

活化煤矸石-水泥凝胶体系 对氯离子的结合能力和结合机理

刘 杰

(保定市交通运输局 公路工程处, 河北 保定 071000)

摘要: 采用化学滴定法系统研究了水胶比为 0.4 煤矸石掺量分别为 0%、20%、30% 和 40% 的水泥-煤矸石凝胶体系对氯离子结合能力的影响规律。通过 XRD、DSC 和 TG-DTG 方法, 研究其结合机理。结果表明: 随煤矸石掺量的增大, 结合能力呈现先增加后降低趋势, 最佳掺量为 30%。超过此值, 经 DSC 和 XRD 微观分析表明, Friedel 盐(简称 F 盐)含量因水泥浆体的初级水化产物 CH 含量不足, 影响了煤矸石的二次水化反应的发挥而下降。活化煤矸石对氯离子的结合能力一方面因其高铝酸盐含量稀释了硫酸盐, 增加 AFm 相生成, 另一方面因其比表面积较大, 结构疏松对氯离子有一定吸附作用, 同时火山灰效应的发挥生成较多的 C-S-H 凝胶和水化铝酸盐相, 进而促进 F 盐的形成。

关键词: 水泥; 活化煤矸石; 氯离子; 结合机理; Friedel 盐

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-0373(2012)04-0096-06

煤矸石是煤矿生产过程中采煤和洗煤时被分离出来的废渣, 是我国目前排放量最大的工业固体废弃物之一, 目前累计已达 70 多亿 t^[1-3], 大量堆存的煤矸石不仅严重污染环境, 而且浪费日益枯竭的资源。因此, 煤矸石的处置和资源利用已成为环境保护和可持续发展亟待解决的问题。目前, 煤矸石除应用于煤矿填充、水泥工业、墙体材料外, 更多的用于道路工程中的路基填料^[4]。而通过煅烧增钙来激发煤矸石的活性并将其用作矿物掺合料, 将成为高效利用这一废渣的发展途径, 更便于用在道路工程和海工结构混凝土中^[5-7]。在海工结构混凝土中, 氯离子诱发钢筋锈蚀是其破坏的首要原因, 为提高基建工程的服役寿命, 在混凝土中掺加各种混合材料是降低氯离子扩散速率的有效途径之一。目前对掺硅灰、矿渣和粉煤灰抗氯离子渗透性能以及结合能力研究较多^[8], 而对活化煤矸石掺量以及对氯离子结合能力的影响规律和结合机理尚未系统研究, 这将很大程度上限制了煤矸石在重大工程中的应用。Tang et al^[9] 研究表明, 骨料和浆体的界面过渡区对氯离子的结合无影响。基于此, 采用化学滴定法系统研究了掺煤矸石净浆试件在氯盐侵蚀下对氯离子结合能力; 并通过 XRD、DSC 和 TG-DTG 方法研究了其结合机理。

1 试验原材料及方法

1.1 试验原材料

湖北华新水泥厂生产的 52.5 级的硅酸盐水泥; 经 700 °C 煅烧的活化煤矸石, X 衍射见图 1, 主要结晶矿物为石英, 同时存在大量的无定形非晶态物质, 粒径分布见图 2, 其中 D_{50} 为 11.15 μm 。以上材料的化学组成见表 1。

1.2 配合比设计和氯离子含量测试方法

氯离子结合能力为水泥净浆试件, 水胶比为 0.4, 煤矸石取代量分别是 0%、20%、30% 和 40%, 其试样编号依次是 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#]。成型尺寸为直径 40 mm、厚 3 mm, 硬化成型后标养 28 d, 放入氢氧化钙饱和

收稿日期: 2012-09-13

作者简介: 刘杰 男 1972 年出生 高级工程师

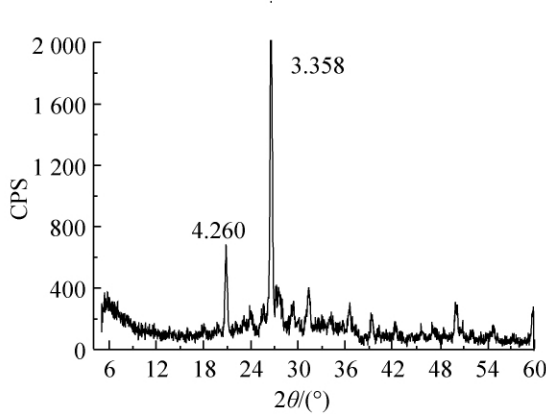


图1 煤矸石的 XRD 衍射图

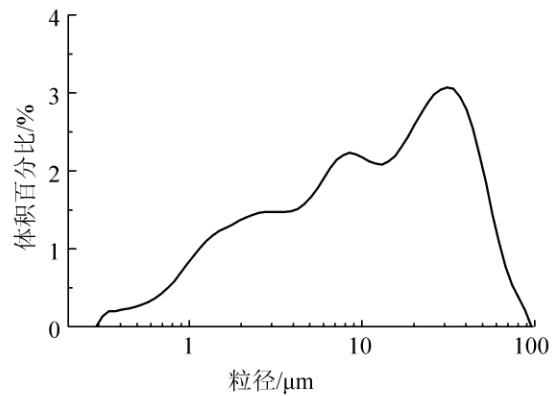


图2 煤矸石的粒径分布图

的 2 mol/L 的氯化钠溶液中密封浸泡。试样中氯离子含量测试是将在氯盐浸泡液达到平衡的试件取出破碎成粉状,置于 105 °C ± 5 °C 烘箱中烘 24 h,采用《水运工程混凝土试验规程》(JTJ270—98)方法进行^[4]。

表1 原材料的化学组成

表 1 原材料的化学组成									wt / %
材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI
华新水泥	21.06	6.04	3.63	63.98	2.67	0.25	0.67	1.98	1.38
石膏	33.14	—	—	—	—	45.14	—	20.96	—
煤矸石	55.24	18.18	4.18	15.14	1.23	0.17	0.20	0.52	1.98

1.3 试样制备以及微观测试仪器

将配合比相同净浆(盐溶液浸泡至 180 d)试件压碎,取其中心部位样品在玛瑙研钵里进行研磨,边磨边加无水乙醇(分析纯)以防止碳化,研磨至 0.08 mm 以下,经真空干燥进行 XRD 和热分析试验。

XRD 采用日本 Rigaku 公司生产的 D/MAX-III A 进行测定,仪器参数为 CuKα 靶,加速电压 36 kV,电流 40 mA,波长 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 2θ 角度扫描范围选取为 $5^\circ \sim 60^\circ$,扫描步长为 0.02° 。

采用美国 TA 公司生产的 SDT Q600(即 Simultaneous DSC-TGA)热分析仪进行热分析试验,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 矿物掺合料结合氯离子的评价指标

掺矿物掺合料的水泥基材料结合氯离子的能力由两部分组成,一部分是未水化水泥及其水化物结合的氯离子,另一部分是矿物掺合料及其火山灰反应生成的水化物结合氯离子。由于矿物掺合料的变化对结合能力的绝对值有很大影响,用结合能的绝对值难以作科学判断和准确表征,本文采用以下指标来评价水泥和煤矸石结合氯离子效应的指标^[5]。(1) $C_{\text{equ}} = C_b/q$; (2) $f = C_{\text{equ}}/C_o$; (3) $C_{\text{pozz}} = C_{\text{equ}} - C_o$; (4)

$$P_{\text{pozz}} = (C_{\text{pozz}}/C_{\text{equ}}) \times 100\%$$

各式含义如下:

(1) 等效结合能力 C_{equ} (mg/g): 水泥基材料中单位水泥结合氯离子的量。

(2) 结合能力影响因子 f , 等效结合能与纯水泥的氯离子结合能的比值。如果 $f > 1$, 则矿物掺合料对提高结合能力有正效应作用, 反之若 $f < 1$, 则矿物掺合料是负效应作用。

(3) 矿物掺合料的氯离子结合能 C_{pozz} (mg/g): 等效结合能与纯水泥的结合能之差。

(4) 矿物掺合料结合氯离子的贡献率 P_{pozz} (%): 水泥基材料中矿物掺合料的结合能与其等效结合能之比。

2 试验结果与分析

2.1 煤矸石掺量对水泥基材料结合能力的影响

掺 0%、20%、30%、40% 的煤矸石-水泥浆体, 标养 28 d, 然后将其放入 2 M 氯化钠溶液中浸泡 180 d, 则其 Cl^- 结合能力见图 3。从图中可以看出氯离子结合能力呈现先增加后减小趋势, 最佳掺量为 30%, 其

结合能是 28.12 mg/g。就水泥基材料而言,结合氯离子的增加率依次是 10.70%, 41.98% 和 25.89%。水泥基材料结合氯离子的量既有水泥贡献,也有煤矸石贡献,不能很好的反映煤矸石对结合能力的贡献大小及其变化规律。图 3 中的等效结合能和煤矸石的结合能曲线反映出掺煤矸石提高了水泥基材料氯离子的能力,且随着掺量的增加,两种结合能均增大,但是掺量大于 30% 后,增长幅度减小。

图 4 显示了水泥和煤矸石对水泥基材料的氯离子结合能贡献率,随着煤矸石掺量的增大其贡献率逐渐增大,但是当掺量大于 30% 后,贡献率的增长幅度降低。单位煤矸石对结合氯离子的贡献率在掺量 30% 时最大,进一步说明煤矸石存在一个最佳掺量范围。

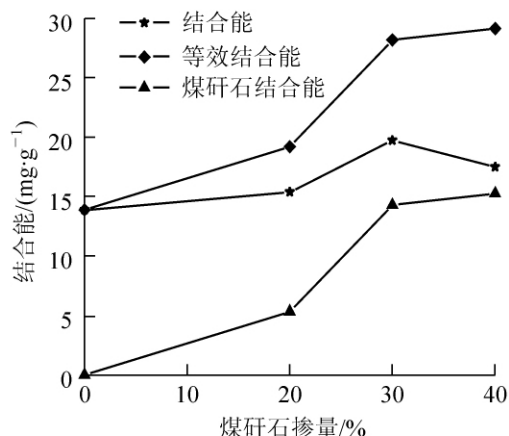


图 3 煤矸石掺量对氯离子结合能力的影响

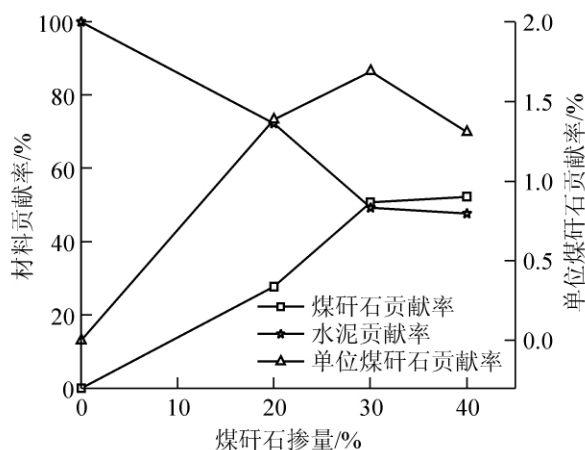


图 4 材料组成对其氯离子结合能力的贡献率

2.2 水泥-煤矸石体系微观结构分析

图 5 是在 2 M NaCl 溶液浸泡试样的 XRD 图。从图谱中明显看出,在 $d = 0.790 \text{ nm}$ 、 $2\theta = 11.26^\circ$ 附近出现了明显的衍射峰,其强度峰值随煤矸石掺量增大而增大,该位置峰可能是 F 盐的特征峰,因另一种水化产物 C_4AH_{13} 的第一强度峰也在这一位置附近^[8]。需要强调的是,仅根据 XRD 分析难以判定该峰是否为 F 盐,还需要通过热分析进一步确定。另外, Suryavanshi et al^[9] 认为 F 盐的第 2 和第 3 特征峰分别在 0.285 和 0.220 nm 附近,而 Luo^[10] 认为 F 盐的强度峰分别在 $d = 0.800$ 、 0.382 、 0.282 nm 附近。而本文研究中,在 $2\theta = 22.8^\circ$ 、 $d = 0.278 \text{ nm}$ 和 $2\theta = 32.6^\circ$ 、 $d = 0.216 \text{ nm}$ 附近出现了相应的衍射峰,这和文献^[9] 基本一致。XRD 衍射图谱中还有重要的水泥水化结晶产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (简式 CH), 随煤矸石掺量增加,其强度峰值在降低,在煤矸石掺量超过 30%, CH 峰降幅度很大,在掺量达 40% 时部分特征峰消失。CH 峰值降低主要有两方面的原因,一方面是随着煤矸石掺量增加试样中水泥含量减少,水泥水化生成的 CH 减少;另一方面是煤矸石的二次水化消耗了部分 CH。同时在掺煤矸石试样的衍射图谱中还有 SiO_2 衍射峰,主要是煤矸石含有结晶完好的惰性石英所致。

图 6 是 F 盐和 CH 的半定量分析。从图 6 中可以直观看出,随煤矸石掺量增加, F 盐的衍射峰面积呈现先增加后降低趋势。与 1[#] 相比, 2[#]、3[#] 试样衍射峰面积一次提高了 16.0%、100.1%、86.2%, 这说明水泥基材料中 F 盐的含量增大,即对氯离子的化学结合能力增强。但是当煤矸石掺 40% 时,衍射峰面积增长幅度略有下降,这反映煤矸石对提高水泥基材料结合氯离子能力有很大贡献,它存在一个最佳掺量范围。同时随煤矸石掺量的增加,水化物中 CH 的含量减少,其衍射峰面积大小与煤矸石掺量(或水泥含量)不成线性关系,而是随着煤矸石掺量增大, CH 含量减小梯度增大,即消耗了更多的 CH。

图 7 和图 8 分别为华新水泥在不同煤矸石掺量下的 F 盐和 CH 的 DSC 和 TG-DTG 热分析图。DSC 精度和灵敏度都优于 DTA, 本文用于进行定性,而 TG-DTG 曲线能明显区分热失重阶段起止点,准确显示出微小质量的变化,用于定量分析。从 DSC 图中可以明显地看出,在 50 ~ 600 °C 范围有 3 个明显的吸热峰, TG-DTG 对应 3 次明显的热失重。依据热分析图谱理论和水泥化学的相关原理可知,它们分别是在 100 ~ 180 °C 存在一个大的吸热峰, C-S-H 凝胶和钙矾石都在此范围脱水,由前面 XRD 分析知在氯化钠溶液浸泡的浆体,其水化产物几乎不存在钙矾石,故此范围的脱水主要是 C-S-H 凝胶。在 250 ~ 400 °C 的有

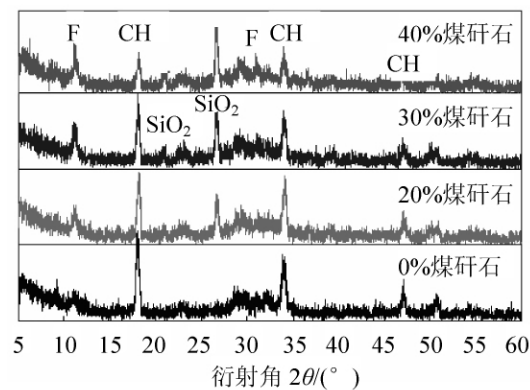


图5 水泥-煤矸石体系中的水化产物的 XRD 衍射图

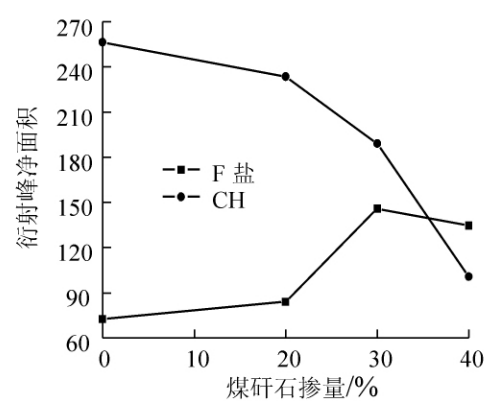


图6 水化物中 F 盐和 CH 含量的 XRD 半定量分析

一个吸热峰,主要是 F 盐分解,而 C_4AH_{13} 的吸热峰不在该位置,故可断定净浆试样有 F 盐生成。氢氧化钙分解的吸热峰在 $400 \sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从 TG-DTG 热分解过程来看,在 $100 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,随温度升高,TG 曲线失重速率增大,相应 DTG 曲线在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上有个峰谷,表明此时 C-S-H 凝胶的脱水质量变化率达到最大值,但随煤矸石掺量的提高,TG 曲线的失重速率在降低,DTG 的峰谷也在降低,进而脱水峰的面积也在减小,在 $342\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右 F 盐的质量变化速率达到最大。在 $400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,明显看出随煤矸石掺量的增加脱水峰的面积在减少,依次是 $1^{\#} > 2^{\#} > 4^{\#}$,说明掺加煤矸石后,因二次水化反应消耗了更多的 CH,与 XRD 分析完全吻合。与吸热峰相对应有三个明显的热失重,热失重分析结果见表 2。 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 试样 F 盐的失重量依次是 3.49%、3.34%、3.39%。F 盐的失重量反映了水泥基材料对氯离子的化学结合能力,失重量越大,其结合能力越强。

表 2 煤矸石的氯离子结合能力效应热分析结果

试样 代号	水泥基准 结合能 / %	等效结合 能 / %	煤矸石的 结合能 / %	结合能影 响因子	煤矸石的结 合能贡献率 / %	水泥的结 合能贡献率 / %
1 [#]	3.49	3.49	0	1	0	100
2 [#]	3.34	4.18	0.68	1.19	16.40	83.60
4 [#]	3.39	5.65	2.16	1.62	38.23	61.77

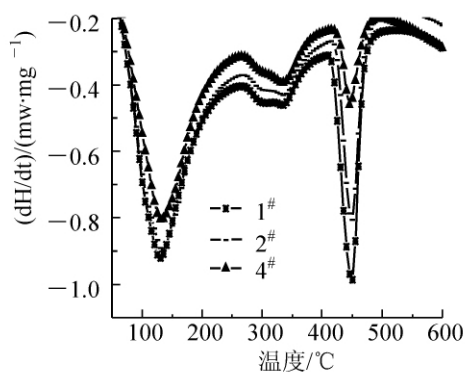


图7 煤矸石掺量对水化产物影响的 DSC 图

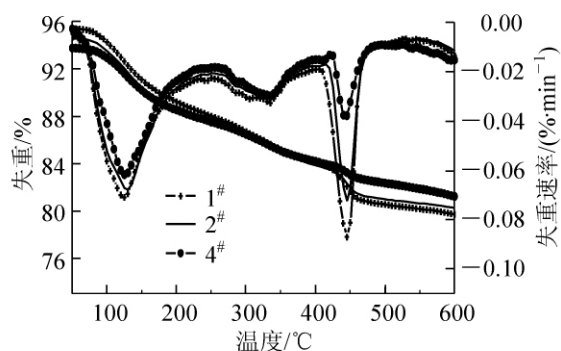


图8 煤矸石掺量对水化产物影响的 TG-DTG 图

但是从热分析的绝对失重量来看,随着煤矸石掺量的增加,F 盐的失重量减小,这反映煤矸石的掺入降低了水泥基材料化学结合氯离子的能力。但如果用 F 盐的失重量表征结合能,按照 1.4 指标评价矿物掺合料结合氯离子效应的评价方法,其煤矸石的效应参数由表 2 可以看出 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 试样的等效结合能依次是 3.49%、4.17%、5.65%,即随煤矸石掺量的增加,等效结合能提高,对水泥基材料结合氯离子的贡献率增大。 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 试样 CH 的失重率分别是 4.13%、3.25%、2.19%,即随煤矸石掺量增加,CH 的失重率减小,这也说明掺煤矸石时,水泥基材料水化消耗了部分氢氧化钙,二次水化反应增加了水化铝酸盐矿

物,间接说明提高了水泥基材料对氯离子的结合能力。

通过 X 衍射和 DSC 相结合证实在 $d = 0.790 \text{ nm}$ 的衍射峰是 F 盐, X 衍射的半定量分析和 TG-DTG 定量分析了 F 盐和 CH 衍射峰面积的变化关系,以及热失重率。均证实:煤矸石的掺入提高了氯离子的结合能力,而且存在一个最佳掺量,即 F 盐在超过 30% 时,虽有增长,但幅度很小,同时 CH 的下降幅度也很大,这对混凝土中的钢筋保护是不利的。

3 F 盐的形成机制以及水泥-煤矸石胶凝体系结合氯离子的机理分析

F 盐的形成与 C_3A 的水化过程密切相关。胶凝材料中的 C_3A 与水反应生成水化铝酸化合物,如 C_4AH_{13} 及其衍生物,其结构单元是以配位阳离子 $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ 八面体层状结构为基础,是 AFm 家族中的一种,这种结构特征决定了它们均可以与许多阴离子相互作用。Suryavashi^[9] 认为 F 盐一小部分是 C_4AH_{13} 及其衍生物层状结构中 OH^- 被氯离子取代形成,同时释放出 OH^- ,而大量 Cl^- 被直接吸附到层间而形成 F 盐,没有释放 OH^- 。这样孔溶液中有过剩的 Na^+ ,引起电价不平衡,所以等量的钠离子因 C-S-H 凝胶层有较大的比表面积和部分阳离子像 Al^{3+} 和 Fe^{2+} 可以取代 C-S-H 凝胶层中 Si^{4+} ,单价阳离子像 Na^+ 就被吸附到 C-S-H 凝胶层中。而 Jones et al^[11] 最新研究了 F 盐的形成,认为 Suryavashi^[9] 所谈到的吸附机制也首先是进行离子交换即钠离子吸附到 C-S-H 凝胶层时要先与表面硅羟基进行离子交换,释放出的离子被孔溶液中的 OH^- 吸附形成水,这样溶液的 pH 降低,这就意味着更多的 AFm 中更多的 OH^- 与氯离子进行交换,形成 F 盐直接吸附的氯离子占小部分。Jones^[11] 也认为 F 盐的形成是离子交换为主导。

通过煤矸石掺量在一定范围内提高水泥基材料对氯离子的结合能力,表明 F 盐的形成主要以离子交换为主导。就水泥-煤矸石结合氯离子而言,首先与水泥浆体相比,纯煤矸石对氯离子的结合力稍低一些,在 C-S-H 凝胶结构中,阳离子如 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子可以取代 Si^{4+} ,由于电荷的不平衡,而煅烧后煤矸石结构疏松,中微孔较多,比表面积也较大^[12],其表面通过气孔与煤矸石内部空腔相连,这样对离子半径小,电负性极强的氯离子有较强的物理吸附作用;其次就化学组成而言,水泥中的 SO_3 等效含量达 1.98%,而煤矸石中 SO_3 仅 0.52%,与纯水泥浆体而言,煤矸石的掺入相当于稀释了浆体中 SO_3 含量,降低了 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 生成,所以煤矸石-水泥混合浆体对 Cl^- 的结合力随着煤矸石掺量(30% 以下)的增多化学结合能力在增强;再次,煤矸石中的 Al_2O_3 含量明显高于水泥,所以水泥-煤矸石凝胶体系水化产物中的 C_3A 含量比纯水泥高得多,由于 C_3A 能结合氯离子生成 F 盐,所以煤矸石结合氯离子的潜力比纯水泥大;第四,活化煤矸石中含有大量无定形 SiO_2 和 Al_2O_3 ,其二次水化反应生成较多的 C-S-H 凝胶和水化铝酸钙及其衍生物,一方面生成的水化铝酸钙与 Cl^- 和 OH^- 进行离子交换生成较多的 F 盐,另一方面二次水化反应生成的主要是 C-S-H 凝胶,具有较大的比表面积,可通过胶粒表面所带负电荷产生的扩散双电层而对水泥-煤矸石体系孔溶液中阳离子产生较强的吸附结合作用,使得阳离子首先要 C-S-H 表面硅羟基进行离子交换,会使水化铝酸钙中更多的 OH^- 与氯离子进行交换,形成 F 盐,进而强化了对氯离子的结合作用。这里强调的是煤矸石的掺量超过 30% 后,水泥含量降低使水泥浆体的初级水化产物 CH 的数量不足,影响了煤矸石的二次水化反应的发挥,水化铝酸钙和 CH 都降低导致水泥-煤矸石体系对 Cl^- 结合交换能力下降。

4 结论

(1) XRD 和 DSC 微观分析相结合,能较好表征水泥-煤矸石凝胶体系在氯盐溶液形成 F 盐,即第一强度峰出现在 $d = 0.790 \text{ nm}$, $2\theta = 11.26^\circ$ 附近,峰谷在 342°C 左右。

(2) 随煤矸石掺量的增大,水泥-煤矸石凝胶体系对氯离子的结合呈现先增后降趋势,当超过 30% 时,因水泥浆体的初级水化产物 CH 数量不足,影响了煤矸石的火山灰效应发挥,导致对氯离子的结合能力下降;单位煤矸石的贡献率更好地反映煤矸石作用以及评价煤矸石的效应。

(3) 煤矸石对氯离子的结合,首先因活化煤矸石结构疏松,比表面积大,微小孔多能吸附离子半径较小,电负性极强的氯离子。其次因二次水化反应生成较多的 C-S-H 凝胶和水化铝酸盐,有利于 F 盐的形

成。再次,高铝酸盐含量的煤矸石掺入相对稀释了硫铝酸盐,增加了 AFm 生成,也促进了 F 盐的生成。

参 考 文 献

- [1] 宋旭艳,宫晨琛,李东旭. 煤矸石活化过程中结构特性和力学性能的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 358-363.
- [2] 袁玉卿,王朝辉. 道路用煤矸石研究 [J]. 交通标准化, 2009(11): 199-203.
- [3] 葛林瀚,杜慧,周春侠. 煤矸石的危害性及其资源化利用进展 [J]. 煤炭技术, 2010, 29(7): 9-11.
- [4] 雷剑,王朝辉,高志伟,等. 高速公路煤矸石路基包边土厚度分析 [J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2011, 31(1): 22-25.
- [5] 孙国文,管学茂,孙伟,等. 水泥-矿渣体系对 Cl^- 结合能力及机理研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(7): 39-43.
- [6] Tang Luping, Lars-Olof Nilsson. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars [J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(2): 247-253.
- [7] 管学茂,孙国文,姚燕,等. 高性能水泥基材料结合外渗氯离子能力的测试方法对比 [J]. 混凝土, 2005(11): 36-39.
- [8] Suryavanshi A K, Narayan R Swamy. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(5): 729-741.
- [9] Suryavanshi A K, Scantlebury J D, Lyon S B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(5): 717-727.
- [10] Luo R, Cai Y B, Wang C Y. Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(1): 1-7.
- [11] Jones M R, Macphree D E. Studies using ^{27}Al MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(2): 177-182.
- [12] 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.

Binding Capacity and Mechanism of Chloride Ion in Activated Coal Gangue Dosage and Cement System

Liu Jie

(Highway Engineering Department of Baoding Transport Administration, Baoding 071000, China)

Abstract: The binding capacity and mechanisms of chloride ion in hydrated cementitious paste ($w/b = 0.4$) with 0%, 20%, 30% and 40% mass fraction of activated coal gangue is respectively investigated by chemical titration analysis, X-Ray Diffractometry (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry-Differential Thermogravimetry (TG-DTG). Results indicate that chloride binding capacity of cement-based materials is increased initially and then decreased with increasing of activated coal gangue dosage. Friedel's salt content is dropped due to lack of portlandite in the number of initial hydrated products of cement paste so that influenced second hydration reaction of coal gangue. The reason of activated coal gangue bound chloride ion is as follows. Firstly, coal gangue with higher aluminates content dilutes sulphates and then adds the formation of AFm phase. Secondly, part of chloride ion is absorbed for its higher specific surface area and loose structure. C-S-H gel and hydrated aluminates phase content is enhanced with the pozzolanic effect of activated coal gangue, which is the last, and also the most important for the formation of Friedel's salt.

Key words: cement; activated coal gangue; Chloride ion; binding mechanisms; Friedel's salt

(责任编辑 车轩玉)