



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103145354 A

(43) 申请公布日 2013.06.12

(21) 申请号 201310060028.X

(22) 申请日 2013.02.26

(71) 申请人 河南农业大学

地址 450002 河南省郑州市文化路 95 号

(72) 发明人 张发文 沈连峰 袁远 杨建涛

余倩 寇渊博

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 刘建芳

(51) Int. Cl.

*C04B 7/153* (2006.01)

*C04B 7/36* (2006.01)

*C04B 28/08* (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

### (54) 发明名称

一种无熟料复合型尾砂固结剂及其制备方法和应用

### (57) 摘要

本发明涉及一种无熟料复合型尾砂固结剂及其制备方法和应用,其重量百分组成如下:高炉水淬矿渣 55-72%、脱硫灰渣 20-35%、复合激发剂 2-15%。本发明不仅为这类工业固体废物的综合利用开辟了新的途径,而且降低了尾砂胶结充填成本,实现了以废治废的目的,从而获得显著的经济、社会和环境效益。

1. 一种无熟料复合型尾砂固结剂,其特征在于,其重量百分组成如下:高炉水淬矿渣 55-72%、脱硫灰渣 20-35%、复合激发剂 2-15%。
2. 如权利要求 1 所述的无熟料复合型尾砂固结剂,其特征在于,所述复合激发剂的质量百分组成如下:碱性激发剂 50-70%;硫酸盐激发剂 20-40%;氯盐激发剂 0-10%。
3. 如权利要求 2 所述的无熟料复合型尾砂固结剂,其特征在于,所述的碱性激发剂选自生石灰、消石灰、化工石灰、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中的一种或几种。
4. 如权利要求 2 所述的无熟料复合型尾砂固结剂,其特征在于,所述的硫酸盐激发剂选自二水石膏、无水石膏、化工石膏、明矾、 $\text{FeSO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的一种或几种。
5. 如权利要求 2 所述的无熟料复合型尾砂固结剂,其特征在于,所述的氯盐激发剂选自  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  或  $\text{CaCl}_2$  中的一种或几种。
6. 如权利要求 1-5 任一所述的无熟料复合型尾砂固结剂,其特征在于,原料矿渣、脱硫灰渣的含水率控制在 1% 以下。
7. 权利要求 1 所述无熟料复合型尾砂固结剂的制备方法,其特征在于,按比例取各原料烘干后均匀混合然后研磨至比表面积不小于  $400\text{m}^2/\text{kg}$  即得所述无熟料复合型尾砂固结剂。
8. 如权利要求 7 所述的无熟料复合型尾砂固结剂的制备方法,其特征在于,混合研磨时,将矿渣、脱硫灰渣、复合激发剂全部投入到球磨机中,在料球比 1:9-11 的条件下研磨 1-1.5h。
9. 权利要求 1 所述无熟料复合型尾砂固结剂的应用,其特征在于,将尾砂固结剂与尾砂、水混合均匀制得料浆,经过反应将料浆固结;料浆中,尾砂固结剂的掺入量为尾砂质量的 5-10%。
10. 如权利要求 9 所述无熟料复合型尾砂固结剂的应用,其特征在于,料浆的浓度为 70-80%。

## 一种无熟料复合型尾砂固结剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种无熟料复合型尾砂固结剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 在金属矿山作业中,会产生大量的固体废料,其中尾矿含量最高。大量堆存的尾矿不仅占用土地资源、破坏地貌植被,其含有的铅、镉等重金属元素和化学药剂等,更会造成对地表水、地下水及大气环境的污染。胶结充填技术的应用不仅可以充分利用矿山固体废料,提高充填体的强度,有效地抑制围岩的破坏,从而避免地表塌陷,保护生态环境,同时也消除或减少了矿山固体废料排放的负面影响。

[0003] 国内外矿山胶结充填中,大都采用尾砂为骨料、通用水泥作为胶凝材料,通过搅拌混合后形成低标号混凝土,输送到井下采场以构筑工作地板或岩层支护人工矿柱等。当水泥做胶结固化材料时,对充填料的粒度有一定要求,存在价格高、凝结时间长、脱水难、形成的充填体耐热性和耐腐蚀性较差等问题。此外,水泥生产不仅消耗大量的石灰石、粘土和石膏等矿产资源,而且高温烧制阶段造成大量的能源损耗。经研究发现,每生产 1t 水泥熟料排放 0.89-1.22t 二氧化碳,所以水泥产业也是属于严重污染环境的工业之一。

[0004] 近些年来,矿山通常采用冶炼厂水淬炉渣、火力发电厂粉煤灰、铝厂赤泥等具有潜在活性的工业副产品代替部分硅酸盐水泥用于降低充填成本;而且国内外很多专家也在致力于矿山充填中新型胶凝材料的研究工作,如高水速凝材料(CN90103141.0)、全砂土固结充填材料(CN99106222.1)、HAS 固化剂(CN98113594.3)、一种新型尾砂固结剂(CN201010119043.3)、一种尾矿充填用的氟石膏基胶凝材料(CN201210145495.8)等。但这些研制出的新型胶凝材料原料中均有水泥熟料存在,而且普遍具有成本较高、投资大、生产工艺复杂等问题,不便于在更广泛领域中推广应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种无熟料复合型尾砂固结剂及其制备方法,成本低且生产工艺简单。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:

一种无熟料复合型尾砂固结剂,其重量百分组成如下:高炉水淬矿渣 55-72%、脱硫灰渣 20-35%、复合激发剂 2-15%。

[0007] 所述复合激发剂的质量百分组成如下:碱性激发剂 50-70%;硫酸盐激发剂 20-40%;氯盐激发剂 0-10%。

[0008] 所述的碱性激发剂选自生石灰、消石灰、化工石灰、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中的一种或几种。

[0009] 所述的硫酸盐激发剂选自二水石膏、无水石膏、化工石膏、明矾、 $\text{FeSO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的一种或几种。

[0010] 所述的氯盐激发剂选自  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  或  $\text{CaCl}_2$  中的一种或几种。

[0011] 原料矿渣、脱硫灰渣的含水率控制在 1% 以下。

[0012] 本发明还提供了一种优选的所述无熟料复合型尾砂固结剂的制备方法,其特征在于,按比例取各原料烘干后均匀混合然后研磨至比表面积不小于  $400\text{m}^2/\text{kg}$  即得所述无熟料复合型尾砂固结剂。

[0013] 混合研磨时,将矿渣、脱硫灰渣、复合激发剂全部投入到球磨机中,在料球比 1:9-11 的条件下研磨 1-1.5h。

[0014] 所述无熟料复合型尾砂固结剂的应用,将尾砂固结剂与尾砂、水混合均匀制得料浆,经过反应将料浆固结;料浆中,尾砂固结剂的掺入量为尾砂质量的 5-10%。

[0015] 料浆的浓度为 70-80%。

[0016] 本发明提供了一种无熟料复合型尾砂固结剂,它以冶炼厂排放的高炉水淬矿渣和燃煤电厂烟气脱硫处理产生的脱硫灰渣为主要原料,添加一定比例的复合激发剂,经过混合研磨而成。

[0017] 矿渣是钢铁生产过程中排放的工业废渣,它本身不具有水硬性,但具有较好的潜在活性,通过加入激发剂后可以发生水化硬化;脱硫灰渣是半干、干法烟气脱硫产生的固体废物,可以用于制备水泥缓凝剂、胶凝材料。利用矿渣和脱硫灰渣这一类工业副产物作为主料,在常温下通过激发剂的作用生产出强度高、耐久性强的环保节能型固结剂,替代普通硅酸盐水泥用于矿山胶结充填技术中。整个制备工艺无需高温煅烧处理,不仅减少工业废渣的二次污染,还大幅降低能源消耗。

[0018] 总体上,本发明的优点主要体现在如下几个方面:

其一,本发明采用矿渣和脱硫灰渣作为尾砂固结剂的主要原料,且这类工业废渣利用率较高,其混合掺入量高达 85% 以上,既可实现矿渣和脱硫灰渣的综合资源化利用,又能解决其大量堆放占用土地资源的难题。

[0019] 其二,本发明原料中不含熟料,无需对原料进行高温煅烧,而采用机械研磨手段不仅生产成本低廉、工艺简单,而且可避免因煅烧造成的高污染、高能耗现象,满足节能减排的需求。

[0020] 其三,本发明利用矿渣、脱硫灰渣和复合激发剂之间化学激发效应,所得尾砂固结剂具有固化效果好、早期强度高、后期强度增长快的特点。

[0021] 本发明不仅为这类工业固体废物的综合利用开辟了新的途径,而且降低了尾砂胶结充填成本,实现了以废治废的目的,从而获得显著的经济、社会和环境效益。

## 具体实施方式

[0022] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

### 实施例 1

无熟料复合型尾砂固结剂,其重量百分组成如下:矿渣 68%、脱硫灰渣 25%、复合激发剂 7%。

[0023] 其中矿渣是由钢铁冶炼厂高炉经水淬后排出的废渣经过烘干得到的原料,检测其含水率为 0.76%;脱硫灰渣是由燃煤电厂烟气脱硫工艺所产生的脱硫副产物经过烘干得到的原料,检测其含水率为 0.65%;复合激发剂中各组分为:生石灰 63%,无水石膏 35%, $\text{ZnCl}_2$  2%。

[0024] 制备步骤:将矿渣、脱硫灰渣、复合激发剂全部投入球磨机中,在料球比 1:10 的条件下强制研磨 1h,直至获得比表面积不小于  $400\text{m}^2/\text{kg}$  的尾砂固结剂。

[0025] 尾砂固结实验:将采矿尾砂与水混合形成浓度均匀的料浆,加入一定量尾砂固结剂(同时与华新水泥进行对比),并在搅拌机中将料浆均匀混合 2min,以形成重量浓度为 77% 的料浆,倒入  $70.7\text{mm}\times 70.7\text{mm}\times 70.7\text{mm}$  三联金属试模,静置一天后拆模编号并密封,放入标准养护室进行养护,养护室温度严格控制在  $20^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ ,湿度控制在 90% 以上,到规定龄期进行无侧限抗压强度试验,要求每个试样做三个平行样,结果取平均值。

[0026] 尾砂固结体的抗压强度测试如下:

固化材料	料浆浓度/%	掺灰量/%	抗压强度/MPa			
			3d	7d	28d	60d
尾砂	77	5	0.41	1.30	2.17	2.49
固结剂	77	10	0.68	1.71	2.89	3.25
华新水泥	77	10	0.35	1.02	1.93	2.35

掺灰量 = 尾砂固结剂质量 / 尾砂质量  $\times 100\%$ ; 料浆浓度 = (尾砂固结剂质量 + 尾砂质量) / (尾砂固结剂质量 + 尾砂质量 + 水)

#### 实施例 2

无熟料复合型尾砂固结剂,其重量百分组成如下:矿渣 60%、脱硫灰渣 35%、复合激发剂 5%。

[0027] 其中矿渣是由钢铁冶炼厂高炉经水淬后排出的废渣经过烘干得到的原料,检测其含水率为 0.58%;脱硫灰渣是由燃煤电厂烟气脱硫工艺所产生的脱硫副产物经过烘干得到的原料,检测其含水率为 0.77%;复合激发剂中各组分分为:消石灰 55%,二水石膏 40%, $\text{KC12\%}$  和  $\text{CaCl}_2$ 3%。

[0028] 制备步骤如下:将矿渣、脱硫灰渣、复合激发剂全部投入球磨机中,在料球比 1:9 的条件下强制研磨 1.5h,直至获得比表面积不小于  $400\text{m}^2/\text{kg}$  的尾砂固结剂。

[0029] 尾砂固结实验:将不同类型采矿尾砂分别与水混合形成浓度均匀的料浆,加入一定量尾砂固结剂,并在搅拌机中将料浆均匀混合 2min,以形成重量浓度为 75% 的料浆,倒入  $70.7\text{mm}\times 70.7\text{mm}\times 70.7\text{mm}$  三联金属试模,静置一天后拆模编号并密封,放入标准养护室进行养护,养护室温度严格控制在  $20^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ ,湿度控制在 90% 以上,到规定龄期进行无侧限抗压强度试验,要求每个试样做三个平行样,结果取平均值。

[0030] 尾砂固结体的抗压强度测试如下:

尾砂 类型	料浆浓 度/%	掺灰量 /%	抗压强度/MPa			
			3d	7d	28d	60d
铁矿	75	5	0.44	1.17	1.95	2.53
尾砂	75	10	0.71	1.43	2.39	3.89
钼矿	75	5	0.39	0.99	1.74	2.06
尾砂	75	10	0.65	1.15	2.07	3.26

掺灰量 = 尾砂固结剂质量 / 尾砂质量 × 100% ; 料浆浓度 = (尾砂固结剂质量 + 尾砂质量) / (尾砂固结剂质量 + 尾砂质量 + 水)

### 实施例 3

无熟料复合型尾砂固结剂,其重量百分组成如下:矿渣 55%、脱硫灰渣 39%、复合激发剂 6%。

[0031] 其中矿渣是由钢铁冶炼厂高炉经水淬后排出的废渣经过烘干得到的原料,检测其含水率为 0.65%;脱硫灰渣是由燃煤电厂烟气脱硫工艺所产生的脱硫副产物经过烘干得到的原料,检测其含水率为 0.80%;复合激发剂中各组分:消石灰 40%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  15%,明矾 25%,无水石膏 15%,  $\text{CaCl}_2$  5%。

[0032] 制备步骤如下:将矿渣、脱硫灰渣、复合激发剂全部投入球磨机中,在料球比 1:11 的条件下强制研磨 1.2h,直至获得比表面积不小于  $400\text{m}^2/\text{kg}$  的尾砂固结剂。

[0033] 尾砂固结实验:将分级尾砂(来自尾矿分级站)和全尾砂分别与水混合形成浓度均匀的料浆,加入一定量尾砂固结剂,并在搅拌机中将料浆均匀混合 2min,以形成重量浓度为 75% 的料浆,倒入  $70.7\text{mm} \times 70.7\text{mm} \times 70.7\text{mm}$  三联金属试模,静置一天后拆模编号并密封,放入标准养护室进行养护,养护室温度严格控制在  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ,湿度控制在 90% 以上,到规定龄期进行无侧限抗压强度试验,要求每个试样做三个平行样,结果取平均值。

[0034] 尾砂固结体的抗压强度测试如下:

尾砂 类型	料浆浓 度/%	掺灰量 /%	抗压强度/MPa			
			3d	7d	28d	60d
分级 尾砂	75	5	0.30	0.71	1.43	1.94
	75	10	0.59	1.01	1.92	2.68
全尾砂	75	5	0.45	0.89	1.64	2.11
	75	10	0.70	1.22	2.37	3.23

掺灰量 = 尾砂固结剂质量 / 尾砂质量 × 100% ; 料浆浓度 = (尾砂固结剂质量 + 尾砂质量) / (尾砂固结剂质量 + 尾砂质量 + 水)

上述实施例为本发明优选的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明所作的改变均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。