

机械研磨时间对粗粉煤灰基充填胶凝材料性能的影响

刘 音^{1,2}, 刘 洋¹, 周煜明¹, 路 瑶^{1,2}, 崔博强^{1,2}, 郭 皓¹

(1. 山东科技大学 矿业与安全工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 河南理工大学 河南省矿产资源绿色高效开采与综合利用重点实验室, 河南 焦作 454150)

摘 要:为提高粗粉煤灰的综合利用效率,运用电镜扫描和粒度分析方法对粗粉煤灰活性进行研究,探究粗粉煤灰在机械研磨过程中活性随时间的变化关系,观察不同机械研磨时间下粉煤灰活性的激发效果,并分析了机械研磨粗粉煤灰活化机理。试验结果表明:研磨 20 min 时粗粉煤灰胶结剂的强度增长幅度最高,达 50%,继续研磨强度增长速率明显下降,因此,机械研磨激发粗粉煤灰活性应控制在 20 min 内,继续研磨对提高活性作用不大。机械研磨活化粗粉煤灰机理主要包括物理效应、晶态转变以及化学变化。虽然机械研磨提高了粉煤灰的活性,但不能从根本上激发粗粉煤灰的活性,因此提高粗粉煤灰胶凝性需多方面综合考虑,选取最经济的颗粒细度和研磨时间。

关键词:粗粉煤灰;机械研磨;研磨时间;充填胶凝材料

中图分类号:TQ546 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2017)06-0221-05

Mechanical grinding time affected to performances of reject fly ash-based backfill binding material

Liu Yin^{1,2}, Liu Yang¹, Zhou Yuming¹, Lu Yao^{1,2}, Cui Boqiang^{1,2}, Guo Hao¹

(1. School of Mining and Safety Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Henan Provincial Key Lab of Mineral Resource Green and High Efficient Mining and Comprehensive Utilization, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454150, China)

Abstract: In order to improve the utilization efficiency of reject fly ash, the means of the scanning electron microscopy and the particle size analysis method were applied to study the activity of the reject fly ash. A variation relationship of the activity with the time was studied during the mechanical grinding process of the reject fly ash. An activity stimulating effect of the fly ash was observed under the different mechanical grinding time and activated mechanism of the mechanical grinded reject fly ash was analyzed. The test results showed that when the grinding time reached at 20 min, the strength of the reject fly ash binder would be increased by 50% in max and when the grinding time continued and the strength would be obviously reduced. Therefore, the reject fly ash activity stimulated by the mechanical grinding should be controlled within 20 min and the continued grinding would not have a role to improve the activity of the fly ash. The reject fly ash activated mechanism by the mechanical grinding would mainly include the physics effect, crystalline transition and chemical changes. Although the mechanical grinding could improve the activity of the fly ash, but could not stimulate the activity of the reject fly ash fundamentally. Therefore, to improve the binding of the fly ash, a comprehensive consideration should be required from many aspects and the most economic partical fineness and grinding time should be selected.

Key words: reject fly ash; mechanical grinding; grinding time; backfill binding material

0 引 言

据统计,截至 2016 年 6 月,全国发电机装机容量

量达到 15.2 亿 kW,其中煤电约达到 10.2 亿 kW,每 10 MW 的煤电装机容量就排放粉煤灰约 1 万 t^[1-2]。大量排放的粉煤灰,不仅占用大量土地,还带来了严

收稿日期:2017-01-20;责任编辑:代艳玲 DOI:10.13199/j.cnki.est.2017.06.036

基金项目:山东省重点研发计划资助项目(2016GGB01176);河南省矿产资源绿色高效开采与综合利用重点实验室资助项目(S201609)

作者简介:刘 音(1973—),女,陕西米脂人,讲师,博士。通讯作者:刘 洋,Tel:17854259928,E-mail:1501578532@qq.com

引用格式:刘 音,刘 洋,周煜明,等.机械研磨时间对粗粉煤灰基充填胶凝材料性能的影响[J].煤炭科学技术,2017,45(6):221-225.

Liu Yin, Liu Yang, Zhou Yuming, et al. Mechanical grinding time affected to performances of reject fly ash-based backfill binding material[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(6): 221-225.

重的环境污染^[3]。我国 JGJ 28 — 1986《粉煤灰在混凝土和砂浆中应用技术规程》将用于混凝土和砂浆掺合料的粉煤灰按细度分为 I、II、III 三个等级, I、II 级粉煤灰仅占 5% 左右且被直接利用^[4], 电厂的粉煤灰主要是低钙灰, 多为 III 级粉煤灰也就是粗粉煤灰, 占粉煤灰总量的 95% 左右。如何提高粗粉煤灰的综合利用率已经成为社会普遍关注的问题。当前, 传统的矿山充填材料已经不能满足生产需求, 对于未来充填材料的发展趋势, 有学者提出了煤、电、充填材料一体化的构想, 其核心思想是将粉煤灰资源化, 作为水泥代用品用作胶结剂, 进行矿山填充, 以有效降低充填成本, 从而实现煤炭开采和燃煤发电两大能源工业良性循环和可持续发展^[5]。文献 [6-8] 用碳酸盐化学分析法研究粉煤灰水泥的碳化及各影响因素, 得到“碳酸盐含量-深度”曲线, 根据曲线特点研究了粉煤灰掺量、水胶比、龄期、养护条件、碳化前烘干处理、碳化时间、碳化湿度等对粉煤灰水泥碳化性能的影响。赵群^[9]在废弃粉煤灰配制泵送混凝土的试验研究中探究了废弃粉煤灰的凝胶性, 采用磨细的物理方法对废弃粉煤灰的活性进行激发, 通过改变研磨时间、粉煤灰的筛余量、烧失量和比表面积, 磨细后的粉煤灰各方面性能均有较大程度提高。Kovtun 等^[10]对于粉煤灰凝胶性的利用提出了一种用直接电固化生成碱激发粉煤灰混凝土的方法, 大幅提高了其电导率和抗压强度, 这种促进作用仍是通过激发粉煤灰活性来实现的。祝丽萍等^[11]在粉煤灰全尾砂胶结充填料的研究中采用物理激发和化学激发提高粉煤灰的活性, 用粉煤灰完全代替胶结剂和骨料, 加水拌合之后直接作为

充填料^[12-14], 探究 I 级和 II 级粉煤灰制备充填材料的最优掺量及最适条件。王炳文等^[15]对粉煤灰的活化机理进行了系统研究, 指出粉煤灰的活化途径包括物理活化和化学活化, 并确定了一种用物理激发和化学激发相结合的复合激发方式进行粉煤灰的活化。Alahache 等^[16]运用化学激发的方法激发粉煤灰的活性, 研究发现将草酸钠和钾水玻璃设置为活化剂效果最佳, 能够使得硅酸盐水泥在早期以及随后发育中表现出更好的抗压强度。Mucsi^[17]通过机械研磨的方法探究粉煤灰的活化机理, 研究其物理化学性质变化, 并探究其影响活化的因素, 通过控制各参数的比值研究其活性变化。以上研究的重点主要集中在 I、II 级粉煤灰的活性激发方法及其激发机理, 对于粗粉煤灰采用机械活化提高其凝胶性方面研究较少。基于此, 笔者采用机械研磨的方法, 利用粒度分析仪、扫描电镜技术等手段, 观察粗粉煤灰在研磨过程中研磨时间与粒径的变化, 得出研磨后试件强度与粒径的关系, 从而为选择最佳研磨粒径, 提高充填体强度, 控制充填成本提供技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用粗粉煤灰来自山东省济宁市岱庄煤矿热电厂的 III 级粉煤灰, 外观呈灰褐色。II 级粉煤灰来自青岛市黄岛电厂, 外观呈浅灰色, 其主要的化学成分和物理性质见表 1。试验采用山东山水水泥集团有限公司生产的 42.5 号硅酸盐水泥, 熟料的化学成分和矿物组成见表 2。

表 1 粉煤灰化学成分和物理性能

Table 1 Chemical contents and physical properties of fly ash

粉煤灰	烧失量/%	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	表观密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	堆积密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	45 μm 方孔筛 筛余量/%	标准稠度需 水量比/%
III 级	12.73	46.84	28.60	4.01	8.13	1.79	2 040	750	42.51	130
II 级	6.34	53.94	30.91	2.38	6.53	0.92	1950	780	19.00	91

表 2 硅酸盐水泥化学成分和矿物组成

Table 2 Component and mineral composition of ordinary silicate cement

项目	化学成分					矿物组成			
	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{C}_3\text{S})$	$w(\text{C}_2\text{S})$	$w(\text{C}_3\text{A})$	$w(\text{C}_4\text{AF})$
硅酸盐水泥	21.38	4.23	3.58	66.49	0.1	59.95	12.02	5.94	13.53

注: C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 分别为硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙、铁铝酸四钙。

1.2 试验方法

首先将 III 级粉煤灰放入轻型试验球磨机, 分别设定 10、20、30、40 min 的研磨时间, 采用扫描电镜

和激光粒度仪分别对样品的微观结构和颗粒分布特征进行对比分析。分别用研磨不同时间的粗粉煤灰等量取代 80% 的水泥进行净浆强度试验, 水灰比

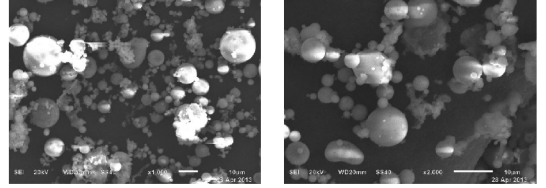
0.4,试件尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm。

2 试验结果与分析

2.1 扫描电镜结果分析

通过扫描电镜对研磨前Ⅲ级粗粉煤灰以及研磨 20 min 后的磨细灰的颗粒微观形貌进行观察,可以发现 2 种形态下的粉煤灰差别较大。Ⅲ级粉煤灰的颗粒比较大,粒径多为 1~5 μm 含碳粒的海绵状棱角状颗粒,其在扫描电镜下的形态如图 1 所示。

2 所示。



(a)Ⅱ级粉煤灰(放大 1 000 倍)(b)Ⅱ级粉煤灰(放大 2 000 倍)

图 2 Ⅱ级粉煤灰扫描电镜结果

Fig. 2 Scanning electron micrograph of fly ash II

从微观角度对图 1 和图 2 进行分析,可以得出,随着机械研磨不断进行,与原状Ⅲ级粉煤灰和Ⅱ级粉煤灰相比,研磨之后的粉煤灰其颗粒明显变小,粉煤灰物料不同程度地发生晶格畸变,晶粒尺寸变小,结构无序化,表面形成无定型或非晶态物质。通过研磨使粘接在一起的粗大多孔的玻璃体解体,释放出内部具有活性的玻璃微珠,改善了表面特性,从而增加了粉煤灰的活性。

2.2 粒度分布试验结果

取 10 L 的Ⅲ级粗粉煤灰放入轻型试验球磨机中研磨,通过激光粒度仪测定不同研磨时间的颗粒粒度分布情况,如图 3 所示。

从图 3 可以看出,原状粗粉煤灰中颗粒较粗,粒径大小主要集中在 50 μm 左右,粒径大于 40 μm 的颗粒占 40%,但是随着研磨时间的不断增加,粉煤灰的粒径分布逐渐发生变化,由图 3c 可以看出,粒径大小主要集中在 10 μm 左右,此时的磨细效果比较显著,研磨后小于 40 μm 的含量达到 90%以上,

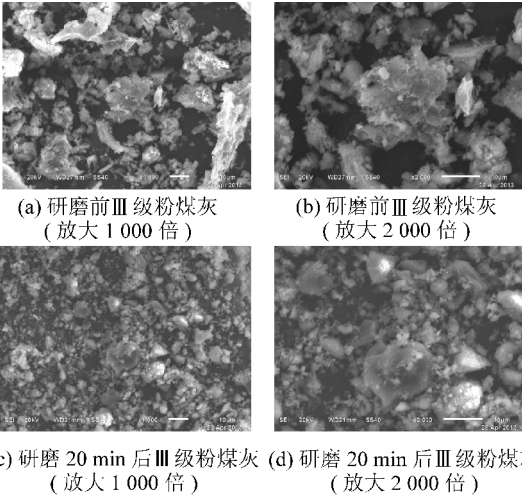


图 1 Ⅲ级粉煤灰研磨前后扫描电镜结果

Fig. 1 Scanning electron micrograph of fly ash III before and after milled

与原状Ⅲ级粉煤灰相比,Ⅱ级粉煤灰的颗粒很小,多为玻璃球状体,在扫描电镜下的形态如图

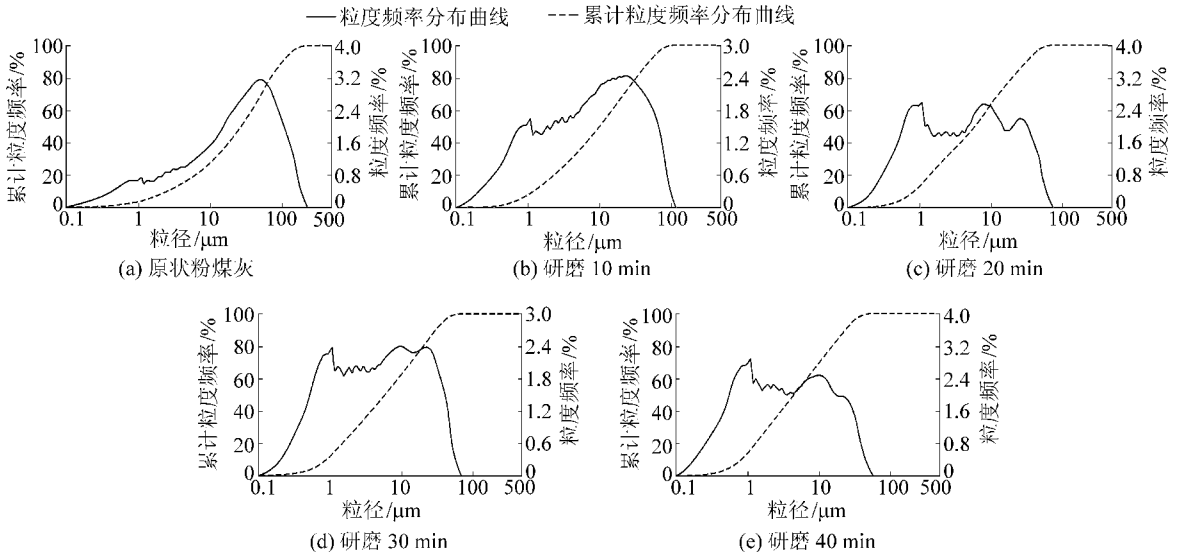


图 3 不同研磨时间的Ⅲ级粉煤灰粒度分布

Fig.3 Size distribution of fly ash III at different milling time

仅有不到 10%含量的粒径大于 40 μm。随着时间的

增加,特别是 20 min 之后,球磨机对粒径的磨细效

果没有太大的改善。不同研磨时间段的比表面积测

试结果也可以印证这一结论,见表3。

表3 粗粉煤灰比表面积随研磨时间的变化

Table 3 Specific surface area of fly ash at different milling time

样品编号	YMC01	YMC02	YMC03	YMC04	YMC05
研磨时间/min	0	10	20	30	40
比表面积/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	3 800	7 200	9 700	10 500	11 000

原状粗粉煤灰经过 20 min 机械研磨后,比表面积从 $3\ 800\ \text{cm}^2/\text{g}$ 迅速提高到 $9\ 700\ \text{cm}^2/\text{g}$,增长幅度达到 155%,但研磨超过 20 min 后比表面积的增加并不明显,增加幅度仅为 13%。

等量取代 80% 的水泥后,配制成相应的净浆试块,进行抗压强度的测定,试验组 X01 中粉煤灰为 II 级粉煤灰。

不同研磨时间的粗粉煤灰试件强度测试结果见表 4 和图 4。

2.3 不同研磨时间粗粉煤灰对试件强度的影响

将研磨不同时间的粗粉煤灰 YMC01—YMC05

表4 不同研磨时间的粗粉煤灰试件强度测试结果

Table 4 Test results of specimen's strength after different milling time

试验编号	研磨时间/min	不同龄期抗压强度/MPa				
		8 h	1 d	3 d	7 d	28 d
X01	0	0.3	1.8	6.8	8.5	11.3
YMC01	0	0.2	1.1	5.2	7.2	10.1
YMC02	10	0.3	1.3	5.4	7.9	12.3
YMC03	20	0.3	1.4	5.6	8.3	13.9
YMC04	30	0.2	1.3	5.7	8.5	14.3
YMC05	40	0.2	1.3	5.9	8.5	15.0

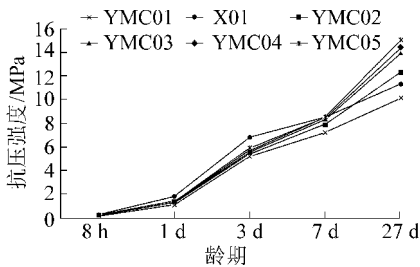


图4 不同龄期粉煤灰试件抗压强度测试结果

Fig. 4 Test results of specimen's strength for different age

由图4可知,粗粉煤灰经过球磨机研磨之后,试件强度均不同程度地提高。在研磨 20 min 之后,粗粉煤灰胶结剂的强度增长幅度最高达到 50%,而强度增加的原因主要有以下 2 个方面:首先是物理变化,在强烈的研磨过程中,粗粉煤灰晶体颗粒细化,机械力的作用也使得颗粒表面和内部产生很多裂纹,表面活性位增多,促使极性分子或离子更容易进入玻璃体结构的内部空穴中,从而使得粉煤灰中的活性氧化硅和氧化铝解聚。粉煤灰越细,比表面积越大,吸水性也越大,与生石灰和石膏的反应也就越快,钙矾石和水化硅酸钙(C—S—H)生成速率加快,凝结时间就会缩短,由此提高粉煤灰的早期强度^[18]。其次是化学

变化,尽管硅氧键和铝氧键的键能较大,但不同晶面和晶界上的键能不同,硅酸盐层与层之间的结合相对较弱,尤其是表面的化学键容易断裂,因此机械研磨使得粉煤灰中表面键能较低的硅氧键和铝氧键在研磨过程中被破坏,从而增加了活性铝基团的数量^[19],导致体系发生了化学变化。

随研磨时间增加,强度增长速率则明显下降,7 d 和 28 d 的抗压强度提高均不超过 20%。原因是开始研磨时,随着粉煤灰被磨细,提高了粉煤灰的活性,凝胶性增强速率较快,强度变化明显,但在不断磨细的同时,微小粒子之间会发生二次团聚现象,开始时颗粒的整体分散状态良好,影响不明显。随着研磨时间的延长,由于整个粉煤灰体系达到了颗粒细化与颗粒二次团聚的动态平衡,粉煤灰颗粒在长时间、高强度的摩擦、碰撞、挤压作用下,颗粒之间的空隙和颗粒内部的裂缝进一步被焊合^[20],粉煤灰的活性变化较慢,强度变化不明显,因此过度的机械研磨对粉煤灰的活性反而不利。

通过对研磨后粗粉煤灰进行扫描电镜分析、粒度分布规律研究,以及抗压强度的测定,发现原状粗

粉煤灰在球磨机中研磨 20 min 后,其各方面性能均有较大幅度的提高,但当继续研磨后,不仅增加相应的能耗,而且其各项性能增长也不显著,甚至会破坏原有的物质结构。

3 结 论

1) 通过机械研磨可激发粗粉煤灰的活性,对其活性提高有一定的促进作用,但研磨时间应控制在 20 min 之内,继续研磨对提高活性作用不大。

2) 粗粉煤灰经过机械研磨之后,充填试件强度均不同程度地提高。在研磨 20 min 之后,粗粉煤灰胶结剂的强度增加幅度最高,达 50%,继续研磨更长长时间后,强度增加速率明显下降。

3) 粗粉煤灰在机械研磨物理效应、晶态转变与化学变化的综合作用下,活性有了一定的提高,但是仍要处理好活性与细度、能耗之间的关系。粗粉煤灰颗粒越细,能耗就要越大,因此需要从性能和能耗多方面综合考虑,选取最经济的颗粒细度和研磨时间。机械研磨虽然可以提高粉煤灰的活性,但是不能从根本上激发粗粉煤灰的活性,还需其他活化途径加以配合。

参考文献 (References)

[1] 王晓钧. 粉煤灰机械研磨中转理与机械力化学现象的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2003: 1-5.

[2] 中电联. 2016 年底全国发电装机容量将达到 16.4 亿千瓦[N/OL]. (2016-08-01) [2016-10-01]. <http://newenergy.in-en.com/html/newenergy-2276851.shtml>.

[3] 信杰重工. 粉煤灰对环境的危害[EB/OL]. (2013-03-08) [2016-10-01]. <http://www.hnxjzg.com/shownews.asp?uid=143>.

[4] 岳洪, 滔罗辉, 沈燕华. 低等级粉煤灰活性的机理研究[J]. 混凝土, 2007(7): 57-60.
Yue Hong, Tao Luohui, Shen Yanhua. Study on the mechanism of low grade fly ash[J]. Concrete, 2007(7): 57-60.

[5] 郑娟荣, 孙恒虎. 矿山充填胶凝材料的研究现状及发展趋势[J]. 有色金属(矿山部分), 2000(6): 12-15.
Zheng Juanrong, Sun Henghu. Research status and development trend of mine filling cementitious material[J]. Nonferrous Metals (Mine Section), 2000(6): 12-15.

[6] 万朝均, 张廷雷, 陈璐圆, 等. 粉煤灰水泥石碳化性能的化学分析[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1102-1111.
Wan Chaojun, Zhang Tinglei, Chen Luyuan, et al. Chemical analysis of carbonation of fly ash blended cement pastes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(8): 1102-1111.

[7] 万朝均, 张廷雷, 陈璐圆. 水泥基材料抗碳化性能的测试装置及方法[P]. 中国, ZL200910191152.3, 2011-07-06.

[8] 阿茹罕, 阎培渝. 不同粉煤灰掺量混凝土的碳化特性[J]. 硅酸

盐学报, 2011, 39(1): 7-12.

A Ruhan, Yan Peiyu. Carbonation characteristics of concrete with different fly-ash content[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(1): 7-12.

[9] 赵群. 废弃粉煤灰配制泵送混凝土的试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2012: 23-32.

[10] Kovtun M, Ziolkowski M, Shekhovtsova J, et al. Direct electric curing of alkali-activated fly ash concretes: a tool for wider utilization of fly ashes[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 133: 220-227.

[11] 祝丽萍, 倪文, 黄迪, 等. 粉煤灰全尾砂胶结充填料[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(10): 1190-1196.
Zhu Liping, Ni Wen, Huang Di, et al. Whole-tailings backfilling materials with fly ash[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(10): 1190-1196.

[12] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Prog Energy Combust Sci, 2010, 36: 327.

[13] 韩朝军, 李延东. 邢台矿粉煤灰充填技术可行性研究[J]. 中国矿山工程, 2006, 35(4): 16.
Han Chaojun, Li Yandong. Filling technique feasibility study of using fly ash in Xingtai Mine[J]. China Mine Engineering, 2006, 35(4): 16.

[14] 李延东. 邢台矿粉煤灰膏体充填工艺实验研究[J]. 中国矿山工程, 2008, 37(4): 38-39.
Li Yandong. Test study of fly ash paste filling technology in Xingtai Mine[J]. China Mine Engineering, 2008 37(4): 38-39.

[15] 王炳文, 张磊, 赵军, 等. 大掺量粉煤灰充填料的激活试验研究[J]. 煤炭工程, 2014(3): 192-195.
Wang Bingwen, Zhang Lei, Zhao Jun, et al. Activation experiment study on high volume fly ash filling material[J]. Coal Engineering, 2014(3): 192-195.

[16] Alahache S, Winnefeld F, Champenois J B, et al. Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement[J]. Cement & Concrete Composites, 2015, 66: 10-23.

[17] Mucsi G. Mechanical activation of power station fly ash by grinding: a review[J]. Epitoanyag - Journal of Silicate Based & Composite Materials, 2016, 68: 56-61.

[18] 孙庆巍, 朱涵, 崔正龙. 煤灰-煤矸石基胶结充填材料制备与性能研究[J]. 中国安全科学学报, 2012, 22(6): 30-32.
Sun Qingwei, Zhu Han, Cui Zhenglong. Study on preparation and performance of coal gangue-based cementitious filling material[J]. China Safety Science Journal, 2012, 22(6): 30-32.

[19] 蒋涛, 曹峰铭. 低等级粉煤灰混凝土的力学性能研究[J]. 山西建筑, 2010, 36(22): 189-190.
Jiang Tao, Cao Fengming. Study on mechanical properties of low grade fly ash concrete[J]. Shanxi Architecture, 2010, 36(22): 189-190.

[20] 陈群玉, 燕传勇, 张雷, 等. 机械粉磨对粉煤灰物理性能的影响[J]. 煤炭技术, 2014, 33(12): 342-344.
Chen Qunyu, Yan Chuanyong, Zhang Lei, et al. Effect on physical properties of fly ash by mechanical grinding[J]. Coal Technology, 2014, 33(12): 342-344.