

煤炭固体废弃物煤矸石在复合材料制备中的应用

刘学功^{1,2}, 韩文静¹

1. 河南能源化工集团永城职业学院矿业工程系, 河南 永城 476600;
2. 河南能源化工集团永煤公司, 河南 永城 476600

摘要:综述了煤炭固体废弃物煤矸石在复合材料制备加工中的应用, 主要从金属基复合材料、无机非金属基复合材料、聚合物基复合材料等制备工艺及性能特点进行了阐述, 着重介绍了煤矸石在非金属材料制备加工中的应用, 并对煤矸石在复合材料制备中的应用进行了展望。
关键词:煤矸石; 复合材料; 陶瓷涂层; 聚合物; 无机非金属材料
中图分类号: X7 **文献标识码:** A

在长期的煤炭开采、加工及使用过程中, 产生了大量的固体废弃物煤矸石, 堆积的矸石山不仅占用了大量的土地、破坏地貌和自燃引起的大气污染, 而且经雨水淋漓后污染地下水和风化扬尘而污染环境^[1-2]。对煤矸石进行资源化利用是处理煤矸石的有效途径, 对实现我国煤炭资源的绿色开采、资源循环利用和可持续发展具有极其重要的意义^[3-4]。

煤矸石成分比较复杂, 主要是由无机质和少量有机质组成, 无机质主要为矿物质和水, 矿物成分主要是蒙脱石、长石、伊利石、高岭土、石灰石、硫化铁、氧化铝和石英等。其中主要化学成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 , 另外还含有数量不等的 Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 及微量稀有元素(镓、钒、钛、钴)。目前, 将煤矸石应用在复合材料中已取得一定的进展。本文对煤矸石在复合材料制备加工中的应用进行了综述。

1 陶瓷基复合材料

陶瓷涂层是以物理或化学方法沉积在金属基体

表面的具有耐热、耐磨、耐蚀及光电等特性的无机防护涂层。目前, 制备陶瓷涂层的原料大多价格昂贵, 利用煤炭固体废弃物代替传统原料制备陶瓷涂层, 开辟了陶瓷涂层制备原料的新来源。

陶瓷涂层有很多制备方法, 其中热化学反应法由于具有工艺简单、成本低及涂层便于调整控制的优点, 得到了广泛地应用。赵斌^[5]等人以煤矸石为主要原料, 采用热化学反应法, 在工业纯铜表面制备了热化学反应型膏剂渗铝陶瓷涂层。由于热化学反应及铝原子的扩散渗入有利于提高界面结合强度, 从而使涂层的热震性能良好。煤矸石复合涂层的磨粒磨损、黏着磨损(干磨和油磨)分别为纯铜基体的4.05倍、3.67倍和10.43倍。此外, 赵斌等人^[6-7]还在Q235钢基体上制备了煤矸石复合涂层, 其在浓度为15%的 NaOH , 15%的 H_2SO_4 和 3.5%的 NaCl 腐蚀介质中的耐蚀性相对Q235钢基体的分别提高了9.79倍、2.38倍和2.86倍。

Acheson法即碳热还原法, 是在高温下用碳还原金属氧化物制取金属的方法。马小娥等人^[8]将煤矸石、石英中的二氧化硅与炭粉和锯末引入的碳结合,

收稿日期: 2015-04-07

作者简介: 刘学功(1976-), 男, 河南睢县人, 工程师, 本科。

制取高性能的 $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料. 采用 X 衍射和 SEM 进行检测分析, 在合成温度 $1420\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 2 h 、碳过量 10% 、锯末掺量 6% 、原料粒度 $0.5\sim 0.3\text{ mm}$ 、催化剂和矿化剂含量为 2% 的条件下, 生成的 SiC 含量超过 50% , SiO_2 转化率超过 90% , 表明用煤矸石合成 $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料是可行的.

固相反应常指固体与固体间发生化学反应, 生成新的固体产物的过程. 张子英等人^[9]以煤矸石、碳酸钡和氧化铝为原料, 采用固相反应烧结法制备了原位生成莫来石棒晶增强 BAS 复合材料, 利用 DTA, XRD 和 SEM 进行分析发现, 煤矸石的分解是产生莫来石晶须的主要途径.

碳热还原氮化法是在一定温度下, 以无机碳作为还原剂所进行的氧化还原反应的一种方法. 由于其具有反应温度低、合成成本低、对设备要求简单等优点, 得到广泛地应用. 岳昌盛等人^[10]先用煤矸石和炭黑作为原材料, 采用碳热还原氮化法制成煤矸石基 $\beta\text{-SiAlON}$ 粉, 在此基础上加上铝粉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉和硅粉, 以它们为原材料, 再次用氮化法制备了 $\beta\text{-SiAlON}$ 材料. 结果表明, 采用未除杂的煤矸石基 $\beta\text{-SiAlON}$ 粉有利于提高 $\beta\text{-SiAlON}$ 的强度. 罗贝尔等人^[11]以煤矸石为主要成分制备保护膏剂, 对 20 号钢试样进行渗硼试验, 获得了新型高效自保护膏剂渗硼涂层. 研究发现, 煤矸石的掺入量控制在 10% 左右时, 渗硼保护层具有较高的强度, 并能产生熔融、致密的玻璃相, 阻隔外界空气, 起到了良好的保护作用.

2 水泥基复合材料

孙庆巍等人^[12]用原状粉煤灰为细骨料、破碎后的煤矸石为粗骨料、粉煤灰-水泥熟料-脱硫石膏复合胶凝材料为胶结材料, 制备新型的煤矿开采胶结充填材料, 依据正交试验结果和各因素影响规律趋势图, 确定充填材料的优化配合比. 通过试验优选材料各项参数, 工业废弃物可以用来制备高质量的胶结充填材料.

宋旭艳等人^[13-14]用 MIP(汞压入法)、XRD 和 SEM 等方法, 对热活化煤矸石-水泥复合体系微观结构及孔结构性能进行了分析测试发现, 煤矸石在煅烧后具有一定的活性, 随着时间的变化, 水泥的水化过程与复合体系中孔结构性能、水化产物及微观结构

特征等的变化基本保持一致, 并发现煤矸石的热激活工艺的最佳条件为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h .

3 聚合物基复合材料

煤矸石作为无机有机混合体, 其表面常带有硅羟基(Si-OH)、铝羟基(Al-OH)等可反应性基团, 因此能与聚合物较好地相容. 利用煤矸石制作聚合物基复合材料有成本低、节省资源、利于环保等的潜在优势.

熔融共混法是指将两种或两种以上聚合物材料、无机材料及改性剂在一定温度下进行机械掺混, 最终使其形成一种宏观上均匀且力学、热学、光学及其他性能得到改善的新材料的方法. 何素芹等人^[15]采用熔融共混法制备了聚酰胺 6/煤矸石复合材料, 当煤矸石填充量为 25% 时复合材料性能较好, 煤矸石能使聚酰胺 6 的结晶速率加快、剪切敏感性下降. 赵鸣等人^[16]采用熔融共混法制备了煤矸石粉填充的聚丙烯(PP)复合材料, 同时用聚丙烯-马来酸酐接枝物(PP-g-MA)进行改性. 王慧元等人^[17]采用熔融共混制备了不同配比的聚丙烯(PP)/煤矸石复合材料, 并与纯 PP 材料进行对比, 当煤矸石添加量为 15% 时复合材料的综合力学性能最好, 热变形温度也没有明显的下降, 表明加入的煤矸石能明显降低 PP 的表面电阻率和体积电阻率, 此时复合材料可用于生产静电逸散材料. 何小芳等人^[18]采用熔融共混法将煤矸石添加到线型低密度聚乙烯(LLDPE)中, 利用同步热分析仪研究分析发现, 添加煤矸石有利于复合材料的成核, 但影响了 LLDPE 晶粒长大的速率. 李莹等人^[19]采用熔融共混法制备了聚丙烯/煤矸石粉复合材料, 对比了添加纯煤矸石粉和用钛酸酯改性的煤矸石粉的不同影响作用, 发现煤矸石粉改性后的复合材料的加工流动性、断裂伸长率、冲击强度都得到了改善.

曹新鑫等人^[20]利用差示扫描量热仪(DSC)对不同含量的煤矸石填充聚丙烯(PP)复合材料的非等温结晶行为进行了表征, 并采用 Jeziorny 法进行动力学处理, 对其结晶过程的迁移活化能用 Kissinger 法进行了计算. 研究表明, 复合材料的结晶迁移活化能随煤矸石质量分数的增加先上升后降低, 当煤矸石填充量为 5% 时结晶迁移活化能达到最大. 刘颖^[21]选择适当的配方, 研究煤矸石添加量对

PVC-EVA(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)共混体系的影响.研究表明,EVA 包覆的煤矸石含量对复合材料力学性能有很大的影响,复合材料的拉伸强度及断裂伸长率均随包覆煤矸石含量的增加而下降,冲击强度下降的幅度更大.张文铁等人^[20]用不同粒径的煤矸石粉填充高密度聚乙烯(HDPE)制备复合材料,研究了球磨时间对煤矸石粉体粒径的影响及粒径对煤矸石粉填充聚合物复合材料的力学性能的影响.结果表明,粒径对复合材料的性能影响明显,超细煤矸石粉与 HDPE 相容性好,达到增强增韧的目的.

原位聚合方法是一种获得较理想的分子复合材料的方法.该法指在挠曲性聚合物(或其单体)中溶解刚直棒状聚合物分子单体,然后就地聚合,生成的刚棒聚合物分子均匀分散在分子基体中而形成原位分子复合材料.赖仕全等人^[21]利用原位聚合法制备了煤矸石填充改性 PI (聚酰亚胺)/煤矸石复合材料.用偏光显微镜和傅立叶变换红外光谱仪分析发现,粒径为几微米到几十微米的煤矸石均匀地分散在 PI 基体中,且适量添加能提高 PI/煤矸石复合材料的力学性能.

煤矸石的组成、粒度及表面吸附性是影响补强性能的关键因素,通过超细粉碎、表面改性,部分或全部替代炭黑用作橡胶补强填料是可行的.程国君等人^[22]制备了煤矸石粉/SBS 复合材料体系,其抗老化性能、耐摩擦性能都有明显提高,拉伸强度达到 11.35 MPa,较未添加改性煤矸石的材料提高了近 2 倍.

煤矸石可以作为原料制备活性炭-沸石复合材料^[23].孙鸿等人^[24]以阳泉煤矸石为原料成功制备出活性炭-沸石复合材料,煤矸石中的硅氧化物、铝氧化物及碳三种主体成分都得到了利用,制得的材料既具有微孔的特性又具有中孔的特性,可用作吸附剂、净化剂,应用于气体分离、净化和废水处理等领域中.

4 结 语

用煤矸石制备复合材料,能使煤矸石被高效利用,这不仅能够拓展煤的非燃料利用空间,还能够扩大一些高附加值先进复合材料产品的原料来源、降低其制备成本,具有重要的科学价值和巨大的应用

潜力.而煤矸石作为填料制备复合材料,其填充量还不够大,复合材料的综合性能有待进一步提高.产地不同的煤矸石化学成分差异较大,在应用场合、配方设计、工艺措施上如何有针对性地应用,在制备复合材料时需要多加考虑.与应用在无机非金属复合材料制备方面相比,将煤矸石应用在金属基复合材料制备方面相关的应用开展较少,还有大量的工作需要深入和展开.

参考文献:

- [1] 王心义,杨建,郭慧霞.矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染研究[J].煤炭学报,2006,31(6):808-812.
- [2] 马壮,陶莹,董世知,等.煤炭固体废弃物在金属材料热加工领域的应用[J].煤炭学报,2014,39(1):32-39.
- [3] 钱鸣高,缪协兴,许家林.资源与环境协调(绿色)开采[J].煤炭学报,2007,32(1):1-7.
- [4] 钱鸣高,许家林,缪协兴,等.煤矿绿色开采技术[J].中国矿业大学学报,2003,32(4):343-348.
- [5] 马壮,集兴伟,林鹏,等.Q235 钢固相反应型 $Al_2O_3-TiB_2$ 复相陶瓷涂层制备及性能研究[J].煤炭学报,2010,35(6):1039-1044.
- [6] 赵斌,马壮,张济民,等.热化学反应陶瓷涂层与复合涂层耐磨性对比研究[J].热加工工艺,2011,40(20):141-143.
- [7] 赵斌,张济民,马壮,等.硅酸盐矿物粉末陶瓷涂层制备及耐蚀性能研究[J].热加工工艺,2012,41(14):171-173.
- [8] 马小娥,王敏丽,郭晖,等.Acheson 法低温合成 $SiCp/Al_2O_3$ 理论及工艺研究[J].中国陶瓷工业,2007(2):18-23.
- [9] 张子英,尹洪峰,刘雪丽,等.原位生长莫来石棒晶增强钎长石基复合材料[J].耐火材料,2007,41(5):355-358.
- [10] 岳昌盛,彭霖,张梅,等.采用煤矸石基 $\beta-SiAlON$ 制备 $\beta-SiAlON-SiC$ 复合材料[J].耐火材料,2010,44(2):129-132.
- [11] 罗贝尔,何建军,陈荐,等.新型保护层对自保护膏剂渗硼效果的影响[J].金属热处理,2010,35(8):49-51.
- [12] 孙庆巍,朱涵,崔正龙.粉煤灰-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(11):74-80.
- [13] 宋旭艳,李东旭,韩静云.热活化煤矸石-水泥复合体系的力学性能及水化过程探讨[J].硅酸盐通报,2006,25(3):194-199.
- [14] 李化建,孙恒虎,肖雪军.煤矸石质硅铝基胶凝材料试验研究[J].煤炭学报,2005,30(6):778-782.
- [15] 何素芹,朱诚身,郭建国,等.煤矸石填充聚酰胺 6 复合材料的结构与性能研究[J].中国塑料,2006,20(7):35-39.
- [16] 赵鸣,山相朋,魏征.煤矸石粉填充聚丙烯复合材料的性能研究[J].中国矿业大学学报,2014,43(1):126-131.
- [17] 王慧元,霍国洋,曹新鑫.煤矸石改性聚丙烯性能研究[J].

塑料助剂,2012(6):42-46.

[18] 何小芳,代鑫,刘玉飞.煤矸石对 LLDPE 结晶及热降解行为的影响[J].化工新型材料,2012,40(08):135-137.

[19] 李莹,王振华,万青.煤矸石粉填充改性聚丙烯材料的研究[J].塑料,2007,36(5):81-83.

[20] 曹新鑫,张艳珠,贺超峰,等.煤矸石/聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学[J].机械工程材料,2013,37(10):50-54.

[21] 刘颖.煤矸石填充热塑性聚合物复合材料的制备及断裂破坏行为研究[D].成都:四川大学,2007.

[22] 张文铁,徐卫兵,周正发.粒径对煤矸石填充聚合物复合材料性能的影响[J].广州化工,2009(8):130-132.

[23] 赖仕全,岳莉,徐君,等.煤矸石粉填充聚丙烯复合材料的性能研究[J].工程塑料应用,2009,37(2):13-16.

[24] 程国君,于秀华,唐忠锋,等.改性煤矸石粉/SBS 复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2010(11):9-12.

[25] 传秀云,鲍莹.煤制备新型先进炭材料的应用研究[J].煤炭学报,2013,38(增刊):187-194.

[26] 孙鸿,苏深,马静红,等.煤矸石制备活性炭-沸石复合材料的研究[J].煤炭转化,2005,28(3):63-66.

Application of coal solid waste-coal gangue in the preparation of composites

LIU Xuegong^{1,2},HAN Wenjing¹

1. Henan Energy and Chemical Industry Group,Yongcheng Vocational College,Mineral Department,Yongcheng 476600,China;2. Henan Energy and Chemical Industry Group Yongmei Co.,Yongcheng 476600,China

Abstract: The paper summarized the application of coal solid waste-coal gangue in the preparation of composites. The preparation process and performance of the technologies about metallic composite materials, inorganic nonmetallic composite materials and polymer composite materials were elaborated clearly. And the applications of coal gangue in the preparation of nonmetallic materials were reviewed in detail. Furthermore, it was pointed out that coal gangue has a huge potential for industrial applications.

Key words: coal gangue; composite materials; ceramic coatings; polymer; in-organic nonmetallic