

自燃煤矸石水泥水化及强度发展的研究

潘意祥 秦力川

(建 材 系)

摘 要 本文应用X射线分析和扫描电子显微镜技术研究了在常温和蒸汽养护条件下自燃煤矸石水泥水化和强度发展。该研究为自燃煤矸石水泥的应用提供了实验和理论依据。

关键词 自燃煤矸石水泥、水化、强度

前 言

煤矸石系煤矿在采煤和洗选过程中排出的废石。煤矸石经过自燃以后,其中的粘土类、碳酸盐类等矿物脱水、分解、化合或重结晶,硫和有机质燃烧并挥发,自燃煤矸石形成类似火山灰质材料。试验研究表明,自燃煤矸石具有一定的火山灰性,可用作煤矸石建筑制品或作水泥的掺合料。本文研究自燃煤矸石水泥的水化、微结构及强度发展情况,为进一步利用自燃煤矸石水泥提供科学依据。

1 试验用原材料技术特性

1.1 硅酸盐水泥

采用重庆山城水泥厂425号硅酸盐水泥,熟料的化学成分及矿物组成如表1所示。

表 1 熟料的化学成分及矿物组质

化 学 成 分 (%)							矿 物 组 成 (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f _c	KH	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
18.89	5.32	4.15	64.78	6.00	3.04	2.86	0.937	58.22	10.23	7.06	12.60

1.2 自燃煤矸石

试样为阜新自燃煤矸石,化学成分及矿物组成如表2所示。

表2 自燃煤矽石化学成分及矿物组成

化 学 成 分 (%)									矿 物 组 成
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
58.36	15.32	9.20	2.86	3.50	0.80	1.78	1.09	2.42	石英、微斜长石、赤铁矿、透辉石及少量方介石等

1.3 自燃煤矽石的火山灰性

采用国标GB2487-81的试验方法—用于水泥中火山灰质混合材料的试验方法。自燃煤矽石的烧失量为2.40%，小于10%，SO₃含量为1.78，小于3%。

试 样	CaO(mg/mol/L)	总碱度(OH ⁻ mg/mol/L)
1	8.96	51.40
2*	9.10	51.80

1.3.1 火山灰性试验

将掺30%的自燃煤矽石

*此试样外掺1%石膏

水泥按5:1水灰比配成混浊液，置于40℃±2℃条件下养护7d或14d，到了龄期将混浊液过滤，滴定滤液中CaO和OH(mg/mol/L)。结果如图1所示，试验点均落在曲线下方，可见自燃煤矽石的火山灰性试验合格。

1.3.2 水泥胶砂28d抗压强度

自燃煤矽石粉细度过0.008mm方孔筛筛余量为0.8%，石膏掺量以SO₃计为2.08%，按国标GB177-77《水泥胶砂强度检验方法》进行试验，得 $R\% = (R_1/R_2) \times 100\% > 62\%$ ，则磨细自燃煤矽石粉符合火山灰质混合材料的技术指标，可以作为水泥的混合材料。

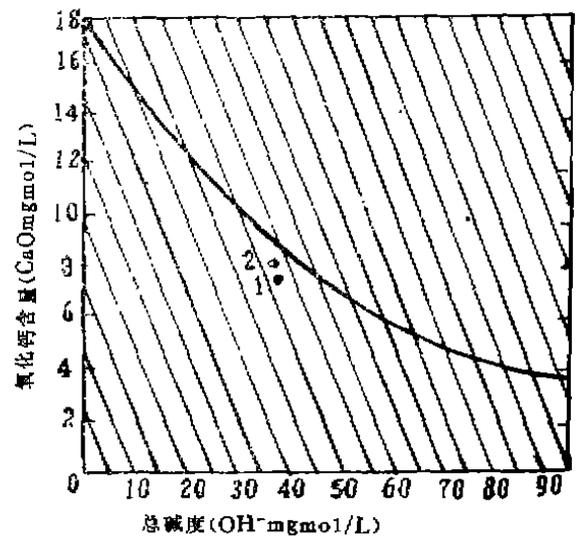


图1 火山灰活性图

2 自燃煤矽石水泥的力学强度

自燃煤矽石作为活性混合料按一定比例掺入水泥熟料中，配制成自燃煤矽石水泥（以下简称煤矽石水泥）。我们采用了不同比例的煤矽石粉，按国标GB177-77规定的方法进行，测定龄期为7d, 28d, 90d的胶砂力学强度，试验结果列于表3中。

图2为不同掺量的煤矽石水泥在不同龄期时的强度发展曲线。由表3、图2可见，煤矽石水泥的早期强度较低后期强度发展较快，尤其是掺量在20~30%范围内，能获得较好的力学效果。因此，煤矽石粉的适宜掺量应为20~30%，以下试验用煤矽石水泥的配

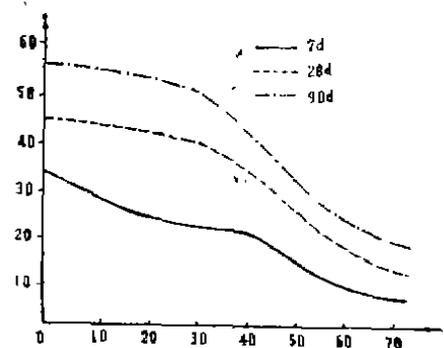


图2 不同掺量的煤矽石水泥在不同龄期时强度发展曲线

表3 不同掺量的煤矸石水泥胶砂力学强度

掺量 (%)	龄 期 (d)					
	7		28		90	
	R _f (MPa)	R _c (MPa)	R _f (MPa)	R _c (MPa)	R _f (MPa)	R _c (MPa)
0	6.6	32.6	7.5	45.0		
10	6.0	28.0	7.5	44.0	8.4	55.0
20	5.3	23.0	7.0	42.8	8.0	52.8
30	5.2	22.5	7.2	43.0	7.9	51.6
40	4.9	22.2	6.4	34.0	7.3	38.5
50	4.3	14.3	4.5	23.2	6.5	30.4
60	3.0	9.8	4.3	18.1	5.6	22.4
70	2.0	7.0	4.3	12.7	4.8	19.0

比均采30%煤矸石粉，70%硅酸盐水泥。

3 煤矸石水泥水化及微结构

煤矸石水泥浆体试件为2×2×2cm，水灰比为0.40，成型后标养至7d，28d和90d龄期进行水化物、微结构分析和液相碱度、水泥浆体结合水量的测定。

3.1 水化物及微结构

采用PHILIPS APD—15型X射线衍射仪，TSM—2型扫描电子显微镜来分析煤矸石水

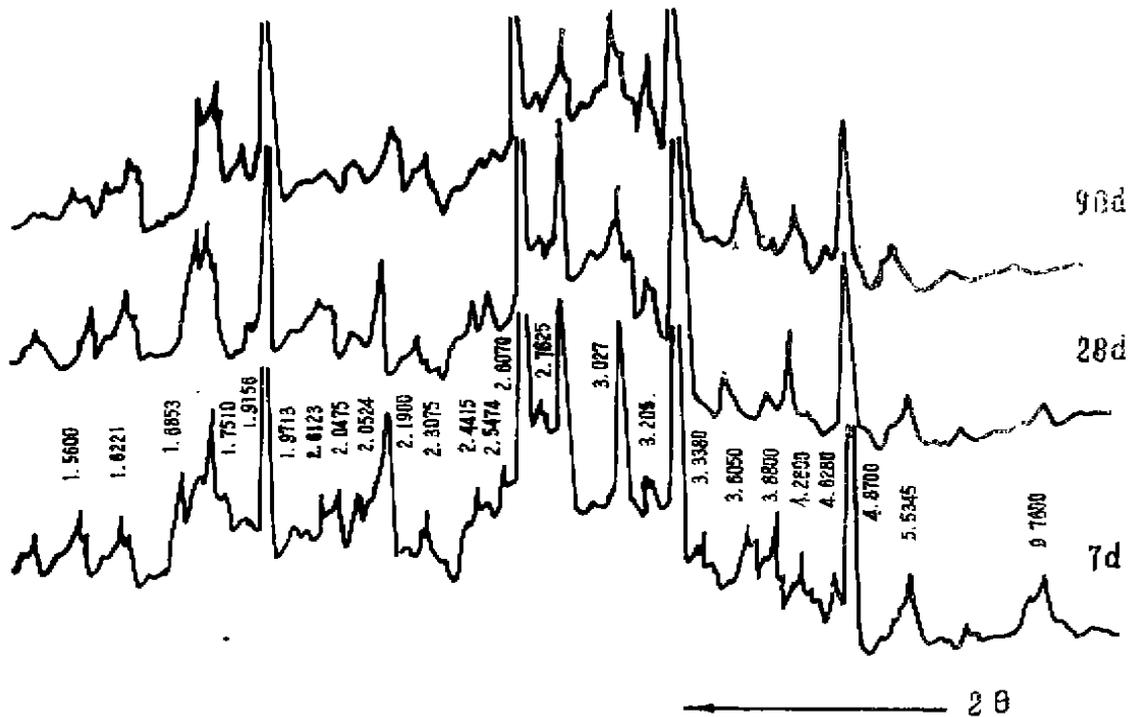


图3 煤矸石水泥硬化体不同龄期的X射线衍射谱线

泥的水化物和微结构特征。图3为自燃煤矸石水泥浆体不同龄期的X射线衍射谱线，图4为自燃煤矸石水泥水化物形貌及微结构特征。

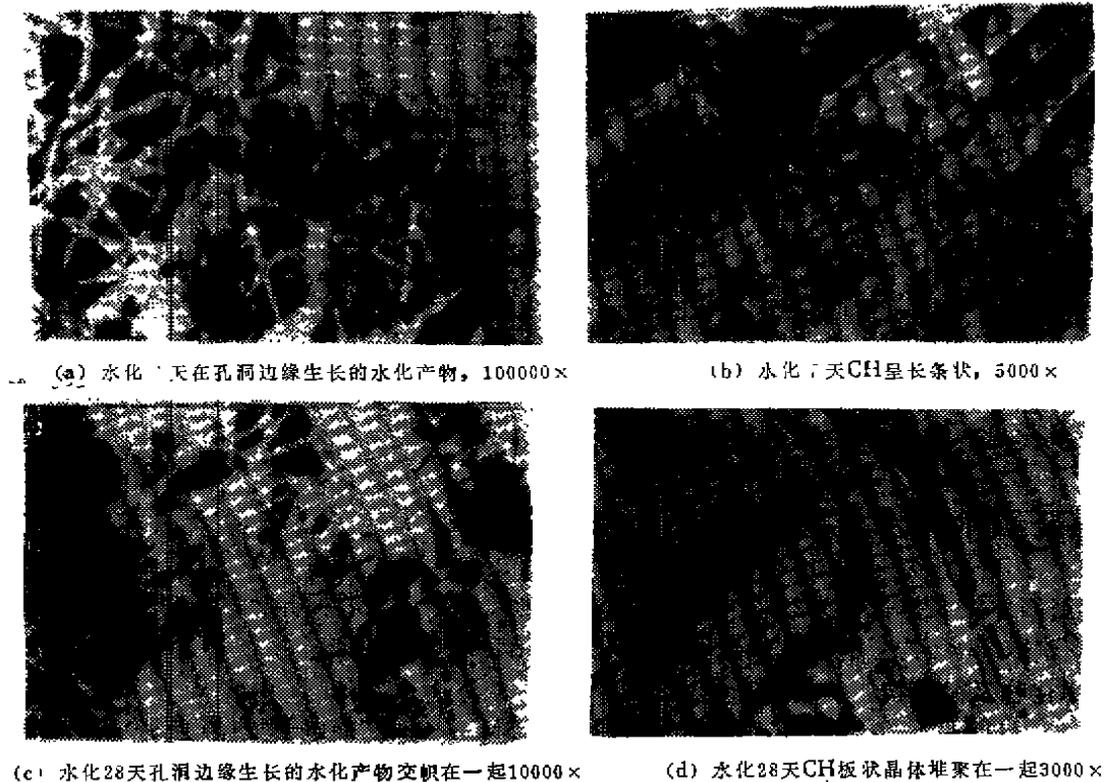


图4 煤矸石水泥不同龄期水化物形貌及微结构

由图3可见，水化7d、28d、90d的X射线衍射谱线基本相似，主要有水化物C—S—H凝胶、钙矾石（ AF_1 相）、 $Ca(OH)_2$ 、水化铝酸钙及少量的 AF_m 相，还有未水化的水泥熟料、自燃煤矸石中的诸矿物如石英、赤铁矿等。

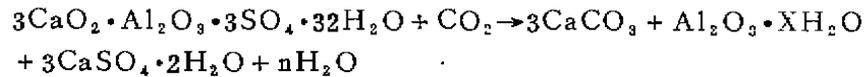
现将主要水化物分析如下：

1) $Ca(OH)_2$ 它主要来自硅酸盐水泥的水化、在X射线衍射谱线上的特征峰值（ 4.90Å 、 2.63Å 、 1.92Å ）无论在水化早期或后期均很明显，随着水化龄期的增加，特征峰值有降低趋势，水化3个月的衍射曲线上 4.90Å 的峰值明显下降。由扫描电镜观察，在煤矸石水泥的水化过程中，均能见到CH晶体，大多数呈片状集合体，在水化后期，CH片状晶体和水化硅酸钙凝胶等水化物紧密交织在一起。

2) 水化硅酸钙C—S—H凝胶，它是水泥水化时的主要水化物之一。在X射线谱上的衍射峰强度很弱，大多被其它物相的衍射峰或背景所淹没或重迭，但仍能见到其特征峰值，即 3.01Å 、 2.80Å 、 1.83Å 。在扫描电镜下的形态不一，水化早期呈絮凝状、纤维状覆盖在水泥粒子和煤矸石粉颗粒表面，水化后期呈絮团状、球粒状或网络状并与CH、 AF_1 及其它颗粒交织在一起，形成密集的镶嵌结构。

3) 钙矾石（ AF_1 相）由X射线分析，煤矸石水泥水化7d、28d均有 AF_1 相的特征峰

(9.76Å、5.60Å、3.85Å、2.55Å)存在, 仅是28天的峰值较7d的低矮, 在水化3个月的谱线上, 9.76Å峰值消失, 出现了 AF_m 相及方解石的峰值。由扫描电镜观察, 在水化早期, AF_t 相多半生长在孔洞边缘, 呈针棒状, 随着龄期增长, AF_t 相在水泥颗粒间穿插, 搭接, 与C—S—H凝胶交织在一起, 形成网络状结构。在水化后期 AF_t 相已不复存在。可能是由下列原因造成的。①在水化后期液相中的石膏被大量消耗, 影响了 AF_t 相稳定存在的条件。②在潮湿条件下, 无论高硫型或低硫型的水化硫铝酸钙都能被大气中的 CO_2 分解, 其产物为方解石、二水石膏和铝胶, 其反应方程如下:



这为水化后期的X射线衍射分析所证实。

4) SiO_2 相 它主要来自煤矸石粉。在水泥硬化体的X射线衍射谱上, 特征峰值较强(3.34Å、4.26Å、2.45Å、1.82Å)。在煤矸石水泥中无定形的 SiO_2 与CH结合生成水化硅酸钙, 在常温下, 晶相 SiO_2 被认为是稳定态属惰性物质, 只有在高饱和蒸汽的高温水热条件下与CH反应才能生成各种组成的水化硅酸钙。据资料介绍, CH的溶解度在25℃时为1.13~1.30g/l, 99℃时为0.25~0.60g/l, 174.5℃时为0.10~0.15g/l; 晶相 SiO_2 的溶解度在25~150℃时为0.006g/l, 174.5℃时为0.18g/l; 而无定形 SiO_2 的溶解度比石英大得多, 25℃时为0.10~0.14g/l, 174.5℃时为0.70~0.80g/l。由此可见, 在常温(25℃)下, 晶质 SiO_2 溶解度是极小的。随着温度上升, 对 SiO_2 来说是无论晶质或无定形的, 其溶解度增大, 而CH的溶解度则下降。对于自燃煤矸石水泥, 因石英溶解度太低, 而无定形 SiO_2 的含量较少(经测定为16%左右), 在100℃以内溶解度仍较CH的低, 故水泥浆体中的CH浓度高于 SiO_2 的浓度, 液相仍为CH所饱和。

在试验龄期内, 煤矸石水泥试件液相碱度较硅酸盐水泥试件低, 经过测定, 硅酸盐水泥试件碱度的平均值为12.50, 而煤矸石水泥试件在同龄期的平均值为12.10, 且随水泥龄期的增加而略有降低, 最低可降至11.80左右。

3.2 煤矸石水泥的结合水量

测定煤矸石水泥在不同龄期时的结合水量, 结合岩相分析, X射线分析试图说明其水化速度。图5为煤矸石水泥硬化体结合水量的变化曲线, 由图中可见煤矸石水泥的结合水量较硅酸盐水泥低, 结合水量随龄期增长而增加, 早期的增长较低, 28d以后增长率较高, 说明了煤矸石水泥的早期强度较低, 随着龄期的增加, 水化产物增多, 结合水量亦不断增加, 水化速度加速, 则后期强度增长率较快。

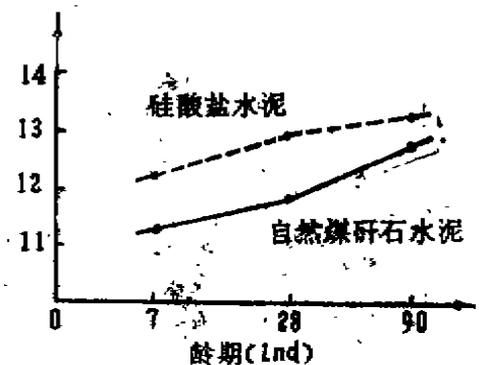


图5 煤矸石水泥硬化体结合水量变化曲线

4 蒸养条件下煤矸石水泥的水化

为了促进煤矸石水泥早期水化作用, 提高早期强度, 进行了蒸养试验, 试样配比与标养相同。试件成型后, 在室内静停24h, 带模蒸养, 养护制度为升温2h至100℃时恒温4h, 然

后自然冷却。试件出池后再标养至各龄期，测定其力学强度。

4.1 X射线衍射分析和扫描电镜分析

由图6、图7可见，煤矸石水泥浆体的水化物与标养情况下大致相同，主要有C—S—H凝胶、CH、AF₁及少量的水石榴子石（C₃AS₂，d值为3.01Å、2.68Å、1.60Å），方解石等矿物。水化物比标养早期发育得更完善，AF₁相呈短柱状、C—S—H凝胶呈密实粒状，互相交织在一起。

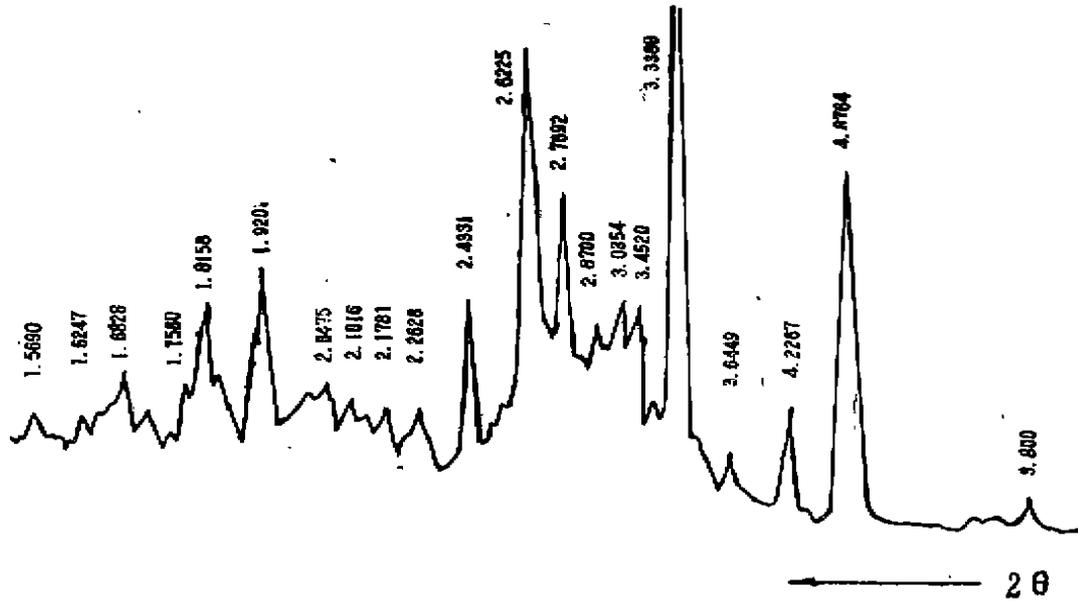


图6 煤矸石水泥蒸养后的X射线谱线



a) 孔洞边缘生长的AF₁呈短棒状交织在一起 5000× b) CH晶体堆聚，并被C—S—H凝胶覆盖 3000×

图7 煤矸石水泥蒸养后的电镜照片

4.2 蒸养条件下煤矸石水泥的强度

煤矸石水泥与对比试样硅酸盐水泥在不同养护条件下不同龄期的力学强度值列于表4中，蒸养后的强度发展曲线如图8所示。

表4 煤矸石水泥与硅酸盐水泥的力学强度 (MPa)

养护	试件	龄期				
		出池	7	28	90	180
标养	煤矸石水泥		26	34.2	48	60
	硅酸盐水泥		31	57	—	—
蒸养	煤矸石水泥	23.1/68*	24.8/73	29.8/87	64.9/189	650/189
	硅酸盐水泥	20.1/35	23.1/41	29.7/52	58/100	72.7/128

* 分子为蒸养后的强度值, 分母为相当于标养28d强度的百分数

由图8可见, 在蒸养条件下煤矸石水泥的抗压强度大于同龄期硅酸盐水泥, 蒸养出池后再进行标养, 试件强度仍随龄期而提高, 7d以前增长较慢, 28d以后的增长率较大。出池强度可达标养28d强度的68%, 出池后标养至7d强度可达纯标养28天强度的73%, 大于同龄期硅酸盐水泥的强度增长率, 这说明煤矸石水泥具有良好的蒸养性能, 在水化的早期进行水热处理, 能有效地激发煤矸粉中的活性组分, 由于温度升高可以提高煤矸石中无定形的 SiO_2 、 Al_2O_3 的溶解度和扩散速率, 促进二次水化反应, 改善水泥浆体结构, 从而提高其强度。

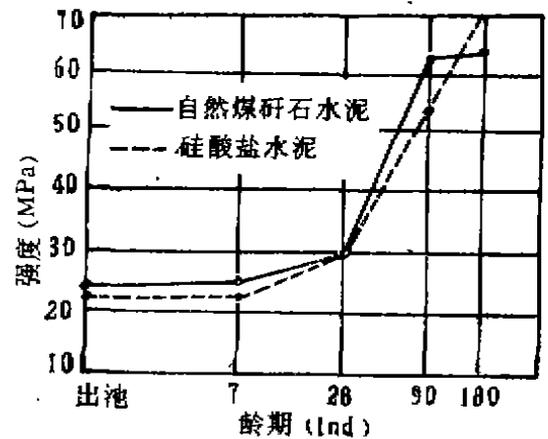


图8 蒸养后煤矸石水泥强度发展曲线

5 结论

1) 阜新自燃煤矸石属火山灰质混合材料, 其火山灰性试验合格, 可以用作煤矸石建筑制品及水泥掺合料。作425号山城水泥厂水泥掺合料时, 适宜的掺量为20~30%。

2) 自燃煤矸石水泥的水化产物是以C—S—H为主的水化硅酸钙凝胶、CH, 其次是水化铝酸钙、钙矾石以及少量水石榴子石等矿物, 水化物随龄期而发展, 互相交织在一起, 使结构渐趋致密, 强度持续发展。

3) 自燃煤矸石水泥的水硬化过程与其它火山灰质水泥相类似, 在常温下活性不能迅速的被激发, 早期强度发展较慢, 但后期强度发展较快, 在水热处理下能提高煤矸石中活性组分的溶解度和扩散速率, 可提高其强度, 尤其是早期强度, 故煤矸石水泥制品适宜于蒸汽养护。

参考文献

- 1 F·M·Lea. 水泥和混凝土化学. 中国建筑工业出版社, 1980
- 2 第七届国际水化化学论文集. 中国建筑工业出版社, 1985. pp.321—340
- 3 潘意祥、索力川等. 阜新自燃煤矸石物相分析. 重庆建筑工程学院学报, 1984, (4)

(编辑: 姚国安)

A STUDY OF THE HYDRATION AND STRENGTH DEVELOPMENT OF SPONTANEOUS COMBUSTION GANGUE CEMENT

Pan Yixiang *Qin Lichuan*

(Department of Building Material Engineering)

ABSTRACT In this paper, by means of X-ray analysis and scanning electron microscope technology, the hydration and strength development of spontaneous gangue cement under the condition of normal atmospheric temperature and steam curing are analysed. This work provides experimental and theoretical basis for the usage of spontaneous combusted gangue cement.

KEY WORDS spontaneous combusted gangue cement, hydration of cement, strength of cement