

大掺量煤矸石在干混砂浆中的应用研究

田学春, 俞心刚, 丁博, 魏玉荣
(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:利用废弃的煤矸石研制节能、实用的建筑材料,是工业废渣资源化的一项重要途径。针对煅烧煤矸石具有火山灰活性的特性,研制了一种加工方便、和易性好、粘结强度高、抗折和抗压强度较好的大掺量煤矸石干混砂浆,并考察了不同煅烧温度、不同煤矸石掺量以及不同辅助成分(生石灰、石膏、塑化剂等)对砂浆性能的影响。结果表明,当煤矸石掺量为70%、水泥为16%、生石灰为10%、石膏为4%、塑化剂为0.01%时,所配制干混砂浆能很好满足建筑砂浆要求,还可以大大降低砂浆成本。

关键词:煤矸石; 干混砂浆; 煅烧温度; 掺量; 性能

中图分类号:TQ117.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)03-0041-05

我国是世界第一产煤大国,据统计,全国煤矸石的堆放量约有40亿t以上,占地近30万亩,且每年新增加的矸石有3亿t以上^[1],已成为我国目前年排放量和累计存量最大的工业废弃物。我国的煤矸石综合利用发展不平衡,在华东、西南这些能源相对短缺的地区,煤矸石综合利用发展较快,利用率一般在60%以上,而在煤炭资源相对丰富的地区,煤矸石综合利用发展较慢。当前,在国家大力鼓励废旧资源利用并出台一系列优惠政策的推动下,煤矸石的综合利用得到了科研人员和社会的广泛关注,尤其是利用煤矸石为原料生产建筑材料及制品^[2]更是取得了快速发展。

由于煤矸石主要矿物成分是黏土类矿物,和胶凝材料具有相似性,所以把煤矸石作为胶凝材料的原料是煤矸石高附加值利用最为有效的一种途径。近年来国内一些研究者^[3-5]利用煤矸石的火山灰活性研制新型胶凝材料方面取得了一定的进展,另外有研究者^[6-7]把煤矸石作为掺合料应用在建筑砂浆中,也取得了较好的效果。大量利用煤矸石生产新型实用、成本低廉的干混砂浆,不仅能减少对环境的污染和土地的占用,还可以创造较好的经济效益,因此具有十分重要的意义。

1 原材料及实验方法

1.1 实验原料

水泥:重庆腾辉地维水泥有限公司生产的32.5级普通硅酸盐水泥,其化学成分见表1。

煤矸石:采自重庆中梁山煤矿,其化学成分见表2。

表1 水泥的化学成分/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SO ₃	Loss
46.78	25.43	15.12	6.24	0.49	1.25	1.94	1.36

表2 煤矸石化学成分/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Loss
31.84	24.72	9.17	4.14	0.87	1.41	2.00	25.42

石灰:重庆歌乐山产生石灰,磨细后使用。

石膏:建筑石膏,四川眉山产,CaSO₄含量大于98%。

外加剂:市售砂浆塑化剂。

砂:重庆长江特细砂,细度模数为1.12。

1.2 煤矸石的预处理

(1)破碎:采用颚式破碎机破碎,出料细度控制在3~5mm。

(2)煅烧:将破碎后煤矸石放入高温实验电阻炉,从室温分别加温至700℃、750℃、800℃、850℃煅烧2h,然后取出自然冷却。

(3)磨细:将不同温度煅烧的煤矸石放入球磨机粉磨相同时间,细度控制在80μm方孔筛筛余量小于5.0%。

收稿日期:2007-10-31

作者简介:田学春(1976-),男,硕士研究生,主要研究方向为废旧资源利用及节能材料研究。

1.3 实验方法

参照 GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》测试砂浆抗折强度。

采用“8”字形模制作试件在木材万能试验机上测试砂浆抗拉粘结强度。

参照 JGJ70-90《建筑砂浆基本性能试验方法》进行砂浆试件制备和基本性能测试。

本试验采用的灰砂比固定为 1:3。煤矸石、石膏、石灰均采用内掺法,其掺量以等质量取代水泥质量的百分数计;塑化剂外掺,其掺量以胶凝体系质量的百分数计。

2 实验结果与分析

2.1 煤矸石不同煅烧温度对砂浆强度的影响

根据煤矸石的成分分析和文献资料,选定煅烧温度分别为 700℃、750℃、800℃、850℃,然后把不同煅烧温度处理后的煤矸石粉替代 30% 和 50% 的水泥配制干混砂浆,灰水比 0.86,主要测试砂浆 28d 强度,结果如图 1 所示。

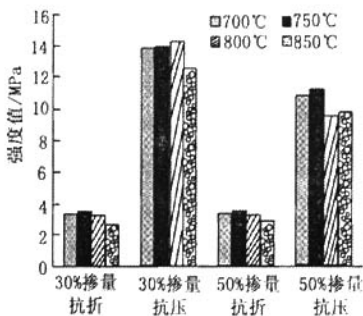


图1 不同煅烧温度对砂浆强度的影响

由图1可知,当煤矸石掺量为 30% 时,煅烧温度在 700~800℃ 的砂浆 28d 抗折强度和抗压强度较高,其值相差不大;温度超过 800℃,强度有明显降低的趋势。煤矸石掺量为 50% 时,煅烧温度在 700~750℃ 的砂浆 28d 抗折强度和抗压强度较高;温度超过 750℃,其砂浆强度下降较明显。综合考虑,煤矸石的最佳煅烧温度应为 750℃ 左右。

在一定煅烧温度下,煤矸石粘土质矿物的层状结构和晶体结构被破坏,处于疏松多孔态,内部断键增多,比表面积增大,同时天然煤矸石中牢固的 Si-O 和 Al-O 键结构被破坏,分解的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 具有较大可溶性,其火山灰活性大大增强。研究^[8]发

现,煅烧可以明显改变煤矸石的物相组成和微观结构,提高其反应活性,从而可以改善煤矸石-水泥体系的胶凝性质,促进水化速率。而当温度继续升高时,煤矸石内部质点重排、结晶、体积收缩、断键减少,可溶性的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量下降,故使得砂浆强度反而降低。

2.2 煤矸石掺量对砂浆性能的影响

将同一煅烧温度的煤矸石分别以不同掺量替代水泥(0%、30%、40%、50%、60%、70%、80%)配制干混砂浆,分析其对砂浆性能的影响,测试结果见表3和图2。

表3 不同煤矸石掺量的砂浆试验结果

掺量/%	0	30	40	50	60	70	80
稠度/mm	76	72	74	70	65	62	58
分层度/mm	15	15	17	16	18	21	25
粘结抗拉强度/MPa	0.95	0.73	0.70	0.68	0.60	0.50	0.45

2.2.1 煤矸石掺量对砂浆和易性的影响

从表3实验结果可知,随着煤矸石掺量的增加,砂浆稠度有下降的趋势,分层度有增加的趋势,这可能是因为煅烧煤矸石颗粒自身的特性决定的。微观研究^[9]发现,煤矸石的颗粒形貌是斜四棱柱,而且结晶度不太好,故颗粒之间能够“储存”水分的空间相对加大,同时由于煤矸石颗粒自身的吸水作用,当煤矸石掺量增大时,用于包裹煤矸石颗粒的水分自然要增多,故在用水量一定的情况下,砂浆稠度不断降低。煅烧后煤矸石表面疏松多孔,保水性差,故随着掺量的增加,砂浆的泌水性不断增大。

2.2.2 煤矸石掺量对强度的影响

从图2和表3可以看出,在不掺石灰的情况下,砂浆粘结抗拉强度、抗折强度和抗压强度都随着煤

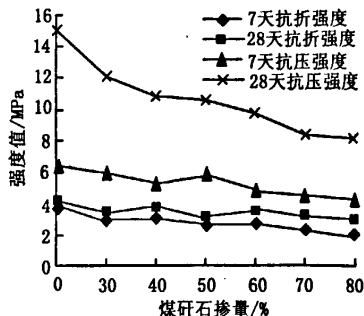


图2 煤矸石掺量对砂浆强度的影响

矸石掺量的增加而降低。分析认为,煤矸石替代了部分水泥后,水泥-煤矸石浆体体系中水泥比例减少,控制水泥水化速率的有效水灰比相对增大,水泥矿物成分 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 含量相对降低,Ca 浓度降低造成没有足够的 $Ca(OH)_2$ 水化析出与煤矸石中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 反应,使得水泥-煤矸石体系的水化速率减慢,生成的水化产物不足以全部包裹细小但大量的集料,造成水化产物和集料连接不够紧密,砂浆密实性下降,导致早期和后期强度都随水泥掺量的减少而不断降低。

后期 28d 时煤矸石在石膏等的激发作用下,其火山灰效应已经体现出来,与 $Ca(OH)_2$ 水化速率提高,生成了有利于后期强度发展的水化产物,再加上煤矸石部分细小颗粒的填充效应和微集料效应,使得砂浆浆体的结构比较致密,后期强度有所增长。

2.3 石灰对砂浆性能的影响

在不掺石灰的情况下,大掺量煤矸石的砂浆抗折强度和抗压强度都比较低,和易性较差。所以,在煤矸石占砂浆胶凝材料 70% 的情况下,石膏固定为 4%,添加不同掺量的石灰配制干混砂浆,分析其掺量对砂浆性能的影响,试验结果如表 4 和图 3 所示。

表 4 不同石灰掺量的砂浆试验结果

石灰掺量/%	0	10	12.5	15	20
稠度/mm	62	69	70	75	78
分层度/mm	15	14	14	15	17
粘结抗拉强度/MPa	0.52	0.74	0.72	0.58	0.49

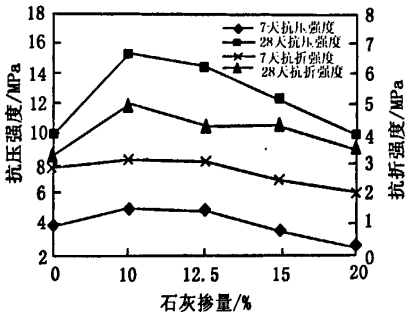


图 3 石灰掺量对砂浆强度的影响

由表 4 可知,掺适量石灰能使砂浆工作性能有所改善,但效果不明显。其原因可能是生石灰遇水后,能自动形成颗粒极细(直径约 $1\mu m$)的呈胶体分散状态的氢氧化钙,其表面吸附一层较厚的水膜,有

利于物料的混合均匀。这些细小颗粒量多、总表面积大,可吸附大量水份,但由于含有一些不能消化分散的杂质,所以即使随着石灰掺量增加其分层度变化也不显著。

从表 4 和图 3 可看出,石灰掺量对煤矸石砂浆强度的影响较大。随掺量增加,不同龄期的粘结强度、抗折强度和抗压强度都有不同程度的提高,在石灰掺量为 10% 时强度达到了最大值(28d 抗压强度达到 15.4MPa,抗折强度为 4.95MPa,粘结抗拉强度为 0.74MPa),掺量再继续增加,砂浆强度反而有不同程度减小。

其原因是石灰作为煤矸石的火山灰活性激发剂,遇水生成 $Ca(OH)_2$,弥补了胶凝体系中因水泥量减少 $Ca(OH)_2$ 不足的影响^[3],一是提供有效的氢氧根离子,形成较强的碱性环境,促进煅烧煤矸石活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的溶出,从而提高火山灰反应的速度;二是提供 Ca^{2+} 直接参与反应,加速水泥-煤矸石体系的水化速度,所以适量的石灰能很好地激发煤矸石的活性,使砂浆后期强度有较大增长。但石灰掺量过大,相应就减少了胶凝体系的反应量,所以降低了砂浆的强度。

2.4 石膏对砂浆性能的影响

固定煤矸石占胶凝材料的 70% 不变,石灰为 10%,石膏分别占胶凝材料的 0%、4%、5%、6% 配制干混砂浆,分析其掺量对砂浆性能的影响,试验结果见表 5 和图 4。

由表 5 可知,石膏掺入对干混砂浆的和易性改善不明显。原因可能是半水石膏溶解于水,生成二水石膏,它比原来半水石膏颗粒细得多,即总表面积增大,可吸附更多的水分,使得砂浆物料离析分层降低,具有一定保水性;同时浆体中的水分因水化反应增加而减少,使得浆料变稠。

从图 4 和表 5 看出,石膏掺量对砂浆粘结抗拉强度的影响不明显;在石膏掺量 4%~6% 区间,砂浆 7d 抗压和 7d、28d 抗折强度发展平缓,甚至有轻微降低的趋势,但 28d 抗压强度在 4% 掺量时达到

表 5 不同石膏掺量的砂浆试验结果

石膏掺量/%	0	4	5	6
稠度/mm	73	69	65	62
分层度/mm	18	14	13	13
粘结抗拉强度/MPa	0.70	0.74	0.68	0.65

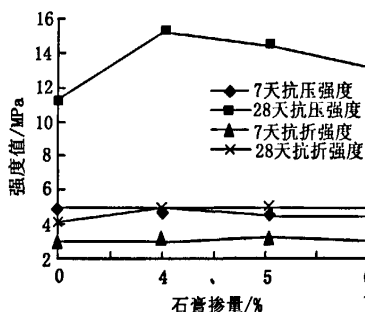


图4 石膏掺量对砂浆强度的影响

最高值。

分析原因可以解释为:在合适掺量范围内,石膏溶解提供的硫酸根离子和水泥中的 C_3A 和 C_4AF 结合形成 Aft ,随着石膏的减少转变为 AFm ,能促使砂浆体产生微膨胀,补偿干混砂浆的后期收缩;同时硫酸根离子能在 $Ca(OH)_2$ 的作用下与煤矸石中的活性 Al_2O_3 、 SiO_2 生成水化硫铝酸钙,从而加速了煤矸石中无定形组分的水热合成反应,促进了水化产物的形成并提高了结晶度,这都有利于砂浆整体的密实性。但石膏掺量过多则引起硫酸根离子浓度增高,水化产物减少,生成过量的三硫型硫铝酸钙,引起膨胀应力,导致砂浆硬化体产生微裂缝,强度下降。

2.5 塑化剂对砂浆性能的影响

水泥砂浆由于煤矸石的大量掺入,和易性较差,施工性能不好,所以考虑在干混砂浆中加入砂浆塑化剂替代常用的石灰膏改善其施工性能^[10],具体用水量根据砂浆稠度 $>70mm$ 来控制,试验结果见表6和图5。

2.5.1 塑化剂对砂浆工作性的改善

从表6知,与未掺塑化剂相比,掺塑化剂后煤矸石砂浆的和易性提高显著。尽管水灰比连续减小,砂浆稠度仍然随塑化剂掺量提高不断增加,分层度也逐步减小。当掺量为0.1‰时砂浆稠度和分层度达到最佳,超过0.1‰后,变化趋势变得平缓。

表6 不同塑化剂掺量的砂浆试验结果

塑化剂掺量/‰	0	0.05	0.1	0.2	0.3
水灰比	0.86	0.75	0.71	0.70	0.68
稠度/mm	69	86	95	98	100
分层度/mm	14	16	12	11	10
粘结抗拉强度/MPa	0.74	0.68	0.76	0.59	0.62

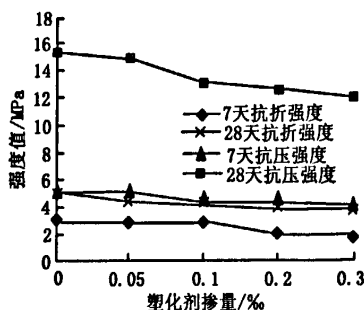


图5 塑化剂掺量对砂浆强度的影响

分析原因可能为:砂浆塑化剂加入到砂浆后,能产生大量乳化空气泡,它能使砂粒间的锯齿形接合为稳定接合,空气乳浊液构成一个润滑层,使拌合物中砂粒间的刚性接触大大减少,降低了体系的摩擦力,使砂浆的流动性大大增加。而产生的大量空气乳化气泡,起着“滚珠”的作用在粉料之间滑动,在一定程度上克服了拌合物中颗粒原有的粗糙性,大大减少了泌水。另外,吸附在水泥或砂粒上的大量微小气泡,凭借其巨大表面积也有效降低了水分从砂浆体系中沉降离析的速度。

2.5.2 塑化剂掺量对砂浆强度的影响

从图5可以看出:掺塑化剂后,大掺量煤矸石砂浆不同龄期抗压和抗折强度皆有下降,尤以28d抗压强度变化最为明显。变化原因主要是由于塑化剂的引气作用,随着塑化剂掺量的不断增加,引气量逐渐增大,砂浆基体内部孔隙增多,相对弱化了复合基体,导致砂浆强度降低。又由于这些塑化剂本身不是一种粘结性能良好的聚合物,故它的加入对提高砂浆粘结抗拉强度没有多大作用。

2.6 煤矸石干混砂浆的配合比

在以上试验结果的基础上,综合得出一组大掺量煤矸石干混砂浆的基准配比,具体配比见表7,其性能实验结果见表8。

从表8可以看出,掺入适量的生石灰、石膏和少量砂浆塑化剂改性后,大掺量煤矸石干混砂浆的综合性能得到大幅提升,和易性好、分层度小、粘结抗

表7 煤矸石干混砂浆的最佳配比

胶凝体系质量配合比/%					水胶比		胶砂比
煤矸石	水泥	石灰	石膏	塑化剂	0.71	1:3	
70	16	10	4	0.01			

表8 煤矸石干混砂浆的性能指标

稠度 /mm	分层次 /mm	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa		粘结抗拉 强度 /MPa
		7d	28d	7d	28d	
95	12	2.98	4.31	4.6	13.2	0.76

拉强度高,抗压和抗折强度都比较理想。

3 结 论

1. 本试验所用煤矸石的最佳煅烧温度为750℃左右,在此温度煅烧的煤矸石具有较强的火山灰活性。把煅烧煤矸石应用于砂浆作为胶凝材料时,煅烧温度要根据煤矸石不同产地、不同矿物组成和不同成分而变。

2. 煤矸石掺入对水泥砂浆的工作性能有不利影响。在不掺石灰的情况下,煤矸石砂浆抗折强度和抗压强度随着煤矸石掺量的增加而降低;但将石灰作为煤矸石的活性激发剂,能较大幅度提高砂浆的强度。

3. 石膏掺入对砂浆和易性改善不明显,但对28d抗压强度的影响比较大,其掺入量要控制在4%~5%左右。塑化剂能显著改善砂浆的工作性能,但是会使整体强度有所降低。

4. 通过添加不同适量的外加成分,大掺量煤矸石配制的干混砂浆各方面指标都能较好满足建筑砂

浆性能要求,并且砂浆原料来源方便,加工简单,方便实用,不仅能大量利用废弃煤矸石资源,还可大大降低砂浆成本,具有较好的推广价值。

参考文献:

- [1]王栋民,等. 煤矸石的矿物学特征及建材资源化利用[J]. 砖瓦,2006(6):17~23.
- [2]茅艳,许波. 利用煤矸石生产建筑材料及其对性能特性的分析[J]. 中国矿业,2004,13(8):48~51.
- [3]张长森. 自燃煤矸石在水泥基材料中的应用[J]. 矿产综合利用,2004(5):47~51.
- [4]王景贤,王立久. 煤矸石少熟料水泥及其耐久性研究[J]. 水泥工程,2005(6):21~24.
- [5]李化建,孙恒虎,肖雪军. 煤矸石质硅铝基胶凝材料的试验研究[J]. 煤炭学报,2005,30(6):778~782.
- [6]赵鸿,钱惠生,李玉德. 自燃煤矸石掺合料在建筑抹灰砂浆中的试验与应用[J]. 吉林建材,2004(4):20~23.
- [7]邢秋鸿. 磨细煤矸石粉作为建筑砂浆掺合料的试验及工程应用[J]. 中国资源综合利用,2003(6):17~19.
- [8]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.
- [9]施惠生. 煤矸石对硬化水泥浆体结构形成的影响[J]. 水泥,2005(8):1~4.
- [10]杨锴. 砂浆塑化剂在工程施工中的应用[J]. 混凝土,2002,155(9):61~62.

The Study on the Use of Large Volume Coal Gangue in the Dry-mixed Mortar

TIAN Xue-chun, YU Xin-gang, DING Bo, WEI Yu-rong

(Chongqing University, Chongqing, China)

Abstract: To develop building materials of energy-saving and practical, using discarded gangue as a raw material is a important way that can solve resourceful disposal problem of the industrial waste residues. Because of pozzolanic activity of calcined coal gangue, a kind of dry-mixed mortar incorporating of large volume coal gangue with be of easy operation, good workability, high bonding strength and high strength has been prepared. The effects of calcination temperature and addition percentage of coal gangue and different additive composition (lime, gypsum, plasticizer) on performance of dry-mixed mortar were studied in the article. Test results indicated that when the dosage of coal gangue is 70%, cement content 16%, lime content 10%, gypsum content 4%, plasticizer content 0.01%, the dry-mixed mortar can not only meet demands of building mortar, but also can greatly decrease the mortar cost.

Key words: Coal gangue; Dry-mixed mortar; Calcination temperature; Dosage; Performance