

铝土矿选别尾矿制备新型土聚材料的研究^{*}

于延芬, 刘万超, 陈湘清, 李旺兴

(中国铝业股份有限公司郑州研究院, 河南 郑州 450041)

摘要: 以选别尾矿为原料制备新型土聚材料, 考察了煅烧温度、活化时间、颗粒细度、碱激发剂品种、水玻璃模数和掺量对土聚材料强度的影响。研究表明, 选别尾矿在 800 °C 条件下活化 4 h, 比表面积为 $400 \pm 50 \text{ m}^2/\text{kg}$, 用模数为 1.2 的水玻璃做激发剂, 在掺量 10% 条件下可以制备出抗折、抗压强度分别达到 6.15 MPa、30.31 MPa 的新型胶凝材料; 对土聚材料胶凝机理进行了简要分析。

关键词: 铝土矿选别尾矿; 土聚材料; 强度; 胶凝机理

中图分类号: TD926.4⁺2; TQ177 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2012)06-0045-05

Study on Preparation of New Geopolymeric Cement

with Tailings from Bauxite Beneficiation

YU Yan-fen, LIU Wan-chao, CHEN Xiang-qing, LI Wang-xing

(Zhengzhou Research Institute of Chalco, Henan Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Geopolymeric materials were prepared by using mineral processing tailings of bauxite as raw materials. The effects of calcination temperature, activation time, fineness of tailings, the species of alkali activators, modulus and dosage of sodium silicate solution on the strength of geopolymeric material were studied. The results show that the tailing of bauxite with $400 \pm 50 \text{ m}^2/\text{kg}$ specific area, which activated at 800 °C for 4 h by using 10% sodium silicate solution with modulus of 1.2 as activator, have formed perfect geopolymeric materials. The optimal bending strength and compression strength are up to 6.15 MPa and 30.31 MPa, respectively. Moreover, the mechanism of polymerization of geopolymeric is discussed.

Key words: the tailings of bauxite; geopolymeric material; strength; the mechanisms of polymerization

20 世纪 70 年代法国 Davidovits 教授开发出了一种新型碱激活胶凝材料——土聚水泥^[1~3], 其水化产物中含有大量与一些构成地壳物质相似的化合物——含硅铝链的“无机聚合物”, 可以采用天然活性矿物或由各种高火山灰活性材料或潜在水硬性材料为主要原料, 在低于 150 °C 下甚至常温条件下发生聚合反应, 生成具有晶态和非晶态特征的三维网

络结构凝胶体, 是一种具有环境负荷低、耐化学侵蚀、耐高温、能固封有毒有害元素等优点于一体的新型绿色材料^[4]。近十几年来, 土聚材料引起了国际水泥与混凝土界的广泛关注。

我国 80% 以上的铝土矿资源为低品位铝土矿。为此, 很多铝土矿应用企业正在推广铝土矿选矿技术, 如拜耳法氧化铝厂、耐火材料厂等。然而, 经过

* 收稿日期: 2012-11-12; 修回日期: 2012-12-09

基金项目: 中国铝业博士后基金项目(ZY2012CDCB19)

作者简介: 于延芬(1979-), 女, 河南南阳人, 工程师, 主要从事资源综合利用、有色冶金及环境保护等方面的研究。

选矿后一般要排出约 20% 的选别尾矿^[5], 这种选别尾矿(以下简称选尾矿)颗粒极细(d_{50} 平均约 8.51 μm), 含水量高、沉降速度慢^[6], 给其堆存、管理产生极大的不利影响甚至造成困难, 是我国氧化铝工业产生的继赤泥之后的又一废物。

铝土矿选尾矿富含硅、铝质矿物, 并含有一定量的高岭石, 尾矿的矿物成分在一定程度上满足生产土聚材料的原料要求。本文结合尾矿的矿物成分特点与土聚材料对原料的绿色特性要求, 利用尾矿制备土聚材料, 对开发和运用土聚材料具有重要的意义。所得土聚材料力学性能优良, 在尾矿用量高的前提下, 其室温养护的砂浆试块 28 d 抗折、抗压强度分别为 6.15 MPa 和 30.31 MPa。本文探讨了不同制备条件对其强度的影响, 并采用扫描电镜、综合热分析等方法分析了聚合反应的机理。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验用选尾矿来自河南某氧化铝企业选矿车间, 其化学成分分析结果见表 1。

表 1 选尾矿的化学成分分析结果 /%

成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	MgO
余量	42.05	30.83	7.35	2.58	0.39	2.58	0.037	0.33

由表 1 可知, 选别尾矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 总量高达 72.88%。选尾矿的主要矿物有一水硬铝石、高岭石、伊利石、锐钛矿、石英、褐铁矿和方解石等。

硅酸钠水玻璃为市售, 模数为 2.2 ~ 2.5, 波美度为 50, 液体密度为 1.53 g/cm^3 。

氢氧化钠为天津市福晨化学试剂厂生产, 化学纯。

复合外加剂为自制, 用于调节原料成型粘度, 并提高产品早期强度。

1.2 实验方法

铝土矿选尾矿为河南某公司选矿车间工艺稳定时直接从管道中取出, 经沉降、烘干、粉碎后备用。

碱性激发剂均配制成溶液使用。硅酸钠溶液($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)的配制方法是在测出工业水玻璃中 SiO_2 和 Na_2O 浓度的基础上, 根据对应的模数计算, 加入 NaOH 试剂调整成相应的模数。激活剂经陈化后备用。

土聚材料的制备是将激活后的选尾矿、碱性激

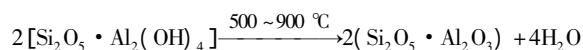
发剂、复合外加剂、标准砂与水按实验设计比例拌和均匀成砂浆, 然后注入 40 mm × 40 mm × 160 mm 的钢制试模中, 震实。

碱激发胶凝材料的胶砂成型、养护、强度测试参考 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行, 室温条件下(温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 湿度 $\geq 95\%$) 养护 24 h 后脱模, 将成型好的样品在室温条件下养护至规定的龄期测其强度。试样强度测试后用扫描电镜(SEM)分析断口的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 选尾矿煅烧温度的确定

选尾矿在较低的温度(500 ~ 900 $^\circ\text{C}$)下煅烧, 发生如下反应^[7]:



尾矿中的粘土矿物是层状结构的铝硅酸盐矿物, 在煅烧条件下, 其稳定的硅氧四面体和铝氧八面体结构的连接和配位会发生较大的改变, 四面体与八面体共顶连接发生分离, 成为无定形的铝氧八面体结构, 这种结构中存在断键及活化点, 形成偏高岭土。偏高岭土中的原子排列不规则, 呈现热力学介稳状态, 在适当激发条件下, 具有较高的火山灰活性^[8~10]。

DTA 测试表明, 548 $^\circ\text{C}$ 的吸热谷是高岭土脱水转变为偏高岭土的吸热谷, 该反应在 710 $^\circ\text{C}$ 附近完成, 710 ~ 900 $^\circ\text{C}$ 之间较为平滑, 未见发生明显变化, 在这一区间脱水所得到的基本上都是偏高岭土, 变成具有较高活性的偏高岭土, 900 $^\circ\text{C}$ 为形成新相莫来石的放热峰。

煅烧温度是碱激发选尾矿制备土聚材料比较关键的控制因素。由图 1 可以看出, 经过活化, 原尾矿中的伊利石、叶蜡石等衍射峰明显减弱, 说明其发生了变化; 高岭土的衍射峰则完全消失, 在 2θ 角为 5 ~ 38 $^\circ$ 范围内, 尾矿的衍射峰包变得宽大明显, 说明尾矿经过煅烧后, 可能生成一些介稳态、非晶质的物质。

煅烧温度过低高岭土不能脱水或脱水程度不高, 达不到活化选尾矿的目的; 煅烧温度过高($\geq 900^\circ\text{C}$), 无定形的偏高岭土将生成莫来石等物质, 致使偏高岭土活性降低甚至丧失。为了保证脱水的完全, 根据以上分析, 并参考其他研究者^[11~12] 的实

验 本实验样品在 800 ℃ 条件下活化。

2.2 煅烧活化时间对土聚材料强度的影响

经煅烧活化 2 h、4 h、6 h 后的选尾矿 ,用 Na₂O • nSiO₂ 溶液分别激发 ,制备土聚砂浆试块 ,以确定适宜的活化时间。

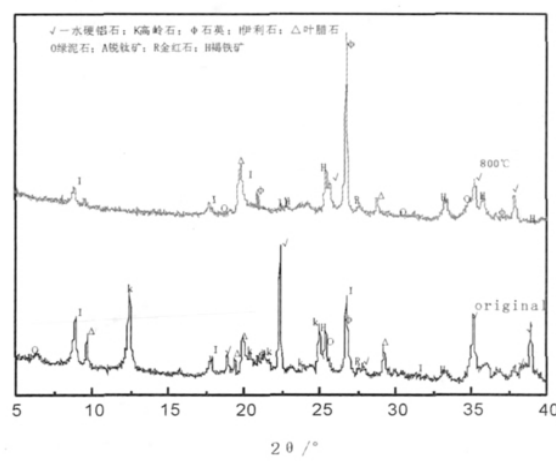


图 1 铝土矿选尾矿原矿及 800 ℃ 活化后的 X 衍射图

活化时间试验结果表明 ,土聚材料的强度随着活化时间的增加而增加。活化 2 h 的强度总体相对较低 ,而活化 4 h 的强度较高 ,活化 6 h 强度与活化 4 h 强度变化不大 ,说明在一定温度条件下延长活化时间对选尾矿羟基的脱去有利 ,能够提高选尾矿的活性 ,从经济角度考虑 ,选择活化 4 h 比较适宜。

2.3 选尾矿细度对土聚材料强度的影响

煅烧活化后的铝土矿选尾矿粉磨成不同细度 ,用 Na₂O • nSiO₂ 溶液激发后制备成土聚材料砂浆试块 ,以确定适宜的粉磨细度。

表 2 选尾矿的细度对土聚材料强度的影响					
试样	比表面积 /O(m ² • kg ⁻¹)	3 d 强度 /MPa		28 d 强度 /MPa	
		抗折	抗压	抗折	抗压
A1	278	1.37	2.99	4.90	19.03
A2	350	1.90	4.29	6.13	29.44
A3	400	2.00	5.14	6.15	30.31
A4	450	2.15	8.98	6.20	30.56

由表 2 可以看出 ,随着偏高岭土粉磨细度的提高 ,试样 A1 ~ A4 的 3 d、28 d 抗压强度均随之而提高。试样 A2、A3、A4 的 3 d、28 d 的强度均大于试样 A1 的强度。说明球磨细度对偏高岭土活性有一定的影响 ,选尾矿细度越细 ,比表面积越大 ,与 Na₂O • nSiO₂ 溶液的接触面增大 ,有效地提高了其反应活

性 ,因而反应比较彻底 ,强度较高。但比表面积过高 ,会造成能源的过度消耗。试样 A2、A3 的 3 d 抗压强度虽然略低于试样 A4 的强度 ,28 d 强度两者比较接近。所以选尾矿的比表面积可以选择为 (400 ± 50) m² /kg。

2.4 碱激发剂对土聚材料的强度影响

选尾矿制备土聚材料需要碱性激发剂的激发 ,目前常用的碱性激发剂有氢氧化钠和水玻璃 ,其浓度、掺量和模数等不同 ,对选尾矿活性激发效果也不同。以煅烧活化得到的选尾矿为原料 ,分别用 NaOH、Na₂O • nSiO₂ 溶液激活制备土聚材料砂浆试块 ,结果见表 3。

表 3 不同碱激发剂对土聚材料强度的影响					
序号	碱性 激发剂	3 d 强度 /MPa		28 d 强度 /MPa	
		抗折	抗压	抗折	抗压
1	NaOH	0.65	1.19	1.58	1.30
2	Na ₂ O • nSiO ₂	2.00	5.14	6.15	30.31

由表 3 可以看出 ,采用 NaOH 为激发剂 ,3 d、28 d 强度都比较低 ,而采用 Na₂O • nSiO₂ 为激发剂 ,其强度远远高于 NaOH 的激发强度。这是因为硅酸钠为土聚反应提供了高浓度的硅 ,有助于具有长链的硅低聚物和含有 Al - O - Si 键的聚合物的形成 ,Al(OH) ₄⁻ 较容易与具有长链的硅酸盐聚合物结合 ,长链的硅酸盐聚合物存在的数量越多 ,土聚的前身就越容易形成。而大多数铝硅质材料在 NaOH 溶液中不能提供开始土聚反应所需的 Si^[13] ,因此 ,本实验采用 Na₂O • nSiO₂ 为激发剂。

2.5 水玻璃模数对强度的影响

如图 2 所示 ,以煅烧活化后的选尾矿为原料 ,分别采用不同模数的 Na₂O • nSiO₂ 溶液作为碱性激发剂制备土聚材料砂浆试块 ,确定最佳模数。

由图 2 可以看出 ,随着 Na₂O • nSiO₂ 溶液模数的增加 ,土聚材料的 3 d 强度逐渐降低 ,28 d 强度经历了一个先增加后降低的过程。模数 1.2 时 ,对选尾矿激发效果最好。虽然模数 1.0 的 3 d 强度较高 ,但其 28 d 的强度低于模数 1.2 的强度。从经济角度考虑 ,调配模数 1.0 的 Na₂O • nSiO₂ 液需消耗更多量的 NaOH ,且模数 1.0 的 Na₂O • nSiO₂ 溶液短时间内容易固化 ,不利于实际运用。当模数 1.5、1.8 时 ,强度增加度明显下降。分析其原因 ,当 Na₂O •

$n\text{SiO}_2$ 溶液模数较高时,溶液中具有较少的低聚硅氧四面体基团,不利于反应的进行。

当水玻璃的模数 1.2 时,溶液中具有较多的低聚硅氧四面体基团,土聚反应进行得比较彻底。它

对煅烧选尾矿中的偏高岭土碱激发效果最明显。当模数降至一定程度时,低聚硅氧四面体基团的总数并不随之增加,反而逐渐降低,最终导致反应产物数量也降低,因而土聚材料的强度值也降低^[14]。

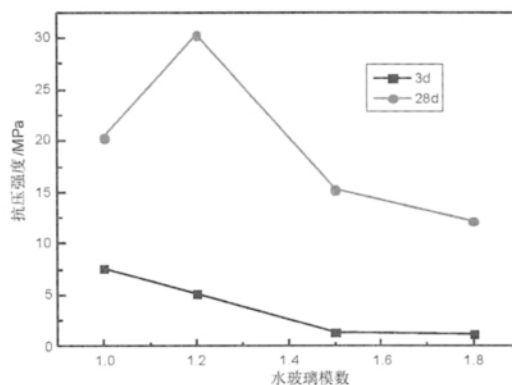
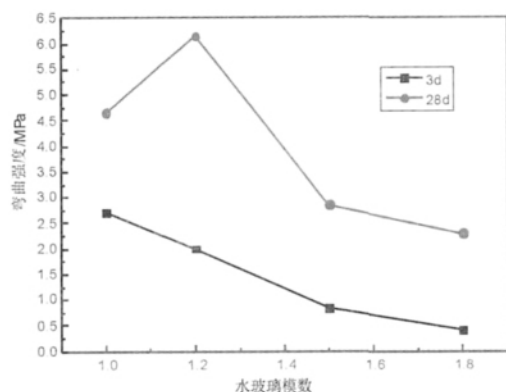


图2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 模数对土聚材料强度的影响

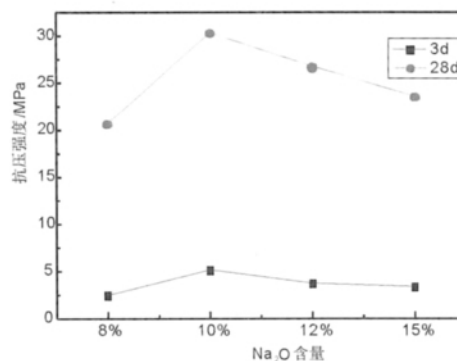
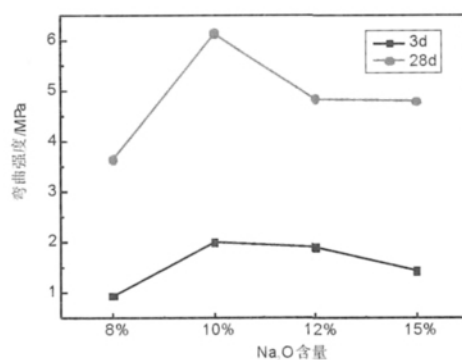


图3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 掺量对土聚材料强度的影响

2.6 水玻璃掺量对强度的影响

以不同掺量、同一模数的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 溶液激发煅烧活化后的选尾矿,制备成土聚材料砂浆试块,确定最佳掺量。

如图3所示,随着 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 溶液掺量的增加,土聚材料的强度也经历了一个先增加后降低的过程。掺量为10%时,对选尾矿激发效果最好;掺量8%时,强度明显较低,其原因是碱的掺量较少,达不到充分激发偏高岭土的效果;而掺量为12%、15%时,强度又呈下降趋势,这说明过量的碱对强度的增加不利,反而导致强度下降。文献[15]认为过量的碱与空气中 CO_2 反应产生碳酸盐,影响土聚反应的正常进行,会导致土聚材料强度的降低。

选尾矿在 800°C 煅烧,活化4h,细度为 $400\text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 模数1.2,掺量10%条件下制备的样品氧化28d后断片的XRD图和SEM分别见图4

和图5。

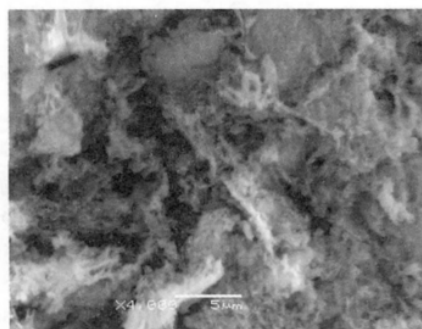


图4 样品28d SEM图

从图5可以看出,在 $18 \sim 33^\circ$ 之间也出现了弥散的馒头状的特征谱,这些衍射峰包是由铝硅酸盐矿物特有的结构引起的^[16,17],据此可推测反应可能生成了一种复杂的无定形铝硅酸盐。从图6可以看出,28d试样存在直径较大的孔洞;基体上镶嵌有

尺寸细小、层叠、交错复杂的片状产物。这种层叠、交错结构可能是一种无定形的铝硅酸盐^[4],是选尾矿经碱液的溶解、激发后,在水玻璃的辅助缩聚作用下重新聚合生成的致密的凝胶结构,该结构直接影响着试样强度。王鸿灵等人的研究结果也验证了这一点^[18]。

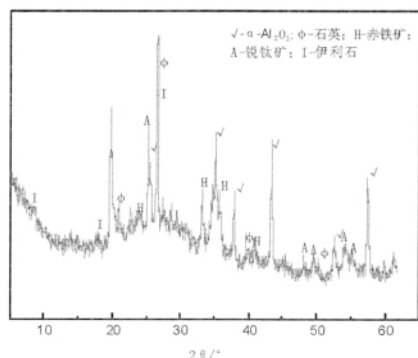


图5 土聚材料的XRD图

3 结论

(1) 以铝土矿选尾矿为原料,经煅烧活化后加入碱激发剂、外加剂,可以制备出具有较高强度性能的新型碱激发土聚材料。

(2) 比表面积为 $400 \pm 50 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的选尾矿在 800°C 条件下活化 4 h,采用模数为 1.2 的水玻璃为激发剂,在掺量 10% 条件下可以制备出 28 d 抗折、抗压强度分别达到 6.15 MPa、30.31 MPa 的新型土聚材料。

(3) 养护 28 d 后的试样中存在层叠、交错复杂的片状产物,可能是一种铝硅酸盐,该铝硅酸盐的形成对土聚材料的强度存在较强的影响。

参考文献:

- [1] Davidovits J. Geopolymers. Inorganic polymeric new materials [J]. Mater Educ, 1994(16): 91 - 139.
- [2] Sumajouw M D J, Wallah S E, Rangan B V. Fly ash - based geopolymers concrete: study of slender reinforced columns [J]. Mater. Sci. 2007 (42): 3124 - 3130.
- [3] 施惠生, 吴敏. 土聚水泥的聚合反应与研究现状 [J]. 材料导报, 2007, 21(8): 88 - 91.
- [4] 叶家元, 王渊等. 铝土矿选尾矿制备土聚水泥的反应机理 [J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 136 - 147.
- [5] 兰叶, 王毓华, 胡业民. 铝土矿浮选尾矿基本特性与再利用研究 [J]. 轻金属, 2006(10): 9 - 12.
- [6] 李太昌, 潘海娥. 铝土矿选尾矿资源化利用途径探讨 [J]. 矿产保护与利用, 2007(1): 40 - 43.
- [7] Davidovits J. kopolymers: inorganic polymeric new materials [J]. Mater Educ, 1994, 16: 91 - 139.
- [8] 付凌雁, 张召述, 姜东民, 等. 铝土矿尾矿活化制备水泥基材料的研究 [J]. 化学工程, 2007, 35(6): 41 - 44.
- [9] Badogiannisa E, Kakalia G, Dimopoulou G, et al. Metakaolin as a main cement Constituent. Exploitation of poor Greek kaolins [J]. Cement&Concrete Composites, 2005, 13(27): 197 - 203.
- [10] Wong H S, Abdul Razak H. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance [J]. Cement and Concrete resegrlch, 2005, 25(35): 696 - 702.
- [11] 王爱国, 孙道胜, 胡普华, 等. 碱激发偏高岭土制备土聚水泥的实验研究 [J]. 合肥工业大学学报, 2008, 31(4): 617 - 621.
- [12] E. Badogiannis, G. Kakali, S. Tsvilis. Metakaolin as Supplementary Cementitious Material - optimization of Kaolin to Metakaolin Conversion [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81: 457 - 462.
- [13] PALOMOA, MACLASA, BLANCOMT. Physical, Chemical and Mechanical Characterisation of Gropolymers [J]. Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cem., 1992, 505 - 511.
- [14] 曹德光, 苏达根, 宋国胜. 低模数硅酸钠溶液的结构及其键合反应特性 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 1036 - 1039.
- [15] Barbosa V F F, Mackenzie K J D. Thaumaturgo c Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers Of alumina and silica: sodium polysialate polymers [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2000(2): 309 - 317.
- [16] 潘庆林, 孙恒虎, 吴绍军. 粒化高炉矿渣的微观结构和物相分析 [J]. 水泥, 2004(5): 4 - 6.
- [17] 钱觉时, 王智, 张玉奇. 粉煤灰的矿物组成(下) [J]. 粉煤灰综合利用, 2001(4): 24 - 28.
- [18] 王鸿灵, 李海红, 冯治中, 等. 偏高岭石基土聚水泥的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2005(2): 113 - 116.