

煤矸石活性激发方法探讨

马先伟, 牛季收

(平顶山工学院, 河南 平顶山 467001)

摘要:煤矸石的活性对于水泥混凝土的性能有重要影响,如何更好激活煤矸石的潜在活性是研究者面临的一个难题。本文介绍了热激活、物理激活、化学激活、辐射激活和复合活化的机理及目前研究状况,并讨论了提高煤矸石活性时应注意的问题。

关键词:煤矸石; 物理活化; 化学活化; 热活化; 辐射活化; 复合活化

中图分类号:X752 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)02-0041-05

我国每年由采煤而产生的煤矸石,不仅占用了大量的耕地,而且严重污染了周边环境。为了消除这种危害,变废为宝,煤矸石已被用于填坑垫基,作为水泥混合材、混凝土骨料,制作少熟料水泥、空心砖、混凝土砌块、瓷砖等,其掺量可以达到60%。为了进一步扩大其应用范围,科研工作者考察了掺煤

矸石混凝土的耐久性,发现掺入煤矸石后,混凝土密实度提高,具有较好的抗冻性、抗炭化能力、抗渗性、抗硫酸盐侵蚀、较低氯离子扩散速度和护筋能力^[1-2],目前已开始了全煤矸石水泥、高掺和复合掺高性能混凝土的研究,其中在973计划的高性能水泥制备和应用的基础性研究项目中对煤矸石已进行

3 结 论

利用湿法提取LF精炼废渣中的氧化铝是可行的。试验结果表明,当渣料粒度为230目、溶出时间为2h左右、温度为80~90℃、Na₂CO₃浓度为8%~10%、液固比为7~9时,氧化铝溶出率可达到80%以上。

参考文献:

[1]肖秋国,等. 从煤矸石中提取氧化铝的影响因素[J]. 煤

炭科学技术,2002(2):60~62.

[2]方荣利. 生态化利用粉煤灰制备高纯超细氢氧化铝[J]. 化学工程,2005(3):10~12.

[3]陆胜. 生态化利用粉煤灰制备超细氢氧化铝与氧化铝粉体的研究[D]. 西南科技大学,2003.

[4]阳勇福. 利用高性能分散剂从粉煤灰中制备超细氢氧化铝及其数学模型的研究[D]. 西南科技大学,2005.

[5]方荣利,等. 用高效分散剂碳化法从煤矸石中制备超细氢氧化铝粉体[J]. 环境污染治理技术与设备,2006(3).

Experimental Research on Extraction of Al₂O₃ from Waste LF Refining Slag Containing High Alumina

ZHOU Yun, LUAN Xiao-yan, DONG Yuan-chi, LI Liao-sha
(Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: Using waste LF refining slag containing high alumina as raw material, through alkaline digestion, impurity removal, carbonation and dryness, the product of alumina is prepared. The research results indicate that under the conditions of the size of slag material is 230 mesh, digesting time is 2h, reaction temperature is 85℃, the concentration of Na₂CO₃ is 10%, and the ratio of liquid and solid is 8, the extraction rate can reach above 80%.

Key words: Waste LF refining slag; Digestion; Alumina

收稿日期:2007-10-23

基金项目:河南省教育厅科技攻关项目(200611765001)

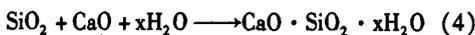
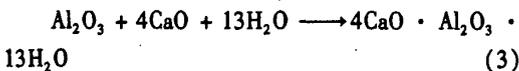
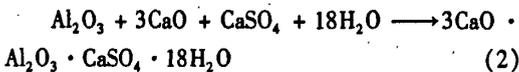
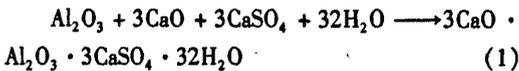
作者简介:马先伟(1977-),男,硕士研究生,讲师,主要从事矿渣、粉煤灰等在水泥、混凝土方面的应用研究。

了更深层次的探索。

但是在这些研究当中,大都以自燃煤矸石为基础,因其活性较低,如何更有效地激发煤矸石的潜在活性已成为困扰研究者的一个主要问题。目前,常采用物理激活、热激活、微波辐照活化和化学激活等方法,其中对于煤矸石热激活的研究较多。由于上述活性激发主要是针对某一种方法的结果进行分析,对于充分发挥煤矸石的活性远远不够,因而影响其推广应用。本文将从各种方法着手,对煤矸石活性的激发方法进行比较全面的分析。

1 煤矸石的活性来源

煤矸石包括未自燃和自燃两种,未自燃的煤矸石基本不具有活性,并且会导致水泥强度大幅度降低,大部分使用的是自燃煤矸石。自燃煤矸石中 SiO₂ 含量在 50% ~ 70%, Al₂O₃ 在 20% ~ 35%。在一定的条件下,煤矸石可以分解出无定形的 SiO₂ 及 Al₂O₃, 这些无定形的 SiO₂ 及 Al₂O₃ 在一定的条件下(如 CaO、CaSO₄ 和水的存在)又会发生如下反应而产生强度:



2 煤矸石激活方法

2.1 物理激活

物理激活也称机械激活,在粉煤灰、矿渣、煤矸石等处理方面,具有很好的效果。通过超细粉磨混合材,使其颗粒变得很小,不仅能填充硬化结构的毛细孔,起到密实增强的作用,而且还能增加混合材的比表面积,同时其颗粒表面出现错位、点缺陷和结构缺陷,氧化硅和氧化铝的无定形程度增加,颗粒表面自由能增加,从而提高活性。它可以以极快的速度消耗氢氧化钙和石膏,促进混合材与水泥水化产物的二次反应,使生成的水化产物增加,因而提高了强度。煤矸石激活也可以采用这种方法。

煤矸石的颗粒大小决定着水化反应的快慢、水化完全的程度和凝结时间。煤矸石越细,比表面积

越大,吸湿性也将增大,同时与 Ca(OH)₂ 和石膏的反应越快,钙矾石和 C-S-H 生成速度加快,凝结时间越短,水泥 3d 和 28d 强度也就越高。然而煤矸石颗粒度的增加也会影响达到水泥标准稠度时的用水量。因为经过粉磨后,煤矸石变成多孔材料,易吸水,导致掺入煤矸石的水泥浆体达到标准稠度时用水量增加。李艳梅等^[3]对煤矸石进行高能球磨处理,发现掺适量的煤矸石水泥浆体的终凝和初凝时间缩短,28d 强度提高,同时也发现需水量增加。

但是早期强度的发展,并非颗粒越细越有利,当颗粒减低到一定程度,可能会带来一些其他副作用,如流动性、均匀性等变差,从而使强度降低。胡曙光等^[4]发现,煤矸石中 1μm 以下颗粒过多反而对水泥的 3d 强度不利。因此不应该过分的追求颗粒的降低,应该保持一个合理的颗粒范围,不仅有利于发挥其活性效应,同时也有利于发挥其物理填充作用。

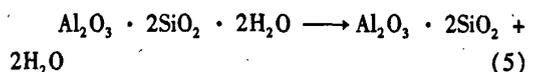
此外,颗粒越细意味着能耗越大,从而限制了煤矸石的细磨,使大部分煤矸石反应程度降低或者并没有参与反应,而主要起物理填充作用。因此,对于一般细度的煤矸石应更注重保持一定的粒度分布。由于材料的颗粒级配与材料本身性质密切相关,在工业上也比较难以控制,使机械活化的效果远低于理论分析的效果,因此可以采用和其他的激活方式相结合。

2.2 热激活

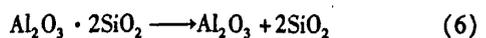
煅烧是激发煤矸石活性的另一种有效手段,旨在利用高温使煤矸石微观结构中的各微粒产生剧烈的热运动,脱去矿物中的结合水,使钙、镁、铁等阳离子重新选择填隙位置,从而使硅氧四面体和铝氧三角体无法聚合成链,而存在很多的断裂点,形成热力学不稳定结构,即烧成后的煤矸石中含有大量的活性氧化硅和氧化铝。

高岭石类煤矸石煅烧过程发生的反应如下:

550 ~ 700℃ :



700 ~ 900℃ :



高于 1000℃ :



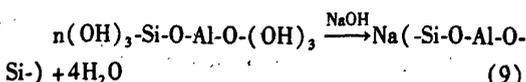
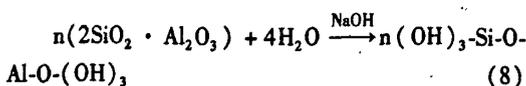
在 700 ~ 900℃ 生成无定形的 SiO₂ 和 Al₂O₃, 是活性的主要来源,当温度大于 1000℃ 时,生成了莫

来石晶体,使活性失去。从结构的角度来说,四配位铝→六配位铝→四配位铝,四配位硅的断键先增加后减少。从结合能的角度,Si、Al的化学势先提高后降低。所以要保持较好活性的煤矸石即铝以六配位形态存在,必须要在一个合适的温度范围内进行煅烧,如果超出这个范围,煤矸石的活性将会降低。但是,由于不同地方煤矸石在地层的分布不同,矿物成分相差很大,主要有粘土质、高岭土质和云母质等,从而造成最佳煅烧温度发生很大的差异,如粘土类的有两个活性温度区域:中温(600~950℃)和高温(1200~1700℃),高岭石类的活性温度区在650~950℃,云母类的活性温度区在1000~1100℃^[6,7]。此外,煤矸石的活性也与其颗粒粉碎程度、煅烧的时间、冷却的速度相关。煅烧时间短,分解产生的活性物质较少,煤矸石的活性将会降低。而煅烧时间过长,将导致高活性的非晶态向低活性晶态转化的可能性也就越大,会使活性SiO₂和Al₂O₃转化成莫来石,同样活性也会降低。宋旭艳等^[8-9]认为,煤矸石煅烧时间在1~2h较好。其次,冷却速度慢也会使非晶态结构向晶态转化,要使这种活性结构在常温下保留下来,在煅烧后必须进行急冷,使之不向晶态转化,将大量热能转化为化学能存在于煤矸石中,从而使其具有较高的活性,并且冷却速度越快,活性越高,如在水中淬冷比自然冷却的效果更好。朱明秀等^[10]发现,未经热处理的煤矸石基本上不表现出火山灰活性,但经热处理之后,其火山灰活性表现显著。

煅烧煤矸石得到的活性需要在一定条件下才能发挥出来,即单纯的煤矸石在水中并不产生胶凝强度。为了促进煤矸石活性的进一步发挥,可以采用化学激活相结合。

2.3 化学激发

煤矸石化学激活是通过引入少量激发剂,使其参与并加速煤矸石与水泥水化产物产生二次反应的方法。在碱的作用下,结构中Si-O-Si和Al-O-Al共价键断裂,即^[11]:



由于(9)式生成稳定的三维聚合铝酸盐结构水

化产物,消耗了(8)式中生成物,使整个反应过程得以不断进行,从而使Si-O键和Al-O键不断被破坏,促使结构解体。反应形成的铝酸盐水化产物不断交织、连生聚合,产生无序的网络结构。在网络结构中,Al³⁺取代Si⁴⁺而占据在硅离子的位置,形成了由氧原子相连[SiO₄]⁴⁻和[AlO₄]³⁻的结构,由于铝离子为三价离子,在铝离子的周围带负电荷,为了平衡电价,带正电荷的钠、钾等碱离子被吸引到凝胶体的通道中,与其他离子进行交换时,不至于因碱离子的失去而导致结构破坏,而获得相对稳定的凝胶结构。因此,该胶凝材料水化产物形成后具有一定的强度和耐水性。

对上述反应进程的影响涉及到激发剂的类型。当溶液中不含可溶性硅酸盐时,煤矸石首先要在碱的作用下溶出SiO₂,然后才能发生式(8)、(9)的反应,如果溶液中有可溶性硅酸盐,可以直接发生式(8)、(9)的反应,从而加速了反应进程,即含可溶性硅酸盐的激发剂激发效果优于纯氢氧化物。一般常采用石膏、氢氧化钠、水玻璃等作激发剂,但水玻璃的激发效果优于石膏和氢氧化钠,这一点已经被很多试验证实^[7,12]。

此外激发剂掺量不同,其效果也会发生改变,即存在一个最佳掺量,当低于最佳掺量时,随着碱掺量的增大,[OH]⁻的浓度逐渐增大,水化反应速度加快,胶凝体含量随之增加。但是,超过最佳掺量时,[OH]⁻离子浓度太高,由于激发速度快,在矿渣物料颗粒表面会形成一层水化产物保护膜,阻止反应进一步进行。王聪^[13]认为,NaOH最佳掺量为10%,水玻璃最佳掺量为8%。而朱明秀等^[10]试验得到的水玻璃最佳掺量为4%,出现这种差异,可能与水玻璃的模数有关。

化学激发主要是破坏Si-O的网络结构,而Si-O结构相对比较稳定,同时激发剂种类以及掺量的影响与所存在溶液的pH值相关,相应单纯的化学激发过程还是比较慢,为了促进激活效果,一般要与热激发相结合。

2.4 微波辐照激活

微波通常是指300MHz~300GHz的高频电磁波。微波辐照与传统加热不同,传统加热主要是通过热传导,使物体由表及里逐渐升高温度,传递的速度很慢,加热时间较长。而微波易被由极性分子组成的介质如橡胶、三聚氰胺树脂等吸收而转变成热

能,却不会被由非极性分子组成的绝缘体如陶瓷、玻璃、聚乙烯和聚丙烯等物体所吸收,但可以穿透这些物体。微波被物料吸收,转换成热能对物体直接加热,形成了物料独特的受热方式—整体加热,即无温度梯度加热^[14-15]。

因此,当用传统方法加热时,煤矸石中在同一微小区域各种矿物的升温速率基本相同,在矿物之间产生的温度差相差不是很大。而当用微波辐照时,由于组成煤矸石的各种矿物具有不同的性质,它们在微波场中的升温速率各不相同,在吸收微波、部分吸收微波和不吸收微波的矿物之间会形成明显的局部温差,一方面使矿物之间产生热应力,有效地促进吸收微波矿物的单体解离和增加吸收微波矿物的有效反应面积,另一方面,在加热过程中会使煤矸石发生晶型转变、相变或化学反应。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,解决了传统加热方式中为提高煅烧效果而细度必须较小,需要的时间比较长的问题,同时微波辐照也改变了煤矸石的矿物结构,对于煤矸石的潜在活性也会有更大的影响。赵志曼等^[16]利用微波辐照的煤矸石配制的水泥砂浆,发现其致密度和 28d 抗压强度都有所提高。

对于微波来说,不同的波长其能量不同,不同的辐照时间对于煤矸石的加热效果将产生很大的差异,而煤矸石矿物对于温度非常敏感,因此应该对微波的波长和辐照时间加以考虑。目前,微波辐照在陶瓷材料改性方面研究很多,但对水泥混凝土掺料改性研究很少,其效果需要进一步验证。

2.5 复合激活

复合激活是指采用一种或者几种方式进行共同激活的方法,一般常采用物理—热、热—化学复合激活等。从上面分析可以看出,各种活化方式都存在着一定的缺陷,因此可以采用几种方法共同作用才会有更好的效果。

朱秀明等^[10]对煤矸石采用热—化学复合活化,发现水泥强度,尤其是早期强度有更大提高。顾炳伟等^[17]采用煤矸石物理—热复合活化,发现水泥后期强度有较大提高。芋艳梅等^[3]采用煤矸石热—物理—化学活性激发,发现水泥 28d 胶砂强度可达 53.8MPa。

相对而言,复合活化需要考虑的问题比较多,造成在这方面的研究较少,今后应该加强热—化学复

合方面的研究,并可尝试微波与其他三种方式的结合,尤其是化学活化的结合。

3 对比试验

由于对微波辐照效果的研究较少,因此笔者进行了煤矸石微波辐照的初步研究,并与传统煅烧方法进行了对比。原料采用平顶山星峰水泥厂 52.5 的 P.I 硅酸盐水泥和平顶山自然煤矸石。试验时,对自然煤矸石先分别采用 800℃ 煅烧 1h 和微波 600W 辐照 30min,然后按照水泥胶砂强度试验配制三组试样 A0、A1、A2,其中煤矸石掺量为 30%,水玻璃($n = 1.2$)掺量为 6%,测得的 3d 和 28d 强度如下。

表 1 煤矸石水泥胶砂强度比较/MPa

样品	激活方式	3d	28d
A0	自然	19.2	30.4
A1	煅烧	24.1	37.8
A2	微波辐照	27.2	40.0

从上面结果可以看出,微波辐照 3d 和 28d 强度都比较高,煅烧方法次之,未活性激发处理的较低。但由于数据较少,尚有待进一步试验。

4 结 论

对煤矸石采用物理、热、化学激活主要是促进活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的生成,从而提高水泥混凝土制品的强度,改善其耐久性;而微波辐照有待进一步研究。物理激活不能只强调磨细程度,应该重视颗粒群特征和颗粒搭配情况;热激活不仅要考虑煅烧温度、煅烧时间、冷却方式,还应考虑煅烧中的物料状态、通风情况等;化学激活需要注意激发剂的类型和掺量的影响;微波辐照要考虑微波的波长和辐照时间。这些激活方法所起到的作用不是绝对独立的,一般需要将热激活、物理激活、化学激活等手段同时使用,才能取得良好的效果。由于煤矸石的成分波动性大,因此对于不同的煤矸石,要通过试验来确定适宜的激活方法。

参考文献:

- [1] 吴继兰. 废渣在混凝土中的应用[D]. 泰安: 山东科技大学, 2003.
- [2] 管学茂. 水泥基材料在氟盐环境中服役行为及机理研究[D]. 北京: 中国建筑材料研究总院, 2005.

(下转 49 页)

Abstract: Mineral resources are very important physical foundations for ensuring the sustainable development of economy and society in China. With the quick development of economy, the outputs of many mineral resources have already kept more than many other countries. However, the high speed increase of mineral resource consumption makes contradictory between provide and demand become increasing tension and depend upon the international mineral resource market also become sharply day after day. Seriously scarcity of mineral resources has already become of bottleneck influencing sustainable development of domestic economy. Therefore, in order for give an impulse to the sustainable development of the mineral resources, we must stand on the basis of domestic resource's reasonably exploitation and utilization and use the overseas resources energetically and efficaciously. We must use "two markets" and "two resources" to realize the sustainable development of our country.

Key words: Mineral resources; Sustainable development; Two markets; Two resources

(上接 44 页)

- [3] 李艳梅, 方莹, 张少明. 机械力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.
- [4] 胡曙光, 陆红兵. 煤矸石颗粒分布对煤矸石-水泥体系水化及性能的影响[J]. 水泥, 2006(10): 5~8.
- [5] Papadakis V G. Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 79~86.
- [6] 李化建, 孙恒虎, 铁旭初. 热处理煤矸石活性评价方法的研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(5): 654~656.
- [7] 关建适. 煤炭灰渣的活性[J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(4): 425~429.
- [8] 赵鸿胜. 影响煤矸石热激活的因素分析[J]. 四川水泥, 2003(6): 10~12.
- [9] 宋旭艳. 煤矸石活化过程中结构特性和力学性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 358~363.
- [10] 朱明秀, 闫小梅, 潘志华. 煤矸石热力学复合活化研究[J]. 南京工业大学学报, 2006, 28(3): 15~19.
- [11] Davidovites J. What future for Portland cement [A]. Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment [C]. Chicago, 1993.
- [12] 张长森, 薛建平, 房利梅. 碱激发煤矸石胶凝材料的力学性能和微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1276~1280.
- [13] 王聪. 碱激发胶凝材料的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [14] 张兆锐. 微波加热技术基础(第一版)[M]. 北京: 电子工业出版社, 1988.
- [15] 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.
- [16] 赵志曼, 何天淳, 程赫明, 等. 微波辐照激发煤矸石活性机理研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(3): 54~56.
- [17] 顾炳伟, 王培铭, 熊少波. 煤矸石的机械-热力复合活化研究[J]. 新型建筑材料, 2006(6): 43~46.

Discussion on Activation Method of Coal Gangue

MA Xianwei, NIU Ji-shou

(Pingdingshan Institute of Technology, Pingdingshan, Henan, China)

Abstract: It is well known that the activity of coal gangue has an important effect on the performance of the cement concrete. However, how to better activate coal gangue is a difficult problem confronted by broad researchers. The mechanisms and research situation of thermal activation, mechanical activation, chemical activation and microwave radiation activation and composite activation of coal gangue were introduced and compared. Some problems that must attract attention have been pointed out and analyzed in this article.

Key words: Coal gangue; Thermal activation; Physical activation; Chemical activation; Microwave radiation activation; Composite activation