

地质聚合物的制备及其在尾矿免烧制品中的应用

李建平, 袁桂芳, 王坤英, 史珂, 倪文
(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:采用钢渣和粉煤灰作为原料,加入一定量的碱激发剂,制备出了一种较高强度的地质聚合物胶凝材料。当钢渣与粉煤灰比值为1:1时,加入10%、模数为1的水玻璃,3d强度为29.20MPa,28d强度可达53.71MPa。并以其作为胶凝材料,以铁尾矿粉作为骨料,试制了一种钢渣粉煤灰基地质聚合物胶凝尾矿免烧制品。当尾矿加入量为50%或55%时,各个样品的3d强度均在10MPa以上,最高可达16.24MPa,28d强度均在15MPa以上,最高可达23.43MPa。本文还对胶凝聚合反应机理进行了初步探讨。

关键词:钢渣;粉煤灰;地质聚合物;制备;铁尾矿;反应机理

中图分类号:X75 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)02-0038-05

地质聚合物(Geopolymer)是近年来新发展起来的一类新型无机非金属材料,其生产原料来源广泛。凡是天然的硅酸盐矿物或是含有硅酸盐类矿物的工业固体废弃物,诸如高炉矿渣、钢渣、粉煤灰、废砖粉、煤矸石、废玻璃等,都可以用来制备地质聚合物或地质聚合物材料和制品。与传统水泥相比,地质聚合物不用烧制水泥熟料,生产能耗极低,只有普通硅酸盐水泥生产能耗的10%~30%,但在许多应用环境下却有着比水泥更优异的性能,被认为是21世纪最具发展潜力的绿色胶凝材料^[1]。

Geopolymer的概念最早是由Joseph Davidovits于1978年提出的,其原意是指由地球化学作用或矿物聚合反应形成的铝硅酸盐矿物聚合物(Mineral polymer)。原来的地质聚合物是由高岭土和经过700℃煅烧过的高岭土加入NaOH或KOH溶液制备而成的。后来的研究发现:加入少量的水玻璃能够大幅度提高聚合物硬化体的强度^[2,3]。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。中国地质大学的马鸿文教授建议将其译为“矿物聚合材料”^[4]。

墨尔本大学的Xu和Van Deventer^[5]曾对16种天然的硅酸盐矿物制备地质聚合物进行过研究。结果表明:架状和岛状结构硅酸盐,且钙含量较高者,

形成的地质聚合物材料抗压强度最大。

利用固体废弃物制备地质聚合物,国外以利用粉煤灰进行的研究最多。Van Jaarsveld等以粉煤灰为主要原料制备出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颗粒是制备高强度地质聚合物的有利条件^[6]。

本文采用工业固体废弃物钢渣和粉煤灰作为原料,加入一定量的碱激发剂,制备出了一种较高强度的地质聚合物,并以其作为胶凝材料,以铁尾矿粉作为骨料,试制了一种钢渣粉煤灰基地质聚合物胶凝尾矿免烧制品,同时对胶凝反应机理进行了初步探讨。

1 地质聚合物胶凝材料的制备

1.1 实验原料

钢渣来自北京首钢综合利用开发科技公司的钢渣磨细粉生产线,主要化学成分见表1。

表1 钢渣的主要化学成分/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TFe	TiO ₂
48.1	16.06	1.93	8.27	1.55	15.47	—

注:由北京科技大学冶金研究室分析

XRD分析表明:钢渣的主要物相为 γ -C₂S、 β -C₂S、RO相、方镁石、镁蔷薇辉石等,MgO含量相对较高,以方镁石及镁蔷薇辉石等物相存在。钢渣细

收稿日期:2006-08-14

作者简介:李建平(1962-),女,副教授,博士,研究方向为矿物学及矿物材料学。

粉的勃氏比表面积为 $3500\text{cm}^2/\text{g}$, 密度 $3.22\text{g}/\text{cm}^3$ 。
粒度较细, 分布均匀。

粉煤灰为北京高井电厂的二级灰, 主要化学成分见表 2。

表 2 粉煤灰的主要化学成分/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	K_2O	Na_2O	SO_3	Loss
50.60	31.34	7.22	5.35	3.62	0.38	0.11	0.14	1.24

注: 由北京科技大学冶金研究室分析

粉煤灰密度 $2.05\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积 $3546\text{cm}^2/\text{g}$ 。

实验采用自配的液体水玻璃作为碱激发剂。以模数为 3、浓度为 41% 工业水玻璃为原料, 根据需要加入 NaOH (分析纯) 和水, 配制成模数为 1、浓度为 30% 的水玻璃。

1.2 地质聚合物胶凝材料的制备

实验选择钢渣与粉煤灰质量比分别为 1:1 和 2:1 两种情况, 水玻璃的浓度为 30%、模数为 1, 水

灰比为 0.25, 其中水以水玻璃中的含水量计。混料后装在塑料袋中密封, 室温陈化 5h, 在 20MPa 压力下压模成型, 样品为直径 25mm 的圆柱体, 放入标准养护箱中在 70℃、95% 以上湿度下进行 3d 和 28d 不同龄期的养护, 然后测量其抗压强度。

1.3 结果与分析

地质聚合物胶凝材料的实验配比及结果见表 3 及图 1 和图 2。

表 3 地质聚合物胶凝材料的实验配比

样 号	F	G	H	I	J	K	L	M
钢渣/粉煤灰	1:1	1:1	1:1	1:1	2:1	2:1	2:1	2:1
水玻璃加入量/%	4	6	8	10	4	6	8	10

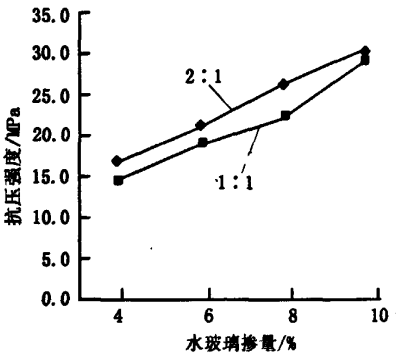


图 1 试样抗压强度与水玻璃加入量的关系 (3d)

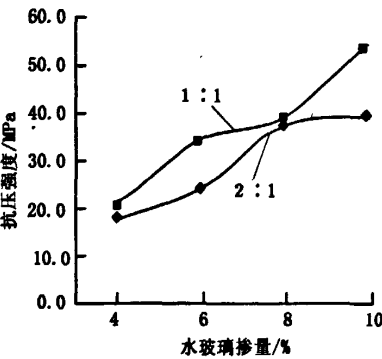


图 2 试样抗压强度与水玻璃加入量的关系 (28d)

从上面的实验结果可以看出: 不同钢渣/粉煤灰比值、不同养护时间条件下, 随着水玻璃加入量的增加, 试样的抗压强度也随着增加。SEM 显微照片显示: 当水玻璃加入量为 4% 时 (见图 3), 试样中存在着较多未水化的球形粉煤灰颗粒, 已水化颗粒与钢渣水化物聚合在一起形成网络结构体, 但试样结构比较松散, 空隙较多, 还未形成密实的胶凝体, 所以在宏观上表现出样品的抗压强度不太高; 而水玻璃加入量为 10% 时 (见图 4), 试样中球形粉煤灰颗粒已被胶凝物所掩盖, 已水化颗粒与钢渣水化物聚合在一起形成较完整的网络结构体, 空隙较少, 所以样品具有较高的抗压强度, 28d 强度最高可达 53.71MPa。

对于水玻璃加入量相同的试样, 当钢渣/粉煤灰比值为 1:1 时, 其 3d 强度与钢渣/粉煤灰比为 2:1 时相差并不是很大, 且后者高于前者; 但后期的 28d 强度则是前者明显高于后者, 且随着水玻璃加入量的增加这种差异越来越明显。从化学成分分析我们已经知道: 钢渣的主要成分是 CaO , 其含量为 48.1%; 而粉煤灰的主要成分是活性的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等, 三者含量超过 75%。根据地质聚合物的聚合原理, 地质聚合物中的网络骨架主要是由硅铝体系所形成的, 粉煤灰是其主要提供者, 它的加入量

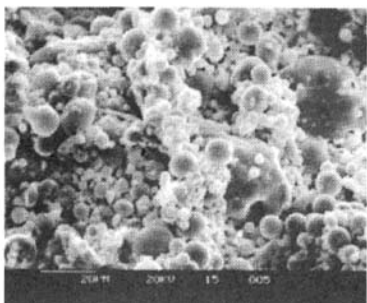


图3 水玻璃加入量为4%的SEM形貌
(钢渣/粉煤灰=1:1, 7d)

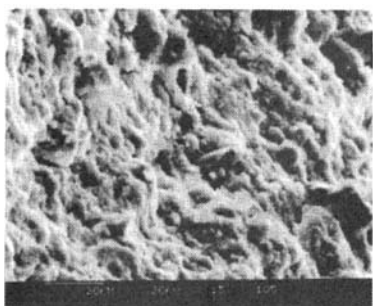
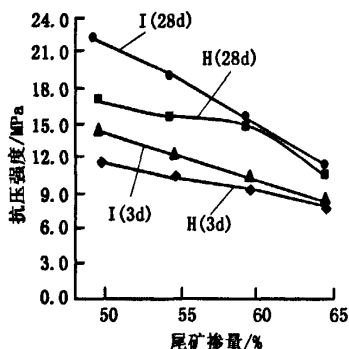


图4 水玻璃加入量为10%的SEM形貌
(钢渣/粉煤灰=1:1, 7d)



决定着硅铝网络能否形成以及其形成的程度。网络形成得越完整,所形成的地质聚合物强度越高。钢渣主要提供 CaO ,在碱激发下产生水化,生成 C-S-H 和 C-A-H 凝胶,对样品的强度特别是早期强度起到很好的作用。因此,将钢渣和粉煤灰按 1:1 配合,既能提供足够的 CaO ,提高早期强度,又能提供活性的 SiO_2 、 Al_2O_3 ,产生较高的后期强度,效果最好。

2 地质聚合物在尾矿免烧制品中的应用

本次实验选择 H、I、L、M 四种配比作为尾矿免烧制品的胶凝材料。所用尾矿为迁安某铁矿的浮选尾矿粉。X 射线物相分析表明:尾矿粉的主要物相为石英,还有少量的长石和磁铁矿。尾矿的加入量分别为 50%、55%、60% 和 65%,实验时对尾矿进行了淘洗。样品成型方法与 1.2 所述相同。养护条件选择 70℃ 养护温度,湿度保持在 95% 以上。实验结果见图 5。由图 5 可以看出:当尾矿加入量小于 55% 时,各个配方样品的 3d 强度均在 10MPa 以上,最高可达 16.24MPa;28d 强度均在 15MPa 以上,最高可达 23.43MPa,达到了建筑用普通烧结砖 MU10、MU15 和 MU20 的强度等级。随着尾矿加入量的增加,所有试样的抗压强度均不同程度地降低。

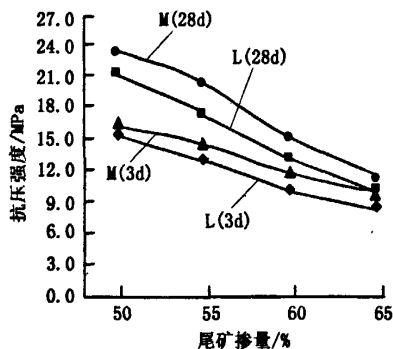


图5 尾矿加入量与样品抗压强度之间的关系
(左图:钢渣/粉煤灰=1:1;右图:钢渣/粉煤灰=2:1)

实验中发现:蒸养温度对试样最终的抗压强度有着很大的影响。在初步实验中我们曾经做过 90℃ 下分别养护 3d 和 28d 的试验,结果其试样强度均低于 70℃ 时同龄期时的强度,而且部分试样破裂。70℃ 养护的试样很少出现破裂的现象。分析后认为是由于地质聚合物网络中需要保留少量的结构水来保持结构的完整性。养护温度过高,会分解破

坏凝胶的结构,导致凝胶在没有转化成不定形—低结晶态结构的地质聚合物之前脱水和过分的收缩,从而降低了抗压强度,甚至产生裂缝。所以养护温度不能过高,否则样品会产生裂缝,降低强度;但又不能过低,否则反应进行缓慢。本实验最终采用 70℃ 的养护温度。

养护过程中的湿度对试样的强度也有影响。本

次实验把养护箱的湿度保持在95%以上,这是因为试样中钢渣所含的 γ - C_2S 水化需要水,形成碱性液相环境也需要一定量的水。在设计混合物的配比时如果加入较多的水,则可能使试样中含水过多,导致碱度降低,水蒸发后留下的空隙增加,影响聚合物的强度。所以在配料时要尽量保持较低的水灰比,在养护时要保持较高的湿度,使水化和聚合反应得以继续进行。

SEM表明(见图6、图7):尾矿颗粒与地质聚合物胶凝材料是紧密结合在一起的。尾矿颗粒被钢渣与粉煤灰的水化和聚合产物所胶结,胶结物呈网络状、团絮状等不定形非晶态胶状体。扫描电镜能谱定性分析结果表明:图6、图7中A点为尾矿中的石英颗粒,其主要成分为 SiO_2 ;B和C为地质聚合物胶结物,其主要成分为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等。作者认为尾矿颗粒与胶结物之间存在离子双扩散作用^[7],即尾矿颗粒(石英)中的 Si^{4+} 向胶结物中扩散,而胶结物中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^+ 等离子向尾矿颗粒(石英)中扩散,在其接触处形成化学结合和梯度界面。

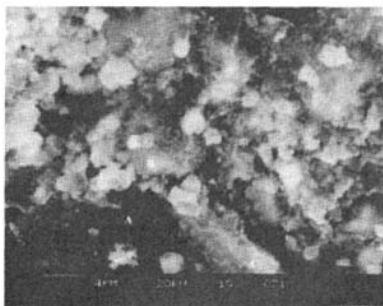


图6 地质聚合物胶凝尾矿制品的SEM照片
(A-尾矿颗粒;B,C-非晶态地质聚合物胶凝相)



图7 尾矿颗粒被地质聚合物胶结的SEM照片
(A-尾矿颗粒;B,C-非晶态地质聚合物胶凝相)

3 胶凝聚合机理探讨

作者认为地质聚合物胶凝尾矿体系的反应机理是一种钢渣水化与铝硅酸盐矿物聚合反应的叠加效应。尽管目前对这种矿物聚合反应和叠加作用的反应机理还缺乏有效的研究手段,但根据溶胶—凝胶理论、水泥化学及已有的地质聚合物研究结果,作者认为这种叠加作用分两方面进行:一方面是钢渣的水化和水玻璃的水解。钢渣中的 γ - C_2S 与水反应生成C-S-H凝胶和 $Ca(OH)_2$,但这种水化作用是非常缓慢的,需要在碱的激发下才能完成。水玻璃水解后使溶液成碱性,不断侵蚀钢渣,在其周围形成了碱性包裹层,加速了钢渣的水化。同时 SiO_3^{2-} 可以直接与 $Ca(OH)_2$ 反应生成C-S-H凝胶。另一方面是铝硅酸盐矿物聚合反应,即粉煤灰经碱作用后的先解聚后缩聚的过程。水玻璃水解产物在侵蚀钢渣的同时也要侵蚀粉煤灰,使粉煤灰玻璃体中具有潜在活性的 SiO_2 、 Al_2O_3 发生Si-O键和Al-O键断裂,玻璃网络解体,产生了硅酸根和铝酸根单体、二聚体等低聚体,即粉煤灰的解聚作用。解聚后的 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 可以与 $Ca(OH)_2$ 反应进一步生成C-S-H凝胶,但是,由于粉煤灰中 CaO/SiO_2 比值远小于钢渣,玻璃体中 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 的聚合度高,硅酸根单体和铝酸根单体都是不规则的四面体,含有羟基和成键未饱和的氧原子,它们很容易发生缩聚反应,形成硅氧骨干。因此,这些硅(铝)氧骨干在三维空间进一步发生聚合,形成了三维空间的网络结构, Ca^{2+} 和 Na^+ 以一定的配位规律填充在三维网络的空隙中,以平衡由Al的四面体配位所产生的负电价,这样就形成了凝胶。凝胶在蒸养过程中发生脱水、浓缩,最终形成了具有不定形—半晶化结构的地质聚合物。这种聚合物的基体相的化学组成与沸石类似,而结构上呈非晶质至半晶质^[8-10]。

在矿物聚合反应中, Ca^{2+} 能替换三维网络结构中的 Na^+ ,替换出的 Na^+ 可以使体系维持较高的碱度或较高的pH值,继续对原料表面进行侵蚀,促进钢渣的水化和粉煤灰的解聚和缩聚,形成更多的C-S-H凝胶和地质聚合物。而低模数水玻璃水解后本身就能提供大量的低聚体,也可以参与这个聚合过程并起到催化的作用。

在蒸养过程中,由于 OH^- 对尾矿颗粒表面的不断侵蚀形成一定的扩散通道, Ca^{2+} 对尾矿颗粒边缘

进行了渗透扩散,使尾矿颗粒边缘表面与周围的 C-S-H 凝胶及地质聚合物发生了一定的化学反应,形成交叉扩散过渡层。这样尾矿颗粒就被胶结在胶凝物质中,提高了与胶凝物质之间的结合力,从而提高了材料的强度。

在矿物聚合反应中,较高的碱度能够使更多的含铝硅酸盐矿物溶解,从而产生更多的硅酸根单体和铝酸根单体而缩聚形成凝胶。所以碱度对矿物聚合反应起着关键性的作用。

4 结束语

1. 采用钢渣和粉煤灰作为原料,加入适量的水玻璃作为碱激发剂,可以制备出抗压强度较高的地质聚合物材料。当钢渣与粉煤灰比值为 1:1 时,加入 10% 模数为 1 的水玻璃,3d 强度为 29.20MPa,28d 强度可达 53.71MPa。

2. 以该地质聚合物作为胶凝材料,采用 70℃ 常压蒸养生产尾矿免烧制品,当尾矿加入量为 50% 或 55% 时,各个配方样品的 3d 强度均在 10MPa 以上,最高可达 16.24MPa,28d 强度均在 15MPa 以上,最高可达 23.43MPa。达到了建筑用普通烧结砖 MU10、MU15 和 MU20 的强度等级。

3. 地质聚合物胶凝尾矿体系的反应机理是一种钢渣水化与地质聚合作用的叠加效应。一方面,钢渣中的 γ -C₂S 与水反应生成 C-S-H 凝胶和 Ca(OH)₂,另一方面,硅酸根、铝酸根可以与 Ca(OH)₂ 反应再形成 C-S-H 凝胶,也可以发生缩聚反应进一步聚合,形成三维空间的网络结构,Ca²⁺ 和 Na⁺ 以一

定的配位规律填充在三维网络的空隙中,以平衡由 Al 的四面体配位所产生的负电价,形成的凝胶经脱水、浓缩,最终形成了具有不定形—半晶质结构的地质聚合物材料。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] J. Davidovits. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Therm. Anal,1991,1611~1656.
- [3] J. Davidovits. Inorganic polymeric new materials, J. Mater. Educ,1994,91~139.
- [4] 马鸿文,杨静,任玉峰,凌发科. 矿物聚合物材料:研究现状与发展前景[J]. 地学前缘,2002,9(4):397~407.
- [5] Hua Xu, J. S. J Van Deventer. The geopolymerisation of aluminosilicate mineral[J]. Int J Miner Process,2000(59):247~266.
- [6] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J Van Deventer. and G. C. Lukey. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers[J]. Materials Letters,2003(57):1272~1280.
- [7] 李建平,倪文,陈德平,汪坤. 粉煤灰—CaO 胶凝尾矿免烧建筑材料的显微形貌特征及反应机理研究[J]. 地质论评,2003,49(2):201~204.
- [8] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(I)、(II)[J]. 硅酸盐学报,1996,24(2):209~215. 1996,24(4):459~465.
- [9] 徐彬,蒲心诚. 固态碱组分矿渣水泥水化产物研究[J]. 西南工学院学报,1997(3):29~34.
- [10] 王复生,陶立鹏,宋延寿. 高性能矿渣胶凝材料的水化产物研究[J]. 建筑材料学报,2001,4(3):276~279.

The Preparation of High Compressive Strength Geopolymer and Its Application in Non-sintering Tailing Building Materials

LI Jian-ping, YUAN Gui-fang, WANG Kun-ying, SHI Ke, NI Wen
(Beijing University of Science & Technology, Beijing, China)

Abstract: The high compressive strength geopolymer is prepared by using steel slag and fly ash, and adding suitable alkali exciting agent. The compressive strength of the third day is 29.20MPa and the compressive strength of the twenty-eighth day is 53.71MPa when the ratio of steel slag and fly ash is 1:1, and adding 10% water glass of 1 modulus. The non-sintering tailing building materials were prepared by using iron ore tailings as the aggregate cementing with steel slag and fly ash geopolymer. When adding amounts of the tailings are 50% or 55%, the compressive strength of samples in the third day is higher than 10MPa, the highest value is 16.24MPa; the compressive strength of samples in the twenty-eighth day is higher than 15MPa, the highest value is 23.43MPa. The mechanism of cementing reaction is discussed in brief in this paper.

Key words: Steel slag; Fly ash; Geopolymer; Preparation; Tailings; Reaction mechanism