

# 工业固体废弃物制备地质聚合物技术的原理与发展

王恩,倪文,孙汉

(北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

**摘要** 地质聚合物是近年来新发展起来的一种新型无机非金属胶凝材料,综合性能优于普通硅酸盐水泥。制备地质聚合物的原材料主要为铝硅酸盐和碱激发剂,许多工业固体废弃物中含有大量铝硅酸盐。本文主要论述了以工业固体废弃物为原材料制备地质聚合物的原理,提出了原材料的硅氧四面体结构在很大程度上影响着地质聚合物性能的观点。

**关键词** 地质聚合物;固体废弃物;新型胶凝材料

中图分类号:X75 文献标识码:A 文章编号:1000-653X(2005)02-0030-05

- [1] 化学工业部化肥司,中国磷肥工业协会编写组. 磷酸磷铵的生产工艺[M]. 成都:成都科技大学出版社,1991:2~14.
- [2] 周贵云,张允湘. 我国几种典型磷矿的反应特性和发泡特性的研究[J]. 磷肥与复肥,1996,(4):13~15.
- [3] 杨林军,张允湘,钟本和. 湖北磷矿的特性研究[J]. 磷肥与复肥,2001,16(4):9~11.
- [4] 张允湘,冯余清,应建康,等. 料浆法制磷铵的生产与操作[M]. 成都:成都科技大学出版社,1987:153~188.
- [5] 刘代俊,钟本和,张允湘. 磷矿的铁铝杂质相及其在磷酸中分解速率的实验研究[J]. 化肥工业,1998,25(5):27~33.

## Study on Technological Characteristics of a High-Mg Phosphate Gangue

TAN Zhi-dou<sup>1,2</sup>, TAN Xiao-hong<sup>2</sup>, HU Yuan-fang<sup>2</sup>, ZHANG Yun-xiang<sup>1</sup>

(1. Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China;

2. Hubei Institute for Nationalities, Engshi, Hubei, China)

**Abstract** The phase composition and chemical constituent, reaction properties and foaming ability of high-Mg phosphate gangue were studied. The results indicated that the main phase composition of the gangue was  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  and  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , the content of MgO was 19.0% and  $\text{P}_2\text{O}_5$  5.94%. The gangue had high reaction activity and low resistance to retardency with highly foaming ability. When BMS-1 added as defoamer, the foaming ability weakened visibly.

**Key words** High-Mg phosphate gangue; Reaction properties; Foaming ability

随着工业的发展,工业固体废弃物的排放量越来越大,不仅占用大量耕地,而且污染环境,给国家、企业带来很大负担。综合利用工业固体废弃物,势在必行。地质聚合物(Geopolymer)是近年来新发展起来的一种新型无机非金属胶凝材料,它的抗压抗折强度、抗酸碱侵蚀性、抗冻融性、抗碳化等性能均优于普通硅酸盐水泥<sup>[1]</sup>。另外,地质聚合物制备工艺简单、无需烧制、能耗低、成本低、市场广,是21世纪最具发展潜力的一种胶凝材料<sup>[2]</sup>。这类材料多以铝硅酸盐类矿物为主要原材料。许多工业固体废弃物如:钢渣、矿渣、粉煤灰和煤矸石等,主要矿物成分均为硅酸盐或铝硅酸盐类。所以这些工业固体废弃物均可作为制备地质聚合物的主要原材料,这将为充分利用工业固体废弃物开辟一条新的途径。

## 1 地质聚合物发展概述

1972年,法国的J. Davidovits等通过对古建筑的研究发现,其所用胶凝材料的耐久性、抗酸性和抗冻融能力极强。随后J. Davidovits对这种胶凝材料的内部结构进行了细致的研究,发现其中不仅含有波特兰水泥所具有的CSH凝胶组分,而且含大量的沸石相<sup>[3]</sup>。1976年,在国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的大分子会议上,J. Davidovits提出对这类碱激发材料统一进行命名,当时确定的名称是聚铝硅酸盐(Polysialate)。之后不久,他在另一篇美国专利中采用了一个通俗的名称“地质聚合物(Geopolymer)”来取代聚铝硅酸盐;Geopolymer一词原意指由地球化学作用形成的铝硅酸盐矿物聚合物<sup>[3]</sup>。而这一概念发展到现在则包括了所有采用天然矿物或固体废弃物制备成的以硅氧四面体和铝氧四面体聚合而成的具有非晶态和准晶态特征的三维网络凝胶体<sup>[4]</sup>。此后,J. Davidovits不断改进地质聚合物形成的化学机理和力学性能表征,并证实了这类材料在许多

工业领域的应用。1987年,宾州大学教授Della. M. Roy,在“Science”杂志上发表了名为“New strong cement materials:chemically bonded ceramics”<sup>[5]</sup>的综述性文章,提高了各国研究地质聚合物材料的热情,促进了地质聚合物科学的蓬勃发展。随后地质聚合物性能被不断地提高,应用领域也不断地被拓宽。

目前,世界上有许多专门研究机构如法国的“Geopolymer Institute”、美国的“Waterways Experiment Station”等和许多其他科学家们在致力于地质聚合物材料的研究工作。有关地质聚合物科学的理论和应用研究成果正在快速增长。在地质聚合物发展的过程中,虽然人们根据这类材料的具体应用还赋予过它不同的名称,如矿物聚合材料、地聚物水泥和土聚水泥等等,但是这些“专门材料”的反应机理完全相同,原料也大同小异。

## 2 地质聚合物性能

地质聚合物具有良好的早强特征,一般24h强度可达到15~30MPa,28d强度可达到30~60MPa。由于地质聚合物与一般矿物颗粒或废弃物颗粒具有良好的界面亲和性,因此这类材料的抗折强度较高。与水泥基材料相比,当抗压强度相同时,地质聚合物材料具有更高的抗折强度。

地质聚合物具有良好的耐酸性,其在5%硫酸溶液中的分解率只有硅酸盐水泥的1/13;在5%盐酸溶液中的分解率只有硅酸盐水泥的1/12。

地质聚合物在凝结硬化和使用过程中具有良好的体积稳定性,通常情况下,其7d线收缩率只有普通水泥的1/5~1/7,28d的线收缩率只有普通水泥的1/8~1/9。地质聚合物的高温体积稳定性也极好,其400℃下的线收缩率为0.2%~1%,800℃下的线收缩率为0.2%~2%,可以保持60%以上的原始强度。

地质聚合物在阻止重金属溶出方面具有

非常优异的性能。J. G. S. Van Jarsveld 等在地质聚合物中加入 0.1% Pb(以  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  形式) 然后用 pH 值为 3.3 的乙酸溶液对粉碎后的地质聚合物进行浸出试验。地质聚合物的粒度为 212 ~ 600  $\mu\text{m}$ , 固液比为 1:25, 浸出温度为 30℃。在 200r/min 的转速下进行搅拌。地质聚合物经 1400min 的浸出后基本达到平衡, 浸出液中 Pb 的浓度只有 9mg/L。

### 3 原材料对地质聚合物性能的影响

#### 3.1 原材料

传统的制备地质聚合物的原材料主要为煅烧高岭石。将高岭石在 600 ~ 700℃ 高温下煅烧 6h 后, 与碱激发剂混合成浆状, 浇入模具, 在室温至 70℃ 静置养护<sup>[4]</sup>, 几十分钟至数小时后硬化并很快产生强度。目前, 人们对地质聚合物的聚合原理进行了大量的研究, 制备地质聚合物的原材料范围加大, 不再仅仅限于高岭石。

原材料的矿物组成和自身性质对地质聚合物的机械性能和地质聚合物的合成过程影响很大。墨尔本大学的 Hua Xu, J. S. J. Van Deventer 曾利用 16 种天然铝硅酸盐矿物制备地质聚合物进行了实验。研究表明除少数铝硅酸盐矿物外, 多数铝硅酸盐矿物均能溶于浓碱中。铝硅酸盐矿物与高岭石混合后, 发生聚合反应的行为差异很大, 但几乎都能生成不同强度的聚合材料。其中以辉沸石在聚合作用过程中的反应活性最高, 而以架状和岛状含钙较高者形成的聚合材料的抗压强度最大<sup>[6]</sup>。

前苏联研究表明: 可溶性的碱金属化合物与铝硅酸盐系统可以形成水泥胶凝体系, 它在水里、自然条件及蒸养、蒸压下都可以凝结与硬化。即凡天然或人工的铝硅酸盐原料, 在强碱作用下能水解成稳定水化物的, 原则上都可作为碱激发的原料。这样就扩大了地质聚合物的原料范围, 由于许多工业固体

废弃物如粉煤灰、水淬高炉矿渣、钢渣、煤矸石等, 矿物成分多为硅酸盐、铝硅酸盐, 理论上都可以作为制备地质聚合物的材料。目前, 利用固体废弃物制备地质聚合物进行的研究, 国内外以利用粉煤灰、矿渣最多。这些工业固体废弃物的化学成分各有不同, 其矿物组成也有较大差异。制备出的地质聚合物各项性能同样差异也较大。其中矿渣制备的地质聚合物抗压与抗折强度最佳, 本实验室按水泥砂浆国标要求, 应用矿渣制备出的地质聚合物砂浆试样条 28d 抗压强度达到了 102MPa, 抗折强度为 8.2MPa。J. G. S. Van Jarsveld 等以粉煤灰为主要原料也合成出 7d 抗压强度达 58.6MPa 的地质聚合物, 并证明粉煤灰中较高的 CaO 含量和含有部分超细的颗粒是合成高强度地质聚合物的有利条件<sup>[7]</sup>。

原材料对地质聚合物性能的影响很大。如原材料中矿物化学成份、矿物组成、Si/Al、CaO 含量、碱激发剂种类等对制备出的地质聚合物性能都有很大影响。Hua Xu 等对十六种铝硅酸盐材料进行回归方程分析, 表明溶液中硅的浓度、碱的类型、矿物中  $\text{K}_2\text{O}$  含量占总影响性的 95%。溶液中硅的浓度越大, 制备出的地质聚合物强度越高。溶液中硅的浓度, 很大程度上取决于原材料中 Si—O 四面体的结构。所以原材料中的硅氧四面体结构在很大程度上影响着地质聚合物的性能。

高炉矿渣组分主要为硅酸钙(镁)和铝硅酸钙(镁)的熔融体, 主要是黄长石、辉石。高炉矿渣的化学成分主要为氧化钙、氧化硅、氧化铝, 其总量一般在 90% 以上, 另外, 还有少量的氧化镁、氧化亚铁和一些硫化物。经水淬急冷后的矿渣, 其中玻璃体含量多。

粉煤灰中主要含有大量的经过焙烧后的活性  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等酸性氧化物, 以及少量的 CaO 等, 其中前 3 种氧化物含量约占 75% 以上。而粉煤灰中 CaO 的含量一般比

较低,低钙粉煤灰 CaO 含量一般不超过 10%,我国典型高钙粉煤灰的 CaO 含量也不超过 25%。粉煤灰的主要矿物组分为莫来石和  $\alpha$  石英。

原材料中的结晶相和玻璃相的聚合物在很大程度上影响着原材料的活性,其中结晶相表现为惰性,玻璃相的聚合体表现为活性。矿渣中的玻璃体含量比粉煤灰高些。但仅从废渣的化学组成、玻璃体含量多少并不能确切地判断它们的活性,玻璃网络体聚合度的大小也很重要,聚合度越小,水硬活性越高。陈筱岚<sup>[8]</sup>分析了 8 种高炉矿渣,它们全部可溶解于三甲基硅烷基的试剂和溶剂中,气相色谱定出  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体聚合度变化在 1 ~ 4 的  $\text{SiO}_2$  占全部  $\text{SiO}_2$  的 50% ~ 70%,余下部分为聚合度高于 4 但仍可溶解的组分。而粉煤灰却完全是另一种情况。张华<sup>[9]</sup>用同样的方法测定时,发现粉煤灰基本上不溶解,改变溶剂才能测定出低聚合度的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,其含量也只有试样中总  $\text{SiO}_2$  的 8% ~ 10% 左右。大部分粉煤灰不溶解于三甲基硅烷基的试剂中,说明其中  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体不仅聚合度高,而且结合度也高。因为用三甲基硅烷基化的方法不能溶解  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  为四面体结合长链以上的结构状态。通过核磁共振分析也证明了矿渣  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体的聚合度明显高于粉煤灰。由于粉煤灰中的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体聚合度高,结合度也高,所以把粉煤灰的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体结构裂解,需要较大的能量,从而使得粉煤灰的活性较之矿渣难以发挥。

但是固体铝硅酸盐在发挥其胶凝性能时,聚合的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  变化也是很复杂的。玻璃体中  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  的聚合度在什么范围制备出的地质聚合物性能最好,评定铝硅酸盐工业废渣活性指标等,还有待进一步研究。

总体来说,无论是 Hua Xu 的实验所应用的 16 种天然铝硅酸盐矿物制备的地质聚合物,还是本实验室所应用的工业固体废弃物制备的地质聚合物,溶解性好的矿物形成

的地质聚合物抗压性能好。今后应重点研究采用什么措施,促使聚合的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体解体,以获得较好的胶凝材料。

### 3.2 碱激发剂

目前,碱激发剂主要采用硅酸钠或硅酸钾水玻璃溶液和 NaOH 或 KOH 溶液,其次为碱金属碳酸盐( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、碱土金属氯化物( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ )等。其中水玻璃应用比较广泛而且效果比较好。

水玻璃或称泡花碱,是一种透明的玻璃状溶合物,系由碱金属硅酸盐所组成。最常用的有硅酸钠( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )水玻璃和硅酸钾( $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )水玻璃等。水玻璃能溶解于水,以后又能在空气中硬化,因此是一种液体的无机胶凝材料。水玻璃的化学组成能在很大范围内变化,基本上取决于  $\text{SiO}_2$  与碱金属氧化物( $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$ )之间的分子比  $n$ ,称为水玻璃模数。模数是影响地质聚合物性能的一个主要因素,经实验分析,水玻璃模数在 1.0 ~ 1.5 之间时地质聚合物性能最好。水玻璃是一种复杂的强碱弱酸盐的胶体溶液。它能与物质发生相当复杂的物理化学反应。在反应中,水玻璃的胶体性质,高度的吸附能力,使它能迅速的吸附  $\text{Ca}^{2+}$  离子,形成 C-S-H 凝胶类物质,从而进一步促进原材料的水解,因此,地质聚合物一般存在早凝现象,而且早期强度高,但后期强度增长不大,这可能是由于地质聚合物的早凝阻止了原材料的进一步水化。

## 4 展 望

上世纪 90 年代后期,以工业废渣制备高性能地质聚合物是国际上的研究主流,其原因是此类材料极有可能成为目前广泛使用的混凝土潜在的“绿色”替代品。钢渣、煤矸石、尾矿等工业固体废弃物的主要成分也是硅酸盐或铝硅酸盐,理论上讲这些也可以做为制备地质聚合物的原材料,本实验室以纯钢渣制备的地质聚合物 28d 抗压强度也达到

了 64MPa。

从目前国内外的实验结果来看,利用工业固体废弃物制备地质聚合物,理论上可行的。虽然目前对地质聚合物的反应机理还不是很明确,也未见大规模的生产,但随着地质聚合物的发展,工业固体废弃物将得到充分的利用,并带来巨大的经济效益和社会效益。

### 参考文献:

[ 1 ]段宏伟,倪文,李建平. 地质聚合物在新型建材中的应用[ J ]. 新型建筑材料,2004( 01 ):14 ~ 15.

[ 2 ]倪文,王恩,周佳. 地质聚合物 - 21 世纪的绿色胶凝材料[ J ]. 新材料产业,2003( 6 ) 24 ~ 28.

[ 3 ]Van Jarsveld J G S, Van Deventer J S J and Lorenzen L. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic materials :part 1. theory and application[ J ]. Materials Engineering,1997, 10( 7 ) 659 ~ 669.

[ 4 ]马鸿文,杨静,任玉峰,等. 矿物聚合物材料:研究现状与发展前景[ J ]. 地学前沿,2002,9( 4 ): 398 ~ 407.

[ 5 ]Della M Roy. New strong cement materials :chemically bonded ceramics[ J ]. Science,1987,235:651 ~ 658.

[ 6 ]Hua Xu, J S J Van Deventer. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals [ J ]. mineral process,2000,59:247 ~ 226.

[ 7 ]Van Jarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lukey G C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers[ J ]. Chemical Engineering Journal,2002,89: 63 ~ 73.

[ 8 ]陈筱岚,杨南如. 高炉矿渣颗粒的聚合结构对水化活性的影响[ A ]. 第二届国际水泥混凝土专题研讨会[ C ]. 北京:中国陶瓷协会,1989:346.

[ 9 ]张华. 粉煤灰中[ SiO<sub>4</sub> ]<sup>4-</sup>四面体聚合分布与水硬活性关系[ D ]. 南京:南京化工大学材料科学与工程系,1989.

## The Principle and Development of the Technique for Preparing Industrial Slags-Based Geopolymer

WANG En, NI Wen, SUN Han

( Beijing University of Science and Technology, Beijing, China )

**Abstract** :Geopolymer is a new inorganic nonmetallic cementing material coming in recent years its properties are better than those of Portland cement. The raw materials of geopolymer are mainly aluminosilicate minerals and alkali-activators, and many industrial slags are rich in aluminosilicate minerals, so some industrial slags can be used to produce geopolymer. This paper mainly discusses the effect of raw materials on the properties of geopolymer and points out that the structure of silicon-oxygen tetrahedron in the raw materials may influence the properties of geopolymer to a certain extent.

**Key words** :Geopolymer ; Solid waste ; New type cementing material

### 编辑部电话号码更改启事

本编辑部电话号码已改为 028 - 85592322。请各位读者、作者及有关单位注意,以便随时联系。

《矿产综合利用》编辑部