

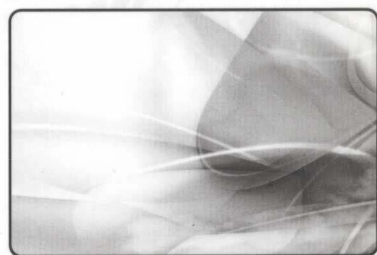
李化建 编著

MEIGANSHI

DE ZONGHE LIYONG

煤矸石

的综合利用



化学工业出版社

TD8

3

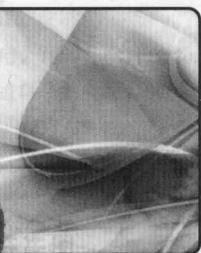
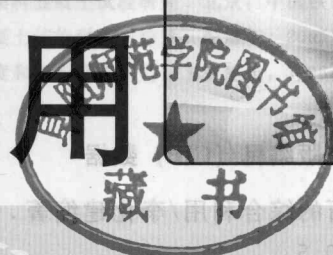
李化建 编著

MEIGANSHI

DE ZONGHE LIYONG

煤矸石

的综合利用



化学工业出版社

·北京·

本书以煤矸石建材资源化为主线,从基于煤矸石物化性能的综合利用原则、煤矸石活化机理、煤矸石水泥混合材、煤矸石矿物聚合材料、煤矸石混凝土矿物掺和料、煤矸石固土材料、煤矸石砖与煤矸石骨料等方面系统地阐述了煤矸石综合利用过程的基础理论问题和应用技术问题。旨在规模化利用煤矸石的同时,缓解建筑材料领域资源短缺、能源危机与环境污染的局面。

本书力求从基础理论入手来解决应用中的技术问题,理论联系实际,适用性强,可供从事建材、煤炭、化工、电力及相关专业的科研技术人员参考,也可作为大专院校相关专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

煤矸石的综合利用/李化建编著. —北京:化学工业出版社, 2010.5

ISBN 978-7-122-07948-0

I. 煤… II. 李… III. 煤矸石-综合利用 IV. TD849

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第041533号

责任编辑:仇志刚

文字编辑:刘志茹

责任校对:宋夏

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张13¼ 字数258千字 2010年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

序(一)

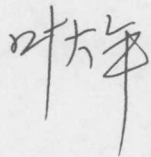
矿产资源开发在我国国民经济建设中起着极其重要的作用,伴随着煤炭资源的开发与利用,引发了一系列的环境问题,其中煤矸石就是一种重要的污染源。人类正在遭受着煤矸石堆放、自燃等所带来的空气污染、水体污染以及土壤污染等问题。尽管煤矸石的综合利用已经引起我国政府相关部门和学者的关注,遗憾的是煤矸石的利用率与《“十一五”资源综合利用指导意见》所提出的到2010年煤矸石综合利用率70%还相差甚远。加快煤矸石的基础和应用研究,对促进我国循环经济发展,加快建设资源节约型、环境友好型社会具有重要的意义。

煤矸石是以铝硅酸盐矿物和碳为主要成分,这决定了煤矸石可以用作原料和燃料,在煤矸石的诸多利用技术途径中,建材资源化是煤矸石最后的归宿,即便煤矸石用作燃料,其燃煤灰渣也可作为建筑材料的原材料。

煤矸石化学组成的多样性、矿物成分的复杂性、堆放时间的不确定性以及产量的规模性给煤矸石的基础研究和应用技术带来了很大的技术瓶颈。基于煤矸石与建筑材料的双重近似性,即“量”上大宗性和“质”上富含硅、铝,李化建同志将煤矸石的利用技术锁定在建筑材料领域,并以人们关注的建筑材料长期耐久性为重点;在基础研究方面,巧妙地以煤矸石在煅烧过程和胶凝过程中硅、铝结构配位变化为主线,来揭示煤矸石胶凝活性来源及其活性发挥机制。书中给出了作者及其合作者在煤矸石微观结构与应用技术方面取得的研究成果,也综合了国内外该领域最新研究成果,是一本非常系统的有关煤矸石特性与煤矸石建材资源化应用技术的专著,对从事工矿业固体废弃物基础研究及其工程应用的学者和科技工作者具有极高的参考价值。

二十多年前,我曾经在《硅酸盐学报》上发表一篇文章,介绍汤姆逊定律在地质学和硅酸盐工学的意义,强调在胶凝材料中铝的配位数变化非常重要,在后来的研究生教学中我也反复强调这一点。李化建同志在攻读博士期间一直从事煤矸石的基础研究和应用研究,其中活化和凝胶硬化过程中铝的配位数变化研究是他的博士论文的主要亮点之一,对汤姆逊定律有所补充。《煤矸石的综合利用》的出版是他对其过去研究工作的总结。我和李化建同志多有接触,他请我为他的专著作序,我就欣然同意命笔了。

中国科学院院士



中国科学院地质与地球物理研究所

2009年5月6日

序(二)

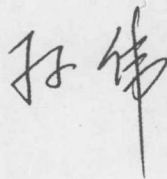
煤矸石是我国堆存量和年排放量最大的固体废弃物之一,其堆存量达45亿吨,且每年以3~4亿吨的速度增长。煤矸石长期堆存,占用土地,污染大气和地下水,对人居环境造成立体污染,矸石山的自燃、泥石流等严重危及人们的生命与财产安全。采用新方法、新技术和新工艺来实现煤矸石的减量化、资源化和无害化,符合我国科学发展观的战略要求,对促进我国循环经济、实践节能减排政策以及建设资源节约型社会具有重要意义。

传统建材行业(水泥、混凝土、建材制品等)存在着能源消耗大、资源消耗高(如石灰石、黏土等)以及环境污染重等问题,制约着我国建材行业的可持续发展。寻求可替代资源、采取实现低排放、低污染以及高环保等技术途径来革新传统建材行业已经迫在眉睫。以建筑材料为煤矸石综合利用的载体,不仅能够实现固体废弃物的资源化规模利用,而且在一定程度上缓解了建材行业能源紧缺、资源危机以及环境污染等问题。

李化建以煤矸石建材资源化为主线,基于技术可行、经济合理的原则,介绍了煤矸石在水泥、矿物聚合材料、混凝土、固土材料、矸石砖以及轻骨料等领域应用的基础理论问题与应用技术问题。《煤矸石的综合利用》一书具有两大显著特点,其一是从硅、铝配位变化来揭示煤矸石在热活化、酸碱溶出和胶凝过程中作用机理,为研究胶凝材料的水化提供了有益的探索;其二是针对煤矸石在建材资源化过程中存在的问题,提出了独到的见解,并对煤矸石建材的长期耐久性进行了详细介绍,给读者以启迪。该书从应用的角度探讨了应用过程的理论问题,既有一定的理论深度,又有实际应用价值,对大专院校相关专业师生、科研院所和相关行业的科技人员具有重要的参考价值。

我深信,该书的出版将能促进煤矸石在建筑材料领域中的应用,也希望该书能够推进固体废弃物在铁路工程中的应用。特为之序。

中国工程院院士



2009年4月28日

前言

中国是一个以煤炭为主要能源的发展中国家,在一次能源消耗中,煤炭占70%以上,所占比重高出世界平均水平的一倍以上,并且在今后相当长的一段时期内,中国的能源结构仍是以煤炭为主。煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的固体废弃物,每年的排放量相当于当年煤炭产量的10%左右,目前已累计堆存45亿吨,占地约1.2万公顷,是目前我国排放量最大的工矿业固体废弃物之一。人类在享受着煤炭作为能源所带来工业革新的同时,也遭受着煤矸石自燃、堆放等所带来的空气污染、水体污染以及土壤污染等问题。

煤矸石山自燃、塌方、泥石流事故的频发,让我决定从事煤矸石综合利用的研究。在中国铁道科学研究院工作期间,发现赋予混凝土高工作性能、高耐久性能的矿物掺和料(以粉煤灰和矿渣为代表)随着高速铁路的规模建设日益短缺,严重影响了工程建设和工程概算;并且发现如在铁路桥梁的桥面混凝土与防撞墙上应用煤矸石轻集料混凝土,不仅能够减轻桥梁的恒重荷载,而且可以降低轻集料混凝土的成本。在京沪高速铁路总工程师赵国堂先生的鼓励下,萌生了写作本书的念头,其目的是想起到“抛砖引玉”之效,促进更多的人关注和研究煤矸石的综合利用。

针对煤矸石的矿物组成及其物化特性,本着“物尽其用、就地取材”的原则,本书以煤矸石建材资源化为主线,从基于煤矸石物化性能的综合利用原则、煤矸石活化机理、煤矸石水泥活性混合材、煤矸石矿物聚合材料、煤矸石混凝土矿物掺和料、煤矸石固土材料、煤矸石建材制品(煤矸石砖及煤矸石轻集料)七个方面阐述煤矸石综合利用的理论问题和应用技术问题,力求全方位、立体化应用煤矸石。在基础研究方面,从硅、铝结构配位出发,选择先进的微观测试手段,试图建立煤矸石的微观性能与其宏观结构性能之间的关系,揭示煤矸石胶凝活性的本源;在应用技术研究方面,注重煤矸石建筑材料体系的耐久性能和长期性能,包括煤矸石胶凝材料耐蚀性能,煤矸石混凝土的碳化性能、抗冻性能、抗氯离子渗透性能、钢筋锈蚀性能以及收缩性能等,煤矸石固土材料的抗耐湿循环性、抗侵蚀性以及抗冻性等,其目的是消除工程界对煤矸石建筑材料耐久性的疑虑,促进煤矸石的规模化利用。本书从基础理论入手,突出煤矸石的应用技术,力求理论研究和应用研究相结合、试验研究和工程应用相结合、应用问题与解决途径相结合,可为从事建材、煤炭、化工、电力的科研技术人员以及大专院校相关专业师生参考。

本书共7章,由我负责大纲、内容组织的撰写以及修改定稿,常州工程职业技术学院肖雪军讲师参与了第6章的撰写,清华大学博士生张吉秀参与了第7章的撰写。

该书的大部分研究工作是在清华大学完成，感谢叶大年院士、孙恒虎教授长期以来给予我极大的鼓励、爱护与支持，特别感谢叶院士带病审阅本书并作序；中国铁道科学研究院谢永江研究员、京沪高速铁路赵国堂研究员对本书的写作风格、写作提纲提出了建设性的意见，并对书稿进行审阅，是他们的鼓励让我有信心撰写本书；东南大学孙伟院士给予我的关心与指导使本书得以顺利完成，感谢孙院士为本书作序。陈红霞博士后、李宇博士后、易忠来博士、铁旭初、谭盐宾、冯仲伟、朱长华和饶泽青等在我写作过程中提供了大量的资料与帮助，在此一并致谢。最后，感谢我的爱妻王聪慧，她的理解和支持，使我能全身心投入到我的工作中。

本书的出版得到了中国铁道科学研究院铁道建筑研究所领导的大力支持和帮助，在此表示衷心感谢！

本书参考了一些文献资料，在此谨向这些文献作者们以及致力于煤矸石综合利用的研究者们表示衷心感谢！碍于煤矸石工程应用较少、涉及专业多、知识面广，再加上作者学识水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请指正！

李化建

2009年5月于北京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 煤矸石的来源及分类	1
1.1.1 煤矸石的来源	1
1.1.2 煤矸石的分类	2
1.2 煤矸石的物理化学性能	4
1.2.1 煤矸石的物理性质	5
1.2.2 煤矸石的化学组成	6
1.2.3 煤矸石的矿物组成	8
1.3 煤矸石的危害	10
1.3.1 对土壤环境的污染	10
1.3.2 煤矸石对水体的污染	11
1.3.3 煤矸石自燃造成空气污染	11
1.3.4 矸石山引发地质灾害	12
1.4 煤矸石的综合利用	13
1.4.1 煤矸石综合利用的总体政策	13
1.4.2 煤矸石综合利用的技术原则	13
1.4.3 煤矸石的综合利用现状	14
1.4.4 煤矸石综合利用存在的问题	18
参考文献	19
第2章 煤矸石的活性评价及活化机理	22
2.1 煤矸石胶凝活性的评价	22
2.1.1 强度评价法	22
2.1.2 化学评价法	24
2.1.3 微观结构评价法	34
2.2 煤矸石的活化途径	44
2.2.1 煤矸石的热活化	44
2.2.2 煤矸石的机械活化	46
2.2.3 煤矸石的化学活化	47
2.3 煤矸石的活化机理	48

2.3.1 煤矸石热活化机理	48
2.3.2 煤矸石机械活化机理	57
参考文献	59
第3章 煤矸石质水泥活性混合材	62
3.1 煤矸石作水泥混合材的技术要求	62
3.2 煤矸石作为水泥混合材	62
3.2.1 煤矸石作为水泥混合材的生产工艺	62
3.2.2 煅烧煤矸石作水泥混合材的影响因素	63
3.3 煅烧煤矸石作为硅铝基胶凝材料主体材料的影响因素	69
3.3.1 煅烧时间	70
3.3.2 粉磨时间	71
3.3.3 配体添加量	71
3.3.4 养护方式	72
3.3.5 保存时间	72
3.4 煤矸石-水泥体系水化机理	73
3.4.1 复合盐作用下煤矸石质硅铝基胶凝材料的水化	73
3.4.2 复合盐作用下煤矸石质硅铝基胶凝材料水化热力学探讨	73
3.4.3 复合盐作用下煤矸石质硅铝基胶凝材料水化动力学研究	75
3.4.4 复合盐作用下煤矸石质硅铝基胶凝材料水化机理	77
3.5 煅烧煤矸石用作水泥活性混合材应注意的事项	81
3.5.1 煤矸石的选择	82
3.5.2 煤矸石经济的煅烧温度	82
3.5.3 煤矸石经济的粉磨细度	83
3.5.4 增钙煅烧方式的选择	83
参考文献	84
第4章 煤矸石质矿物聚合材料	85
4.1 煤矸石质矿物聚合材料的制备工艺及配体	85
4.1.1 制备工艺	85
4.1.2 配体	86
4.2 煤矸石质矿物聚合材料的影响因素	89
4.2.1 煤矸石、矿渣和粉煤灰不同比例	90
4.2.2 碱金属硅酸盐种类	91
4.2.3 碱金属硅酸盐添加量	93
4.2.4 添加芒硝 (Na_2SO_4)	93

4.2.5	养护温度	94
4.2.6	添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	94
4.3	煤矸石质矿物聚合材料水化产物微观分析	97
4.3.1	水化浆体的 X 射线衍射 (XRD) 分析	97
4.3.2	水化浆体的红外光谱 (IR) 分析	99
4.3.3	水化浆体的固体核磁共振 (MAS NMR) 分析	102
4.3.4	水化浆体的表面形貌分析	107
4.3.5	复合阳离子作用下煤矸石胶凝过程中硅、铝配位变化	110
4.4	偏高岭石质矿物聚合材料	112
4.4.1	偏高岭石质硅矿物聚合材料的力学性能	112
4.4.2	偏高岭石质矿物聚合材料水化过程中硅、铝配位变化	112
4.5	煤矸石质矿物聚合材料胶凝机理	114
4.5.1	煤矸石质矿物聚合材料的水化热	114
4.5.2	煤矸石质矿物聚合材料胶凝机理分析	116
4.6	煤矸石矿物聚合材料的应用	121
4.6.1	煤矸石矿物聚合材料的性能	121
4.6.2	煤矸石矿物聚合材料应用的注意事项	122
	参考文献	125

第 5 章	煤矸石质高性能混凝土矿物掺和料	127
5.1	煤矸石质矿物掺和料对混凝土工作性能和力学性能的影响	127
5.1.1	煤矸石质矿物掺和料对混凝土工作性能的影响	127
5.1.2	煤矸石质矿物掺和料对混凝土力学性能的影响	128
5.1.3	自燃煤矸石混凝土工作性能和力学性能	129
5.2	煤矸石质矿物掺和料对混凝土耐久性的影响	130
5.2.1	煤矸石质矿物掺和料对混凝土碳化性能的影响	130
5.2.2	煤矸石质矿物掺和料对混凝土抗氯离子渗透性能的影响	133
5.2.3	煤矸石质矿物掺和料对混凝土抗化学侵蚀性能的影响	136
5.2.4	煤矸石质矿物掺和料对混凝土抗冻性能的影响	142
5.2.5	煤矸石质矿物掺和料对混凝土钢筋锈蚀的影响	145
5.3	煤矸石质矿物掺和料对混凝土体积稳定性的影响	148
5.4	煤矸石矿物掺和料技术要求的探讨	149
	参考文献	150

第 6 章	煤矸石质固土材料	152
6.1	煤矸石质固土材料应用概况	152

6.1.1	煤矸石固土的应用现状	152
6.1.2	加固对象——土的性能	153
6.2	煤矸石质固土材料的性能	155
6.2.1	煤矸石固化土试验原材料及试验方法	155
6.2.2	煤矸石固化土力学性能(无侧限抗压强度)影响因素	156
6.2.3	煤矸石质固化土的耐久性能	161
6.2.4	煤矸石质固土材料强度形成机理	164
6.3	煤矸石质固土材料的应用	169
6.3.1	煤矸石质固土材料施工工艺	170
6.3.2	煤矸石质固土材料施工注意事项	170
6.4	煤矸石在铁路路基中的应用	170
6.4.1	铁路路基用材料的要求	171
6.4.2	路基材料用煤矸石的技术要求	172
6.4.3	煤矸石铁路路基施工	173
6.4.4	煤矸石铁路路基检测项目	174
6.4.5	煤矸石在铁路路基工程中的应用实例	174
	参考文献	175

第7章 煤矸石砖与煤矸石骨料

7.1	煤矸石砖	177
7.1.1	煤矸石烧结砖	178
7.1.2	煤矸石非烧结砖(免烧砖)	184
7.1.3	煤矸石砖常见问题	185
7.2	煤矸石骨料	186
7.2.1	煤矸石轻集料	186
7.2.2	煤矸石用作普通混凝土骨料	197
7.2.3	煤矸石用作骨料的注意事项	197
	参考文献	198

第1章 绪论

中国是一个以煤炭为主要能源的发展中国家,在一次能源消耗中,煤炭占70%以上,所占比重高出世界平均水平的一倍以上,并且在今后相当长的一段时期内,中国的能源结构仍将以煤炭为主^[1]。人类在享受着煤炭作为能源所带来工业革新的同时,也遭受着煤矸石自燃、煤矸石堆放以及煤矸石山溃塌等所带来的空气污染、水体污染、占用耕地以及导致人民生命和财产损失等问题的困扰。煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的固体废弃物,每年的排放量相当于当年煤炭产量的10%~15%,目前已累计堆存45亿多吨,是我国排放量最大的工矿业固体废弃物之一。据相关部门预测,到2010年我国的煤炭年产量将达到45亿吨,煤矸石的年排放量将达到3亿~4.5亿吨。《“十一五”资源综合利用指导意见》提出了到2010年:工业固体废物综合利用率达到60%,其中粉煤灰综合利用率达到75%,煤矸石达到70%^[2]。但遗憾的是,目前我国煤矸石的利用率还不到30%,其中大部分煤矸石只能以简单堆存的方式处理。

由于煤矸石化学组成的多样性、矿物成分的复杂性、堆放时间的不确定性以及产量的规模性给煤矸石的基础研究和高附加值利用带来了很大的技术挑战。要实现煤矸石规模化、资源化和无害化,必须综合考虑煤矸石的“质”——富含氧化硅和氧化铝以及“量”——大宗性。煤矸石与建筑材料在“质”和“量”上的双重近似性,决定了煤矸石建材资源化是实现煤矸石规模化高附加值利用最为有效的技术途径^[3~5]。本章从煤矸石的来源及分类入手,在分析煤矸石物理和化学性能的基础上,介绍了煤矸石的危害,特别探讨了煤矸石的利用现状及存在的问题。

1.1 煤矸石的来源及分类

1.1.1 煤矸石的来源

煤矸石是指煤矿在建井、开拓掘进、采煤和煤炭洗选过程中排出的含碳岩石及岩石,是煤矿建设、煤炭生产过程中所排放出的固体废弃物的总称^[6]。煤矸石的来源主要有以下三个方面^[7,8]。

① 岩石巷道掘进时产生的煤矸石,通常称为原矿矸,占煤矸石的60%~70%。主要岩石有泥岩、页岩、粉砂岩、砂岩、砾岩、石灰岩等。

② 采煤过程中从顶板、底板和夹在煤层中的岩石夹层里所产生的煤矸石,占

煤矸石的10%~30%。煤层顶板常见的岩石包括泥岩、粉砂岩、砂岩及砂砾岩；煤层底板的岩石多为泥岩、页岩、黏土岩、粉砂岩；煤层夹矸的岩石有黏土岩、碳质泥岩、粉砂岩、砂岩等。

③ 煤炭分选或洗煤过程中产生的煤矸石，又被称为洗矸石，约占煤矸石的5%。其主要由煤层中的各种夹石如高岭石、黏土岩、黄铁矿等组成。

1.1.2 煤矸石的分类

对煤矸石的分类和命名不仅是煤矸石综合利用的基础工作，而且也是一项综合性较强的工作。各地煤矸石成分复杂，物理化学性能各异，不同的煤矸石综合利用的途径对煤矸石的化学成分及物理化学特征要求也不一样。为煤矸石进行科学、合理的分类对推动煤矸石资源化利用具有十分重要的理论和实际意义，主要体现在最大限度地对煤矸石进行物尽其用、基于利用途径对煤矸石进行归类堆放、为探索高附加值利用煤矸石技术途径和其长远发展提供决策性依据^[9]。

关于煤矸石的分类命名，目前国内外至今尚无系统、完整和统一的方案，多是不同研究者根据某些特征提出自己的分类标准。煤矸石的分类及命名方案很多，其中最简单、最常用的是以煤矸石的产地来分类。例如江西煤矸石、徐州煤矸石等。煤炭生产部门则习惯用颜色来分类命名，如黑矸、灰矸、白矸、红矸等；或根据矸石产出层位来分类命名，如顶板矸、夹石矸等。煤矸石常见的分类依据有按来源分类、按自然存在状态分类、分级分类法以及按利用途径分类法。

(1) 按来源分类 根据煤矸石的产出方式即来源可以将煤矸石分为洗矸、煤巷矸、岩巷矸、手选矸和剥离矸^[10,11]，有的研究中将自燃矸也作为按来源分类中的一类^[12]。

① 洗矸 从原煤洗选过程中排出的尾矿称为洗矸。洗矸的排量集中，粒度较细，热值较高，黏土矿物含量较多，碳、硫和铁的含量一般高于其他各类矸石。

② 煤巷矸 煤矿在巷道掘进过程中，凡是沿煤层的采、掘工程所排出的煤矸石，统称煤巷矸。煤巷矸主要是由采动煤层的顶板、夹层与底板岩石组成，常有一定的含碳量及热值，有时还含有共伴生矿产。

③ 岩巷矸 在煤矿建设与岩巷掘进过程中，凡是不沿煤层掘进的工程所排出的煤矸石，统称岩巷矸。岩巷矸所含岩石种类复杂，排出量较为集中，其含碳量较低或者不含碳，所以无热值。

④ 手选矸 混在原煤中产出，在矿井地面或选煤厂由人工拣出的煤矸石称为手选矸。手选矸具有一定的粒度，排量较少，主要来自所采煤层的夹矸，具有一定的热值，与煤层共伴生的矿产也往往一同被拣出。

⑤ 剥离矸 煤矿在露天开采时，煤系上覆岩层被剥离而排出的岩石，统称为剥离矸。其特点是所含岩石种类复杂，含碳量极低，一般无热值，目前主要是用来回填采空区或填沟造地等，有些剥离矸还含有伴生矿产。

⑥ 自燃矸 自燃矸也称为过火矸,是指堆积在矸石山上经过自燃后的煤矸石。这类矸石(渣)原岩以粉砂岩、泥岩与碳质泥岩居多,自燃后除去了矸石中的部分或全部碳,其烧失量较低,颜色与煤矸石原岩中的化学组成有关,具有一定的火山灰活性和化学活性。

(2) 按自然存在状态分类 在自然界中,煤矸石以新鲜矸石(风化矸石)和自燃矸石两种形态存在,这两种矸石在内部结构上有很大的区别,因而其胶凝活性差异很大。

① 新鲜矸石(风化矸石)是指经过堆放,在自然条件下经风吹、雨淋,使块状结构分解成粉末状的煤矸石。该种煤矸石由于在地表下经过若干年缓慢沉积,其结构的晶型比较稳定,其原子、离子、分子等质点都按一定的规律有序排列,活性也很低或基本上没有活性。

② 自燃矸石是指经过堆放,在一定条件下自行燃烧后的煤矸石。自燃矸石一般呈陶红色,又称红矸。自燃矸石中碳的含量大大减少,氧化硅和氧化铝的含量较未燃矸石明显增加,与火山渣、浮石、粉煤灰等材料相似,也是一种火山灰质材料。自燃矸石的矿物组成与未燃矸石相比有较大差别,原有高岭石、水云母等黏土类矿物经过脱水、分解、高温熔融及重结晶而形成新的物相,尤其生成的无定形 SiO_2 和 Al_2O_3 ,使自燃煤矸石具有一定的火山灰活性。

(3) 分级分类法 以上方法对煤矸石进行分类只能反映煤矸石某一方面的特性,不利于煤矸石的综合利用。欧洲各主要产煤国、美国、澳大利亚等国对煤矸石的综合利用进行了大量研究,提出过多种分类方案,其中以前苏联的研究最具代表性。他们按煤矸石的来源、特点、成分等不同指标分等级列出分类符号,然后根据各种利用途径对煤矸石质量的要求,填入所需要的分类符号。根据分类符号所规定的质量要求,可以方便地选择煤矸石的加工工艺和综合利用途径。

20世纪80年代以来,我国科技工作者针对我国的煤矸石情况进行了较为深入的研究,同时借鉴国外的分类方法,提出了各种分类方案,并采用多级分类命名的方法,希望能够充分反映煤矸石的物理化学以及岩石矿物学特征,以期为煤矸石的利用提供方便,其分类方法如下介绍。

① 重庆煤炭研究所提出煤矸石的三级分类命名法,三级分别为矸类(产出名称)、矸族(实用名称)、矸岩(岩石名称)。该方案首先按煤矸石的产出方式将其分为洗矸、煤巷矸、岩巷矸、手选矸和剥离矸五个类,然后再按煤矸石的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 Fe_2O_3 、 SO_3 、 CaO 和 TiO_2 等指标划分矸族,最后按煤矸石的岩石类型划分矸岩^[12]。

② 中国矿业大学以徐州矿区煤矸石的研究为基础,提出了华东地区煤矸石分类方案。该方案是以煤矸石在建材方面的利用为主要途径的一种分类方案。分类指标为岩石类型、含铝量、含铁量和含钙量,四个指标均分为四个等级,除“岩石类型”以笔画顺序排等级外,其他三个指标都以含量多少排等级,以阿拉伯数字表示等级次序。然后以“岩石类型”等级序号为千位数字,依次与其他三个指标的等级

序号组成一个四位数,作为煤矸石的分类代号^[13]。

③ 焦作矿业学院提出了平顶山矿区煤矸石的二级分类命名方案。该方案是在对平顶山矿区煤矸石进行了全面、深入研究的基础上,吸收、借鉴了其他分类方案的优点后提出的。该方案主要按照产出方式将煤矸石分成五个类型:煤巷矸、岩巷矸、自燃矸、洗矸和手选矸;然后按煤矸石的利用途径划分出十九个亚类^[14]。

(4) 按利用途径分类 分级分类方法虽然能比较全面地反映煤矸石的相关特征,但该方法过于复杂。鉴于煤矸石活性与煤矸石所含黏土矿物种类以及数量相关,便于煤矸石建材资源化利用,笔者曾建议按煤矸石黏土矿物组成和数量对煤矸石进行分类,按煤矸石中高岭土、蒙脱土和伊利石含量多少将煤矸石分为高岭土质矸石、蒙脱土质矸石、伊利石质矸石和其他矸石,其他矸石是指所含黏土矿物总量小于10%的煤矸石^[5]。根据煤矸石主要利用途径,一是作为原料,二是利用其热值,结合煤矸石的矿物组成和碳含量,可以对煤矸石进行以下分类。

煤矸石中的碳含量决定着煤矸石资源化利用的方向,根据固定碳含量将煤矸石划分为四个等级:1级<4%(少碳的)、2级4%~6%(低碳的)、3级6%~20%(中碳的)和4级>20%(高碳的)^[15]。

根据煤矸石中的岩石矿物的组成特征可以将其分为高岭石泥岩(高岭石含量>50%)、伊利石泥岩(伊利石含量>50%)、碳质泥岩、砂质泥岩(或粉砂岩)、砂岩与石灰岩。岩石矿物组成的差异必然导致化学组成存在差别,根据煤矸石中 Al_2O_3 含量和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值可以将煤矸石分为高铝质、黏土岩质和砂岩质矸石三大类,其相应的化学成分组成如表1.1所示。

表 1.1 不同类型煤矸石化学成分/%

类型	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2
高铝质	42~54	37~44	0.2~0.5	0.1~0.7	0.1~0.5	0.1~0.9	0.1~0.9	0.1~1.4
黏土岩质	24~56	14~34	1~7	0.5~9	0.5~6	0.3~3	0.2~2	0.4~1
砂岩质	53~88	0.4~20	0.4~4	0.3~1	0.2~1.2	0.1~5	0.1~1	0.1~0.6

尽管当前煤矸石的分类方法很多,但尚未形成一个统一的、明确的分类及命名方案。只有对各地区的煤矸石物理、化学以及岩石矿物性质进行系统的研究,建立起比较完备的煤矸石数据库,才能基于煤矸石综合利用来确定煤矸石的分类。从有利于煤矸石综合利用,且分类简单的方面来说,笔者认为根据煤矸石的碳含量和矿物组成进行分类是一种比较适合的方法。

1.2 煤矸石的物理化学性能

煤矸石是与煤伴生的灰分高、发热量低的碳质岩,是无机质和少量有机质组成的混合物。煤矸石的物理化学性能是评价矸石活性、决定其利用技术途径的重要

指标。

1.2.1 煤矸石的物理性质^[7,16]

(1) 煤矸石的颜色 煤矸石的颜色取决于煤矸石在煤层中的分布与煤矸石矿物中可变成分(碳)的含量,越靠近煤层,含碳量越高,故煤矸石多呈现灰色、灰褐色或褐黑色,条痕为棕褐色、浅褐色,风化后变成浅灰色,灼烧或自燃后因有机质挥发呈现白色、灰白色或黄白色,如果煤矸石中铁含量较高,将呈现黄色,或带红色。煤矸石的颜色在一定程度上决定了煤矸石的综合利用技术途径,如涂料、橡胶领域中用煅烧高岭石填料,是要提高煅烧煤矸石的白度,煤矸石中氧化铁、氧化钛以及钙、钠、钾的氧化物含量越低,越有利于提高煤矸石的白度与耐火度。

(2) 煤矸石的力学性能 煤矸石的岩石种类是与煤层相联系的,煤矸石中出现的岩石是泥岩、粉砂岩、页岩和砂岩等。这些岩石的硬度及其风化程度决定了煤矸石的力学性能。煤矸石的硬度在3左右,煤矸石风化程度越严重,岩石的力学性能越低,煤矸石的力学性能(抗压强度)也越低,抗压强度范围为300~4700Pa。煤矸石的力学性能高低决定了煤矸石是否能够作为混凝土骨料使用。有研究表明粒径不小于5mm的自燃煤矸石的松散容重在1040~1090kg/m³,筒压强度在49~74kgf/cm²(1kgf/cm²=98.0665kPa),是良好的混凝土粗骨料。

(3) 煤矸石的堆积密度 煤矸石堆积密度为1200~1800kg/m³,自燃煤矸石堆积密度为900~300kg/m³,通常情况自燃煤矸石堆积密度低于煤矸石,原因是煤矸石经过自燃后结构疏松,孔隙率较高。煤矸石的密度介于2100~2900kg/m³之间。

(4) 煤矸石的吸水特性 煤矸石的多孔性能决定了煤矸石的吸水特性,自燃煤矸石比未自燃煤矸石具有更高的孔隙率,且孔隙结构复杂,孔径大小变化幅度大。煤矸石的吸水率通常为2.0%~6.0%,自燃煤矸石吸水率为3.0%~11.60%。不同温度煅烧煤矸石的吸水率不同,当煤矸石煅烧温度达到1300℃时,吸水率明显降低,相组成较为稳定,这时气孔率已经达到120%,属于多孔材料。煤矸石的吸水特性对煤矸石综合利用影响很大,对于混凝土用骨料而言,应尽可能降低煤矸石吸水率,当骨料吸水率较高时,煤矸石混凝土抗冻性较差。煅烧煤矸石吸水率对煤矸石混合材与掺和料的影响主要体现在火山灰水泥和煤矸石混凝土的工作性方面,吸水率较高,制备相同工作性能煤矸石混凝土的需水量将增加;另外,煤矸石吸水率将影响煤矸石的塑性指数,这将影响煤矸石制砖过程中坯体的质量。

(5) 煤矸石高温相关性能

① 煤矸石烧结性能 煤矸石烧结性能对煤矸石合成陶瓷具有重要意义,煤矸石的烧结温度大于1000℃,一般要低于高岭石的烧结温度,属于中低等耐火材料。

煤矸石烧结温度低于高岭石的原因是因为煤矸石是一个多相复杂体系, Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 等阳离子的存在会降低煤矸石的烧结温度。

② 煤矸石自燃特性 煤矸石具有自燃性能, 长期露天堆放煤矸石内部热量积累到一定程度, 当矸石山温度达到煤矸石自燃临界温度, 煤矸石便开始自燃。一般来说, 当煤矸石含硫量高 (大于 3%)、含碳量高 (大于 20%)、大体积堆放时极易发生自燃, 尤其在干燥地区。

1.2.2 煤矸石的化学组成

煤矸石由无机矿物质、少量有机物以及微量稀有元素 (如砷、硼、镍、铍等) 组成。尽管各地的煤矸石所含矿物不同, 且化学组成较为复杂, 但一般情况下煤矸石中的化学成分主要以硅、铝、钙和铁为主。表 1.2 汇总了我国部分矿区煤矸石的化学组成, 以供大家参考。煤矸石的化学组成随着煤层地质年代、不同产生途径 (坑采、露采、洗煤厂等) 以及不同岩石基质, 其化学组分波动较大, 即使是同一矿区煤矸石的组分也有较大的波动, 如表中两种萍乡煤矸石来源于同一矿区, 只是开采的时间不同, 其铁的含量差异很大, 因此, 在煤矸石的综合利用时要定期检测矸石化学组成变化, 以便有效利用煤矸石。

(1) 无机矿物质 煤矸石中无机物质主要为矿物质和水, 通常以氧化硅和氧化铝为主, 另外还有含量不等的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SO_3 、 Na_2O 、 K_2O 等。如黏土岩类煤矸石主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 , SiO_2 含量在 40%~60%, Al_2O_3 含量在 15%~30%; 砂岩类煤矸石 SiO_2 含量最高, 一般可达 70%; 铝质岩类 Al_2O_3 含量可达 40% 左右; 碳酸盐煤矸石 CaO 含量可达 30% 左右。氧化硅和氧化铝的比例是煤矸石中最为重要的因素, 它将决定煤矸石的综合利用途径。铝硅比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) 大于 0.5 的煤矸石, 其矿物成分以高岭石为主, 有少量伊利石、石英, 颗粒粒径小, 可塑性好, 有膨胀现象, 可作为制造高级陶瓷、煅烧高岭土及分子筛的原料。

(2) 有机质 煤矸石中有机质主要是煤分, 包括碳、氢、氧、氮、硫等几种化学元素。煤矸石的热值取决于煤矸石中有机质的含量, 煤矸石中的含碳量是选择其工业利用途径的依据。此外, 煤矸石中硫的存在形式对煤矸石应用的影响较大。我国大部分矸石含硫量比较低, 一般低于 1%, 但也有煤矸石中硫的含量很高, 如贵州六枝矿、内蒙乌达矿、江西丰城矿等, 部分矿的煤矸石含量甚至高达 18.98%, 并多数以黄铁矿形式存在, 是宝贵的提硫资源。

(3) 稀有元素 煤矸石中常见的伴生元素及微量元素很多, 有铀、锆、镓、钒、钽、铈、钛、铍、锶、锂等。除此之外, 还含有多种有害、有毒以及放射性元素, 会对环境和人类健康造成危害。如汞、铍、铅、铬、镉、氟、锰以及一些放射性元素等。在煤矸石综合利用过程中, 要针对不同煤矸石中有害元素的构成及含量采取适当的污染防治措施。因此, 对煤矸石进行元素分析时, 除了需要对煤矸石中主要构成元素含量进行分析外, 还要对煤矸石中各种有毒、微量元素情况进行充分掌握。