

# 大掺量煤矸石水泥研究

徐 彬 张天石 邓国柱 吕淑珍

(西南工学院材料系, 绵阳 621002)

**摘 要** 采用激发剂技术, 研制成功了煤矸石掺量达 60%, 强度标号达 49.6 MPa 的大掺量煤矸石水泥. 研究表明, 这种水泥的标准稠度需水量、凝结时间、安定性等物理性能符合国家标准的要求; 水泥石孔隙率为  $0.0413\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 结构致密;  $7\text{d}$  水化热为  $235\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 属低热水泥.

**关键词** 大掺量煤矸石水泥, 激发剂, 物理力学性能, 孔结构, 水化热.

煤矸石是我国排放量最大的一种工业废渣. 不仅占用大量农田, 而且造成严重的环境污染. 将煤矸石作为水泥混合材料是煤矸石综合利用的一种重要途径. 但是目前水泥中煤矸石掺量都在 30% 以下<sup>[3]</sup>, 煤矸石未能得到充分的利用. 本研究采用激发剂技术, 在保证水泥标号的前提下大幅度提高水泥中煤矸石的掺量, 以充分利用煤矸石, 减少环境污染.

## 1 原材料及实验方法

### 1.1 原材料

采用重庆中梁山煤矸石, 其化学成分见表 1.

煤矸石的预处理: 将煤矸石经 800 °C 煅烧, 恒温 1h 后在空气中快速冷却. 磨细后的煅烧煤矸石经 ISO 法测定火山灰活性合格.

表 1 煤矸石的化学成分/%

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	烧失量
含量	31.84	24.72	9.17	4.14	0.87	1.41	2.0	25.42

采用江油水泥厂水泥熟料, 其 28d 强度为 59.2 MPa. 激发剂(XB<sub>19</sub>)采用市售化工原料配制.

将水泥熟料、煅烧煤矸石和激发剂分别磨细至勃氏比表面积  $300\text{m}^2/\text{kg}$  左右, 然后按比例均匀混合. 煤矸石水泥的实验配比见表 2.

### 1.2 实验方法

表 2 煤矸石水泥实验配比/% (Wt)

编号 <sup>1)</sup>	水泥熟料	煅烧煤矸石	石 膏	激发剂
1 <sup>#</sup>	65	30	5	
2 <sup>#</sup>	35	60	5	
3 <sup>#</sup>	35	60		5

1) 3<sup>#</sup> 为大掺量煤矸石水泥

水泥强度试验按照 GB177-85 的方法; 水泥石孔结构测定采用德产 MICROMERITICS AUTO-PORE 9200 V. 2. 03 型压汞测孔仪; 水泥标准稠度需水量、凝结时间和安定性试验按 GB1346-89 的方法; 水泥的水化热测定采用 GB/T 12959-91 的方法.

## 2 结果及讨论

### 2.1 水泥的强度

从对比实验的结果(图 1)可知: 在未掺激

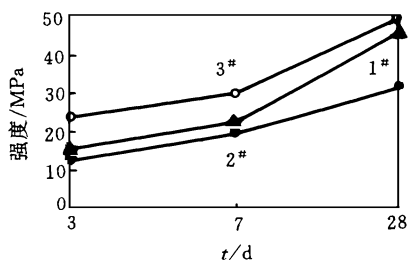


图 1 煤矸石水泥强度增长规律

发剂的情况下, 30% 掺量的煤矸石水泥  $R_{28}$  为 45.7 MPa, 但早期强度  $R_3$  仅为 15.6 MPa, 达不到 425<sup>#</sup> 标准; 60% 掺量的煤矸石水泥  $R_3$  为 12.8 MPa,  $R_{28}$  为 31.3 MPa, 也达不到 425<sup>#</sup> 标准. 在复合激发剂 XB<sub>19</sub> 的作用下, 煤矸石掺量提高到 60% 时, 水泥的早期和后期强度均明显提高,  $R_3$  为 24.3 MPa,  $R_{28}$  为 49.6 MPa, 均超过 425<sup>#</sup> 水泥的标准.

收稿日期: 1997-05-15

2. 2 水泥的物理性能

大掺量煤矸石水泥的主要物理性能见表 3. 由于复合激发剂XB<sub>19</sub>中含有碱性激发剂和

表 3 大掺量煤矸石水泥的物理性能

水泥 试样	标准稠度 需水量/ %	凝结时间/ h		安定性
		初凝	终凝	
3#	29. 2	1. 75	4. 5	合格

缓凝剂组分, 不仅保证了水泥强度的迅速增长, 而且能够调整水泥的凝结时间. 大掺量煤矸石水泥的凝结时间符合国家标准的要求, 标

准稠度需水量与普通硅酸盐水泥相当. 另外, 大掺量煤矸石水泥中水泥熟料的含量仅有 35%, 使得水泥中的游离 CaO 和游离 MgO 的含量大为减少, 故这种水泥的安定性良好.

2. 3 水泥石孔结构

用压汞法测定的水泥石孔结构结果(表 4)表明, 未采用激发剂的煤矸石水泥的孔隙率较高, 而加入激发剂、煤矸石掺量 60% 的大掺量煤矸石水泥孔隙率较低, 且孔径大于 10<sup>3</sup> Å 的有害孔所占的比例较小. 结构的致密化保证了水泥性能的提高.

表 4 水泥石的孔结构/ %

煤矸石 水泥试样	总孔隙率 / cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>	孔 径 分 布 / Å			
		> 10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> —10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> —10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> —10
1#	0. 0481	12. 6	25. 8	19. 9	41. 7
2#	0. 0669	21. 2	19. 3	23. 1	36. 4
3#	0. 0413	14. 3	18. 9	24. 7	52. 1

2. 4 水泥的水化热

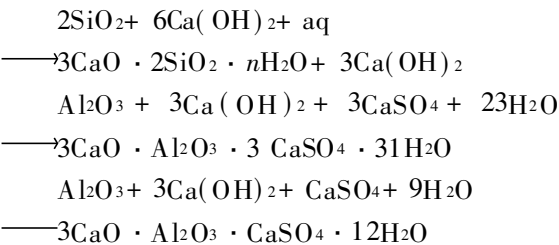
水化热测试结果(表 5)表明, 大掺量煤矸石水泥的水化热低于普通硅酸盐水泥, 略高于 525<sup>#</sup> 大坝水泥, 属低热水泥, 可用于大体积混凝土工程.

表 5 水泥的水化热/ kJ · kg<sup>-1</sup>

水泥品种	水化过程中的	3d 水	7d 水
	最高温度/	化热	化热
大掺量煤矸石水泥(3#)	30. 6	237	253
425# 普通硅酸盐水泥 <sup>[1]</sup>		255	300
525# 大坝水泥 <sup>[4]</sup>	31. 3	212	233

3 讨论

煅烧煤矸石具有一定的水硬活性, 但这种活性是潜在的<sup>[2]</sup>. 在硅酸盐水泥中作为混合材的煤矸石, 其中的活性氧化硅和活性氧化铝在碱的作用下可以发生如下反应\* :



由于水化生成了 C-S-H 凝胶和钙矾石, 使煅烧煤矸石表现出一定的水硬活性. 但是在硅酸盐水泥的水化过程中, 煤矸石的这种活性是靠水泥熟料水化生成的氢氧化钙激发而产生的<sup>[4]</sup>. 故未加激发剂的煤矸石水泥, 当煤矸石掺量较低时, 由于煤矸石水化的滞后, 水泥的早期强度低而后期强度有一定的增长; 当煤矸石掺量较高时, 由于水泥熟料所占的比例减少, 其水化生成的氢氧化钙数量减少, 水化过程中碱性物质对煤矸石的激发作用有限, 表现为水泥的早期和后期强度都很低.

复合激发剂( XB<sub>19</sub>) 含有碱性物质, 它的加入使得煤矸石的水化不完全依赖于水泥熟料水化产生氢氧化钙的速度和数量<sup>[4]</sup>, 煤矸石在水化初期就开始以较快的速度反应并产生强度, 使煤矸石的潜在水硬活性得以充分发挥. 故在加入激发剂后, 即使水泥中煤矸石掺量提高到 60%, 水泥仍表现出较高的早期和后期强度.

未掺激发剂的煤矸石水泥, 由于体系中氢氧化钙的数量有限, 煤矸石的水(下转第 65 页)

\* 徐彬. 煤矸石水泥混凝土耐久性研究. 重庆建筑大学硕士学位论文. 1990

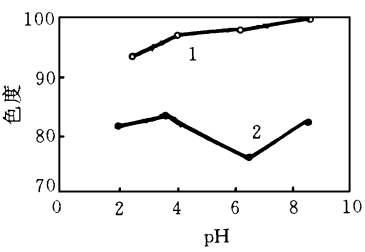


图 4 酸度对吸附效果的影响  
1. FG 2. 活性红 X-3B

水的吸附实验结果. 该废水含 3 种阳离子染料以及柔软剂、匀染剂、分散剂等, 原水为淡蓝色, COD313.6mg/L, pH6.3. 结果表明, 在不进行任何预处理的情况下, 以固液比 1 : 280 吸附处理该废水, 可一次达标.

表 5 6# 吸附剂对腈纶染缸废水的处理结果

级分体积 / ml	处 理 后 水			COD 去除率 / %
	COD/ mg · L <sup>-1</sup>	外观	pH	
0—140	104	近无色	7.6	66.8
140—300	123.3	近无色	7.0	60.7
300—560	195.3	近无色	6.8	37.7
560—880	237.9	微 黄	6.8	24.1

2.5 饱和吸附剂的后处理

(上接第 62 页)

化十分缓慢且水化反应不完全, 体系中的自由水蒸发后留下大量的原充水空间, 在水泥石结构上表现为孔隙率较大, 结构的致密化程度低, 因此水泥强度较低: 掺入激发剂后, 煤矸石在碱性物质的作用下得到了较为充分的水化, 其水化产物不断填充于原水空间, 使结构不断致密化, 故水泥石的孔隙率较小, 结构的致密表现为水泥强度较高.

普通硅酸盐水泥的水化热主要来自于水泥熟料的水化. 在大掺量煤矸石水泥中, 水泥熟料仅为 35%. 煤矸石作为一种具有潜在活性的物质, 其水化热是很低的, 故大掺量煤矸石水泥的水化热较低, 是一种低热水泥.

工业印染废水一般都含有多种不同性质的染料和印染助剂, 以吸附方式处理这些废水时, 脱附下的吸附质很难再利用, 反而易造成二次污染. 将饱和后的吸附剂经高温处理、多步物化分离, 提取出镁、铜、锌盐等(另文介绍), 从而实现石棉摩擦材料废弃物的完全资源化. 在这一过程中, 吸附的有机物亦被高温分解, 不会产生二次污染. 同时, 由于该过程可在专门工厂内进行, 使用单位不需建设脱附装置, 从而使处理装置简单化, 运行费用等可大幅度降低.

3 结 论

本研究表明, 石棉摩擦材料废弃物制得的吸附剂对阳离子染料、活性染料等有较好的吸附去除效果, 且价格低廉, 仅为活性炭的 25%—30%, 为染料及印染等废水处理提供了一种以废治废的新吸附剂.

参 考 文 献

1 北川浩. 日本化学会 K, 1974, 7: 1336  
2 凌金珠等. 环境科学, 1982, 3(4): 17  
3 谢宝爱等. 上海环境科学, 1993, 12(4): 27  
4 王小俐. 硅酸盐通报, 1985, 13(1): 117

3 结 论

- (1) 采用激发剂可制成煤矸石掺量达 60%, 强度达 425# 的大掺量煤矸石水泥. 这种水泥的标准稠度需水量、凝结时间、安定性等物理性能能够满足国家标准和实际工程的需要.
- (2) 大掺量煤矸石水泥属低热水泥, 能够用于大体积混凝土工程.

参 考 文 献

1 S · N · 戈什著, 扬南如等译. 水泥技术进展. 北京: 中国建筑业出版社, 1986: 198—223  
2 F · M · 李著, 唐明述等译. 水泥和混凝土化学. 北京: 中国建筑业出版社, 1980: 514—559  
3 甘智和等. 工业废渣建筑材料. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 322—335  
4 徐彬. 固态碱组分碱矿渣水泥的研究及其水化机理和性能研究. 清华大学博士学位论文, 1995

in lab..  $0.01\text{m}^3/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$  is absorbed in a glass absorber with liquor of manganese waste slag. Under the condition of solid-liquid ratio  $\text{SO}_2:1:5$ , pH 1.8—2.2 and  $\text{SO}_2$  absorption efficiency 90%,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been produced by primary crystallization of the absorption mother liquor. The products analysed have a purity of 94%  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Keywords:** sulfur dioxide, manganese waste slag, wet desulphurization.

### Research of Large Gangue Content Cement.

Xu Bin et al. (Dept. of Material Science, Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 61—62

By means of activator, a kind of large gangue content cement was obtained, which gangue content is 60% and  $R_{28}$  is up to 49.6 MPa. The physical property such as normal consistency water demand, setting time and soundness of cement can meet the standard. The hardened cement has lower porosity of  $0.0413\text{cm}^3/\text{g}$  and lower hydrate heat which is  $253\text{kJ/kg}$ .

**Keywords:** large gangue content cement, activator, physical and mechanics property, porosity, hydrate heat.

### Study on a Dye Adsorption Made from Waste Asbestos Friction Materials.

Zhao Yuming et al. (State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing Univ., Nanjing, 210093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 63—65

A kind of new adsorbent was made from waste asbestos friction materials. The static adsorption capacity for cation yellow X-5GL is  $159.68\text{mg/g}$  in its aqueous solution which chromaticity is 50000, and the adsorption capacity for cation blue RL is  $79.68\text{mg/g}$  in its solution which chromaticity is 5000. The treating amount for waste water generated in the dyeing process from woolen textile factory can be as high as  $280\text{ml/g}$ . This adsorbent can also effectively adsorb reactive dye, and can be easily regenerated through aftertreatment when saturated adsorption is reached.

**Keywords:** asbestos friction materials, adsorption, cation dye, reactive dye.

**Study on the Treatment of Skin Wastewater by Sequencing Batch Reactor.** Zhu Shuqin et al. (Qiqihar Environ. Protection Sci. Research Institute, and Qiqihar Environ. Supervision Station, Qiqihar 161005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 66—67

Laboratory studies indicated that experimental conditions: simulating waste water temperature  $20^\circ\text{C}$ , DO  $2\text{mg/L}$ ,  $\text{COD}_\text{Cr}$   $1500\text{mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$   $900\text{mg/L}$ , MLSS  $2100\text{mg/L}$ . After 4 hours period aeration, the  $\text{COD}_\text{Cr}$  dropped toward about  $100\text{mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$  toward about  $40\text{mg/L}$ , the concentration of sludge increased from  $2100\text{mg/L}$  to about  $2600\text{mg/L}$ . Experimental results showed that sequencing batch reactor system to be operated in a limit aeration schedule can not cause sludge increase rapidly.

**Keywords:** sequencing batch reactor,  $\text{COD}_\text{Cr}$ ,  $\text{BOD}_5$ , MLSS, limit aeration, sludge expansion.

### GC Analytical Method for Acidic Phosphate Ester.

Deng Nansheng et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan Univ., 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 68—70

Derivation methods of quaternary ammonium salt thermolysis, silanization, methyl iodide-esterification and diazomethane-esterification for acidic phosphate ester were compared in this paper. Results indicated that methyl iodide-esterification is the best derived method. GC quantitative analysis of this method was systematically studied and a simple, quick, precise and high-sensitivity GC analytical method was developed. Percent recovery of P507 is 97.0%—111% and its detection limit is  $0.92\text{ng}$  through this method. Percent recovery of P204 is 94.8%—97.8% and its detection limit is  $1.33\text{ng}$ . With the establishing of this method, the studies on the behavior of organophosphorus extracting agents especially the acidic phosphates in water environment reach a new level.

**Keywords:** organophosphorus extracting agent, acidic phosphate ester, GC, derivation.

### Dry and Wet Deposition of Elemental Mercury Measured by Moss Bag near a Mercury Mine.

Tan Hong et al. (Guizhou Research Centre of