

# 煤矸石机械-热-化学复合激发 制备活性微粉的研究

陈奎元, 代文彬, 苟海鹏, 陈学刚, 徐小锋

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 10038)

**[摘要]** 基于大宗固废利用原则,进行煤矸石机械-热-化学复合活性激发探索试验。研究发现,原状煤矸石由于碳等挥发分较多,直接机械粉磨后活性较低,不能替代水泥用于混凝土材料;煤矸石经温度950℃热活化后制备的胶砂试样的28d抗压强度可达39.77 MPa,活性指数达到了84.3%;配加10%生石灰,焙烧温度950℃条件下,由煤矸石制备的胶砂试样的28d抗压强度达到43.07 MPa,活性指数达到了87.8%;配加7.5%工业石膏,焙烧温度950℃条件下,由煤矸石制备的胶砂试样的28d抗压强度达到了45.68 MPa,活性指数达到了85.7%;焙烧温度950℃,配比为3.75%工业石膏和3.75%生石灰时,由煤矸石制备的胶砂试样的28d抗压强度值相对稳定,活性指数超过了100%,可替代部分水泥。从节能减排角度考虑,宜选用的煤矸石活性激发条件为:配加3.75%工业石膏+3.75%生石灰,焙烧温度950℃,焙烧时间30 min。

**[关键词]** 煤矸石; 活性激发; 复合激发; 焙烧温度; 活性指数

**[中图分类号]** TD849+.5

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2025)06-0077-10

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.06.012

## 0 引言

煤矸石是一种低热值、高灰分,具有固废和资源双重属性的工业固体废弃物,年排放量5~8亿t<sup>[1]</sup>。目前我国煤矸石累积堆存量已接近70亿t,是排放量最大的工业固体废弃物<sup>[2-4]</sup>。煤矸石不仅堆积占

地,而且还会自燃,污染空气或引起火灾<sup>[5-6]</sup>,不适当的处理方式严重污染周边环境<sup>[7]</sup>。然而,煤矸石又具有潜在的利用价值,其含有丰富的黏土矿物资源,经脱碳活化、粉磨后可用作水泥混合材、混凝土掺合料和碱激发胶凝材料的硅铝质原料<sup>[8-10]</sup>。若实现该部分资源的工业化利用,不仅可以解决现阶段煤矸石利用率低的问题,还能为企业带来显著的经济效益。

由于原状煤矸石本身活性很低,通常需对煤矸石进行一定处理,才可将其制备成相应活性微粉材料<sup>[11-13]</sup>,用于水泥混合材或者混凝土掺和料。采用的处理方式主要有:通过粉磨对其进行机械激发,通过加热对其进行热激发,通过配加激发剂对其进行化学激发。

有部分学者对煤矸石进行了热-机械活化激发研究,原料粉磨时间1~2h,活化温度700~1100℃,活化时间为2~6h,经过处理的煤矸石替代水泥量15%~30%时,制备的材料28d活性指数可达85%~90%<sup>[14-16]</sup>。有部分学者对煤矸石进行了热-机械-化学活化激发研究,控制焙烧温度为700~900℃,

**[收稿日期]** 2025-11-15

**[基金项目]** 国家重点研发计划(2023YFC2908003);云南省科技厅重大科技专项计划(202302AB080014);五矿科创基金(YG2302)。

**[作者简介]** 陈奎元(1988—),男,河南周口人,高级工程师,博士,主要从事金属冶炼及大宗固废资源化利用等方面的研究工作。

**[引用格式]** 陈奎元,代文彬,苟海鹏,等.煤矸石机械-热-化学复合激发制备活性微粉的研究[J].绿色矿冶,2025,41(6):77-86.

CHEN Kuiyuan, DAI Wenbin, GOU Haipeng, et al. Research on the preparation of active micro-powders of coal gangue by mechanical-thermal-chemical stimulation [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(6): 77-86.

焙烧时间为 2~3 h,采用激发剂种类为碳酸钠、水玻璃、CaO 或者石膏中的一种,激发剂配加量为 2.5%~20%,以活化煤矸石制备水泥混合材,其活性指数可达 85%~95%<sup>[17-19]</sup>。

以上研究均存在不同的问题,如粉磨时间过长、活化温度较高、活化时间较长、替代水泥量较少、活性指数较低、激发剂较贵,或者激发剂配比较高。针对以上问题,本文进行了煤矸石机械-热-化学复合激发制备活性微粉试验,探讨了短活化时间、较便宜激发剂、高煤矸石配加量、复合激发剂等条件下的激发效果,并通过参数优化制备出活性指数较高的活性微粉。

表 1 煤矸石(干基)化学成分

组分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	其他
含量/%	54.22	27.98	9.14	2.63	1.94	1.33	0.98	0.67	0.63	0.48

对煤矸石进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,Si 主要以石英形式存在,还有部分 Si 和 Al 以高岭石形式存在,剩余的碱金属以云母形式存在。

为了研究煤矸石的晶型和质量随温度的变化,对煤矸石进行差热分析,温度从室温升至 1 400 °C,升温速率 10 °C/min,结果如图 2 所示。从图 2 可知,煤矸石质量从 400 °C 开始大幅减少,此时应该是煤矸石中结晶水的烧失,到 800 °C 时趋于平衡,然后到 1 200 °C 时又继续开始大幅减少,到 1 400 °C 时质量分数降至 64.27%,质量总体减少了 35.73%,大于测得的烧失量,这是因为差热分析的温度比烧失温度高,煤矸石在高温下有更多的物质挥发。从 DSC 曲线可知,煤矸石在 450 °C 左右开始有吸热反

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验所用的原料为济源洗煤产生的洗矸石,其粒径为 2~25 mm。由于煤矸石含有一定量的碳和有机物,所以先对煤矸石进行烧失和碳含量分析,测得其碳含量为 12.04%,烧失量为 27.08%。对烧失后的煤矸石进行元素含量分析检测,结果见表 1。由表 1 可知,煤矸石中氧化硅含量为 54.22%,氧化铝含量为 27.98%,二者共占了总含量的 80% 以上。此外,煤矸石还含有少量的氧化铁、氧化钙、氧化钾、氧化镁和氧化钛等。

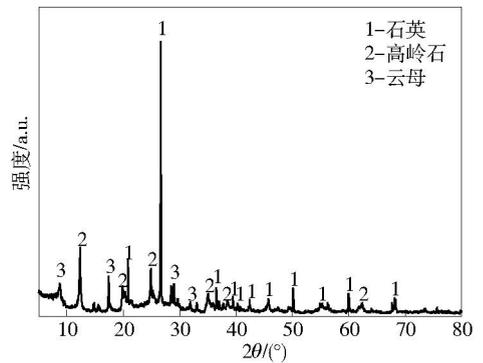


图 1 煤矸石 XRD 分析

应,此时应为结晶水的挥发,在 750~980 °C 时有放热反应,应为晶型转变所致。

试验过程中通过添加生石灰和工业石膏对煤矸

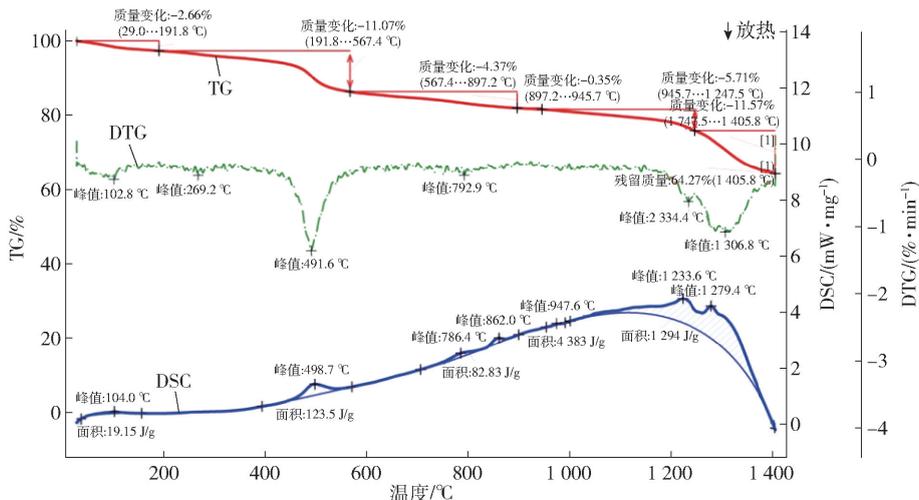


图 2 煤矸石差热分析

石进行化学激发调节。生石灰为市场上采购的常用物料,其CaO含量为95%以上。所用工业石膏为工业生产过程中副产的石膏类废渣,对其进行成分分

析,结果如表2所示。由表2可知,其中三氧化硫含量为44.05%,氧化钙含量为37.17%,这两者为工业石膏的主要成分。

表2 工业石膏化学成分

成分	SO <sub>3</sub>	CaO	F	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其他
含量/%	44.05	37.17	1.7	0.72	0.58	0.29	0.25	15.24

对工业石膏进行XRD分析,结果如图3所示。由图3可知,该激发剂主要为二水硫酸钙和半水硫酸钙。

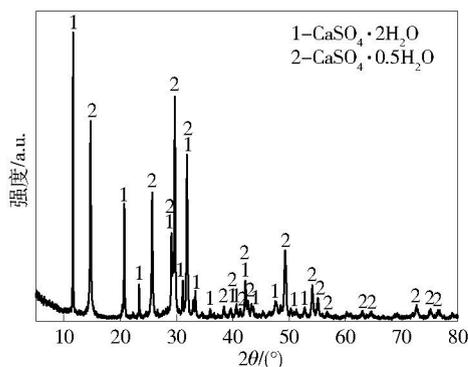


图3 工业石膏的XRD分析

为了研究工业石膏的晶型和质量随温度的变化,对工业石膏进行差热分析,温度从室温升至1400℃,升温速率10℃/min,结果如图4所示。

从图4可知,工业石膏质量从100℃开始大幅减少,此时应该是激发剂中结晶水的烧失,到180℃时趋于平衡,质量变化约为13.77%,然后到1200℃时又继续开始大幅减少,到1400℃时质量分数降至50.71%,质量总体减少了49.29%。从DSC曲线可知,工业石膏在100~180℃温度区间有吸热反

应,应为结晶水的挥发,在400~500℃温度区间有放热反应,可能为有机质的燃烧,在900~980℃区间有吸热反应,为晶型转变,在1228℃和1338℃有两个尖锐的吸热峰,可能为硫酸钙的煅烧反应。

## 1.2 试验过程

### 1.2.1 不同温度热激发试验

在室温下开始加热,到设定温度后保温一定时间后快速取出焙烧物料,具体步骤如下:将煤矸石在球磨机粉磨45 min至粒度100目以下备用;将盛有粉磨后煤矸石的刚玉坩埚置于马弗炉中,用坩埚盖盖住刚玉坩埚;升温过程中300℃以下升温速度5℃/min,300℃以上升温速度10℃/min;分别将样品升温至750℃、800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃,然后保温120 min;达到设定保温时间后直接取出试样;将热处理后的试样粉磨至100目以下,然后进行密度和比表面积的测定,随后进行胶砂试验,测定试样7 d和28 d强度及其相应活性指数。

### 1.2.2 单一激发剂激发试验

进行单一化学激发剂生石灰或工业石膏的激发试验,分别称取25 g、37.5 g、50.0 g生石灰或者工业石膏,与500 g球磨后的煤矸石粉混合后,装入500 mL

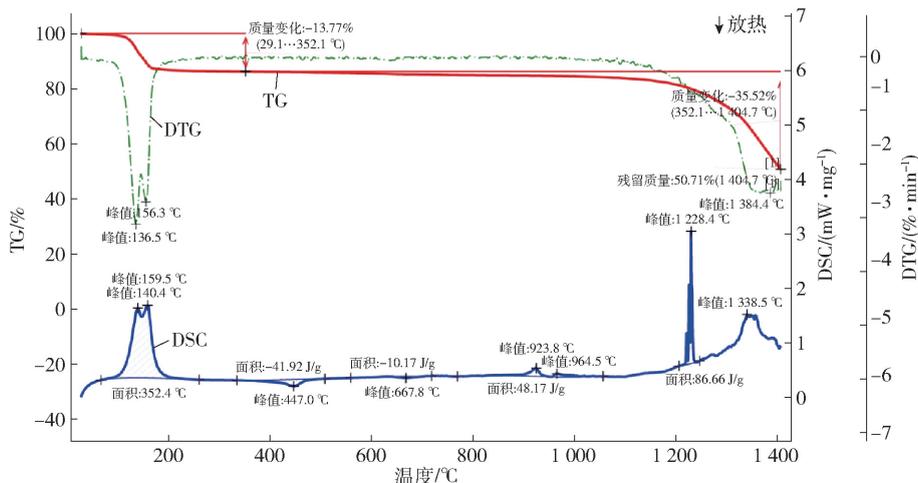


图4 工业石膏的差热分析

的刚玉坩埚中,然后将其放置于马弗炉中,以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,随后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,然后保温  $120\text{ min}$ ;达到设定保温时间后直接取出;对热处理后的试样粉磨至  $100$  目以下,然后进行密度和比面积的测定,随后进行胶砂试验,测定试样  $7\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  强度及其相应活性指数。

### 1.2.3 复合激发剂激发试验

进行生石灰和工业石膏组成的复合激发剂的复合激发试验,分别称取  $10\text{ g}$  工业石膏 +  $20\text{ g}$  生石灰、 $15\text{ g}$  工业石膏 +  $15\text{ g}$  生石灰、 $20\text{ g}$  工业石膏 +  $10\text{ g}$  生石灰,与  $400\text{ g}$  球磨后的煤矸石粉混合,装入  $500\text{ mL}$  刚玉坩埚中,然后将其放置于马弗炉中,以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,随后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,然后保温  $120\text{ min}$ ;达到设定保温时间后直接取出;对热处理后的试样粉磨至  $100$  目以下,然后进行密度和比面积的测定,随后进行胶砂试验,测定其  $7\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  强度及相应活性指数。

### 1.2.4 复合激发剂激发优化试验

进行生石灰和工业石膏的复合激发剂的复合激发优化试验。分别称取  $10\text{ g}$  工业石膏 +  $20\text{ g}$  生石灰、 $15\text{ g}$  工业石膏 +  $15\text{ g}$  生石灰、 $20\text{ g}$  工业石膏 +  $10\text{ g}$  生石灰,与  $400\text{ g}$  球磨后的煤矸石粉混合,装入  $500\text{ mL}$  刚玉坩埚中,然后将其放置于马弗炉中,以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,随后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,然后分别保温  $30\text{ min}$ 、 $60\text{ min}$ 、 $90\text{ min}$ ;达到设定保温时间后直接取出;对热处理后的试样粉磨至  $100$  目以下,然后进行密度和比面积的测定,随后进行胶砂试验,测定其  $7\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  强度及其相应活性指数。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 不同温度热激发对微粉活性的影响

不同温度热激发条件下,试样的密度、比面积如图 5 所示。

由图 5 可知,原状煤矸石的密度较低,这是由于原状煤矸石含有质量较轻的碳,而经过不同温度煅烧后,试样的密度均相对于原状煤矸石有所增加,且密度基本接近,为  $2.40\sim 2.46\text{ g}/\text{cm}^3$ 。这说明煤矸石经过较高温煅烧后,里面质量较轻的挥发分基本消耗殆尽。经过一定时间粉磨后,所有试样粉磨后的比表面积均大于  $400\text{ m}^2/\text{kg}$ 。原状煤矸石和较低温度( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )热活化试样的比表面积相对较小,为  $400\sim 500\text{ m}^2/\text{kg}$ ,而当焙烧温度达到  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

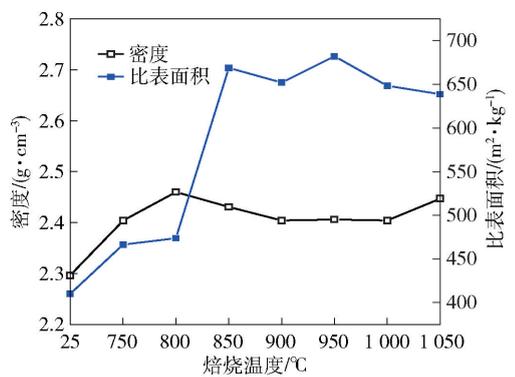


图 5 不同焙烧温度下制备的试样的密度和比面积及以上时,热活化试样的比表面积均在  $600\text{ m}^2/\text{kg}$  以上。

对热处理后的试样进行胶砂试验,样品随模具静置  $24\text{ h}$  后进行脱模,并放置于恒温恒湿的养护箱内进行养护;待试样养护  $7\text{ d}$  后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的  $7\text{ d}$  抗折强度和抗压强度及其活性指数如图 6 和图 7 所示。

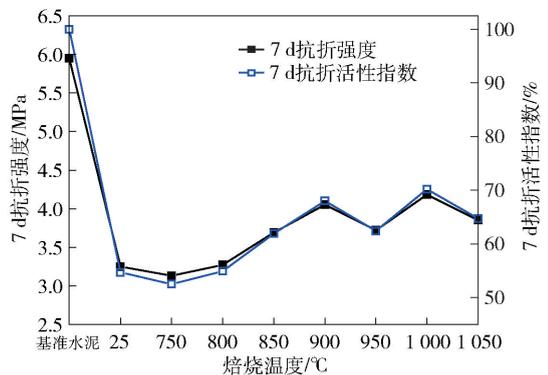


图 6 制备胶砂试样的  $7\text{ d}$  抗折强度及其活性指数

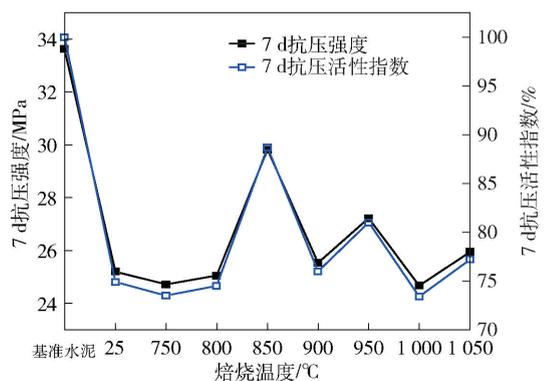


图 7 制备胶砂试样的  $7\text{ d}$  抗压强度及其活性指数

由图 6 和图 7 可知,经过热活化后,随着煅烧温度升高, $7\text{ d}$  胶砂抗折强度整体呈增加趋势,但是  $7\text{ d}$  胶砂抗压强度呈现先增加后降低的趋势, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

活化制备试样的抗压强度最大达到了 29.82 MPa, 活性指数达到了 88.7%。

待试样养护 28 d 后先进行抗折强度试验, 随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的 28 d 抗折强度和抗压强度及其活性指数分别如图 8 和图 9 所示。

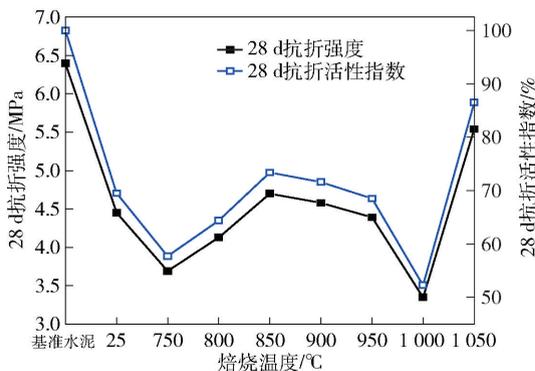


图 8 制备胶砂试样的 28 d 抗折强度及其活性指数

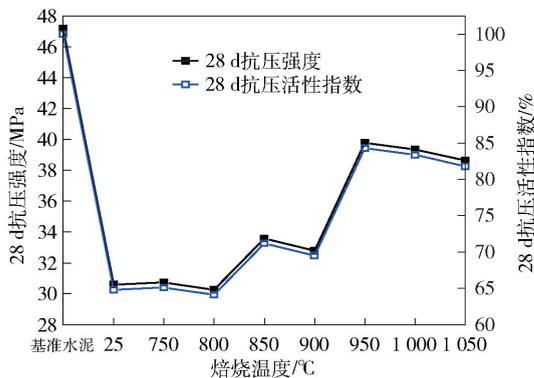


图 9 制备胶砂试样的 28 d 抗压强度及其活性指数

由图 8 和图 9 可知, 经过热活化后, 随着煅烧温度的增加, 28 d 胶砂抗折强度的波动较大且变化不具规律性, 但 28 d 胶砂抗压强度整体呈现先增加后降低的趋势, 温度 950 °C 热活化制备试样的抗压强度最大, 达到了 39.77 MPa, 活性指数达到 84.3%, 满足《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2017) 的标准。这是由于高温可使煤矸石微观结构中的各微粒产生剧烈的热运动, 脱去矿物中的结合水, 使钙、镁、铁等阳离子重新选择填隙位置, 硅氧四面体和铝氧三角体无法充分地聚合成长链而只能形成短链, 因而导致熔体中的短硅氧链和铝氧链具有较多的断裂点, 相当于具有较多的自由端, 致使煅烧煤矸石具有很高的活性, 宏观体现为煅烧后的煤矸石含有大量的活性氧化硅和氧化铝; 而温度过高, 会使活性较高的偏高岭土转变为活性相对较低的莫来石。由于 950 °C 条件下煤矸石活性指数最高, 所以后续在该温度下进行配加化学激发剂的复

合激发试验。

## 2.2 单一激发剂生石灰对微粉活性的影响

不同生石灰配比条件下, 激发后试样的密度、比表面积如图 10 所示。

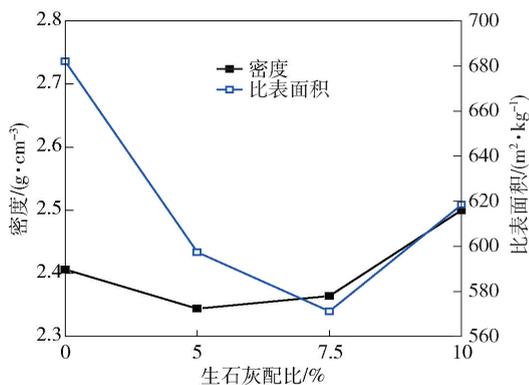


图 10 配加不同比例生石灰在 950 °C 焙烧后试样的密度和比表面积

由图 10 可知, 配比不同生石灰煅烧后的试样的密度基本接近, 而比表面积均有所降低。这是由于添加的生石灰颗粒相对较硬, 易磨性没有煤矸石好, 所以配加生石灰煅烧后, 各试样的比表面积有所降低。

对处理后的试样进行胶砂试验; 待试样养护 7 d 后先进行抗折强度试验, 随后进行抗压强度测试, 测定结果如图 11 和图 12 所示。

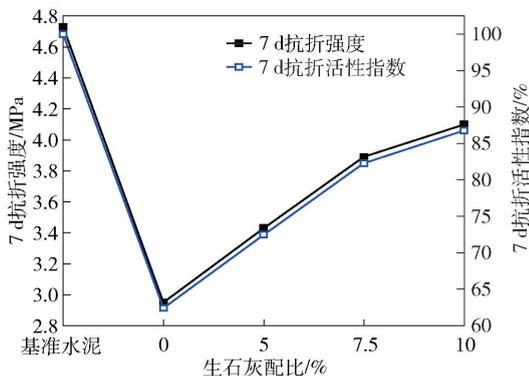


图 11 制备胶砂试样的 7 d 抗折强度及其活性指数

由图 11 和图 12 可知, 在焙烧温度 950 °C 的条件下, 随着生石灰配加比例的增加, 7 d 胶砂抗折强度和抗压强度均有一定程度的上升。这是由于配加生石灰后, CaO 在煅烧阶段与 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成铝酸钙、硅酸钙等水硬性矿物, 并促使高岭石向偏高岭石转变, 降低硅氧四面体聚合度, 从而提高火山灰反应速率。

待试样养护 28 d 后先进行抗折强度试验, 随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的 28 d 抗折强

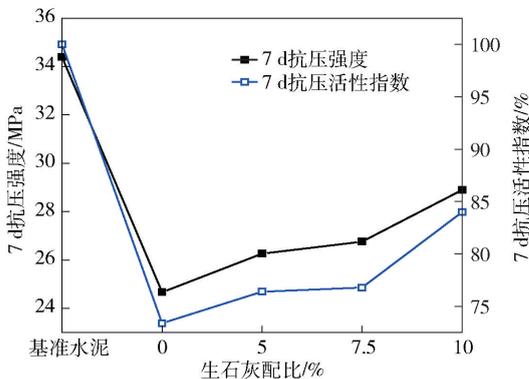


图 12 制备胶砂试样的 7 d 抗压强度及其活性指数和抗压强度及其活性指数如图 13 和图 14 所示。

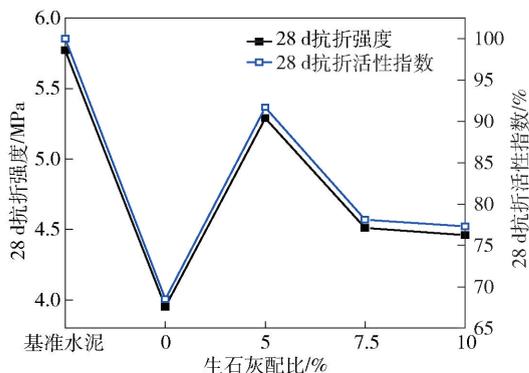


图 13 制备胶砂试样的 28 d 抗折强度及其活性指数

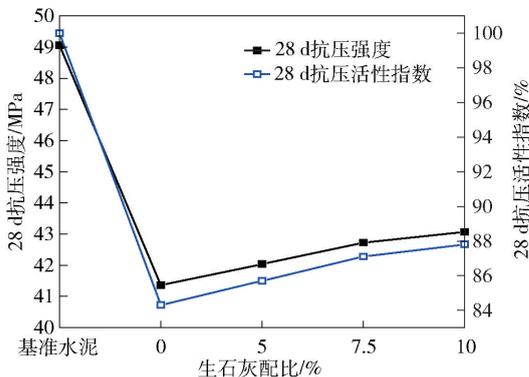


图 14 制备胶砂试样的 28 d 抗压强度及其活性指数

由图 13 和图 14 可知,在焙烧温度 950 °C 的条件下,随着生石灰配加比例的增大,28 d 胶砂抗折强度整体呈现先增加后降低的趋势;28 d 胶砂抗压强度也呈上升趋势。随着生石灰含量的增加,活性指数从 84.3% 逐步增加到 87.8%,均满足《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2017)中强度活性指数 ≥ 70% 的标准。

### 2.3 单一激发剂工业石膏对微粉活性的影响

不同工业石膏配比条件下,激发后试样的密度、比表面积如图 15 所示。

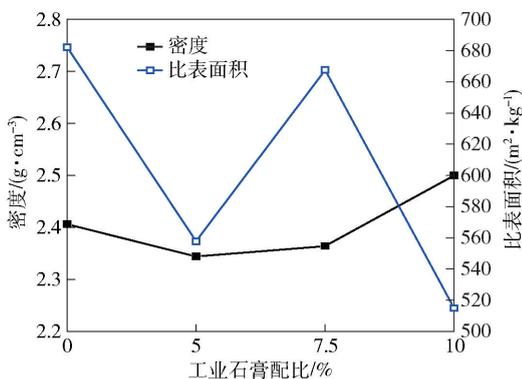


图 15 配加不同比例工业石膏在 950 °C 焙烧后试样的密度和比表面积

由图 15 可知,配比不同工业石膏焙烧后的试样的密度基本接近,而比表面积均有所降低。这是由于添加的工业石膏颗粒比煤矸石硬度大,易磨性没有煤矸石好,所以配加工业石膏煅烧后,各试样的比表面积有所降低。

待胶砂试样养护 7 d 后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的 7 d 抗折强度和抗压强度及其活性指数如图 16 和图 17 所示。

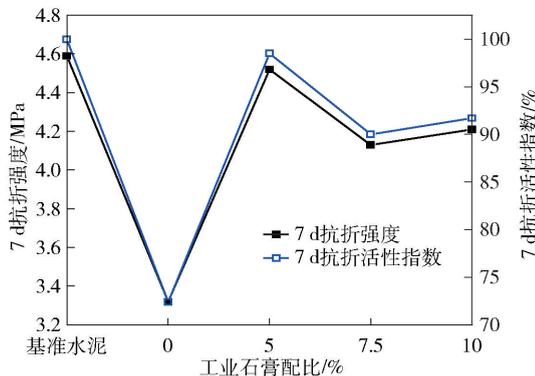


图 16 制备胶砂试样的 7 d 抗折强度及其活性指数

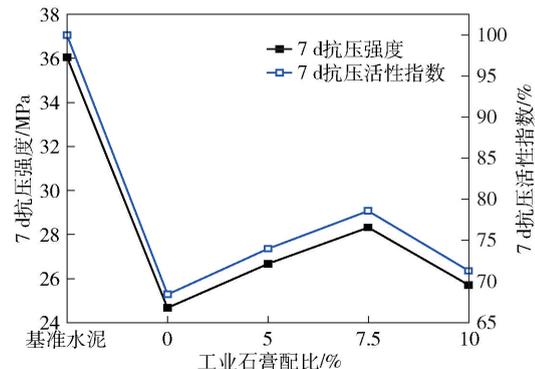


图 17 制备胶砂试样的 7 d 抗压强度及其活性指数

由图 16 和图 17 可知,在焙烧温度 950 °C 的条件下,随着工业石膏配加比例的增大,7 d 胶砂抗折

强度呈先增加后降低的趋势,7 d 胶砂抗压强度也呈先增加后降低的趋势,在工业石膏配比为 7.5% 时强度值最大,对应的活性指数为 78.6%。

待胶砂试样养护 28 d 后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的 28 d 抗折强度和抗压强度及其活性指数如图 18 和图 19 所示。

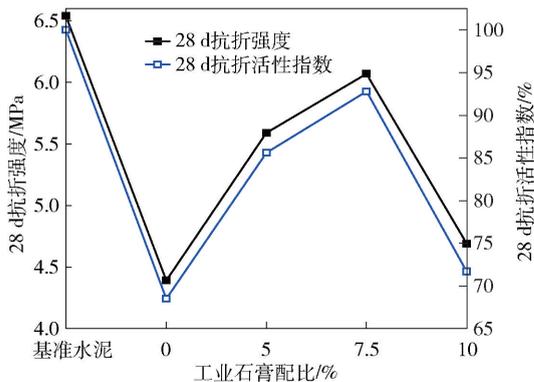


图 18 制备胶砂试样的 28 d 抗折强度及其活性指数

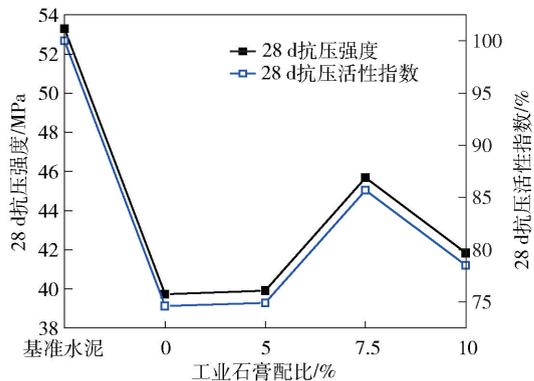


图 19 制备胶砂试样的 28 d 抗压强度及其活性指数

由图 18 和图 19 可知,在焙烧温度 950 °C 的条件下,随着工业石膏配加比例的增大,28 d 胶砂抗折强度先增加后降低,在配加 7.5% 工业石膏的比例下取得最大值。同样,28 d 胶砂抗压强度随着工业石膏配加比例的增大也呈先增加后降低的趋势,在配比为 7.5% 时强度值最大为 45.68 MPa,对应的活性指数为 85.7%。这是因为工业石膏的主要成分为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,水解后为体系提供了的  $\text{Ca}^{2+}$ ,是 C-S-H 凝胶、钙矾石等水化产物形成所必需的组分。而如果添加石膏量过大,则会抑制 C-S-H 凝胶、钙矾石等物质的生成,使得活化效果减弱。

#### 2.4 复合激发剂生石灰和工业石膏对微粉活性的影响

采用不同配比的生石灰和工业石膏激发后,试样的密度及比表面积见表 3。

表 3 不同试样的密度和比表面积

组别	密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
M-950	2.406	682.20
M-2.5%G-5%S-950	2.686	657.70
M-3.75%G-3.75%S-950	2.675	648.55
M-5%G-2.5%S-950	2.623	635.10

注:表中 G 代表工业石膏;S 代表生石灰,950 代表焙烧温度 950 °C,以下表格相同。

由表 3 可知,配比不同生石灰和工业石膏复合激发焙烧后,煤矸石试样的密度有所增加,而比表面积均有所降低,但降低幅度不大。这是由于工业石膏和生石灰的密度都比煤矸石大,所以添加不同配比后试样密度会有一些的增加,且工业石膏和生石灰颗粒比煤矸石硬度大,易磨性没有煤矸石好,所以配加工业石膏和生石灰煅烧后,各试样的比表面积有小幅降低。

待试样养护 7 d 后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的 7 d 抗折强度和抗压强度及其活性指数见表 4。

表 4 制备胶砂试样的 7 d 抗折强度和抗压强度及其活性指数

组别	7 d 强度/MPa		活性指数/%	
	抗折	抗压	抗折	抗压
基准水泥	5.79	40.66	100.0	100.0
M-950	3.72	29.84	64.2	73.4
M-2.5%G-5%S-950	4.21	31.81	72.7	78.2
M-3.75%G-3.75%S-950	3.84	35.46	66.3	87.2
M-5%G-2.5%S-950	4.71	37.64	81.3	92.6

由表 4 可知,在同一温度焙烧和复合激发剂总量(7.5%)不变的情况下,配加不同比例的生石灰和工业石膏后,7 d 胶砂抗折强度均有一定的增大;7 d 胶砂抗压强度随着工业石膏的配比增加而增加,在配比为 5% 工业石膏和 2.5% 生石灰时抗压强度值最大为 37.64 MPa,对应的活性指数为 92.6%。

待试样养护 28 d 后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的 28 d 抗折强度和抗压强度及其活性指数见表 5。

由表 5 可知,在 950 °C 焙烧和复合激发剂总量(7.5%)不变的情况下,配加不同比例的工业石膏和生石灰后,28 d 胶砂抗折强度均有大幅增加;28 d 胶砂抗压强度随着工业石膏的配比增加而增加,在

表5 制备胶砂试样的28 d抗折强度和抗压强度及其活性指数

组别	28 d强度/MPa		活性指数/%	
	抗折	抗压	抗折	抗压
基准水泥	7.92	47.79	100.0	100.0
M-950	5.42	39.77	68.5	83.2
M-2.5%G-5%S-950	8.18	43.95	103.3	92.0
M-3.75%G-3.75%S-950	8.38	48.67	105.8	101.8
M-5%G-2.5%S-950	8.31	49.50	105.0	103.6

配比为5%工业石膏和2.5%生石灰时抗压强度值最大,为49.50 MPa,对应的活性指数为103.6%。

这是因为在950℃煅烧温度下,煤矸石的活性被激发,煅烧后的煤矸石在物相组成上已有显著的差别,原来的结晶相大部分分解为无定形物质,煤矸石中的黏土矿物分解,原来的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相转变为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相及无定形 $\text{SiO}_2$ 和活化的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,它们是煤矸石活性的主要来源,然后 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相、无定形 $\text{SiO}_2$ 、活化的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与氧化钙在高温下反应生成具有胶凝活性的硅酸二钙、硅酸三钙及铝酸三钙等高活性物质。

脱硫工业石膏是煤矸石活性激化剂,能进一步激化煤矸石活性,同时工业石膏与煤矸石中尚未去除的碳反应,生成具有活性的氧化钙,氧化钙与活性的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应生产活性胶凝成分,其活化煤矸石的反应方程式是 $2\text{CaSO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ ;另外,硫酸钙能迅速与铝酸三钙发生凝胶反应,生产钙矾石,即 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ,该物相的生成也增加了胶砂试样的抗压强度。

## 2.5 优化试验

由于复合化学激发950℃焙烧试样的强度有较大的提高,故进行缩短焙烧时间的优化试验。

不同激发剂配比及时间激发后的试样的密度及比表面积见表6。

由表6可知,在同一配比和焙烧温度下,制备试样的密度和比表面积均随着焙烧时间的增加而增加。这是由于焙烧时间越长,煤矸石混合料中密度较轻的碳及其他有机质焙烧得越充分,制备的微粉试样的密度和比表面积相对就越大。

待试样养护7 d后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的7 d抗折强度和抗压强度及其活性指数见表7。

表6 不同试样的密度和比表面积值

组别	密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
	M-2.5%G-5%S-950-30	2.512
M-2.5%G-5%S-950-60	2.553	642.70
M-2.5%G-5%S-950-90	2.661	653.20
M-2.5%G-5%S-950-120	2.686	657.70
M-3.75%G-3.75%S-950-30	2.481	624.80
M-3.75%G-3.75%S-950-60	2.596	648.50
M-3.75%G-3.75%S-950-90	2.611	666.60
M-3.75%G-3.75%S-950-120	2.623	687.55
M-5%G-2.5%S-950-30	2.490	636.45
M-5%G-2.5%S-950-60	2.530	642.85
M-5%G-2.5%S-950-90	2.621	645.90
M-5%G-2.5%S-950-120	2.675	675.10

注:表中组别最后一个数字代表焙烧时间,以下表格相同。

表7 制备胶砂试样的7 d抗折强度和抗压强度及其活性指数

组别	7 d强度/MPa		活性指数/%	
	抗折	抗压	抗折	抗压
基准水泥	5.20	36.40	100.0	100.0
M-2.5%G-5%S-950-30	4.02	27.02	77.4	74.2
M-2.5%G-5%S-950-60	4.15	29.63	79.7	81.4
M-2.5%G-5%S-950-90	4.43	30.93	85.1	85.0
M-2.5%G-5%S-950-120	4.21	31.81	81.0	87.4
M-3.75%G-3.75%S-950-30	3.64	32.54	70.1	89.4
M-3.75%G-3.75%S-950-60	3.57	33.68	68.7	92.5
M-3.75%G-3.75%S-950-90	3.89	34.28	74.8	94.2
M-3.75%G-3.75%S-950-120	3.54	35.46	68.1	97.4
M-5%G-2.5%S-950-30	4.28	25.69	82.4	70.6
M-5%G-2.5%S-950-60	4.15	28.50	79.8	78.3
M-5%G-2.5%S-950-90	4.72	28.71	90.8	78.9
M-5%G-2.5%S-950-120	4.71	31.64	90.6	86.9

由表7可知,在焙烧温度和激发剂配比一样的情况下,焙烧时间对7 d胶砂抗折强度的影响并不明显;7 d胶砂抗压强度随着焙烧时间的增加而增加,激发剂配比为5%工业石膏和2.5%生石灰时,试样强度随时间的增加趋势最大,从25.69 MPa增加到31.64 MPa,对应的活性指数也从70.6%增加到86.9%。

待试样养护28 d后先进行抗折强度试验,随后进行抗压强度测试。制备胶砂试样的28 d抗折强

度和抗压强度及其活性指数见表8。由表8可知,在焙烧温度和激发剂配比一样的情况下,随着焙烧时间的延长,28 d胶砂抗折强度整体呈增加趋势;28 d胶砂抗压强度也呈增加趋势,激发剂配比为5%工业石膏和2.5%生石灰时,抗压强度随时间的增加趋势最大,从35.29 MPa增加到49.50 MPa,对应的活性指数也从78.7%增加到110.3%。

当焙烧温度950℃,激发剂配比为3.75%工业石膏和3.75%生石灰时,胶砂试样的28 d抗压强度值相对稳定,随时间增加的趋势不太明显,但是活性指数值均超过了100%,此时试样可以直接用来替代部分水泥。由于焙烧时间较长需要较大的能耗,从节能减排角度考虑,选用煤矸石添加3.75%工业石膏+3.75%生石灰,在温度950℃条件下焙烧30 min的工艺最佳。

表8 制备胶砂试样的28 d抗折强度和抗压强度及其活性指数

组别	28 d 强度/MPa		活性指数/%	
	抗折	抗压	抗折	抗压
基准水泥	8.12	44.86	100.0	100.0
M-2.5%G-5%S-950-30	6.52	35.47	80.4	79.1
M-2.5%G-5%S-950-60	5.73	37.10	70.6	82.7
M-2.5%G-5%S-950-90	6.55	38.94	80.8	86.8
M-2.5%G-5%S-950-120	8.18	43.95	100.7	97.9
M-3.75%G-3.75%S-950-30	7.97	47.49	98.2	105.9
M-3.75%G-3.75%S-950-60	8.37	48.96	103.1	109.1
M-3.75%G-3.75%S-950-90	8.18	50.68	100.8	113.0
M-3.75%G-3.75%S-950-120	8.38	48.67	103.2	108.5
M-5%G-2.5%S-950-30	7.75	35.29	95.5	78.7
M-5%G-2.5%S-950-60	7.45	35.87	91.8	80.0
M-5%G-2.5%S-950-90	8.03	39.02	98.9	87.0
M-5%G-2.5%S-950-120	8.31	49.50	102.3	110.3

### 3 结论

对煤矸石进行热-化学-机械活化制备活性微粉的探究,得到如下结论:

1)原状煤矸石由于挥发分较多,不能替代水泥用于混凝土材料中。

2)950℃热活化制备胶砂试样的28 d抗压活性指数达到了84.3%,满足(GB/T 1596—2017)《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》的标准。

3)随着生石灰配比从0%增加至10%,制备试

样的胶砂强度随之增加,配加10%生石灰、在950℃温度下焙烧120 min制备的胶砂试样的28 d抗压活性指数达到了87.8%,可用于混凝土材料制备。

4)随着工业石膏配比从0%增加至10%,制备试样的胶砂强度随之先增加后降低,配加7.5%工业石膏、在950℃温度下焙烧120 min制备的胶砂试样的28 d活性指数达到了85.7%,可用于混凝土材料制备。

5)焙烧温度950℃,激发剂配比为3.75%工业石膏和3.75%生石灰时,胶砂试样的28 d抗压活性指数超过了100%,可替代部分水泥。从节能减排角度考虑,选用煤矸石配加3.75%工业石膏+3.75%生石灰,在950℃焙烧30 min的工艺最佳。

### [参考文献]

- [1] LU S H, PAN J, ZHU D Q, et al. Investigation on activation technology of self-heating decarbonization of coal gangue by a sintering process [J]. Journal of Central South University, 2023, 30(4): 1158-1167.
- [2] 王爱国,刘朋,孙道胜,等. 煅烧煤矸石粉体材料活性评价方法的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(6): 1903-1909.
- [3] 陈奎元,陈学刚,李明川,等. 煤矸石制备高强陶粒的研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(6): 83-88, 100.
- [4] 李铠驿,蔡斌. 煤矸石骨料取代率和钢纤维掺量对混凝土梁抗弯性能影响的有限元分析[J]. 吉林建筑大学学报, 2022, 39(6): 5-8, 26.
- [5] 马雪晴,魏世辉,焦亚军. 煤矸石对沥青混凝土性能的影响研究[J]. 兰州文理学院学报(自然科学版), 2022, 36(2): 61-67.
- [6] 胡伯. 小保当煤矿矸石充填技术研究及应用[J]. 煤炭工程, 2021, 53(8): 16-19.
- [7] WANG B, MA Y N, LE X Q, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer [J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143664.
- [8] LI D X, SONG X Y, GONG C C, et al. Research on cementitious behavior and mechanism of pozzolanic cement with coal gangue [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(9): 1752-1759.
- [9] YI C, MA H Q, ZHU H G, et al. Study on chloride binding capability of coal gangue based cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2018, 167: 649-656.
- [10] MA H Q, CHEN H Y, ZHU H G, et al. Study on the drying shrinkage of alkali-activated coal gangue-slag mortar

- and its mechanisms[J]. Construction and Building Materials, 2019, 225: 204–213.
- [11] 常纪文, 杜根杰, 杜建磊, 等. 我国煤矸石综合利用的现状、问题与建议[J]. 中国环保产业, 2022(8): 13–17.
- [12] 刘瀚卿, 白国良, 朱可凡, 等. 煤矸石混凝土抗折强度试验研究[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(4): 346–352.
- [13] 刘晨旭. 煅烧煤矸石粉取代碱激发矿渣材料的性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2023.
- [14] 郭丽君, 李超, 赵亮, 等. 山西煤矸石的热活化影响因素分析[J]. 山西化工, 2018, 38(1): 18–21.
- [15] 刘朋. 粒状煤矸石的活化及其在水泥基材料中的应用研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2019.
- [16] 莫宗云, 王大光, 白力改, 等. 浅析煅烧煤矸石对混凝土性能的影响[J]. 北华航天工业学院学报, 2018, 28(6): 19–21.
- [17] 刘川北, 谭克锋, 刘来宝, 等. 活化煤矸石用作水泥混合材的实验研究[J]. 绿色建筑, 2014(6): 61–64.
- [18] 胡普华. 煤矸石活化及在水泥基材料中的应用[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2013.
- [19] 刘国艳. 新阳煤矿高氧化钙煤矸石火山灰活性激发试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.

## Research on the Preparation of Active Micro-powders of Coal Gangue by Mechanical-thermal-chemical Stimulation

CHEN Kuiyuan, DAI Wenbin, GOU Haipeng, CHEN Xuegang, XU Xiaofeng  
(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

**Abstract:** Based on the principle of bulk solid waste utilization, the exploration test of mechanical-thermal-chemical composite activity stimulation of coal gangue was carried out. It is found that the original coal gangue has low activity after direct mechanical grinding due to the large amount of volatiles such as carbon, and cannot replace cement for concrete materials. The 28 d compressive strength of the mortar sample prepared by thermal activation of coal gangue at 950 °C can reach 39.77 MPa, and the activity index reaches 84.3%. Under the condition of adding 10% quicklime and roasting temperature of 950 °C, the 28 d compressive strength of the mortar sample prepared by coal gangue reaches 43.07 MPa, and the activity index reaches 87.8%. Under the condition of adding 7.5% industrial gypsum and roasting temperature of 950 °C, the 28 d compressive strength of the mortar sample prepared by coal gangue reaches 45.68 MPa, and the activity index reaches 85.7%. When the roasting temperature is 950 °C and the additive ratio is 3.75% industrial gypsum and 3.75% quicklime, the 28 d compressive strength value of the mortar sample prepared from coal gangue is relatively stable, and the activity index exceeds 100%, which can replace part of cement. From the perspective of energy saving and emission reduction, the suitable conditions for the stimulation of coal gangue are as follows: additive ratio 3.75% industrial gypsum + 3.75% quicklime, roasting temperature 950 °C, roasting time 30 min.

**Key words:** coal gangue; active stimulation; compound stimulation; roasting temperature; activity index