

综合评述

利用煤矸石制备轻质多孔材料的研究现状与展望

宋素莉, 舒新前, 李钢, 冯剑

(中国矿业大学(北京)清洁能源与环境工程研究所, 北京 100083)

摘要:分析了我国传统煤矸石处置和利用方法的优点与不足,提出了利用煤矸石分别配合粉煤灰、废弃碳酸盐尾矿、水体疏浚淤泥和有机废弃物等固体废弃物来制备轻质多孔材料的思路,尝试为资源化利用煤矸石提供一条切实可行的新途径。

关键词:煤矸石; 多孔材料; 资源化利用

中图分类号:X752 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)02-0023-05

煤矸石是矿业固体废弃物中重要的二次资源,是聚煤盆地煤层沉积过程中的产物,是成煤物质与其他沉积物质相结合而成的可燃性矿石^[1],同时也是采煤和洗煤过程中排出的废弃物^[2]。在煤炭开采过程中,矸石排放量大约为原煤的10%~20%;在煤炭洗选加工过程中,矸石排放量大约为原煤入选量的15%~20%^[3]。目前,我国的煤矸石堆放量已超过30亿t,每年的排放量也在1亿t以上^[4]。这不只是一种资源的浪费,更由于随意露天堆放而成为了一种潜在的环境污染源。因此,开展煤矸石资源的综合利用,不但能避免环境污染,还能充分利用其潜在的资源价值。

1 煤矸石的组成与性能

煤矸石由于其形成年代、矿物组成、埋藏深度等不同,其物理性能与化学性能也不同。

一般煤矸石的普氏硬度为2~3,自然含水率为4%~5%,发热量高低由含碳量决定,一般发热量在 $(400 \sim 600) \times 4.186 \text{ kJ/kg}$ 到 $(1600 \sim 1800) \times 4.186 \text{ kJ/kg}$ 之间^[5]。在利用煤矸石生产烧结砖时就利用煤矸石自身的发热量代替内燃煤,节省了外加燃料。

煤矸石的化学成分与矿物组成是评价煤矸石性质、决定其利用途径的重要依据。

一般认为煤矸石化学成分是指煤矸石煅烧后所产生的灰渣的化学成分,煤矸石的化学成分复杂,所含元素多达数十种,其中氧化硅和氧化铝为主要成分^[6]。由于煤矸石与煤的形成、生成年代、产地差异等的不同,化学成分波动比较大,一般煤矸石中所含 SiO_2 40%~65%、 Al_2O_3 16%~36%、 Fe_2O_3 2.28%~14.63%、 CaO 0.42%~7%、 MgO 0.44%~2.41%、 TiO_2 0.90%~4%^[5]以及少量的 P_2O_5 、 K_2O 、 Na_2O 和 V_2O_5 。

煤矸石由多种矿岩组成,属沉积岩,主要岩石种类有黏土岩类、砂岩类、碳酸岩类和铝质岩类。矸石中主要含有高岭土、石英、蒙脱石、长石、伊利石、石灰石、硫化铁、氧化铝等矿物成分^[6],不同地区的矸石由不同种类矿物组成,其含量相差也很悬殊。煤矸石经煅烧后,其中的矿物转变成各种金属氧化物。一般黏土岩类煤矸石,其主要化学成分 SiO_2 和 Al_2O_3 的质量分数分别在40%~70%、15%~30%^[7],由于化学成分与粘土成分相近,多用作建筑材料的原材料^[8],也有部分膨胀性能好的砂岩类煤矸石,其 SiO_2 含量高达70%以上,可用于生产陶粒。黑龙江七台河的煤矸石属砂岩类,其高温烧胀性能良好,实验用新工艺制备出的陶粒,制品完全符合国家标准。相比于碳酸岩类和砂岩类,铝质岩类煤矸石(Al_2O_3 含量在40%以上)的利用率相对较

收稿日期:2007-10-12

作者简介:宋素莉(1982-),女,硕士研究生,研究方向为固体废弃物的资源化利用。

高,由于其铝含量高,传统利用途径是制取氧化铝、聚合铝和制备 4A 分子筛。

2 我国传统煤矸石资源化利用的优点与不足

我国传统煤矸石处置与利用方式主要分为两大类:资源化利用和工程利用。属于资源化利用的有:利用煤矸石发电,生产矸石砖及矸石水泥,制取化工产品和回收有益矿产品。回填(包括建筑回填、填低洼地和荒地、充填矿井采空区、煤矿塌陷区复垦)、筑路和复田则属于工程利用。

我国煤矸石资源化利用量仅占当年煤矸石利用量的 6%,而工程利用就占到煤矸石综合利用的 70%^[9]。尽管复田、筑路和回填可以用去大量的煤矸石,但是产品附加值低,技术含量小,煤矸石中大量有用的成分并没有得到合理有效的利用。

煤矸石用于发电始于上世纪 60 年代初开发的流化床燃烧技术^[10],到 2004 年我国煤矿已建成的矸石电厂有 128 座,月发电量 $1.2 \times 10^{10} \text{ kW} \cdot \text{h}$ ^[6],利用煤矸石发电不但可以节省煤炭资源,其产生的灰渣还可以生产建材,但是煤矸石发电厂主要利用热值在 $6.27 \text{ MJ/kg} \sim 8.336 \text{ MJ/kg}$ ^[7] 以上的洗矸和半煤矸岩巷排出的掘进矸石,并不是所有的矸石都能用来发电。

与以上两种利用方式相比,制取有益化工产品和回收有益矿产品,如制取氧化铝、聚合铝、矾土和硫酸产品等,技术含量较高,但煤矸石利用量小,不足以处理大量矸石,而且生产过程中又易产生二次污染。

近几年利用煤矸石作建筑材料发展非常迅速。由于煤矸石化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,属于硅铝酸盐的一种,在成分上与粘土矿物类似,可以替代粘土制砖、烧水泥等,又因为煤矸石本身有一定的热值,在烧制时可以节省一部分的燃料,而且经过高温煅烧,煤矸石性能可以得到活化^[11-13],因此一大部分煤矸石用来生产建筑材料,如煤矸石砖^[7,13]、墙地砖^[7,14,15]、无熟料或少熟料水泥^[8,16]、水泥混合材^[8,17]、水泥配料^[8,18]、轻骨料^[3]等。目前的煤矸石资源化利用主要还是集中在低档次的建材产品上,对煤矸石资源化属性还没有一个明确的分类,因此对不同类型煤矸石的最佳利用途径依然有待研究与探索。

3 利用煤矸石制备轻质多孔材料

多孔固体材料是一种具有高孔隙率和渗透性的材料。它由形成材料本身基本构架的连续固体和形成孔隙的流体相所组成^[19]。煤矸石制备混凝土骨料——陶粒,就是一种质量轻、内部有微孔的多孔材料。煤矸石制备轻质多孔材料,需要经破碎、磨细、筛分、配比等工序,图 1 为煤矸石制备轻质多孔材料的工艺流程。

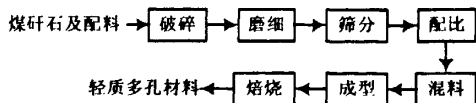


图 1 煤矸石制备多孔轻质材料工艺流程

3.1 破碎、磨细与筛分

根据煤矸石的化学成分,以及低挥发性、高灰分、低热值和难燃烧等特点,一般在制备的过程中需要加入其他物质,并通过调整加入量,来达到制品要求的配比。常用颚式破碎机破碎矸石使其粒径 $< 3 \text{ mm}$,再用球磨机磨细后筛分,取材料粒度 80 目以下。因为在焙烧过程中矸石会软化、熔融,粒度太细,固体颗粒粘结力大,生成的气体不易逸出;粒度太大,颗粒间粘结力小,制品强度低,脆性大。

3.2 配比与成型

能与煤矸石混合制备轻质多孔材料的原料很多,如煤矸石与粉煤灰混合,煤矸石与废弃碳酸盐尾矿混合,煤矸石与水体疏浚淤泥混合等。由于不同多孔材料的用途不同,制备原料也不同,对原料化学成分还没有一个具体的范围要求,在实验中可根据制品性能的测试来调整各种原料的配比或加入添加剂。

混料后一般采用加水注浆成型、挤出成型或干压成型,得到需要形状后在高温炉中焙烧。

焦作工学院姚嵘^[20]重点研究了煤矸石和粉煤灰制备多孔材料的配方,采用煤粉作为成孔剂,为了使煤粉充分燃烧又添加了助燃剂铁粉,并加入粘土使试样达到工艺要求的塑性,加入石英、长石等来提高制品性能。试验结果显示,气孔率可达到 34.0% ~ 47.0%,但添加剂粘土、石英、长石和成孔剂煤粉用量分别为 10%、11%、28% 和 4.5% ~ 0.8%,煤矸石和粉煤灰的使用量分别为 31% 和 20%,实验有近 50% 都是添加剂,添加剂的加入无疑需要更多的外

界能源来达到其反应的条件,而且加入量越多所需的能源也就越多。

中国矿业大学(北京)的韩敏芳等^[21]利用碳酸盐尾矿为主要原料,添加粉煤灰为配料进行了烧结试验。该实验很好地利用了碳酸盐尾矿在高温分解产生气体,从而在制品中形成孔隙的特点,其成孔率最大可达42.71%,此时尾矿与粉煤灰的用量分别为40%和60%。但是碳酸盐尾矿主要是由碳酸盐矿物组成的火成岩,已经过高温下一系列物理化学反应,发热量不高,在高温烧结时需要通过升高炉温或延长保温时间来获得更多的热量,才能达到实验要求。

3.3 焙烧

对于煤矸石轻质多孔材料的制备,发气是决定其质量好坏的重要因素,而发气过程又在焙烧过程之中,因此,寻找合适的焙烧过程在多孔材料的制备中是重点也是最难掌握的阶段。

(1) 煤矸石烧结机理

煤矸石烧结过程中,发生一系列物理和化学变化,如脱水、无定形作用、除去挥发物、焦化等,最主要的是高岭石发生的物理化学变化。

高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)是由一层硅氧四面体层和一层铝氧八面体层构成的1:1型层状硅酸盐矿物,结构单层完全相同,层间以氢键相联结,无水分子和离子。其中Si和Al的配位数分别是4和6,当达到一定温度时,铝氧八面体中的羟基开始脱除,脱羟基后仍然保持原有的层状结构,但是原子间已发生了较大的错位,形成了结晶度很差的偏高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)^[22,23]。偏高岭石中原子排列不规则,呈现热力学介稳状态,是一种具有火山灰活性的矿物,这一过程煤矸石中的高岭石组分发生了脱水和分解,生成偏高岭石和无定形的 SiO_2 及 Al_2O_3 ^[24],而温度过高时,无定形的 SiO_2 及 Al_2O_3 重新结合成活性低的莫来石。

一般物质在非晶质化的同时,伴随着重结晶的开始,随着重结晶的发展,非晶质相应减少,活性便随之降低。煤矸石的活性不仅与烧结温度有关,还与煅烧后选择的煤矸石的冷却方式有关^[25]。

对于高岭石为主的煤矸石,欲使其产生活性,最佳煅烧温度为600~950℃,对于以云母矿为主的煤矸石,最佳烧结温度为1000~1050℃^[9]。

(2) 煤矸石焙烧过程

煤矸石与其他原料混合焙烧时,在烧结初期,各原料间保持着自身的特点,随温度的升高,原料粒子间发生接触,接触处产生液相;在温度继续升高下,随着接触面积的扩大,液相处形成一些致密的气孔,煤矸石烧结时,可燃粒子周围会形成块状结构,结果使块状结构中心的温度升高,易熔部分熔化,周围粒子熔入其中,在不同块状结构间便形成缩孔;再升高温度,可熔部分熔化量增加,部分小气孔熔合形成相对较大的气孔,由各原料制得的多孔材料的结构在这一阶段得到均一化。

在上世纪80年代前苏联的C. T. 瓦西里可夫等^[26]在《煤矸石和粉煤灰生产多孔烧结料的结构形成机理》中,重点研究了煤矸石烧结易出现的情况,将烧结过程分为三个阶段,对各个烧结阶段,烧结温度和烧结速度对烧结材料的孔隙率和结构的影响机理作了描述。

对煤矸石进行焙烧(即热处理)时,升温速度过快,成孔原料未来得及全部生成气体,成孔率低;升温速度过慢,生成的气体又有充分的时间溢出,同样造成孔隙率不高的情况,因此,研制轻质多孔材料时,影响焙烧过程各因素的选择与控制非常重要。

煤矸石可以与粉煤灰、水体疏浚淤泥等混合制备轻质多孔材料。粉煤灰是高温煅烧产物,化学成分与粘土相近,具有物理和化学活性,在高温焙烧下发生的化学反应很少,可简单将固体加热,成为致密的烧结体。混合粉煤灰制备多孔材料中,粉煤灰既可以作为煤矸石添加剂调节原料配比,同时也找到了一条粉煤灰的资源化利用的新途径。

水体疏浚淤泥是以含水铝硅酸盐为主的各种矿物的混合物,具有颗粒微细(多小于0.1005mm)、含砂量少、可塑性高(塑性指数大于15)、结合力强、干燥敏感性良好和收缩率大等特点。在文献[5]中详细介绍了湖泊淤泥与煤矸石混合制备烧结空心砖的工艺。目前,国内利用煤矸石与湖泊淤泥制备多孔材料的相关资料还不是很多,但利用湖泊淤泥塑性指数高、与粘土化学成分相近的特点,将其作为粘结剂和成孔剂制备轻质多孔材料一定有很大的市场潜力。

一些有机废弃物如泡沫塑料、橡胶等随着其消费量的增大,抛弃量也与日增加。对有机废弃物的利用,多年来主要是生产涂料、粘合剂、挤出造粒和裂解回收单体等方法^[27]。这些物质主要是碳氢化

合物,并具有挥发性较大、熔点和沸点较低、反应较慢、易燃烧、在高温下生成气体并放热的特点。就废橡胶而言,燃烧发热量为 7.31 ~ 33.4 MJ/kg;废塑料燃烧,发热量高达 33.6 ~ 42 MJ/kg;比煤高^[28]。在轻质多孔材料的制备过程中添加有机废弃物,既可作为很好的成孔剂,提高成孔性能,又能弥补能源损失,降低能耗。

4 展 望

煤矸石是一种宝贵的自然资源,弃之为害,用之为宝。我国要突破目前对煤矸石的利用仅限于低挡次建材产品的现状,必须探索煤矸石的资源属性,研制应用前景广阔、经济效益良好的新型材料。

多孔材料的应用范围很广泛,利用煤矸石来制备具有多孔特征的材料,可以扩大煤矸石的利用范围,提高煤矸石的综合利用率和技术含量,为煤矸石的资源化利用找到一条更有效的途径。如将煤矸石、粉煤灰、废弃碳酸盐尾矿、水体疏浚淤泥和有机废弃物等不同的废弃物同时使用,充分发挥各自的特性,不仅能省去添加外加剂所带来的用量配比问题,还能节省投资,降低能耗,提高煤矸石的附加值,因此具有很大的研究价值。

参考文献:

- [1]《煤矸石砖》编写组. 煤矸石砖[M]. 北京:煤炭工业出版社,1986.
- [2]甘智. 工业废渣建筑材料[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.
- [3]边炳鑫,解强,赵由才,等. 煤系固体废物资源化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [4]任启华,张东华. 工业固体废物在建筑材料领域的应用及前景[J]. 山东建材,2006(9):17~19.
- [5]伍贤益. 利用湖泊淤泥生产煤矸石空心砖[J]. 砖瓦,2005(11):12~14.
- [6]王绍文,梁富智,王纪曾. 固体废弃物资源化技术与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2003.
- [7]王栋民,左彦峰. 煤矸石的矿物学特征及建材资源化利用[J]. 砖瓦,2006(6):17~23.
- [8]王国平,孙传敏. 煤矸石资源化的主要途径[J]. 中国矿业,2004,13(3):40~43.
- [9]赵洪东. 煤矸石代替粘土配料生产高标号水泥的实践[J]. 山东建材,1997(3):36~37.
- [10]杨慧芬,张强. 固体废物资源化[M]. 化学工业出版社,2004.
- [11]Bin Feng,. Study on Coal-refuse Activity[J]. Environmental Science of Shanghai,2002,19(7):349~351,353.
- [12]Zhiqiang Yang, Renshui Zhang,. Characteristic of coal gangue and its usage [J]. Shandong Min, Inst, 1994, 13(1):67~71.
- [13]Zhiqiang Yang. The experimental research on activation of coal gangue[J]. Build. Mater. ,China,1993(9):45~46.
- [14]魏爱平. 煤矸石—页岩—粉煤灰多孔及空心砖研制[J]. 新型墙体材料与施工,2003(11):29~30.
- [15]赵志曼,何天淳,程赫明,等. 利用云南高岭质煤矸石研制建筑墙地砖[J]. 矿产综合利用,2002(6):45~48.
- [16]王景贤,王立久. 煤矸石少熟料水泥的研究[J]. 水泥,2004(7):9~12.
- [17]杨云霞,曹德光,陈智慧. 混合材等原料比例对低熟料复合水泥强度影响的试验研究[J]. 广东建材,2006(12):7~8.
- [18]高建荣,赵海晋,刘永明. 用煤矸石代黏土配料时矿化剂的选择与最佳掺量的研究[J]. 水泥,2006(9):4~6.
- [19]刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京:清华大学出版社,2004.
- [20]姚嵘. 煤矸石和粉煤灰制多孔材料的试验研究[J]. 选煤技术,2002(4):3~4.
- [21]韩敏芳,贾屹海,杨志宾,等. 碳酸盐尾矿—粉煤灰烧结多孔材料实验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(3):35~37.
- [22]XIE Z, XI Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 2001(31):1245~1249.
- [23]MTTCHELL D R, HINCZAK I, DAY R A. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(11):1571~1584.
- [24]LID, CHEN Y, SHEN J. The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 2000(30):881~886.
- [25]刘光明,冯奇,王培铭. 煤矸石废弃物的活化及其活性分析[J]. 黑龙江科技学院学报,2005,15(3):188~191.
- [26]陈振基等译校. 国外煤矸石利用[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1981.
- [27]陈鑫. 聚苯乙烯泡沫塑料回收利用的新途径[J]. 四川化工与腐蚀控制,2001,3(4):23~24.
- [28]李国学,周立祥,李彦明. 固体废弃物处理与资源化[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005.

粉煤灰混凝土耐热机理的探讨

邓初首

(安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:探讨了粉煤灰对混凝土耐热性能的改善机理,分析认为:粉煤灰混凝土耐热机理主要表现在四个方面,即粉煤灰能结合游离CaO;减少C-S-H凝胶开裂且稳定C-S-H凝胶;减少水泥石收缩;增强水泥石与集料的界面粘结力。并阐述了火山灰活性、烧失量、细度和需水量比等品质指标对粉煤灰质量的影响。

关键词:混凝土;耐热性;粉煤灰;耐热机理

中图分类号:TU528 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)02-0027-04

1 前言

用水泥、砂子、石子与拌和水等四大基本组分配制的普通混凝土,只能用于200℃以下的温度环境^[1],达到300℃时,其强度损失在10%~30%,400℃时强度损失为30%~50%,500℃时强度损失达50%~60%^[2]。且300℃以上时,砼表面出现裂缝,砼结构性能恶化,并开裂破坏,所以普通混凝土的耐热性很差。

在混凝土中掺入粉煤灰后,可极大地改善混凝土的耐热性能。为此,本文主要从四个方面探讨了粉煤灰混凝土的耐热机理。

2 粉煤灰混凝土耐热机理的探讨

粉煤灰中主要含有活性SiO₂和活性Al₂O₃,因而具有火山灰活性。砼中掺加优质粉煤灰(Ⅱ级灰

以上),除了能显著改善砼的和易性,提高砼后期强度(28d以后)外^[3],也将极大地改善砼的耐热性。

2.1 粉煤灰能结合游离CaO

水泥的矿物成分为:C₃S、C₂S、C₃A和C₄AF,其中C₃S和C₂S在硅酸盐水泥中约占75%,是最主要的矿物成分,它们的水化产物是Ca(OH)₂和水化硅酸钙凝胶(C-S-H凝胶),Ca(OH)₂约占水泥浆体体积的20%~25%,C-S-H凝胶约占水泥浆体体积的50%~75%^[4]。所以,水泥水化的主要产物是Ca(OH)₂和C-S-H凝胶。

Ca(OH)₂的脱水温度在400~595℃^[2],以545℃以上脱水最为强烈。Ca(OH)₂脱水后生成另外一种物质CaO(脱水分解反应为:Ca(OH)₂→CaO+H₂O),其体积约缩小一倍,生成的游离CaO在砼冷却后,遇水或吸收空气中的水分,重新又消解成Ca(OH)₂,体积再次恢复到原来的大小。由于在

Current Situation and Prospect of Manufacturing

Porous Materials Using Coal Gangue

SONG Sui-li, SHU XIN-qian, LI Gang, FENG Jian

(China University of Mining & Technology(Beijing), Beijing, China)

Abstract: This paper analyzes the advantages and disadvantages in conventional disposal and utilization ways of the coal gangue, puts forward an idea of manufacturing various porous materials by use of several solid wastes, such as fly ash, carbonate tailings, sludges dredged from waters and organic wastes as raw materials, tried to find a reasonable and feasible route to realize resourceful utilization of the coal gangue.

Key words: Coal gangue; Porous material; Resourceful utilization

收稿日期:2007-09-13

作者简介:邓初首(1968-),男,副教授,主要从事建筑材料方面的教学与研究。