

活性煤矸石粉在注浆材料中的应用

王 凯

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要 :由于煤矸石活性差、单独与水反应慢,仅有较弱的胶凝作用,因此采用了多种活性激发复合措施充分激活煤矸石潜在的火山灰反应活性,并探讨了经活化处理过的煤矸石粉在注浆材料中的应用。研究表明,煤矸石经活化处理后,活性有显著的提高,以其作为主要原材料所研制的注浆材料早期强度高,性能优越,符合现行注浆材料检验标准,从而实现了工业废渣大掺量的“资源化”利用,具有良好的社会效益和环境效益。

关键词 :活性煤矸石粉;注浆材料;资源化利用

中图分类号 :TB42 X751 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2005)02-0042-05

注浆技术具有施工成本低、工期短、见效快、施工设备简单、需要的空间小等优点,因此在地下工程、矿井建设、土建、水利水电等领域中得到广泛的应用。但当前大多数注浆材料存在用浆量大、成本高、对原材料消耗过度、环境污染严重等问题,无法形成材料生产与环境相协调的产业化格局。为此,国内外材料科学工作者正致力于工业废渣资源化利用研制开发注浆材料,例如粉煤灰速凝注浆材料。煤矸石作为我国排放量最大的一种工

业废渣,因其结构稳定、活性差,长期以来整体利用量不大,综合利用率不高^[1]。但事实上我国每年用于加固、防渗工程中的注浆材料量又极其巨大,仅平均每米矿井井筒水泥注入量就高达8~14t,最高可达30t^[2]。因此,如果能把煤矸石作为主要原材料研制注浆材料,无疑仅节约水泥一项就能获得巨大的经济效益,同时也能极大缓解因其长期堆存占用大量土地及其带来的严重环境污染等压力。本研究采用多种活性激发复合技术充

LIU Gong-zhao¹, SONG Bang-yong²

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning, China;

2. Shenyang Chemical Engineering Institute, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract :A technology for recovery of nickel from residue remained in HDS waste catalyst after extracting vanadium was studied. The experimental results indicated that nickel recovery of 90 percent can be obtained when the residue is leaching by 3h at 373K with sulfuric and nitric acid mixture (mole ratio at 3:1 and concentration in 3mol/L). The ions Al^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} can be removed from the leaching solution by regulating pH value and Ca^{2+} and Mg^{2+} by adding NaF. The purity of the sample $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ is more than 99 percent.

Key words :HDS waste catalyst; Residue; Nickel sulfate

收稿日期 2004-05-13 改回日期 2004-06-29

基金项目 河南省教育厅自然科学基金资助项目(20013020)

作者简介:王凯(1976-)男,硕士,讲师。

分激活煤矸石潜在的火山灰反应活性 ,进而选取物化性能好与其相匹配的辅助原材料研制大掺量煤矸石粉注浆材料。

1 试 验

1.1 原材料

煤矸石 煤矸石因煤矿地质年代、成矿构造、开采方法的不同而成分差异很大。为了

使研究结果具有更好的代表性和实用性 ,本研究所用煤矸石为河南平顶山煤矿不同地点、不同时间排放出的煤矸石堆中任意采集而得 ,其化学成分见表 1。

辅助原材料 :采用其他工业生产所废弃的石灰与硬石膏 ,经机械粉磨、过筛(筛孔为 0. 06mm) ,其化学成分见表 1。

外加剂(ZGW) :采用自行配制的复合外

表 1 煤矸石、石灰和石膏的化学成分/%

原材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	烧失量
煤矸石	49. 90	23. 48	3. 29	4. 79	1. 00	1. 82	13. 50
生石灰	1. 20	0. 30	80. 20	—	2. 83	—	1. 30
硬石膏	4. 17	2. 40	37. 58	0. 91	2. 03	46. 12	3. 29

加剂 ,具有早强、减水、微膨胀等功能。
晶种 :在胶凝材中 ,引入钙矾石、水化硅酸钙、水化铝酸钙等微小颗粒作为晶种 ,可降低新相形成的活化能与过饱和度 ,有利于新相成核与长大 ,降低凝结时间及提高其早期强度。为了方便生产 ,本研究采用经充分水化按本配合比所配制的胶凝材净浆的水化物 ,经磨细过 0. 08mm 方孔筛作为晶种

1.2 煤矸石的预处理

将煤矸石经 800℃ 低温煅烧 ,恒温 1h 后在空气中快速冷却 ,并将煅烧煤矸石磨细 ,经 k α 法和 ISO 法测定 ,其火山灰活性合格 ,其中粉磨时间以颗粒细度 0. 08mm 方孔筛筛余量 4. 6% 时为最佳^[3 4]。

1.3 配合比

通过四因素三水平正交试验 ,考察了活性煤矸石粉、石灰、石膏等原材料掺量对浆材性能的影响 ,经优选确定基材的配比为 :煤矸石 : 石灰 : 石膏 = 17. 5 : 5 : 1。并在基材配合比的基础上 ,考察了外加剂、水灰比、晶种对浆液流动性、体积稳定性、凝结时间及其结石体强度等物理力学性能特性的影响 ,经大量试验综合考虑确定 ZGW 复合外加剂和晶种掺量均为 3% ,水灰比为 0. 75。

万方数据

2 讨论与分析

2.1 可灌性

浆液的可灌性是指浆液能注入裂隙或土体的难易程度 ,亦指浆液在一定的裂隙或土体中的渗透性能。由可灌性试验测得 ,在相同水灰比(W/C = 0. 8)条件下 ,矸石浆和水泥浆的最终渗入深度分别为 5. 6 cm 和 5. 2cm ,且矸石浆液向周边扩散的距离大于水泥浆 ,说明矸石浆的灌入能力略高于普通单液水泥浆 ,适用于一般岩基裂隙和溶蚀岩基灌浆或作充填材料。

2.2 流动性

参照 GB1346 粘度测试方法 ,采用马什(Msrsh)漏斗粘度计测试 ,以一定浆量从漏斗流出的时间长短 ,即相对粘度 ,评价浆液的流动性性能 ,结果见表 2。

试验结果表明 ,水灰比及 ZGW 外加剂

表 2 不同浆液的粘度/s

类型	水灰比(W/C)				
	0. 5	0. 75	1	1. 5	2
未掺 ZGW	145	46	38	24	22
掺 ZGW	138	25	19. 6	16	15
水泥浆	139	32	18	17	16

对本浆液流动性的影响很大。水灰比较小时,浆液粘度随着用水量的增大显著减小,即流动性增大,但是当 $W/C > 1.5$ 后,浆液粘度减小幅度很小,逐渐趋于一致。ZGW 外加剂的应用大大降低了粒子的吸附水量,这种含有大量极性基的外加剂在煤矸石颗粒表面易形成扩散双电层且带有负电荷,因同性相斥结果产生较大的静电斥力作用,扩大粒子间的距离,从而破坏颗粒间的网状凝聚,增大了浆液的流动性,表现为浆液粘度降低,几乎与单液水泥浆的粘度相同,且可调范围较大。按《水工建筑物水泥灌浆施工技术规范》,其流动性可以满足施工要求。

2.3 稳定性

采用 1000mL 量筒,将拌好的浆体约 800mL 注入量筒内,并将量筒上口加盖封好。随后每隔 60min 将上口盖打开,使量筒倾斜,用吸管吸出析水,并分别记下浆液的体积数,最后计算出析水率,以析水率的大小评价浆液稳定性好坏,结果见表 3。

由表 3 试验结果可知,煤矸石浆液易沉淀析水、稳定性差,且对用水量十分敏感,因此若在地下水流速较大的条件下注浆,浆液易受水的冲刷和稀释,最终注浆效果将不十分理想。通过在浆液中掺入占浆材质量 2%、4%、6%、8%、10% 的水玻璃进行浆液稳定性试验,结果表明:随着水玻璃掺量的增加,浆液最终达到稳定的时间逐渐缩短,稳定性逐渐增加。若将浆液的最终结石率控制在 10% 以下,水玻璃掺量为 4% 以上,即可满足要求。

表 3 析水率随时间的变化关系/%

水灰比	时间/min			
	60	120	180	240
0.5	1	1.3	2.3	2.7
0.75	2.1	3.3	4.9	5.1
1	16	22	25	25.9
1.5	30	40	42	44
2	37	55	56	58.1

2.4 凝胶时间

本试验考虑到现场施工的实际情况,采用倒杯法测定浆液的凝胶时间,结果见表 4。

表 4 水灰比与外加剂对浆液凝胶时间的影响/min

水灰比 (W/C)	0.5	0.75	1	1.5	2
未掺 ZGW	185	318	446	495	563
掺 ZGW	175	315	445	492	560

煤矸石注浆材料的凝胶时间与浆液的水灰比、ZGW 外加剂和晶种的用量有关。一方面,当料浆中水含量增加时,料浆中的颗粒相互接触碰撞的机会就减少,重新组合成更大的胶团(即胶凝化)的机会亦随之变小,胶凝时间变长。另一方面,掺入 ZGW 外加剂后,会进一步激发煤矸石潜在活性,提高其早期水化率,为其水化产物晶体成核与长大提供更有利的条件,结果早期生成相对更多的钙矾石,加快水化速度,同时晶种具有降低成核势垒的作用,因而浆液的凝胶时间缩短,但缩短的幅度不大(见图 1)。

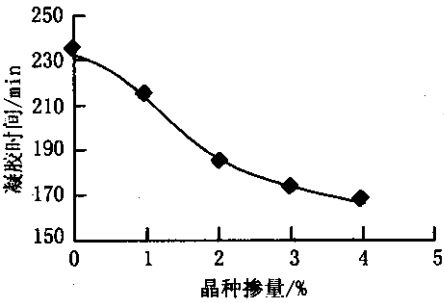


图 1 晶种掺量对凝胶时间的影响

2.5 强度

参照 GB/T17671 - 1999《水泥胶砂强度检验方法》,测定不同龄期净浆结石体无侧限抗压强度和抗折强度,结果见表 5。

由表 5 可以看出,本浆材强度受水灰比影响很大,随用水量的增加,强度(抗压、抗折)逐渐降低,至水灰比 (W/C) 达到 1.5 时,28d 的抗压强度和抗折强度分别下降

表 5 水灰比对浆材强度的影响

W/C	抗压强度/MPa			抗折强度/0.1MPa		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
0.5	4.9	8.10	12.91	9.3	15.1	22.5
0.75	3.6	5.75	9.8	7.4	11.3	16.9
1	3.3	4.05	7.2	4.8	8.8	13.7
1.5	0.8	2.85	5.7	2.6	5.4	9.7

注：每组测试数据采用 6 个平行试件，剔除超过平均值±15%的测试值，以余下数据的平均值作为抗压强度测定值。

55.8%和 56.9%左右。总的来看，煤矸石浆材结石的力学强度指标与水泥浆材的力学强度相比较低，但这并不影响它抵御高水头的渗透破坏。有研究表明^[5]，作为阻水材料，所需的结石强度以能防止水压把裂隙中浆材结石挤出为原则，即具有一定的抗剪强度。据此，可用布金汉—莱纳公式进行验算：

$$\tau_s = \frac{PB}{2b}$$

式中： τ_s —抗剪强度(MPa)；

P—地下水的渗透压力(MPa)；

B—裂隙宽度(mm)；

b—帷幕厚度(mm)。

若假设地下水的渗透压力(P)为 1MPa，裂隙宽度(B)为 5~10mm，帷幕厚度(b)为 1000mm，由上式可知，若要把煤矸石浆液结石挤出所需的抗剪强度为 2.5~5.0kPa。再从试验结果看，水灰比为 0.75 的试块 28d 抗压强度为 9.8MPa，而结石的抗拉强度一般是抗压强度的 1/20~1/10，其抗剪强度介于二者之间，即使取结石的抗压强度的 1/20 作为结石的抗剪强度，所得值 0.49MPa 也比所需的 τ_s 值远大得多。因此，对一般充满浆液的裂隙而言，煤矸石浆材的结石强度可抵御高

水头的渗透破坏，用作地下水防渗材料。

3 结 论

1. 煤矸石经活化处理后，可以实现对其进行“资源化”利用，研制注浆材料，且原材料来源丰富，价格便宜，从而在一定程度上可以缓解传统注浆材料生产高能耗的弊端，达到了节约能源、保护环境、变废为宝的目的，宜推广应用。

2. 所研制的煤矸石浆材(煤矸石掺量≥70%)有较优异的基本物理力学性能指标，其早期强度发展较快，后期强度发展持久，可灌性好，符合对注浆材料的技术要求，但水灰比对浆液的流动性、体积稳定性、凝胶时间、强度产生明显的影响，在使用中应加以调节和控制。

3. 把因在注浆时出现冒浆、漏浆而产生的水泥石渣磨细过筛作为晶种掺入注浆材料中，不但在一定程度上改善了浆液的某些性能，而且解决了因其带来的“二次环境污染”问题，取得产品性能和环保两种双赢效果。

参考文献：

[1] 赵家荣. 大力推进煤矸石综合利用促进经济社会发展可持续发展[J]. 节能与环保, 2001(5): 4~8.
[2] 李柱国, 杨裕忠. 粉煤灰速凝注浆材料的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1995(3): 25~28.
[3] 王凯, 喻乐华, 等. 煤矸石制新型灌浆材料时低温煅烧激发活性的试验研究[J]. 非金属矿, 2003 26(6): 4~6.
[4] 王凯, 喻乐华, 等. 磨细煤矸石粉颗粒特征及最佳细度的选择[J]. 新型建筑材料, 2004(1): 17~18.
[5] 唐琳, 蒋硕忠, 等. 酸性地基粘土水泥防渗灌浆材料研究[J]. 中国建筑防水, 1998(5): 15~17.

Application of Active Gangue Powder as Grouting Material

WANG Kai

(East China Jiao Tong University, Nanchang, Jiangxi, China)

Abstract Because of coal gangue has lower activity, reaction with water is very slow and its gelatinization is also minor, therefore several stimulative activity methods are used to stimulate intensively

从碎云母干选尾矿中回收云母的试验研究

米丽平，李永聪
(河北理工大学资源与环境工程系，河北 唐山 063009)

摘要 以碎云母干选尾矿中的云母为回收对象，在不同粒度条件下，分别采用棒磨—筛分、重选和浮选的方法进行阶段选别，筛分法分出大片云母，重选法分出中等粒度云母，最后以浮选法分出细粒云母，该工艺所得云母品位较高，且节省浮选药剂，云母精矿较易脱水。
关键词 碎云母；尾矿；棒磨；摇床；浮选
中图分类号：TD926.4 文献标识码：A 文章编号：1000-6532(2005)02-0046-05

1 前 言

河北省灵寿一带是我国碎云母矿的集中产地，原矿采出后经过干式粉碎—风选，云母精矿产率约 60%，另 40% 的废弃尾矿中仍含有约 30% 的云母。经过到当地勘察统计，这种尾矿数量已达十几万吨，不仅占用土地、污染环境，而且造成了资源的浪费。因此，开展对碎云母尾矿再选的研究，具有十分重要的现实意义。

2 尾矿性质

试验所用矿样取自河北省灵寿县鲁柏山

和小文山云母矿区。矿样的粒度组成见表 1，其粒度范围为 1 ~ 0mm。经镜下鉴定，矿样的矿物组成见表 2。其中长石以微斜长石为主，铁矿物以钛赤铁矿为主。镜下观察到：白云母大部分呈薄片状，部分呈片状集合体；石英、微斜长石和斜长石均为棱角状颗粒，部分长石具有绿泥石化及高岭土化现象；钛赤铁矿颗粒呈浑圆状或短柱状。各矿物的物理性质见表 3。

3 云母回收试验

3.1 回收技术方案的确定

由表 1 可以看出，矿样中矿物种类较多

表 1 矿样粒度组成

粒级/mm	+0.9	-0.9 +0.36	-0.36 +0.18	-0.18 +0.10	-0.10 +0.074	-0.074
含量/%	3.52	45.73	32.06	8.84	3.92	5.93

the potential pozzolanic reaction activity of the gangue. The results show that the activity of gangue after activation is improved obviously ,the early strength of the grouting material is increased and other mechanical properties are superior also , which accord with the grouting materials test standard adopted at present.
Key words :Active gangue powder ;Grouting material ;Resourceful disposal