

文章编号:1673-0062(2017)01-0011-07

尾矿酸化及其对尾矿砂抗剪强度的影响研究

熊冬霞,陈文昭*,崔文平,朱四海,马煜琦

(南华大学 土木工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:为揭示尾矿酸化本质及其对尾矿砂抗剪强度的影响,开展了动态浸渍试验.从湖南省某铅锌矿采取了尾矿砂试样,采取加入双氧水的方式促使尾矿砂中的硫化物(主要为黄铁矿)发生氧化产酸.在浸泡试验的基础上开展了 MLA(矿物解离分析仪)矿物成分分析、颗粒分析、抗剪强度等一系列实验.试验结果表明:尾矿矿物成分中随着黄铁矿氧化程度的增加,黄铁矿含量减少、碱性物质(方解石、白云母)减少、砂粒(粗粒)含量减少、粉粒(细粒)含量增加、粘聚力 C 增大、摩擦角 φ 减小、尾矿砂土抗剪强度降低.

关键词:黄铁矿氧化;酸化;抗剪强度;动态浸渍;稳定性

中图分类号:TD926 **文献标志码:**A

Study of Tailings Acidification and Its Influence on Shear Strength of Tailings

XIONG Dong-xia, CHEN Wen-zhao*, CUI Wen-ping, ZHU Si-hai, MA Yu-qi

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In order to reveal the effect of tailing acidification and its effect on the shear strength of tailings, the soaking test was carried out. The tailings sand samples were taken from a lead-zinc mine in Hunan Province, and the addition of hydrogen peroxide was used to promote the oxidation of sulfide (mainly pyrite) in tailings and produce acid. On the basis of the soaking test, a series of experiments on MLA (mineral liberation analyser) mineral composition analysis, particle analysis and shear strength were carried out. The results show that the content of pyrite decreased with the increase of the oxidation degree of pyrite, the content of alkaline substance (calcite and muscovite) decreased, the content of sand (coarse grain) decreased, the content of fine particle increased, the cohesion increased, the

收稿日期:2016-12-16

基金项目:国家安监总局安全生产重大事故防治关键技术科技项目(2012-355);湖南省研究生科研创新项目(CX2016B448)

作者简介:熊冬霞(1989-),女,回族,硕士研究生,主要从事尾矿坝稳定性分析的研究.E-mail:1162960721@qq.com.

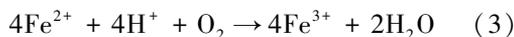
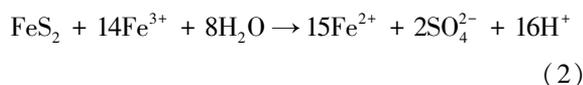
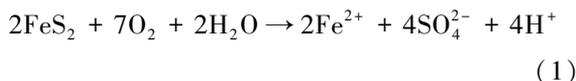
* 通讯作者:陈文昭,E-mail:756258433@qq.com

friction angle decreased, and the shear strength of tailing sand decreased.

key words: pyrite oxidation; acidification; shear strength; dynamic immersion; stability

0 前言

尾矿砂通常以泥浆废渣的形式排入尾矿库中露天堆存.尾矿中通常含有大量的以黄铁矿为主的硫化矿物,这些硫化矿物在自然条件下(H_2O 和 O_2)经细菌催化发生氧化生成硫酸^[1],当硫化物尾矿产酸的潜能超过了其自身的酸中和能力(一般由尾矿中的碱性矿物如方解石及白云石等产生)时,尾矿中废水 pH 值降低,出现尾矿酸化现象^[2].尾矿酸化产生的酸性废水不仅对矿山下游的生态环境造成严重的污染,例如,酸性废水流入农田,导致大部分植物枯萎死亡,严重影响农作物的产量和质量^[3],而且对尾矿坝坝体材料具有较强的腐蚀作用,从而造成坝体结构松散、强度降低,甚至溃坝事故^[2].黄铁矿是自然界最常见的硫化物矿物,其氧化产酸最受国内外学者广泛关注,目前普遍认为黄铁矿的氧化过程主要包括如下 3 个反应^[4-7]:



黄铁矿的氧化过程是重金属离子的溶解、吸附、解吸的过程,在这三个过程中改变尾矿砂土矿物成分以及改变矿物物质的结构大小,从而造成尾矿坝坝体结构松散、强度降低,甚至发生尾矿库垮坝事故.

人们很久就注意到了尾矿酸化现象,广泛开展了尾矿酸化机理、影响因素、酸化规律等方面的研究.胡宏伟等采用淋溶实验,研究了乐昌铅锌尾矿的酸化及其对重金属溶出的影响,有效地预测尾矿的酸化情况及其对重金属溶出影响^[1].卢龙等研究了硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境治理研究中的应用,重点指出了黄铁矿的氧化机理^[8].罗远红等研究碳酸盐地区矿山硫化物的氧化酸化,指出碳酸盐型硫化物尾矿氧化产酸的普遍性,提出了覆盖法和渗透反应栅技术能有效的防治氧化酸化现象^[9].王楠等研究了酸性条件下黄铁矿氧化机制,指出在酸性条件下,黄铁矿氧化反应的最终产物为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} ^[10].综观国内外研究现状不难发现,大部分的研究主要集中在尾矿酸化对环境的影响、尾矿产酸机理与酸性废水的

治理等方面的研究,而对于尾矿酸化对尾矿砂物理力学特性影响的研究文献则尚未见诸报道.尾矿砂作为尾矿坝筑坝的基本原材料,其基本的物理力学特性直接关系到尾矿坝的稳定性及矿区下游人民的生命财产安全.为了揭示尾矿酸化的本质及其对尾矿坝的不利影响,本文开展了动态浸泡试验、矿物成分检测、颗粒分析及抗剪强度试验等一系列实验研究.以期望为坝体、边坡等工程的稳定性计算提供理论指导和参数取值的新方法.

1 试验内容

1.1 试验材料

试验所采用尾矿砂为湖南省某铅锌尾矿坝,采样地点距排浆管 100 m,表层采样.采样时清理表面杂质,小部分尾矿砂试样密封包装用于原状土抗剪强度试验,大部分尾矿砂试样用于室内动态浸泡试验.采用矿物解离分析仪(MLA)对原状尾矿砂样的矿物成分进行分析,分析结果如表 1 所示,发现黄铁矿(FeS_2)含量为 15.8%,属于高硫易氧化酸化尾矿,具有高产酸潜力^[11].

表 1 原状尾矿砂矿物成分分析结果(质量分数)

Table 1 Analysis results of the original tailings mineral composition (mass fraction)

	/%				
	SiO ₂	FeS ₂	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	FeAsS
S ₀	64.60	15.80	9.30	3.70	0.95

注:S₀为黄铁矿理论氧化程度为 0 的尾矿砂样(原状尾矿砂)

1.2 试验装置及方法

为研究尾矿酸化程度对尾矿砂强度的影响,本文设计了浸泡试验.浸泡试验根据黄铁矿的氧化程度(25%、50%、75%、100%)将烘干后的尾矿砂样每 15 kg 分成 4 组.将分组备用的试样分别缓慢导入用浓硫酸(分析纯)配置的 pH=2(酸性环境有利氧化作用的持续进行,同时双氧水在酸性环境中比较稳定^[12],不易分解,在初始条件下,能让双氧水充分氧化黄铁矿.pH 越小,双氧水越稳定^[13])的溶液中,再分别向矿样、水、硫酸的混合液中缓慢导入 16.5 L、13.5 L、9 L、5 L H₂O₂(根据黄铁矿不同氧化程度计算得到),使过氧化氢浓度为 6 mol/L.在加入 H₂O₂过程

中边搅拌,此时氧化速度是最快的.为了达到预期的氧化效果,在后续的试验中每个6 h进行搅拌一次,共浸泡96 h,本试验在室内温度35℃下进行并保持通风.为了解黄铁矿氧化前后尾矿砂的变化情况,开展了矿物成分分析、颗粒组成、抗剪强度等试验.矿物成分分析试验采用矿物解离分析仪(MLA)测定4组矿样中未氧化黄铁矿的质量百分比,采用型号为TZJ-4全自动四联电动直剪仪进行直接剪切试验.实验装置如图1~图3.



图1 浸泡试验装置图

Fig.1 Device diagram of the soaking test of tailings



图2 矿物成分检测装置图

Fig.2 Device diagram of the mineral composition detection

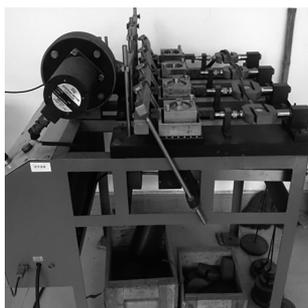


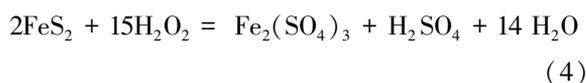
图3 剪切试验装置图

Fig.3 Device diagram of the shear test

2 反应机理探讨

黄铁矿在自然条件下氧化是个产酸的过程,

其最终产物是 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} [10].黄铁矿自然氧化风化过程是漫长的,李锦文等用动态浸滤法对黄铁矿进行了50周的风化模拟试验研究,研究表明黄铁矿16周后才开始氧化产酸[14].郭凯琴等进行了利用过氧化氢氧化预处理高硫高砷难选金精矿的试验研究,用过氧化氢氧化硫化物从而提炼金矿[15].试验表明:在合适的酸性环境、温度条件下,60 min铁的浸出率可达到90%以上.为加快试验进度,本试验采用强氧化剂过氧化氢在酸性条件下氧化黄铁矿,其氧化反应方程式为:



在酸性溶液中过氧化氢氧化黄铁矿的最终产物也是 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} ,与自然条件下氧化产物一致.其实质也是溶解、吸附、解吸的物理过程,溶解尾矿砂土中的易氧化的矿物成分(如黄铁矿)、胶结物或使某些成分吸附沉淀,然后继续反应解吸,使较大的粗颗粒变为较细的颗粒.

3 试验结果及分析

3.1 不同氧化程度下的尾矿砂矿物成分及粒度变化规律

3.1.1 矿物成分变化

采用MLA测定通过浸泡试验后黄铁矿不同氧化程度下的尾矿砂矿物成分,测得结果如表2所示.通过测得黄铁矿的质量百分数计算出已氧化的黄铁矿氧化程度(X),与理论氧化程度比较来评价其黄铁矿氧化效果.黄铁矿氧化程度 X 计算式如式(5):

$$X = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (5)$$

M_1 为原状尾矿砂样黄铁矿所占质量百分比; M_2 为氧化后尾矿砂样黄铁矿所占质量百分比.

根据表1、表2和公式(5)计算得到4组尾矿砂黄铁矿氧化的程度分别 $X(S_1) = 23\%$ 、 $X(S_2) = 46\%$ 、 $X(S_3) = 71\%$ 、 $X(S_4) = 95\%$.由计算结果可以看出试验中黄铁矿氧化程度与理论氧化程度不一致,说明尾矿砂中黄铁矿未充分氧化,主要原因是 H_2O_2 存在少量的分解,但黄铁矿氧化程度与理论氧化程度并未相差太大,也能说明黄铁矿的氧化对尾矿砂抗剪强度的影响.从表1也可以看出 CaCO_3 (方解石)、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (白云石)随着黄铁矿氧化程度的增加而减小,主要原因为其与黄铁矿氧化产生的硫酸发生中和反应,这与前人研究一致[16-18].

表2 不同氧化程度下的尾矿砂试样
矿物成分分析结果(质量分数)

Table 2 Results of mineral composition analysis of tailings sand samples with different degrees of oxidation(Mass fraction)

	SiO ₂	FeS ₂	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	FeAsS
S ₁	65.84	12.17	7.52	3.50	0.76
S ₂	66.53	8.53	4.43	2.87	0.57
S ₃	67.68	4.58	1.23	2.21	0.29
S ₄	68.42	1.21	0	1.94	0.09

注: S₁:黄铁矿理论氧化程度为25%的尾矿砂样;S₂:黄铁矿理论氧化程度为50%的尾矿砂样;S₃:黄铁矿理论氧化程度为75%的尾矿砂样;S₄:黄铁矿理论氧化程度为100%的尾矿砂样

表3 不同氧化程度下的尾矿砂颗粒粒径分析结果

Table 3 Results of particle size analysis of tailings under different degrees of oxidation

	砂粒/mm				0.1~0.075	粉粒/mm	粘粒/mm
	2~1	1~0.5	0.5~0.25	0.25~0.1			
S0	0	2.74	17.38	46.11	6.99	25.76	1.02
S1	0	2.51	16.86	45.09	6.81	27.26	1.46
S2	0	2.09	16.37	44.41	6.21	28.37	2.55
S3	0	1.59	15.60	42.70	5.86	31.69	3.21
S4	0	1.24	13.55	41.54	5.82	33.85	4.0

3.2 黄铁矿氧化对尾矿砂抗剪强度的影响

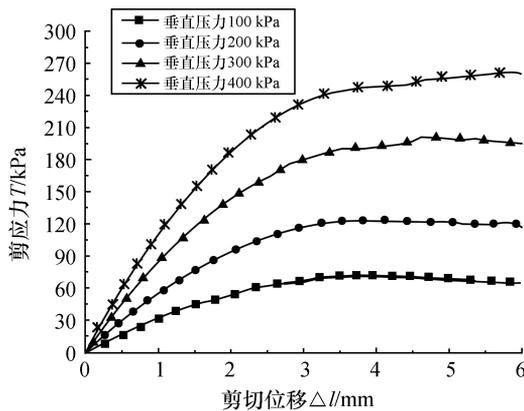
按照《土工试验方法标准》^[19],对5种黄铁矿不同氧化程度情况下饱和且按85%ρ_{dmax}压实固结后的尾矿砂样进行直接剪切试验(为了使试样在试验过程中保持饱和的状态,采用直接快剪试验

3.1.2 颗粒粒度变化

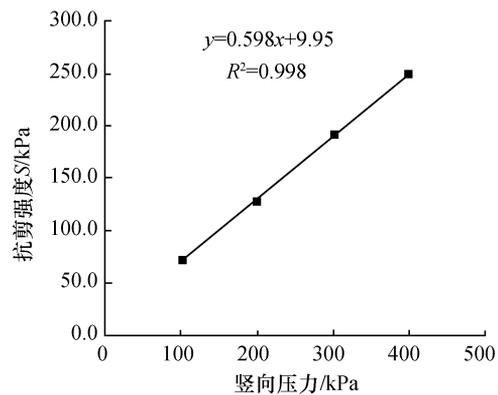
黄铁矿的氧化对尾矿砂土的颗粒粒径有一定的影响,本研究取原状土和浸泡后的4组尾矿砂土各200g,采用筛析法和激光粒度分析法进行颗粒粒度分析试验,其分析结果见表3.

从表3可以看出随着黄铁矿氧化程度的增加尾矿中砂粒含量减少,粉粒、粘粒含量增加,主要原因是黄铁矿氧化分解越多,尾矿中细粒含量越多,由较粗砂粒变为细粉粒、粘粒.

方法),试验采用型号为TZJ-4全自动四联电动直剪仪,施加的垂直压力分为4级,即100,200,300,400 kPa,试验剪切速率为0.8 mm/min.试验结果见图4~图8.



(a) 原状土剪应力与剪切位移关系曲线图



(b) 原状土抗剪强度与竖向压力关系曲线图

图4 原状土尾矿砂直剪试验曲线图

Fig.4 Curve of direct shear test of untreated tailings

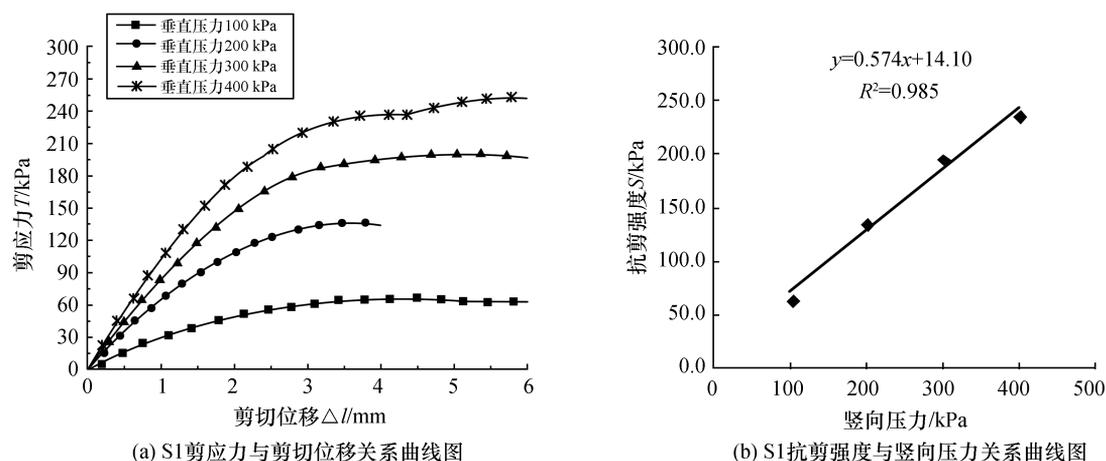


图 5 黄铁矿理论氧化程度为 25%的尾矿砂直剪试验曲线图

Fig.5 Curve of direct shear test of tailings under the 25% oxidation degree of pyrite

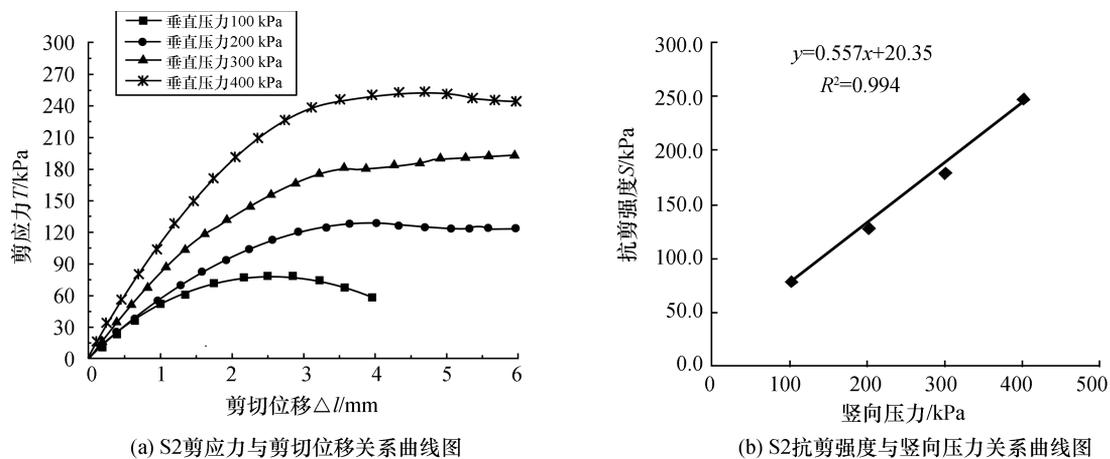


图 6 黄铁矿理论氧化程度为 50%的尾矿砂直剪试验曲线图

Fig.6 Curve of direct shear test of tailings under the 50% oxidation degree of pyrite

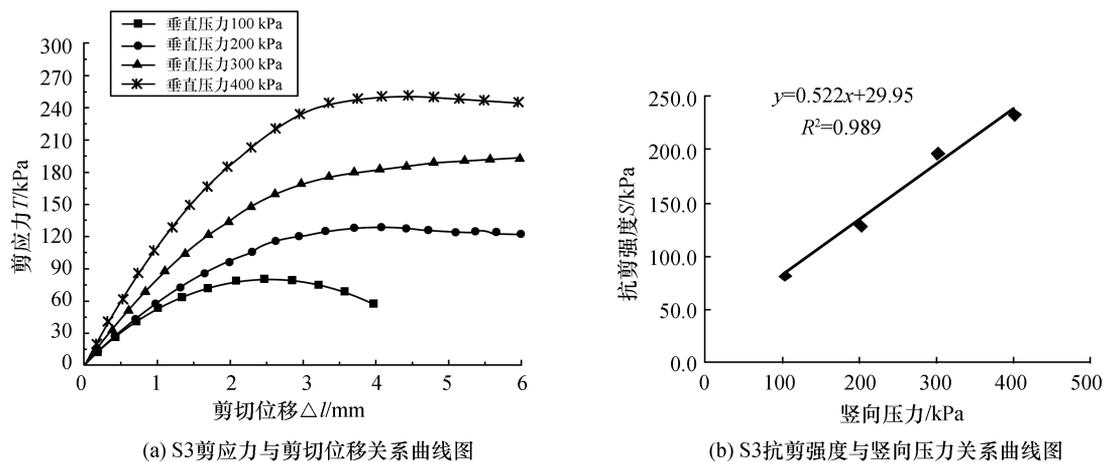


图 7 黄铁矿理论氧化程度为 75%的尾矿砂直剪试验曲线图

Fig.7 Curve of direct shear test of tailings under the 75% oxidation degree of pyrite

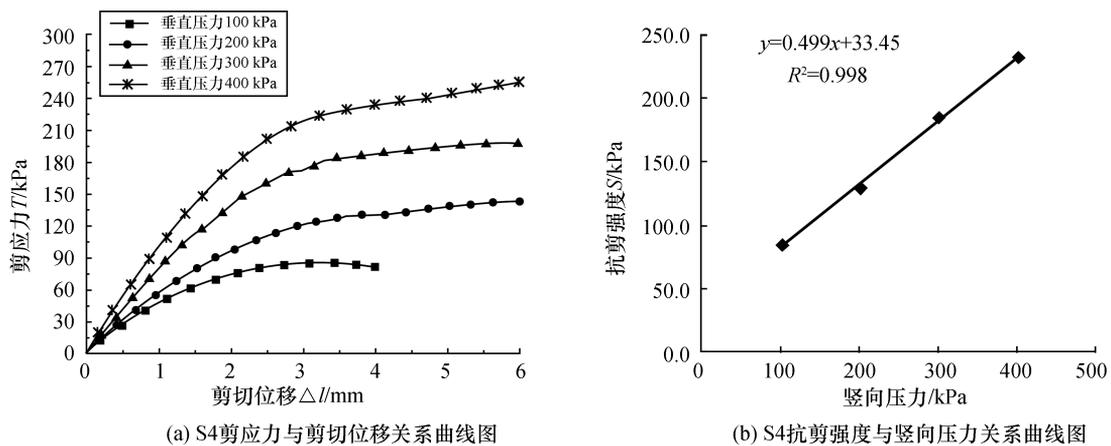


图8 黄铁矿理论氧化程度为100%的尾矿砂直剪试验曲线图
Fig.8 Curve of direct shear test of tailings under the 100% oxidation degree of pyrite

根据剪应力与剪切位移关系曲线图得到不同氧化程度下尾矿砂抗剪强度与竖向压力关系曲线,从而得到不同氧化程度下尾矿砂抗剪强度指标粘聚力 C (直线与 y 轴的截距)、摩擦角 φ (直线的倾角)的关系.不同氧化程度下尾矿砂抗剪强度指标如表4.

表4 不同氧化程度下的尾矿砂抗剪强度指标
Table 4 Indicators of shear strength of tailings under different degrees of oxidation

	S0	S1	S2	S3	S4
C	9.95	14.10	20.35	29.95	33.45
φ	30.86	29.85	29.10	27.57	26.51

尾矿砂土的力学性质主要取决于尾矿砂的矿物成分和颗粒间的胶结程度.黄铁矿的氧化酸化是重金属离子的溶解、吸附、解吸的过程,在氧化过程中化学溶液能够溶解尾矿沉积土的部分矿物成分,导致尾矿沉积土的颗粒大小、排列方式、孔隙率等微观结构发生变化,从而改变尾矿沉积土性状使其强度发生变化.从表4可以看出粘聚力 C 随着黄铁矿氧化程度的增大而增大,摩擦角 φ 随着黄铁矿氧化程度的增大而较小.这是由于黄铁矿氧化程度越大,尾矿砂矿物成分溶解的越多,细粒成分越多(粉粒、粘粒含量增加,见表3所示),尾矿砂土中胶结物越多,摩擦角就越小,粘聚力越大.

4 结论

1)黄铁矿的氧化过程是一个产酸的过程.在这个过程中,尾矿的矿物成分、颗粒大小均随反应

程度的不同而变化.随氧化程度的提高,尾矿中粗粒含量减少,细粒含量增加.

2)通过抗剪强度试验分析表明随着黄铁矿氧化程度的增大,尾矿砂土粘聚力 C 增大,摩擦角 φ 减小.

3)尾矿砂的强度并非一成不变,而是随尾矿酸化作用的进行而不断劣化,研究尾矿坝的安全性有必要考虑尾矿酸化这一化学作用过程的影响.

参考文献:

- [1] 胡宏伟,束文圣,蓝崇钰,等.乐昌铅锌尾矿的酸化及重金属溶出的淋溶实验研究[J].环境科学与技术,1999,86(3):1-3.
- [2] 雷良奇,宋慈安,谢襄漓,等.碳酸盐型硫化物尾矿酸化及其研究意义[J].桂林理工大学学报,2010,30(2):262-266.
- [3] 严群,黄俊文,唐美香,等.矿山废水的危害及治理技术研究进展[J].金属矿山,2010(8):183-186.
- [4] CHANDRA A P, GERSON A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective [J]. Surface Science Reports, 2010, 65(9): 293-315.
- [5] BALCI N, SHANKS W C III, MAYER B, et al. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(15): 3796-3811.
- [6] HU G L, DAM-JOHANSEN K, WEDEL S, et al. Decomposition and oxidation of pyrite [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(3): 295-314.
- [7] HOLMES P R, CRUNDWELL F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(2): 263-274.

(下转第27页)

相关关系。

3) 当参数 $K \in [0, 1)$ 时, 入风氡浓度敏感度明显大于待提重车数目及铀矿堆氡析出率, 且随着 K 值增大, 各因素敏感度愈发接近; 当 $K = 1$ 时, 三者敏感度大小相等; 而当 $K \in (1, 2.82]$ 时, 待提重车数目及铀矿堆氡析出率敏感度出现反弹, 明显大于入风氡浓度敏感程度, 且随着 K 值增大, 敏感度差异逐渐拉大。

4) 在目前工况条件下该矿 K 值不大于 0.39, 即为控制该矿井底车场氡浓度处于合理可接受的水平, 关键在于保持良好的入风流风质。

参考文献:

- [1] 国防科学技术工业委员会. EJ/T 359-2006, 铀矿井排氡及通风技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 周泉宇, 杨仕教. 铀矿井氡的危害、析出规律及其控制方法研究[J]. 现代矿业, 2009, 25(2): 114-116.
- [3] 洪昌寿, 李向阳, 胡鹏华, 等. 铀矿山井底车场巷道内氡及其子体浓度分布规律研究[J]. 核科学与工程, 2015, 35(2): 385-393.
- [4] 张哲, 朱民安, 张永祥. 地下工程与人居环境氡防护技术[M]. 北京: 原子能出版社, 2010.
- [5] MUDD G M. Radon sources and impacts: a review of mining and non-mining issues[J]. Reviews in Environmental Science and Bio-technology, 2008, 7(4): 325-353.
- [6] SAHU P, PANIGRAHI D C, MISHRA D P. Sources of radon and its measurement techniques in underground uranium mines: an overview[J]. Journal of Sustainable Mining, 2014, 13(3): 11-18.
- [7] SAHU P, PANIGRAHI D C, MISHRA D P. A comprehensive review on sources of radon and factors affecting radon concentration in underground uranium mines[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(7): 1-19.
- [8] ZHAO G Y, Hong C S, LI X Y, et al. Predictive analysis of shaft station radon concentrations in underground uranium mine: a case study[J]. Journal Environmental Radioactivity, 2016, 158-159: 1291137.
- [9] 卢希庭. 原子核物理[M]. 北京: 原子能出版社, 2001.
- [10] 叶勇军, 丁德馨, 王立恒, 等. 压入式通风独头巷道内氡及其子体浓度的计算模型与其分布规律[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(5): 1799-1805.
- [11] 李恩良, 王秉权. 井巷紊流传质的数学模型及紊流弥散系数[J]. 东北工学院学报, 1985(3): 41-47.
- [12] 李恩良. 井巷紊流传质过程的纵向弥散模型及纵向弥散系数[J]. 阜新矿业学院学报, 1989, 8(3): 65-69.
- [13] 王致远, 王立志. 任意三心拱和圆拱巷道断面面积的计算[J]. 冶金矿山设计与建设, 1995, 27(5): 25-26.
- [14] 赵兴东. 井巷工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
- [15] RODRÍGUEZ G C, ANDRÉS A C, MUÑOZ F D, et al. Uncertainties and sensitivity analysis in building energy simulation using macroparameters[J]. Energy & Buildings, 2013, 67(6): 79-87.
- [16] TIAN W. A review of sensitivity analysis methods in building energy analysis[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 20(4): 411-419.
- [17] 赵国彦, 林春平, 洪昌寿. 垂直管道颗粒沉降速度的影响因素[J]. 科技导报, 2016, 34(2): 162-166.
- [8] 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境研究中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 387-394.
- [9] 罗远红, 雷良奇, 常耀辉, 等. 碳酸盐岩地区矿山酸性排水的产生及其防治初探[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(7): 81-83.
- [10] 王楠, 易筱筠, 党志, 等. 酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3916-3921.
- [11] 束文圣, 张志权, 蓝崇钰. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 113-117.
- [12] 王清良, 黄爱觉, 杨金辉, 等. 过氧化氢的氧化特性及其在不同介质中的分解行为研究[J]. 矿冶, 2005, 14(1): 59-61.
- [13] 张清, 应超燕, 余可娜, 等. 双氧水分解速率和稳定性研究[J]. 嘉兴学院学报, 2010, 22(3): 51-53.
- [14] 李锦文, 吴惠明, 李晓, 等. 黄铁矿氧化酸化及含铀重金

(上接第16页)

- 属的迁移释放[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 412-415.
- [15] 郭凯琴, 李登新, 马承愚, 等. 过氧化氢氧化预处理高硫高磷难选金精矿的试验研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(6): 37-40.
- [16] SHOJA S E, SALARI M M. Study of acid mine drainage production potential in flotation tailings of Sarcheshmeh porphyry copper mine[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2015, 8(10): 1-8.
- [17] 雷良奇, 史振环, 莫佳, 等. 黄沙坪碳酸盐型尾矿氧化剖面特征及酸化机制[J]. 地球与环境, 2015, 43(2): 173-182.
- [18] 雷良奇, 宋慈安, 王飞, 等. 桂北及邻区碳酸盐型尾矿的酸中和能力及酸化潜力[J]. 矿物岩石, 2010, 30(4): 106-113.
- [19] 中华人民共和国水利部. GB/T50123-1999, 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.