

煤矸石-粉煤灰-矿渣在水泥砂浆中的协同增强效应

王海钢^{1,2}, 董智宇³, 李贵林³, 郭家栋³, 夏豪杰³, 孔少奇³

1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221000;
2. 潞安化工集团有限公司, 山西 长治 046400;
3. 太原理工大学, 山西 太原 030024

中图分类号: TD849.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)06-0025-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.06.003

摘要 煤矸石作为煤基固废, 其资源化利用受到广泛关注。采用煅烧活化的方式提高了黏土质煤矸石的活性, 并将其与粉煤灰、矿渣组合使用, 研究了三者在水泥砂浆中的协同增强作用。利用流动性测试和抗压/抗折强度测试, 评估了复合水泥砂浆的工作性能和力学性能; 利用 X 射线衍射仪(XRD)、水化热分析了煤矸石的活化机理及复合水泥净浆的水化产物和水化动力学过程。结果表明: 随着煅烧温度的升高, 煤矸石的活性先增加后降低, 最佳煅烧温度在 700~800 °C 之间。粉煤灰、矿渣与 700 °C 煅烧的煤矸石按照 5 : 2 : 3 的质量比组合使用时, 水泥砂浆流动度达到 237 mm, 28 d 抗压强度为 48.96 MPa, 28 d 活性指数达到 104.77%。其中, 粉煤灰的球形颗粒主要起到润滑作用, 显著提高了砂浆的流动性; 煤矸石提供了大量活性 SiO₂, 促进了水化反应和水化产物的形成; 矿渣具有高火山灰活性和细颗粒尺寸, 提供了更多成核位置, 增强了砂浆的早期强度。三种材料均不同程度地起到了润滑作用和成核作用, 实现了流动性协同提升、水化反应协同促进、水化产物优化、活性成分互补等, 增强了水泥基材料的性能。本研究为煤矸石在水泥基材料中的应用提供了新的途径和理论依据。

关键词 煤矸石; 煅烧活化; 协同作用; 活性指数; 火山灰反应; 水泥砂浆

引言

煤矸石是煤炭产业中主要的固体废弃物之一, 由于煤矸石利用难度较大, 目前主要采用传统的堆存方式进行处理^[1]。据报道, 我国目前堆存的煤矸石总量在 60 亿 t 以上, 占用土地约 1.3 万 hm², 给周边生态环境造成严重威胁^[2-3]。提高煤矸石的综合利用率对于推动煤炭产业绿色发展具有重要意义。煤矸石根据其热值差异, 被广泛应用于不同场景^[4-5]。例如, 在建筑领域, 煤矸石被用于制砖^[6]、水泥^[7]及骨料^[8]等; 在农业上, 可作为土地改良剂使用^[9]; 对于热值较高的煤矸石则可用于发热发电^[10]。其中, 低热值的黏土质煤矸石在我国分布相对较广、堆存量也较多。这类煤矸石因其含有高岭石、伊利石等黏土矿物, 经过高温煅烧后生成无定形偏高岭石等, 使其表现出火山灰活性^[7,11-12]。因此, 将煅烧后的煤矸石作为辅助胶凝材料使用被认为是提高低热值黏土质煤矸石综合利用率的有效途径, 并已得到广泛的关注。王朝蓬等人^[13]研究了河北

地区 6 种煤矸石的煅烧活性, 发现煤矸石的矿物成分, 特别是黏土矿物含量对其活性有较大影响。CAO 等人^[14]认为, 煤矸石最佳煅烧温度在 600~800 °C; 低于 600 °C 时不能触发黏土的脱羟反应, 无法有效提高煤矸石活性; 而高于 900 °C 时, 无定形 SiO₂ 会再结晶形成莫来石, 导致煤矸石丧失活性。显然, 煅烧煤矸石时需要精确控制煅烧温度, 且不同地区煤矸石的潜在活性可能存在显著差异。此外, 除了高岭石之外, 煤矸石中通常还含有石英、云母等惰性矿物, 使其火山灰活性相较于矿渣或偏高岭石等较差。采用煅烧提高煤矸石的火山灰活性已经成为煤矸石在水泥中应用的关键。

通过按照特定比例将不同材料复合作为水泥的辅助胶凝材料, 可以实现优于单种材料的综合性能提升, 这种现象通常称为协同效应或超叠加效应^[15]。已有大量研究证实, 这种现象广泛存在于矿渣-钢渣^[16]、矿渣-粉煤灰^[10-11]体系中。这种利用方式可以在不影响甚至改善水泥基材料性能的同时提高这些难利用固废的掺量, 提高资源利用率且强化复合水泥基材料

收稿日期: 2024 - 05 - 25

基金项目: 山西省基础研究计划—自由探索类青年项目(2022SX09301223073)

作者简介: 王海钢(1983—), 男, 山西晋中人, 硕士研究生, 主要从事煤矿安全生产管理工作, E-mail: wanghaigang1983@163.com。

通信作者: 孔少奇(1989—), 男, 山西太原人, 副教授, 主要从事充填开采与二氧化碳存储利用与封存研究, E-mail: kongshaoqi@tyut.edu.cn。

的低碳属性。从化学成分上看,煤矸石与粉煤灰类似,意味着煅烧煤矸石与矿渣之间可能存在类似的协同效应。基于此,本研究以山西朔州的低热值黏土质煤矸石作为研究对象,采用中高温煅烧对其活性进行激发,随后将其与矿渣、粉煤灰按照设计比例进行复合,揭示煅烧煤矸石-矿渣-粉煤灰在水泥砂浆中的协同增强效应。

1 实验

1.1 原材料

水泥为中国建材研究院生产的 P·I 42.5 基准水泥,其主要性能指标、化学成分、矿物成分和粒径分布分别如表 1、表 2、图 1 和图 2 所示。煤矸石来自于山西朔州某矿山,主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 (见表 2),主要矿物成分为高岭石和石英(见图 1),经过破碎、磨细后(粒径分布见图 2)备用。粉煤灰来自于山西某发电厂,磨细后直接使用。矿渣来自于河北某钢铁厂。

表 1 水泥的物理力学性能

Table 1 Basic properties of cement

比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准稠度 需水量/%	凝结 时间/min		抗折 强度/MPa		抗压 强度/MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
332	29.6	152	262	6.49	8.81	25.32	46.73

表 2 原材料的化学成分

Table 2 Chemical components of raw materials

名称	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O
水泥	20.54	64.03	4.51	4.03	1.76	0.42	3.23	1.02	0.31
粉煤灰	51.17	3.65	33.21	6.11	0.71	0.12	1.47	2.27	0.65
煤矸石	62.85	1.05	22.46	4.63	1.16	1.42	0.58	2.93	0.24
矿渣	35.26	36.03	15.26	0.81	9.52	0	1.27	0.43	0.10

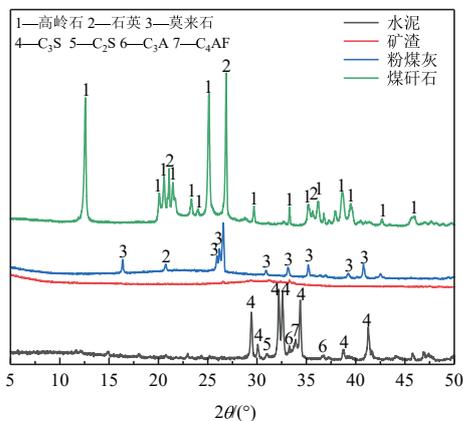


图 1 原材料的矿物成分分析结果

Fig. 1 Mineral composition analysis of raw materials

1.2 实验方法

将煤矸石粉利用箱式电阻炉以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温

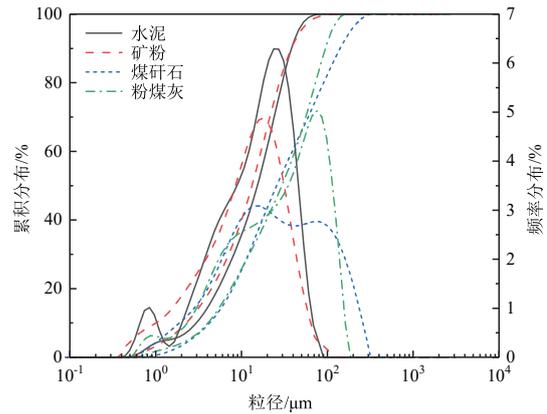


图 2 原材料的粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curve of raw materials

速率分别煅烧至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 1 h , 随后迅速取出煤矸石粉, 冷却至室温。为探究煅烧煤矸石的活性, 一部分煤矸石直接使用球磨机研磨 20 min 以打散聚团的煤矸石; 另一部分煤矸石与粉煤灰、矿渣按 $2:5:3$ 的质量比共同研磨 20 min , 打散聚团煤矸石的同时保证三种材料均匀混合。

参照 GB/T 1596—2017《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》, 采用上述活化的粉体等质量取代 30% 的水泥制备复合水泥(如表 3 所示), 并按照 0.5 的水灰比和 $1:3$ 的胶砂比制备 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 的胶砂试块, 在标准养护环境下养护 3 d 和 28 d 后测试其抗折强度、抗压强度, 并计算其活性指数。同时, 根据 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测试方法》确定砂浆的流动度。按照 0.35 的水灰比制备水泥净浆试块, 在 10 mL 的离心管中成型并养护。养护至目标龄期后, 将水泥净浆破碎成粉, 用异丙醇浸泡 1 h 终止水化, 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 12 h , 随后密封保存, 用于水化产物分析。

表 3 复合水泥的配合比设计

Table 3 Mix proportion design of composite cement

编号	水泥/%	粉煤灰/%	矿粉/%	煤矸石/%	煅烧温度/ $^\circ\text{C}$
1	70	15	0	15	700
2	70	15	0	15	800
3	70	15	0	15	900
4	70	15	6	9	700
5	70	15	6	9	800
6	70	15	6	9	900

1.3 实验仪器设备

采用微机控制抗压抗折试验机测量胶砂的力学性能; 采用 X 射线荧光光谱仪测量原材料的元素组成; 采用 Winner 2000Z 激光粒度分析仪获得原材料的粒径分布曲线; 使用 TAM Air 八通道等温微量热仪测定复合水泥净浆水化 72 h 的放热速率和放热量; 用

SmartLab 3kW X 射线衍射仪 (日本理学公司) 以 5°/min 的扫描速率收集样品 2θ 在 5°~50° 范围内 XRD 图谱。

2 结果与讨论

2.1 煅烧煤矸石的物相分析

煤矸石在不同温度煅烧后的 XRD 结果如图 3 所示。与未处理的煤矸石相比, 煅烧后的煤矸石中高岭石的衍射峰完全消失, 仅观察到石英、伊利石和赤铁矿的衍射峰。高岭石脱羟基形成偏高岭石的反应通常发生在 450 °C 以上, 如式 (1)^[12-13]:

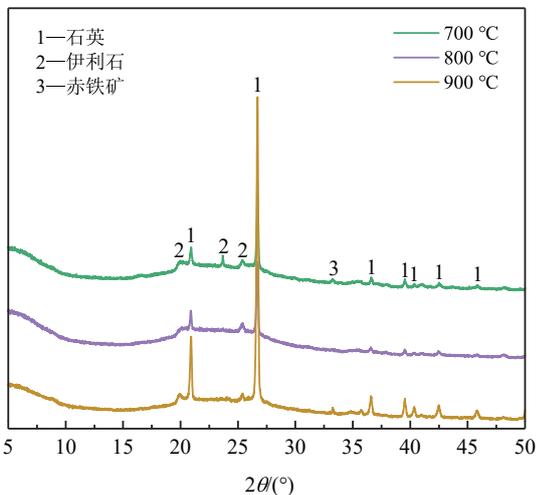
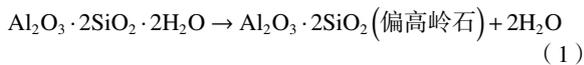


图 3 不同温度下煅烧煤矸石的 XRD 结果
Fig. 3 XRD patterns of calcined coal gangue at different temperatures

在本研究中, 设计的最低煅烧温度为 700 °C, 推测煤矸石中的高岭石均已实现向无定形偏高岭石的转换, 因此高岭石的衍射峰在煅烧后消失。石英的衍射峰强度随着煅烧温度的升高而逐渐增大, 意味着石英的结晶度明显增加。这种现象反映了偏高岭石的分解和无定形二氧化硅的重结晶, 如式 (2)、式 (3) 所示^[12-13]:



但是这种现象通常出现在煅烧温度在 900 °C 以上时, 而本研究在 900 °C 就观察到这种现象, 这可能是由于煤矸石中有机物燃烧提供额外的热值^[17], 诱发了相关的转变反应。伊利石通常在 540~650 °C 时就会发生脱羟基反应, 但其结构通常在脱羟基过程中保持稳定, 直到 900 °C 以上时其晶体结构才可能被破坏^[18]。伊利石的脱羟基反应在很大程度上取决于其类型。在本研究中, 煤矸石在 700~900 °C 之间煅烧, 该温度

足以促使伊利石完成脱羟基反应, 但可能没有破坏其矿物结构, 因此伊利石的衍射峰强度并未随着煅烧温度的升高而发生明显变化。在煅烧后的煤矸石中还观察到了赤铁矿的衍射峰, 可能是含铁矿物成分被氧化的结果^[19]。由此可见, 煤矸石的活性主要来源于其中高岭石脱羟基后形成的偏高岭石。然而, 如果煅烧温度过高会导致偏高岭石的分解, 反而不利于提高煤矸石的火山灰活性。因此, 900 °C 煅烧不利于有效提高煤矸石的活性, 但 700 °C 与 800 °C 下煅烧的煤矸石 XRD 图差距不显著, 因此最佳煅烧温度还有待确定。

2.2 水泥砂浆流动性

图 4 为砂浆流动度的测试结果。复合粉体的加入改善了水泥砂浆的流动性, 所有样品的流动度都高于对照组, 提升了 3%~13%。其中, 样品 4 的流动度最高, 达到了 237 mm, 高出纯水泥对照组的 13%。粉煤灰对于提高砂浆的流动度具有积极作用, 其规则的球形颗粒减小了颗粒间的摩擦, 起到润滑效果^[20]。随着煅烧煤矸石的温度升高, 砂浆的流动度呈现降低趋势, 这说明煅烧引起煤矸石中矿物成分的变化可能对砂浆的流动性造成负面影响。使用矿渣替代部分煤矸石后, 砂浆的流动性进一步提高, 说明矿渣的加入有利于提高砂浆的流动度^[6]。这是由于矿渣颗粒相较于其他材料更细, 具备一定润滑作用^[21]。此外, 这些辅助胶凝材料在水化早期反应程度较低, 可视为惰性材料, 因此释放出更多自由水用于润滑, 提高砂浆的流动度^[22]。

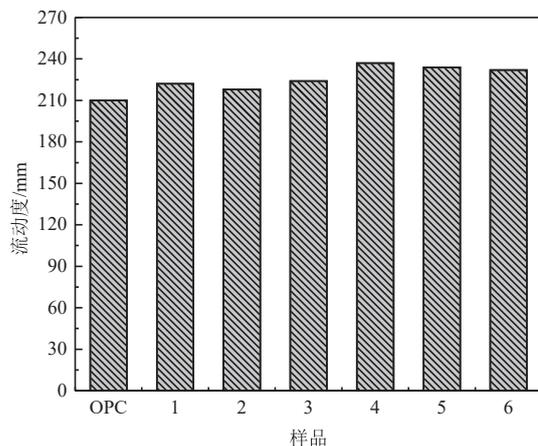


图 4 新拌水泥砂浆流动度
Fig. 4 Working properties of fresh cement mortar

2.3 水泥砂浆力学性能

图 5a 展示了砂浆的抗折强度结果。砂浆的强度受养护龄期、煤矸石的煅烧温度和矿渣含量的影响。用复合粉体替代 30% 的水泥后, 砂浆的 3 d 抗折强度明显下降, 幅度为 8%~21%。其中, 样品 3 的抗折强度最低, 为 5.18 MPa, 样品 5 最高, 达到了 5.94 MPa。在养护 28 d 后, 除样品 3 之外, 其他样品的抗折强度显

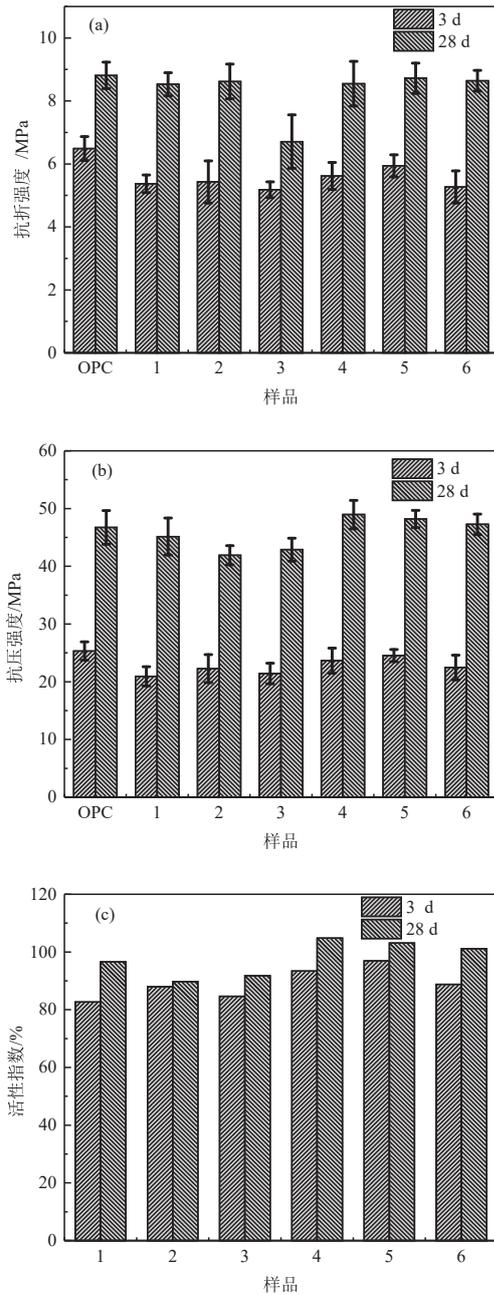


图 5 水泥砂浆的力学性能
Fig. 5 Mechanical properties of cement mortar

著增加,与对照组的差距均在 0.5 MPa 以内,而样品 3 仅为 6.71 MPa。

图 5b 显示了水泥砂浆的抗压强度。与抗折强度类似,使用复合粉体替代 30% 水泥的砂浆 3 d 抗压强度低于对照组,下降幅度为 3%~15%。样品 3 最低,为 21.43 MPa,样品 5 最高,达到了 24.54 MPa。28 d 后,所有样品的抗压强度均显著提高。样品 4、5、6 的抗压强度甚至超过了对照组,分别达到了 48.96、48.19 和 47.26 MPa;而未加入矿渣的 1、2、3 组样品则未达到对照组水平,分别为 45.14、41.92 和 42.88 MPa。

可见,使用复合粉体替代水泥后导致水泥砂浆的早期力学性能下降。这可能是因为辅助胶凝材料的

水化反应缓慢,在早期砂浆的强度形成主要是源于水泥水化形成的水化产物。使用辅助胶凝材料后导致水泥稀释,因此力学性能明显下降^[16]。这也反映在样品的 3 d 抗折/抗压强度与对照组的差值上:样品 1、2、3 的 3 d 抗折/抗压强度与对照组的差值分别在 1.0~1.3 MPa 和 3.0~3.9 MPa 之间。使用矿渣替代部分煤矸石后,样品的早期力学性能略有提升,样品 4、5、6 的 3 d 抗折/抗压强度与对照组的差值分别在 0.5~1.22 MPa 和 0.7~2.9 MPa 之间。这可能是因为矿渣的火山灰活性较高,提前参与水化反应,且颗粒更细,具有良好的成核和填充效应^[15-16],改善了砂浆的早期性能。综合 3 d 和 28 d 的力学性能结果,随着煅烧温度升高,煤矸石活性减小,这在复合粉体 28 d 的强度活性指数中有直观体现,如图 5c 所示。样品的活性指数由大到小可排列为 4>5>6>1>3>2,说明 700 °C 下煅烧的煤矸石活性最好。

2.4 水化热与水化动力学

图 6a 显示了复合水泥浆体的水化热放热速率。可以看到,复合水泥浆体与基准水泥类似,呈现出两个明显的放热峰。第一个放热峰是由水泥和辅助胶凝材料颗粒的湿润和溶解引起的,大约发生在前 1 h^[21]。第二个放热峰发生在 4~18 h 左右,表明水化产物的形成^[21]。在使用辅助胶凝材料替代部分水泥后通常会会导致第二峰峰值降低。在复合水泥中,第二峰峰值最大的是样品 3,随后是样品 6,其他复合水泥的第二峰峰值差距不大。由于第二峰峰值主要与水泥水化有关,因此推测高温煅烧的煤矸石具有更好的成核效应,能促进水泥水化。此外,煤矸石的煅烧温度和矿渣含量对诱导期结束和到达第二峰峰值的时间影响不大,意味着这些因素不会延迟水泥水化。

利用 Krstulovic-Dabic 水化动力学模型和水化热数据进一步分析了水化过程。在该模型中,水化过程分为三个阶段:成核和晶体生长 (NG)、相界面 (I) 和扩散 (D),每个阶段被认为是相互独立的。计算过程如式(4)~(6)^[23]:

$$NG: [-\ln(1-a)]^{(1/n)} = K_{NG}(t-t_0) = K'_{NG}(t-t_0) \quad (4)$$

$$I: [1-(1-a)^{(1/3)}]^1 = K_I R^{-1}(t-t_0) = K'_I(t-t_0) \quad (5)$$

$$D: [1-(1-a)^{(1/3)}]^2 = K_D R^{-2}(t-t_0) = K'_D(t-t_0) \quad (6)$$

微分过程:

$$NG: \frac{da}{dt} = F_{NG}(a) = K'_{NG} n(1-a)[- \ln(1-a)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (7)$$

$$I: \frac{da}{dt} = F_I(a) = 3K'_I(1-a)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

$$D: \frac{da}{dt} = F_D(a) = 3K'_D(1-a)^{\frac{2}{3}}/[2-2(1-a)^{\frac{1}{3}}] \quad (9)$$

式中, n 、 K_{NG} 、 K_I 、 K_D 为水化动力学参数,由式(4)~(6)

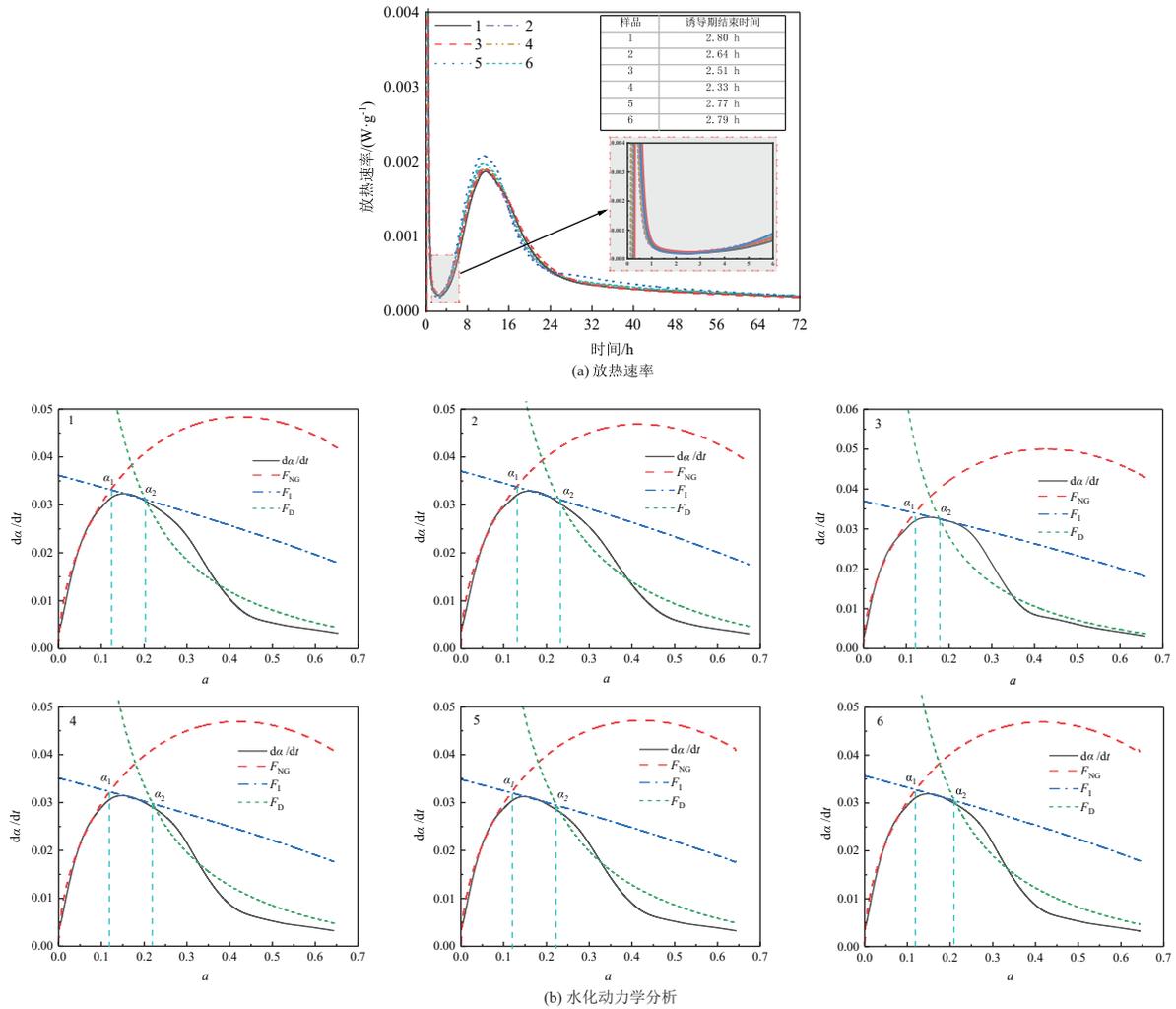


图 6 复合水泥净浆的水化热与水化动力学
Fig. 6 Hydration heat and hydration kinetics of composite cement pastes

曲线拟合得到; α 表示水化程度, 用式(10)、(11)计算:

$$a(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad (10)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{dQ}{dt} \times \frac{1}{Q_{\max}} \quad (11)$$

式中, Q_{\max} 为理论累计放热量, 用式(12)计算:

$$\frac{1}{Q(t)} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{t_{50}}{Q_{\max}(t-t_0)} \quad (12)$$

式中, $Q(t)$ 为浆体从水化加速期到 t 时放出的热量; t_{50} 为累计放热量达到理论累计放热量一半的时间; t_0 是诱导期结束或加速期开始的时间。

图 6b 给出了复合水泥浆体的水化速率曲线及计算得到的模拟曲线。模型能准确模拟复合水泥浆体 NG 和 D 过程, 但是由于辅助胶凝材料的水化放热以及钙矾石的相变放热都处在 I 过程中, 使得该过程的模拟效果稍差。表 4 为复合水泥的水化动力学参数。其中, n 反映了水化产物结晶成核与晶体生长情况, 且随着煅烧煤矸石的温度和矿渣含量升高在一定范围内波动, 说明煤矸石的煅烧温度和矿渣含量对水化产

物的生长过程影响较小。复合水泥 K'_{NG} 的值约为 K'_I 的 5 倍, 约为 K'_D 的 30 倍, 说明复合水泥浆体的水化反应主要受 NG 过程控制。这是由于复合材料的 NG 过程主要受水泥的自催化反应控制, 在这一过程中水化产物迅速生长。同时, 煅烧温度和矿渣含量对 K'_{NG} 的值影响不大, 这证实了之前的观点, 辅助胶凝材料在水化早期几乎不参与反应, 可以被视为惰性材料。煤矸石的煅烧温度对 I 过程的反应速率影响不大, 但矿渣的加入降低了 I 过程的反应速率, 这与韩方晖^[23]的结果一致。随着水化时间的延长, 反应进入 D 过程,

表 4 复合水泥浆体的水化动力学参数
Table 4 Hydration kinetic parameters of composite cement paste

Sample	n	K'_{NG}	K'_I	K'_D
1	2.237 5	0.052 1	0.012 0	0.001 7
2	2.160 3	0.051 8	0.012 4	0.002 0
3	2.244 8	0.053 8	0.012 3	0.001 5
4	2.196 9	0.051 2	0.011 6	0.001 8
5	2.210 9	0.051 3	0.011 7	0.001 9
6	2.146 2	0.052 1	0.011 8	0.001 8

此时煅烧温度和矿渣含量对于 D 过程的反应速率影响较小,说明煅烧温度和矿渣含量对离子扩散影响较小。

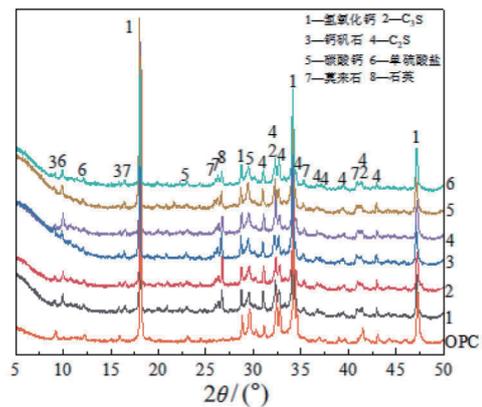
2.5 水化产物分析

图 7 为复合水泥净浆在养护 3 d 和 28 d 后的 XRD 图。硬化膏体中主要的水化产物为氢氧化钙、钙矾石、单硫酸盐、半碳酸盐和单碳酸盐。在 20°~40° (2θ) 处可以观察到一个“驼峰”,表示非晶相,包括未反应的辅助胶凝材料和 CSH 凝胶。

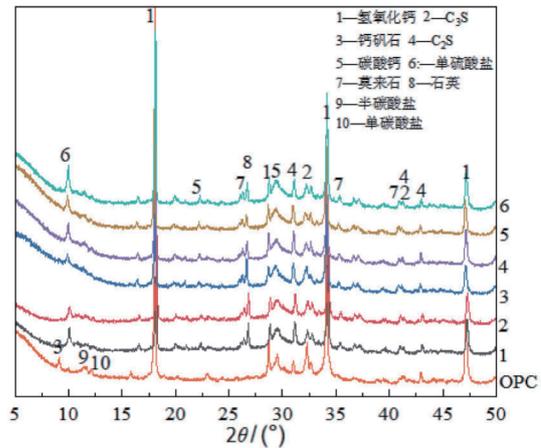
由图 7a 可知,在养护 3 d 时,对照组中的水化产物主要为氢氧化钙和钙矾石,而复合水泥中除上述两种水化产物之外,还存在单硫酸盐。复合水泥中氢氧化钙的衍射峰强度低于纯水泥对照组,这是稀释效应和辅助胶凝材料的火山灰反应共同作用的结果。复合水泥中观察到的单硫酸盐的形成则意味着复合水泥体系中铝酸盐过量而硫酸盐不足。由表 2 可知,粉煤灰、煤矸石和矿渣中的氧化铝含量均高于水泥,而三氧化硫的含量则低于水泥。当使用上述材料替代水泥会增加体系中活性铝酸盐的含量同时降低三氧化硫的含量,使复合体系呈现出铝酸盐过量而硫酸盐不足的现象,从而诱发钙矾石向单硫酸盐转变的相变。钙矾石向单硫酸盐转变的放热过程通常在大约 16 h 之后,并且通常会形成一个小的放热峰^[21]。这就很好地解释了为什么 Krstulovic-Dabic 水化动力学模型不能很好地模拟复合水泥的 D 过程(钙矾石的相变导致了额外放热)。

由图 7b 可知,随着养护时间延长至 28 d,硬化膏体中的水化产物类型再次发生变化。与 3 d 时相比,对照组中观察到了半碳酸盐和单碳酸盐的衍射峰,而复合水泥中钙矾石的衍射峰完全消失,仅观察到单硫酸盐的衍射峰。这说明随着养护时间的增加对照组受碳化影响较大,钙矾石与空气中的 CO₂ 接触从而形成单碳酸盐和半碳酸盐,与已有的研究结论一致。复合水泥中,在辅助胶凝材料逐渐参与水化反应之后,钙矾石与辅助胶凝材料中的铝酸盐进一步结合转化成为单硫酸盐。这可能是由于辅助胶凝材料中的铝酸盐活性相对较差,需要较长的水化时间才能使得硬化膏体中的钙矾石完全转化。同时,这也证实复合水泥属于铝酸盐过量硫酸盐不足的体系。

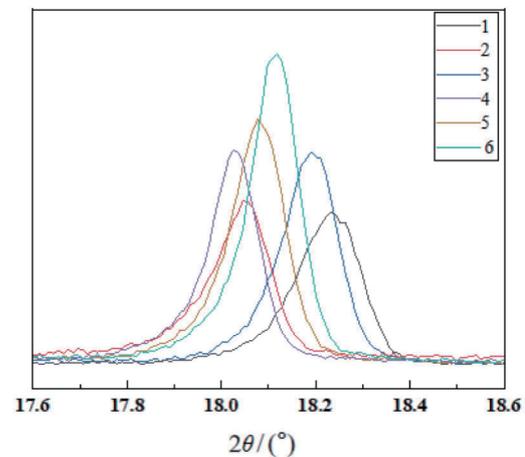
为了进一步评估辅助胶凝材料的火山灰活性,将硬化膏体养护 28 d 后的氢氧化钙衍射峰放大,如图 7c 所示。样品 1 的氢氧化钙衍射峰强度最低,说明 700 °C 下煅烧的煤矸石的活性最好,与之前的结论一致。在使用矿渣替代部分煤矸石后,氢氧化钙的衍射峰强度略微增加,这是因为矿渣的水化反应对氢氧化钙的消耗相对较小。同时,使用矿渣替代煤矸石后,煅烧煤矸石的活性差异被进一步放大,说明矿渣与煤矸石之



(a) 养护 3 d



(b) 养护 28 d



(c) 硬化膏体养护 28 d 后的氢氧化钙的衍射峰

图 7 复合水泥净浆的 XRD 结果

Fig. 7 XRD patterns of composite cement pastes

间存在协同效应,能够激发高活性煤矸石的火山灰反应。

2.6 协同机理分析

在本研究中,粉煤灰、煅烧煤矸石和矿渣作为辅助胶凝材料,与水泥共同组成了复合水泥体系,并通过协同效应显著提升了砂浆的性能。粉煤灰规则的球形颗粒起到关键润滑作用,提高砂浆的流动性^[24],且

其在水化后期表现出火山灰活性, 提升砂浆的后期力学性能; 煅烧煤矸石具有火山灰活性和成核效应, 还能丰富颗粒级配, 提高砂浆的致密程度^[25]; 矿渣具有较高的火山灰活性和较细的颗粒尺寸。矿渣的加入不仅进一步提高了砂浆的流动性, 还提供了更多的成核位置, 促进了水泥和辅助胶凝材料的水化反应, 提高了砂浆的早期强度^[22]。

三种材料的协同作用主要体现在流动性协同提升、水化反应协同促进、水化产物优化、活性成分互补等方面。粉煤灰颗粒和矿渣细颗粒的共同作用改善了砂浆的流动性; 三种材料丰富了砂浆的颗粒级配, 为水化产物提供了丰富的成核点位, 加速水化产物的形成, 且能有效提高砂浆的致密程度; 煤矸石、粉煤灰和矿渣分别提供了充足的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO , 有利于水化产物的同时优化了水化产物的 Ca/Si/Al 比^[26], 提前触发了钙矾石向单硫酸盐转变的相变, 减少了由此带来的体积变化和劣化。

3 结论

(1) 煤矸石的化学成分与粉煤灰等辅助胶凝材料类似, 主要含有 SiO_2 、 Al_2O_3 等活性氧化物, 具有潜在活性。通过煅烧黏土质煤矸石, 高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 可以转变为高活性的偏高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), 显著提高煤矸石的活性。

(2) 随着煅烧温度的升高, 煤矸石的活性先增加后降低, 最佳煅烧温度在 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 这是由于在此温度范围内, 高岭石完全脱水并形成活性偏高岭石。与粉煤灰按 1:1 的质量比组合使用时, 28 d 活性指数超过 89%。粉煤灰、煤矸石和矿渣三种材料在水泥基材料中组合使用时, 通过互补的物理和化学作用产生协同效应和超叠加效应。粉煤灰、矿渣与 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的煤矸石按照 5:2:3 的质量比组合使用时, 水泥砂浆的流动性达到了 237 mm, 28 d 活性指数达到 104.70%。

(3) 粉煤灰、煤矸石和矿渣的组合使用通过提供额外的硅源和铝源, 促进了水泥中水化产物的相变, 使钙矾石转变为单硫酸盐。这三种材料的协同作用主要体现在流动性协同提升、水化反应协同促进、水化产物优化、活性成分互补等方面。

参考文献:

- [1] 晏祥政, 李先海, 王贤晨, 等. 煤矸石粉掺和料对水泥胶砂试块性能影响研究[J]. 非金属矿, 2023, 46(3): 1-5.
YAN X Z, LI X H, WANG X C, et al. Study on the effect of coal gangue powder admixture on the performance of cement mortar test block[J]. Non-metallic Minerals, 2023, 46(3): 1-5.
- [2] 王玉涛. 煤矸石固废无害化处置与资源化综合利用现状与展望[J]. 煤田地质与勘探, 2022, 50(10): 54-66.
WANG Y T. Current status and prospect of harmless disposal and comprehensive utilization of coal gangue solid waste[J]. Coal Geology and Exploration, 2022, 50(10): 54-66.
- [3] 马骏, 郁钟铭, 舒仕海, 等. 煤矸石对矿区的环境危害及治理措施[J]. 煤炭工程, 2015, 47(10): 70-73.
MA J, YU Z M, SHU S H, et al. Environmental hazards of coal gangue to mining areas and treatment measures[J]. Coal Engineering, 2015, 47(10): 70-73.
- [4] LI J, WANG J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 117946. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117946>.
- [5] 熊飞, 王金华. 煤矸石电厂及劣质煤的合理利用[J]. 煤炭科学技术, 2004(8): 4-6.
XIONG F, WANG J H. Rational utilization of coal gangue power plants and low-quality coal[J]. Coal Science and Technology, 2004(8): 4-6.
- [6] 常瑞祺, 张建波, 李会泉, 等. 煤基固废制备胶凝材料研究进展及应用[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(2): 316-330.
CHANG R Q, ZHANG J B, LI H Q, et al. Research progress and application of cementitious materials prepared from coal-based solid waste[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(2): 316-330.
- [7] 李城林, 李晓英, 张超, 等. 基于煅烧煤矸石的复合水泥碳化研究[J]. 武汉理工大学学报, 2023, 45(11): 24-31.
LI C L, LI X Y, ZHANG C, et al. Research on carbonization of composite cement based on calcined coal gangue[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2023, 45(11): 24-31.
- [8] 刘泽, 殷开瑞, 周梅, 等. 煤矸石在土木工程材料中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(10): 88-99.
LIU Z, DUAN K R, ZHOU M, et al. Research progress on the application of coal gangue in civil engineering materials[J]. Material Reports, 2024, 38(10): 88-99.
- [9] 孔晓俊, 麻杰, 王学明. 煤矸石对土壤微生物活性的影响分析[J]. 山西化工, 2024, 44(5): 20-22.
KONG X J, MA J, WANG X M, et al. Analysis of the effect of coal gangue on soil microbial activity[J]. Shanxi Chemical Industry, 2024, 44(5): 20-22.
- [10] 赵莹莹, 高金路, 刘锦英, 等. 煤矸石发电技术浅析[J]. 设备管理与维修, 2017(4): 113-114.
ZHAO Y Y, GAO J L, LIU J Y, et al. Analysis of coal gangue power generation technology[J]. Equipment Management and Maintenance, 2017(4): 113-114.
- [11] 顾炳伟, 王培铭. 热激发煤矸石活性影响因素研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(1): 6-11.
GU B W, WANG P M. Study on the influencing factors of heat-stimulated coal gangue activity[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(1): 6-11.
- [12] GUO Z, XU J, XU Z, et al. Performance of cement-based materials containing calcined coal gangue with different calcination regimes[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 56: 104821.
- [13] 王朝蓬, 杨洋, 刘宇鹏, 等. 煤矸石制备水泥辅助胶凝材料的应用研究[J]. 水泥工程, 2023(5): 1-4.
WANG C P, YANG Y, LIU Y P, et al. Research on the application of coal gangue to prepare cement auxiliary cementitious materials[J]. Cement Works, 2023(5): 1-4.
- [14] CAO Z, CAO Y, DONG H, et al. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 146: 23-28.
- [15] 丁建彤, 阎培渝, 朱金铨. 含粉煤灰或矿渣与硅灰的不同组合的混凝土(英文)[J]. 山东建材学院学报, 1998(S1): 112-120.
DING J T, YAN P Y, ZHU J Q. Concrete containing fly ash or different combinations of slag and silica fume[J]. Journal of Shandong Institute of Building Materials, 1998(S1): 112-120.
- [16] SUN J, ZHANG P. Effects of different composite mineral admixtures on the early hydration and long-term properties of cement-based materials: A comparative study[J]. Construction and Building Materials, 2021, 294: 123547.
- [17] HAN X, FENG J, SHAO Y, et al. Influence of a steel slag powder-ground fly ash composite supplementary cementitious material on the chloride and sulphate resistance of mass concrete[J]. Powder

- Technology, 2020, 370: 176–183.
- [18] LIU J, QIU J, WU P, et al. Calcined oil shale residue as a supplementary cementitious material for ordinary Portland cement[J]. Construction and Building Materials, 2021, 306: 124849.
- [19] MARSH A, HEATH A, PATUREAU P, et al. Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals[J]. Applied Clay Science, 2018, 166: 250–261.
- [20] ALKAÇ D, ATALAY Ü. Kinetics of thermal decomposition of Hekimhan–Deveci siderite ore samples[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87(3): 120–128.
- [21] ZHAO J, LIU J, WU Y, et al. Application of an industrialized ultrafine composite powder in cement-based materials: Hydration characteristics, microstructure, and corrosion resistance[J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134629.
- [22] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 124: 105799.
- [23] 韩方晖, 王栋民, 阎培渝. 含不同掺量矿渣或粉煤灰的复合胶凝材料的水化动力学[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 613–620.
- HAN F H, WANG D M, YAN P Y. Hydration kinetics of composite cementitious materials with different amounts of slag or fly ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(5): 613–620.
- [24] 孙望超, 颜承越. 粉煤灰形态效应及应用技术[J]. 房材与应用, 1997(2): 35–36.
- SUN C W, YAN C Y. Shape effect and application technique of fly ash[J]. Housing Materials & Applications, 1997(2): 35–36.
- [25] 宿常智, 黄勇, 杨秋菊, 等. 铁尾矿砂的颗粒级配对于混砂浆性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品: 1–4[2024-10-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1173.TU.20240808.1451.008.html>.
- SU C Z, HUA Y, YANG Q J, et al. Effects of particle size distribution of iron tailings sand on performance of dry-mixed mortar[J]. China Concrete and Cement Products: 1–4[2024-10-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1173.TU.20240808.1451.008.html>.
- [26] WANG S, GU X, LIU J, et al. Modulation of the workability and Ca/Si/Al ratio of cement–metakaolin cementitious material system by using fly ash: Synergistic effect and hydration products[J]. Construction and Building Materials, 2023, 404: 133300.

Synergistic Enhancement Effect of Coal Gangue, Fly Ash and Slag in Cement-based Materials

WANG Haigang^{1,2}, DONG Zhiyu³, LI Guilin³, GUO Jiadong³, XIA Haojie³, KONG Shaoqi³

1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, Jiangsu, China;

2. Jinneng Holdings Lu'an Chemical Group Co., Ltd., Changzhi 046400, Shanxi, China;

3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract: Coal gangue, as a coal-based solid waste, has attracted widespread attention for its resource utilization. In this study, the activity of clayey coal gangue was enhanced through calcination activation and combined with fly ash and slag to study the synergistic enhancement effect of the three materials in cement-based materials. The working properties and mechanical properties of the composite cement mortar were evaluated by using the fluidity test and the compressive/flexural strength test. The activation mechanism of coal gangue, the hydration products and hydration kinetics of composite cement slurry were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and heat of hydration. The results showed that with increasing calcination temperature, the activity of coal gangue first increased and then decreased, with the optimal calcination temperature between 700–800 °C. When fly ash, slag, and coal gangue (calcined at 700 °C) were combined in a ratio of 5 : 2 : 3, the fluidity of the cement mortar reached 237 mm, the 28 day compressive strength was 48.96 MPa, and the 28-day activity index reached 104.77%. Specifically, the spherical particles of fly ash mainly played a lubricating role, significantly improving the fluidity of the mortar; coal gangue provided a large amount of active SiO₂, promoting hydration reactions and the formation of hydration products; slag, with high pozzolanic activity and fine particle size, provided more nucleation sites, enhancing the early strength of the mortar. All three materials all play the role of lubricants and nucleation sites to varying degrees, achieving synergistic improvements in fluidity enhancement, hydration reaction promotion, hydration product optimization, and complementary active components, thereby enhancing the performance of cement-based materials. This study provides a new approach and theoretical basis for the application of coal gangue in cement-based materials.

Keywords: coal gangue; calcination activation; synergistic effect; activity index; pozzolanic reaction; cement mortar

引用格式:王海钢,董智宇,李贵林,郭家栋,夏豪杰,孔少奇. 煤矸石-粉煤灰-矿渣在水泥砂浆中的协同增强效应[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(6): 25–32.

WANG Haigang, DONG Zhiyu, LI Guilin, GUO Jiadong, XIA Haojie, KONG Shaoqi. Synergistic enhancement effect of coal gangue, fly ash and slag in cement-based materials[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(6): 25–32.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn