

Study on the Activation of the Fly Ash from Coal Gangue-Fired Power Plant and Gunning Material

Jie Chen¹, Qing-xiang Huang^{2,3}, You-mei Chen³

¹ School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, China;

² School of Energy Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, China;

³ Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention of Ministry of Education, Xi'an, China

Email: chenjie363@163.com

Abstract: Through the orthogonal experiment, the activation ingredient of fly ash from coal gangue-fired power plant and ingredient of the gunning material were studied, and the activation mechanism of fly ash was revealed. The microstructure of gunning material was analyzed with SEM image, compared with the SEM image of authentic sample added with raw fly ash. The research results show that the gunning material added with chemical activated fly ash has 9.1MPa and 24.8MPa standard compressive strength at 3d and 28d curing age respectively, which meet with the requirement towards the strength on mining engineering.

Keywords: coal gangue-fired power plant; fly ash; activation; gunning material; orthogonal experiment

矸石电厂粉煤灰的活化及喷浆材料研究

陈杰¹, 黄庆享^{2,3}, 陈有梅³

¹ 西安科技大学材料学院, ² 西安科技大学能源学院, 西安, 中国, 710054

³ 西安科技大学 教育部西部矿井开采及灾害防治重点实验室, 西安, 中国, 710054

Email: chenjie363@163.com

摘要: 采用正交试验方法研究了矸石电厂粉煤灰的活化配方及喷浆材料配方, 揭示了粉煤灰的活化机理。通过扫描电镜图谱分析了喷浆材料的微观结构, 并与基准试件进行了对比。研究表明, 所制备的喷浆材料, 3d 的抗压强度达到 9.1MPa, 28d 强度达到 24.8MPa, 符合采矿工程设计规范中的强度要求。

关键词: 矸石电厂; 粉煤灰; 活化; 喷浆材料; 正交试验

1 引言

近年来, 随着采矿科技的发展, 采矿与环境可持续发展日益受到重视, 提倡绿色开采和科学采矿成为必然趋势^[1,2]。煤炭工业的固体废弃物——煤矸石、煤泥等给煤矿企业造成的经济及环境负担日益显著^[3], 为此我国相继建成以煤矸石为主要燃料的发电厂 120 多座。煤矸石发电厂采用循环流化床燃烧技术, 具有突出的环保节能优势。但是煤矸石的灰份高, 发热量低, 粉煤灰排放数量相当可观, 且产出粉煤灰含碳量较高, 粉煤灰的品质低于国家建材标准中的三级灰品质标准, 按现有的粉煤灰活性理论, 认为此种粉煤灰的应用价值不高。因此矸石电厂粉煤灰至今大多没有商品化。除了少部分用以铺设矿区内自备公路外, 大

部分粉煤灰堆放在储灰池中, 给矿区造成较大的经济负担和环境负担。

西部矿产资源丰富, 地下开采工程量巨大, 每年掘进的地下岩石巷道达数百公里。壁后充填和锚喷支护等需消耗大量的混凝土。用以制作巷道支护的喷射混凝土需要消耗大量的水泥、河砂材料, 若能以矸石电厂粉煤灰较大比例地替代水泥、河砂, 不仅可减轻粉煤灰造成的经济和环境负担, 而且可以显著地降低掘进成本, 变废为宝, 达到矸石电厂与煤矿的双赢。

本文针对陕西某矿矸石电厂粉煤灰样品进行活化分析, 将其用于煤炭企业的壁后充填, 以期开发出劣质的矸石电厂粉煤灰利用的新途径。

2 实验

2.1 实验原材料

基金资助: 教育部新世纪优秀人才资助计划 (NCET-04-0971), 陕西省科技厅社发攻关项目 (2010K11-02-08)

Table1.Chemical compositions and physical properties of fly ash

(wt%)

表 1. 粉煤灰化学成分及物理性质

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	RO	IL	需水量比	含水量/%
43.22	4.87	22.41	5.29	1.53	1.43	1.69	19.58	113	37.8

秦岭水泥厂 PO32.5 普通硅酸盐水泥;陕西某矸石电厂湿排粉煤灰, 80 μ m 方孔筛筛余 47.6% (烘干), 为低钙粉煤灰, 活性较低。粉煤灰化学组成及物理性质如表 1 所示。

萘系高效减水剂 FDN-1, 掺量为胶凝材料掺量的 1%; XML-1 型速凝剂, 掺量为胶凝材料掺量的 3%。砂子, 细度模数为 2.73, 中砂; 化学活化剂为石灰 (市售磨细生石灰)、石膏 (市售磨细天然石膏)、硫酸钠 (工业纯)、三乙醇胺 (TEA)。

2.2 实验方法

矸石电厂粉煤灰的激活配方及喷浆材料配方采用正交试验获得, 正交试验因素与水平表见表 2。

表 2 中, 粉煤灰掺量是指粉煤灰等量取代水泥的质量百分比, 生石灰、三乙醇胺以及硫酸钠掺量是相对水泥掺量的质量百分比, 石膏掺量固定为 1.5%。按照因素水平表 2, 选择 L₉(3⁴) 正交表, 并依据具体配方, 计算出每个实验样品的混凝土配合比。混凝土设定密度为 2380kg/m³, 水灰比 1: 1, 砂率为 56%(砂中含石为 26.5%), 坍落度在 150~180mm 之间。按照以下工艺制度进行喷浆材料的制备:

粉煤灰+固体激活剂—混合均匀后陈腐24h→加碎石+砂子
+水泥—搅拌30s→添加少部分水—搅拌30s→添加剩余水
+减水剂+液体激活剂—搅拌150s→加入速凝剂—搅拌30s→
出料。

实验采用 100mm×100mm×100mm 立方体试模。装模后, 在 20±5℃ 环境中静置 24h, 拆模。拆模后的试件放在温度为 20±2℃、湿度为 95% 的标准养护室中养护。

采用无锡建筑仪器公司的 NYL-3000C 型抗压试验机测试实验样品的抗压强度; 日本电子的 JSM-5800 扫描电子显微镜(SEM)观察试样养护 28d 后碎屑的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 正交试验结果与分析

表 3 为按正交试验安排配方的各样品 3d、7d、28d 龄期的抗压强度以及凝结时间测试结果。

从表 3 可以看出, 所有配方的凝结时间均能满足喷浆材料对凝结时间的要求 (初凝时间小于 5min, 终凝时间小于 12min)。随着矸石电厂粉煤灰掺量 A 从 30% (A₁) → 40% (A₂) → 50% (A₃) 的增加, 其初凝时间和终凝时间逐渐减小, 这主要是由于矸石电厂粉煤灰烧失量达到 19.58%, 国内外普遍认为烧失量意味着粉煤灰中活性成分减少, 多孔碳使得粉煤灰需水量比大大增加, 达到 113 (表 1), 对于同样的水灰比,

Table2 The factor and level

表 2 因素与水平表

水平	因素 A 粉煤灰掺量 /%	因素 B Na ₂ SO ₄ /%	因素 C /生石灰/%	因素 D 三乙醇胺/%
1	30	1.0	5	0.01
2	40	1.5	7	0.05
3	50	2.0	10	0.1

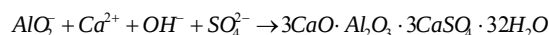
Table3 Ingredient and results of orthogonal experiment

表 3 正交实验配方及实验结果 s

样品序号	配方	初凝 时间	终凝 时间	抗压强度/MPa		
				3d	7d	28d
1	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁	4'02"	11'16"	7.8	13.5	23.5
2	A ₂ B ₂ C ₂ D ₁	3'57"	11'36"	8.0	13.7	24.3
3	A ₃ B ₃ C ₃ D ₁	2'48"	9'28"	8.2	14.6	25.4
4	A ₃ B ₁ C ₂ D ₂	2'56"	9'12"	8.1	13.9	26.1
5	A ₁ B ₂ C ₃ D ₂	4'15"	11'21"	8.9	15.2	25.9
6	A ₂ B ₃ C ₁ D ₂	3'56"	11'21"	9.9	16.6	24.8
7	A ₂ B ₁ C ₃ D ₃	3'53"	11'01"	6.5	12.9	18.4
8	A ₃ B ₂ C ₁ D ₃	3'01"	9'01"	6.8	13.1	19.6
9	A ₁ B ₃ C ₂ D ₃	4'01"	12'10"	7.6	13.3	20.6
10	粉煤灰掺量为 40%的基准混 凝土	3'01"	9'21"	6.1	10.2	16.1
11	不掺粉煤灰的 基准喷射混凝 土	4'42"	11'56"	14.3	20.9	31.4

其凝结时间就随着粉煤灰添加量的增加而降低。

抗压强度实验结果表明,所有配方样品的抗压强度低于不掺粉煤灰的基准喷射混凝土样品 11,但是均高于掺未活化的粉煤灰基准喷射混凝土样品 10,表明化学活化剂的掺加有利于提高矸石电厂粉煤灰的活性,提高其早期强度及中期强度。这主要是由于矸石电厂粉煤灰为低钙、低碱粉煤灰(表 1),CaO 含量只有 4.87%。因此在激活体系中,通过添加生石灰、石膏、硫酸钠来补充矸石电厂粉煤灰的天生“缺陷”^[6]。一方面在此引入了 Ca^{2+} ,有利于生成钙矾石,另一方面加入后反应生成 OH⁻使得体系的碱性增强,使粉煤灰在高碱度溶液中,与粉煤灰中的铝硅玻璃体中的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 发生火山灰反应^[7],生成具有较高强度和水硬性的水化硅酸钙(C-S-H)和水化铝酸钙(C-A-H),此外,CaO 遇水消解产生热量和消耗水可以促进粉煤灰活性的激发和降低硬化体系的孔隙率,使得胶砂强度得到提高。在激活体系中通过添加 SO_4^{2-} ,使得在 Ca^{2+} 作用下,与夹杂在粉煤灰颗粒表面的凝胶及溶解于液相中的 AlO_2^- 反应生成水化硫铝酸钙 AFt,反应式为:



部分水化铝酸钙也可与石膏反应生成 AFt:

$$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$$

生成的钙矾石 AFt 在粉煤灰颗粒表面形成纤维状或网络状包裹层(图 2),其紧密度要小于水化硅酸钙层,有利于 Ca^{2+} 扩散到粉煤灰颗粒内部,与内部活性 SiO_2 、 Al_2O_3 反应,使得粉煤灰的活性激发得以继续发挥。另外, SO_4^{2-} 生成的 CaSO_4 和 AFt 有一定的膨胀作用,可以填补水化空间的空隙,使硬化体的密实度提高,起到补偿收缩的作用,使得粉煤灰-水泥胶砂体系 28d 抗

压强度大幅提高,接近于纯水泥胶砂强度。

表 3 可以看出,配方 6 即配合比为 $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_1\text{D}_2$ 的 3d、7d 抗压强度最高,分别达到 9.9 和 16.6 MPa,配方 4 即配合比为 $\text{A}_3\text{B}_1\text{C}_2\text{D}_2$ 28d 的抗压强度最高,对于喷浆材料来说,其早期强度要求较高,因此,选择配方 6 为最优配比,即粉煤灰掺量为 40%,激活剂配方为石膏:石灰:硫酸钠:三乙醇胺=1.5%:3%:2%:0.05%,水灰比为 1:1,砂率 56%。该对比对粉煤灰的早期激活起到了最佳效果,28d 强度 24.8MPa 符合采矿工程设计规范中的规定(采矿工程设计规范中规定,喷射混凝土的抗压强度,28d 应达到 20~30MPa)。

化学活化通过添加廉价的石灰、石膏、硫酸钠等,将活化粉煤灰替代部分水泥,有利于降低煤炭行业的喷浆支护成本。

3.2 微观形貌分析

图 1、图 2 为按基准试样 10 和试样 6 样品碎屑的扫描电镜图谱。

从扫描图谱可以看出,基准配比试件的结构与优化配比试件的结构差异性很大,基准配比试件中水化产物较少,有大量的多孔碳存在,结构疏松;而掺加化学活化粉煤灰的优化配比试样可以明显看到生成大量的六方片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及交织在一起的针状钙矾石,这是强度增长最主要的因素。

4 结论

(1) 即粉煤灰掺量为 40%,激活剂配方为石膏:石灰:硫酸钠:三乙醇胺=1.5%:3%:2%:0.05%,水灰比为 1:1,砂率 56%。该对比对粉煤灰的早期激活起到了最佳效果,3d 的抗压强度达到 9.1MPa,28d

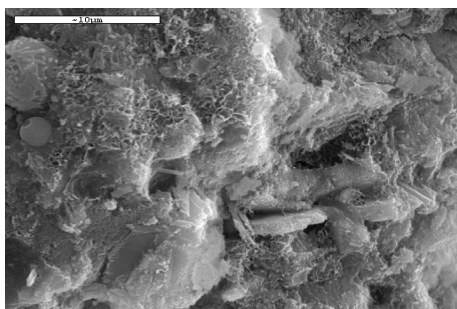


Figure.1. SEM image of authentic sample added with raw fly ash at 28d

图 1. 原状粉煤灰基准试样碎屑 28d 的 SEM 图谱

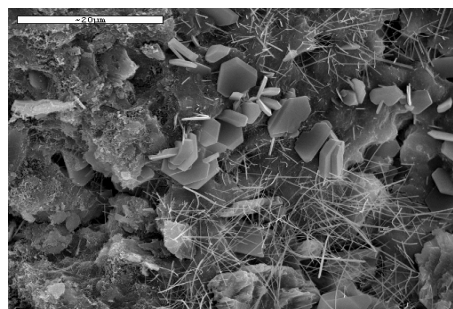


Figure.2. SEM image of sample 6 added with chemical activated fly ash at 28d

图 2. 化学活化粉煤灰试样 6 碎屑 28d 的 SEM 图谱

强度 24.8MPa 符合采矿工程设计规范中的规定。成本低廉,适用于煤炭企业的充填与支护,有利于降低充填成本。

(2)化学活化能有效提高矸石电厂粉煤灰的活化效果,工艺简单。

References (参考文献)

- [1] QIAN Ming-gao, MIAO Xie-xing, XU Jia-lin. Green mining of coal resources harmonizing with environment[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(1):1-7
钱鸣高, 缪协兴, 许家林. 资源与环境协调(绿色)开采[J]. 煤炭学报, 2007, 32(1):1-7
- [2] MIAO Xie-xing, QIAN Ming-gao. Research on green mining of coal resources in china: current status and future prospects[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2009, 26(1):1-14
缪协兴, 钱鸣高. 中国煤炭资源绿色开采研究现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报, 2009, 26(1):1-14
- [3] ZHOU Hua-qiang, HOU Chao-jiong, SUN Xi-kui, et al. Solid waste paste filling for none-village-relocation coal mining[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2004, 33(2):154-158
周华强, 侯朝炯, 孙希奎, 等. 固体废物膏体充填不迁村采煤[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(2):154-158
- [4] Qian Jueshi, Shi Caijun, Wang Zhi. Activation of blended cements containing fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(8):1121-1127.
- [5] Qian Jueshi. Fly-ash characteristics and fly-ash concrete[M]. Beijing: Science Press, Beijing, 2002.34-37.
钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社. 2002.34-37.
- [6] KE Guo-jun, YANG Xiao-feng, PENG Hong, et al. Progress of research on chemical activating mechanisms of fly ash[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(3):366-370
柯国军, 杨晓峰, 彭红等. 化学激发粉煤灰活性机理研究进展[J]. 煤炭学报, 2005, 30(3):366-370
- [7] Fernández-Jiménez A., Palomo A., Criado M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(6):1204-1209