

综合评述

地质聚合物研究进展

黎洁^{1,2}, 谢贤^{1,2}, 李博琦^{1,2}, 朱辉^{1,2}, 宋强^{1,2}, 王成行^{3,4}

- 1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
- 2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
- 3. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510600;
- 4. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510600

中图分类号:TD926.4⁺² 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2020)06-0141-08
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.06.020

摘要 地质聚合物是一种以活性硅铝质材料和液体激发剂为主要原料制作而成的新型无机胶凝材料,其原料来源广泛,性能优越,发展前景广阔。介绍了地质聚合物的结构和聚合机理,阐述了地质聚合物的合成原料、制备方法以及性能特点,归纳总结了影响地质聚合物性能的主要因素。此外,分析了地质聚合物存在的问题并对其今后的发展方向进行展望。

关键词 地质聚合物;胶凝材料;聚合机理

引言

地质聚合物(Geopolymer)是以含氧化硅和氧化铝为主要成分的硅铝质材料为主要原料,经适当工艺及化学反应得到的一类具有非晶态和准晶态的三维网状立体结构的新型无机材料。其生产原料来源广泛,天然的硅酸盐矿物和含有硅酸盐的工业废弃物都可用来制备地质聚合物。与传统的水泥相比,地质聚合物不用烧制水泥熟料,生产能耗只有普通硅酸盐水泥的10%~30%,且能显著减少温室气体的排放。同时,地质聚合物具有优异的力学性能、耐高温特性、耐腐蚀性能以及对重金属离子的固封性,广泛运用于建筑材料、高性能复合材料和环境保护等领域^[1]。

1 地质聚合物的结构和机理

Geopolymer一词最早由法国科学家 Joseph Davidovits^[2]提出,Geopolymer原意是指由地球化学作用(Geochemistry)或人工地质合成作用(Geosynthesis)形成的硅铝酸盐矿物聚合物。现包括所有采用天然矿物或固体废弃物制备具有硅氧四面体和铝氧四面体结构的凝胶聚合材料。我国学者将“Geopolymer”翻译为地质聚合物。“地质聚合物”一词可从“地质物”和“聚

合”两方面来理解^[1,3]。“地质物”是指地质聚合物合成所需的原材料,包括能被激发剂激发的以氧化硅和氧化铝为主的矿物;“聚合”是指地质聚合物的合成过程发生了聚合反应^[4]。地质聚合物的制备工艺简单,在常温常压下,液体激发剂和含活性硅铝成分的矿物、固体废弃物或两者的混合物反应,短时间的养护就可制得^[5]。

1.1 地质聚合物的结构

从制备的环境来看,可将地质聚合物分为碱基地质聚合物和酸基地质聚合物。碱基地质聚合物是由[SiO₄]四面体和[AlO₄]四面体通过氧桥交错连接的三维立体网络结构。酸基地质聚合物以磷酸基地质聚合物为主,其是由[SiO₄]、[AlO₄]和[PO₄]四面体构成的三维立体网络结构。

1.1.1 碱基地质聚合物结构

碱基地质聚合物的经验化学式为M_n[-(SiO₂)_z-AlO₂]_n·wH₂O,其中“M”为碱金属元素,如Na⁺、K⁺等;“z”为硅铝比(Si/Al摩尔比);“n”为聚合度;“w”为结合水的数目^[6]。Davidovits通过改变反应原料中的硅铝比来合成地质聚合物,根据产物大致分为3种类

收稿日期:2020-10-28
基金项目:广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室开放基金项目(SK-201903)
作者简介:黎洁(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向为浮选工艺与理论。
通信作者:谢贤(1981-),男,副教授,研究生导师,主要研究方向为浮选工艺与理论。

型:硅-铝(PS)型(- Si - O - Al -)、双硅-铝(PSS)型(- Si - O - Al - O - Si -)、三硅-铝(PSDS)型(- Si - O - Al - - O - Si - - O - Si -),如图1所示^[7,8]。

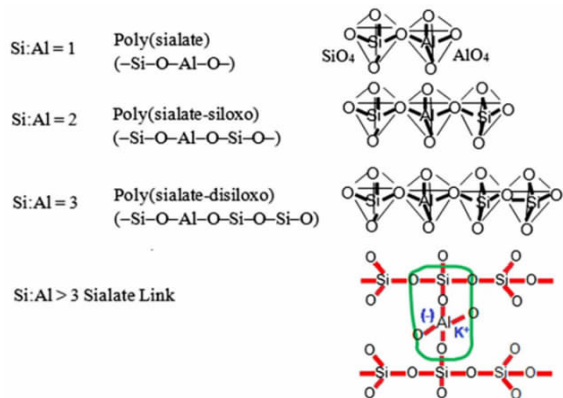


图1 碱地质聚合物结构

Fig. 1 Alkali-based geopolymer structures

1.1.2 酸地质聚合物结构

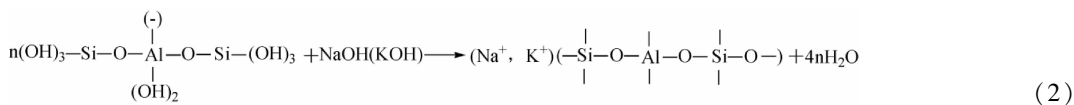
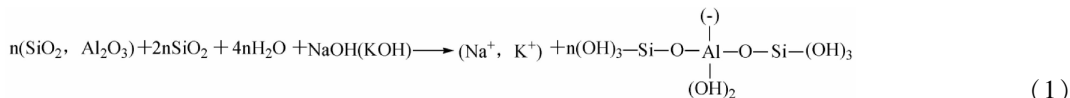
目前,研究较多的酸地质聚合物是以磷酸为激发剂制备的。磷酸地质聚合物的反应发生在二价

(或三价)金属氧化物和磷酸(或磷酸盐)溶液之间,基本结构单元为 - Al - O - P - 、 - Si - O - Al - O - P - 和 - Fe - O - P - 等,与碱地质聚合物的区别在于硅氧键部分或全部被磷氧键取代形成四面体结构^[9]。

1.2 地质聚合物的聚合机理

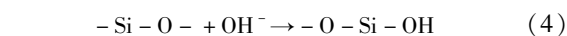
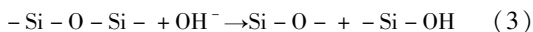
1.2.1 碱地质聚合物聚合机理

目前,较为认可碱地质聚合的反应机理是硅氧键和铝氧键在碱性激发剂的作用下发生断裂和重组^[7]。地质聚合物反应分成四个阶段:溶解、扩散、缩聚和硬化。第一阶段,硅铝酸盐材料中的[SiO₄]四面体和[AlO₄]四面体在碱性环境中溶解,形成[Si(OH)₄]和[Al(OH)₄]⁻单体。第二阶段,单体基于化学平衡原理向固体颗粒内部扩散、渗透。第三阶段,单体间发生聚合形成M_x[-(Si-O)-_z-Al-O-]_n·wH₂O凝胶相。第四阶段,凝胶相聚合排除水分,凝结固化为地质聚合物^[10]。Deventer^[11]认为硅铝酸盐在强碱下,溶解生成Si-O-Al-O的长链,这些长链在强碱的条件下聚合生成地质聚合终产物。反应方程式如式(1)、式(2):

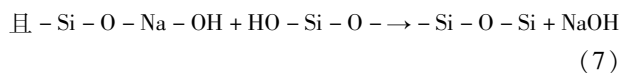
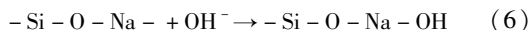
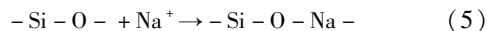


Palomo等^[12]认为碱地质聚合物的反应机理是:在碱性条件下,硅铝酸盐溶解,Na⁺、K⁺等金属离子作为电子供体,通过离子间的不同作用力,使Si原子周围的电子云重新分布,促使Si-O-Si键断裂,形成Si(OH)₄和Si-O⁻阴离子。相似地Al-O-Si键断裂,形成Al(OH)₄⁻、Al(OH)₅²⁻及Al(OH)₆³⁻等复合物;然后,在碱性环境下形成的硅氧四面体[Si(OH)₄]和铝氧四面体[Al(OH)₄]⁻单体发生缩聚反应,形成新的Si-O-Si及Al-O-Si的二聚体结构;最后,缩聚反应持续进行-O-Si-链被延长,体系中小分子聚集成大分子,结构逐渐密实。

杨南如等^[13,14]认为硅铝酸盐玻璃体在碱性条件下,除了硅酸盐阴离子聚合以外,还涉及Si-O-Si、Si-O-Al和Al-O-Al等多种键的解聚。Si-O-Si氧桥结构中,O的2p电子和Si的3d轨道结合为π键,当OH⁻与其作用时,Si⁴⁺将O拉向它的周围,使得Si-O键断裂,其作用过程如下



Na⁺存在时,



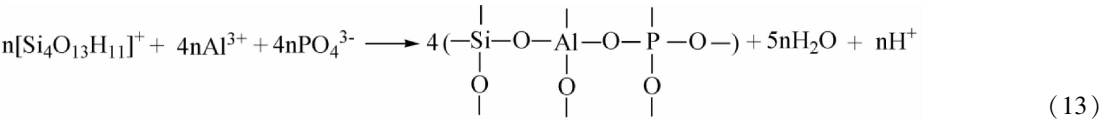
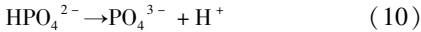
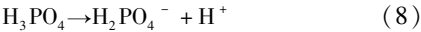
对于Al-O-Al的解聚和再聚的过程,原理都相同。

1.2.2 磷酸地质聚合物聚合机理

现已有的酸地质聚合物的相关研究不多,其反应机理的研究较少。对于磷酸地质聚合物,曹德光等^[15]提出了Al-O层反应机理,磷酸(或磷酸盐)中的磷取代碱金属离子形成[PO₄]四面体,然后在Al-O层发生键合反应。在反应过程中,低聚[PO₄]四面体基团具有胶凝剂的作用,将层状结构连接成三维立体结构。

刘乐平^[16]通过对溶胶-凝胶法合成的Al₂O₃-

$n\text{SiO}_2$ 粉体进行机理研究,将磷酸地质聚合反应分为解聚和缩聚两个过程。在解聚过程中,磷酸电离出 H^+ 使浆体中的 $\text{Al}-\text{O}$ 断裂,溶出的 $\text{H}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 继续结合 H^+ ,形成 $[\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{H}_{11}]^+$ 。反应方程式如下:



地质聚合物在形成过程中发生了较多且复杂的物理化学变化,其聚合机理仍是国内外学者研究的重点。

2 地质聚合物的合成原料

地质聚合物的合成原料主要分为两部分:一部分是活性硅铝质原料,另一部分是液体激发剂。

2.1 活性硅铝质原料

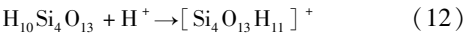
地质聚合物的原材料较为丰富,包括偏高岭土、粉煤灰、矿渣、赤泥、钾尾矿、铁尾矿、铜尾矿等具有活性富含硅铝酸盐的矿物和废弃物都可以作为制备原料。另外,以上材料的混合物,如粉煤灰与偏高岭土的混合物、矿渣与粉煤灰的混合物都可作为原料来制备地质聚合物^[17]。

偏高岭土是公认的制备地质聚合物的首选材料,主要原因是偏高岭土是高岭土在 650 ~ 800 ℃ 的高温下脱水后形成的无水硅酸铝,具有介稳状态。尾矿用于制备地质聚合物是因为其主要成分是石英、长石、云母等硅铝质矿物,完全可以作为掺和料参与聚合反应,生成地质聚合物。

低钙粉煤灰与高钙粉煤灰相比,前者是制备地质聚合物的首选材料。因为钙含量较高时,聚合过程会受到影响,从而使地质聚合物的微观结构发生改变^[18]。相对于原料性质,利用煅烧过的材料(如偏高岭土、粉煤灰和矿渣)制备的地质聚合物的抗压强度高于未煅烧的矿物(如自然形成的矿物、尾矿、高岭土等)所制备的地质聚合物的抗压强度^[19]。此外,Xu 等^[20]发现煅烧过的材料(如粉煤灰)与未煅烧的矿物(如高岭土和钠长石)混合可以提高地质聚合物的抗压强度,并缩短反应时间。

2.2 液体激发剂

地质聚合物的激发方式有碱激发和酸激发两种,



在缩聚过程中,解聚形成的 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 H^+ 和 $[\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{H}_{11}]^+$ 等离子或离子团相互连接形成磷酸地质聚合物网络结构,这些聚合物的末端通过羟基和吸附水与相邻的聚合物通过氢键连接。在磷酸地质聚合结构中存在 $-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ 等结构单元,以 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ 为结构单元的聚合产物为例,其反应方程式如式(13):

碱激发主要是利用 NaOH 、 KOH 等碱性溶液与铝硅质材料混合发生激发反应来合成地质聚合物材料。酸激发主要指利用磷酸等酸性溶液作为激发剂来制备地质聚合物材料,与碱激发相比其研究起步较晚,技术相对不成熟^[21,22]。

目前,最常用的碱激发剂是碱溶液和硅酸盐溶液的混合物。Palomo 等^[23]研究发现,当碱溶液中含有硅酸盐时地质聚合物的聚合反应速度加快。Xu 等^[24]也证实了向 NaOH 、 KOH 等碱性溶液中加入 Na_2SiO_3 或 K_2SiO_3 作为激发剂,可以加速聚合反应,提高地质聚合物的性能。Catherine 等^[25]研究认为, NaOH 溶液与 Na_2SiO_3 溶液混合作为激发剂可加快胶凝相的形成,原因主要是高碱环境下原材料中的 Si 、 Al 组分的溶出速率加快, Na_2SiO_3 溶液加入后促进了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 等低聚体的形成,加快了浆体聚合态的转变,从而缩短地质聚合物的固化时间。

地质聚合反应常用的酸激发剂有硫酸、醋酸和磷酸。方旭彬等^[26]研究了酸性激发剂掺入对复合渣性能的影响,试验结果显示:采用 0.01 ~ 0.1 mol/L 的硫酸和醋酸作为激发剂,可有效缩短凝结时间,较早地产生强度,但需水量增加。同时,SEM 测试结果表明:复合渣在酸性激发剂下能发生二次水化反应,形成大量网状结构的絮状凝胶,使结构更加致密。刘乐平^[16]以偏高岭土和 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为原料,磷酸为激发剂制备磷酸地质聚合物,研究发现,磷酸地质聚合物的高温热稳定性比碱地质聚合物优越。从 XRD 和微观结构可知,试样经 1 550 ℃ 高温处理后,主要以针状的方石英和磷酸铝相为主。

3 地质聚合物的制备方法

地质聚合物的制备方法主要有浇筑法、超声波辅助法以及压制成型法三种。

浇筑法是在不施加外部压力的条件下,采用 NaOH 或 KOH 作为碱性激发剂,将其与 Na_2SiO_3 或 K_2SiO_3 水溶液混合,接着将含硅酸盐的原料加入该溶液混匀后注入模具,静置,硬化成型^[27]。该方法制备需水量较高,原料混匀后呈浆体,具有流动性,可制备形状复杂多样的制品,所得成品抗压强度在 100 MPa 以下^[28]。

超声波辅助法是在原料与碱激发剂混合时引入超声波,超声波作用后矿物结构中的 $-\text{Si}-\text{O}-$ 与 $-\text{Al}-\text{O}-$ 被削弱,活性矿物的溶解加快,地质聚合物的整体强度增强^[29]。Feng 等^[30]研究表明,在偏高岭土-砂、粉煤灰-偏高岭土混合物的地质聚合物体系中引入超声处理后,形成的地质聚合物的抗压强度和热稳定性均有所提高,其原因主要是超声处理后 Al 和 Si 在碱液中的溶解速度变快,硅铝酸盐表面与凝胶相键合增强,缩聚过程及半晶到晶相的形成得到促进。

压制成型法由陈鸿灵等^[31]提出,该方法在硅铝酸盐矿物与碱激发剂搅匀混合装入模具后,在 5 ~ 10 MPa 的压力下压制成型。此法水用量较少,使得体系中碱激发剂的浓度增大,活性硅铝单体的溶出增多,且在较大压力下成型,颗粒间空隙较小,因此所得样品的抗压强度高于采用浇筑法成型的产品,但原料混匀后呈胶状,难流动。

4 地质聚合物的性能特点

地质聚合物因其特殊的无机三维网络结构,力学性能、耐久性能等诸多方面优于陶瓷、普通水泥。与此同时,地质聚合物原料可选用偏高岭土、粉煤灰、矿物废渣等固体废弃物,且在制备过程中“三废”的排放量都很低,真正属于环境友好型绿色材料。地质聚合物具体的性能特点如下:

4.1 力学性能优越、硬化快、强度高

地质聚合物的抗压强度 ≥ 16 MPa,抗折强度 ≥ 5 MPa,莫氏硬度 4 ~ 7,可以满足建筑结构材料的要求。其次,地质聚合物具有早期强度高的特点,一般 24 h 的抗压强度可达到 15 ~ 30 MPa,28 d 的抗压强度可达到 32 ~ 60 MPa。如果养护得当,地质聚合物的强度还会随着龄期的延长进一步增长,不会出现“碱骨料”反应^[24,32]。

4.2 耐酸碱、腐蚀性强

将地质聚合物置于强碱溶液、氯化钠溶液和有机溶液中,均表现良好的稳定性。地质聚合物的耐酸性与其原料成分有关,原料中若含有较多的钙,其耐酸性能将下降。地质聚合物的原材料中含有大量的硅铝酸盐粉末,使得地质聚合物具有吸收碱金属离子的性能,

只要活性物质没有消耗完,吸收过程将一直持续,这一性能极大地弱化了碱与骨料的反应,因此,耐久性良好^[4,33]。

4.3 渗透率低、固封性能强

地质聚合物的渗透率较低,大约在 10^{-9} cm/s,虽然略高于波兰特水泥和花岗岩材料的 10^{-10} cm/s,但因其有类沸石结构的特点,也能很好地固封重金属离子^[4,34]。研究发现,地质聚合物对 Fe、Co、Mn 等重金属的固化率大于 95%。地质聚合物对重金属离子的固封主要是物理固封作用,其次还有化学固封作用。对重金属离子固封的主要机制是,重金属离子如同地质聚合反应中的碱金属离子,能够参与到网络结构中平衡电价^[35]。因此,以固体废弃物为原料制备地质聚合物,能将有毒金属离子固封于内部,既处理了固废材料,又保护了环境。

4.4 热导率低、防火阻燃

地质聚合物的导热系数是 0.25 ~ 0.36 W/(m · K),类似于轻质耐火砖。且地质聚合物筛网耐火度可高于 1 000 °C,熔融温度能达 1 050 ~ 1 250 °C,具有极为优良的耐火性能^[36]。因而,地质聚合物作为建筑材料时可满足防火阻燃的要求。

4.5 收缩率和膨胀率低

地质聚合物在凝结硬化的过程中,稳定性较好。与波兰特水泥相比,地质聚合物的收缩率和膨胀系数都低很多。地质聚合物 7 d 的体积收缩率仅有波兰特水泥的 1/6 ~ 1/8,28 d 也只有 1/8 ~ 1/9。在 0 ~ 1 200 °C,地质聚合物的膨胀系数为 2.2×10^{-6} ~ 4.4×10^{-6} ^[37]。

4.6 界面结合力强

普通硅酸盐水泥与骨料结合界面处容易出现氢氧化钙和钙矾石的富集和择优取向的过渡区,这一区域的结合力较弱。而地质聚合物由大分子的非晶体组成,具有良好的界面亲和性,不存在硅酸钙的水化反应,且地质聚合物的最终产物是以共价键为主的三维网状结构,与骨料结合很紧密^[38]。

5 影响地质聚合物性能的因素

聚合物在酸性介质中不稳定,没有水硬性,因而酸基地质聚合物的研究较少,故主要讨论碱基地质聚合物的相关影响因素。激发剂的性质、固化体系、地质聚合物原料的性质以及成型方式对地质聚合物的抗压强度、耐久性、微观结构和物理性能均有影响。

5.1 碱激发剂的性质

激发剂在地质聚合过程中起着至关重要的作用,对地质聚合物的力学性能有较为明显的影响。一般来说,需要强碱性介质来增加原料中硅铝酸盐颗粒的表面水解。其中,碱激发剂的种类和含量决定体系中胶凝沉淀相的形成;硅铝比影响地质聚合物的溶解、水解和缩合反应;碱激发剂的模数影响体系中活性 Si 和 Al 的溶出。

5.1.1 激发剂种类及含量

Komljenovic 等^[39]利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 KOH 、 Na_2SiO_3 和 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 五种碱活化剂制备粉煤灰基地质聚合物,研究碱激发剂种类和浓度对其抗压强度的影响。抗压强度强弱依次为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{KOH}$,即碱活化剂活化电位越高抗压强度越高。无论使用哪种碱激活剂,抗压强度一般随激活剂浓度的增加而增加。同时得出 Na_2SiO_3 的最佳模数为 1.5,高于该模数会对地质聚合物的抗压强度产生不利影响。

地质聚合物在合成过程中,硅和铝的溶解主要取决于碱激发剂的浓度。Gorhan 等^[40]研究了 NaOH 浓度对高钙粉煤灰基地质聚合物 7 d 抗压强度的影响。试验选用三种不同浓度的 NaOH (3 M、6 M 和 9 M),试验结果显示, NaOH 浓度为 6 M 时制备的地质聚合物 7 d 抗压强度最高,能达到 22 MPa。当 NaOH 浓度过低(3 M)时,不足以激发聚合反应。而 NaOH 浓度过高(9 M)时,会导致二氧化硅过早凝固,地质聚合物强度明显降低。

5.1.2 硅铝比

有效硅铝比对地质聚合物的溶解、水解和缩合反应影响很大。在低硅铝比的地质聚合物体系中,铝酸盐与硅酸盐类物质容易发生缩合反应,从而形成以聚硅酸盐为主的地质聚合物结构。另一方面,在高硅铝比体系中缩合反应主要是在硅酸盐之间,形成低聚硅酸盐,继而与 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 凝聚并形成聚硅铝酸盐-硅氧(PSS)和聚硅铝酸盐-二硅氧(PSDS)^[41,42]。

5.1.3 水玻璃与 NaOH 的比值(SS/SH)

Riditirud 等^[43]认为粉煤灰基地质聚合物砂浆的最佳 SS/SH 比为 1.5,研究发现,随着 SS/SH 比值的增加,其抗压强度先增加后降低。抗压强度的增长趋势主要是由于混合物中钠含量的增加, Na^+ 作为电荷平衡离子对地质聚合物的形成起着关键作用。然而,过量的硅酸钠阻碍了水的蒸发,也破坏了铝硅酸盐地质

聚合物三维网络的形成,使地质聚合物的抗压强度降低。

Sathonsaowaphak 等^[44]研究了固液比、SS/SH 和 NaOH 浓度等因素对底灰基(GBA)地质聚合物砂浆抗压强度的影响。结果表明,在液碱灰比为 0.42 ~ 0.71、SS/SH 比为 0.67 ~ 1.5、 NaOH 浓度为 10 M 时,制得的 GBA 地质聚合物砂浆具有较高的抗压强度和良好的工作性能。作者还强调,由于 Na^+ 作为电荷平衡离子,而 NaOH 溶液增加了二氧化硅和氧化铝的溶解速率,因此加入 10 M NaOH 溶液对地质聚合反应至关重要。而对于棕榈油燃料灰(POFA)地质聚合物,获得最高抗压强度的最佳固液比和 SS/SH 比分别为 1.32 和 2.5。固液比 < 1.32 的孔隙率越高,抗压强度越差。此外,SS/SH 比值 > 2.5 会导致硅酸钠过量,从而阻碍了地质聚合过程^[45]。

5.1.4 碱激发剂模数

除碱激发剂的性质和硅铝比外,碱激发剂的模数(Ms)对控制硅铝酸盐的溶解速率和地质聚合物的胶凝化过程至关重要。

Guo 等^[46]研究了碱激发剂模数和含量对粉煤灰基地质聚合物抗压强度的影响。采用水玻璃和氢氧化钠的混合物作为地质聚合物的碱激发剂,结果表明,水玻璃模数和碱激发剂含量分别为 1.5% 和 10%,常温下(23 ℃)固化 28 d 后抗压强度可达到 59.3 MPa。Yusuf 等^[47]研究了碱激发剂模数对反应产物的键合特性、结构单元、非晶态性以及产物的形貌的影响。作者认为:(1)高硅模量(HSM)系统比低硅模量(LSM)系统具有更多的聚合铝硅酸盐结构,因此,HSM 系统倾向于形成类似于水化硅铝酸钙(C-A-S-H)的产品,而 LSM 系统倾向于形成水化硅酸钙(C-S-H);(2)HSM 系统生成的产物具有比 LSM 产品更高的非晶态性。

5.2 固化体系

众所周知,常规地质聚合物需要热处理才能获得与 OPC 混凝土类似或更高的抗压强度^[48]。热处理有利于硅铝酸盐凝胶的溶解和聚合,使其早期强度更高。它还有助于加速溶解二氧化硅和氧化铝及随后的缩聚过程。然而,超过一定的温度和热处理期可能会阻碍地质聚合物的聚合,对地质聚合物的力学性能产生不利影响^[49]。

Ahmari 等^[50]研究了养护温度对铜尾矿基地质聚合物砖抗压强度的影响,结果表明:90 ℃ 为最佳养护温度,可产生最高的抗压强度;养护温度 > 90 ℃ 将导致地质聚合物砖的抗压强度急剧下降。作者认为温度

过高将导致快速缩聚过程和过早地形成地质聚合物凝胶,这将阻碍未反应的二氧化硅和氧化铝的溶解。同时,养护温度过高会导致孔隙溶液迅速蒸发,导致聚合作用不完全。另一方面,Ridtirud 等^[42]认为,较高的固化温度(60 ℃),在固化初期(7~28 d)就能达到较高的抗压强度。高温初始固化加速了地质聚合物的聚合反应,从而提高了聚合物的强度。固化 28 d 后,随着固化温度的升高,强度增强不明显。

5.3 硅铝质原料的性质

除了化学激发剂和固化体系外,硅铝质原材料的性质对所合成的地质聚合物的强度也有显著影响。一些学者认为,粒径分布较细的硅铝质原料反应活性较高,能制备微观结构致密、抗压强度高、物理性能优良的地质聚合物^[51]。Chindaprasirt 等^[52]用细粒级高钙粉煤灰作为原料制备地质聚合物,研究结果显示,随着粉煤灰细度的增加,地质聚合物的凝结时间缩短,抗压强度增强。

由两个或两个以上的硅铝质材料结合作为原料,改变地质聚合物体系中 Si/Al 和 Ca/Si,进而可以影响地质聚合物的抗压强度和成型时间。Yan 等^[53]研究了污泥加入粉煤灰地质聚合物中对其力学性能的影响,结果显示,污泥的添加使地质聚合物的抗压强度降低,这是由于污泥中存在表面活性剂(溶解的木质素残留物),这些表面活性剂充当引气剂使地质聚合物的孔隙率和孔径分布发生改变,随着污泥添加量的增加,地质聚合物的密度降低。

5.4 含水率和成型压力

含水率和成型压力对地质聚合物的机械强度有显著影响,原因是含水率和成型压力对地质聚合物的总孔隙度有直接影响,含水量越高,总孔隙度越高,抗压强度越低。在制备时,较高的外部压力会降低地质聚合物的总孔隙度,与浇筑法相比,在制造地质聚合物时使用压制成型法可以显著降低对水的需求^[54]。

Ahmari 等^[50]研究了初始含水量对铜尾矿地质聚合物砖抗压强度的影响。结果表明,随着初始含水量的增加,地质聚合物的单抗辐射系数增大。同时,反映地质聚合物的渗透性和反应程度的吸水率随成型压力的增大而增大。在较高的成型压力下,可以挤出更多的氢氧化钠溶液使聚合物化反应受阻,形成的地质聚合物凝胶较少,从而导致地质聚合物孔隙率较高。Zhao 等^[54]研究了成型压力对低硅尾矿蒸压砖抗压强度的影响,以矿渣和粉煤灰为基料,加入碱活化胶凝材料,研制出高强度低硅耐压砖,结果表明,砖的抗压强度随成型压力的增大而增大。然而,当成形压力超过

20 MPa 时,强度增加的幅度降低。

6 展望

地质聚合物制备时,为了获得与混凝土材料相似或更好的性能,大都需要添加高剂量的激发剂。然而,生产碱激发剂所消耗的能量巨大,故高碱含量和高能耗是其面临的主要技术挑战。其次,地质聚合物的原材料的化学组成和物理性质差异性较大,在制备时碱激发剂的用量和加工方法具有明显的区别。因此,提出以下建议来克服地质聚合物技术当前的局限性,以促进其在建筑材料中的大规模投产和应用。

(1)未来的研究应集中于激发剂用量的优化,并研发新的活化和固化方式,如添加废料(钠化废料)、与商业碱性活化剂具有相似性质的皂渣或其它添加剂,以生产出低能耗、低 CO₂ 排放、低成本和现场操作安全的可持续地质聚合物产品。

(2)对于地质聚合物的生产原料的多样性没有统一的定量和定性研究标准,应建立专门为地质聚合物设计的标准规范和测试方法,使地质聚合物在取代 OPC 混凝土方面能够得到广泛认可。

(3)对不同材料源地质聚合物的反应动力学和化学进行建模,摸清其作用机理,为地质聚合物研究人员在设计和制造阶段确定需要考虑的关键参数和因素提供一般指导。

(4)利用核磁共振(NMR)等先进分析方法,阐明单一或杂化源材料形成的非晶态地质聚合物产物的结构单元,这些非晶态地质聚合物产物是其它分析方法如 XRD 无法定量推导的。

参考文献:

- [1] 马鸿文,杨静,任玉峰,等. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前缘, 2002(4): 397-407.
- [2] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric new materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1989, 35(2): 429-441.
- [3] DAVIDOVITS J. Geopolymers: Inorganic polymer new materials [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1991, 37(8): 1633-1656.
- [4] 崔潮. 偏高岭土地质聚合物的研发与应用[D]. 湖南:长沙理工大学, 2014.
- [5] ZHANG Z H, ZHU H J, ZHOU C H, et al. Geopolymer from kaolin in China: An overview[J]. Applied Clay Science, 2016, 119(1): 31-41.
- [6] YUN-MING L, CHENG-YONG H, Al Bakri M M, et al. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83(10): 595-629.
- [7] DAVIDOVITS J. Geopolymer chemistry and sustainable development[C] // Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, Geopolymer 2005 Conference. 2005.
- [8] AILAR, HAJIMOHAMMADI. Glass waste versus sand as aggregates;

- The characteristics of the evolving geopolymers binders[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193.
- [9] WALTRAUD M, KRIVEN, ANDREW L, et al. Phosphate geopolymers [M] // *Developments in strategic materials and computational design II: ceramic engineering and science proceedings*, Volume 32. John Wiley & Sons, Inc. 2011.
- [10] S. K. NATH, S. MUKHERJEE, S. MAITRA, et al. Kinetics study of geopolymerization of fly ash using isothermal conduction calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 1953 – 1961.
- [11] DEVENTER J S J V, PROVVIS J L, DUXSON P, et al. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(3): 506 – 513.
- [12] A, PALOMO. Alkali – activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes; Part I. Stabilisation of boron[J]. *Cement & Concrete Research*, 2003, 33(2): 281 – 288.
- [13] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(I) [J]. *硅酸盐学报*, 1996(4): 209 – 215.
- [14] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(II) [J]. *硅酸盐学报*, 1996, 24(4): 459 – 465.
- [15] 曹德光, 苏达根, 路波, 等. 偏高岭石 – 磷酸基矿物键合材料的制备与结构特征[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(11): 1385 – 1389.
- [16] 刘乐平. 磷酸基地质聚合物的反应机理与应用研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.
- [17] JI Z, PEI Y. Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization; A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 256 – 267.
- [18] CHINDAPRASIRT P, CHAREERAT T, HATANAKA S, et al. High – Strength Geopolymer Using Fine High – Calcium Fly Ash[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2010, 23(3): 264 – 270.
- [19] VALERIA F, KENNETH J. D MACKENZIE, et al. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, 2(4): 309 – 317.
- [20] XU H, DEVENTER J S J V. Geopolymerisation of multiple minerals [J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(12): 1131 – 1139.
- [21] 朱国振. 粉煤灰/偏高岭土地质聚合物材料的制备及其性能研究 [D]. 景德镇: 景德镇陶瓷学院, 2014.
- [22] LE – PING L, XUE – MIN C, SHU – HENG Q, et al. Preparation of phosphoric acid – based porous geopolymers[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(4): 600 – 603.
- [23] PALOMO A, GRUTZECK M W, BLANEO M T. Alkali – activated fly ashes: A cement for the future[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8): 1323 – 1329.
- [24] XU H, DEVENTER J S J V. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 59: 247 – 266.
- [25] CATHERINE A, JOHN L, GRANT C, et al. In situ ATR – FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation[J]. *Langmuir*, 2007, 23(17): 9076 – 9082.
- [26] 方旭彬, 李兆峰, 吴祥福, 等. 酸性激发剂激发钢渣替代部分水泥熟料的机理研究[J]. *混凝土*, 2007(8): 49 – 51.
- [27] 彭佳, 颜子博. 地质聚合物的研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2014(1): 16 – 19.
- [28] WANG H, LI H, YAN F. Synthesis and tribological behavior of metakaolinite – based geopolymer composites [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(29/30): 3976 – 3981.
- [29] HUANG X, ZHUANG R L, MUHAMMAD F, et al. Solidification/stabilization of chromite ore processing residue using alkali – activated composite cementitious materials[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 300 – 308.
- [30] FENG D, TAN H, DEVENTER J S J V. Ultrasound enhanced geopolymerisation[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(2): 571 – 580.
- [31] 中国科学院兰州化学物理研究所. 一种铝硅酸盐矿物聚合物材料的制备方法: CN200310117752.8[P]. 2005 – 07 – 06.
- [32] TONIOLO N, BOCCACCINI A R. Fly ash – based geopolymers containing added silicate waste. A review[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 14545 – 14551.
- [33] SLAVIK R, BEDNARIK V, VONDRUSKA M, et al. Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 200(1/2/3): 265 – 270.
- [34] LIN S F, WANG P M. Mechanism of Immobilization of Nickel by Fly Ash Geopolymers[J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(5): 665 – 668.
- [35] 乐新波. 高岭土地质聚合物的制备及反应机理研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2016.
- [36] YE J, ZHANG W, SHI D. Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesized from calcined ore – dressing tailing of bauxite and ground – granulated blast furnace slag[J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 69(30): 41 – 48.
- [37] DAVIDOVITS JOSEPH, DAVIDOVITS MICHEL. Geopolymer: Room – Temperature Ceramic Matrix for Composites[M]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1988: 7 – 8.
- [38] HUSEINI G F, MIRZA J, ISMAIL M, et al. Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80(12): 54 – 74.
- [39] KOMIJENOVIC M, BASCAREVIC R, BRADIC R. Mechanical and microstructural properties of alkali – activated fly ash geopolymers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 35 – 42.
- [40] GORHAN G, KURKLU G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash – based geopolymer mortar cured at different temperatures[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 58: 371 – 377.
- [41] SILVA PD, SAGOE – CRENSHAW K, SIRIVIVATNANON V. P. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 [J]. *Cement & Concrete Research*, 2007, 37(4): 512 – 518.
- [42] PART W K, RAMLI M, CHEAH C B. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by – products[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 77: 370 – 395.
- [43] RIDTIRUD C, CHINDAPRASIRT P, PIMRAKSA K. Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy & Materials*, 2011, 18(1): 100 – 104.
- [44] SATHONSAOWAPHAK A, CHINDAPRASIRT P, PIMRAKSA K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 44 – 50.
- [45] SALIH MA, ABANG ALI A A, FARZADNIA N. Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste[J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 65:

592 – 603.

[46] GUO X, SHI H, DICK WA. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer[J]. Cement & Concrete Composites, 2010, 32(2): 142 – 147.

[47] YUSUF M O, JOHARI M A M, AHMAD Z A, et al. Impacts of silica modulus on the early strength of alkaline activated ground slag/ultrafine palm oil fuel ash based concrete[J]. Materials and Structures, 2015, 48(3): 733 – 741.

[48] MIJARSH M J A, JOHARI M A M, AHMAD Z A. Synthesis of geopolymer from large amounts of treated palm oil fuel ash; Application of the Taguchi method in investigating the main parameters affecting compressive strength[J]. Construction & Building Materials, 2014, 52(2): 473 – 481.

[49] HE J, JIE Y, ZHANG J, et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash – based geopolymer composites[J]. Cement & Concrete Composites, 2013, 37: 108 – 118. .

[50] SHEIKH T A, REZA M M. Production of eco – friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization in India[J]. Journal of Trend in Scientific Research and Development, 2017, 1(5): 435 – 451.

[51] NAZARI A, BAGHERI A, RIAHI S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(24): 7395 – 7401.

[52] CHINDAPRASIRT P, CHAREERAT T, HATANAKA S, et al. High strength geopolymer using fine high calcium fly ash[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(3): 264 – 270.

[53] YAN S, SAGOE – CRENTSIL K. Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 112(24): 27 – 32.

[54] FENG – QING Z, JING Z, HONG – JIE L. Autoclaved brick from low – silicon tailings[J]. Construction & Building Materials, 2009, 23(1): 538 – 541.

Overview of Research on Geopolymers

LI Jie^{1,2}, XIE Xian^{1,2}, LI Boqi^{1,2}, ZHU Hui^{1,2}, SONG Qiang^{1,2}, WANG Chenghang^{3,4}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China;
3. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510600, China;
4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510600, China

Abstract: Geopolymer is a new type of inorganic cementitious material made from active silicoalumina material and liquid activator as main raw materials. It has a wide range of raw materials, superior performance and broad development prospects. This article introduces the structure and polymerization mechanism of geopolymers. Explains the synthetic raw materials, preparation methods and characteristics of geopolymers. Summarize the important factors affecting the performance of geopolymers. In addition, the problems of geopolymers are analyzed and their future development directions are prospected.

Key words: geopolymer; cementitious material; polymerization mechanism

引用格式:黎洁,谢贤,李博琦,朱辉,宋强,王成行. 地质聚合物研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(6):141 – 148.

Li J, Xie X, Li BQ, Zhu H, Song Q, and Wang CH. Overview of research on geopolymers[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(6): 141 – 148.