

粉煤灰 / 矿渣复合基沙土固化剂的制备及固化性能研究

范剑明¹, 李娜², 冯鑫国²

(1. 鄂尔多斯职业学院, 内蒙古 鄂尔多斯, 017010; 2. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特, 010051)

摘要: 内蒙古库布齐沙漠是中国第七大沙漠, 沙土区别于其他沙漠具有特殊理化性能, 因而研究针对性的沙土固化剂具有理论与实际应用意义。以内蒙古当地工业固体废弃物, 电厂粉煤灰、氯碱化工企业电石渣及金尾矿, 利用固体废弃物原料中富含硅铝钙等有效成分, 通过单一与复合改性, 对固化剂配方进行优化, 制备了有机 / 无机复合新型土壤固化剂。研究结果表明, 固化剂优化配方为: 粉煤灰 (FA) 51%、电石渣 (CS) 17%、金尾矿 (GS) 15%、 CaSO_4 12%、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3% 及甲基纤维素 (MC) 2%。利用优化配方制备的土壤固化剂以 10% 比例掺杂在沙土中, 固化后沙土试样 7 d 养护强度最高可达 4.62 MPa, 超过国家标准。该研究结果实现了“废旧利用、以废治废、以废治沙”的目的, 为工程应用提供了参考价值。

关键词: 沙土固化剂; 粉煤灰; 电石渣; 金尾矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.023

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0105-06

土质固化剂是一种新型环保工程材料, 与土壤颗粒混合发生一系列的物理和化学反应使土壤颗粒凝聚固化, 提高其抗压强度, 可以替代大量的石灰和水泥等传统筑路材料等用于道路工程、水利工程和农业工程等^[1], 具有节省资源和能源, 保护植被等显著的经济及环境效益。

早期传统固化剂的研究更多是以无机物为基础对固化剂配方优化, 注重从不同土质及固化剂适应性的角度去开发不同类型的土质固化剂。Medina 等^[2]提出了用磷酸固化热带地区红土的方法; Tomohisa 等^[3]研究了利用粉煤灰、纸浆渣和混凝土粉末对有机质含量高且水分多的土壤进行加固; Bobrowski^[4]针对软基土研制出一种液态的离子类的土质固化剂; Sharma 等^[5]利用高炉矿渣与粉煤灰混掺的固化剂固化膨胀性粘土; Latifi 等^[6]研究了土壤固化剂中 MgCl_2 对蒙脱土与高岭土的固化机理。近年来随着人们对自然环境的关注度提高, 新型环保型土壤固化剂的开发被学者们进

行研究。Attom 等^[7]用橄榄枝的燃烧灰制成土质固化剂; Munjed 等^[8]用焚烧的污泥灰作为一种土质固化剂; Latifi^[9]等研究了生物聚合物土壤固化剂对土壤固化性能的影响, 发现黄原胶是可替代固化剂中无机物, 且可有效提高土壤固化剂的固化性能。以环保生物为原料做土壤固化剂虽然在固化效果以及环保方面都有一定的优势, 但因其成本偏高, 尚处于研究阶段。

我国对土质固化剂的研究较国外晚约半个世纪, 国内学者对土质固化剂的研究也呈现出百花齐放的局面。梁文泉^[10]以活性铝、铁氧化物和特种二氧化硅为主体, 制备了新型土质固化剂, 发现固化剂对粉砂和粘土的固化性能优于硅酸盐水泥, 适用于风化砂和淤泥的固化。刘顺妮等^[11]在生石灰中添加石膏、硫酸铝和硫酸钠等制成了高含水粘土固化剂, 并研究了其较佳配比。王银梅^[12]将固化剂的应用范围扩展到了我国西北地区土建筑遗址的防护方面, 用一种水溶性的无机胶结加

收稿日期: 2018-09-21; 改回日期: 2018-10-29

作者简介: 范剑明 (1987-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为固体废弃物资源化利用。

通讯作者: 李娜 (1987-), 女, 博士, 主要从事煤炭资源化利用。

固材料—钾水玻璃(PS)对遗址土的固化效果明显。沈如等^[13]针对西北地区具有无机性质的黄土采用兰州大学开发的新型水溶性高分子固化材料(SH)土质固化剂对其加固,并对加固机理进行了阐述。

近年来,除了对传统固化剂的深入研究,中国学者针对工业固体废弃物的循环再利用与固化剂的开发相结合的方面也做了一定的研究,并取得较好的成果。Ma等^[14]系统的研究了粉煤灰对土壤固化强度的影响,并给出了固化机理模型,发现粉煤灰的掺杂可提高粘土土壤固化强度。Yu等^[15]利用工业固体废弃物的残渣制备的土壤固化剂对土壤进行固化,固化强度达到了应用标准。

由国内外研究现状发现,不同的土壤应选用不同的固化剂,固化剂专一性强,适用面窄,因而需要根据不同地区的土壤特质,研究针对性较强的新型土壤固化剂,才能有效的降低成本,使其更具有实用价值。内蒙古是我国沙地资源分布多、荒漠化发展程度最快且最严重的地区,也是农业、畜牧业和林业重要生产基地。近年来,随着社会经济的迅速发展,大型的工业生产活动使得土壤及水资源日益萎缩,加剧了土壤的旱化,形成了大面积土地沙化现状^[16]。本文针对内蒙古环境、资源与工业现状,在前人工作基础上,利用内蒙古当地电厂粉煤灰、氯碱化工企业电石渣以及金尾矿为主体原料,通过单一与复合改性对土壤固化剂配方进行研究,测试固化剂固化沙土土壤的无侧限抗压强度,以获得固化沙漠化土壤固化剂的最优配方,实现固体废弃物的就地转化,有效缓解大量废渣堆积给周边地区造成的空气和

水资源等污染,达到“以废治废、以废治沙”目的,具有环保及经济双重价值。

1 试验部分

1.1 试验用土

试验土壤选自内蒙古库布齐沙漠沙土,沙土样的物理力学指标及粒径分布见表1、2。

表1 沙土物理力学特性

Table 1 Physico-mechanical characters of sandy soil

天然含水率 /%	天然重 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	颗粒重度 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	饱和容重 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	饱和度
3.27	1.72	1.98	1.83	0.31

表2 沙土粒度分布

Table 2 Particle size distribution of sandy soil

粒径 /mm	粒度组成 /%	粒径 /mm	粒度组成 /%
< 0.12	19.06	0.30~0.42	8.35
0.12~0.15	8.79	0.42~0.84	7.85
0.15~0.18	11.22	0.84~2	0.43
0.18~0.25	21.33	> 2	0.43
0.25~0.30	22.49		

由表2的分析结果可知,沙体较细,粒径小于0.42 mm的沙土占到总重量的90%以上。

1.2 固化材料

1.2.1 固化剂主材料成分分析及预处理

粉煤灰:取自内蒙古大唐托克托电厂,记为FA;电石渣:取自呼和浩特市三联化工厂,记为CS;金尾矿:取自武川金选矿厂,记为GS。

将FA与GS以105℃恒温干燥4 h,CS以105℃恒温干燥8 h(因其为湿式淤泥状液固混合物);破碎筛分,将+0.074 mm的材料分别装入干燥磨口玻璃瓶中密封备用。固化剂主要成分分析结果见表3。

表3 FA、CS与GS主要成分分析结果

Table 3 The components analysis results of FA, CS and GS

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	L.O.I*
FA	38.48	52.00	2.57	1.27	1.90	0.46	0.29	0.25	0.26	0.07	3.02
CS	-	2.97	0.72	-	66.53	1.19	-	-	-	-	28.59
GS	35.81	8.56	11.68	-	21.78	5.45	0.33	0.21	-	-	12.97

*L.O.I: Loss on ignition (燃矢量)

1.2.2 固化剂主材料 XRD 分析

将粉末样品在德国 D8 Advance 型 X-射线衍射仪扫描范围为5~80°, Cu靶, Ni滤波, 管

压和管流分别为40 kV和40 mA, $\omega=2^\circ/\text{min}$ 。固化剂主材料的XRD分析见图1。

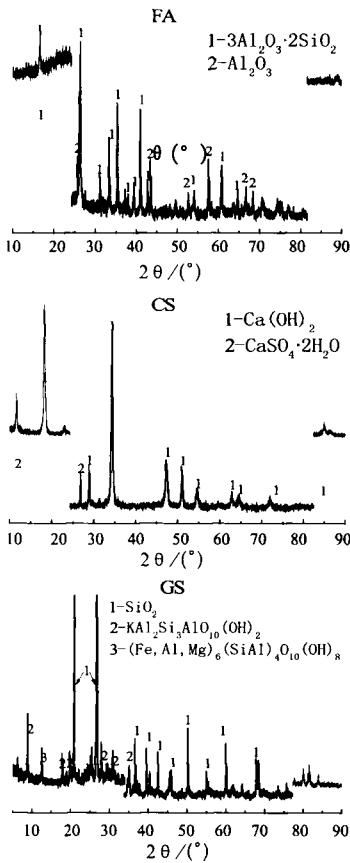


图1 FA、CS及GS三种固化剂主料的XRD图谱
Fig 1 XRD patterns of FA, CS and GS

对比表3结果与图1的XRD图谱分析,结果具有一致性,表明大唐托电电厂粉煤灰中的主要成分为硅铝矿物质,含钙量很低,只有1.90%,按ASTM标准可被划分为F级灰。电石渣的主要成分以钙盐为主,用以替代传统固化剂中氢氧化钙及硫酸钙成分。金尾矿中以硅钙成分为主,同时存在少量钠、钾及铁等其他金属成分,对固化剂起到一定的补充效应。

1.2.3 固化助剂

固化助剂理化性质见表4。

表4 固化助剂理化性质

Table 4 Physical and chemical properties of stabilizer components

名称	化学式或简称	化学级	纯度 / %	生产厂家
氢氧化钙	Ca(OH) ₂	分析纯	99	天津市风船化学试剂科技有限公司
硫酸钙	CaSO ₄	分析纯	99	天津市风船化学试剂科技有限公司
硫酸铝	Al ₂ (SO ₄) ₃	分析纯	99	天津市风船化学试剂科技有限公司
甲基纤维素	MC	化学纯	甲氧基含量 27.0~32.0	天津市光复精细化工研究所

1.3 固化剂及试样的制备

1.3.1 固化剂的制备及掺量

以粉煤灰、电石渣和金尾矿为主料,综合考虑这3种主料的化学成分、固化剂制备成本、固化胶凝效果、离子交换及膨胀效应,控制主料配比在60%~85%,其中粉煤灰的量在30%以上,控制无机助剂配比总和在15%~30%,有机促进剂配比总和在1%~5%,依次称取各成分于研钵中,用药匙尽可能搅匀后研磨配料即得试验固化剂。

通过优化试验,确定本文水与固化剂质量比值为0.13,固化剂在沙土中的掺量定为10%。

1.3.2 试样制备

(1) 将沙土样放入烘箱,以105℃烘8h,将烘干后的沙土样用橡胶榔头击碎,除去杂质,筛分-0.42mm。

(2) 将称量好的沙土放入搅拌锅中,按一定比例添加预先配置好的固化剂后将搅拌锅固定在JJ-5型砂浆搅拌机,先慢搅5min,使固化剂与沙土混合均匀。5min后保持搅拌机运行状态下按照一定比例加入自来水(控制加水时间不超过10s)后计时,慢搅3min。

(3) 将清洗过的水泥试模装好,用蘸有机油的抹布擦拭模具(40×40×160mm)内壁及底座,保证模具内壁及底座不接触到水。然后将(1)步骤中搅拌完毕的胶沙分别倒入试模的三个槽中,用击锤击实,保证槽内四角无死空隙,待将槽内全部填满击实后用刮刀将试样两端整平,制作三个平行试样。

(4) 固化试样在自然条件下养护24h,然后拆模,放入养护箱(SHBY-40B,江苏无锡华南试验仪器有限公司)中养护7d,养护温度控制在20±5℃,相对湿度95%。

1.3.3 无侧限抗压强度试验

本试验采用深圳市凯强利试验有限公司生产的WDW-100型微机控制电子万能试验机来测试固化土的无侧限抗压强度,试验参照标准为《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JYG E51-2009(T0805))。平行测定三个固化土试件,将

测定结果平均值作为破坏当次试件的最大力。

试件的无侧限抗压强度 RC(单位: MPa) 计算:

$$RC = 10 \times \frac{F}{A} \quad (1)$$

式中: A: 试样横截面积为 (单位: cm^2); F:

破坏固化土试件的最大力 (单位: kN)

2 结果与讨论

2.1 基础粉煤灰基固化剂固化强度试验

依照国家标准 CJ/T 486-2015 及 CJJ/T80-98 粉状土质固化剂的抗压标准最低值为 1.50 MPa, 根据前期工作, 得到自制基础粉煤灰基固化剂的较佳配方, 其 3 d 及 7 d 的固化强度达到 2.72 MPa 及 4.18 MPa, 超过国家标准, 因而制备粉煤灰基固化剂是利用粉煤灰的有效途径之一。从表 5 及图 1 可以看到电石渣中含有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分, 因而设计试验利用电石渣来替代 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 助剂; 而金尾矿中含有大量其他金属盐, 其中以水泥中主要的成分硅铝酸盐为主, 考虑对固化剂强度起到一定的促进作用。

表 5 FA 固化剂配比及试样固化强度结果

Table 5 The proportion of FA stabilizer and pressure intensity of experiment samples

固化剂配比 / %					RC/MPa	
FA	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	MC	3 d	7 d
67	16	12	3	2	2.72	4.18

2.2 粉煤灰掺杂电石渣基固化剂固化强度试验

由成分分析确定, 电石渣的主要成分可以替代 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 助剂, 但因其特殊的理化性质又不完全等同于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 需要得到电石渣的最优配比, 以电石渣在配方中 14% 的配比为最低值, 仅调整粉煤灰的掺量 (即 $\text{FA}+\text{CS}=83\%$) 以 3% 的步长至 29% 的配比来探讨电石渣的最优化配比。通过侧限抗压强度试验得到养护 3 d 及 7 d 的强度对比图及固化后土样的失重情况见图 2。

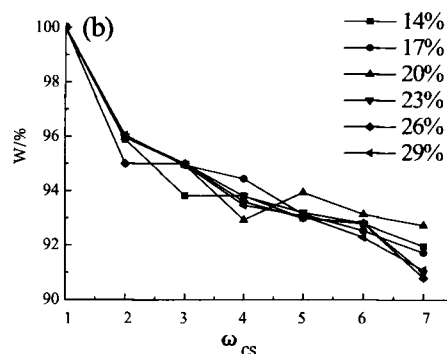
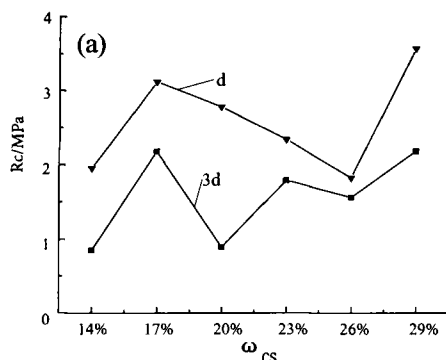


图 2 CS 无侧限抗压强度曲线 (a) 及失重曲线 (b)

Fig. 2 The pressure intensity curves and gravity analysis curves of CS

由图 2 (a) 可以看到, 随着电石渣的掺杂量的增加, 固化强度呈现先增大后减小的规律, 当掺杂量超过 26% 时, 固化强度又开始增大, 其中在 17% 及 29% 时达到区间的极大值。由图 2 (b) 的失重曲线可以看到固化沙土试样前 3 d 失重速率大幅度下降, 当第三天开始呈现缓慢下降的趋势, 随着掺量的增加, 土样失重比例增加, 说明电石渣的保水能力较差, 因而综合考虑将 17% 定为电石渣的最优配比。

由试验结果可以看到, 虽然电石渣内含有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分, 但单独添加电石渣对沙土的固化强度作用不及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 助剂添加的作用效果, 基础粉煤灰基固化剂配方中, 3 d 和 7 d 养护下的试样其固化强度均高于电石渣的掺杂强度。造成这种现象的原因可能是电石渣中的部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分的晶体形状与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 助剂还是有一定区别, 杂质的掺入也可能是导致强度下降的原因。因而考虑将含有复杂金属离子的金尾矿掺杂在配方中, 已有研究表明^[17], 碱金属阳离子溶于水, 解离出大量的氢氧根离子与土壤表面结合改变土颗粒表面电荷性质, 减小结合水膜厚度, 降低土颗粒之间的斥力, 从而使土颗粒发生团聚, 使土体更为稳定。

2.3 粉煤灰掺杂电石渣 / 金尾矿基固化剂固化强度试验

从表 3 可以看到, 金尾矿成分中含有 Na、K 和 Mg 等大量金属离子, 可以成为固化沙土的另一种助剂, 可与粉煤灰及电石渣的其他成分产生协同作用。选取电石渣的最优配比 17% 替代 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 将金尾矿以 5% 的步长从 5% 至 25% 选取 5 个试验点, 只调整粉煤灰的掺量 (即 $\text{FA}+\text{GS}=66\%$) 保证其他掺量不变的前提下, 来考察金尾矿掺杂的最优比例, 得到的测压试验强度

随掺量的曲线及失重情况见图3。

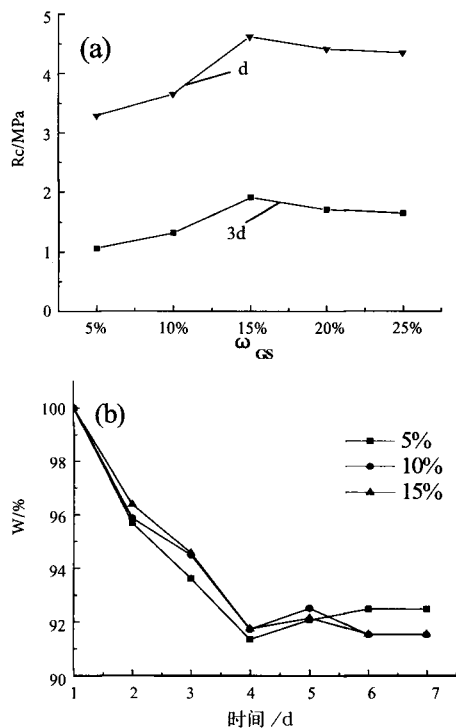


图3 GS无侧限抗压强度(a)及失重曲线(b)

Fig 3 The pressure intensity curves and gravity analysis curves of GS

由图3(a)可以看到,金尾矿的最优掺杂量为15%,粉煤灰、电石渣与金尾矿共同作用下,与粉煤灰配方相比7d的养护强度达到了4.62 MPa,高于基础粉煤灰基固化剂配方的固化强度,同时通过失重曲线3(b)看到金尾矿的掺入使得沙土试样在4d过后反而增重,表明金尾矿有一定的吸水作用,保证土壤不因过分干燥而开裂,起到了良好的韧性作用。同时15%的掺量在失重率上与10%的试样呈现同样的趋势,说明其失重情况达到平衡状态。因而金尾矿的添入,对整个固化剂配方起到了促进作用。金尾矿也是较难处理的固体废弃物之一,使得工业废渣可以就地利用。

3 结论

本文以内蒙古库布齐沙漠的沙土为固化对象,以固化土样的无侧限抗压强度为考察指标,通过改变固化剂配方中各组分的配比,获得固化剂成分比对固化土样强度影响的规律。用电石渣代替氢氧化钙与金尾矿混合,掺入粉煤灰中的固化试验效果优良,其固化土样的强度超出了相应的国家标准,经过优化,粉煤灰、电石渣和金尾矿的最优配比分别为51%、17%及15%,辅助添加

CaSO₄ 12%、Al₂(SO₄)₃ 3%及MC 2%,若将此成果应用于城市道路和堤坝等工程实践中,其成本将会大大缩减,具有实际工程价值。

参考文献:

- [1] 周海龙,申向东.土壤固化剂的应用研究现状与展望[J].材料导报,2014,28(5):134-138.
- [2] Medina J, Guida H N. Stabilization of lateritic soils with phosphoric acid[J]. Geotechnical & Geological Engineering. 1995, 13(4): 199-216.
- [3] Tomohisa S, Sawa K, Naitoh N. Hedoro hardening treatment by industrial wastes[J]. Zairyo Journal of the Society of Materials Science. 1995, 44(503): 1023-1026.
- [4] Bobrowski L. Injection of a Liquid Soil Stabilizer Into Subgrade Soil[R]. 1992.
- [5] Sharma, Anil Kumar, and P. V. Sivapullaiah. "Ground granulated blast furnace slag amended fly ash as an expansive soil stabilizer." Soils and Foundations 56.2 (2016): 205-212.
- [6] Latifi, Nima, et al. "Micro-structural analysis of strength development in low-and high swelling clays stabilized with magnesium chloride solution-A green soil stabilizer." Applied Clay Science 118 (2015): 195-206.
- [7] Attom M F, Al-Sharif M M. Soil stabilization with burned olive waste[J]. Applied clay science, 1998, 13(3): 219-230.
- [8] Al-Sharif M M, Attom M F. The Use of Burned Sludge as a New Soil Stabilizing Agent[C].Environmental and Pipeline Engineering, 2000: 378-388.
- [9] Latifi, Nima, et al. "Improvement of problematic soils with biopolymer—an environmentally friendly soil stabilizer." Journal of Materials in Civil Engineering 29.2 (2016): 04016204.
- [10] 梁文泉,秦学优.土质固化剂的性能及固化机理的研究[J].武汉水利电力大学学报,1995,28(6):675-679.
- [11] 刘顺妮,林宗寿,陈云波.高含水量黏土固化剂的研究[J].水泥助磨剂,2012(3):45-48.
- [12] 王银梅.西北干旱区土建筑遗址加固概述[J].工程地质学报,2003,11(2):189-192.
- [13] 王银梅,韩文峰,湛文武.新型高分子固化材料与水泥加固黄土力学性能对比研究[J].岩土力学,2004,25(11):1761-1764.
- [14] Ma, Cong, et al. "Quantitative study on strength development of earth-based construction prepared by organic clay and high-efficiency soil stabilizer." Construction and Building Materials 174 (2018): 520-528.
- [15] Yu, Hao, et al. "Improving performance of soil stabilizer by scientific combining of industrial wastes." Geomechanics and Engineering 10.2 (2016): 247-256.
- [16] 海龙,王晓江,胡尔查,等.内蒙古几个沙地土壤理化性状调查研究[J].内蒙古林业科技,2010,36(1):6-10.
- [17] 邓伟军.EN-1离子土壤固化剂改性膨胀土试验研究[J].中外公路,2015,35(2):248-250.

(下转 58 页)

Shearing Flocculation Flotation of Low-grade Collophanite in Jinning

Cai Zhongjun, Luo Huihua, Wu Jie, Liu Xing

(1. College of Metallurgy and Energy, Key Laboratory for Advanced Metallurgy Technology, Ministry of Education, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Northeastern University College of Metallurgy, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Jinning low-grade collophosphorite is taken as the research object. MLAsystem analysis shows that the collophosphorite has complex embedded characteristics, small mineral particle size and difficult separation of low-grade weathered phosphate rock. Test using shear flocculation flotation process is studied, the test results show that the shearing stirring intensity and stirring time and shear mixing effect on the characteristic of fine particle grade collophane flotation, with the strength of the shear mixing gradually rise, provide the shear force increases gradually, fine mineral flocculant in breakthrough can base condensed, but strength too much damage the poly group decreased flotation recovery. With the raw ore grade of 19.19% and a grinding fineness of -0.074 mm 83%, the positive and negative flotation with shear flocculation was used to obtain a mineral dressing index with a fine mineral rate of 58.88%, a grade of 28.36% and a recovery rate of 87.01%. The results show that the fine grade phosphate ore can be recovered effectively by proper shear agitation strength, time and method.

Keywords: Low-grade collophosphorite; Shear-flocculation; Flotation

////////////////////////////////////
(上接 109 页)

Study on Preparation and Curing Performance of Fly Ash/Slag-based Soil Stabilizer

Fan Jianming¹, Li Na², Feng Xinguo²

(1. Ordos Vocational College, Ordos, Inner Mongolia, China;

2. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot, Inner Mongolia, China)

Abstract: The Kubuqi desert of Inner Mongolia is the seventh largest desert in China. The sandy soil have special physical and chemical properties from Inner Mongolia Ku Buqi desert. Therefore, it have a theoretical significance and practical value about the study of pertinent sandy soil stabilizer. The new soil stabilizer of organic/inorganic-mineral was prepared by the method of single and composite modification, was consisted of calcium, silicon and aluminum residues from local power factory, chlor-alkali chemical factory and mining industry. The text compared and studied the unconfined compressive strength of soil. The results show that the optimized formulation was fly ash (FA) 51%, carbide slag (CS) 17%, gold slag (GS) 15%, CaSO_4 12%, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 33% and methyl cellulose (MC) 2%. The new stabilizer was mixture with sandy soil in 10%. The pressure intensity of samples was up to 4.62 MPa and exceeded the national standard through the curing strength of 7 days. The study realized “waste utilization, waste treated waste and waste treated sandy” and provided a theoretical basis for engineering application.

Keywords: Soil stabilizer; Fly-ash; Carbide slag; Gold slag