



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202202138 中图分类号 TU526 文献标识码 A

李肽脂, 吴锋, 李辉, 等. 复合激发煤气化渣基胶凝材料的制备[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2356-2364. [LI Taizhi, WU Feng, LI Hui, et al. Preparation of composite activated coal gasification slag-based cementitious materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2356-2364.]

复合激发煤气化渣基胶凝材料的制备

李肽脂¹, 吴锋¹, 李辉^{1,✉}, 杨岚², 马增²

1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 陕煤集团榆林化学有限责任公司, 榆林 719000

摘要 为提高煤化产业废渣、废水的综合利用, 以煤气化渣为原料, 高盐废水、水玻璃及石灰为复合激发剂制备胶凝材料。探究了复合激发剂中石灰掺量、水玻璃模数、水玻璃掺量及高盐废水掺量对胶凝材料力学性能的影响; 借助 XRD、SEM、MIP、ICP-AES 等分析手段对激发剂作用下煤气化渣胶凝产物及其微观形貌进行表征, 并讨论了胶凝材料对环境安全性的影响。结果表明, 当石灰掺量为 15% 时, 试样 28 d 抗压强度可达到 23.8 MPa; 水玻璃模数为 1.4 时激发效果最好, 水玻璃最佳掺量为 13%; 高盐废水掺量为 100% 时, 试样 28 d 抗压强度为 38.8 MPa。微观观察结果表明, 水玻璃可促进煤气化渣硅铝玻璃体的溶解, 提高水化产物聚合度, 生成 C-S-H、N-A-S-H 使得体系的结构更加密实, 后期强度增大。此外, 复合激发剂在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 OH^- 、 Ca^{2+} 的共同作用下, 可显著提高气化渣活性并加速其水化反应, 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H、钙矾石和水化氯铝酸钙等物质, 使试样孔隙率降低, 强度提高。并且, 胶凝材料可固化高盐废水中的重金属。本研究结果可为煤气化渣制备胶凝材料提供参考。

关键词 煤气化渣; 复合激发剂; 高盐废水; 水玻璃; 强度; 水化产物

目前, 我国的能源结构仍然是以煤炭为主^[1]。煤炭燃烧会产生大量温室气体破坏环境。煤炭的清洁高效利用是未来发展的必然趋势。煤气化是煤炭清洁高效利用的核心技术之一^[2], 也是现代煤化工产业的基础。但煤气化过程中会产生大量的废渣和高盐废水。目前, 气化渣的处理方式主要为堆存和填埋, 尚未实现大规模综合利用, 造成了严重的环境污染和土地资源浪费^[2]。高盐废水则主要是通过闪蒸去除水分后, 富集盐分再统一固化填埋处置。这种处理方式能耗高、成本大, 还容易产生二次污染。因此, 实现煤气化渣和高盐废水的高效安全处置与资源化利用是煤化工产业可持续发展必须要解决的关键问题。

目前, 较多学者对煤气化渣进行了深入研究。赵永彬等^[3]研究了宁煤集团 3 种煤气化炉粗渣的化学组成及矿物相构成, 发现其化学组成主要包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 。其中, 矿物组成主要以非晶态玻璃体和晶相矿物为主; 非晶态玻璃体的含量达到 67% 以上, 晶相则以石英、莫来石、方铁矿和方解石为主。煤气化渣分为细渣和粗渣。粗渣具有较高的火山灰性, 可作为一种辅助性胶凝材料应用于水泥混凝土中^[4-7]。冀文明等^[8]以矿渣微粉为胶凝材料的主要成分, 将 CaSO_4 、水玻璃、 NaOH 、 CaCl_2 制成复合激发剂, 得到新型复合激发矿渣胶凝材料的最优配比, 复合激发

收稿日期: 2022-02-25; 录用日期: 2022-05-17

基金项目: 国家自然科学基金海外及港澳台学者合作研究基金资助项目 (51828201); 西部绿色建筑国家重点实验室自主研究课题资助项目 (LSZZ202021)

第一作者: 李肽脂 (1997—), 男, 硕士研究生, 1476270746@qq.com; ✉通信作者: 李辉 (1971—), 女, 博士, 教授, sunshine_lihui@126.com

剂对矿渣的火山灰性具有一定的激发效果。吴波波等^[9]以低品位粉煤灰混凝土为研究对象，加入石灰、硅酸盐水泥、水玻璃激发粉煤灰，发现石灰与激发剂共同作用，可加速粉煤灰地质聚合反应，促使 N-A-S-H 和 C-A-S-H、C-S-H 等凝胶生成，从而提高混凝土强度。此外，煤化工产生的高盐废水由有机物和无机盐 2 大类组成，有机物种类多，同时还含有氰化物、芳香族及杂环化合物等有毒物质且处理困难^[10]。高盐废水 COD 较高，一般在 500~5 000 mg·L⁻¹；其次，高盐废水中盐分质量浓度高，通常在 3 000~15 000 mg·L⁻¹，主要含有 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等阳离子，CO₃²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子。其中，Na⁺、Cl⁻和 SO₄²⁻占到无机离子质量分数的 90% 以上^[11]。KABOOSI 等^[12]曾尝试将工业废水作为混凝土的拌合水，以节约水资源。目前，利用工业废弃物制备胶凝材料是研究的热点，但多利用粉煤灰及矿渣制备胶凝材料。这是由于煤气化渣活性低等原因，故导致针对煤气化渣直接制备胶凝材料的研究较少。

本研究以煤气化渣为原料，利用高盐废水、水玻璃及石灰复合激发剂，制备化学激发胶凝材料；研究石灰掺量、水玻璃模数与掺量及高盐废水掺量，对煤气化渣胶凝材料力学性能的影响；探讨胶凝材料水化产物的作用机制，并讨论其对环境的安全性。拟为煤化工废渣、废水的综合利用探索一条新途径。

1 材料与方法

1.1 实验原材料

所用煤气化渣为宁煤集团提供的粗渣，将其烘干后，用球磨机粉磨，比表面积为 413 m²·kg⁻¹、平均粒径为 21.58 μm，其化学组成见表 1。所用高盐废水也来自宁煤集团，含有高浓度的氯盐、硫酸盐、有机物，重金属质量浓度低，为淡黄色液体，其水质见表 2。高盐废水中重金属的质量浓度见表 3。水玻璃 (Na₂SiO₃) 利用 NaOH 调整其到所需模数，所用氢氧化钠 (NaOH) 为分析纯，生石灰 (CaO) 纯度大于 95%。

1.2 样品制备

确定基准配合比为：煤气化渣 100%、水玻璃掺量 9%、水玻璃模数 1.2、石灰掺量 11%、高盐废水掺量 25%。在此基础上，改变石灰掺量分别为 0、7%、9%、11%、13%、15%、17%，编号为 A1~A7；水玻璃模数分别为 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8，编号为 B1~B7；水玻璃掺量分别为 0、5%、7%、9%、11%、13%、15%，编号为 C1~C7；高盐废水掺量分别为 0、25%、50%、75%、100%，编号为 D1~D5。按配合比称取相应的原料混合，成型尺寸为 20×20×20 mm 的 6 联试块，以研究不同因素对试样性能的影响。试块在 80 ℃ 蒸汽养护条件下养护 24 h 后拆模，然后置于温度为 (20±3) ℃、湿度为 90% 以上的养护箱中，养护 3、7、28 d 后进行抗压强度等测试。

1.3 测试方法

根据《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T70-2009)^[13]，在 3、7、28 d 时测量立方体样品的抗压强度，每个龄期压碎 3 个样品，并取平均值为抗压强度。通过 X 射线衍射仪 (D-MAX/2500PC

表 1 煤气化渣的化学成分组成
Table 1 Chemical composition of coal gasification slag %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	LOI
49.85	17.4	13.43	9.98	3.18	1.95	1.68	0.83	0.65	2.39

表 2 高盐废水水质
Table 2 High-salt wastewater quality mg·L⁻¹

COD	硫酸盐	氯盐	磷酸盐	总磷	硝氮	亚硝氮	氨氮	总氮
13 153.507	650.802	4 060.80	21.10	25.961	145.00	92.34	25.581	283.00

表 3 高盐废水中重金属的质量浓度
Table 3 Mass concentration of heavy metals in high-salt wastewater mg·L⁻¹

Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
0.12	0.33	0.47	0.17	0.56	0.02	—

型,日本理学公司)对养护 28 d 试样的物相组成进行分析。采用扫描电子显微镜(Quanta 200,美国 FEI 公司)对养护 28 d 试样的微观形貌进行分析。采用 MIP(Auto pore IV 9500,美国麦克公司)测定试样的孔分布和总孔隙率。重金属浸出试验按照国家标准《固体废弃物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557-2010)^[14]进行,采用 ICP-AES(OPTIMA,美国珀金埃尔默公司)测定滤液中重金属的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 复合激发剂对胶凝材料力学性能的影响

1) 石灰掺量对胶凝材料强度的影响。石灰掺量对试样抗压强度的影响见图 1。由图 1 可以看出,随石灰掺量增加,试样抗压强度呈先增大后减小的趋势。在石灰掺量为 15% 时,试样 28 d 抗压强度达到 23.8 MPa,比不加石灰的 A1 组,抗压强度提高了 930%。气化渣中 CaO 较少, Ca^{2+} 还不足以满足其需求,只加入水玻璃仅能提高气化渣中活性硅铝的溶解,而无法形成较多的水化产物,因此强度较低。加入石灰后,为水化体系补充了 Ca^{2+} ,在水玻璃-石灰-高盐废水的复合激发下,使气化渣在钠-钙-硫-氯共同作用下,形成的强碱环境能使气化渣活性物质溶出,加速活化,又提供了形成胶凝材料必要的条件 Ca^{2+} 。通过共同激发所得的高活性小分子 SiO_2 和 Al_2O_3 ,与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- ,生成水化硅酸钙、钙矾石及水化氯铝酸钙等水化产物,进而提高胶凝材料强度。当石灰掺量较低时,其水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,虽然对气化渣颗粒内部的 Al-O 键和 Si-O 键造成一定破坏,生成活性 Al_2O_3 和 SiO_2 ,反应生成少量类沸石水化产物^[15]。但是,产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较少,且大部分气化渣还处于未活化的状态,所以石灰掺量较少时,试样强度较低。随石灰掺量提高, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量增加,提高了 OH^- 的浓度,使得较多气化渣颗粒释放活性成分,因此试样强度提高。直至石灰掺量在 15% 时,强度达到最大值。随着石灰掺量的增加,生成了过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,然而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有膨胀性,标准养护条件下导致试件发生膨胀^[16]。因此,随着石灰掺量从 15% 增加到 17%,试样强度反而下降。

2) 水玻璃模数对胶凝材料强度的影响。图 2 为水玻璃模数对试样抗压强度的影响,可以看出,随水玻璃模数的增加,抗压强度成先增大后减小,再增大后减小的趋势。水玻璃模数为 1.4 时,试样 28 d 抗压强度可达到 26.5 MPa。随水玻璃模数的升高, Na_2O 质量分数降低, SiO_2 质量分数增加。其中, Na_2O 质量分数在反应过程中有 2 方面作用:一方面,激发剂中的 Na_2O 的质量分数越高, pH 值越大,气化渣释放出硅、铝四面单体数量越多,有利于发生生成凝胶的聚合反应,使得体系抗压强度提

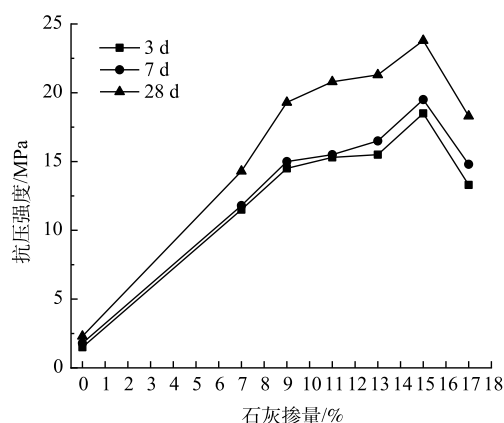


图 1 石灰掺量对煤气化渣胶凝材料抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of lime content on the compressive strength of coal gasification slag cementitious material

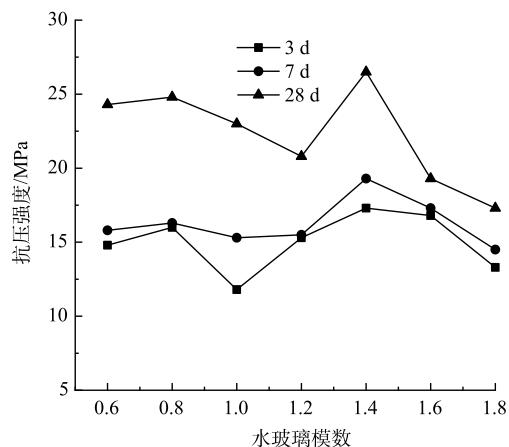


图 2 水玻璃模数对煤气化渣胶凝材料抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of sodium silicate modulus on the compressive strength of coal gasification slag cementitious material

高;另一方面,当激发剂中碱过多时, Na^+ 会在气化渣颗粒表面发生钝化反应,阻碍原材料的进一步溶解,导致样品强度降低^[17]。激发剂中的 SiO_2 质量分数,在反应过程中也有2方面作用:一方面,由于气化渣中Si的溶解速度较慢,激发剂掺入的 SiO_2 能解决反应初期,灰体难以释放出足够的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体,参与后续反应的问题,使得体系的聚合反应更充分,有效提高胶凝材料的早期强度^[18];另一方面,增加激发剂中 SiO_2 的质量分数,会导致激发剂中 SiO_2 的聚合度大大提高,降低 SiO_2 的反应活性,同时部分多余的 SiO_2 ,将在反应后期发生水解,生成无定型硅酸以及碱类物质,导致材料的泛碱现象^[19],进而影响胶凝材料抗压强度的发展。因此,当水玻璃掺量一定时,水玻璃最佳模数值为1.4。这能够使得体系中 Na_2O 和 SiO_2 的质量分数对试样强度发展作用最优,制得强度最优的胶凝材料。

3) 水玻璃掺量对胶凝材料强度的影响。图3为水玻璃掺量对试样抗压强度的影响,可以看出,随水玻璃掺量的增加,试样抗压强度成先增大后减小的趋势。水玻璃掺量为13%时,试样28 d抗压强度达到27 MPa,相对于不加水玻璃的C1组强度提高了260%。水玻璃的引入,促进了激发剂对煤气化渣的激发效果。仅掺石灰与高盐废水使浆体中碱度有限,大量气化渣中活性硅铝没有溶出。水玻璃可水解生成 NaOH ,使液相的 OH^- 增多。同时,水玻璃还能水解生成硅胶,这些硅胶可与 Ca^{2+} 反应生成C-S-H凝胶^[20],进而加速气化渣与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应,生成较多的水化产物,使得试样更加密实。不加水玻璃的C1试样,28 d强度较7 d强度增长了10.3%;加入水玻璃掺量为9%时,试样28 d强度较7 d强度增长了34.2%。水玻璃的加入,使得试样后期强度发展快。在反应初期,气化渣玻璃体中的Al-O、Si-O键发生断裂, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体被快速溶出形成低聚体,会在低于150℃的条件下发生缩聚反应,生成-Si-O-Al-O-为骨架的三维网络结构的无机高分子地质聚合物,硬化后发挥作用提高强度。随着养护龄期的增长,当试样养护到28 d时,气化渣中的氧化物原料大部分被溶解,随着解聚-缩聚反应的发生,生成了大量具有胶结作用的凝胶物质(N-A-S-H),使试样的28 d抗压强度发展较快。

4) 高盐废水掺量对胶凝材料强度的影响。高盐废水掺量对试样抗压强度的影响见图4,可以看出,随高盐废水掺量的增加,试样抗压强度有不同程度的提高。当高盐废水掺量从0增加至100%时,试样28 d抗压强度,由11.6 MPa提高至38.8 MPa,提高了234%。高盐废水中含有大量 SO_4^{2-} 、 Cl^- ,随着高盐废水掺量的增加, SO_4^{2-} 浓度不断增加。一方面, SO_4^{2-} 在 Ca^{2+} 作用下,与夹杂在颗粒表面的凝胶,及溶解于液相中的活性 Al_2O_3 ,反应生成水化硫铝酸钙,即钙矾石(Aft)^[21]。钙矾石具有一定的

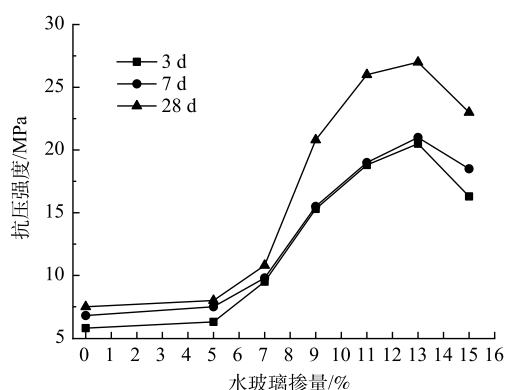


图3 水玻璃掺量对煤气化渣胶凝材料抗压强度的影响
Fig. 3 Effect of sodium silicate content on the compressive strength of coal gasification slag cementitious material

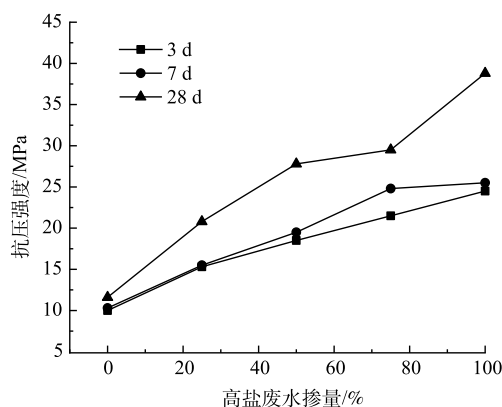


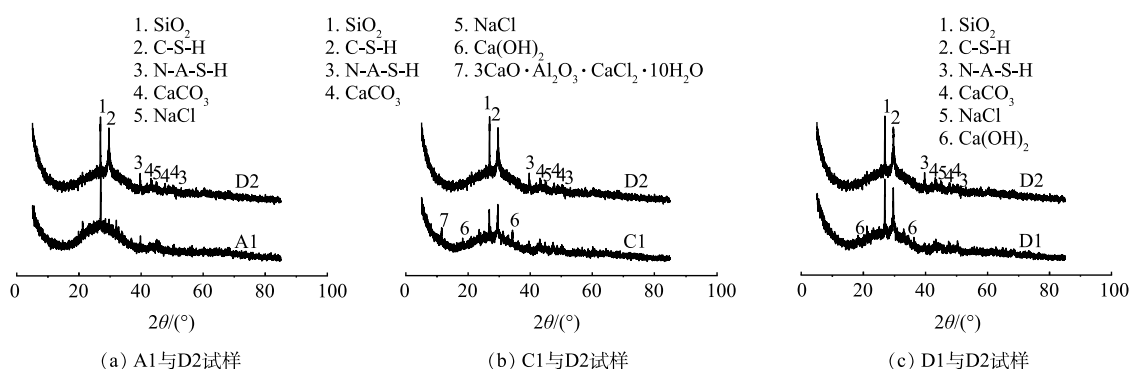
图4 高盐废水掺量对煤气化渣胶凝材料抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of high salt wastewater content on the compressive strength of coal gasification slag cementitious material

膨胀性,可以填补结构空隙,使试样密实度提高。另一方面,废水中的 SO_4^{2-} ,能够与 Na^+ 反应生成 Na_2SO_4 ,与石灰产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 NaOH ,消耗其中的 Ca^{2+} ,增加体系的碱度,这有助于活性 SiO_2 、 Al_2O_3 的溶出,加速水化反应进程,从而提高试样强度^[20]。其次,高盐废水中的 Cl^- 与 Ca^{2+} ,有较强扩散能力,能够穿过气化渣颗粒表面的水化层,与内部被激发后释放的活性 Al_2O_3 反应,生成水化氯铝酸钙^[22]; Cl^- 还可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成氧氯化钙复盐,不溶于水,使得试样中固相增多,从而试样的抗压强度得到了提高。因此,随高盐废水掺量增加,试样强度不断增加,高盐废水有利于激发煤气化渣胶凝材料的活性。

2.2 复合激发剂对胶凝材料水化产物的影响

图5为复合激发剂激发煤气化渣水化28 d的XRD图。由图5(a)可以看出,加石灰的D2中,有C-S-H和N-A-S-H的特征峰的出现。这与刘江等^[23]的研究结果一致。不加石灰的A1中,C-S-H的特征峰几乎没有,因此,试样强度最低。由图5(b)可以看出,加入水玻璃的D2试样,与不加水玻璃的C1试样相比,C-S-H和N-A-S-H的特征峰增强。不加水玻璃的C1试样,有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与水化氯铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的特征峰出现。D2试样中无水化氯铝酸钙的特征峰出现。这可能是由于水玻璃的加入,使胶凝材料中形成很多的N-A-S-H,消耗了活性 Al_2O_3 。因此,活性 Al_2O_3 剩余量少,生成的水化氯铝酸钙的量就变少。首先,水玻璃中的 Na_2O 为体系提供了更多的 OH^- ,使硅铝玻璃体迅速溶解,产生大量 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$,使水化产物增多。其次,水玻璃中 SiO_2 可降低水化产物的钙硅比,使水化产物的聚合度升高,体系的后期强度明显增大。此外,不加水玻璃的C1试样,生成了过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,导致试样体积膨胀,强度降低。C1试样中没有出现氧氯化钙复盐的特征峰。这可能是,氯离子浓度低,因此其生成量少。由图5(c)可以看出,加高盐废水的D2试样,相比于不加高盐废水的D1试样,C-S-H特征峰增强。高盐废水的加入,促进了水化反应的进行,使水化产物种类增加,复合激发剂激发效果明显。邱铁兵等^[21]发现,水化产物中有一定量的钙矾石,但图5(c)中没有发现钙矾石的衍射峰。这可能是由于高盐废水中硫酸根离子浓度低,故导致钙矾石的生成量较少。此外,加入高盐废水的D2试样中,有 NaCl 的特征峰出现,氯离子在胶凝材料中会发生迁移,这可能会对胶凝材料的耐久性产生不利影响,后续研究应考虑胶凝材料的抗冻融性等。综上,煤气化渣在复合激发剂作用下,生成较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 参与反应,促进煤气化渣中的Si-O和Al-O发生解聚-缩聚反应,形成化学激发胶凝材料。其中,生成C-S-H、N-A-S-H、水化氯铝酸钙等产物,这些产物胶结在一起,有利于提高试样结构的密实度。



注: A1为水玻璃+高盐废水激发, C1为石灰+高盐废水激发, D1为水玻璃+石灰激发, D2为水玻璃+石灰+高盐废水激发。

图5 复合激发剂激发煤气化渣水化28 d的XRD图

Fig. 5 XRD diagram of 28 d hydration of coal gasification slag activated by composite activator

2.3 复合激发剂对水化产物微观形貌的影响

为进一步分析复合激发剂对气化渣激发机理,分别对A1、C1、D1、D2试样的28 d水化产物

进行微观分析, 结果如图6所示。从图6(a)、图6(b)、图6(d)可以看出, D2试样中有较多的水化产物, 堆积在被激发的气化渣颗粒表面以及颗粒间, 有絮状C-S-H及网状N-A-S-H等凝胶生成。相比于A1、C1试样, D2试样中水化产物更加密集且孔隙较少, A1、C1中有较多的气化渣颗粒未被激发。D2中水玻璃水解后生成 OH^- , 使气化渣中活性硅铝溶出。并且, 水玻璃为体系提供了较多的活性 SiO_2 , 使水化产物聚合度提高, 生成了较多的水化产物, 使得结构更加密实。C1中未加水玻璃, 气化渣中活性物质溶出较少, 没有足够的 SiO_2 参与水化反应, 使得水化产物聚合度低, 且生成量较少, 导致试样强度较低。因此, 水玻璃的加入, 可明显增加水化产物种类及数量, 进而提高复合激发剂对煤气化渣的激发效果。

此外, 从图6(c)、图6(d)中可以看出, D2试样中有少量针棒状的钙矾石产生, 水化产物之间黏结紧, 结构密实度较好。相比于D1, 加入了高盐废水的D2试样, 废水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- , 使气化渣中更多的活性物质溶出, 促进水化产物的生成。并且, 生成的钙矾石等产物, 能够填充结构中的孔隙, 使试样密实度提高。

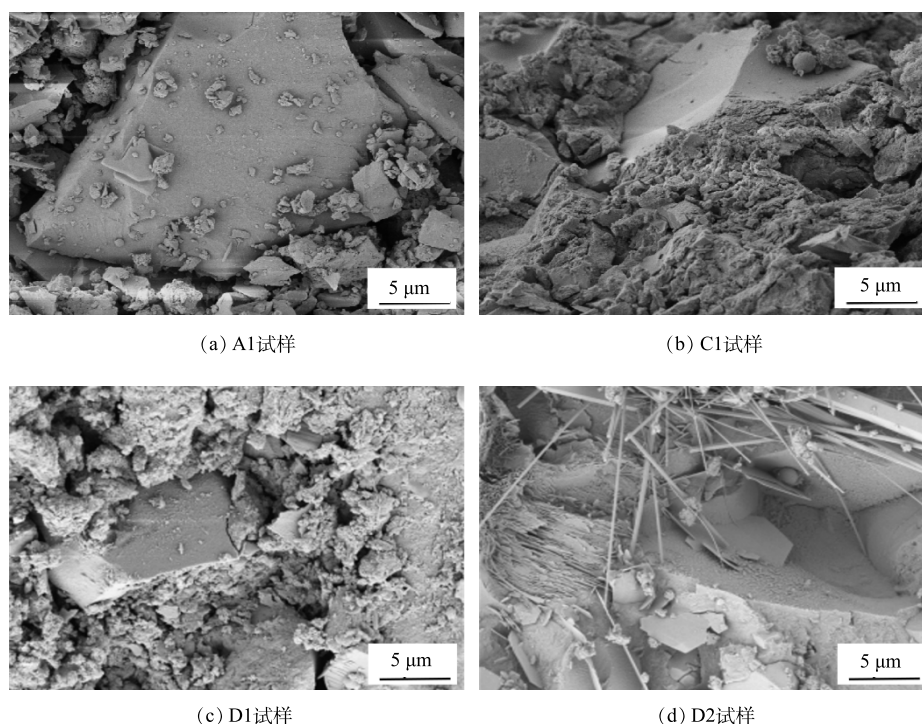


图6 复合激发剂激发煤气化渣 28 d 水化产物的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of 28 d hydration products of coal gasification slag activated by composite activator

2.4 复合激发剂对胶凝材料孔结构的影响

图7为复合激发剂激发煤气化渣水化 28 d 孔结构的测试结果。由图7可以看出, 加水玻璃的D2试样, 孔径分布的峰值明显向孔径小的方向移动, 且总孔隙率由不加水玻璃的C1试样 35.6%, 降低至 22.1%。水玻璃中的 Na_2O 水解后, 产生的 OH^- 能够与水及 CaO 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 提高体系的碱度, 促进了煤气化渣中活性硅铝的溶出。生成较多的C-S-H、N-A-S-H等物质, 可填充于试样的孔结构, 进而提高其力学性能。不加高盐废水的D1试样, 孔径分布明显向孔径大的方向移动, 且孔隙率相比于加高盐废水的D2有所提高。不加高盐废水的试样中没有 SO_4^{2-} 及 Cl^- 的作用。因此, 水化产物生成量少, 试样孔径大、孔隙率高。这导致试样结构不够密实, 强度较低。A1试样

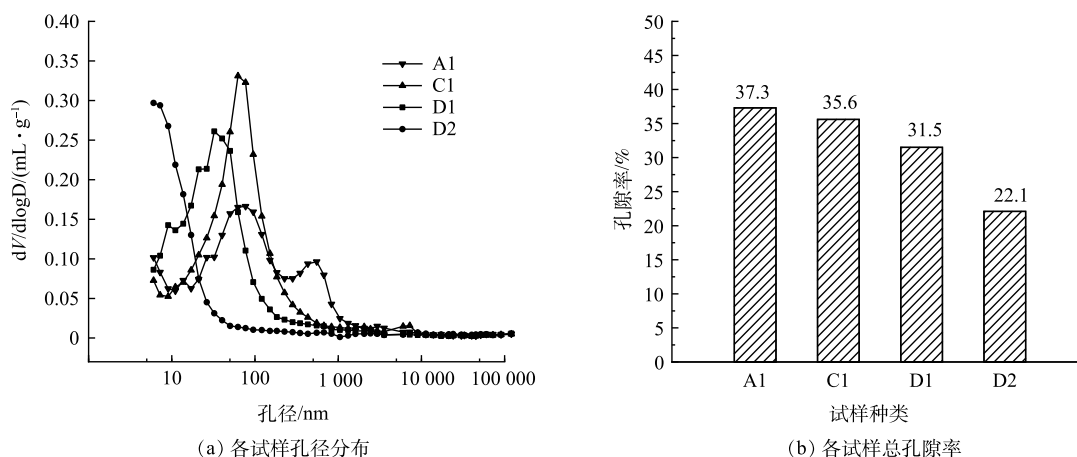


图7 复合激发剂激发煤气化渣水化28 d孔结构

Fig. 7 28 d pore structure of coal gasification slag hydration activated by composite activator

的孔隙率最高,强度最低。

2.5 煤气化渣胶凝材料重金属浸出毒性

对不同高盐废水掺量下,制备的煤气化渣胶凝材料试样(D1、D3、D5),进行了浸出毒性检测。通过判断其是否满足《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[24]中规定的限值,来判断高盐废水加入煤气化渣胶凝材料中,对环境有无污染。各试样重金属的毒性浸出结果如表4所示。

表4 各试样重金属的毒性浸出
Table 4 Toxic leaching of heavy metals for each sample

高盐废水掺量	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
0	0.008	0.024	0.011	0.018	—	0.006	0.013
50%	0.008	0.025	0.013	0.028	—	0.005	0.019
100%	0.008	0.027	0.014	0.031	—	0.004	0.033

国家标准中规定,Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb的浸出限值,分别不能高于5、5、100、100、5、1、5 mg·L⁻¹。由表4可以看出,各试样中各重金属元素浸出浓度,远低于标准中的限值。利用高盐废水制备煤气化渣胶凝材料的浸出液,与原废水相比,Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd质量浓度均降低,而Pb质量浓度有所增加。随高盐废水掺量的增加,Ni、Cu、Zn、As、Pb浸出浓度增加,Cd浸出浓度降低,Cr的浸出浓度不变。利用复合激发剂激发煤气化渣制备的胶凝材料,对高盐废水中的重金属有一定的固化作用。因此,各元素浸出浓度得到降低。Pb浸出浓度增加可能是在激发剂作用下,煤气化渣中的活性物质释放的同时,Pb元素被释放出来,因此,其浸出浓度增加。随高盐废水掺量增加,胶凝材料中的重金属元素引入的就越多,因此,Ni、Cu、Zn、As、Pb浸出浓度增加。Cd浸出浓度降低,Cr的浸出浓度不变。这说明,在复合激发剂作用下,胶凝材料对Cd、Cr元素的固化效果好。此外,高盐废水中还存在着一些铵盐,在碱性环境下会生成氨气,后续研究应考虑挥发出的氨会对大气产生的二次污染。综上所述,利用复合激发剂激发煤气化渣制备的胶凝材料,对高盐废水中的重金属元素,有一定的固化作用,且所制备的胶凝材料浸出毒性均低于国家标准中的限值。

3 结论

1) 复合激发剂中石灰掺量、水玻璃模数与掺量及高盐废水掺量,对煤气化渣胶凝材料的抗压强度,均有一定的影响。其中,当高盐废水掺量为100%时,试样的28 d抗压强度,最高可达38.8 MPa。

2) 水玻璃中的Na₂O为体系提供了OH⁻,使煤气化渣中活性物质溶出,产生大量[SiO₄]⁴⁻、

[AlO₄]⁵⁻,使水化产物增多;水玻璃中的SiO₂可降低水化产物的钙硅比,硅氧四面体链变长,提高产物的聚合度,生成较多C-S-H、N-A-S-H等水化产物,使试样结构更加密实,体系的后期强度明显增大。

3)复合激发剂对煤气化渣激发效果显著。这主要因为激发剂提供了较多的SO₄²⁻、Cl⁻及OH⁻,使气化渣活性被激发,并且引入Ca²⁺,促进Ca(OH)₂、C-S-H、N-A-S-H、钙矾石和水化氯铝酸钙等物质的生成,使试样孔隙率降低,故本研究所制备的胶凝材料能固化高盐废水中的部分重金属。

参 考 文 献

- [1] 张鸿宇,周丽,张希良.我国现代煤化工产业现状及政策综述[J].现代化工,2018,38(5):1-5.
- [2] 曲江山,张建波,孙志刚,等.煤气化渣综合利用研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(1):184-193.
- [3] 赵永彬,吴辉,蔡晓亮,等.煤气化残渣的基本特性研究[J].洁净煤技术,2015,21(3):110-113+74.
- [4] WU S Y, HUANG S, JI L Y, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained-flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122: 64-65.
- [5] RADOSLAW P. The mechanical properties of coal gasification slag as a component of concrete and binding mixtures[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2014, 23(4): 1403-1406.
- [6] 盛燕萍,冀欣,徐刚,等.煤气化渣水泥稳定碎石基层材料性能研究[J].应用化工,2020,49(6):1407-1412+1417.
- [7] 刘开平,赵红艳,李祖仲,等.煤气化渣对水泥混凝土性能的影响[J].建筑科学与工程学报,2017,34(5):190-195.
- [8] 冀文明,梁冰,金佳旭,等.复合激发矿渣胶凝材料配比优选试验研究[J].非金属矿,2020,43(5):95-98.
- [9] 吴波波,彭小芹,李实,等.钙质掺合料对碱激发低品位粉煤灰混凝土性能的影响[J].混凝土,2019(3):101-105.
- [10] 王香莲,湛含辉,刘浩.煤化工废水处理现状及发展方向[J].现代化工,2014,34(3):1-4.
- [11] 朱秋楠.煤化工高盐废水分质提盐基础与结晶工艺研究[D].银川:宁夏大学,2019.
- [12] KABOOSI K, EMAMI K. Interaction of treated industrial wastewater and zeolite on compressive strength of plain concrete in different cement contents and curing ages[J]. Case Studies in Construction Materials, 2019, 11: e00308.
- [13] 中华人民共和国住房和城乡建设部.建筑砂浆基本性能试验方法标准:JGJ/T 70-2009[S].北京:中国建筑工业出版社,2009.
- [14] 中华人民共和国环境保护部.固体废弃物浸出毒性浸出方法水平振荡法:HJ 557-2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [15] DOYGLAS E, BRANDSTETTER J. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag[J]. Cement & Concrete Research, 1990, 20(5): 746-756.
- [16] 张佩.粉煤灰活性激发及其机理研究[D].石家庄:石家庄铁道大学,2018.
- [17] 梁健俊.水玻璃模数与矿渣掺量对碱激发粉煤灰/矿渣复合体系的影响[D].广州:广州大学,2017.
- [18] PANIAS D, GIANNOPULOU I, PERRAKI T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 301(1): 246-254.
- [19] 黄科,马玉玮,郭奕群,等.碱激发粉煤灰/矿渣复合体系的性能研究[J].硅酸盐通报,2015,34(10):2769-2774.
- [20] 柯国军,杨晓峰,彭红,等.化学激发粉煤灰活性机理研究进展[J].煤炭学报,2005(3):366-370.
- [21] 邱铁兵,王庆平. Na₂SO₄激发粉煤灰火山灰活性研究[J].材料导报,2013,27(24):121-124.
- [22] 何廷树,卫国强.激发剂种类对不同粉煤灰掺量的水泥胶砂强度的影响[J].混凝土,2009(5):62-64.
- [23] 刘江,史迪,张文生,等.硅钙渣制备碱激发胶凝材料的机理研究[J].硅酸盐通报,2014,33(1):6-10.
- [24] 中华人民共和国国家环境保护总局,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别:GB 5085.3-2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.

(责任编辑:金曙光)

Preparation of composite activated coal gasification slag-based cementitious materials

LI Taizhi¹, WU Feng¹, LI Hui^{1,*}, YANG Lan², MA Zeng²

1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Coal Group Yulin Chemical Co, Yulin 719000, China

*Corresponding author, E-mail: sunshine_lihui@126.com

Abstract In order to improve the comprehensive utilization of the waste slag and wastewater produced by the coal chemical industry, the cementitious material was prepared with coal gasification slag as raw material and high salt wastewater, water glass and lime as composite activator. The activated effects of lime content, sodium silicate modulus, sodium silicate content and high salt wastewater content in the composite activator on the mechanical properties of the cementitious materials were explored, and the cementitious products of coal gasification slag and their microscopic structure were tested by XRD, SEM, MIP, ICP-AES and other methods. Finally, the environment safety of the cementitious materials was discussed. The results showed that the 28 d compressive strength can reach 23.8 MPa when the lime content was 15%. When the sodium silicate modulus was 1.4, activation effect is the best, and the optimum content of water glass was 13%. When the high salt wastewater content was 100%, the 28 d compressive strength of the specimen was 38.8 MPa. Microscopic results showed that sodium silicate can promote the dissolution of silicon-aluminum glass in coal gasification slag, improve the polymerization of hydration products. The generation of C-S-H, N-A-S-H made the structure of the system denser, which led to the later strength increases. In addition, the composite activator can significantly increase the activity of gasification slag and accelerate its hydration reaction under the joint action of SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , and Ca^{2+} to produce $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H, ettringite, and hydrated calcium chloroaluminate. The increased hydration products reduced the porosity of the samples, which improving the strength of the samples. And, cementitious material can solidify heavy metals in high-salt wastewater. The results of this study can provide theoretical reference for the preparation of cementitious materials from coal gasification slag.

Keywords coal gasification slag; composite activated; high salt wastewater; sodium silicate; strength; hydration products