

Study on Properties of Red Mud with Coal Gangue Cementitious Material

Yang LI

School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing, 400074, CHINA

Abstract: This paper examines the byproducts of red mud and coal industry of coal gangue mixture, the possibility of a cementitious material. Mechanical strength tests were used to evaluate the properties of the cementitious materials. A series of durability, physical and mechanical tests show that the cementitious materials to meet the requirements of the specification standard. At the same time, it also meets the requirements of Environmental Protection Agency emission limits. This proved that the production of the cementitious materials can be as a kind of environmentally friendly technology to recycle the discharged from the alumina red mud and coal industry waste coal gangue.

Keywords: Cementitious materials; Durability; Mechanical strength; Environmental protection

赤泥煤矸石胶凝材料的性能研究

李阳

重庆交通大学土木工程学院, 重庆, 中国, 400074

摘要: 本文探讨将赤泥和煤炭工业的副产品-煤矸石混合, 产生一种胶凝材料的可能性。用系统的力学强度试验来评估该胶凝材料的性能。一系列的耐久性、物理和力学试验表明, 该胶凝材料 (RCC) 满足规范标准的要求。同时也符合环保局排放限制要求。这证明了生产该种胶凝材料可以作为一种环保的技术来循环利用氧化铝工业排出的赤泥和煤炭行业的废弃物煤矸石。

关键词: 胶凝材料; 耐久性; 力学强度; 环保

1 引言

煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的固体废物, 每年的排放量相当于当年煤炭产量的 10% 左右。煤矿经过多年开采, 产生了堆积如山废弃的煤矸石。我国煤炭系统多年来积存下来的煤矸石达 10 亿吨以上, 现在每年还要排放出近 1 亿吨, 其中洗矸约 1500 多万吨。煤矸石的堆积不但占用大量土地, 而且煤矸石中所含的硫化物散发后会污染大气和水源, 造成严重的后果。

赤泥是用烧结法、拜耳法等工艺对氧化铝 (Al_2O_3) 进行生产得到的一种极细颗粒强碱性固体废物。约 35% 到 40% 的铝土矿以碱性赤泥浆形式成为废料。由于铝土矿的来源和炼铝工艺的不同, 这种废料的化学成分和矿物成分有很大的不同。但是, 赤泥中主要氧化物有以下六种: CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 和 Na_2O [1]。目前我国赤泥综合利用率仅为 4% [2], 赤泥的年产生量还在不断增加, 预计到 2015 年, 赤泥累计堆存量将达到 3.5 亿吨。

以往的的研究表明可以通过激活成火山灰材料来回收这两类工业固体废物。例如, 张等人通过在 $600^\circ C$ 温度下热活化, 成

功将赤泥浆和煤矸石循环再造制成胶凝材料 [3,4]。张已经证明煤矸石在热激活后具有良好的火山灰性能。煤矸石和赤泥在建筑材料中的应用也有报道。然而, 利用煤矸石作为胶凝材料也有两个缺点。第一个是煤矸石的胶凝强度较低, 是由于煤矸石中的氧化钙含量低。但赤泥中氧化钙含量高, 有可能与煤矸石混合, 提高胶凝性能。煅烧煤矸石的另一个缺点是流动性小。另一方面, 粉煤灰的圆球粒子已被证明, 用在一些建筑材料时具有良好的流动性。

在本文中, 研究了一种新的胶凝材料, 除了 53% 的 OPC, 它还由 16% 的赤泥, 14% 的煤矸石和 15% 粉煤灰作为主要成分。这种成分组成是为了保持 CaO 含量在 40% 和 50%, 增加 $(SiO_2 + Al_2O_3) / CaO$ 比率, 在不牺牲力学性能前提下, 来增加耐久性。本文详细讨论了该胶凝材料的物理和力学性能和耐久性。

2 原材料及其性能分析

2.1 赤泥

本实验使用的赤泥是来自河南郑州上街铝厂，其原始状态为颗粒状态。经磨细后，其化学组成及基本物理性质见表 1。

2.2 水泥

水泥采用重庆小南海水泥厂生产的 42.5R 的水泥，以在早期提供适当的粘聚力和强度。其性质见表 2。

2.3 粉煤灰

粉煤灰，是从煤燃烧后的烟气中收集下来的细灰，粉煤灰是火电厂排出的主要固体废物。我国火电厂粉煤灰的主要氧化物组成为：SiO₂、Al₂O₃、FeO、Fe₂O₃、CaO、TiO₂ 等。粉煤灰的颗粒粒径主要分布在 0.5~300 μm,比表面积 300~600m²/kg,粉煤灰的密度一般为 1.77~2.43g/cm³,小于水泥的密度.试验采用的粉煤灰为重庆华能珞璜电厂的粉煤灰,比表面积为 460 m²/kg,表观密度 2.23 g/cm³。

3 RCC 的性质

3.1 配合比设计

基于赤泥-煤矸石胶凝材料（RCC）的配合比设计如表 4 所示。

3.2 RCC 的组成分析及物理性质

在表 5 中，基于赤泥 - 煤矸石的胶凝材料（RCC）化学分析发现主要成分为 SiO₂, Al₂O₃ 和 CaO，没有普通波特兰水泥（OPC）中 CaO 含量那么高；由于其他固体废物的引入，RCC 中的 CaO 含量降低。（SiO₂+Al₂O₃）/CaO 的值为 0.62，相对于 OPC（0.27）大得多。

表 6 中，列举了 RCC 的一般物理性质。结果表明，当水胶比控制在 0.485，RCC 的凝固时间和流动性完全可以满足标准的要求。例如，虽然 RCC 的凝结时间比 OPC 更长，它仍然符合规范的要求即初凝 ≥45 分钟，终凝 ≤390 分钟。

表 1. 赤泥的物理性质及化学组成

化学组成 (%)								物理性质		
CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量	pH 值	密度
45.1	22.46	8.21	6.31	2.93	6.46	2.2	0.73	5.56	11.36	3.16

表 2. P.O42.5R 的性能指标

标号	密度 (g/cm ³)	凝结时间(min)		抗压强度(MPa)		抗折强度(MPa)	
		初凝	终凝	3d	28d	3d	28d
P.O42.5R	3.05	140	210	22.7	40.8	5.3	8.6

表 3. 粉煤灰的物理性质及化学组成

化学组成								物理性质	
CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	比表面积 (m ² /kg)	表观密度 (g/cm ³)
6.6	48.5	14.23	19.9	0.63	0.44	2.2	0.73	460	2.23

表 4 基于赤泥-煤矸石胶凝材料（RCC）的配合比设计

RCC 组成	赤泥	水泥	粉煤灰	煤矸石	烟气脱硫石膏
质量百分比	16	53	15	14	2

表 5. RCC 主要化学组成分析

矿物成分 (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
RCC	42.6	17.6	7.59	7.34	1.29	2.49

表 6. RCC 的物理特性

样本	密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /kg)	流动性 (%)	凝结时间 (min)
----	-------------------------	---------------------------	---------	------------

				初凝	终凝
OPC	3.16	431	193	151	210
RCC	3.13	468	189	160	257

4 力学性能试验

4.1 抗压强度测试

按照上述配合比，抗压强度试验遵循规范[5]。试验步骤均按标准描述进行：所有混合水放进搅拌锅里；水泥加入水中，搅拌以低速（ 140 ± 5 r/min）转30秒；然后加入集料混合，低速搅拌超过30秒的时间；然后增加到中速（ 285 ± 10 r/min）搅拌30s；搅拌机停止90s，刮下粘附的砂浆后，以中速搅拌90秒。最后，停止搅拌，砂浆倒入模具。将每一种混合料做成立方体试样（ $70.7\text{mm} \times 70.7\text{mm} \times 70.7\text{mm}$ ）进行无侧限抗压强度试验。在不同的养护龄期（3~360天）都要进行强度测试。试件制作后应在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度环境下放置一昼夜（ $24 \pm 2\text{h}$ ），当气温较低时，可适当延长时，但不要超过两昼夜，然后对试件进行编号并脱模，拆模后要在标准条件下继续养护至不同龄期，在进行试压。实验结果见图1。

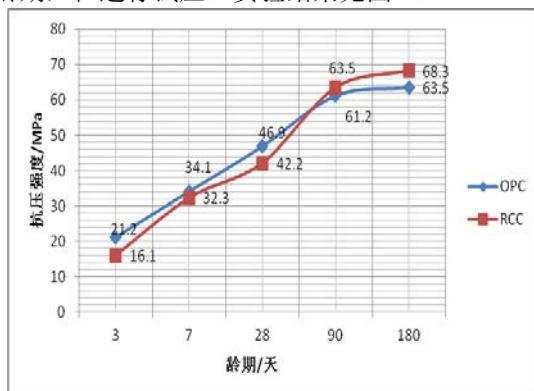


图 1. 抗压强度测试

由图1可知，在开始28天龄期内RCC的强度都是低于对照组OPC的，因RCC中水泥含量比OPC组少，则C3S含量比对照组低，而C3S和水反应形成前期强度，故RCC前期强度会比OPC低。随着龄期增长到90天以后，RCC的强度最终超过了OPC，这可能是由于混合料中的火山灰反应使得RCC的中后期强度持续增加。

4.2 流动性的测试

流动度以水泥胶砂在流动桌上扩展的平均直径

(MM)表示。按照GB175-2007《通用硅酸盐水泥》中的8.6条款，火山灰硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥和掺火山灰质混合材的普通硅酸盐水泥进行胶砂强度检验时，其用水量按0.50水灰比和胶砂流动度不小于180mm来确定。用一个标准的流量表测得的RCC砂浆稠度达到189说明实验中的砂浆流动性是满足要求的。

4.3 冻融试验

按规范[6]描述，采用快冻法进行冻融试验。试验采用试件尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 400\text{mm}$ 的棱柱体试件。以经受的冻融循环次数来表示混凝土的抗冻性能，计算相对动弹性模量（冻融循环100, 200, 300次）来表示耐冻融能力。三个试件取平均值，得到试验结果见表7。

表 7. 相对动弹性模量

冻融循环次数 N	100	200	300
RCC	93.2	91.1	90.6
OPC	90.8	87.5	85.2

RCC冻融性的相对动弹性模量在100, 200, 300次冻融循环后均高于OPC的相对动弹性模量。

4.4 抗氯离子渗透试验

根据规范[6]，采用电通量法，氯离子渗透试验在60V直流电压下，保持6小时期间，测定通过一个直径100mm、高50mm的圆柱体试件的电量。如果通过电量数介于2000到4000之间，则认为混凝土氯离子渗透性较低；如果介于100-1000范围，则是非常低的。试验测得RCC的电通量为803，比规范要求最低的1000还要低，而OPC的为2398，可见RCC的抗氯离子渗透性更强。

4.5 碱—骨料反应试验

根据规范[6]，采用 $75\text{mm} \times 75\text{mm} \times 275\text{mm}$ 的棱柱体砂浆棒在成型后，将棱柱砂浆棒浸在 80°C 氢氧化钠（NaOH）溶液28天，在测试过程中间歇性的读取棱柱砂浆棒的长度变化。在成型后的16天内，ASR相关的膨胀小于0.10%表示性能满足要求，而在

同一龄期的膨胀值在 0.10% 和 0.20% 之间表明介于有害和无害之间；16 天的龄期的膨胀大于 0.20% 表示潜在有害膨胀。如表 8 所示，RCC 在 16 天时的碱硅酸反应膨胀只有 0.106%，这比 OPC 的 0.158% 低。当固化期为 28 天时，RCC 的膨胀率为 0.212%，仍低于 OPC 的 0.243%。

表 8. 膨胀率

时间 (天) 样本	16	28
OPC	0.158	0.243
RCC	0.106	0.212

5 结论

本文研究了一种由赤泥、煤矸石、粉煤灰混合而成的新型胶凝材料 (RCC) 的性能。RCC 表现出良好的物理和力学性能，能满足规范要求。同时也满足耐久性测试要求。

RCC 也能满足环境标准要求，对铬有很好的稳定固化能力，防止其浸出污染环境。早期，针状钙矾

石和杆状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对强度发展十分有利。然而，在中后期固化阶段，越来越多的不规则的结晶和无定形的凝胶状，成为主要结构，这种结构的发展也可能在重金属稳定、固化方面发挥重要的作用[7]。

References (参考文献)

- [1] Zhang N, Sun H, Liu X, Zhang J. Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material[J]. Hazard mater 2009;167:927-32.
- [2] 卢令超,岳云龙,丁振宇,等.对碱矿渣水泥-赤泥-粉煤灰免烧砖的研究[J].山东建材学院学报,1999,9,13(3):256-258.
- [3] Zhang N, Liu M, Sun H, Li L. Evaluation of blends bauxite-calcination-method red mud with other industrial wastes as a cementitious material: properties and hydration characteristics[J]. Hazard Mater 2011;185(1):329-35
- [4] Zhang N, Liu M, Sun H, Li L. Pozzolanic behavior of compound-activated red mud-coal gangue mixture[J]. Cem Concr Res 2011, 41(3):270-8.
- [5] 中华人民共和国行业标准. 公路工程水泥及水泥混凝土试验规程(JTG E30-2005)[S]. 人民交通出版社,2005.
- [6] 中华人民共和国行业标准. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准(GB/T 50082-2009)[S]. 人民交通出版社,2009.
- [7] Yuan Yao, Yu Li, Xiaoming Liu, Shushu Jiang, Chao Feng, Ester Rafanan. Characterization on a cementitious material composed of red mud and coal industry byproducts[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 496-501.