



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114538868 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 27

(21) 申请号 202210360190.2

(22) 申请日 2022.04.07

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 陈秋松 王道林 王运敏 张钦礼 齐冲冲 冯岩 陶云波 袁宇航

(74) 专利代理机构 长沙智勤知识产权代理事务所(普通合伙) 43254

专利代理师 曾芳琴

(51) Int. Cl.

C04B 28/08 (2006.01)

E21F 15/00 (2006.01)

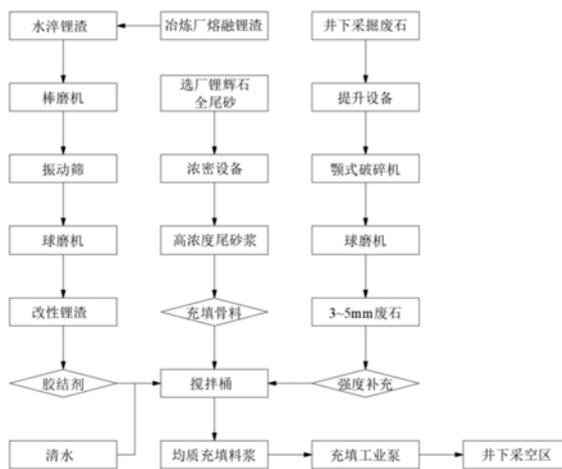
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法

(57) 摘要

本发明提供一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,属于固废综合利用及矿山充填技术领域,通过将采掘废石及锂辉石尾砂作为充填骨料,生石灰改性后的水淬锂渣作为胶结剂,以一定比例与清水混合后形成均质充填料浆后,泵送至井下采空区。本发明充分利用了锂金属生产全生命周期所产生的工业固废,用改性锂渣完全取代水泥的同时,充填料浆输送性能较好,且由于掺入了部分采掘废石而使得充填体各龄期强度满足充填要求,从而在综合处理工业固废的同时,为处理井下采空区提供新的思路。



1. 一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 选取来源于锂矿选厂的全粒级锂辉石尾砂,通过浓密设备,形成质量浓度75%以上的锂辉石尾砂浆体;

(2) 将井下采掘过程中产生的500~1000mm的废石通过提升设备运输至地面后,利用颚式破碎机将其破碎至10~20mm,再利用球磨机将其粒度研磨至3~5mm以下;

(3) 在冶炼厂排出的熔融锂渣中添加少量生石灰,加水对其进行冷却,得到CaO改性后的水淬锂渣,随后利用棒磨机、振动筛、球磨机依次对水淬锂渣进行初步破碎、筛分及研磨,即获得所需细颗粒改性水淬锂渣;

(4) 将步骤(1)所得锂辉石全尾砂浆体及步骤(2)得到的采掘废石作为充填骨料,步骤(3)所得细颗粒改性水淬锂渣作为充填胶结剂,在搅拌桶中以一定比例混合均匀后,加入清水形成一定浓度的均质充填料浆;

(5) 通过充填工业泵将上述均质充填料浆输送至井下采空区。

2. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(4)所述均质充填料浆中各组分的质量份组成为:锂辉石全尾砂25~30份,采掘废石10~15份,改性水淬锂渣12~15份。

3. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(4)中所述均质充填料浆质量浓度为70%~74%,密度为 $2.55\sim 2.67\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(3)中熔融锂渣与生石灰的质量份组成为:锂渣10份,生石灰2~5份。

5. 如权利要求4所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(3)中熔融锂渣与生石灰的质量份组成为:锂渣10份,生石灰5份。

6. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(3)中水淬锂渣研磨后粒度不大于 $60\mu\text{m}$ ,比表面积不低于 $0.50\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(1)中锂辉石尾砂浆体的主要化学成分包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

8. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(1)中锂辉石尾砂浆体的粒度分布为 $d_{10}=6.684\mu\text{m}$ , $d_{30}=25.29\mu\text{m}$ , $d_{50}=51.45\mu\text{m}$ , $d_{60}=68.08\mu\text{m}$ , $C_u=10.19$ 。

9. 如权利要求1所述的全锂废料用于采空区胶结充填的方法,其特征在于,所述步骤(1)中浓密设备包括立式砂仓、深锥浓密机或陶瓷过滤机中的一种或多种。

## 一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固废综合利用及矿山充填技术领域,具体涉及一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法。

### 背景技术

[0002] 在金属锂生产的全生命周期中,矿石开采带来的采掘废石、选矿产生的锂辉石尾砂及冶炼排出的锂渣均作为大宗工业固废难以有效利用。与此同时,锂辉石回采遗留的采空区又会带来地表塌陷、井下地压显现等一系列亟待解决的难题。目前主要技术方案为以选矿排出的锂辉石尾砂作为充填骨料,掺入一定量的普通硅酸盐水泥,拌水形成满足强度要求的胶结充填体对井下采空区进行治理。该技术方案在一定程度上解决了尾砂的堆存及采空区塌陷问题,但胶结充填体中水泥的掺入大幅增加了矿山运行成本。因此,开发经济有效的水泥替代品,并达到要求的充填强度是充填领域的瓶颈所在。

[0003] 目前锂渣因其潜在的火山灰活性而在混凝土领域得到广泛应用。例如,公开号为CN108863245A的中国发明专利公开了一种锂渣混凝土,利用锂渣作为辅助胶凝材料取代了部分水泥;公开号为CN108609925B的中国发明专利公开了一种碱激发锂渣和镍渣泡沫混凝土,利用碱性外加剂对锂渣及镍渣的活性进行激发;公开号为CN112374838A的中国发明专利公开了一种锂渣混凝土及其制备方法,同样利用外加剂对锂渣的活性进行激发,进而取代混凝土中的部分水泥用量。针对上述相关技术,发明人认为锂渣的活性低,自然条件下没有水硬化能力,简单的外加剂难以真正对其活性进行激发,从而导致其在混凝土的掺量较小,无法完全取代水泥。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,将改性水淬锂渣完全替代普通水泥作为胶结剂,锂辉石尾砂与采掘废石作为充填骨料,形成均质充填料浆后输送至井下采空区。在实现采-选-冶全过程锂废料综合利用与井下采空区治理的同时,用改性水淬锂渣取代了普通硅酸盐水泥而大幅压缩了充填成本,进一步拓宽了充填采矿法在锂矿的应用前景。

[0005] 为了达到上述目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 选取来源于锂矿选厂的全粒级锂辉石尾砂,通过浓密设备,形成质量浓度75%以上的锂辉石尾砂浆体;

[0008] (2) 将井下采掘过程中产生的500~1000mm的废石通过提升设备运输至地面后,利用颚式破碎机将其破碎至10~20mm,再利用球磨机将其粒度研磨至3~5mm以下;

[0009] (3) 在冶炼厂排出的熔融锂渣中添加少量生石灰,加水对其进行冷却,得到CaO改性后的水淬锂渣,随后利用棒磨机、振动筛、球磨机依次对水淬锂渣进行初步破碎、筛分及研磨,即获得所需细颗粒改性水淬锂渣;

[0010] (4) 将步骤(1)所得锂辉石全尾砂浆体及步骤(2)得到的采掘废石作为充填骨料,步骤(3)所得细颗粒改性水淬锂渣作为充填胶结剂,在搅拌桶中以一定比例混合均匀后,加入清水形成一定浓度的均质充填料浆;

[0011] (5) 通过充填工业泵将上述均质充填料浆输送至井下采空区。

[0012] 优选地,所述步骤(4)所述均质充填料浆中各组分的质量份组成为:锂辉石全尾砂25~30份,采掘废石10~15份,改性水淬锂渣12~15份。

[0013] 优选地,所述步骤(4)中所述均质充填料浆质量浓度为70%~74%,密度为2.55~2.67g/cm<sup>3</sup>。

[0014] 优选地,所述步骤(3)中熔融锂渣与生石灰的质量份组成为:锂渣10份,生石灰2~5份。

[0015] 优选地,所述步骤(3)中熔融锂渣与生石灰的质量份组成为:锂渣10份,生石灰5份。

[0016] 优选地,所述步骤(3)中水淬锂渣研磨后粒度不大于60 $\mu$ m,比表面积不低于0.50m<sup>2</sup>/g。

[0017] 优选地,所述步骤(1)中锂辉石尾砂浆体的主要化学成分包括SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O及Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0018] 优选地,所述步骤(1)中锂辉石尾砂浆体的粒度分布为d<sub>10</sub>=6.684 $\mu$ m,d<sub>30</sub>=25.29 $\mu$ m,d<sub>50</sub>=51.45 $\mu$ m,d<sub>60</sub>=68.08 $\mu$ m,C<sub>u</sub>=10.19。

[0019] 优选地,所述步骤(1)中浓密设备包括立式砂仓、深锥浓密机或陶瓷过滤机中的一种或多种。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益技术效果为:

[0021] 1) 本发明提供一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,通过在熔融锂渣废料中添加CaO激发锂渣活性,进一步利用水淬工艺提高锂渣中玻璃相成分含量,最后通过机械研磨增强锂渣的火山灰活性,进而用改性锂渣替代硅酸盐水泥。在有效利用熔融锂渣残余热能的同时实现锂渣的综合利用。

[0022] 2) 本发明提供一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,锂辉石全尾砂颗粒表面附着有较多可溶性活性氧化硅,在水化过程中,可以与Ca(OH)<sub>2</sub>作用,促使降低水化热的同时提高充填体的强度,有效改善充填体由于温度应力而产生的开裂现象,降低锂尾矿中残留硫的影响等作用。

[0023] 3) 本发明提供一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,考虑到锂辉石尾砂产量大但粒度较细,作为充填骨料不利于充填体强度发展,而采掘废石作为矿石回采过程中产生的大颗粒固废,可以充当充填骨料填补强度发展缺陷。

[0024] 4) 本发明提供一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,通过将矿石开采过程中产生的采掘废石与选矿排出的锂辉石全尾砂作为充填骨料,将冶炼排出的高炉锂渣通过CaO改性后作为胶凝材料,实现采-选-冶全过程锂废料的综合利用。

## 附图说明

[0025] 图1为本发明一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0026] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

### [0027] 实施例1

[0028] 请参照图1,本发明实施例一种全锂废料用于采空区胶结充填的方法,包括以下步骤:

[0029] (1) 选取来源于锂矿选厂的全粒级锂辉石尾砂,通过立式砂仓、深锥浓密机或陶瓷过滤机等浓密设备,形成质量浓度75%以上的锂辉石尾砂浆体,其中,锂辉石尾砂浆体的主要化学成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等,粒度分布为 $d_{10}=6.684\mu\text{m}$ , $d_{30}=25.29\mu\text{m}$ , $d_{50}=51.45\mu\text{m}$ , $d_{60}=68.08\mu\text{m}$ , $C_u=10.19$ ;

[0030] (2) 将井下采掘过程中产生的废石(500~1000mm)通过提升设备运输至地面后,利用颚式破碎机将其破碎至10~20mm,再利用球磨机将其粒度研磨至3~5mm以下;

[0031] (3) 在冶炼厂排出的熔融锂渣中添加少量生石灰(CaO),二者质量份组成为:锂渣10份,生石灰2份;加水对其进行冷却,得到CaO改性后的水淬锂渣,随后利用棒磨机、振动筛、球磨机分别对水淬锂渣进行初步破碎、筛分及研磨至粒度不大于 $60\mu\text{m}$ ,比表面积不低于 $0.50\text{m}^2/\text{g}$ ,即获得所需细颗粒改性水淬锂渣;

[0032] (4) 将步骤(1)所得锂辉石全尾砂及步骤(2)采掘废石作为充填骨料,步骤(3)所得细颗粒改性水淬锂渣作为充填胶结剂,在搅拌桶中以一定质量份组成混合均匀:锂辉石全尾砂25份、采掘废石10份、改性锂渣12份,加入清水形成质量浓度为72%的均质充填料浆,密度为 $2.59\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0033] (5) 通过充填工业泵将上述均质充填料浆输送至井下采空区。

[0034] (6) 在输送过程中取250ml左右上述充填料浆,利用流变仪测得料浆的粘度与屈服应力;

[0035] (7) 分别在充填至井下的3天、7天及28天时,对井下充填体进行钻孔取样,并将其制作成表面平整的充填体试块;每个龄期钻孔3次,每个钻孔制作3组充填体试块,合计9组充填体试块,取其平均值作为该龄期充填体抗压强度。

### [0036] 实施例2

[0037] 按照实施例1所述步骤,其中熔融改性锂渣中质量份组成为:锂渣10份、生石灰5份;充填料浆中质量份组成为:改性锂渣15份、采掘废石10份、锂辉石尾砂25份,充填料浆的质量浓度为72%。

### [0038] 实施例3

[0039] 按照实施例1所述步骤,其中熔融改性锂渣中质量份组成为:锂渣10份、生石灰5份;充填料浆中质量份组成为:改性锂渣15份、采掘废石15份、锂辉石尾砂25份,充填料浆的质量浓度为72%。

### [0040] 实施例4

[0041] 按照实施例1所述步骤,其中熔融改性锂渣中质量份组成为:锂渣10份、生石灰5份;充填料浆中质量份组成为:改性锂渣15份、采掘废石15份、锂辉石尾砂30份,充填料浆的质量浓度为72%。

[0042] 对比例1

[0043] 按照实施例1所述步骤,将细颗粒改性水淬锂渣改为普通硅酸盐水泥(42.5标号),其他步骤不变,最终充填料浆中质量份组成为:采掘废石10份、锂辉石尾砂25份、普通硅酸盐水泥(42.5标号)12份,充填料浆的质量浓度为72%。

[0044] 对比例2

[0045] 按照实施例1所述步骤,将细颗粒改性水淬锂渣改为普通硅酸盐水泥(42.5标号),不添加采掘废石,其他步骤不变,最终充填料浆中质量份组成为:锂辉石尾砂35份、普通硅酸盐水泥(42.5标号)12份,充填料浆的质量浓度为72%。

[0046] 将对比例及实施例所制备的充填料浆进行粘度及屈服应力测试,结果如下表。

实例	粘度 (Pa · S)	屈服应力 (Pa)
对比例1	0.95	152.54
对比例2	0.42	64.89
实施例1	0.58	75.58
实施例2	0.47	69.81
实施例3	0.72	96.08
实施例4	0.63	89.96

[0048] 由上表可以看出,通过对比实施例1与对比例1,发现充填料浆中的胶结剂替换成同样质量份的42.5水泥后,粘度及屈服应力均有明显上升,说明同样质量份改性锂渣的充填料浆具备更好的输送性能。

[0049] 通过对比例1与对比例2可以发现,同样使用42.5水泥作为胶结剂时,当充填料浆中的采掘废石替换成同样质量份的锂辉石尾砂后,流动性有显著提升,说明采掘废石给充填料浆输送性带来了较强抑制作用。

[0050] 实施例1-4的粘度分布在0.47~0.72Pa · S之间,屈服应力分布在69.81~96.08Pa,说明本发明实施案例的充填料浆满足输送要求。

[0051] 将对比例及实施例所制备的充填体进行不同龄期的抗压强度测试,结果如下表。

实例	3天抗压强度 (MPa)	7天抗压强度 (MPa)	28天抗压强度 (MPa)
对比例1	0.30	0.68	1.47
对比例2	0.12	0.22	0.51
实施例1	0.21	0.62	1.45
实施例2	0.33	0.76	1.68
实施例3	0.41	0.68	1.66
实施例4	0.49	0.97	1.98

[0053] 由上表可以看出,通过对比实施例1与对比例1,发现充填体中的胶结剂替换成同样质量份的42.5水泥后,各个龄期的强度均略有增长;而由对比例1与对比例2可以发现,当采掘废石被同等质量份的锂辉石尾砂替换后,充填体各龄期的强度迅速下降,说明采掘废石对充填体强度增长起到积极作用。

[0054] 对比实施例1与实施例2可以发现,在对熔融锂渣中添加CaO进行改性后,随着CaO添加量的增大,锂渣改性后的活性越强,从而使得充填体各龄期强度更高;实施例1-4的28天抗压强度分布在1.45~1.98MPa之间,均能满足空区处理的强度要求。

[0055] 以上所述仅为说明本发明的实施方式,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

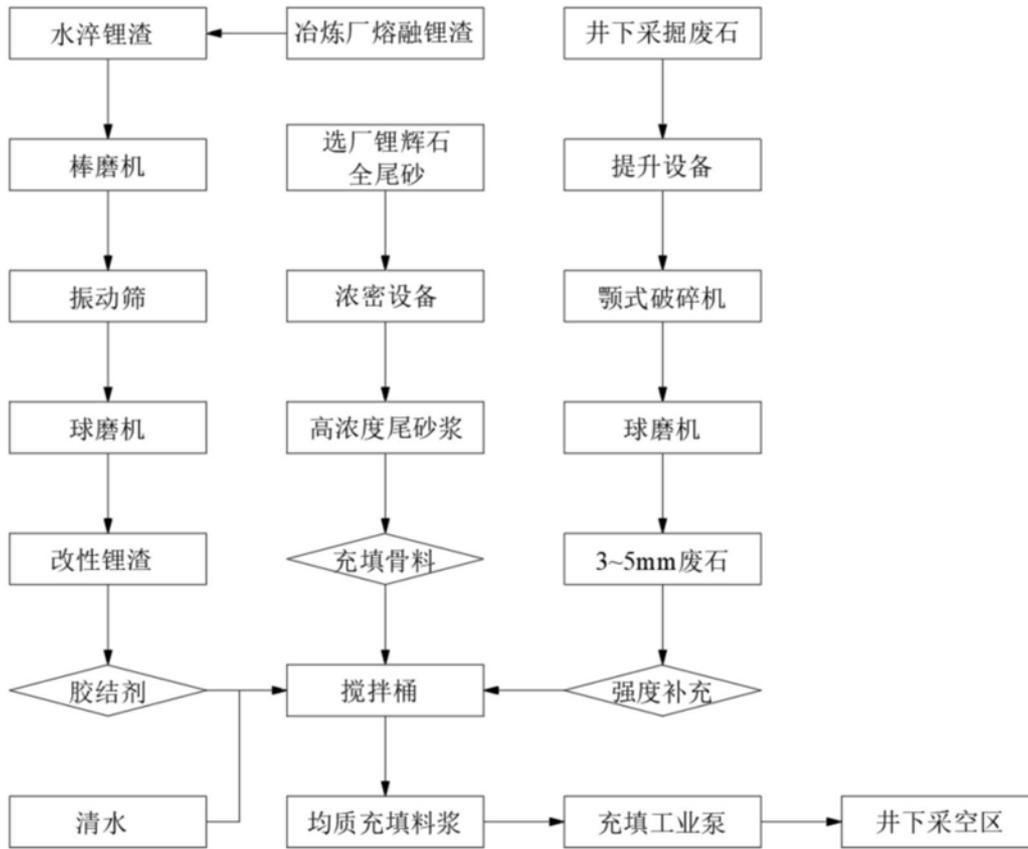


图1