

# Research on Hydration Properties of Blended Cement Based on Chemically Activated Coal Gangue

Chun Miao<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Shanghai Jianke Technical Assessment of Construction Co., Ltd., Shanghai

<sup>2</sup>Shanghai Research Institute of Building Sciences (Group) Co., Ltd., Shanghai

<sup>3</sup>National Center for Quality Supervision and Test of Building Engineering Materials, Shanghai

Email: mcspring@163.com

Received: Mar. 3<sup>rd</sup>, 2017; accepted: Mar. 21<sup>st</sup>, 2017; published: Mar. 24<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

In this paper, coal gangue is treated by means of chemical activation and hardened cement pastes with activated coal gangue were made. By specific strength concept, the pozzolanic effect of activated coal gangue could be investigated. Through the content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  surplus and the amount of chemically combined water, the hydration degree of activated coal gangue-cement system could be investigated. By means of X-ray diffraction (XRD), the hydration process of the cement system with activated coal gangue could be analyzed. The results show that, adding in chemical accelerant, activated coal gangue-cement system shows more profound hydration degree, with lower content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  surplus and higher chemically combined water amount. The main hydration products are C-S-H gel,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and sulfoaluminate hydrate ettringite. Along with hydration process, the hydration degree deepens gradually. Compared with no chemical activator system, the distribution of hydration products was much larger in this system.

## Keywords

Coal Gangue, Chemical Activation, The Pozzolanic Effect, Hydration Process

---

# 化学活化煤矸石—水泥复合体系水化性能研究

苗 春<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>上海建科检验有限公司, 上海

<sup>2</sup>国家建筑工程材料质量监督检验中心, 上海

<sup>3</sup>上海市建筑科学研究院(集团)有限公司, 上海

Email: mcspring@163.com

收稿日期：2017年3月3日；录用日期：2017年3月21日；发布日期：2017年3月24日

## 摘要

采用比强度法对化学活化煤矸石—水泥复合体系中活化煤矸石的火山灰效应进行评定；通过测定复合体系 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 剩余量和化学结合水量结合X射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)来研究其水化进程。结果表明：化学激发剂的加入降低了体系的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量，提高了体系水化初期结合水量；水化初期掺入激发剂体系的Xrd图谱中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 和 $\text{C}_3\text{S}$ 等峰值稍低于基准试样，并且二者之间的差值随着龄期的延长而增大，说明激发剂的掺入加速了煤矸石和水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间的反应，提高了煤矸石火山灰效应。

## 关键词

煤矸石，化学活化，火山灰效应，水化进程

Copyright © 2017 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

煤矸石是成煤过程中与煤伴生含炭量低的黑色废弃岩石，约占煤炭产量的10%~25% [1] [2] [3]。随着煤炭产量的逐年增加，越来越多的煤矸石未被利用，当前累计堆存量已达30亿吨以上[4] [5]，成为我国排放量和累积堆存量最大的工业废弃物之一[6]。因此若能对煤矸石综合利用，既可改善矿区环境又能减少占地节约资源，对于构建资源节约型、环境友好型社会起到巨大的积极作用。

煤矸石属粘土质类混合材，其火山灰效应源于粘土矿物分解所产生的活性 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，它们能与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次反应，通过局部化学反应和溶解-沉淀反应生成与水泥水化产物类似的反应产物[7] [8] [9]。煤矸石本身活性较低，通过化学激发可以提高其反应活性。化学激发主要是通过加入化学激发剂改变煤矸石水泥体系水化时外部条件加速煤矸石和水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间反应来促使煤矸石的火山灰活性提高的[10] [11] [12] [13]。

化学激发剂一方面可以激发煤矸石的活性，另一方面也会影响体系中水泥的水化进程[14] [15]，因此本文采用比强度法来评定化学活化煤矸石-水泥复合体系中活化煤矸石的火山灰效应；同时通过测定复合体系 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 剩余量和化学结合水量，结合X射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)来研究其水化进程，以探究煤矸石化学活化机理。

## 2. 原材料及试验方法

### 2.1. 原材料及其物性分析

实验所用的主要原料有煤矸石、水泥和化学激发剂。其中煤矸石来自江苏宜兴；水泥采用海螺 P.II 52.5R 硅酸盐水泥；化学激发剂选用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 分析纯化学试剂和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (模数为1.23， $\text{SiO}_2$ 含量为32.8%)。表1为原材料的化学成分表。

**Table 1.** Chemical compositions of the raw material (wt/%)**表 1.** 原材料的化学成分(wt/%)

原料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Loss
煤矸石	53.95	17.9	6.74	3.74	2.52	1.84	0.29	2.34	10.48
水泥	21.68	5.47	5.47	62.84	2.01	1.02	0.18	0.44	-

## 2.2. 试验方法

将活化煤矸石和水泥拌和(通过查阅文献[9][16]及前期探索实验,选择水胶比为0.3),于水泥净浆搅拌机中搅拌均匀,并在20 mm × 20 mm × 20 mm的净浆试模中振实成型、标养24 h后脱模,转入水中继续恒温养护至规定龄期,测定抗压强度;将试块敲碎后取核心部分制成颗粒状,于无水乙醇中终止其水化、粉磨,并于抽滤机中抽滤后烘干、密封保存,待用。

按GB/T176-2008《水泥化学分析方法》中的丙三醇—无水乙醇法测定Ca(OH)<sub>2</sub>含量;参照水泥熟料的烧失量测定方法测定化学结合水量;用D8-FOCUS型X射线衍射仪进行XRD分析。

采用蒲心诚教授[17]提出的比强度法计算各种化学活化煤矸石-水泥净浆体系火山灰效应指数来分析化学活化对煤矸石火山灰效应对体系强度的贡献。具体表达式如下:

$$P_{\text{火山}} = (R_{\square} - R_{\text{基}} \cdot q) / R_{\square}$$

式中:  $P_{\text{火山}}$ 为火山灰效应强度贡献率,表示火山灰效应对净浆强度贡献大小;  $R_{\text{基}}$ 为活化煤矸石-水泥净浆强度的绝对值,MPa;  $R_{\square}$ 为水泥净浆强度的绝对值,MPa;  $q$ 为胶凝材料中水泥占有的百分数, %。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 化学活化煤矸石的火山灰效应

化学活化煤矸石—水泥体系的配比、各龄期强度及火山灰效应强度贡献率见表2。其中激发剂掺量通过查阅文献[13]及前期探索实验确定。

从表2可以看出,不同化学激发剂对煤矸石的活性激发效果不同。其中,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系早期强度较高,火山灰效应强度贡献率也较高,但随着龄期的延长强度贡献率降低;而Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O对体系强度贡献率早期较低,体系早期强度相对较低,但随着龄期的延长,强度增长显著,贡献率也提高。

### 3.2. 化学活化煤矸石的水化机理分析

将化学激发剂掺入煤矸石—水泥体系中制备净浆试样。测定体系Ca(OH)<sub>2</sub>剩余量和化学结合水量并结合XRD来分析研究体系水化进程。

#### 3.2.1. 化学活化煤矸石—水泥体系的Ca(OH)<sub>2</sub>剩余量测定

对Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O作激发剂的煤矸石—水泥体系、未掺激发剂煤矸石—水泥体系以及纯水泥体系进行Ca(OH)<sub>2</sub>剩余量,结果见表3。

从表3中可以看出,化学激发剂的加入降低了体系的Ca(OH)<sub>2</sub>含量,这一方面可能是由于Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与煤矸石中活性铝硅相及熟料水化产生的Ca(OH)<sub>2</sub>发生反应促进了煤矸石的水化;另一方面可能是由于Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>能促进熟料的水化提高溶液的碱度,从而使煤矸石受到更强的激发,并易与Ca(OH)<sub>2</sub>发生反应,生成二次水化产物[18]。其中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作激发剂时,不同龄期的Ca(OH)<sub>2</sub>剩余量都最少,说明Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的作为激发剂对煤矸石—水泥复合体系的激发效果较好,能够使得体系保持较稳定的快速水化过程。

### 3.2.2. 化学活化煤矸石—水泥体系的化学结合水量测定

对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  作激发剂的煤矸石—水泥体系、未掺激发剂煤矸石—水泥体系以及纯水泥体系进行化学结合水量，其结果见表 4。

由表 4 可知，随着水化龄期的延长各体系的化学结合水量不断增长，其中仍以纯水泥体系的化学结合水量的增长最为显著。掺入化学激发剂的体系水化早期结合水量较高于未掺激发剂煤矸石—水泥体系，这说明这两种激发剂激发对体系的早期水化过程激发效果较好。水化后期  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系的化学结合水量比  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  要少，说明  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的对体系的后期贡献率小于  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，这也与 2.1 中得出的结论相符。

### 3.2.3. 化学活化煤矸石—水泥体系的 XRD 分析

对龄期为 3 d 和 28 d 的试样 C、H0、H1 和 H2 进行 XRD 衍射分析，结果如图 1~图 2 所示。通过分析这些图谱中不同龄期时各种矿物的特征峰的高度及变化，可以判断体系中胶凝材料的水化进程及矿物相组成的变化。

将图 1 中 H1 和 H2 试样的图谱分别与试样 H0 进行对比可以发现：掺入激发剂的试样  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  峰值

**Table 2.** Mix proportion, compressive strength and pozzolanic contribution rate of the blended system

**表 2.** 化学活化煤矸石—水泥净浆配比、强度及火山灰效应强度贡献率

编号	水泥/%	煤矸石/%	激发剂		抗压强度/MPa		$P_{\text{d}}$ /%	
			种类	/%	7d	28d	7 d	28 d
C	100	—	—	—	69.91	80.28	0	0
H1			$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4	56.85	59.50	0.139	0.056
H2	70	30	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2	48.79	59.96	-0.003	0.063
H0			—	—	43.68	54.60	-0.120	-0.029

**Table 3.** The content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  surplus in the blended system

**表 3.** 化学活化煤矸石—水泥体系  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  剩余量

编号	化学激发剂		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 剩余量/%		
	种类	掺量/%	3 d	7 d	28 d
C	—	—	5.40	6.48	8.40
H1	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4	4.96	6.02	5.00
H2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2	5.08	6.04	5.32
H0	—	—	5.28	6.23	7.24

**Table 4.** The amount of chemically combined water in different blended systems

**表 4.** 不同化学活化煤矸石—水泥水化各龄期化学结合水量

编号	化学激发剂		化学结合水量/%		
	种类	掺量/%	3 d	7 d	28 d
C	—	—	6.4201	11.7451	12.8287
H1	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4	5.9780	7.0697	10.7258
H2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2	5.9149	7.7835	12.1582
H0	—	—	5.1954	7.7214	11.0358

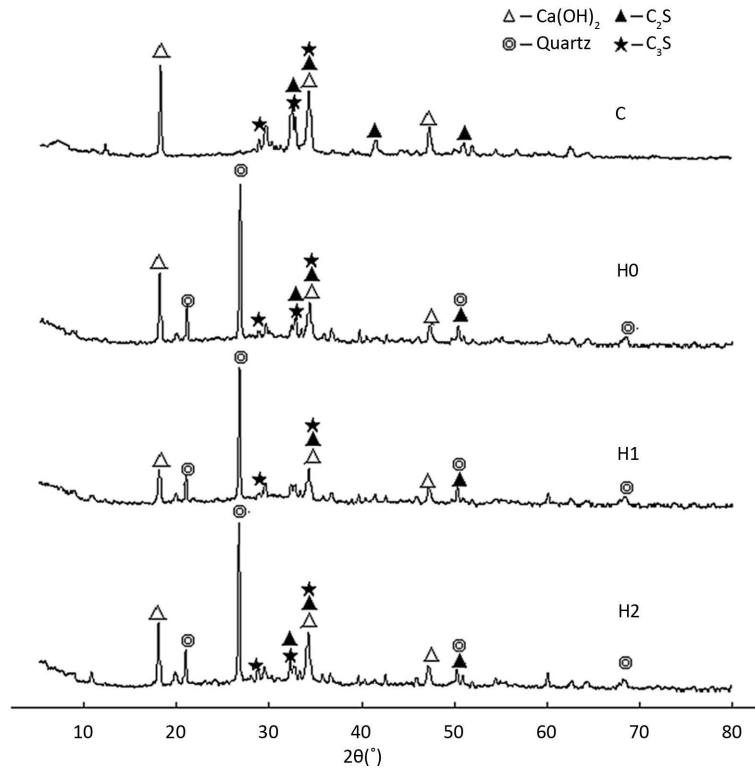


Figure 1. XRD pattern of the blended system for 3 days  
图 1. 化学活化煤矸石—水泥体系水化 3 d XRD 分析图谱

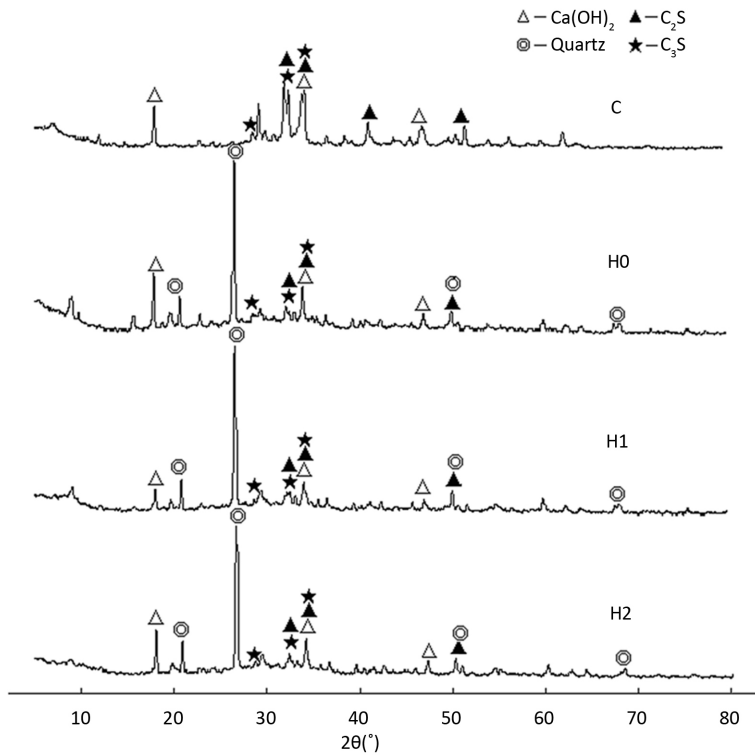


Figure 2. XRD pattern of the blended system for 28 days  
图 2. 化学活化煤矸石—水泥体系水化 28 d XRD 分析图谱

降低,同时 $C_2S$ 和 $C_3S$ 等矿物峰值稍有下降。这说明在煤矸石—水泥中掺入激发剂 $Na_2SO_4$ 和 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 在早期有利于煤矸石—水泥体系的水化并且在早期就导致了煤矸石中的活性矿物质溶出,参与二次水化反应,消耗部分 $Ca(OH)_2$ 。对比图2中试样H1和H2与H0的图谱可以发现,图1中的差距随着龄期的延长而变大,这说明随着水化龄期的延长,煤矸石在激发剂的作用下,参与二次水反应程度要高于不掺激发剂的体系,并且矿物的水化程度逐渐提高,水化产物量有较大增长。

#### 4. 结论

(1)  $Na_2SO_4$ 体系早期强度较高,火山灰效应强度贡献率也较高,但随着龄期的延长强度贡献率降低;而 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 对体系强度贡献率早期较低,体系早期强度相对较低,但随着龄期的延长,强度增长显著,贡献率也提高。

(2) 化学激发剂的加入降低了体系的 $Ca(OH)_2$ ,这说明化学激发剂能够较好的激发煤矸石的火山灰效应从而消耗大量的 $Ca(OH)_2$ 。其中 $Na_2SO_4$ 作激发剂时,不同龄期的 $Ca(OH)_2$ 剩余量都最少;

(3) 掺入化学激发剂的体系水化早期结合水量较高,说明化学激发剂对体系的早期水化过程贡献较大;水化后期 $Na_2SO_4$ 体系的化学结合水量比 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 要少,说明 $Na_2SO_4$ 的对体系的后期贡献率小于 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ;

(4) 水化初期掺入激发剂的试样XRD图谱中 $Ca(OH)_2$ 、 $C_2S$ 和 $C_3S$ 等峰值稍低于基准试样,并且二者之间的差值随着龄期的延长而增大。这说明激发剂的掺入加速了煤矸石和水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 之间的反应,提高了煤矸石火山灰效应。

#### 参考文献 (References)

- [1] Konsta-Gdoutos, M.S. and Shah, S.P. (2003) Hydration and Properties of Novel Blended Cements Based on Cement Kiln Dust and Blast Furnace Slag. *Cement and Concrete Research*, **33**, 1269-1276.
- [2] Song, S. and Jennings, H.M. (1999) Pore Solution Chemistry of Alkali-Activated Ground Granulated Blast-Furnace Slag. *Cement and Concrete Research*, **29**, 159-170.
- [3] 刘瑞芹. 煤矸石的综合利用分析[J]. 现代矿业, 2009(7): 140-142.
- [4] 丰曙霞, 王培铭, 刘贤萍. 水泥-煤矸石复合体系水化进程研究[J]. 山东建材, 2007, 28(5): 20-24.
- [5] 裘国华. 煤矸石、尾矿代粘土匹配低品位石灰石煅烧水泥熟料试验研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [6] 李化建. 煤矸石-水泥二元胶凝材料水化动力学研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2011(S2): 34-37.
- [7] 胡曙光, 王晓, 吕林女, 等. 煤矸石对硅酸盐水泥水化历程的影响[J]. 水泥, 2005(8): 5-7.
- [8] 王梅, 施惠生. 水泥-煤矸石复合胶凝体系的水化性能和微观结构初探[J]. 水泥技术, 2005(3): 32-35.
- [9] 刘贤萍, 王培铭. 硅酸盐水泥熟料-煤矸石混合水泥的界面结构[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 105-112.
- [10] He, C., Osback, B. and Makovicky, E. (1995) Pozzolanic Reactions of Six Principal Clay Minerals: Activation, Reactivity Assessments and Technological Effects. *Cement and Concrete Research*, **25**, 1691-1702.
- [11] Shi, C.J. and Day, R.L. (2001) Comparison of Different Methods for Enhancing Reactivity of Pozzolans. *Cement and Concrete Research*, **31**, 813-818.
- [12] 宋旭艳, 宫晨琛, 李东旭. 不同活化方法对煤矸石胶凝性能的影响[J]. 材料导报, 2004, 18(3): 99-102.
- [13] 顾炳伟, 王培铭. 化学激发剂对煤矸石及煤矸石水泥激发作用的比较研究[J]. 新型建筑材料, 2009, 36(5): 12-15.
- [14] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2): 209-215.
- [15] 崔自治. 粉煤灰活化措施研究[J]. 新型建筑材料, 2002(9): 22-25.
- [16] 刘贤萍, 王培铭. 活化煤矸石/粉煤灰水泥水化过程及性能差异[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(3): 371-375.
- [17] 蒲心诚. 应用比强度指标研究活性矿物掺料在水泥与混凝土中的火山灰效应[J]. 混凝土与水泥制品, 1997(3): 6-14.
- [18] 郭伟, 李东旭, 陈建华, 杨南如.  $Na_2SO_4$ 对煅烧煤矸石的激发效应[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 942-946.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[hjce@hanspub.org](mailto:hjce@hanspub.org)