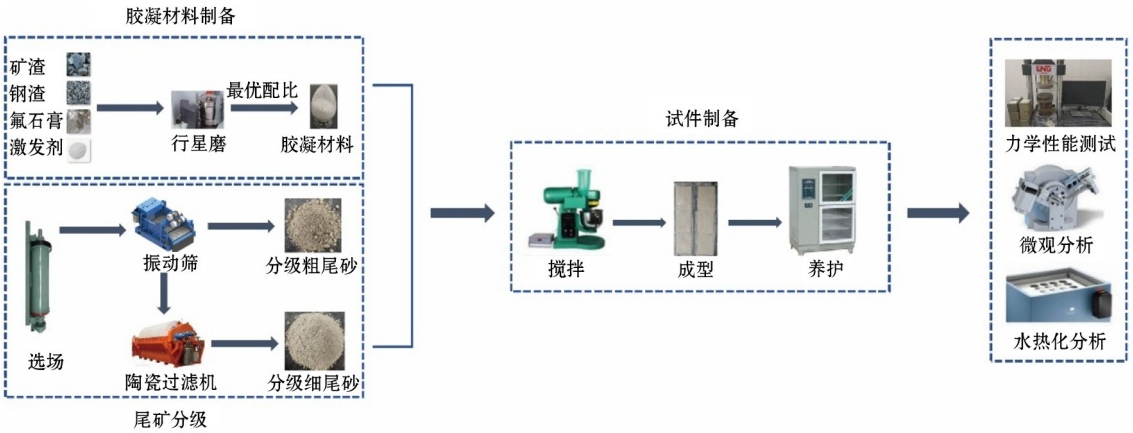


图 3 试验流程

Fig.3 Schematic diagram of experimental flow

1.2.2 试件制备与力学测试

试验选用分级细尾矿,以灰砂比 1∶10、浆体质量浓度 68%(依据前期单因素试验,该浓度下浆体扩展度达 185 mm,可满足泵送要求)制备充填浆体。首先将胶凝材料、细尾矿按配比投入 JJ-5 型行星式搅拌机,先干拌 2 min,再加水湿拌 3 min,制成均匀浆体后倒入 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 立方体试模,置于温度(20±2)℃、相对湿度≥95%的标准养护箱养护 24 h 后脱模,继续养护至 3 d、7 d、28 d 龄期。抗压强度测试采用 YAW-100B 型微机控制压力机,加荷速度为 0.5 kN/s,每组测试 3 个试块取平均值。

1.2.3 微观分析

将硬化浆体养护至对应龄期,破碎后选取中心部位块体,经乙醇终止水化、真空干燥研磨过 0.075 mm 筛后,进行 XRD 与 SEM-EDS 测试。其中 XRD 测试采用 Bruker D8 Advance 型衍射仪,扫描范围 $2\theta=5°\sim80°$,步长 0.02°,扫描速度 5°/min;SEM-EDS 测试采用 TESCAN LMS 型扫描电镜,加速电压 15 kV,工作距离 12~15 mm,EDS 分辨率 129 eV;水化热分析采用 TAM Air 八通道微量热仪,测试温度(25±0.1)℃,水灰比 0.5,测试时长 170 h。

1.2.4 试验设计

参照相关文献以及前期单因素梯度试验结果,在灰砂比 1∶10、浆体质量浓度 68%条件下进行浆体制备。将工业固废矿渣、钢渣、石膏总质量保持为固体材料质量的 100%,选择矿渣(A)、钢渣(B)和 F-石膏(C)的占比作为充填体强度指标的试验因素,复合激发剂外掺,保持为固体材料质量的 5%,各试验因素水平选取自前期单因素试验结果,试验因素及水平见表 4。

表 4 试验因素及其水平

Table 4 Factors and levels of test

因素水平	矿渣占比 A/%	钢渣占比 B/%	F-石膏占比 C/%
−1	50	10	10
0	65	15	20
1	80	20	30

采用 Mixture Design 响应面法设计三因素、三水平试验,以 $f_{3\,d}$、$f_{7\,d}$ 和 $f_{28\,d}$ 作为 3 d、7 d 和 28 d 抗压强度响应量,具体试验方案和相应试验结果见表 5。

表 5 响应面试验设计与结果

Table 5 Design and results of response surface tests

编号	独立变量			试验结果		
	矿渣占比/%	钢渣占比/%	F-石膏占比/%	$f_{3\,d}$/MPa	$f_{7\,d}$/MPa	$f_{28\,d}$/MPa
1	67.00	20.00	13.00	2.28	2.98	3.87
2	63.13	10.75	26.12	2.09	2.70	3.31
3	62.80	15.77	21.43	1.59	2.46	3.22
4	62.80	15.77	21.43	1.92	2.71	3.50
5	55.67	17.11	27.22	1.91	2.52	2.90

续表

编号	独立变量			试验结果		
	矿渣占比/%	钢渣占比/%	F-石膏占比/%	$f_{3\,d}$/MPa	$f_{7\,d}$/MPa	$f_{28\,d}$/MPa
6	72.01	17.99	10.00	2.21	2.95	3.89
7	58.23	11.77	30.00	1.89	2.79	3.56
8	62.80	15.77	21.43	1.80	2.27	2.78
9	58.06	20.00	21.94	1.80	2.27	2.78
10	50.00	20.00	30.00	1.66	2.85	3.73
11	62.80	15.77	21.43	1.87	2.83	3.49
12	72.88	10.00	17.12	1.90	2.52	2.90
13	58.23	11.77	30.00	1.57	2.73	3.84
14	68.17	10.00	21.83	1.91	2.95	3.89
15	76.23	13.77	10.00	1.79	2.20	2.86
16	76.23	13.77	10.00	1.60	2.46	3.22

表 5 中，需满足矿渣＋钢渣＋F-石膏＝100%（激发剂外掺 5%），通过响应面试验全面拟合三因素交互作用对强度的影响。

2　试验结果分析

2.1　响应面显著性检验及方差分析

通过方差分析对模型进行显著性检验，进一步评估该模型的精确度和可靠性，结果见表 6。其中，P 值代表各项参数的显著性，当 P 值小于 0.05 时，说明该试验因素影响显著，反之则表示该试验因素影响不显著；失拟检查(Lack-of-fit)需不显著($P>0.5$)。从表 6 可以看出，各响应面模型的 P 值均小于 0.05，失拟检查(Lack-of-fit)$P>0.5$，说明各响应面回归模型均非常显著。因素交互作用中矿渣占比(A)和 F-石膏占比(C)表现出显著性，矿渣占比(A)和钢渣占比(B)、钢渣占比(B)和 F-石膏占比(C)均不显著，说明矿渣与石膏的质量掺比具有显著的交互作用[12-13]。

表 6　响应面的方差分析

Table 6　Analysis of variance of response surface

方差来源	平方和			均方差			F 值			P 值			显著性
	$f_{3\,d}$	$f_{7\,d}$	$f_{28\,d}$	$f_{3\,d}$	$f_{7\,d}$	$f_{28\,d}$	$f_{3\,d}$	$f_{7\,d}$	$f_{28\,d}$	$f_{3\,d}$	$f_{7\,d}$	$f_{28\,d}$	
模型	0.444	0.772	2.030	0.089	0.154	0.406	4.550	7.06	6.61	0.020 1	0.004 5	0.005 7	显著
线性混合	0.142	0.299	1.490	0.071	0.150	0.746	3.630	6.84	12.15	0.065 1	0.013 4	0.002 1	显著
AB	0.007	0.030	0.139	0.007	0.030	0.139	0.347	1.39	2.26	0.569 2	0.266 5	0.164 0	—
AC	0.285	0.444	0.418	0.285	0.444	0.418	14.570	20.32	6.81	0.003 4	0.001 1	0.026 0	显著
BC	0.019	0.129	0.281	0.019	0.129	0.281	0.979	5.91	4.58	0.345 7	0.035 4	0.058 1	显著
残差	0.195	0.219	0.614	0.020	0.022	0.061							—
失拟检查	0.137	0.181	0.512	0.028	0.036	0.102	2.360	4.76	5.01	0.183 9	0.055 9	0.050 8	不显著
纯误差	0.058	0.038	0.102	0.012	0.008	0.020							—
总离差	0.640	0.991	2.640										—

表 7 为模型可靠性检验分析的结果，各相应值复相关系数 R^2 接近 1，表明模型可信度高。3 d、7 d、28 d 的校正相关系数 R^2_{Adj} 与预测相关系数 R^2_{Pred} 差值分别为 0.073 2，0.057 9，0.036 2，远小于 2；变异系数分别为5.68%、2.41%、2.67%，普遍小于 10%；同时信噪比分别为 40.989 6，27.231 1，24.981 5，普遍大于 4，进一步证实了该模型精确度高，可靠性强，具有较高的有效性。

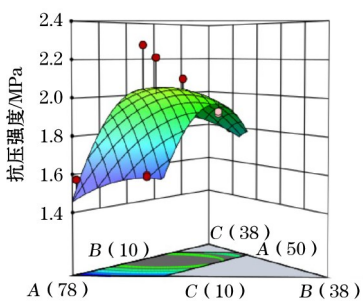
表 7　模型可靠性检验分析

Table 7　Reliability test analysis of model

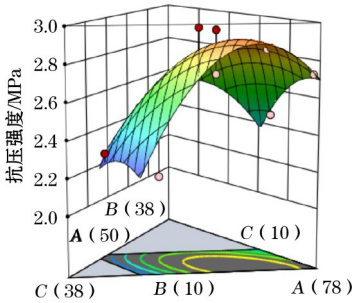
统计项目	标准差	变异系数/%	R^2	R^2_{Adj}	R^2_{Pred}	信噪比
3 d	0.043 0	5.68	0.995 4	0.989 0	0.915 8	40.989 6
7 d	0.087 7	2.41	0.993 2	0.979 7	0.921 8	27.231 1
28 d	0.048 6	2.67	0.974 8	0.962 1	0.925 9	24.981 5

2.2　响应面分析及优化

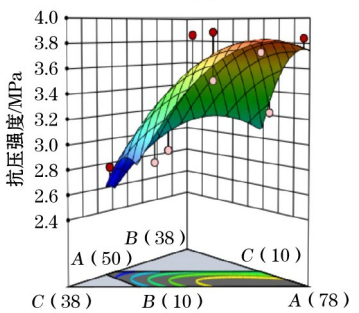
响应面分析三维立体响应面，可以直观地反映各因素对结果的影响程度，曲面越陡，影响越显著，图 4 为因素矿渣占比(A)、钢渣占比(B)和 F-石膏占比(C)对胶凝材料 3 d、7 d 和 28 d 抗压强度响应曲面图。从图 4 中可以看出，3 d 龄期强度最高点在三因素中值点附近，说明 3 个因素对早期强度同等重要，随着龄期的增长，矿渣占比(A)因素主导作用更明显。



(a) 3 d



(b) 7 d



(c) 28 d

图 4 低碳固废胶凝材料抗压强度响应曲面

Fig.4 Response surface of compressive strength of low-carbon solid waste cementitious material

综合多因素,模型给出各因素最优比例矿渣∶钢渣∶F-石膏=70.69∶10.52∶18.79,预测响应值 $f_{3\,d}$=2.32 MPa,$f_{7\,d}$=3.11 MPa,$f_{28\,d}$=3.90 MPa。对照模型预测的配比制备 5 组试样,测定 3 d 平均强度为 2.38 MPa,7 d 平均强度为 3.20 MPa,28 d 平均强度为 3.86 MPa,误差在 5%以内,说明模型可靠性强。

3 力学性能与机理分析

3.1 力学性能

柿树底金矿充填技术要求包括:充填打底或浇面 3 d 抗压强度≥1.5 MPa,28 d 抗压强度≥3.5 MPa;一步骤充填采空区充填 3 d 抗压强度≥0.8 MPa,28 d 抗压强度≥2.0 MPa;二步骤充填采空区充填及嗣后充填 7 d 抗压强度≥0.5 MPa,28 d 抗压强度≥1.0 MPa。

根据充填技术要求,设定充填料浆质量浓度 68%,进行配比设计以及性能测试,试验结果见表 8。试验结果显示,采用 P·O 42.5 水泥胶结分级细尾砂按灰砂比 1∶2 可满足充填打底或浇面技术要求,灰砂比 1∶4 可满足一步骤充填采空区充填技术要求,灰砂比 1∶6 可满足二步骤充填采空区充填及嗣后充填;采用低碳固废胶凝材料胶结分级细尾砂按灰砂比 1∶8 可满足充填打底或浇面技术要求,灰砂比 1∶12 可满足一步骤充填采空区充填技术要求,灰砂比 1∶20 可满足二步骤充填采空区充填及嗣后充填。

表 8 充填对比试验

Table 8 Filling comparison tests

编号	胶凝材料	灰砂比	料浆质量浓度/%	容重/(kg/m³)	扩展度/mm	抗压强度/MPa			尾矿用量/(kg/m³)
						3 d	7 d	28 d	
1	P·O 42.5 水泥	1∶2	68	1 760	188	1.62	2.86	4.05	798
2		1∶4	68	1 746	185	0.80	1.35	2.78	950
3		1∶6	68	1 740	183	0.38	0.57	1.22	1 014
4	低碳固废胶凝材料	1∶6	68	1 750	180	2.85	4.32	7.97	1 020
5		1∶8	68	1 742	184	1.95	3.28	5.68	1 053
6		1∶10	68	1 745	185	1.58	2.48	3.98	1 079
7		1∶12	68	1 742	192	0.82	1.88	2.94	1 093
8		1∶15	68	1 736	198	0.51	1.24	2.09	1 107
9		1∶20	68	1 728	197	0.22	0.45	1.09	1 119
10		1∶25	68	1 724	197	0.20	0.50	0.85	1 127

对比试验可以发现,在达到相同技术要求的情况下,低碳固废胶凝材料用量为水泥用量的 30%~50%,力学性能更优,同时每立方米充填浆体尾矿消耗量可以增加 10%~20%以上。

3.2 机理分析

3.2.1 XRD 分析

图 5 为固废胶凝材料水化 3 d、7 d 和 28 d 硬化浆体的 XRD 图谱。从图 5 可以看出,固废胶凝材料水化产物晶相主要为钙矾石、方解石和石膏。钙矾石是石膏与铝酸盐凝胶的反应产物,方解石可能是由于碳化生成。除此之外还能观察到 C_3S、C_2S 和 $Ca(OH)_2$ 和 SiO_2 的衍射峰,主要是未水化或没有活性的组分。

从衍射峰强度可以发现,钙矾石、方解石的衍射峰随着水化龄期的延长而增强,石膏和氢氧化钙的衍射峰随着水化龄期的延长而减弱,说明随着龄期的增长,水化程度大幅提升,同时在 28 d 龄期出现少量硅酸铝晶相,为硅酸盐凝胶和铝酸盐凝胶反应

产物[14]。

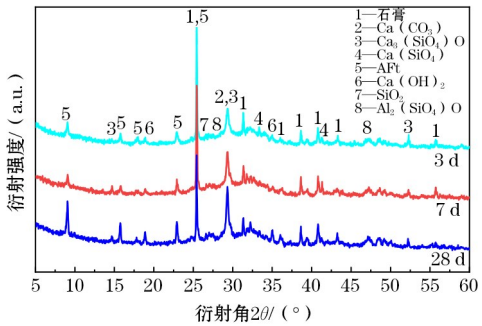
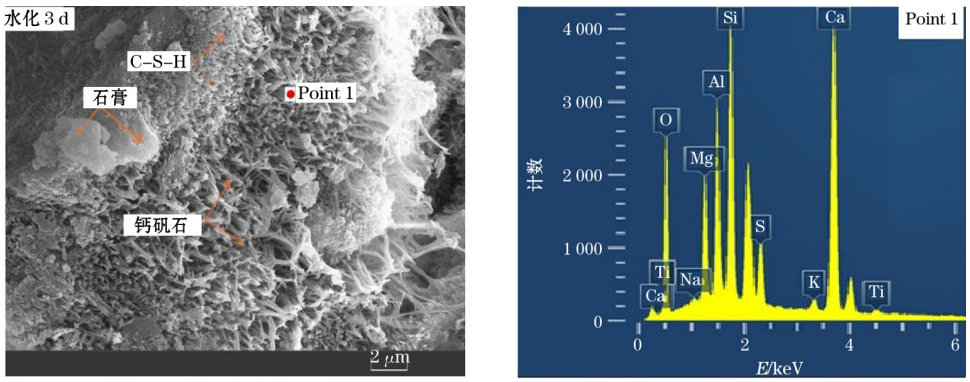


图 5　低碳固废胶凝材料硬化浆体 XRD 图谱

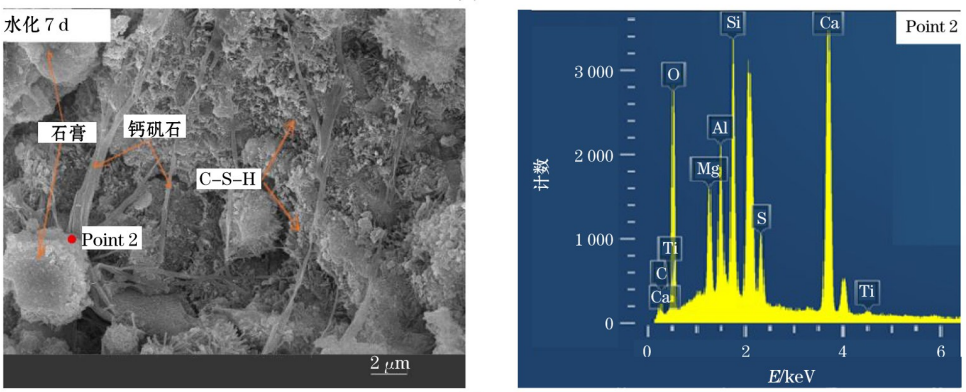
Fig.5　XRD pattern of hardened paste of low-carbon solid waste cementitious material

3.2.2　SEM-EDS 分析

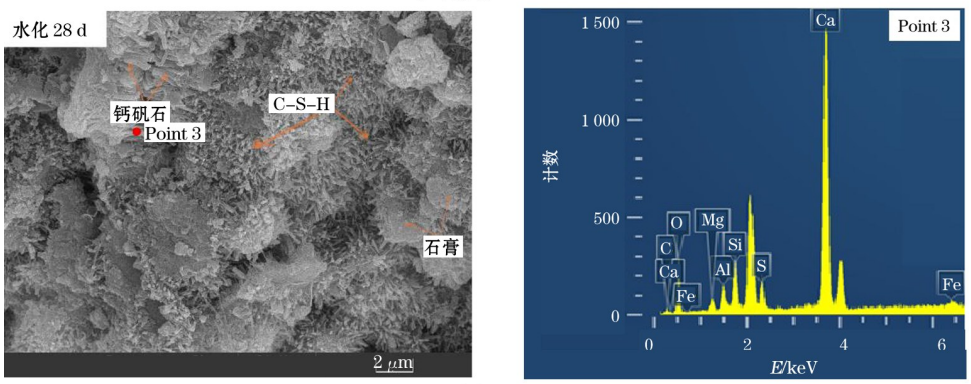
图 6 为固废胶凝材料体系在水化 3 d、7 d 和 28 d 龄期时的 SEM-EDS 图。从图 6 中可以清楚观察到水化 3 d 时，基体表面生成的 C－S－H 凝胶稀疏，钙矾石细短，石膏表面光滑，多相尚未形成交错形态；水化 7 d 时，钙矾石从石膏表面生长，较为粗长的树状结构与大量的 C－S－H 凝胶相互交织形成松散结构，石膏表面逐步显得粗糙，但孔隙仍未填充密实；在水化 28 d 后，钙矾石生长成为粗大的柱状结构，颗粒表面覆盖大量无定型 C－S－H 凝胶，钙矾石和无定型 C－S－H 凝胶相互交织，填充空洞和孔隙，形成密实结构体[15]。



(a) 水化 3 d



(b) 水化 7 d



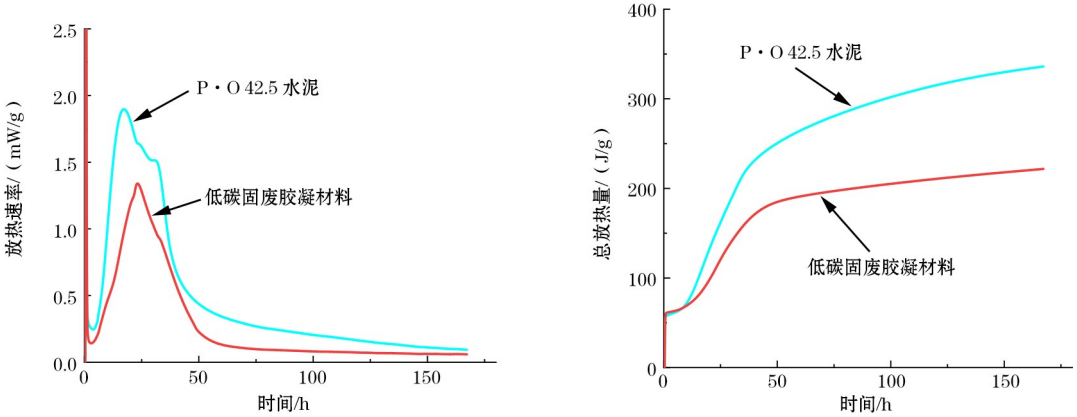
(c) 水化 28 d

图 6　低碳固废胶凝材料硬化浆体 SEM-EDS 图

Fig.6　SEM-EDS images of hardened paste of low-carbon solid waste cementitious material

3.2.3 水化热分析

图 7 为 P·O 42.5 水泥和低碳固废胶凝材料的水化放热速率和总放热量曲线。水化热主要来源于胶凝材料与水的化学反应,不同类型胶凝材料的水化机理差异导致放热速率和总放热量不同。从图 7 可以看出,水泥中 C_3S、C_2S 和 C_3A 活性高,水化速率快,20 h 达到放热峰值,总放热量高;而低碳固废胶凝材料水化过程为溶解-解聚-缩聚-固化,故而反应速率较慢,放热峰相较水泥推迟 5 h 出现,峰值降低 30%,总放热量减少 114 J/g(降幅 34%),这是低碳固废胶凝材料的固有特性。虽低碳固废胶凝材料水化放热速率和总水化热低,但其产物结构更密实。综合 SEM-EDS 分析结果,低碳固废胶凝材料在胶结黄金尾矿时各龄期抗压强度更优[16-17],水化热低,相较水泥更加适合矿山井下充填。



(a) 放热速率 (b) 总放热量

图 7 水泥和低碳固废胶凝材料水化热对比

Fig.7 The comparison of hydration heat between cement and low-carbon solid waste cementitious material

4 中试试验及效益分析

4.1 中试试验

根据研发试验结果及配比方案,选取 3 个采空区开展中试试验。采空区温度 15 ℃左右,湿度 65%~80%,通风良好。将研发的胶凝材料运至柿树底金矿充填站,在充填料浆质量浓度 68%、不同灰砂比条件下进行试验,分别在井上充填站搅拌桶和井下充填出浆口接浆取样成型试块,井上采取标准条件养护,井下采取同条件养护,测试相应龄期抗压强度,试验结果见表 9。

表 9 现场充填中试试验结果

Table 9 The results of field filling tests

灰砂比	料浆质量浓度/%	充填区域	3 d 强度/MPa		7 d 强度/MPa		28 d 强度/MPa		累计充填量/m³	固化剂用量/t
			井上	井下	井上	井下	井上	井下		
1∶8	68	668CD35	2.15	1.95	3.30	3.16	4.62	4.05	681.01	83.05
1∶10	68	835CD29	1.75	1.55	2.76	2.64	3.84	3.80	586.85	60.50
1∶15	68	976KK4	0.94	0.83	1.35	1.29	2.05	1.85	894.62	54.55
1∶20	68	976KK4	0.35	0.30	0.86	0.75	1.18	1.00	1 369.81	68.15
1∶25	68	946KK4	0.20	0.18	0.35	0.31	0.65	0.54	1 075.50	45.00
合计									4 607.79	311.25

由表 9 数据可知,标准条件养护试块抗压强度与前期试验结果接近,井下同条件养护试块强度相较井上标准养护试块低 10%~15%。分析其原因为井下采空区相对低的温度延缓了水化反应速率,湿度不足导致试块表面水分蒸发,形成微小裂缝,故井下试块强度降低。此外,实际生产时分级细尾矿的含水率和含泥量波动也会造成强度波动,但各配合比的试块抗压强度值均满足矿山充填指标。本次充填中试试验累计充填 4 600 m³,消耗细尾矿约 4 500 t。

4.2 经济和社会效益

4.2.1 经济效益分析

以柿树底金矿年充填量 10 万 m³ 为例,其中打底/浇面(28 d 抗压强度≥3.5 MPa)占 20%(2 万 m³)、一步骤充填(28 d 抗压强度≥2.0 MPa)占 30%(3 万 m³)、二步骤充填(28 d 抗压强度≥1.0

MPa)占 50%(5 万 m^3)。不同场景下成本计算如下。

(1) 打底/浇面：水泥方案灰砂比 1∶2(水泥用量 400 kg/m^3)，成本 160 元/m^3；低碳固废胶凝材料方案灰砂比 1∶8(用量 133 kg/m^3)，成本 40 元/m^3，可节约 120 元/m^3，共节约 240 万元/a。

(2) 一步骤充填：水泥方案灰砂比 1∶4(水泥用量 240 kg/m^3)，成本 96 元/m^3；低碳固废胶凝材料方案灰砂比 1∶12(用量 92 kg/m^3)，成本 27.6 元/m^3，可节约 68.4 元/m^3，共节约 205 万元/a。

(3) 二步骤充填：水泥方案灰砂比 1∶6(水泥用量 172 kg/m^3)，成本 68.8 元/m^3；低碳固废胶凝材料方案灰砂比 1∶20(用量 57 kg/m^3)，成本 17.1 元/m^3，可节约 51.7 元/m^3，共节约 258 万元/a。

年充填 10 万 m^3 采空区可消纳黄金尾矿约 10 万 t，尾矿的库区建设、运维、安全环保处置费用按 20 元/t 计，固废处置费用可节约 200 万元/a。

水泥生产过程碳排放为 640 kg/t，低碳固废胶凝材料碳排放约为 72 kg/t，年充填 10 万 m^3，低碳固废胶凝材料相比水泥可减少 CO_2 排放 1.55 万 t。按当前碳价 50 元/t 计算，碳交易收益约 77.5 万元。

综上，年总节约成本 703 万元，同时减少尾矿处置费 200 万元，碳交易收益 77.5 万元，年总收益约 980.5 万元。

4.2.2 社会与环境效益

本技术不仅为矿山企业带来了直观的、可量化的经济效益，还创造了巨大的社会和环境效益，在节能降碳、固废治理、安全生产和行业转型方面价值深远。

(1) 能源消耗与碳排放效益。低碳固废胶凝材料生产能耗仅为水泥的 15%，每使用 1 t 低碳固废胶凝材料，可节约大约 145 kg 标准煤；低碳固废胶凝材料碳排放仅为水泥 10%，是真正的“低碳”材料，大规模应用对矿山实现“双碳”目标及绿色矿山建设具有重要意义。

(2) 资源综合利用，实现“以废治废”。低碳固废胶结尾矿充填不仅大规模消纳了黄金尾矿，解决了其占地、环境污染和安全风险难题，还消耗了矿粉、钢渣、F-石膏等其他工业固废，将环境负担转化为有用资源，构建了循环经济的典范。

(3) 保障矿山安全与延长服务年限。可靠充填是防治采空区塌陷、地压灾害的最有效手段，能极大提升井下作业安全性，同时解放“三下”(水下、道路下、建筑物下)资源，延长矿山开采服务年限 10～20 a，保障矿区就业与社会稳定。

(4) 提升矿业社会形象，推动行业绿色转型。该技术的应用将矿业从传统的“资源消耗型”和“环境扰动型”形象，转变为“环境治理者”和“资源循环利用者”的新形象，具有巨大的社会正效应，为行业绿色可持续发展提供了关键技术路径。

5 结论

本研究针对黄金尾矿堆存带来的环境与土地压力，以及传统水泥胶结充填成本高、碳排放大的问题，以柿树底金矿分级尾矿为对象，研发了以矿渣、钢渣和 F-石膏为主要原料的低碳固废胶凝材料，并通过系统的配比优化、性能测试、机理分析及中试验证，取得了以下主要结论。

(1) 基于响应面法(混料设计)模型确定了低碳固废胶凝材料的最优质量配比为矿粉∶钢渣∶F-石膏∶激发剂＝70.69∶10.52∶18.79∶5。经验证试验，其 3 d、7 d、28 d 抗压强度预测值与实测值误差均在 5%以内，表明所建模型具有较高的可靠性与预测精度，可为同类胶凝材料的快速、精准设计提供参考。

(2) 充填对比试验表明，在满足柿树底金矿不同充填场景强度要求的前提下，低碳固废胶凝材料用量仅为传统 P·O 42.5 水泥的 30%～50%，每立方米充填体尾矿消耗量可提升 10%～20%。同时，其水化放热峰值延迟 5 h 出现，总放热量较水泥降低 34%，更适用于井下低温、低水化热需求的充填环境。

(3) 通过 XRD、SEM-EDS 及水化热分析揭示了材料的水化机理。水化产物以 C-S-H 凝胶、柱状钙矾石及方解石为主，随龄期增长，凝胶与钙矾石交织形成致密微观结构，孔隙率低，这是其力学性能优于同灰砂比水泥体系的主要原因。

(4) 现场中试试验累计充填 4 607.79 m^3，消纳分级细尾矿约 4 500 t，井下同条件养护试块强度虽略低于标准养护试块(降幅 10%～15%)，但仍满足矿山充填技术指标，验证了该材料在实际工程条件下的适用性。经济效益分析表明，该技术可使充填直接材料成本降低 30%以上，每处置 1 m^3 尾矿可获得约 98 元的综合收益，并减少 CO_2 排放约 89%，兼具显著的经济与环境效益。

参考文献(References):

[1] 孟文文,李鹏.黄金行业尾矿处置政策与综合利用实践[J].黄金科学技术,2023,31(6):1023-1034.
MENG Wenwen, LI Peng. Tailings disposal policy and comprehensive utilization practice in gold industry[J]. Gold Science and Technology,2023,31(6):1023-1034.

[2] 赵龙.国内黄金尾矿综合利用现状及趋势[J].现代矿业,2023,39(9):39-43.
ZHAO Long. Present situation and trend of comprehensive utilization of gold tailings in China[J]. Modern Mining,2023,39(9):39-43.

[3] 蔡曙光,朱晨迪,符洲云.冶金固废基充填胶凝材料配比及其应用研究[J].矿业研究与开发,2025,45(5):57-62.
CAI Shuguang, ZHU Chendi, FU Zhouyun. Research on the proportion and application of filling cementitious materials based on metallurgical solid waste[J]. Mining Resarch and Development,2025,45(5):57-62.

[4] LI Jun, SHENG Nannan, JIN Hesong, et al. Efficient utilization of coal gangue, calcium carbide slag and flue-gas desulfurization gypsum waste for low-carbon all-solid-waste binders to develop eco-friendly grouting concrete[J]. Chemical Engineering Journal,2025(523):168282.

[5] 朱增超,刘贤平,水中和,等.固废基复合胶凝材料配比优化设计及协同效应研究[J].硅酸盐通报,2023,42(12):4369-4377.
ZHU Zengchao, LIU Xianping, SHUI Zhonghe, et al. Mix ratio optimization design and synergistic effect study of multi-source solid waste binders[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2023,42(12):4369-4377.

[6] 张永杰,李嘉兵,邓沛宇,等.矿渣-粉煤灰地聚物注浆材料配比优化方法研究[J].硅酸盐通报,2024,43(10):3726-3735.
ZHANG Yongjie, LI Jiabing, DENG Peiyu, et al. Optimization method of slag-fly ash geopolymer grouting material ratio[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024,43(10):3726-3735.

[7] 陈贤树,李桦,陈原望,等.固废基胶凝材料在黄金尾矿胶结充填中的研究与应用[J].新型建筑材料,2024(6):105-109.
CHEN Xianshu, LI Hua, CHEN Yuanwang, et al. Research and application of solid waste based cementitious materials in gold tailings cemented filling[J]. New Building Materials,2024(6):105-109.

[8] 高晓杰,马骁,张恒博.红土岭黄金尾矿工艺矿物学特征及制砖试验研究[J].中国钼业,2023,47(5):42-47.
GAO Xiaojie, MA Xiao, ZHANG Hengbo. Technological mineralogical characteristics and experimental study on brick making of Hongtuling gold tailings[J]. China Molybdenum Industry,2023,47(5):42-47.

[9] 陈兰兰,卢东方,王毓华.黄金矿山尾矿的组成、危害及资源化利用技术[J].矿产保护与利用,2020(5):161-169.
CHEN Lanlan, LU Dongfang, WANG Yuhua. Composition, hazards and resource utilization technologies of gold mine tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2020(5):161-169.

[10] HAO J S, ZHOU Z H, CHEN Z H, et al. Synergistic mechanisms of steel slag, granulated blast furnace slag, and desulfurization gypsum in high-content steel slag-based cementitious backfill materials[J]. International Journal of Mining Science and Technology,2025,35:1005-1018.

[11] 任艺凌,张建波,李会泉,等.铝硅酸盐固废矿相活化重构与技术应用展望[J].硅酸盐通报,2025,44(3):936-952.
REN Yiling, ZHANG Jianbo, LI Huiquan, et al. Aluminosilicate solid waste mineral phase activation reconstruction and technology application perspectives[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2025, 44(3): 936-952.

[12] 张兰芳,翟建锦.基于响应面法的碱激发水泥砂浆配合比优化[J].硅酸盐通报,2019,38(11):3620-3624.
ZHANG Lanfang, ZHAI Jianjin. Mixture ratio optimization of alkali-activated cement mortar based on response surface method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2019, 38(11):3620-3624.

[13] 章一萍,刘星,周练,等.基于响应面法的短切玄武岩纤维抹灰砂浆配合比设计[J].混凝土,2024(4):103-110.
ZHANG Yiping, LIU Xing, ZHOU Lian, et al. Mix design of chopped basalt fiber plastering mortar based on response surface method[J]. Concrete,2024(4):103-110.

[14] 苏琦,付超,李艳荣,等.超硫酸盐胶凝材料的制备及其性能研究[J].武汉理工大学学报,2024,46(10):33-43+90.
SU Qi, FU Chao, LI Yanrong, et al. Study on preparation and properties of supersulfated cementitious material[J]. Journal of Wuhan University of Technolog,2024,46(10): 33-43+90.

[15] 张建强,张陆佳,张明,等.矿渣基胶凝材料固废充填体强度与微观结构研究[J].有色金属(矿山部分),2024,76(5): 149-156+170.
ZHANG Jianqiang, ZHANG Lujia, ZHANG Ming, et al. Study on the equivalent identification of rock mechanics parameters and numerical simulation of the slope stability [J].Nonferrous Metals (Mining Section),2024,76(5):149-156+170.

[16] 杨君健,兰明章,王剑锋,等.多元固废基胶凝材料水化性能研究[J].新型建筑材料,2022,49(10):107-113.
YANG Junjian, LANG Mingzhang, WANG Jianfeng, et al. Study on hardening characteristics and corrosion resistance of multifunctional solid waste-based composite cementitious materials[J]. New Building Materials, 2022, 49(10): 107-113.

[17] 陈平,夏海洋,胡成,等.多元固废基复合胶凝材料的硬化特征与抗蚀性能研究[J].混凝土,2025(3):24-28.
CHEN Ping, XIA Haiyang, HU Cheng, et al. Study on hardening characteristics and corrosion resistance of multifunctional solid waste-based composite cementitious materials[J].Concrete,2025(3):24-28.