

戚庭野, 郭育霞, 李 振, 等. 机械破碎后煤矸石在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的活性特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(6): 1339–1346. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.3052

Qi Tingye, Guo Yuxia, Li Zhen, et al. Activity characteristic of mechanical crushed coal gangue in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(6): 1339–1346. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.3052

机械破碎后煤矸石在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的活性特征

戚庭野^{1,2}, 郭育霞^{1,2}, 李 振^{1,2}, 冯国瑞^{1,2}, 李 典^{1,2}, 贾学强^{1,2}, 康立勋^{1,2}

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西省绿色矿山工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘 要: 为研究在 48 h 内机械破碎后的矸石粉末在不同浓度的氢氧化钙溶液中火山灰反应特性和活性离子溶出特性, 采用 X 射线衍射仪、热场发射扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱仪分别对矸石粉末浸入 1 mol/L 和 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中不同时间段的滤渣矿物成分、微观形态和红外光谱进行分析和观测, 同时运用电感耦合等离子体发射光谱仪和电导率仪分别对滤液的活性离子浓度和电导率进行测定。结果表明: 机械破碎后的矸石具有火山灰活性, 在两种浓度矸石- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, 活性离子 Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} 浓度均在 6 h 和 24 h 达到峰值; 活性离子来源于矸石中高岭石 Al—O 和 Si—O 键能的变化, 溶解时间越长, 键能变化越明显; 矸石在两种浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中表面形态, 都经历了片状矿物的裸露→薄片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的附着→小颗粒活性物质的析出→花瓣状产物的生成向针柱状产物转变的过程; 随溶解时间的增加, 1 mol/L 和 0.1 mol/L 矸石- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的电导率均呈下降趋势, 且前者的火山灰反应程度明显高于后者。

关键词: 机械破碎; 煤矸石; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液; 活性特征

中图分类号: TD823.7 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2015)06-1339-08

Activity characteristic of mechanical crushed coal gangue in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

QI Ting-ye^{1,2}, GUO Yu-xia^{1,2}, LI Zhen^{1,2}, FENG Guo-rui^{1,2}, LI Dian^{1,2}, JIA Xue-qiang^{1,2}, KANG Li-xun^{1,2}

(1. College of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Province Research Center of Green Mining Engineering Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to investigate the pozzolanic reaction degree and active ions dissolution of gangue powder in different concentration $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions in 48 hours dissolving time, the mineral, micromorphology and infrared spectrum of residue in different dissolving times were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Transmission Electron Microscopy (FETEM) and Fourier Transform Infrared Spectrum (FT-IR), and the active ion concentration and conductivity of filtrate were measured by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) and conductivity meter. The results indicate that: The gangue has pozzolanic activity after grinding, the variation trend of Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} ions concentration appears similar in 1 mol/L and 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions with increasing dissolving time, it appears two peaks at 6 and 24 hour; It results in dissolving active ions that changed the Al—O and Si—O bond energy from kaolinite in gangue, the longer time gangue dissolve, the more clearly change of bond energy appears; The micromorphology of gangue goes through from the bareness of flaky mineral to the adhesion of lamellar form $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystal, and then the precipitate of small active particle, finally the generation of petals shape products.

收稿日期: 2015-02-21 责任编辑: 张晓宁

基金项目: 国家优秀青年科学基金资助项目(51422404); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-11-1036); 山西省青年科技研究基金资助项目(2014021035-1)

作者简介: 戚庭野(1984—), 男, 吉林集安人, 博士研究生, E-mail: qty198402@163.com. 通讯作者: 冯国瑞(1976—), 男, 山西阳城人, 教授, 博士生导师, E-mail: fguorui@163.com

transforming into needle-like or pillar-like products; The conductivity of 1 mol/L and 0.1 mol/L gangue - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution appears a decreasing tendency, the degree of pozzolanic reaction in 1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution appears higher than in 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution.

Key words: mechanical crush; gangue; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution; pozzolanic activation

煤矸石是采煤和洗煤过程中排出的废弃岩石物质^[1],在中国,矸石的堆积量已达 45 亿 t,煤矸石的堆放需要占用大面积土地,释放的有害物质会造成大气污染和水资源污染^[2-3]。如何有效地对废弃矸石进行资源化再利用,许多学者进行了研究:如将其作为骨料添加到混凝土中^[4],或活化后用作胶凝材料替代部分水泥^[5-6]。在煤矿生产中,将矸石破碎后,作为干式充填材料,直接充填至采空区^[7-8],或者将矸石破碎至 15 mm 以下,掺入水泥和粉煤灰等胶凝材料,制备成膏体充填材料,通过管道输送至采空区^[9]。在膏体充填材料中,通常将矸石作为骨料进行研究,并未考虑矸石的胶凝作用。

煤矸石的主要矿物成分是长石和石英,煤矸石原石的胶凝作用很弱,但通过活化能激发矸石活性,活化方式包括热活化、机械活化、机械煅烧复合活化,其中对矸石活化作用最强的是机械煅烧复合活化,次之是煅烧活化,机械活化最弱^[10]。以往研究主要集中于矸石热活化和机械煅烧复合活化^[11-12],在煤矿膏体充填材料中,如果用煅烧方式激发矸石活性,会增加材料的经济成本,使充填工艺复杂化。而经过机械破碎后细粒径的矸石同样具有火山灰活性^[13-14],这是由于矸石中的高岭石颗粒在机械力的作用下,导致部分颗粒间的范德华力因吸附—OH 而形成的氢键以及高岭石表面结构 Al—O—Si 键的断裂,增加了晶体表面缺陷,反应活化能降低,活性提高^[15-17]。在膏体充填材料中,通常加入水泥作为胶凝材料,或加入 CaO 作为添加剂,而水泥水化后的产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO 和 H_2O 反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 与矸石活化后溶出的活性离子 Si, Fe 和 Al 反应生成 C—S—H 凝胶和钙矾石 (AFt), 生成的这些胶凝类物质,是膏体充填材料强度增加的原因。很少有文献对于机械活化的矸石在不同浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中增加离子溶出特性和反应程度随溶解时间的变化规律进行研究。因此,有必要对机械破碎后的矸石在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的活性特征进行研究,从而确定机械破碎后矸石火山灰活性的强弱,以及火山灰反应程度随时间的变化,进而对膏体充填材料中细粒径矸石的掺入量和通过管道的最佳输送时间进行确定。

本文在矸石与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液体系反应理论的基础

上,对经过机械破碎后的矸石粉末在 1 mol/L 和 0.1 mol/L 两种浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,不同时间的活性显现进行研究,并对火山灰反应程度进行评价。以期对膏体充填材料的制备及输送具有现实指导意义。

1 试 验

1.1 矸石特性

煤矸石来源于山西省新阳煤矿,矸石经过机械破碎,采用筛孔直径为 160 μm 的筛网过滤,取 < 160 μm 矸石粉末,采用 Malvern Mastersizer 2000 粒度分析仪对选取的矸石粉末样品进行粒度分析测试,如图 1 所示,矸石粉末的比表面积为 0.415 m^2/g ,经过测定矸石粉末的含水率为 3.5%,采用 Thermo Fisher Scientific Thermo iCAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪测定矸石化学成分,其中 SiO_2 为 28.46%、 Al_2O_3 为 12.11%、 Fe_2O_3 为 14.86%、CaO 为 7.15%、MgO 为 3.50%。

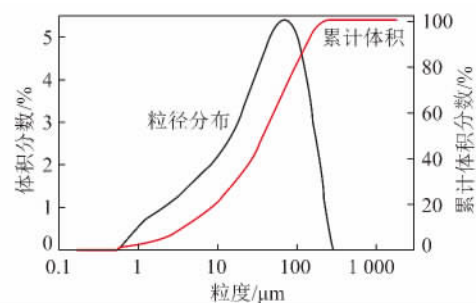


图 1 < 160 μm 矸石粉末粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution curves of < 160 μm gangue powder

1.2 样品加工及试验方法

将 < 160 μm 矸石粉末在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 12 h, 分别取 12 份等质量干燥后的矸石粉末,每份称重 2 g (图 2(a)) 进行 3 组试验: ① 第 1 组。取其中的 2 份矸石粉末,1 份用于矸石矿物成分、微观结构和红外光谱的分析,1 份溶于 100 mL 去离子水中,采用磁力搅拌器搅拌 10 min 后,将混合溶液过滤,对滤液的主要离子浓度进行测试。② 第 2 组。将其中的 5 份矸石粉末分别浸入装有 100 mL、1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 滤液的广口塑料瓶中,分别浸泡 2, 6, 12, 24 和 48 h,在规定时间内将溶液用定量滤纸过滤(图 2(b)),并将滤

渣在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘烤 8 h(图 2(c))。对干燥后滤渣的矿物成分、微观结构和红外光谱进行分析测试,对滤液的活性离子浓度和电导率进行测试。③ 第 3 组。

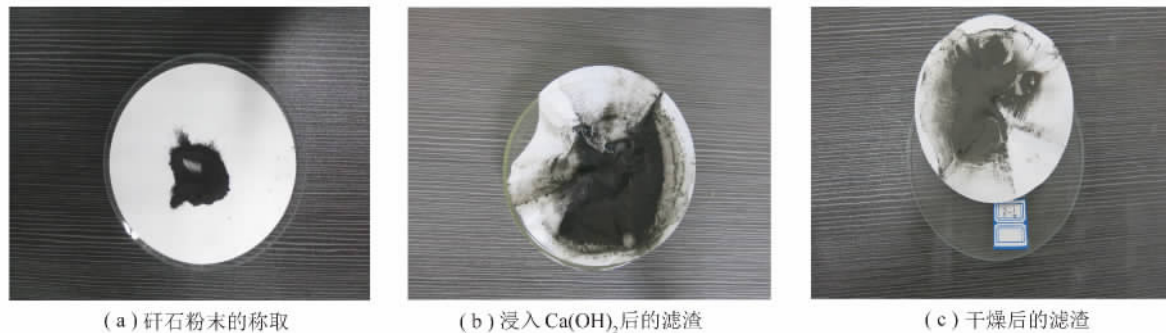


图 2 样品处理过程

Fig. 2 Sample processing

测试仪器:采用 AXS D8 ADVANCE 型 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 靶辐射 X 射线衍射仪(XRD)对干燥后的滤渣的矿物成分进行测定;采用 Bruker Tensor 27 傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析仪对滤渣进行红外光谱分析,其中样品处理采用 KBr 压片,压片所用物质的质量与 KBr 的比值是 1:300;采用 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品的微观形态进行观测;采用 Thermo Fisher Scientific Thermo iCAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪测定滤液的主要离子浓度;采用雷磁 DDS-307A 电导率仪对滤液的电导率进行测试。

2 试验结果及分析

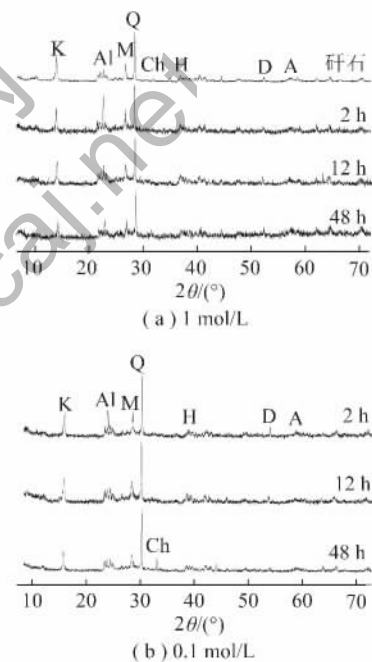
2.1 XRD 矿物成分分析

由图 3 可知,在矽石中检测到的 SiO_2 (27.5°), Al_2O_3 (21.8°), Fe_2O_3 (35.8°) 在 $1.0.1\text{ mol/L}$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的能量峰值强度随时间的变化呈相同的规律,即在 2 h 时, Al_2O_3 峰值能量达到最大值,表明在溶解初期,矽石矿物中复杂的晶体结构能快速破断,分解成简单的 Al—O 结构。随溶解时间的延长, Al_2O_3 峰值高度逐渐降低,其含量逐渐减少,矽石表面 Al—O 键不断被破坏,溶解的 Al^{3+} 浓度不断增加。 NaHSO_4 (30.2°) 峰值高度随溶解时间的延长而降低,说明 NaHSO_4 含量不断降低,这是由于 NaHSO_4 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中不断溶解 Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} , OH^- 发生反应。高岭石 (13.2°) 在碱性环境中并不稳定,峰值强度随浸泡时间的延长而降低,这是由于在 OH^- 的作用下,高岭石部分稳定的晶体结构受到破坏,活性物质析出,高岭石矿物含量减少。

2.2 FESEM 微观结构观测

图 4(a) 显示了原矽石颗粒表面不规则分布有呈

将其中的 5 份矽石粉末分别浸入装有 100 mL、 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 滤液的广口塑料瓶中,其余过程和方法与第 2 组相同。



Q—石英;K—高岭石;H—赤铁矿;M—重钠矾;
Ch—硬绿泥石;Al—氧化铝;D—片钠铝石;A—铁铝榴石

图 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中矽石在不同溶解时间的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD of gangue dissolving in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at different time

片状、块状形态的矿物,当浸泡时间为 2 h(图 4(b))时,有薄片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶物质附着在矽石颗粒表面,并伴随有少量短的棒状、针状凝胶物质生成。当浸泡时间为 12 h(图 4(c))时,薄片状物质消失,结晶状小颗粒散布在矽石表面,这些颗粒是矽石表面析出或矽石矿物解离产生的活性物质。当浸泡时间为 24 h(图 4(d))时,小颗粒物质消失,薄片状或花瓣状的生成物 AFt 不均匀排列在矽石表面。说明 12~24 h 内有大量的生成物沉淀。当浸泡时间为 48 h(图 4(e)),反应产物呈针柱状生长,并且

含量明显增多,包裹在矽石表面。矿物形态由薄片状变成簇状和柱状生长,变化的原因通过 X 射线能谱仪(EDS)分析(图 5)得出:24 h 时,薄片状、花瓣

状生成矿物(A 区域)中的 Fe 元素含量较高,48 h 时,针柱状生成矿物(B 区域)中的 Si 和 Al 元素含量较高。

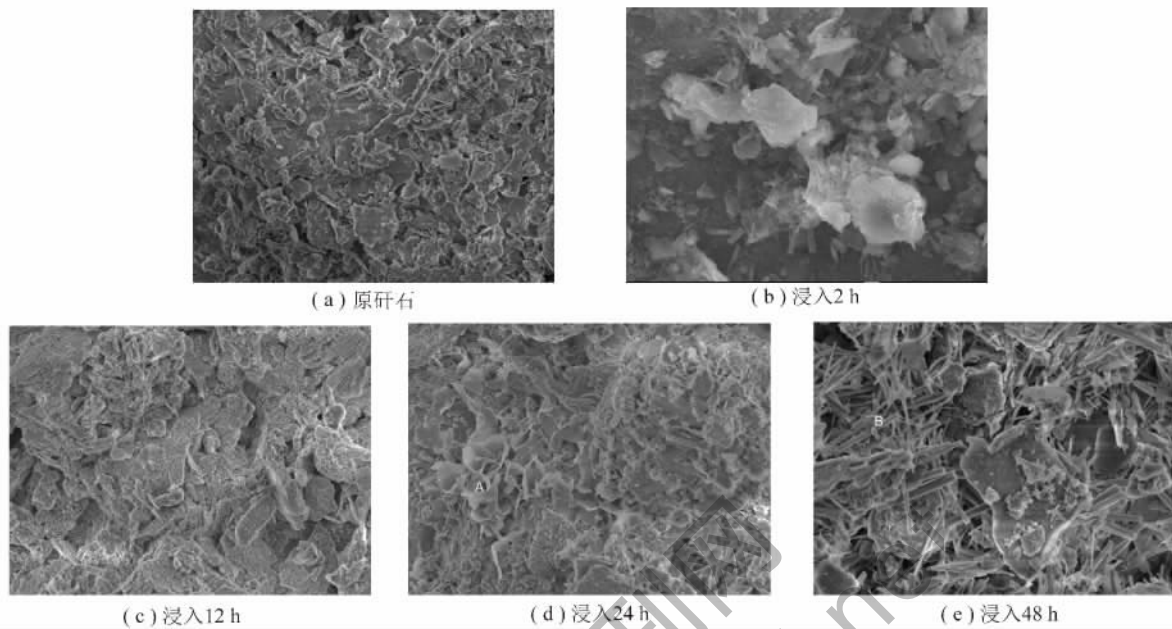


图 4 矽石浸入 1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后滤渣的 FETEM 照片

Fig. 4 FETEM images of residue from gangue dissolving in 1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

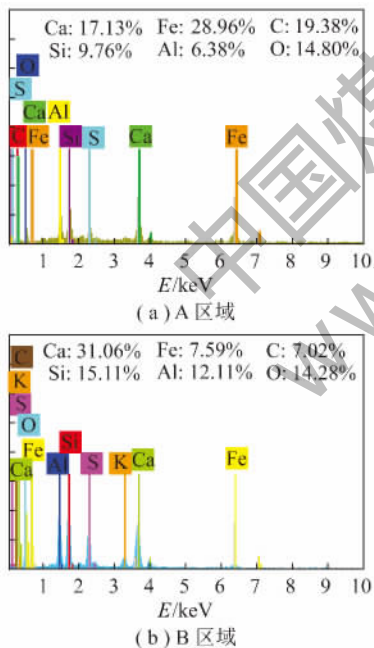


图 5 X 射线能谱

Fig. 5 X-ray energy spectrum diagram

在矽石溶解初期, Fe^{3+} 浓度明显高于 Si^{4+} 和 Al^{3+} 离子, 在 24 h 时, 矽石表面主要沉淀的 Fe^{3+} 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成以 Fe 元素为主的火山灰产物; 在 48 h 时, 随矽石在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中浸泡时间的延长, 矽石中 Si^{4+} , Al^{3+} 的析出量不断增多, Si^{4+} 和 Al^{3+} 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成以 Si 和 Al 元素为主的火山灰产物,

同时, Si^{4+} 会替代部分 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 生成稳定的针柱状 AFt 生成物。

当矽石浸泡在 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, 矽石表面矿物形态变化与浸泡在 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中相似(图 6), 同样经历了活性物质在矽石表面的析出, 生成产物从花瓣形态向针柱形态转变的过程, 但由于 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 Ca^{2+} 和 OH^- 离子浓度相对较低, 因此未发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物质的结晶。

2.3 FTIR 红外光谱分析

图 7(a) 主要表征煤矽石中高岭石矿物官能团的特征谱带, 高岭石(kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 是由硅氧四面体层和铝氧八面体层构成的 1:1 型层状硅酸盐矿物, 结构单层完全相同, 层间以氢键相联结, 无水分子和离子, 其中 Si 和 Al 的配位数分别是 4 和 6。在 912 cm^{-1} 处表征 Al—OH 的特征谱带, 由外羟基振动引起的锐谱带, 1006 cm^{-1} 和 1033 cm^{-1} 为 Si—O 的伸缩振动引起的锐谱带, 3621 cm^{-1} 和 3693 cm^{-1} 分别表征内羟基和外羟基特征谱带, 两者的透过率的相对比值约为 1:1。

由图 7(b) 和图 7(d) 可以看出, 煤矽石分别浸入 1 mol/L 和 0.1 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 2 h, 红外光谱图的特征谱并未发生明显变化, 说明在较短的时间内, 不同浓度的 Ca^{2+} 和 OH^- 对煤矽石中矿物结构的影响微弱。当矽石浸入上述两种溶液 48 h(图 7(c)),

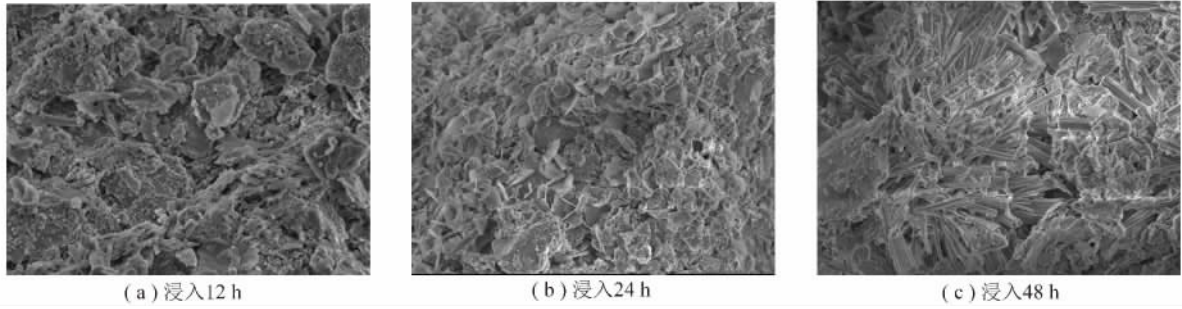


图 6 矸石浸入 0.1 mol/L Ca(OH)₂ 溶液后滤渣的 FETEM 照片

Fig. 6 FETEM images of residue from gangue dissolving in 0.1 mol/L Ca(OH)₂ solution

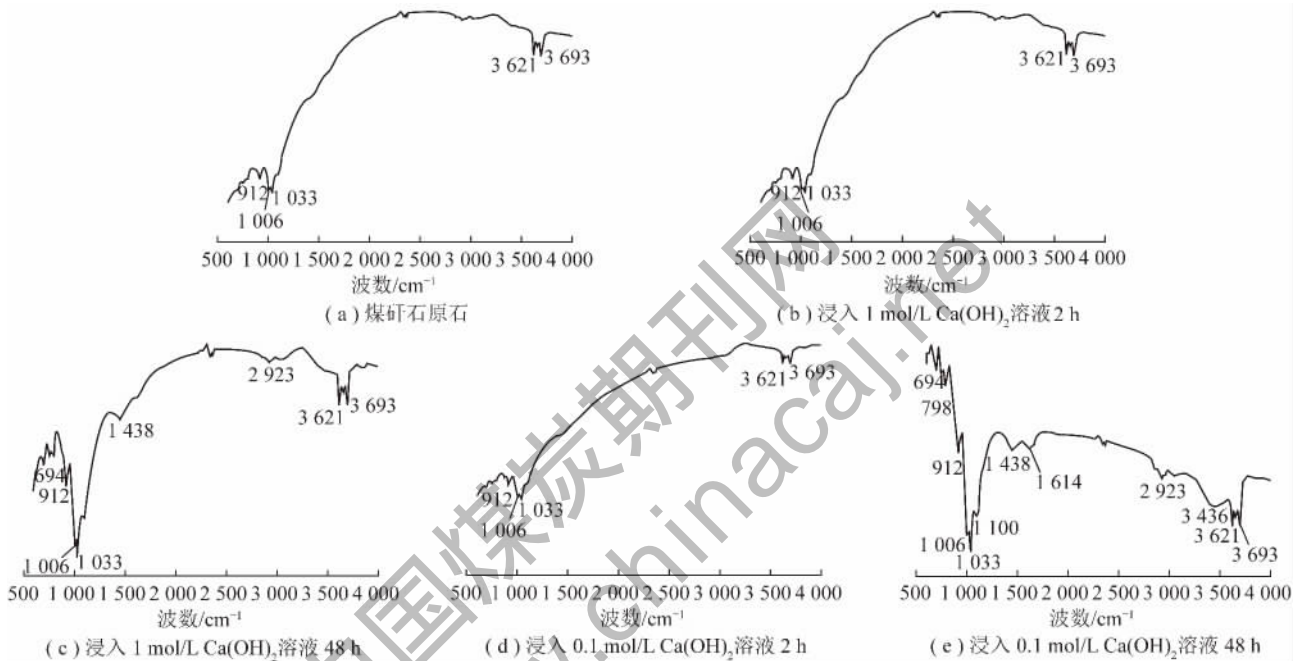


图 7 红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrogram

(e)), 矸石的吸收峰值发生明显变化, 其中 1 006 cm⁻¹ 和 1 033 cm⁻¹ 透过率的相对比值发生变化, 在 694 cm⁻¹ 和 1 033 cm⁻¹ 出现较强的吸收峰, 两者均表征 SiO₂ 的特征谱带, 前者归属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动, 后者为 Si—O 的伸缩振动。随矸石浸泡时间和浸泡溶液浓度的变化, 高岭土的内羟基(3 621 cm⁻¹) 和外羟基(3 693 cm⁻¹) 特征谱带依然呈现较强的吸收峰, 且透过率相对比值未有明显变化, 说明 Ca(OH)₂ 未对矸石中—OH 的变化产生影响。在 Ca(OH)₂ 溶液中, 矸石中高岭土的 Al—O 和 Si—O 键能发生明显变化。红外光谱结果证实了 XRD 图中高岭土衍射峰值的变化特征。

2.4 活性离子浓度变化

将矸石粉末 2 g 溶解于 100 mL 去离子水中, 主要的离子浓度 (mg/L) 为: Mg, 6.14; Si, 0.72; Fe, 13.92; Al, 0.568; Ca, 466; K, 0.818; Na, 1.972。在

矸石水溶液中, 含有较高浓度的 Ca²⁺ 活性离子, Fe³⁺ 浓度明显大于 Si⁴⁺, Al³⁺, 说明经过机械破碎后的矸石存在一定含量结构不稳定含 Fe 化合物, 在水溶液中能解离大量的游离 Fe³⁺, 而 Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 来源于机械活化后的矸石形成的不稳定六配位铝氧多面体和 Q³ 形式的四配位硅氧多面体^[18]。经过机械破碎的煤矸石处于亚稳定状态, 其主要结构键是 Si—O 键和 Al—O 键, 它们分别以 [SiO₄] 四面体和 [AlO₄] 四面体或 [AlO₆] 配位多面体的形式存在, 在碱溶液的作用下, 结构中 Si—O 和 Al—O 共价键衰竭并断键, 形成 Si⁴⁺ 和 Al³⁺ 离子进入溶液, 而 Fe—O 键在碱性环境中, 也容易发生断裂, 形成 Fe³⁺, 这些活性离子与—O 结合, 生成可溶性的酸根离子, 并在 Ca²⁺ 存在的条件下反应生成 C—S—H 凝胶和钙矾石 (Aft), 其中, Fe³⁺, Si⁴⁺ 和 Al³⁺ 之间能部分取代。如图 8 所示, Al³⁺ 和 Fe³⁺ 在两种浓度的 Ca(OH)₂ 溶液中, 离子浓

度均小于在水溶液中的离子浓度,而 Si^{4+} 离子浓度明显高于水溶液中的离子浓度,由于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的反应活化能小于 Si^{4+} , 反应速率快,容易与 OH^- 结合,参与

火山灰反应。1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Si^{4+} 的浓度高于 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的浓度,说明碱溶液浓度的增加,对机械破碎后矽石的激发作用明显增强。

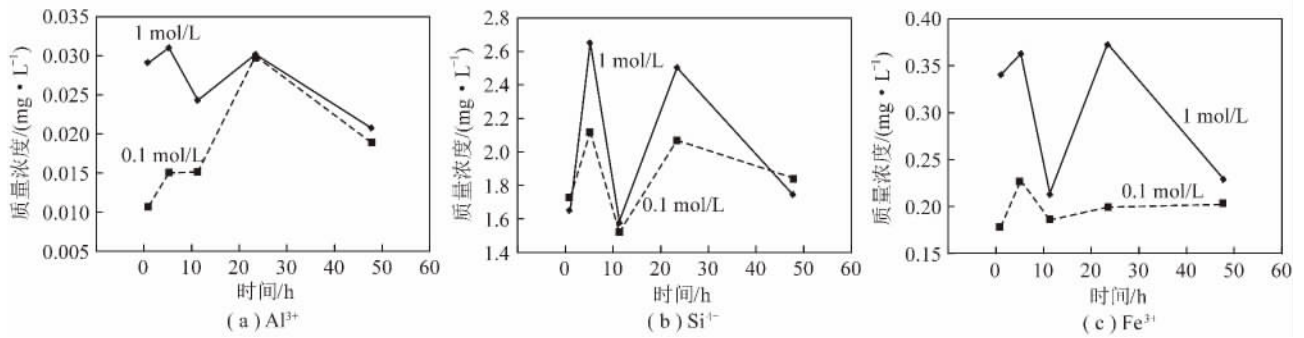


图 8 活性离子质量浓度随时间的变化规律

Fig. 8 Relationship between active ions concentration and dissolving time

由图 8 可知,在 1 mol/L 和 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 离子浓度随溶解时间变化趋势基本一致,在 2~6 h,活性离子浓度呈上升趋势,即活性离子析出的浓度大于反应的浓度,此时溶解时间较短,火山灰反应程度低,溶液中活性离子以析出为主。6~12 h,活性离子浓度呈下降趋势,当活性离子浓度在 6 h 达到最大值后,离子浓度快速降低,此时溶出的活性离子与 Ca^{2+} 和 OH^- 发生火山灰反应。在 12~24 h,活性离子达到最小值后,又经历了升高的过程,即经过活性离子的反应阶段后,又经历了矽石的二次激发。24~48 h,活性离子浓度呈下降趋势,由于溶液中 Ca^{2+} 、 OH^- 离子浓度降低,火山灰反应速率减缓,活性离子浓度下降的速率小于 6~12 h 离子浓度下降的速率。此外,由于 48 h 后,反应产物包裹在矽石表面和 OH^- 浓度的降低,从而导致活性离子的析出量也逐渐趋于稳定。

2.5 电导率的变化

电解质溶液电导率公式为

$$\kappa_1 = e_0(n^+ z^+ u^+ + n^- z^- u^-) \quad (1)$$

式中 e_0 为基本电荷; n^+ 、 n^- 分别为阳、阴离子的浓度; u^+ 、 u^- 分别为阳、阴离子的迁移率; z^+ 、 z^- 分别为阳、阴离子的电荷数。

由式(1)可知,电导率变化主要受阳、阴离子的浓度、迁移率和电荷数的影响。由于两种溶液离子种类不随溶解时间和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浓度的变化,因此不考虑迁移率和电荷数对电导率的影响,在矽石- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液体系中,电导率变化主要受离子浓度的影响。

如图 9 所示,在 1 mol/L 和 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,两种溶液的电导率变化趋势基本一致,电导率均随时间的延长呈降低趋势,由于矽石溶出的

Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Si^{4+} 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应,不断消耗 Ca^{2+} 和 OH^- ,使总离子浓度不断降低。在 2~48 h 内,1 mol/L 的电导率大于 0.1 mol/L,前者总的离子浓度大于后者。在 48 h 时,电导率趋于一致,两者总的离子浓度基本相同。

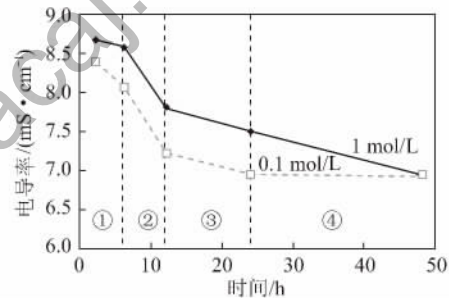


图 9 溶液电导率随时间的变化趋势

Fig. 9 Relationship between conductivity of solution and dissolving time

在每个时间阶段,电导率的斜率可表征反应阶段内反应速率的快慢(图 9)。第 1 阶段:速率变化较为缓慢,此阶段是活性离子不断被激发溶出的过程;第 2 阶段:火山灰反应速率加快,即溶液中离子数量快速减少,由于在 6 h 溶出的活性离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Si^{4+} 浓度均出现了峰值,即较高的离子浓度加快了火山灰反应速率;第 3 阶段:反应速率减缓,由于在上一阶段溶液中活性离子大量的消耗,致使活性离子浓度降低;第 4 阶段,反应速率最慢,虽然在 24 h 时,活性离子浓度出现另一个峰值,但此时溶液中 Ca^{2+} 和 OH^- 离子浓度降低,使整个反应过程速率减小。

通过对比 1 mol/L 和 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两种溶液 2 h 和 48 h 电导率的损失,能够表征矽石粉末和在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的火山灰反应程度^[19]。在 2 h,电导率达到最大值,分别为 8.66 mS/cm 和 8.41 mS/cm;在 48 h,电导率分别为 6.94 mS/cm 和 6.91 mS/cm,

电导率损失分别为1.72 mS/cm和1.50 mS/cm,说明1 mol/L Ca(OH)₂溶液电导率损失大于0.1 mol/L Ca(OH)₂溶液,前者的离子消耗量、火山灰反应程度和反应生成物同样大于后者。

通过上述研究发现:12 h内是矸石与Ca(OH)₂火山灰反应最剧烈的时间段,如考虑到在掺有矸石为原料的膏体充填材料中加入CaO或Ca(OH)₂,6~12 h为最佳反应时间,在6 h内尽量完成膏体向采空区的输送,如果膏体材料中仅以水泥作为胶结材料,最佳反应时间会适度延长。

3 结 论

(1) 通过XRD和FTIR分析得出:机械破碎后的矸石粉末溶解在Ca(OH)₂溶液中,矸石中的高岭石Al—O和Si—O键能发生变化,即在OH⁻的作用下,Al—O和Si—O键容易发生断裂,形成Al³⁺、Si⁴⁺离子进入溶液。

(2) 机械破碎后的矸石中含有活性Si、Fe和Al离子,1 mol/L Ca(OH)₂溶液中活性离子浓度大于0.1 mol/L Ca(OH)₂溶液,随着在Ca(OH)₂溶液中浸泡时间的延长,2种浓度浸泡溶液中活性离子浓度出现一致的变化趋势,即3种活性离子浓度均在6~24 h时达到最大值,原因是活性离子在Ca(OH)₂溶液中的溶出和反应消耗。

(3) 随着矸石在Ca(OH)₂溶液中浸泡时间的延长,矸石表面形态发生变化,首先是Ca(OH)₂结晶物质沉淀,然后溶出的活性物质吸附,进而反应产物堆积,反应产物形态经历了由花瓣状向针柱状变化的过程。

(4) 通过溶液电导率观测,从2~48 h的整个反应过程可知,1 mol/L Ca(OH)₂溶液的火山灰反应程度明显高于0.1 mol/L Ca(OH)₂溶液,2种浓度的溶液均在6~12 h,反应速率最快。建议在6 h之前将膏体材料输送到工作面,从而使充填材料在管道内顺利输送,并在工作面内正常凝结。

参考文献:

- [1] 谷庆宝. 煤矸石的组成及综合利用[J]. 中国矿业, 1997, 6(5): 14-16.
Gu Qingbao. Composition and utilization of gangue in China[J]. China Mining Magazine, 1997, 6(5): 14-16.
- [2] Bian Zhengfu, Miao Xiexing, Lei Shaogang, et al. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes[J]. Science, 2012, 337: 702-703.
- [3] Querol X, Izquierdo M, Monfort E, et al. Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 75: 93-104.
- [4] 李永靖, 邢洋, 张旭, 等. 煤矸石骨料混凝土的耐久性试验研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(7): 1215-1219.
Li Yongjing, Xing Yang, Zhang Xu, et al. Experimental study on the durability of the concrete with coal gangue aggregate[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(7): 1215-1219.
- [5] Zhang Na, Liu Xiaoming, Sun Henghu, et al. Pozzolanic behaviour of compound-activated red mud-coal gangue mixture[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41: 270-278.
- [6] 周双喜. 活化煤矸石细粉-水泥复合胶凝材料水化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(2): 357-377.
Zhou Shuangxi. Hydration properties of blended cement with activated coal gangue[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2007, 26(2): 357-377.
- [7] 孙希奎, 李学华. 利用矸石充填置换开采条带煤柱的新技术[J]. 煤炭学报, 2008, 33(3): 259-263.
Sun Xikui, Li Xuehua. The new technology of waste-filling replacement mining on strip coal pillar[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(3): 259-263.
- [8] 张吉雄, 李剑, 安泰龙, 等. 矸石充填综采覆岩关键层变形特征研究[J]. 煤炭学报, 2010, 35(3): 357-362.
Zhang Jixiong, Li Jian, An Tailong, et al. Deformation characteristic of key stratum overburden by raw waste backfilling with fully-mechanized coal mining technology[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(3): 357-362.
- [9] 郑保才, 周华强, 何荣军. 煤矸石膏体充填材料的试验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2006, 23(4): 460-463.
Zheng Baocai, Zhou Huaqiang, He Rongjun. Experimental research on coal gangue paste filling material[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2006, 23(4): 460-463.
- [10] 王吉晶, 公明明, 高孟华, 等. 高温煅烧和机械球磨对煤矸石反应活性的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2007, 33(6): 765-768.
Wang Jijing, Gong Mingming, Gao Menghua, et al. Effect of high-temperature calcination and mechanically ball milling on coal gangue reactivity[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 33(6): 765-768.
- [11] Gong Chenchen, Li Dongxu, Wang Xiaojun, et al. Activity and structure of calcined coal gangue[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 22(4): 749-753.
- [12] Li Chao, Wan Jianhua, Sun Henghu, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 515-520.
- [13] Guo Wei, Li Dongxu, Chen Jianhua, et al. Structure and pozzolanic activity of calcined coal gangue during the process of mechanical activation[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 24(2): 326-329.
- [14] 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(4): 358-363.
Song Xuyan, Gong Chenchen, Li Dongxu. Study on structural characteristic and mechanical property of coal gangue in the activation process[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(3): 358-363.

- [15] 罗驹华. 高岭土和氢氧化铝共同粉磨时的机械力化学效应研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 266-269.
Luo Juhua. Study on mechanochemical effect of ground product of a kaolinite and aluminum trihydroxide mixture [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(2): 266-269.
- [16] 刘新宽, 马明亮, 席生岐, 等. 氧化铝高能球磨时机械力化学效应研究[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(2): 41-45.
Liu Xinkuan, Ma Mingliang, Xi Shengqi, et al. Mechanochemical effects of alumina in high-energy ball milling [J]. Material Science & Technology, 2000, 8(2): 41-45.
- [17] 刘常青, 陈杰, 刘今. 机械功对高岭石反应活性的影响[J]. 有色金属, 2002, 54(3): 51-54.
Liu Changqing, Chen Jie, Liu Jin. Influence of mechanical work on kaolinite reactivity [J]. Nonferrous metals, 2002, 54(3): 51-54.
- [18] Guo Wei, Li Dongxu, Chen Jianhua, et al. Structure and pozzolanic activity of calcined coal gangue during the process of mechanical activation [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 24: 326-329.
- [19] Suppachai Sinthaworn, Pichai Nimityongskul. Effects of temperature and alkaline solution on electrical conductivity measurements of pozzolanic activity [J]. Cement & Concrete Composites, 2011, 33: 622-627.

“深部煤层气开发与煤系‘三气’共采技术”专题征稿启事

我国陆上埋深 1 500 ~ 3 000 m 的深部煤层气地质资源量约为 1 500 m 以浅煤层气资源量的两倍, 成为规模性发展我国煤层气产业的重要资源依托, 同时也是深部煤炭资源开采的重大安全隐患之一。以煤层气、煤系致密砂岩气、煤系页岩气为特点的煤系“三气”, 一方面提供了极为丰富的天然气资源, 另一方面也是煤矿瓦斯的主要来源。我国从安全生产角度对深部煤矿瓦斯抽采理论与技术进行了长期有效的探索, 近年来在深部煤层气地面井开采和煤系“三气”共生、共探、共采方面也实现了商业性开发的突破, 成为我国非常规天然气产业发展的一个重要新方向。为此, 《煤炭学报》编辑部决定组织专题, 拟在 2015 年第 12 期见刊, 集中展示我国该领域基础理论研究与技术研展进展, 为下一个五年计划相关科学研究与技术创新提供启示和借鉴。

一、征稿要求

1. 围绕“深部煤层气”、“煤系三气”两个主题, 在基础理论研究以及勘探、开发技术研发等方面尚未发表的近期研究成果。
2. 研究成果得到国家科技重大专项、国家 973 计划、国家 863 计划、国家自然科学基金等国家级科技计划项目的资助。
3. 第 1 作者或通讯作者为具有正高级职称的专家, 且是相关国家级科技计划项目的负责人、研究骨干或实际参加者。

二、论文内容要求

文章为具有原创性和前瞻性、未公开发表的学术研究论文, 选题新颖, 观点鲜明, 资料翔实、准确、说服力强, 要求具有较强的学术价值和交流价值, 或反映所研究领域的先进水平及发展趋势; 或反映最新科研成果的研究进展与实施情况。字数在 6 000 字左右。文章格式请参考《煤炭学报》正刊(在《煤炭学报》官网 <http://www.mtxb.com.cn> 过刊浏览中可以免费下载)。

三、征文截稿日期及评审要求

1. 为保持本刊的学术水平, 将邀请行业专家, 按照《煤炭学报》审稿流程对所有论文进行匿名评审, 只有通过三审制(初审、外审、终审)的论文才可以刊出。
2. 请各位专家于 2015 年 9 月 31 日前将稿件发送至邮箱: hanjinpings@chinaacs.org.cn。

四、联系方式

联系人: 韩晋平 电 话: 010-84262930-803 手 机: 13681266006 E-mail: hanjinpings@chinaacs.org.cn