

# 煅烧硬页岩作水泥混合材的活性研究

洪建平<sup>1</sup>, 陈运本<sup>2</sup>, 李玉寿<sup>2</sup>, 陈艳容<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224003)

**摘要:** 对陕西镇安县地区硬页岩的化学成分和矿物组成进行了分析, 利用胶砂强度比试验法和火山灰活性试验法研究了不同煅烧温度下硬页岩的火山灰活性, 并通过 X 射线衍射分析 (XRD) 和扫描电镜分析 (SEM) 等分析技术表明: 在煅烧温度 600 ~ 700 范围内有良好的火山灰活性, 其火山灰活性可能来源于其中的粘土质矿物在煅烧时的热分解过程, 确定最佳煅烧温度为 650 , 可以作水泥活性混合材, 从而为该地区水泥混合材的来源和运用开辟一条新的道路.

**关键词:** 烧页岩; 水泥混合材; 火山灰活性

**中图分类号:** TQ172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2008)03 - 0024 - 06

## Study on Activity of Burnt Shale as Cement Admixture

HONG Jian-ping<sup>1</sup>, CHEN Yun-ben<sup>2</sup>, LI Yu-shou<sup>2</sup>, CHEN Yan-rong<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Department of Material Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224003, China)

**Abstract:** The chemical composition and mineral component of shale in Shaan - xi province are analyzed in this paper. The pozzolanic activity of burnt shale at different burnt temperature is investigated by the means of strength test and pozzolanic activity test. Through XRD and SEM analyses, it is concluded that the cementitious activity of the burnt shale depends on the heat decomposition of shale. Therefore, it can be used as cement admixture, with good activity at 600 to 700 , the suitable heating temperature being 650 . This can be a new method of cement admixture in the region.

**Key words:** burnt shale; cement admixture; pozzolanic activity

## 0 引言

我国水泥行业主要利用高炉矿渣、粉煤灰、火山灰质材料等作水泥混合材。由于水泥工业的迅猛发展和矿产资源的日益减少, 水泥混合材供应已凸显紧张局面, 开发水泥混合材新品种日渐成为水泥工业研究的当务之急。倪明江等对金属尾矿的研究表明金属尾矿可以作水泥混合材, 张满权等由试验和实际生产证明白云质灰岩代替烧粘土作混合材生产多品种硅酸盐水泥是可行的, 还有一项研究表明可以将硼砂废渣、火山凝灰岩、斑脱石和粉煤灰的多种掺加作水泥混合材<sup>[1-3]</sup>。

陕西省镇安县地区地处偏僻, 当地水泥厂生产所需混合材以往都是从外地购买, 由于交通不便等原因, 运输费用较大, 生产成本高, 影响企业经济效益。在这类混合材匮乏的地区, 利用当地现有资源来解决目前面临的严峻问题, 具有重要的现实意义。页岩结构稳定, 没有水化活性<sup>[4]</sup>。但经过一定温度煅烧处理后的页岩, 表现出明显的水化活性<sup>[5-6]</sup>。据调查, 当地硬页岩资源相当丰富, 所以利用当地硬页岩经煅烧处理后作水泥混合材, 既可以解决目前所面临的问题, 又能为当地水泥生产开辟一条新的道路。

收稿日期: 2008 - 01 - 15. 基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 50378018).

第一作者简介: 洪建平 (1982 - ), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 材料学. E - mail: jianpinghong@yahoo. cn

## 1 实验原料

### 1.1 硬页岩

页岩是以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要成分的粘土质沉积岩,它是由疏松的粘土经长期胶结、压实、固结作用形成具有页状或薄片状构造的粘土岩.本研究采用的是来自于陕西省镇安县的安山硬页岩,来料为初步破碎的小块状岩石,经水洗后呈青灰,色泽较深,硬度较大,层理清晰.用实验小磨(500 mm × 500 mm)对小块状硬页岩进行粉磨,经细度为 0.080 mm 方孔筛过筛,控制筛余为 5% ~ 7%.粉磨时间是 20 min,测得筛余为 6.4%.在对硬页岩的煨烧过程中,硬页岩粉末由青灰色变为黄色,随着煨烧温度的增大,粉末逐渐变黄褐色.参照 GB - T 176—1996《水泥化学分析方法》对粉磨后的硬页岩进行化学分析,硬页岩化学成分及烧失量见下表 1

表 1 硬页岩的化学成分及烧失量

Tab 1 Chemical composition and loss of the shale

化学成分	Loss	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{TiO}_2$
含量 / %	7.02	7.25	12.22	62.14	5.54	3.83	0.26	1.31
								99.57

由表 1 可知,硬页岩的烧失量和三氧化硫含量均符合 GB 2847—81《用于水泥中的火山灰质混合材》的规定:Loss 7.02% < 10.0%,  $\text{SO}_3$  0.26% < 3.0%.

图 1 是煨烧前的硬页岩 X 射线衍射谱,定性分析了硬页岩的矿物成分:

由上 XRD 图可知,本研究所用硬页岩的主要矿物组成是伊利石(特征衍射峰为 0.996 9 nm, 0.447 25 nm, 0.335 09 nm),钙蒙脱石(特征衍射峰 0.472 74 nm, 0.257 21 nm, 0.154 20 nm),石英(特征衍射峰 0.335 09 nm, 0.426 22 nm, 0.182 1 nm),还有少量的钠长石(特征衍射峰为 0.319 21 nm).

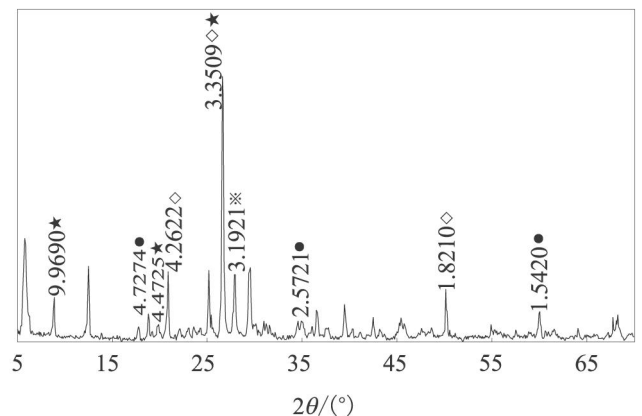


图1 未烧硬页岩的XRD图谱

Fig.1 X-ray Diffraction picture of shale

### 1.2 水泥熟料

实验所用的是海螺集团盐城粉磨站的熟料,参照 GB - T 176—1996《水泥化学分析方法》,测得其化学成分和烧失量见下表 2:

表 2 熟料的化学成分和烧失量

Tab 2 Chemical composition and loss of the cement clinkers

化学成分	Loss	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$
含量 / %	0.26	3.56	6.05	21.83	65.73	1.73	0.31
							99.21

### 1.3 磷石膏

试验用的磷石膏为江苏盐城磷肥厂湿法生产磷肥排出的磷渣,该磷石膏外观为灰白色粉末,附着水 20%左右,新鲜磷石膏渣 pH 值为 4 左右,长期雨淋、风干后的陈化磷石膏 pH 值约为 10.磷石膏中二水石膏占 90%以上,结晶水 19.46%,w( $\text{P}_2\text{O}_5$ )约为 1.0% (其中水溶性磷占 50%),含酸性杂质 1.0% ~ 1.2%.

## 2 试验方法

### 2.1 水泥胶砂强度比定量试验

参照 GB 1344—1999《矿渣硅酸盐水泥,火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》做水泥胶砂强度

试验.参照粉煤灰的活性检测方法<sup>[7]</sup>,设计了 2 种配比:

- 1) 试验组 熟料 + 混合材 (30%) + 磷石膏 (5%) + 砂
- 2) 对比组 熟料 + 砂粉 (30%) + 磷石膏 (5%) + 砂

制作规格为 40 mm × 40 mm × 160 mm 的试模,每组 9 块,标准养护箱养护,24 h 后脱模标记放入标准养护池中养护 3 d, 7 d, 28 d, 测其不同龄期抗折和抗压强度.

## 2.2 火山灰性试验

本试验方法参考 GB 2847—1996《用于水泥中的火山灰质混合材》.将煅烧后硬页岩掺加量 30% 的水泥放入塑料瓶中加 100 mL 蒸馏水在 (40 ± 1) (接近成型混凝土制品中的温度) 下加速养护 7 d 后,测定与硬化了的水泥块达到平衡的液相中的总碱度 (以 OH<sup>-</sup> mmol/L 表示) 和 CaO 的浓度 (mmol/L)<sup>[8]</sup>.然后在佛拉迪尼图上标出与试验结果相应的点.

## 2.3 X 射线衍射分析 (XRD), 扫描电镜分析 (SEM)

运用 X 射线定性相分析硬页岩煅烧前后矿物组成变化,参考以上强度比试验结果,选取未烧的硬页岩、最佳温度的、最高温度的烧页岩粉末作 X 射线衍射分析.根据数据和曲线查阅 PDF 卡片和无机非金属材料图谱手册<sup>[9]</sup>,确定其主要矿物组成.然后对主要矿物组成特征峰进行分析比对,找出峰值变化情况.

对块状试样镀金,利用二次电子信号成像观察其微观形貌变化.观察研究煅烧过程中硬页岩粘土质矿物脱水分解的情况选择 3 个合适温度的样品.

# 3 试验结果与讨论

## 3.1 煅烧硬页岩的活性分析

1) 水泥胶砂强度比定量试验试验结果见表 3. 表 3 说明经过以上温度范围内煅烧的硬页岩,只要其煅烧温度在 600 以上,抗压强度比  $R$  大于 1, 能作为活性混合材掺加到水泥中去.为了提高水泥质量,有效节能降耗,还必须从中选择适中的煅烧温度.

有 3 个温度点 650, 700, 850 的活性是相对较大的,虽然 850 的活性是 3 个温度点中最大,但综合节能减排等方面考虑,将最佳煅烧温度点定在 650 ~ 700 范围内更合理有效.

2) 火山灰活性试验结果及活性评定.由表 4 在佛拉迪尼图上标出 7 d, 14 d 试验结果相应的点:

表 3 煅烧硬页岩的抗压强度比  $R$  活性评定

Tab 3 Compression strength rate of burnt shale

温度 /	28d 抗压 / MPa	$R$ / %	活性评定
对比	21.9	100	—
500	22.8	105	不合格
600	25.6	118	合格
650	26.9	124	合格
700	26.0	120	合格
750	25.0	115	合格
800	25.4	117	合格
850	27.7	127	合格

表 4 硬页岩火山灰活性实验数据及结果评定

Tab 4 Pozzolanic activity test of burnt shale

煅烧温度 /	7 d 化学活性			14 d 化学活性		
	总碱度 / (mmol · L <sup>-1</sup> )	CaO / (mmol · L <sup>-1</sup> )	火山灰活性	总碱度 / (mmol · L <sup>-1</sup> )	CaO / (mmol · L <sup>-1</sup> )	火山灰活性
500	52.3	14.2	不合格	45.2	11.2	不合格
600	60.4	15.1	不合格	42.0	10.5	合格
650	39.9	13.0	合格	38.4	10.7	合格
700	48.5	14.9	不合格	42.0	9.81	合格
750	50.7	14.4	不合格	42.1	11.0	合格
800	41.0	14.3	不合格	43.1	10.5	合格
850	56.6	14.9	不合格	41.0	11.1	合格

试验点落在曲线的下方,说明该温度煅烧后的混合材具有火山灰活性;反之,如果试验点落在曲线上

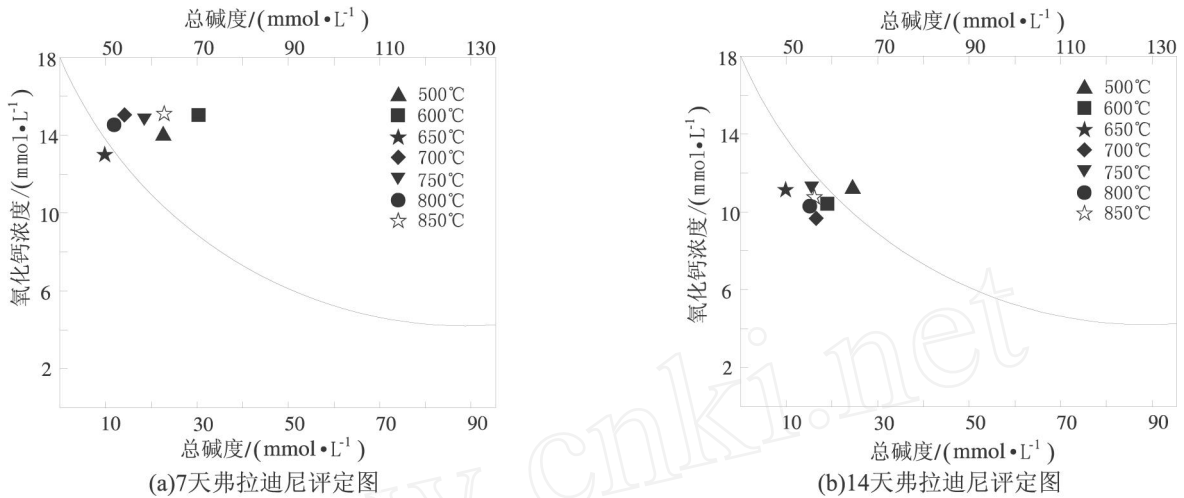


图2 弗拉迪尼火山灰活性评定图  
Fig.2 Picture of pozzolanic activity

方或曲线上,则需重做试验.继续恒温放置 14 d,此时若落在曲线下方,则认为该混合材仍合格.否则,判为不具火山灰活性,因为结果表示水泥水化析出的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  未被混合材活性组分 ( $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 吸收而剩余的部分太多.该试验直接指示了混合材活性组分与水泥水化放出的氢氧化钙相化合的情况.由表 4 和图 2 可知,7 d 的火山灰活性除了 650 的其他基本都不合格,但继续放置至 14 d 后,测得除 500 以外的其他温度煨烧硬页岩的火山灰活性均合格,可以用作活性混合材掺加到水泥中去.

### 3.2 煨烧硬页岩的物相机微观形貌

#### 3.2.1 XRD 分析

以下是经过煨烧后的硬页岩的 X 射线衍射图,可以看出其中矿物的变化情况:

由图 3 可得以下矿物变化情况:在整个加热煨烧过程中,石英的特征衍射峰  $d = 0.33509 \text{ nm}$ ,  $0.44725 \text{ nm}$ ,  $0.33509 \text{ nm}$  始终存在且强度没有明显的变化,说明石英的含量基本没有变化,也未发生晶型转变.

伊利石的特征峰高由未煨烧、700、850 依次降低,说明伊利石在 700 时已经脱水分解,并且随着温度的升高继续分解.

钙蒙脱石的特征峰分别从未烧的 700、850 与石英峰重合; $d = 0.25721 \text{ nm}$   $d = 0.25850 \text{ nm}$  (700)  $d = 0.24616 \text{ nm}$  (850) 衍射强度降低,说明蒙脱石在 700 以上开始羟基逸出,晶格破坏,大量分解.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  在图中 700 以后出现,峰值是  $d = 0.22389 \text{ nm}$  (700),  $d = 0.22437 \text{ nm}$  (850).对照伊利石的峰值和峰高,伊利石峰高降低,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  峰高增大;伊利石峰值减小,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰值增加,而 850 温度上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衍射峰值的很大增加.

#### 3.2.2 SEM 分析

对不同煨烧温度硬页岩的微观形态扫描电镜照片见图 4.扫描电镜照片图 4(a), (d) 表明:未作煨烧处理的硬页岩,粘土矿物呈单个薄片状或呈片状集合体存在如图 4(a) 所示,矿物有层理的平铺叠加在一起没有曲卷,基本没有粒状物.

700 煨烧后的硬页岩,片状粘土矿物已经开始脱水收缩,边缘曲卷,大部分不再是薄片状结构,而变成了不规则曲卷长条颗粒,较小的单个片状粘土矿物因完全脱水分解变成接近球形颗粒如图 4(b) 所示.

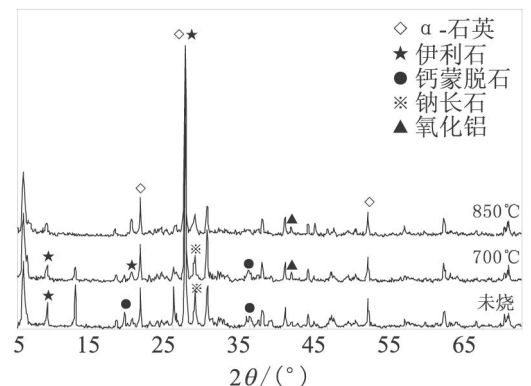


图3 煨烧前后的硬页岩的XRD图谱  
Fig.3 X-ray Diffraction picture of burnt shale

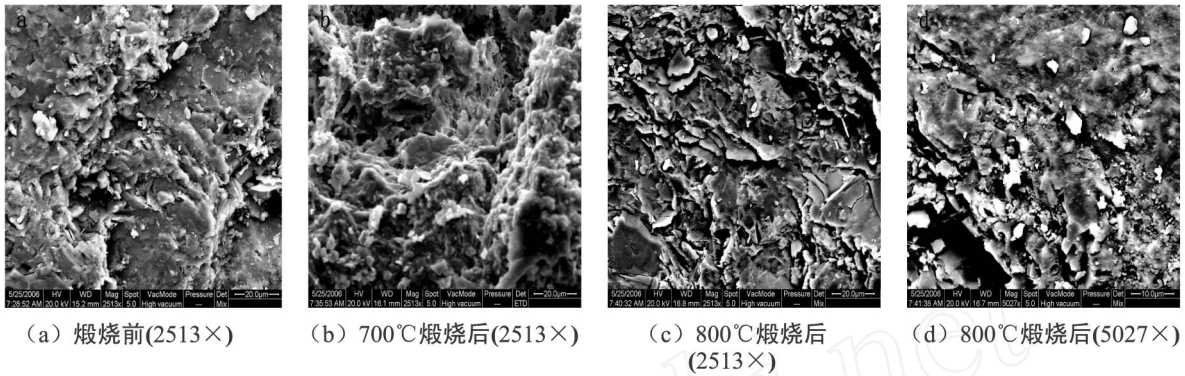


图4 硬页岩扫描电镜图  
Fig.4 SEM Pictures of shale

800 °C 煅烧后的硬页岩,大颗粒表面的片状粘土矿物脱水分解,转变成粒状并且熔入大颗粒而看不清形状,小颗粒轮廓已经变得模糊如图 4(c)所示;而此温度下绝大部分片状粘土矿物已经脱水分解,放大倍数可见只有少量片状矿物结构残留其中如图 4(d)中央所示。

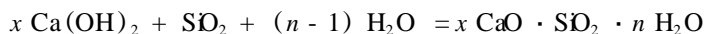
### 3.3 硬页岩的煅烧机理及产物

根据不同温度下的胶砂强度比试验和火山灰活性实验结果,当煅烧温度在 550 °C 以上,硬页岩都表现出火山灰活性,尤其在 600 ~ 700 °C 范围内,具有良好的火山灰活性如表 3, 4, 图 2 所示。为了找出原因,从微观上利用 X 射线衍射分析,结果表明见图 3,在整个煅烧过程中,石英的含量基本没有变化,只有晶胞参数略有增加,可以说,它对煅烧硬页岩活性的发挥基本没有什么贡献。而其余的 2 个粘土矿物,在本实验中,当温度为 600 °C 时,伊利石的羟基逸出晶格已经开始破坏,大量分解,形成无定形的  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$ ,之后随温度的不断增加,伊利石的量在不断减少,而它的分解产物在不断增长。据文献 [10 ~ 11],蒙脱石中羟基溢出,晶格破坏的温度为 545 ~ 750 °C,实验中,蒙脱石在 700 °C 时已经大规模分解。由此可见,煅烧硬页岩的胶砂强度在 600 ~ 700 °C 温度范围内最大是有原因的,600 °C 是伊利石羟基逸出的最快温度,而 700 °C 恰是蒙脱石羟基逸出的最快温度。

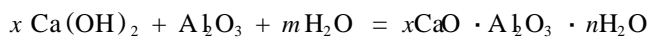
如果仅仅认为该硬页岩的火山灰活性仅取决于粘土矿物分解形成的无定形物,那么就可以推测表 3 抗压强度比  $R$  会随着温度的上升而增大,应是个递增的过程,而事实上表 3 并未呈现单调递增的趋势,这与前面提到有人为<sup>[7]</sup>其活性仅取决于无定形物的含量的观点矛盾了。

反之,如果说它的火山灰活性来自于粘土矿物高温熔融后形成的玻璃相(主要由活性  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  组成),那么最佳活性应该只在 1000 °C 以上出现,而不会出现 600 ~ 700 °C, 850 °C 时活性最佳。

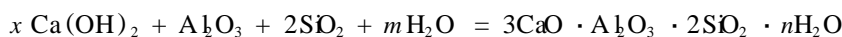
由此可见,煅烧硬页岩的火山灰活性既不完全取决于无定形物的含量,也不仅仅取决于高温玻璃相的产生,而是与粘土质矿物在某个温度范围的热分解作用有关。已知火山灰水泥的水化硬化过程是由混合材中的活性组分  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  与石灰作用生成各种水化产物的结果<sup>[8]</sup>:



式中  $x = 2, y = 3$



式中  $x = 3$



研究中,煅烧硬页岩的火山灰活性在 600 ~ 700 °C 范围内出现最大值,表明在此温度范围内,由该硬页岩受热分解出来的无定形物存在较高的活性。而 600 °C 和 700 °C 分别是伊利石和蒙脱石开始大量逸出羟基,晶格破坏的温度。分解所形成的产物由于羟基的大量逸出而出现大量的缺陷,这些晶格缺陷既有可能

来自晶格的变形扭曲,也有可能来自失去羟基后留下的空位,它们都致使分解产物处于热力学上的高能态,具有极高的反应活性,能大大提高它们与石灰的反应速率,使水泥的强度提高.所以说,该硬页岩的火山灰活性来自于粘土矿物失去羟基所形成的晶格破坏的残留物.但此后,随着温度的继续提高,虽然由粘土矿物分解出来的无定形物仍在增加,但由于较高的温度使无定形物质获得一定热能后,晶格缺陷得以调整和消除,进而从能量较高的状态变为能量相对较低的介稳态,降低了它们的活性,所以水泥胶砂强度在超过最佳活性温度后不是单调递增而是减小的.

至于为什么在 850 °C 时出现活性较大的情况,可能是以上提到的存在无定形物与高温玻璃相的数量和活性总和,可以认为是特殊的温度点.

由于各地分布的页岩成分波动较大,性质不尽相同,此结果仅限于同种同批次硬页岩.

## 4 结 论

1)就本研究使用的硬页岩而言,经过 600 °C 以上煅烧温度处理后,都具有一定的火山灰活性,它们掺入水泥熟料可以与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应,生成比普通硅酸盐水泥更多的水化硅酸钙凝胶,能加速水泥水化进程,使强度增大.

2)硬页岩活性随煅烧温度的变化而不同,温度在 600 ~ 700 °C 范围时伊利石,蒙脱石开始羟基逸出,晶格破坏,脱水分解产生活性无定形物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 850 °C 温度以上伊利石,钙蒙脱石大量分解,产生大量活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3)煅烧硬页岩成分中大量  $\text{SiO}_2$  (62.14%) 和无定形物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的产生,是该混合材活性的主要来源.它们主要来自于:一是低温煅烧使粘土质矿物中伊利石和蒙脱石脱水分解所产生;二是高温熔融形成的玻璃相.

4)该硬页岩的较高活性温度范围为 600 ~ 700 °C,最佳煅烧温度为 650 °C.可以利用该硬页岩作水泥混合材,解决目前该地区混合材匮乏的问题,有一定经济效益及实际意义.

## 参考文献:

- [1] 倪明江,焦有宙,骆仲洪,等. 金属尾矿作水泥混合材活性试验研究 [J]. 环境科学学报, 2007(5): 868 - 876
- [2] 张满权. 采用白云岩(包括白云质灰岩)做水泥混合材的研究 [J]. 广东建材, 2005(11): 40 - 42
- [3] ABAL I Y. Evaluation of Blends Tincal Waste, Volcanic Tuff, Bentonite and Fly Ash for Use as a Cement Admixture [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006(B131): 126 - 130
- [4] 沈威,黄文熙,闵盘荣. 水泥工艺学 [M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 2003
- [5] 任国浩,孙振亚,牟善彬,等. 烧页岩的火山灰活性研究 [J]. 武汉工业大学学报, 1996(6): 31 - 32
- [6] 牟善彬,孙振亚. 烧页岩的水化活性及在水泥混合材中的应用机理 [J]. 非金属矿, 2002, 25(1): 29 - 30
- [7] 姜玉英. 水泥工艺学实验 [M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1994
- [8] 中国建材研究院水泥所. 水泥性能及其检验 [M]. 北京:中国建材工业出版社, 1994
- [9] 杨南如,岳文海. 无机非金属材料图谱手册 [M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 2000
- [10] 陈长青,牟善彬,陈雁安. 玄武岩的水化活性及其用作水泥混合材的实验研究 [J]. 国外建材科技, 2003, 24(1): 9 - 10, 43
- [11] 刘顺妮,任国浩,李俭华. 富镁蒙脱石的加热变化过程研究 [J]. 矿物学报, 1992, 12(3): 199 - 205