

活化煤矸石在水泥砂浆中的应用研究

张海鸿¹ 刘开平¹ 和立新² 赵秀峰¹ 郭琳¹ 李波¹

(1 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064; 2 陕西秦岭水泥集团股份有限公司, 陕西 铜川 727100)

摘要 同时采用煅烧、机械细磨和添加化学激发剂三种手段加工处理煤矸石, 采用力学性能测试研究了水泥砂浆的强度, 通过 XRD 分析了煤矸石的成分和结构。试验结果表明, 经复合加工处理后, 煤矸石活化效果明显, 得到的活化煤矸石掺混水泥胶砂强度较高。水玻璃的加入可进一步提高煤矸石的活性。经 700℃ 煅烧, 水玻璃加入量为 1% 样品的砂浆强度最高。

关键词 煤矸石 水泥胶砂 活化 应用

中图分类号: TQ172.78+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0045-04

Research on Application of Activated Coal Gangue in Cement Mortar

Zhang Haihong¹ Liu Kaiping¹ He Lixin² Zhao Xiufeng¹ Guo Lin¹ Li Bo¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054; 2 Shaanxi Qinling Cement Group Co., Ltd, Tongchuan 727100)

Abstract In this thesis, the calcination, mechanically fine grinding and adding chemical activator were used at the same time to process coal gangue, mechanical property testing was taken to research the strength of cement mortar, and XRD (X-ray diffraction) was adopted to analyze the composition and structure of coal gangue. The results showed that through the complex processing, the activation effect of coal gangue is significant, and the strength of cement mortar mixed with activated coal gangue is high, the activity of coal gangue processed with water glass is further improved, and the highest strength cement mortar group is the one mixed with coal gangue that was burned at 700℃ and compounds from 1% water glass.

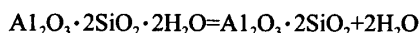
Key words coal gangue cement mortar activation application

目前,我国煤矸石综合利用的方式主要有:作为燃料使用、从煤矸石中回收有用矿物、用作充填复垦和制作建筑材料等。其中在制作建筑材料方面,由于煤矸石中含有大量的黏土类矿物,煅烧后可产生一定的活性。因此,将其作为活性火山灰材质加入水泥中,不仅可以解决煤矸石的环境污染问题,而且还能替代部分水泥熟料,降低水泥成本。通过激发煤矸石的活性并将其用作水泥混合材料,已经成为处理这种废弃物的一种较有价值的途径^[1]。

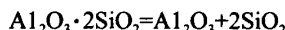
1 煤矸石活性来源分析与活化手段简介

1.1 煤矸石活性来源分析 煤矸石是夹在煤矿中的脉石,其主要化学成分接近黏土,属 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系统、硅铝质原料,但是煤矸石结构中的 SiO₂、Al₂O₃ 通常以硅氧四面体和铝氧四面体结构单元存在, Si-O 键和 Al-O 键结合能很大,结晶程度很高,使颗粒内部 SiO₂、Al₂O₃ 很难溶出,活性很难发挥。因此通过提高煤矸石中活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量、破坏表面 ≡ Si-O-Si ≡ 和 ≡ Si-O-Al ≡ 网络层、瓦解网络聚集体等手段,可提高煤矸石早期化学活性^[2]。高温煅烧是应用最广、直接有效的一种方法。煅烧煤矸石的作用主要

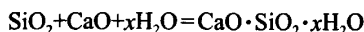
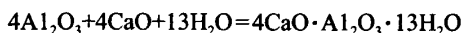
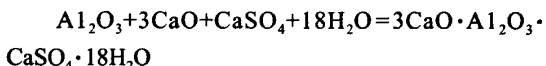
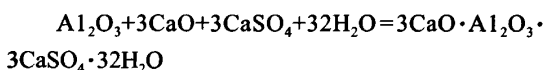
有两方面,一是除碳。由于煤矸石是夹在煤层中的,不同程度的含有碳,而碳对水泥的强度、需水量、耐久性等都会有影响,因此对于未自燃过的煤矸石必须通过煅烧除去碳后才可利用。二是通过煅烧形成活性组分。煤矸石中的高岭土组分在一定温度下发生脱水 and 分解,生成偏高岭石和无定形的二氧化硅及氧化铝^[3],即:在 550~700℃ 下:



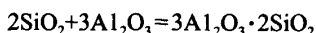
在 800~900℃ 下:



这些无定形的二氧化硅及氧化铝在 CaO、CaSO₄ 和水的存在下,会发生如下反应而产生强度:



当温度过高时,在 >1050℃ 时,无定形的 SiO₂ 及 Al₂O₃,重新结合成莫来石晶体,又使活性降低:



而温度过低时,煤矸石中的碳燃烧不完全,使水泥标准稠度用水量增大,同时,高岭土组分分解不彻

收稿日期: 2008-11-26

基金项目: 国家西部交通建设项目(项目编号: 20080715012); 陕西省铜川市科技计划项目(项目编号: TCJ2008-01-02)

底,活性组分比重相对减少,从而使活性下降^[4]。

1.2 煤矸石的主要活化手段

1.2.1 热活化^[5]: 高温下煤矸石微观结构中各微粒产生剧烈的热运动,脱去矿物中的结合水,钙、镁、铁等阳离子重新选择填隙位置,致使硅氧四面体和铝氧三角体不可能充分地聚合成长链,产生大量的自由端的断裂点,质点无法再按一定的规律排列,形成热力学不稳定状态结构,从而使烧成后的煤矸石中含有大量的活性组分,达到活化的目的。

1.2.2 机械活化: 对煤矸石进行机械细磨。从外观上看,颗粒变小,比表面积增大,事实上内部还会发生类似晶体缺陷等一系列物理、化学结构的变化^[6]。

1.2.3 化学活化: 加入激发剂活化,使其参与并加速煤矸石与水泥水化产物的二次反应^[7],促进系统充分水化,提高材料性能。多采用碱性激发剂,在碱的作用下,使结构中 Si-O-Si 和 Al-O-Al 共价键断裂,形成离子进入溶液, $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 结合形成三维聚合铝硅酸盐结构。

1.2.4 微波辐照活化^[9]: 微波为频率非常高的电磁波,通常是指 300MHz~300GHz 的高频电磁波。微波透入物料内部深层,被物料吸收转换成热能可对物体直接加热。由于微波辐照是对矿物整体加热,因此煤矸石的煅烧比较充分,同时微波辐照也改变了煤矸石的矿物结构,利于激发潜在活性。

1.2.5 复合活化: 采用两种或者两种以上方式进行共同激活的方法,一般常采用机械-热-热-化学复合活化等。本实验采用机械-热-化学活化三者相结合的复合活化方法。

2 实验部分

2.1 实验基本思路 同时采用煅烧、机械细磨和添加化学激发剂三种手段加工处理煤矸石,研究掺混活化煤矸石的水泥胶砂试块的强度,考虑煅烧温度及激发剂加入量两因素对试块强度的影响,利用 $L_9(3^4)$ 的正交表设计 9 组实验,按照工艺流程制作水泥胶砂试块,研究煤矸石热处理温度和水玻璃用量对水泥砂浆强度的影响,通过 XRD 分析研究煤矸石煅烧热处理作用。

2.2 实验原料及配比

水泥: 选用秦岭水泥厂生产的 42.5R 普通硅酸盐水泥。

煤矸石: 陕西铜川产。由矿样的 XRD 图谱(图 1) 分析可知,其主要矿物是石英、高岭石、赤铁矿、黄铁矿等。其化学组成(wt%) 为: SiO_2 , 42.31; Fe_2O_3 , 25.69; Al_2O_3 , 23.28; CaO , 2.69; MgO , 0.7; SO_3 , 0.69。配制水泥砂浆时煤矸石用量为灰量的 30%。由以上

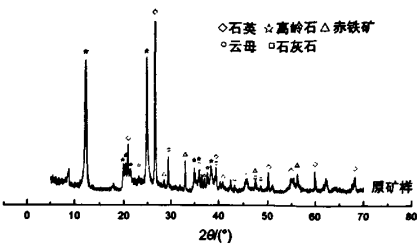


图1 煤矸石原矿样XRD图谱

分析可知,本次采用煤矸石的突出特点是铁含量较高,主要以赤铁矿和黄铁矿的矿物形式赋存。

砂子: 标准砂,细度模数 1.7,灰砂比 1 : 2。

水: 自来水,水灰比 0.5。

外加剂: 激发剂: 水玻璃,作为实验考虑的一个因素,选择灰量的 0、2.5%、1% 三个水平设计实验; 减水剂: 采用萘系高效减水剂,用量为灰量的 1%。

增强材料: 水镁石纤维,用量为灰量的 0.5%。

2.3 实验工艺流程及实验设计 实验工艺流程,见图 2。正交实验设计,见表 1。

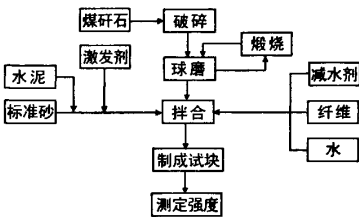


图2 工艺流程图

表1 试验安排表

试样号	煤矸石煅烧温度/℃	激发剂占灰量的比例/%
1	600	0
2	600	0.25
3	600	1
4	650	0
5	650	0.25
6	650	1
7	700	0
8	700	0.25
9	700	1

3 实验结果分析

水泥胶砂试块各天平均抗折抗压强度记录,见表 2。

3.1 试块外观分析 虽然选取的是铁含量较高的煤矸石,但观察制得的水泥胶砂试块的颜色并没有受太大影响。原因是煤矸石经过煅烧后呈现的是较浅的桔黄色,只是微微发红,加入量也只有水泥的 30%, 因此最后得到的水泥胶砂试块仍然主要表现深色的水泥的颜色。

表2 水泥胶砂试件强度测试结果

试样号	抗折强度 /MPa			抗压强度 /MPa		
	1d	7d	28d	1d	7d	28d
1	5.21	7.12	7.82	27.32	31.18	49.36
2	4.93	7.21	8	29.01	32.14	49.64
3	6.02	7.85	8.36	29.64	34.27	53.63
4	6.28	7.84	8.4	33.51	36.56	57.04
5	6.51	7.91	8.53	37.17	36	58.46
6	7.03	8.88	9.08	41.33	42.38	56.99
7	6.44	7.86	8.25	38.37	44.68	57.64
8	6.31	7.97	8.56	36.03	44.79	59.65
9	7.3	8.84	9.5	44.02	51.74	64.79

3.2 强度数据分析 对表2的数据进行直观分析,根据养护龄期和强度的关系作图。煤矸石煅烧温度对水泥胶砂试件抗折强度和抗压强度的影响,分别见图3、图4。激发剂用量对水泥胶砂试件抗折强度和抗压强度的影响,分别见图5、图6。

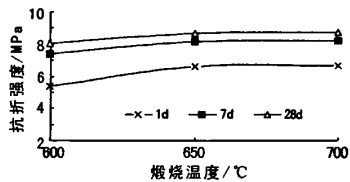


图3 煤矸石煅烧温度对砂浆抗折强度的影响

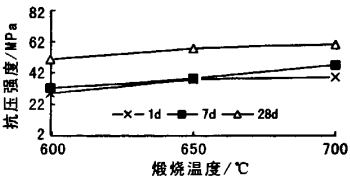


图4 煤矸石煅烧温度对砂浆抗压强度的影响

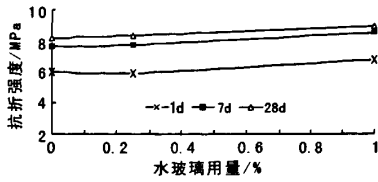


图5 水玻璃用量对砂浆抗折强度的影响

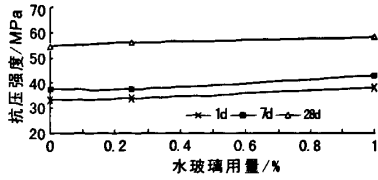


图6 水玻璃用量对砂浆抗压强度的影响

由图3~图6及表2可知,不同煅烧温度和激发剂用量的煤矸石对水泥砂浆强度的影响不同^[9]。在本实验所研究的参数范围内,随煅烧温度的升高和激发剂用量的增加,水泥砂浆的强度均呈增长趋势。

经700℃煅烧的煤矸石水泥胶砂强度最高^[10]。在激发剂用量同为1%时,700℃煅烧的煤矸石水泥砂浆样(9[#])较600℃和650℃煅烧的煤矸石水泥砂浆样(3[#]和6[#])的28d抗折强度分别提高13.6%和4.6%,抗压强度分别提高20.8%和13.7%。

激发剂掺入量为1%时强度最高。同为700℃煅烧的煤矸石,与未加激发剂的样品(7[#])相比,激发剂掺入量为1%的煤矸石水泥砂浆样(9[#])28d抗折强度提高15.1%,抗压强度提高12.4%。因此,激发剂的加入,使掺加30%煤矸石的水泥砂浆强度有明显提高。

另外,激发剂还使掺加煤矸石的水泥砂浆样早期强度提高。从表2可知,在同为700℃煅烧的煤矸石时,与未加激发剂的样品(7[#])相比,掺入量为1%煤矸石的水泥砂浆样(9[#])1d抗折强度提高13.4%,抗压强度提高14.7%。

3.3 煅烧煤矸石的XRD分析 将强度最高的9[#]煤矸石矿样做XRD分析,其图谱见图7。

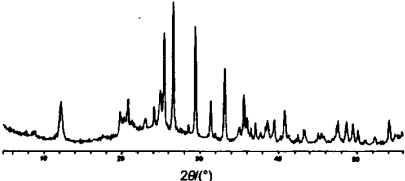
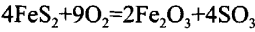


图7 9[#]煤矸石矿样XRD图谱

观察煅烧前后煤矸石XRD图谱衍射峰的变化,可以看出,经700℃煅烧后高岭土的特征峰强度有所下降,而煤矸石中非晶相含量有所上升(约占10%)。说明煅烧使煤矸石中的高岭土矿物脱水和分解,并形成了一部分非晶相。矿物脱水和非晶相的形成,使矿物结构处于疏松多孔状态,内部断键增多,比表面积加大,因而煤矸石火山灰活性变大。

从图7还可看出,煅烧后煤矸石中黄铁矿含量下降,赤铁矿(Fe₂O₃)的含量有所提高。这是因为煅烧后,煤矸石中的黄铁矿分解和氧化,排出SO₃、Fe的成分相对富集,并生成了氧化铁,反应如下^[11]:



4 结论

- 1. 随所掺煤矸石煅烧温度的升高和激发剂用量的增加,水泥砂浆的强度均呈增长趋势。
- 2. 制备水泥砂浆时,所掺入的煤矸石是最佳煅烧温度为700℃,激发剂最佳掺入量为1%。
- 3. 由于激发剂的加入,不仅使掺加煤矸石的水泥砂浆的28d强度有所提高,其早期强度也得到提高。
- 4. XRD分析表明,煅烧煤矸石中非晶相含量增加,使煤矸石的火山灰活性提高。(下转第50页)

苯胺 / 石墨复合物的膨胀体积有关,见表 1。

表1 膨胀剂剂量和泡沫状聚苯胺/石墨复合物膨胀体积对导电率的影响

膨化剂 /g	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40
膨胀体积 /(ml/g)	12	55	60	70	74
导电率 /(S/m)	0.112	0.333	0.625	0.752	0.855

从表 1 可知,随着膨胀剂的增加,泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的膨胀体积逐渐增大,其导电率也逐渐增大。其原因可能与由膨胀剂生成的膨胀石墨的导电能力以及聚苯胺在膨胀石墨中的分散程度有关。首先,聚苯胺的导电能力小于膨胀石墨的导电能力,当反应体系内膨胀剂剂量增加时,实际上就相当于增加了膨胀石墨的剂量。因此,膨胀剂剂量越大,泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的导电能力越强,其导电率也就越大。其次,在制备上述泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物时,原位聚合中的苯胺的剂量是不变的。这就意味着膨胀剂剂量的大小将会影响到泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的膨胀体积。伴随着膨胀剂剂量的增加,泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的膨胀体积也将逐渐地增大。若从膨胀石墨的角度分析,膨胀体积的增加则意味着膨胀石墨比表面积的增加。因此,在热膨胀过程中,等量的聚苯胺包覆在不同膨胀石墨体积的单位面积上的量是不同的。很明显表面积越大,包覆在单位面积上的聚苯胺的量越少,聚苯胺在膨胀石墨中的分散程度越高。因此,表 1 内的数据显示膨胀体积越大,泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的导电率越高。

从实验结果中,可总结出泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的导电能力的确与膨胀剂的剂量和聚苯胺在膨胀石墨内的分散程度有关。膨胀剂的剂量越大,导电率越高;泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物的膨胀体积越大,聚苯胺在膨胀石墨内的分散度越高,其导电率值越大。

3 结论

以石墨层间化合物(GIC)为膨胀剂,采用原位聚合与热膨胀技术相结合的方法,可制备出泡沫状聚苯

胺 / 石墨复合物材料。这种泡沫状聚苯胺 / 石墨复合物材料具有较强的导电能力,在国防和电气等领域具有广泛的应用前景。

参考文献:

[1] Liu P, Gong K, Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction [J]. Carbon, 1999, 37(4): 706-707.

[2] Peng Xiao, Min Xiao, Pinggui Liu, Kecheng Gong Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide nanocomposite Pinggui Liu[J]. Carbon, 2000, 38: 626-628.

[3] Xiuqin Zhang, Guolun Yan, Hanming Ding, Yongkui Shan. Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO₂ nanocomposite ultrathin films [J]. Mater Chem Phys, 2007, 102: 249-254.

[4] Sook-Wai Phang, Tetsuo Hino, M.H. Abdullah, Noriyuki Kuramoto. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials [J]. Mater Chem Phys, 2007, 104: 327-335.

[5] Solange de Souza. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals [J]. Surf Coat Tech, 2007, 201: 7574-7581.

[6] M Lakshmi Kantam, Moumita Roy, Sarabindu Roy, et al. Polyaniline supported palladium catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of bromo- and chloroarenes in water [J]. Tetrahedron, 2007, 63: 8002-8009.

[7] Ali H Gemeay, Rehab G El-Sharkawy, Ikhlas A Mansour, et al. Preparation and characterization of polyaniline/ manganese dioxide composites and their catalytic activity [J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 308: 385-394.

[8] Yan Jiang, Aiyin Wang, Jinqing Kan. Selective uricase biosensor based on polyaniline synthesized in ionic liquid [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2007, 24: 529-534.

[9] Yongjin Zou, Li-Xian Sun, Fen Xu. Biosensor based on polyaniline-Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 22: 2669-2674.

[10] Yan Qiao, Chang Ming Li, Shu-Juan Bao, et al. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells [J]. J Power Sources, 2007, 170: 79-84.

[11] Khadijeh Ghanbari, Mir Fazlollah Mousavi, Mojtaba Shamsipur, et al. Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery [J]. J Power Sources, 2007, 170: 513-519.

[12] 李冀辉,李晶,刘淑芬.使用 50 目鳞片石墨制备多功能碳材料 [J]. 非金属矿,2007,30(4): 14-16.

(上接第 47 页)

参考文献:

[1] 黄福龙,陈起荣.以煤矸石为混合材生产普通水泥 [J]. 福建建材, 1997(3): 33-35.

[2] Jaesuk Ryou. Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mechano-chemical activation [J]. Materials Letter, 2003, 58: 903-906.

[3] 官展琛,李东旭,王晓钧.增钙煅烧煤矸石的活性评价及其作用机理 [J]. 硅酸盐学报, 2005,33(7): 842-845.

[4] 邱国湖.水淬煤矸石作水泥混合材的研究与应用 [J]. 水泥, 2000(7): 15-16.

[5] 刘可高,朱建华.煤矸石作水泥混合材的活化方法研究 [J]. 建筑技术开发, 2004(31): 11.

[6] 茅艳梅,方莹,张少明.机械化学效应对煤矸石水泥性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2006,25(4): 59-61.

[7] 张长森.低温烧煤矸石的火山灰活性研究 [J]. 硅酸盐通报, 2004(5): 112-115.

[8] 常爱民.微波处理技术在材料科学与工程中的应用 [J]. 物理与工程, 2002,12(1): 23-26.

[9] 陈龙德.煅烧煤矸石作混合材改善水泥性能、降低成本 [J]. 福建建材, 2000(1): 24-25.

[10] 赵鸿胜,张雄,张永娟,等.影响煤矸石热激活的因素分析 [J]. 四川水泥, 2003(6): 10-12.

[11] 张晓旭,刘开平,关博文,等.不同煅烧温度的煤矸石对水泥胶砂强度的影响 [J]. 应用化工,2008(6): 613-615.