



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106348713 A

(43)申请公布日 2017.01.25

(21)申请号 201610786501.6

(22)申请日 2016.08.30

(71)申请人 北京玉锦资源与环境技术研究院
(有限合伙)

地址 101502 北京市密云县大城子镇政府
东侧海惠诚综合楼101室-1449(大城
子镇集中办公区)

(72)发明人 倪文 高巍 耿碧瑶 张宁 任超
王佳佳 王珂

(51)Int.Cl.

C04B 28/14(2006.01)

C04B 18/14(2006.01)

C04B 18/12(2006.01)

C04B 18/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用
胶结充填料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种用于协同处置含铜危险
废物的矿山用胶结充填料及其制备方法,首先将
含水率为0.01%~1%的所需原料矿渣、钢渣、工业
副产石膏等按干基重量百分比以30%~90%、0%~
50%、5%~20% 经活化处理后混匀制得胶结剂,再
按胶结剂/集料重量比为1/4~1/8,含水率为
0.01%~1%的含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重
量比为1/100~1/10,添加减水剂0%~1%,料浆质
量分数为65%~82%,搅拌均匀就可得到合格的充
填料。本发明利用全固废体系制备矿山用胶结充
填料,同时协同固化含铜危险废物,凝固后充填
料铜的浸出浓度低于饮用水标准,解决含铜危险
废物浸出毒性和填埋其所需大量土地所造成
的环境问题。

1. 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料,包括胶结剂、集料、减水剂和含铜危险废物,其特征在于:以重量百分比计,所述胶结剂包括矿渣30%~90%,钢渣0%~50%,工业副产石膏5%~20%。

2. 如权利要求书1所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料,其特征在于:所述胶结剂可能还包括水泥、尾矿、粒化电炉磷渣、粒化铬铁渣、粉煤灰、电石渣、赤泥、碱渣、煤矸石的一种或多种。

3. 如权利要求书1所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料,其特征在于:所述集料包括山砂、河砂、尾砂或废石的一种或多种组成。

4. 如权利要求书1所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料,其特征在于:所述减水剂为木质素磺酸盐类减水剂、萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂、氨基磺酸盐系高效减水剂、脂肪酸系高效减水剂、聚羧酸盐系高效减水剂的一种或多种。

5. 如权利要求书1所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料,其特征在于:所述含铜危险废物是按《固体废物浸出毒性方法水平振荡法》(HJ557-2009)规定的浸出程序对固体废物进行浸出实验,浸出液中铜浓度超过GB5083.3-2007《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》所规定的阈值100mg/L的危险固体废物。

6. 如权利要求书1所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料,其特征在于:所述工业副产石膏是指工业生产中由化学反应生成的以硫酸钙(主要为无水和二水硫酸钙)为主要成分的工业副产品,包括脱硫石膏、磷石膏、氟石膏、柠檬石膏、废陶模石膏的一种或多种。

7. 如权利要求书1~6中任一项所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法,其特征在于:将经活化处理后的胶结剂与集料、含铜危险废物、减水剂,加水混合均匀,具体步骤如下:

(1) 将含水率0.01%~1%的所需原料矿渣、钢渣、工业副产石按干基重量百分比以30%~90%、0%~50%、5%~20%单独或混合粉磨至比表面积200~600m²/Kg,与水泥、尾矿、粒化电炉磷渣、粒化铬铁渣、粉煤灰、电石渣、赤泥、碱渣、煤矸石的一种或多种经活化处理后混匀制得胶结剂;

(2) 将含铜危险废物烘干至含水率0.01%~1%粉磨至比表面积100~1000m²/Kg,按胶结剂/集料重量比为1/4~1/8,含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重量比为1/100~1/10,添加减水剂0%~1%,料浆质量分数为65%~82%,搅拌均匀就可得到合格的矿山用胶结充填料。

8. 如权利要求书7所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法,其特征在于:所述活化处理包括粉磨,煅烧,碱激发的一种或多种处理方式。

9. 如权利要求书7或8所述的用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法,其特征在于:所述充填料凝固后,铜的浸出浓度低于饮用水标准即≤1mg/L。

一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及矿山胶结充填、固废资源化利用和协同处置含铜危险废物技术领域，具体涉及一种用于协同固化含铜危险废物的矿山用胶结充填料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前的工业体系实际上是一个开采资源和排放废物的过程。采矿活动是向环境排放废弃物的主要来源，其固废排放量占工业废物排放量的80%~85%。国内矿产资源开发利用过程中产生的尾砂、废石、煤矸石、粉煤灰和冶炼渣已成为排放量最大的工业固体废弃物，占全国固体废弃物排放总量的85%。矿井开采留下大面积的采空区、堆放的废石、废渣场和构筑的尾砂坝带来严重的安全区隐患和环境负荷。各类工业废弃物有效进行联合协同处置，是实现环境治理和资源化利用的有效措施和大趋势。

[0003] 胶结充填料一般采用以碎石、河砂或戈壁集料或尾砂为骨料并与水泥等胶结剂加水混合搅拌形成浆体或膏体，以管道泵送或重力自流方式输送到充填区。胶结充填料含有一定比例的胶结剂，具有较高的强度和整体性，具有较高的作业安全性，在满足各种井下支撑需求的同时可以提高矿石的回采率和采场的作业效率。随着矿山充填采矿技术的推广与应用，充填用胶结剂也在不断更新换代，为大宗工业固体废弃物资源化利用提供了有效途径。水泥作为建筑行业最为普通的胶结剂，其生产工艺本身具有能耗高，污染严重的特点。近年来，出现的大量新型胶凝材料，基本上都是在普通硅酸盐水泥或矿渣水泥的基础上进行改进，即使用具有高热历史的矿渣、粉煤灰替代部分水泥熟料，但由于原材料的限制、取代熟料量低、胶结结果不理想等方面制约其推广应用。

[0004] 工业固体废弃物分为一般固体废弃物和危险废物。《固体废物污染环境防治法》第七十四条第(四)项规定，列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的废物，属危险废物。据此，某类废物虽未列入《国家危险废物名录》，但若根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定其具有危险特性，也属危险废物。危险废物具有可燃性、腐蚀性、急性毒性、浸出毒性、反应性、传染性、放射性等危害特性。近年来，危险废物对环境和健康的影响日益受到公众和法律的关注。危险废物中的有害物质不仅能造成直接的危害，还会在土壤、水体、大气等自然环境中迁移、滞留、转化，污染土壤、水体、大气等人类赖以生存的生态环境，从而最终影响到生态和健康。在危险废物“3R”(资源化、减量化、无害化)过程中，通过焚烧处理技术实现减量化和无害化，回收有价成分实现资源化。危险废物处置过程中无论采用何种技术，都会产生需要最终处置的残余物，现有技术中安全填埋是最终处置技术，也是环境风险比较高的技术，国内外对安全填埋场的选址、防渗等要求很高。由于安全填满只是危险废物的安全处置方式，并不具有“无害化”的效果，所以渗滤液、填埋气体，仍旧会造成潜在环境污染，因此，在危险废物安全填埋之前，大多需要进行危险废物固化/稳定化处理。固化/稳定化技术是通过添加固化剂或稳定剂，减少危险废物的毒性和可迁移性，目前比较成熟的固化/稳定化技术有：水泥固化法、

石灰固化法、塑性固化法、熔融固化法、自胶结固化法和药剂稳定化技术等。现有技术中固化/稳定化技术面临着成本高、增容比大、后续安全填埋占地面积大的问题。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料及其制备方法，是为了解决现有技术中的以下问题：

[0006] 1. 胶结充填采矿成本高、水泥用量大、早期强度低；

[0007] 2. 大宗工业固体废弃物，如尾砂、矿渣、钢渣、工业副产石膏的大量堆存造成资源浪费和环境污染；

[0008] 3. 危险废物安全处置过程中成本高、增容比大、安全填埋场占地面积大。

[0009] 本发明实现了协同处置固体废弃物替代水泥制备矿山用胶结充填料；实现了协同安全处置含铜危险废物，使其按毒性浸出方法得到的浸出液毒性达到饮用水标准；实现将“无害化”固化处理后的固化体，充填料充入地下采矿空区，节约安全填埋场所需的大面积土地。

[0010] 实现本发明上述目的所采用的技术方案为：

[0011] 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料，包括胶结剂、集料、减水剂和含铜危险废物，其特征在于：以重量百分比计，所述胶结剂包括矿渣30%～90%，钢渣0%～50%，工业副产石膏5%～20%。

[0012] 所述胶结剂还可能包括水泥、尾矿、粒化电炉磷渣、粒化铬铁渣、粉煤灰、电石渣、赤泥、碱渣、煤矸石的一种或多种。

[0013] 所述集料包括山砂、河砂、尾砂或废石的一种或多种组成。

[0014] 所述减水剂为木质素磺酸盐类减水剂、萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂、氨基磺酸盐系高效减水剂、脂肪酸系高效减水剂、聚羧酸盐系高效减水剂的一种或多种。

[0015] 所述含铜危险废物是按《固体废物浸出毒性方法水平振荡法》(HJ557-2009)规定的浸出程序对固体废物进行浸出实验，浸出液中铜浓度超过GB5083.3-2007《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》所规定的阈值100mg/L的危险固体废物。

[0016] 所述的矿渣为冶金高炉炼铁过程产生的炉渣用水急速冷却后形成的粒状高炉渣，也称为水渣或水淬渣，主要化学成份范围为：CaO38%～49%，SiO₂ 26%～42%，Al₂O₃ 6%～17%，MgO1%～13%，MnO0.1%～2%，FeO0.07%～2.5%，S0.2%～1.5%。其他指标满足GB/T18046-2008的要求。

[0017] 所述的钢渣粉为炼钢过程中产生的炉渣，其中硅酸三钙含量C₃S 5%～30%，硅酸二钙含量C₂S 5%～30%，R0相含量10%～38%，三氧化二铁含量2%～8%，氢氧化钙含量0.5%～5%，氢氧化铁含量0.5%～5%，游离氧化钙含量0.01%～3%，碳酸钙含量0.01%～10%，碳酸镁含量为0.01%～8%，碳酸铁含量为0.01%～3%，其它0.01%～3%。其他指标满足GB/T 20491-2006的要求。

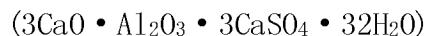
[0018] 所述工业副产石膏是指工业生产中由化学反应生成的以硫酸钙(主要为无水和二水硫酸钙)为主要成分的工业副产品，包括脱硫石膏、磷石膏、氟石膏、柠檬石膏、废陶模石膏的一种或多种。

[0019] 该胶结剂的作用机理如下：

[0020] 充填料能够取得良好的强度,使其中的胶结剂水化产生足够的C-S-H凝胶是核心问题。而对充填料强度贡献最大的C-S-H凝胶中 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO}+\text{MgO})$ 的摩尔比在0.6~0.8的范围以内。已有足够的研究结果表明在这个范围内C-S-H凝胶中的该比值越高,其对充填料的强度贡献越大。C-S-H凝胶是由硅氧四面体连接而成的链状构造硅酸盐,而水淬粒化高炉矿渣中 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO}+\text{MgO})$ 的摩尔比在0.9以上。

[0021] 钢渣中 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})$ 比值很低,一般低于0.15。因此若把钢渣磨成微粉,钢渣微粉为充填料的胶凝硬化和强度增长提供硅(铝)氧四面体的能力极弱。在C-S-H凝胶中,不仅大量硅氧四面体能够被铝氧四面体和一定量的铁氧四面体取代,并且其中的钙离子可被大量的镁离子、亚铁离子等二价离子取代。因此,如果能将钢渣粉磨成微米级细粉,使其能够较快发生水化反应,就能为胶凝体系提供大量的二价金属阳离子。

[0022] 粒化高炉矿渣中氧化铝的含量一般较高,并且在高炉矿渣的玻璃体中以铝氧四面体形式与硅氧四面体链接。当高炉矿渣与钢渣所形成的较高pH值溶液接触时,铝氧四面体倾向于从硅氧四面体的链接中解聚进入溶液。当体系中有较多石膏存在时,可快速发生钙矾石的结晶反应。



[0024] 钙矾石是一个溶解度很低的复盐。C.B.Satish等在Chemical Geology,(148)1998,第1~19页中报道的钙矾石溶度积常数为 $10^{-111.6}$ 。其不断的结晶导致溶液中 Al^{3+} 离子浓度的降低,使上述反应式的平衡向右移动,反应不断进行。 Al^{3+} 离子的大量溶出使粒化高炉矿渣微粉中的铝氧四面体与硅氧四面体链接断开,并使剩下的硅氧四面体活性大幅度提高,从而不断产生硅(铝)氧四面体的解聚,给大量C-S-H凝胶的生成创造了条件。

[0025] 大量C-S-H凝胶的生成不仅需要大量活性的硅(铝)氧四面体,并且需要大量的钙、镁、铁等二价阳离子。而钢渣的水化可以有效提供这些二价金属阳离子。因此磨成微米级的超细钢渣微粉与高炉水淬矿渣微粉、工业副产石膏微粉协同作用,可制成替代水泥的矿山充填用胶结剂。

[0026] 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法,其特征在于:将经活化处理后的胶结剂与集料,含铜危险废物,减水剂,加水混合均匀,具体步骤如下:

[0027] (1) 将含水率0.01%~1%的所需原料矿渣、钢渣、工业副产石膏按干基重量百分比以30%~90%、0%~50%、5%~20%单独或混合粉磨至比表面积200~600m²/Kg,与水泥、尾矿、粒化电炉磷渣、粒化铬铁渣、粉煤灰、电石渣、赤泥、碱渣、煤矸石的一种或多种经活化处理后混匀制得胶结剂;

[0028] (2) 将含铜危险废物烘干至含水率0.01%~1%粉磨至比表面积100~1000m²/Kg,按胶结剂/集料重量比为1/4~1/8,含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重量比为1/100~1/10,添加减水剂0%~1%,料浆质量分数为65%~82%,搅拌均匀就可得到合格的矿山用胶结充填料。

[0029] 所述活化处理包括粉磨,煅烧,碱激发的一种或多种处理方式。

[0030] 所述充填料凝固后,铜的浸出浓度低于饮用水标准即≤1mg/L。

[0031] 本发明与现有技术相比,具有益效果和优点在于:

[0032] 1. 矿山用胶结充填料的原料90%以上来源于工业固体废弃物。

[0033] 2. 矿山用胶结充填料在处理工业固体废弃物的同时, 协同处置含铜危险废物, 实现以废治废。

[0034] 3. 协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的强度符合充填采矿法的要求, 同时铜的浸出液浓度在饮用水标准以下, 完全实现“无害化”, 并节约安全填埋所需的大面积土地。

[0035] 4. 协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法非常简单易操作, 能耗低, 所用的设备非常常见, 因而成本低, 没有新的固体废弃物产生, 对环境污染很小, 十分环保。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0037] 实施例1

[0038] 一种矿山用胶凝剂, 由以下重量百分比的原料制备而成:

矿渣	65%
钢渣	23%
脱硫石膏	12%

[0039] 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法, 其特征在于: 将经活化处理后的胶结剂与集料, 含铜危险废物, 减水剂, 加水混合均匀, 具体步骤如下:

[0040] (1) 分别将所需原料矿渣, 钢渣, 脱硫石膏烘干至含水率0.01%~1%, 然后将矿渣、钢渣、脱硫石膏按干基重量百分比分别以65%、23%、12%单独粉磨至比表面积420m²/Kg、460m²/Kg、380m²/Kg在混料机中混匀制得胶结剂;

[0041] (2) 将含铜危险废物烘干至含水率0.01%~1%粉磨至比表面积150m²/Kg, 按胶结剂/集料重量比为1/4, 含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重量比为1/20, 添加木质素磺酸类减水剂0.4%, 料浆质量分数为81.94%, 搅拌均匀就可得到合格的矿山用胶结充填料。

[0042] 含铜危险废物垃圾焚烧飞灰的铜毒性浸出结果为123mg/L。

[0043] 集料选用铅锌矿分级尾砂。

[0044] 实验一、实施例1制备的用于协同固化含铜危险废物的胶结充填料进行单轴无限测抗压强度实验和铜毒性浸出实验。

[0045] 1. 实验方法

[0046] 1) 实验组: 将实施例1所述充填料注入70.7×70.7×70.7mm的标准试模里, 用振动台震荡30s;

[0047] 2) 对照组: 用42.5级水泥作为胶结剂, 其他步骤和试验组完全相同;

[0048] 3) 实验组和对照组静停养护24h后拆模, 分别放入标准养护箱进行养护, 待到龄期节点分别进行单轴无侧限抗压强度测试和铜毒性浸出测试。

[0049] 2. 实验结果

[0050] 1) 单轴无侧限抗压强度测试结果如下表所示:

龄期	单轴无侧限抗压强度/MPa	
	实验组	对照组
3d	7.97	5.68
7d	16.14	8.56
28d	24.05	14.75

[0051] 2) 试验组全固废胶结体的铜浸出液浓度结果如下所示:

龄期	铜浸出浓度/mg/L			
	实验组	对照组	饮用水标准	检出限
3d	ND	ND	1	0.001
7d	ND	ND		
28d	ND	ND		

ND是指铜浸出浓度低于检出限

[0052] 实施例2

[0053] 一种矿山用胶凝剂,由以下重量百分比的原料制备而成:

矿渣	50%
钢渣	20%
磷石膏	15%
粉煤灰	10%
碱渣	5%

[0054] 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法,其特征在于:将经活化处理后的胶结剂与集料,含铜危险废物,减水剂,加水混合均匀,具体步骤如下:

[0055] (1) 分别将所需原料矿渣、钢渣、磷石膏烘干至含水率0.01%~1%,然后将矿渣、钢渣、磷石膏按干基重量百分比分别以50%、20%、15%单独粉磨至比表面积430m²/Kg、480m²/Kg、320m²/Kg,与烘干至含水率0.01%~1%按干基重量百分比分别为10%粉磨至360m²/Kg的粉煤灰,烘干至含水率0.01%~1%按干基重量百分比分别为5%经碱激发处理后粉末至200m²/Kg的碱渣在混料机中混匀制得胶结剂;

[0056] (2) 将含铜危险废物烘干至含水率0.01%~1%粉磨至比表面积200m²/Kg,按胶结剂/集料重量比为1/5,含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重量比为1/15,料浆质量分数为70%,搅拌均匀就可得到合格的矿山用胶结充填料。

[0057] 含铜危险废物铜火法冶炼烟气净化产生的收尘渣的铜毒性浸出结果为131mg/L。

[0058] 集料选用铅锌矿全尾砂和河沙,铅锌矿全尾砂和河沙的质量比为4/1。

[0059] 实验二、实施例2制备的用于协同固化含铜危险废物的胶结充填料进行单轴无限测抗压强度实验和铜毒性浸出实验。

[0060] 1. 实验方法

[0061] 1) 实验组: 将实施例2所述充填料注入 $70.7 \times 70.7 \times 70.7\text{mm}$ 的标准试模里, 用振动台震荡30s;

[0062] 2) 对照组: 用32.5级水泥作为胶结剂, 其他步骤和试验组完全相同;

[0063] 3) 实验组和对照组静停养护24h后拆模, 放入 40°C 蒸养箱内养护, 待到龄期节点分别进行单轴无侧限抗压强度测试和铜毒性浸出测试。

[0064] 2. 实验结果

[0065] 1) 单轴无侧限抗压强度测试结果如下表所示:

龄期	单轴无侧限抗压强度/MPa	
	实验组	对照组
3d	1.44	1.25
7d	2.37	1.79
28d	3.35	2.82

[0066] 2) 试验组全固废胶结体的铜浸出液浓度结果如下所示:

龄期	铜浸出浓度/mg/L			
	实验组	对照组	饮用水标准	检出限
3d	0.005	0.013		
7d	0.002	0.007	1	0.001
28d	ND	0.009		

ND是指铜浸出浓度低于检出限

[0067] 实施例3

[0068] 一种矿山用胶凝剂, 由以下重量百分比的原料制备而成:

矿渣	42%
钢渣	20%
脱硫石膏	8%
氟石膏	5%
粒化电炉磷渣	15%
电石渣	10%

[0069] 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法, 其特征在于: 将经活化处理后的胶结剂与集料, 含铜危险废物, 减水剂, 加水混合均匀, 具体步骤如下:

[0070] (1) 分别将所需原料矿渣、钢渣、脱硫石膏、氟石膏烘干至含水率 $0.01\% \sim 1\%$, 然后将矿渣、钢渣、脱硫石膏、氟石膏按干基重量百分比分别以42%、20%、8%、5%单独粉磨至比表面积 $480\text{m}^2/\text{Kg}$ 、 $510\text{m}^2/\text{Kg}$ 、 $330\text{m}^2/\text{Kg}$ 、 $310\text{m}^2/\text{Kg}$, 与烘干至含水率 $0.01\% \sim 1\%$ 按干基

重量百分比分别为15%、10%单独磨细至 $440\text{m}^2/\text{Kg}$ 、 $370\text{m}^2/\text{Kg}$ 的粒化电炉磷渣、电石渣在混料机中混匀制得胶结剂；

[0071] (2) 将含铜危险废物烘干至含水率0.01%~1%粉磨至比表面积 $200\text{m}^2/\text{Kg}$,按胶结剂/集料重量比为1/7,含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重量比为1/25,料浆质量分数为72%,搅拌均匀就可得到合格的矿山用胶结充填料。

[0072] 含铜危险废物废水处理污泥的铜毒性浸出结果为 154mg/L 。

[0073] 尾砂选用铁矿全尾砂。

[0074] 实验三、实施例3制备的用于协同固化含铜危险废物的胶结充填料进行单轴无限测抗压强度实验和铜毒性浸出实验。

[0075] 1. 实验方法

[0076] 1) 实验组:将实施例3所述充填料注入 $70.7 \times 70.7 \times 70.7\text{mm}$ 的标准试模里,用振动台震荡30s;

[0077] 2) 对照组:用32.5级水泥作为胶结剂,其他步骤和试验组完全相同;

[0078] 3) 实验组和对照组静停养护24h后拆模,分别放入 40°C 蒸养箱内养护,待到龄期节点分别进行单轴无侧限抗压强度测试和铜毒性浸出测试。

[0079] 2. 实验结果

[0080] 1) 单轴无侧限抗压强度测试结果如下表所示:

龄期	单轴无侧限抗压强度/MPa	
	实验组	对照组
3d	0.84	0.45
7d	1.39	0.83
28d	2.98	1.61

[0081] 2) 试验组全固废胶结体的铜浸出液浓度结果如下所示:

龄期	铜浸出浓度/mg/L			
	实验组	对照组	饮用水标准	检出限
3d	0.54	1.39		
7d	0.60	0.93	1	0.001
28d	0.27	0.64		

ND是指铜浸出浓度低于检出限

[0082] 实施例4

[0083] 一种矿山用胶凝剂,由以下重量百分比的原料制备而成:

矿渣

45%

钢渣	30%
柠檬石膏	15%
水泥	5%
铁尾矿	5%

[0084] 一种用于协同处置含铜危险废物的矿山用胶结充填料的制备方法，其特征在于：将经活化处理后的胶结剂与集料，含铜危险废物，减水剂，加水混合均匀，具体步骤如下：

[0085] (1) 分别将所需原料矿渣、钢渣、柠檬石膏烘干至含水率0.01%～1%，然后将矿渣、钢渣、柠檬石膏按干基重量百分比分别以45%、30%、15%单独粉磨至比表面积390m²/Kg、400m²/Kg、380m²/Kg，与烘干至含水率0.01%～1%按干基重量百分比分别为5%、5%单独磨细至380m²/Kg、280m²/Kg的水泥、铁尾矿在混料机中混匀制得胶结剂；

[0086] (2) 将含铜危险废物烘干至含水率0.01%～1%粉磨至比表面积300m²/Kg，按胶结剂/集料重量比为1/6，含铜危险废物/(胶结剂+集料)的重量比为1/20，料浆质量分数为75%，搅拌均匀就可得到合格的矿山用胶结充填料。

[0087] 含铜危险废物废水处理污泥的铜毒性浸出结果为109mg/L。

[0088] 尾砂选用铁矿全尾砂。

[0089] 实验四、实施例4制备的用于协同固化含铜危险废物的胶结充填料进行单轴无限测抗压强度实验和铜毒性浸出实验。

[0090] 1. 实验方法

[0091] 1) 实验组：将实施例4所述充填料注入70.7×70.7×70.7mm的标准试模里，用振动台震荡30s；

[0092] 2) 对照组：用32.5级水泥作为胶结剂，其他步骤和试验组完全相同；

[0093] 3) 实验组和对照组静停养护24h后拆模，分别放入40℃蒸养箱内养护，待到龄期节点分别进行单轴无侧限抗压强度测试和铜毒性浸出测试。

[0094] 2. 实验结果

[0095] 1) 单轴无侧限抗压强度测试结果如下表所示：

龄期	单轴无侧限抗压强度/MPa	
	实验组	对照组
3d	0.94	0.77
7d	1.89	1.09
28d	3.94	2.21

[0096] 2) 试验组全固废胶结体的铜浸出液浓度结果如下所示：

龄期	铜浸出浓度/mg/L			
	实验组	对照组	饮用水标准	检出限
3d	0.79	2.33		
7d	0.62	2.14	1	0.001
28d	0.39	1.25		

ND是指铜浸出浓度低于检出限

[0097] 从试验一到试验四的抗压强度测试结果和铜浸出浓度结果可以看出,本发明提供的矿山充填用胶结剂与水泥固化体强度方面有明显优势;固化体不同龄期的铜浸出浓度均在饮用水标准以下,甚至 $\leq 1\mu\text{g}/\text{L}$ 。总之,该用于协同处置含铜危险废物的胶结充填料的制备工艺简单,强度高,固化铜效果优异。