



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102910888 A

(43) 申请公布日 2013.02.06

(21) 申请号 201210411684.5

(22) 申请日 2012.10.24

(71) 申请人 贵州开磷(集团)有限责任公司

地址 550002 贵州省贵阳市中华南路 203 号  
海天大厦 12 层

(72) 发明人 屈庆麟 李凯 杨永彬 李文成

杨步雷 肖天佐 李泽钢

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限

公司 11002

代理人 谷庆红

(51) Int. Cl.

C04B 28/26 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种用于矿山井巷充填的混合物料

(57) 摘要

本发明公开了一种用于矿山井巷充填的混合物料,主要是由黄磷炉渣与磷石膏、石灰和水玻璃溶液组成的;其制备方法是先将黄磷炉渣与磷石膏烘干,分别磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,按重量份称量后,混合均匀,再按重量份加入水玻璃溶液和石灰,搅拌均匀,即得。本发明的前期脱水性好,凝固时间满足要求,可取代磷石膏充填胶结用的水泥和粉煤灰,不仅有效利用了黄磷炉渣和磷石膏,还可以不用水泥、水泥熟料作原料,降低生产成本,提高企业经济效益。

1. 一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:它主要是由以下重量份的原料组成:

黄磷炉渣 5 ~ 6 份,磷石膏 5 ~ 30 份,水玻璃溶液 10 ~ 20 份,石灰 1 ~ 3 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:原料的重量份数为:

黄磷炉渣 5 份,磷石膏 15 份,水玻璃溶液 10 份,石灰 3 份。

3. 根据权利要求 1 所述的一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:所述黄磷炉渣是在电炉法制取黄磷过程中,处于在熔融状态下的黄磷炉渣经水淬而冷却所产生的,其主要成分为硅酸盐玻璃体,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  总含量为 85% ~ 90%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:磷石膏是湿法磷酸生产时的工业副产物,其  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  含量为 85% 以上。

5. 根据权利要求 1 所述的一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:所述石灰是指生石灰或者熟石灰。

6. 根据权利要求 1 所述的一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:所述水玻璃溶液由固体  $\text{NaOH}$ 、水,以及模数为 3.1 ~ 3.4、硅酸钠浓度为 35% 的水玻璃原溶液按照以下重量份配制而成:

固体  $\text{NaOH}$  4.27 ~ 21.13 份,水 828 ~ 963 份,水玻璃原溶液 32 ~ 158.48 份。

三者的重量份数之和为 1000 份。

7. 根据权利要求 1 所述的一种用于矿山井巷充填的混合物料,其特征在于:其制备方法为:先将黄磷炉渣与磷石膏烘干,分别磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,按重量份称量后,混合均匀,再按重量份加入水玻璃溶液和石灰,搅拌均匀,即得。

## 一种用于矿山井巷充填的混合物料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种充填材料,尤其是一种用于矿山井巷充填的混合物料。

### 背景技术

[0002] 目前用于矿山井巷充填的混合物料为水泥、粉煤灰、磷石膏,其中水泥、粉煤用量分别约各占总物料量的六分之一。水泥和粉煤灰为外购材料,对大型矿山化工的生产资金调配产生了一定压力。据国内外黄磷炉渣综合应用研究结果,黄磷炉渣是一种胶凝材料,可以作为水泥等胶结剂的替代品。我国很多大型磷化工厂每年能排放大量的黄磷炉渣,若用其取代磷石膏充填胶结用的水泥和粉煤灰,就可节省大量水泥,降低生产成本,提高企业经济效益。因此对于黄磷炉渣如何改性、如何实现与磷石膏混合后用于矿山充填,是现有技术中亟待解决的问题。

[0003] CN101781111A 公开了一种矿山充填料用胶结料,包括经水急冷处理的炼铁水淬渣 75%~85%、激发剂 15~22%、增强剂 0~5%,其中激化剂包括石灰或熟石灰,其 CaO 含量占干料重量比例的 70%~80%,而增强剂包括石膏,原料磨细粒度为 +0.071mm,所占比例不超过 12%。该方案是以经谁急冷处理的炼铁水淬渣为主要原料,不适于磷化工企业实现黄磷炉渣的有效利用。

[0004] CN102584125A 公开了一种用于矿山充填的磷渣复合材料,是以磷渣粉、柠檬酸或三乙酸、碳酸盐、氟硅酸盐、重质碳酸钙、水泥熟料为原料制成的,该方案虽能替代水泥,降低填充材料的成分,提高磷石膏利用量,但原料组成中仍有水泥熟料。

[0005] 本发明人通过对磷化工排放的黄磷炉渣和磷石膏主要成分和组成结构进行深入研究,而得到一种能有效利用黄磷炉渣和磷石膏,使其复合矿山充填料要求的混合物料及这种混合物料的制备方法。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种用于矿山充填的混合物料,解决了黄磷炉渣的改性问题,实现了黄磷炉渣与磷石膏混合后用于矿山充填,可以不用水泥、水泥熟料作原料。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案予以实现的。

[0008] 一种用于矿山井巷充填的混合物料,主要是由以下重量份的原料组成:

[0009] 黄磷炉渣 5~6 份,磷石膏 5~30 份,水玻璃溶液 10~20 份,石灰 1~3 份。

[0010] 进一步的,原料的重量份数为:

[0011] 黄磷炉渣 5 份,磷石膏 15 份,水玻璃溶液 10 份,石灰 3 份。

[0012] 所述黄磷炉渣是在电炉法制取黄磷过程中,处于在熔融状态下的黄磷炉渣经水淬而冷却所产生的,其主要成分为硅酸盐玻璃体, SiO<sub>2</sub> 和 CaO 总含量为 85%~90%。

[0013] 磷石膏是湿法磷酸生产时的工业副产物,其 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 含量为 85% 以上。

[0014] 所述石灰是指生石灰或者熟石灰。

[0015] 所述水玻璃溶液由固体 NaOH、水,以及模数为 3.1~3.4、硅酸钠浓度为 35% 的水

玻璃原溶液按照以下重量份配制而成：

[0016] 固体 NaOH 4.27 ~ 21.13 份,水 828 ~ 963 份,水玻璃原溶液 32 ~ 158.48 份。

[0017] 三者的重量份数之和为 1000 份。

[0018] 上述用于矿山井巷充填的混合物的制备方法为：

[0019] 先将黄磷炉渣与磷石膏烘干,分别磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,按重量份称量后,混合均匀,再按重量份加入水玻璃溶液和石灰,搅拌均匀,即得。

[0020] 黄磷炉渣是利用磷矿石生产黄磷后的工业副产品,是电炉法制取黄磷时所产生的工业废渣,每生产 1t 黄磷排放约 11t 黄磷炉渣。在冶炼过程中,处于熔融状态下的黄磷炉渣经水淬而冷却,经分析其中的主要成分是硅酸盐玻璃体, $\text{SiO}_2$  和 CaO 总含量近 90%,属于高钙高硅渣;其主要矿物成分与水泥熟料的基本矿物成分类似,性能与水淬高炉矿渣接近,具有潜在的水化活性。

[0021] 磷石膏为湿法磷酸生产时的工业副产物,主要成分  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  占 85% 以上;黄磷炉渣和磷石膏放射性的内照指数和外照指数均小于 1.0,可用于建材生产及其它应用。磷石膏的主要水化产物有钙矾石,水化硅酸钙,水化早期有氢氧化钙。磷石膏水化物硬化体强度发展主要是依靠钙矾石与水化硅酸钙凝胶,随着水化的进行,钙矾石与水化硅酸钙凝胶不断增加,硬化体强度不断提高,当水化趋于停止、钙矾石与水化硅酸钙不再生成时,硬化体强度趋于稳定。钙矾石晶体在硬化体中起骨架作用,水化硅酸钙凝胶则分布在空隙中,对降低孔隙率,提高硬化体强度起重要作用,二水磷石膏作为微集料填充在硬化体中。

[0022] 水玻璃的主要作用是破坏硅氧网结构使矿渣结晶体、玻璃体发生解体,参与基材水化反应。水玻璃水解后生成氢氧化钠和含水硅胶,氢氧化钠可提高水化液相的 PH 值,使矿渣中玻璃态硅氧网络迅速解离,加速水化反应,含水硅胶能与矿渣溶于水得到的钙离子、铝离子等反应生成 C-S-H 胶凝或水化铝硅酸钙,促进矿渣和硅酸钠的进一步水解。

[0023] 石灰的作用表现在与水玻璃溶液反应生成  $\text{CaSiO}_4$  凝胶, $\text{CaSiO}_4$  凝胶进一步失水生成固体  $\text{CaSiO}_4$ ,在强度上就有了很大的提升。

[0024] 本发明的有益效果:由于在黄磷炉渣和磷石膏的混合物充填体中添加了石灰和水玻璃,使得充填的前期脱水性好、凝固时间满足要求,可取代磷石膏充填胶结用的水泥和粉煤灰,不仅有效利用了黄磷炉渣和磷石膏,还可以不用水泥、水泥熟料作原料,降低生产成本,提高企业经济效益。

### 具体实施方式

[0025] 以下通过实施例形式,对本发明的内容作进一步详细说明,但要求保护的范围并不局限于所述。

[0026] 实施例 1

[0027] 先将黄磷炉渣与磷石膏烘干,分别磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,按重量份为黄磷炉渣 6 份、磷石膏 5 份称量后,混合均匀,再按重量份为水玻璃溶液 10 份、生石灰 1 份加入水玻璃溶液和生石灰,搅拌均匀,即得。

[0028] 其中,水玻璃溶液由固体 NaOH 21.13 份、水 878 份、水玻璃原溶液(模数为 3.2、硅酸钠浓度为 35%) 100 份组成。

[0029] 先将黄磷炉渣与磷石膏按重量份为黄磷炉渣 6 份、磷石膏 5 份,称量混合均匀后烘

干,磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,再按重量份为水玻璃溶液 10 份、生石灰 1 份加入水玻璃溶液后,搅拌均匀,即得。

[0030] 其中,水玻璃溶液由固体 NaOH 21.13 份、水 878 份、水玻璃原溶液 100 份(模数为 3.2、硅酸钠浓度为 35%)组成。

[0031] 实施例 2

[0032] 先将黄磷炉渣与磷石膏烘干,分别磨细成 200 目、筛余量小于 5% 的粉态物料,按重量份为黄磷炉渣 5 份、磷石膏 15 份称量后,混合均匀,再按重量份为水玻璃溶液 10 份、生石灰 3 份加入水玻璃溶液和生石灰,搅拌均匀,即得。

[0033] 其中,水玻璃溶液由固体 NaOH 4.27 份、水 943 份、水玻璃原溶液(模数为 3.2、硅酸钠浓度为 35%) 52.83 份组成。

[0034] 先将黄磷炉渣与磷石膏按重量份为黄磷炉渣 5 份、磷石膏 15 份,称量混合均匀后烘干,磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,再按重量份为水玻璃溶液 10 份、生石灰 3 份加入水玻璃溶液后,搅拌均匀,即得。

[0035] 其中,水玻璃溶液由固体 NaOH 4.27 份、水 943 份、水玻璃原溶液 52.83 份(模数为 3.2、硅酸钠浓度为 35%)组成。

[0036] 实施例 3

[0037] 先将黄磷炉渣与磷石膏烘干,分别磨细成 200 目、筛余量小于 5% 的粉态物料,按重量份为黄磷炉渣 5 份、磷石膏 30 份称量后,混合均匀,再按重量份为水玻璃溶液 20 份、生石灰 2 份加入水玻璃溶液和生石灰,搅拌均匀,即得。

[0038] 其中,水玻璃溶液由固体 NaOH 12.82 份、水 828 份、水玻璃原溶液(模数为 3.2、硅酸钠浓度为 35%) 158.48 份组成。

[0039] 先将黄磷炉渣与磷石膏按重量份为黄磷炉渣 5 份、磷石膏 30 份,称量混合均匀后烘干,磨细成 200 目的筛余量小于 5% 的粉态物料,再按重量份为水玻璃溶液 20 份、生石灰 2 份加入水玻璃溶液后,搅拌均匀,即得。

[0040] 其中,水玻璃溶液由固体 NaOH 12.82 份、水 828 份、水玻璃原溶液 158.48 份(模数为 3.2、硅酸钠浓度为 35%)组成。

[0041] 实施例 4 混合物料强度对比试验

[0042] 按表 1 所示的物料配比,以 60% 稠度配制水玻璃、黄磷炉渣粉和磷石膏的混合溶液,分层填充于 70.7mm×70.7mm×70.7mm 标准试模,试件制作后在实验室内(20±5℃,湿度 60%)养护至可脱模,然后对试件编号拆模。拆模后立即放入温度为 20±2℃,相对湿度为 95% 以上的标准养护室中养护检测 7 天、14 天、28 天的强度,结果见表 1。按表 3 所示的物料配比在水玻璃、黄磷炉渣粉和磷石膏的混合溶液里面加入石灰,再按前述方法制作试块并进行养护检测 7 天、14 天、28 天的强度,结果见表 4。

[0043] 表 1 水玻璃、黄磷炉渣粉和磷石膏的混合物料用量配比

[0044]

模数 M	当量 浓度 %	物料组成 (g)	水玻璃溶液配制 g			60%稠度 应加水量 g	料浆过 稠外加 水 g
		黄磷炉渣：磷石膏： 水玻璃溶液	碱用 量	水玻璃 原溶液	水用量		
1.9	2	500:1500:1000	4.27	52.83	943	1200	257
	4	500:1500:1000	8.55	105.65	885	1200	315
	6	500:1500:1000	12.82	158.48	828	1200	372

[0045] 表 2 水玻璃、黄磷炉渣粉和磷石膏的混合物料抗压检测记录表

[0046]

模数 M	当量 浓度 %	注模时 间/月. 日	固化时 间/月. 日	料浆流动性	泛霜	抗压值 Mpa		
						14天	21天	28天
1.9	2	9.23	10.12	良好, 表面有黑色 物质	有	无	0.08	0.08
	4	9.23	10.12	良好, 表面有黑色 物质	有	无	0.07	0.06
	6	9.23	10.12	良好, 表面有黑色 物质	有	无	0.08	0.07

[0047] 表 3 加入石灰的混合物料用量配比

[0048]

模 数 M	当量 浓度 /%	料浆组成 (g)	水玻璃溶液配制			60%稠度 应加水量 /g	料浆过 稠外加 水/g
		黄磷炉渣：磷石膏： 水玻璃溶液：石灰	碱用 量/g	水玻璃 原溶液 /g	水用量 /g		
1.9	4	500:1500:1000:100	8.55	105.65	885	1200	315
	4	500:1500:1000:200	8.55	105.65	885	1200	315
	4	500:1500:1000:300	8.55	105.65	885	1200	315

[0049]

[0050] 表 4 加入石灰的混合物料抗压强度检测

模数 M	当量 浓度 /%	注模 时间/ 月.日	固化 时间/ 月.日	料浆 流动 性	泛霜	抗压测试/MPa		
						14 天	21 天	28 天
[0051]  1.9	4	10.14	10.18	良好	很轻	0.29	0.43	0.68
	4	10.14	10.18	一般	很轻	0.32	0.52	0.71
	4	10.14	10.18	稠	很轻	0.34	0.56	0.72

[0052] 由表1、表2可知,只含水玻璃、黄磷炉渣粉和磷石膏的混合物料在14天没有强度,21天和28天的强度变化不大,平均值在0.1Mpa左右,没有达到矿山井巷的充填要求;在模数同为1.9,当量浓度分别为2%、4%、6%时,都有泛霜现象,而由表4可知,加入石灰的混合物料的泛霜现象很轻,几乎没有。实验试件都有一定程度的泛霜现象,是因为随着水玻璃溶液模数的降低或者当量浓度的增高,其中的碱(NaOH)含量就越多,为 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶体的析出提供足够多的 $\text{Na}^+$ ,而试验所用磷石膏为磷矿石制磷酸的工艺副产物,含一定量的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,为 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶体的析出提供了足够的 $\text{SO}_4^{2-}$ ;待料浆干燥后, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 晶体势必会析出,形成泛霜。

[0053] 由表4可知,随着石灰的加入量逐渐增加,试验试块的强度也在逐渐增加,但增加的并不多,和表2中模数同为1.9,当量浓度同为2%的相比,强度却是没有加石灰的5倍左右,但仍未达井下充填的要求。加入石灰后的固化时间为4天,和表2相比,固化时间大大缩短,而14天、21天、28天的强度都有所增加。从表4检测结果来看,随着时间的增加,强度会逐渐增加,其原因在于石灰和水玻璃都能对炉渣粉产生明显的激发作用,同属于气硬性胶凝材料,当试块放置在空气中时,这两种气硬性胶凝材料能充分发挥其气硬性,故强度会有所提升。可见,本发明所述的混合物料作为矿山井巷充填物的效果极好。