



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114940600 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(21) 申请号 202210679055.4

(22) 申请日 2022.06.16

(71) 申请人 山东理工大学

地址 255000 山东省淄博市张店区新村西路266号

(72) 发明人 刘国磊 刘树龙 郑寓超 梁文昭
王泽东 王发刚

(74) 专利代理机构 青岛恒昇众力知识产权代理
事务所(普通合伙) 37332

专利代理师 张俊珍

(51) Int. Cl.

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 12/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种全固废充填材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全固废充填材料及其制备方法,属于矿山充填材料技术领域,其特征在于,凝胶材料包括脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣、减水剂、保水分散剂和碱性激发剂;所述骨料为尾砂,本发明的有益效果是:本发明合理利用了多源固废化学组分协同互补理论,在碱性激发剂的作用下,矿渣和粉煤灰结构中的富硅相和富钙相在碱激发作用下,反应生成强度更大的AFm晶体,保水分散剂合理的解决了全固废充填材料的离析、泌水问题,使充填材料具有良好的保水性和均匀分散性;添加了适量的粉煤灰,粉煤灰能够发挥滚珠效应,增加充填料浆的流动性。

1. 一种全固废充填材料,包括凝胶材料和骨料,其特征在于,所述凝胶材料和骨料的质量混合比例为1:3-7;所述凝胶材料包括以下重量份的组分组成:脱硫石膏6-12份、粉煤灰5-17份、矿渣40-60份、钢渣10-20份、镁渣10-30份、电石渣15-25份、减水剂0.5-1.5份、保水分散剂0.5-1.5份;所述骨料为尾砂。

2. 根据权利要求1所述的全固废充填材料,其特征在于所述的凝胶材料还加入碱性激发剂,重量为2-12份。

3. 根据权利要求2所述的全固废充填材料,其特征在于所述的碱性激发剂为复配激发剂,其由下述重量份数的组分组成:偏铝酸钠10-20份、硅酸钠40-50份、硫酸钠20-30份、氢氧化钙10-20份。

4. 根据权利要求3所述的全固废充填材料,其特征在于所述的脱硫石膏的粉磨至比表面积 $300-350\text{m}^2/\text{kg}$ 。

5. 根据权利要求3所述的全固废充填材料,其特征在于所述的粉煤灰为Ⅱ级粉煤灰,其比表面积应为 $400-450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

6. 根据权利要求3所述的全固废充填材料,其特征在于所述钢渣、镁渣、电石渣比表面积均大于 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 。

7. 根据权利要求3所述的全固废充填材料,其特征在于所述减水剂为聚羧酸系高效减水剂或萘系高效减水剂或脂肪酸系高效减水剂或三聚氰胺系高效减水剂或木质磺酸盐系高效减水剂中的任意一种。

8. 根据权利要求3所述的全固废充填材料,其特征在于所述保水分散剂为复配保水分散剂,由下述重量份数的组分组成:十六烷基三甲基溴化铵30-40份、甲基纤维素30-40份、钠基膨润土30-40份。

9. 一种全固废充填材料的制备方法,其特征在于使用如权利要求1-8任一项所述的全固废充填材料,包括以下步骤:

(1) 按重量份配比分别精确称重脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣和尾砂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料A,所述的搅拌速率为 $150\text{r}/\text{min}$,搅拌时长为3-5min;

(2) 按重量份配比分别精确称重激发剂、减水剂和保水分散剂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料B,所述的搅拌速率为 $200\text{r}/\text{min}$,搅拌时长为3-5min;

(3) 将步骤(1)混合料A和步骤(2)混合料B与普通自来水按比例(1.8-2.6):1的质量比在室内环境下混合均匀,搅拌速率为 $240\text{r}/\text{min}$,搅拌时长为10-15min,得到全固废充填材料。

10. 根据权利要求9所述的全固废充填材料的制备方法,其特征在于所述骨料为尾砂,其表观密度为 $2.73\text{g}/\text{cm}^3$,堆积密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$,经过烘干至含水率小于2%,尾砂颗粒粒度分布为 $d_{10}=2.68\mu\text{m}$ 、 $d_{30}=17.82\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=25.69\mu\text{m}$ 、 $d_{60}=43.76\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=143.27\mu\text{m}$,不均匀系数 $C_u=16.33$,曲率系数 $C_c=2.71$ 。

一种全固废充填材料及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及矿山充填材料技术领域，具体涉及一种全固废充填材料及其制备方法。

背景技术：

[0002] 地表堆置、尾矿库储存是目前处理尾砂的主要方式。尾砂地表堆置将会占用大量的耕地，破坏土壤和污染地下水。将尾砂储存于尾矿库中，增加了矿山企业投资运营成本，降低经济效益，巨量的尾砂容易导致病险库库容压力过大，引发大规模泥石流和水土流失。地下采矿活动后形成的大面积采空区，是诱发山体开裂、地表垮塌、围岩变形、井下突涌水等地质灾害的重要危险源。尾砂排放带来的生态环境问题和采空区塌陷诱发的矿山地质安全问题是科研院所和矿山企业亟待解决的关键难题。

[0003] 将尾砂作为充填骨料回填采空区，不仅可以消纳大量的尾砂，解决尾砂地表排放带来的环保问题，还可以消除采空区失稳带来的安全隐患，实现“变废为宝”、“一废治两害”的资源绿色开采模式。然而，现阶段大多数矿山常用尾砂复配水泥制备的充填材料。实践证明，以水泥作为胶结剂的充填材料强度低、凝结硬化速率慢、料浆离析泌水现象严重。因此，亟需研制一种新型胶凝材料替代水泥。

[0004] 近年来，诸多专家将这些具有潜在火山灰活性的大宗工业固体废弃物替代水泥，通过加入碱激发剂，与废石、尾砂等混合制备胶结充填材料回填采空区，实现了固体废弃物资源化和高值化利用。例如：专利文献CN112919874A公开了一种含多种固体废弃物的水泥基充填材料及其制备方法和应用，其主要配料是脱硫石膏、水淬渣、粉煤灰和水泥，该充填材料流动性好、可自流或泵送的方式充填进入采空区；然而，本发明人认为：上述技术在充填材料配比设计中加入了一定量的水泥，水泥等级要求较高，处理固废种类较少，普适应较差。专利文献CN113292305A公开了一种基于多种固废协同的碱激发高水型矿井充填材料及其制备方法，其主要配料是煤矸石、粉煤灰、煤气化渣、电石渣、硅钙渣和脱硫石膏，该充填材料流动性好、强度高、成本低；

[0005] 然而，上述技术以较大颗粒的煤矸石作为充填骨料，在进行长距离输送时，充填料浆对输送管道的磨损程度较大。专利文献CN113493336A公开了一种粉煤灰-矿渣基胶结充填材料的制备方法，其主要配料是破碎矸石、高速粉磨后的矿渣-粉煤灰微粉，该充填材料具有良好的管输性能，有效利用了火电厂废热水，为火电厂低品位废热的利用开辟了新途径；

[0006] 然而，上述技术对粉磨工艺和粉磨成本要求较高，充填体强度较低，难以满足矿山充填开采要求。

发明内容：

[0007] 为解决上述问题，克服现有技术的不足，本发明提供了一种全固废充填材料及其制备方法，能够有效的解决充填体强度较低，难以满足矿山充填开采要求的问题。

[0008] 本发明解决上述技术问题的具体技术方案为：全固废充填材料，包括凝胶材料和骨料，其特征在于，所述凝胶材料和骨料的质量混合比例为1:3-7；所述凝胶材料包括以下重量份的组分组成：脱硫石膏6-12份、粉煤灰5-17份、矿渣40-60份、钢渣10-20份、镁渣10-30份、电石渣15-25份、减水剂0.5-1.5份、保水分散剂0.5-1.5份；所述骨料为尾砂。

[0009] 进一步地，所述的凝胶材料还加入碱性激发剂，重量为2-12份。

[0010] 进一步地，所述的碱性激发剂为复配激发剂，其由下述重量份数的组分组成：偏铝酸钠10-20份、硅酸钠40-50份、硫酸钠20-30份、氢氧化钙10-20份。

[0011] 进一步地，所述的脱硫石膏的粉磨至比表面积 $300-350\text{m}^2/\text{kg}$

[0012] 进一步地，所述的粉煤灰为Ⅱ级粉煤灰，其比表面积应为 $400-450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0013] 进一步地，所述钢渣、镁渣、电石渣比表面积均大于 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0014] 进一步地，所述减水剂为聚羧酸系高效减水剂或萘系高效减水剂或脂肪酸系高效减水剂或三聚氰胺系高效减水剂或木质磺酸盐系高效减水剂中的任意一种。

[0015] 进一步地，所述保水分散剂为复配保水分散剂，由下述重量份数的组分组成：十六烷基三甲基溴化铵30-40份、甲基纤维素30-40份、钠基膨润土30-40份。

[0016] 一种全固废充填材料的制备方法，使用所述的全固废充填材料，包括以下步骤：

[0017] (1) 按重量份配比分别精确称重脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣和尾砂倒入搅拌容器中，将上述组分在室内环境下干拌混合，得到混合料A，所述的搅拌速率为 $150\text{r}/\text{min}$ ，搅拌时长为3-5min；

[0018] (2) 按重量份配比分别精确称重激发剂、减水剂和保水分散剂倒入搅拌容器中，将上述组分在室内环境下干拌混合，得到混合料B，所述的搅拌速率为 $200\text{r}/\text{min}$ ，搅拌时长为3-5min；

[0019] (3) 将步骤(1)混合料A和步骤(2)混合料B与普通自来水按比例(1.8-2.6):1的质量比在室内环境下混合均匀，搅拌速率为 $240\text{r}/\text{min}$ ，搅拌时长为10-15min，得到全固废充填材料。

[0020] 进一步地，所述骨料为尾砂，其表观密度为 $2.73\text{g}/\text{cm}^3$ ，堆积密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，经过烘干至含水率小于2%，尾砂颗粒粒度分布为 $d_{10}=2.68\mu\text{m}$ 、 $d_{30}=17.82\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=25.69\mu\text{m}$ 、 $d_{60}=43.76\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=143.27\mu\text{m}$ ，不均匀系数 $C_u=16.33$ ，曲率系数 $C_c=2.71$ 。

[0021] 本发明的有益效果是：

[0022] (1) 本发明所使用的主要原料脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣及电石渣均为工业固体废弃物，用以制备胶凝材料完全替代水泥，大幅度降低充填材料成本，以废治废，变废为宝，实现了固废资源化和高值化应用，减少了固体废弃物对生态环境的污染，具有显著的环保、经济及工程应用价值。

[0023] (2) 本发明合理利用了多源固废化学组分协同互补理论，创新性地在粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣及电石渣中添加了碱性激发剂，在碱性激发剂的作用下，矿渣和粉煤灰结构中的富硅相和富钙相在碱激发作用下，一部分钙相会迅速溶解使玻璃体解体，在碱性激发剂的作用下，生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等单体，这些单体与脱硫石膏提供的 SO_4^{2-} 、钢渣、镁渣及电石渣提供的 Ca^{2+} 反应生成钙矾石；而胶凝体系中富存的 Ca^{2+} 与断裂后的硅氧键和铝氧键反应生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙凝胶；随着水化反应的持续进行，石膏逐渐被消耗，AFt能与水化铝酸钙反应生成强度更大的AFm晶体

[0024] (3) 本发明添加了保水分散剂,合理的解决了全固废充填材料的离析、泌水问题,使充填材料具有良好的保水性和均匀分散性;添加了适量的粉煤灰,粉煤灰能够发挥滚珠效应,增加充填料浆的流动性。

具体实施方式:

[0025] 在本发明的描述中具体细节仅仅是为了能够充分理解本发明的实施例,但是作为本领域的技术人员应该知道本发明的实施并不限于这些细节。另外,公知的结构和功能没有被详细的描述或者展示,以避免模糊了本发明实施例的要点。对于本领域的普通技术人员而言,可以具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0026] 本发明的具体实施方式:

[0027] 为了更好的理解本发明特以具体的实施例进行说明,值得强调的是该实施例的效果与本发明保护范围内的各种实施例无实质性差异,均能够实现本发明所描述的效果及解决上述问题;

[0028] 全固废充填材料,包括凝胶材料和骨料,其特征在于,所述凝胶材料和骨料的质量混合比例为1:3-7;所述凝胶材料包括以下重量份的组分组成:脱硫石膏6-12份、粉煤灰5-17份、矿渣40-60份、钢渣10-20份、镁渣10-30份、电石渣15-25份、减水剂0.5-1.5份、保水分散剂0.5-1.5份;所述骨料为尾砂。

[0029] 进一步地,所述的凝胶材料还加入碱性激发剂,重量为2-12份。

[0030] 进一步地,所述的碱性激发剂为复配激发剂,其由下述重量份数的组分组成:偏铝酸钠10-20份、硅酸钠40-50份、硫酸钠20-30份、氢氧化钙10-20份。

[0031] 进一步地,所述的脱硫石膏的粉磨至比表面积 $300-350\text{m}^2/\text{kg}$

[0032] 进一步地,所述的粉煤灰为II级粉煤灰,其比表面积应为 $400-450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0033] 进一步地,所述钢渣、镁渣、电石渣比表面积均大于 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0034] 进一步地,所述减水剂为聚羧酸系高效减水剂或萘系高效减水剂或脂肪酸系高效减水剂或三聚氰胺系高效减水剂或木质磺酸盐系高效减水剂中的任意一种。

[0035] 进一步地,所述保水分散剂为复配保水分散剂,由下述重量份数的组分组成:十六烷基三甲基溴化铵30-40份、甲基纤维素30-40份、钠基膨润土30-40份。

[0036] 一种全固废充填材料的制备方法,使用所述的全固废充填材料,包括以下步骤:

[0037] (1) 按重量份配比分别精确称重脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣和尾砂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料A,所述的搅拌速率为 $150\text{r}/\text{min}$,搅拌时长为3-5min;

[0038] (2) 按重量份配比分别精确称重激发剂、减水剂和保水分散剂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料B,所述的搅拌速率为 $200\text{r}/\text{min}$,搅拌时长为3-5min;

[0039] (3) 将步骤(1)混合料A和步骤(2)混合料B与普通自来水按比例(1.8-2.6):1的质量比在室内环境下混合均匀,搅拌速率为 $240\text{r}/\text{min}$,搅拌时长为10-15min,得到全固废充填材料。

[0040] 进一步地,所述骨料为尾砂,其表观密度为 $2.73\text{g}/\text{cm}^3$,堆积密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$,经过烘干至含水率小于2%,尾砂颗粒粒度分布为 $d_{10}=2.68\mu\text{m}$ 、 $d_{30}=17.82\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=25.69\mu\text{m}$ 、

$d_{60}=43.76\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=143.27\mu\text{m}$ ，不均匀系数 $C_u=16.33$ ，曲率系数 $C_c=2.71$ 。

[0041] 第一实施例

[0042] 一种全固废充填材料的制备，包括如下步骤：

[0043] (1) 按照以下重量份的比例，分别称取凝胶材料：脱硫石膏12份、粉煤灰17份、矿渣60份、钢渣20份、镁渣30份、电石渣25份、复配激发剂12份（组分配比为偏铝酸钠20份、硅酸钠50份、硫酸钠20份、氢氧化钙10份）、脂肪酸系高效减水剂0.5份、复配保水分散剂1份（组分配比为十六烷基三甲基溴化铵30份、甲基纤维素30份、钠基膨润土40份）。其中所述脱硫石膏比表面积为 $350\text{m}^2/\text{kg}$ ，所述粉煤灰比表面积为 $400\text{m}^2/\text{kg}$ ，所述钢渣、镁渣、电石渣比表面积为 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0044] (2) 按照6倍于本实施的凝胶材料质量的比例，称取尾砂作为骨料，其表观密度为 $2.73\text{g}/\text{cm}^3$ ，堆积密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，经过烘干至含水率小于2%，尾砂颗粒粒度分布为 $d_{10}=2.68\mu\text{m}$ 、 $d_{30}=17.82\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=25.69\mu\text{m}$ 、 $d_{60}=43.76\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=143.27\mu\text{m}$ ，不均匀系数 $C_u=16.33$ ，曲率系数 $C_c=2.71$ 。

[0045] (3) 将步骤(1)和步骤(2)中称量好的脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣和尾砂倒入搅拌容器中，将上述组分在室内环境下干拌混合，得到混合料A，所述的搅拌速率为150r/min，搅拌时长为3-5min。

[0046] (4) 将步骤(1)中称量好的激发剂、减水剂和保水分散剂倒入搅拌容器中，将上述组分在室内环境下干拌混合，得到混合料B，所述的搅拌速率为200r/min，搅拌时长为3-5min。

[0047] (5) 将步骤(3)混合料A和步骤(4)混合料B与普通自来水按比例2.2:1的质量比在室内环境下混合均匀，搅拌速率为240r/min，搅拌时长为10-15min，得到全固废充填材料。

[0048] (6) 将步骤(5)制备的部分充填料浆倒入塌落筒中测试其塌落度，筒高为300mm，上口直径为100mm，下口直径为200mm；然后将料浆倒入量程为100mL的量筒中测试其泌水率；随后将料浆浇注至长×宽×高为70.7mm×70.7mm×70.7mm的三联模具中成型试块，24h后拆模，将试块放至标准恒温恒湿养护箱中养护至3d、7d和28d，养护温度为20℃，养护湿度为95%；最后采用万能强度试验机检测试块的单轴抗压强度。

[0049] 第二实施例

[0050] 一种全固废充填材料的制备，包括如下步骤：

[0051] (1) 按照以下重量份的比例，分别称取凝胶材料：脱硫石膏8份、粉煤灰10份、矿渣40份、钢渣15份、镁渣20份、电石渣20份、复配激发剂7份（组分配比为偏铝酸钠15份、硅酸钠40份、硫酸钠25份、氢氧化钙20份）、聚羧酸系高效减水剂1份、复配保水分散剂0.5份（组分配比为十六烷基三甲基溴化铵30份、甲基纤维素40份、钠基膨润土30份）。其中所述脱硫石膏比表面积为 $350\text{m}^2/\text{kg}$ ，所述粉煤灰比表面积为 $400\text{m}^2/\text{kg}$ ，所述钢渣、镁渣、电石渣比表面积为 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0052] (2) 按照7倍于本实施的凝胶材料质量的比例，称取尾砂作为骨料，其表观密度为 $2.73\text{g}/\text{cm}^3$ ，堆积密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，经过烘干至含水率小于2%，尾砂颗粒粒度分布为 $d_{10}=2.68\mu\text{m}$ 、 $d_{30}=17.82\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=25.69\mu\text{m}$ 、 $d_{60}=43.76\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=143.27\mu\text{m}$ ，不均匀系数 $C_u=16.33$ ，曲率系数 $C_c=2.71$ 。

[0053] (3) 将步骤(1)和步骤(2)中称量好的脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣

和尾砂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料A,所述的搅拌速率为150r/min,搅拌时长为3-5min。

[0054] (4) 将步骤(1)中称量好的激发剂、减水剂和保水分散剂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料B,所述的搅拌速率为 200r/min,搅拌时长为3-5min。

[0055] (5) 将步骤(3)混合料A和步骤(4)混合料B与普通自来水按比例1.8:1的质量比在室内环境下混合均匀,搅拌速率为240r/min,搅拌时长为10-15min,得到全固废充填材料。

[0056] (6) 将步骤(5)制备的部分充填料浆倒入塌落筒中测试其塌落度,筒高为300mm,上口直径为100mm,下口直径为200mm;然后将料浆倒入量程为100mL 的量筒中测试其泌水率;随后将料浆浇注至长×宽×高为 70.7mm×70.7mm×70.7mm的三联模具中成型试块,24h后拆模,将试块放至标准恒温恒湿养护箱中养护至3d、7d和28d,养护温度为20℃,养护湿度为95%;最后采用万能强度试验机检测试块的单轴抗压强度。

[0057] 第三实施例

[0058] 一种全固废充填材料的制备,包括如下步骤:

[0059] (1) 按照以下重量份的比例,分别称取凝胶材料:脱硫石膏6份、粉煤灰 8份、矿渣50份、钢渣10份、镁渣10份、电石渣25份、复配激发剂2份(组分配比为偏铝酸钠10份、硅酸钠50份、硫酸钠30份、氢氧化钙10份)、三聚氰胺系高效减水剂1.5份、复配保水分散剂1份(组分配比为十六烷基三甲基溴化铵40份、甲基纤维素30份、钠基膨润土30份)。其中所述脱硫石膏比表面积为350m²/kg,所述粉煤灰比表面积为400m²/kg,所述钢渣、镁渣、电石渣比表面积为450m²/kg。

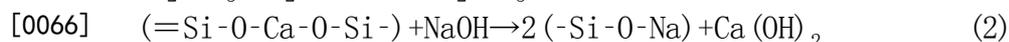
[0060] (2) 按照5倍于本实施的凝胶材料质量的比例,称取尾砂作为骨料,其表观密度为2.73g/cm³,堆积密度为1.65g/cm³,经过烘干至含水率小于2%,尾砂颗粒粒度分布为d₁₀=2.68μm、d₃₀=17.82μm、d₅₀=25.69μm、d₆₀=43.76μm、d₉₀=143.27μm,不均匀系数C_u=16.33,曲率系数C_c=2.71。

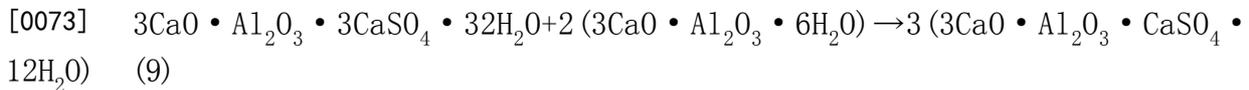
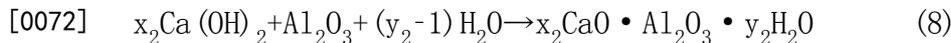
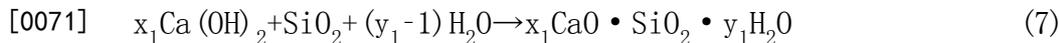
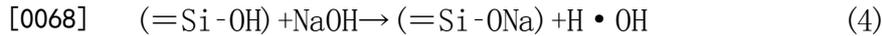
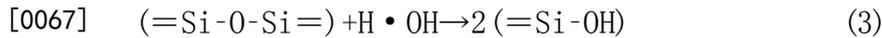
[0061] (3) 将步骤(1)和步骤(2)中称量好的脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣、电石渣和尾砂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料A,所述的搅拌速率为150r/min,搅拌时长为3-5min。

[0062] (4) 将步骤(1)中称量好的激发剂、减水剂和保水分散剂倒入搅拌容器中,将上述组分在室内环境下干拌混合,得到混合料B,所述的搅拌速率为 200r/min,搅拌时长为3-5min。

[0063] (5) 将步骤(3)混合料A和步骤(4)混合料B与普通自来水按比例2.6:1的质量比在室内环境下混合均匀,搅拌速率为240r/min,搅拌时长为10-15min,得到全固废充填材料。

[0064] (6) 将步骤(5)制备的部分充填料浆倒入塌落筒中测试其塌落度,筒高为300mm,上口直径为100mm,下口直径为200mm;然后将料浆倒入量程为100mL 的量筒中测试其泌水率;随后将料浆浇注至长×宽×高为 70.7mm×70.7mm×70.7mm的三联模具中成型试块,24h后拆模,将试块放至标准恒温恒湿养护箱中养护至3d、7d和28d,养护温度为20℃,养护湿度为95%;最后采用万能强度试验机检测试块的单轴抗压强度。





[0074] 本发明的工作原理从化学角度出发,由于钙氧键的键能要比硅氧键和铝氧键弱的多,矿渣和粉煤灰结构中的富硅相和富钙相在碱激发作用下,富钙相会迅速溶解使玻璃体解体,在碱性激发剂的作用下,生成 $Si(OH)_4$ 和 $Al(OH)_4^-$ 等单体,如式(1) - (5)所示;

[0075] 这些单体与脱硫石膏提供的 SO_4^{2-} 、钢渣、镁渣及电石渣提供的 Ca^{2+} 反应生成钙矾石 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (AFt),如式(6)所示;

[0076] 在碱激发作用下,胶凝体系中富存的 Ca^{2+} 与断裂后的硅氧键和铝氧键反应生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙凝胶,如式(7) - (8)所示;

[0077] 随着水化反应的持续进行,石膏逐渐被消耗,AFt能与水化铝酸钙反应生成强度更大的AFm晶体,充填体内部水化产物相互攀附、搭接,将骨料颗粒包裹,构成完善的三维空间网状结构,是充填体强度的主要来源。

[0078] 为了更加直观的展现本发明的工艺优势,特以本发明全固废充填材料的制备方法和相同工艺采用等效替换的方法进行对比,

[0079] 对比例一

[0080] 制备方法同第一实施例,所不同的是:本对比例的制备过程中,没有添加碱性激发剂;

[0081] 对比例二

[0082] 制备方法同第一实施例,所不同的是:本对比例的制备过程中,没有添加减水剂;

[0083] 对比例三

[0084] 制备方法同第一实施例,所不同的是:本对比例的制备过程中,没有添加复配保水分散剂中的十六烷基三甲基溴化铵、甲基纤维素和钠基膨润土;

[0085] 对比例四

[0086] 制备方法同第一实施例,所不同的是:本对比例的制备过程中,碱性激发剂替换成相同质量份数的偏铝酸钠;

[0087] 对比例五

[0088] 制备方法同第一实施例,所不同的是:本对比例的制备过程中,碱性激发剂替换成相同质量份数的氢氧化钙;

[0089] 性能测试

[0090] 对实施例和对比例制备的充填材料进行性能测试,结果如表1所示。

[0091] 表1充填材料的性能检测结果

序号	塌落度/cm	泌水率/%	抗压强度/MPa		
			3d	7d	28d
第一实施例	28.2	5.3	2.36	4.58	6.82
第二实施例	28.4	6.8	1.97	3.72	5.85
第三实施例	28.7	5.5	1.45	2.91	4.73
[0092] 对比例 1	28.1	5.4	0.52	0.88	1.79
对比例 2	25.3	5.7	2.33	4.59	6.78
对比例 3	28.2	13.6	2.35	4.52	6.75
对比例 4	28.1	5.4	0.82	1.65	2.49
对比例 5	28.2	5.6	0.74	1.59	2.36

[0093] 从表1的检测数据可以看出：

[0094] (1) 第一实施例与对比例1相比，抗压强度明显地降低，这可能是由于没有添加碱性激发剂导致的，没有添加碱性激发剂，矿渣和粉煤灰结构中的富硅相和富钙相无法生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等单体，同时胶凝体系中富存的 Ca^{2+} 与正常硅氧键和铝氧键反应无法生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙凝胶，进一步地，AFt无法与水化铝酸钙反应生成强度更大的AFm晶体；

[0095] (2) 第一实施例与对比例2相比，性能的区别在于：塌落度明显的降低，这可能是由于没有添加减水剂导致的；

[0096] (3) 第一实施例与对比例3相比，性能的区别在于：泌水率从5.3%变成了13.6%，这可能是由于没有添加复配保水分散剂导致的，本发明添加了保水分散剂，使充填材料具有良好的保水性和均匀分散性；合理的解决了全固废充填材料的离析、泌水问题。

[0097] (4) 第一实施例与对比例4相比，性能的区别在于：抗压强度有所降低，这可能是由于对比例4虽然添加了碱性激发剂，但是碱性激发剂仅为偏铝酸钠，偏铝酸钠并不能实现复配激发剂，具体地偏铝酸钠10-20份、硅酸钠40-50份、硫酸钠20-30份、氢氧化钙10-20份所能达到的效果。

[0098] (5) 第一实施例与对比例5相比，性能的区别在于：碱性激发剂替换成相同质量份数的氢氧化钙这可能是由于虽然添加了碱性激发剂，但是碱性激发剂仅为氢氧化钙，相对于偏铝酸钠抗压强度更低，氢氧化钙属于强碱环境，并不能将矿渣和粉煤灰结构中的富硅相和富钙相转化成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等单体，同时胶凝体系中富存的 Ca^{2+} 与正常硅氧键和铝氧键反应无法生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙凝胶，进一步地，AFt无法与水化铝酸钙反应生成强度更大的AFm晶体。

[0099] 综上所述：

[0100] (1) 本发明所使用的主要原料脱硫石膏、粉煤灰、矿渣、钢渣、镁渣及电石渣均为工业固体废弃物，用以制备胶凝材料完全替代水泥，大幅度降低充填材料成本，以废治废，变废为宝，实现了固废资源化和高值化应用，减少了固体废弃物对生态环境的污染，具有显著的环保、经济及工程应用价值。

[0101] (2) 本发明合理利用了多源固废化学组分协同互补理论，创新性地在于粉煤灰、矿

渣、钢渣、镁渣及电石渣中添加了碱性激发剂,在碱性激发剂的作用下,矿渣和粉煤灰结构中的富硅相和富钙相在碱激发作用下,一部分钙相会迅速溶解使玻璃体解体,在碱性激发剂的作用下,生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等单体,这些单体与脱硫石膏提供的 SO_4^{2-} 、钢渣、镁渣及电石渣提供的 Ca^{2+} 反应生成钙矾石;而胶凝体系中富存的 Ca^{2+} 与断裂后的硅氧键和铝氧键反应生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙凝胶;随着水化反应的持续进行,石膏逐渐被消耗,AFt能与水化铝酸钙反应生成强度更大的AFm晶体

[0102] (3) 本发明添加了保水分散剂,合理的解决了全固废充填材料的离析、泌水问题,使充填材料具有良好的保水性和均匀分散性;添加了适量的粉煤灰,粉煤灰能够发挥滚珠效应,增加充填料浆的流动性。