

•环境矿物学•

矿物聚合材料基体相的形成过程研究

王 刚^{1,2}, 马鸿文¹

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国建筑材料工业规划研究院, 北京 100035)

摘 要: 基体相在矿物聚合材料结构中起与其他矿物表面键合的作用, 是材料强度的来源。本实验以富钾岩石提钾后的硅铝质溶胶相加 NaOH 固体, 在 60 °C 下制备矿物聚合材料基体相, 并采用 XRD、SEM、IR、NMR 等分析手段研究了不同固化时间基体相的结构。研究表明, 在基体相的形成过程中, 没有新的结晶相产生, 说明基体相为一种半晶质到非晶物质相; 随着固化时间的变化, 其自身[SiO₄]⁴⁻四面体发生解聚又重新聚合, 聚合后基体相形成了致密完整的块体。

关键词: 矿物聚合材料; 基体相; 形成过程; 聚合反应

中图分类号: P589; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)02-0133-06

A study of the formation process of the geopolymer gel

WANG Gang^{1,2} and MA Hongwen¹

(1. School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. China Development Strategy for Building Materials, Beijing 100035, China)

Abstract: The geopolymer gel, which can be linked with other minerals in geopolymer, is the source of material strength. In this experiment, geopolymer gel was prepared by the aluminosilicate sol obtained after the extraction of potassium from slate with the addition of NaOH at 60 °C. XRD, SEM, IR and NMR were used to investigate the structure of the gel at different solidification time spans. The result shows that there is no new crystal phase produced during the formation of the gel, implying that the gel is amorphous. It is also shown that with the change of the solidification time, the [SiO₄]⁴⁻ tetrahedron of the gel depolymerizes at first and polymerizes afterwards. The gel forms a compact mass after polymerization.

Key words: geopolymer; gel; formation process; polymerization

矿物聚合材料的英文原称是 geopolymer。它是近年新发展起来的一类新型无机非金属材料, 即含有多种非晶质至半晶质相的三维铝硅酸盐矿物聚合物。这类材料多以天然铝硅酸盐矿物或工业固体废物为主要原料, 与含铝质粘土和适量碱硅酸盐溶液充分混合后, 在 20~120 °C 的低温条件下成型硬化, 是一类由铝硅酸盐胶凝成分粘结的化学键陶瓷材料 (Davidovits, 1994; 马鸿文等, 2002)。

矿物聚合材料属于碱激发胶凝材料, 即强碱溶

液与硅酸盐矿物颗粒发生反应, 并在其表面形成具有硅铝酸盐长链结构的凝胶相, 凝胶相固化脱水后形成的物相称之为基体相, 而基体相将未反应的矿物颗粒粘结在一起, 形成具有一定强度的材料 (王刚等, 2004)。这类材料具有良好的理化性能, 如耐酸碱腐蚀、耐久性好、抗渗性高、抗冻性好和不导致碱集料反应等。

目前, 国内外制备矿物聚合材料, 除以工业固体废物或铝硅酸盐矿产品为主要原料外, 配料还需高

收稿日期: 2004-09-23

基金项目: 教育部博士学科点基金资助项目(1999049114); 内蒙古自治区科技攻关资助项目(20020307)

作者简介: 王 刚(1975-), 男, 博士, 工程师, 岩石学、矿物学、材料学专业, 现主要从事矿物材料及建材战略咨询研究, E-mail: wang7506@vip.sina.com。

岭石(约 1/3) 硅酸钠(钾)和氢氧化钠(钾)(马鸿文等, 2002; Davidovits *et al.*, 1993; Phair *et al.*, 2000; Van Jaarsveld *et al.*, 2003)。将富钾岩石粉与 Na_2CO_3 混合, 经中温焙烧, 反应产物 NaAlO_2 、 KAlO_2 、 Na_2SiO_3 (马鸿文等, 2000; 杨静等, 2000; 王刚等, 2003)正是制备矿物聚合材料的必需成分, 可用以代替大部分高岭石、硅酸钠(钾)和氢氧化钠(钾)。本文利用富钾岩石提钾后的硅铝质溶胶相, 并添加少量氢氧化钠, 制备了矿物聚合材料的基体相, 并采用 XRD、IR、SEM、NMR 等分析手段研究了基体相的形成过程。

1 实验部分

1.1 硅铝质溶胶相的制备

富钾岩石经选矿后得到钾长石粉, 经中温焙烧得到熟料。熟料经水浸并通入 CO_2 酸化后, 进行固液分离。滤液用于制备碳酸钾。呈胶体状的滤渣主要为硅铝质成分(表 1), 将其自然风干至含水率为 50%, 用于制备矿物聚合材料基体相。硅铝质溶胶相在 105°C 下干燥 24 h 后, 经 X 射线粉末衍射分析, 其主要物相为非晶质, 即其脱水后形成的无定形氧化硅和氧化铝, 另外还含有少量 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ 晶体(图 1)。X 射线衍射分析由中国地质大学(北京)陈荣秀采用日本理学 Rigaku 公司产的 D/Max-RC 仪器测

试, 实验条件: Cu 靶, 50 kV, 60 mA, 连续扫描速度: $8^\circ/\text{min}$, 狭缝 $\text{DS}=\text{SS}=1^\circ$, $\text{RS}=0.15\text{ mm}$ 。粘土-水胶体化学表明, 胶体颗粒表面带负电荷, 可以吸附溶液中的阳离子如 Na^+ 和 K^+ 。 CO_2 水浸酸化过程中, 析出的硅铝质胶体相吸附部分 Na^+ 和 K^+ 后得到的胶体粒子结构式为: $\text{SiO}_2[\text{SiO}_3^{2-} (2\text{Na}^+, \text{H}^+)]$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3[\text{AlO}_2^- (\text{K}^+, \text{H}^+)]$ 。这正好可以满足制备矿物聚合材料所需要的硅、铝及钠, 从而可以替代硅酸钠(钾)和部分高岭石、氢氧化钠(钾)(王刚等, 2003)。

1.2 实验过程

首先将富钾岩石提钾后的硅铝质溶胶相自然晾干至含水率为 50%, 然后与 NaOH 固体按质量比 7:1 混合搅拌(王刚等, 2003), 放置在 60°C 烘箱中固化反应不同时间, 然后将反应形成的基体相研磨至 200 目, 分别进行 XRD、SEM、IR 和 NMR 测试。

2 结果分析与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为固化时间分别为 1d(TZN_1)、3d(TZN_3) 和 7d(TZN_7) 的基体相与提钾后的硅铝质溶胶相(S_NC)的 X 射线衍射比较。由图 2 中可以看出, 不同固化时间基体相的衍射峰与硅铝质溶胶的衍射峰相类似, 且没有新的衍射峰出现, 说明基体相在形成

表 1 硅铝质溶胶相的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical analyses of aluminosilicate sol

样品号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	总量
S_NC	43.45	0.16	12.72	6.35	0.00	0.11	1.08	2.60	14.56	5.68	0.05	8.53	4.28	99.46

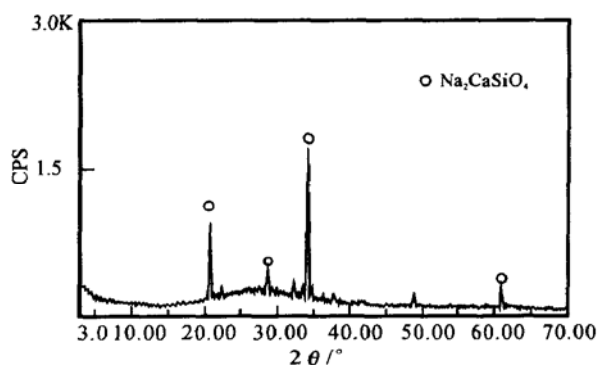


图 1 硅铝质溶胶相的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD patterns of aluminosilicate sol

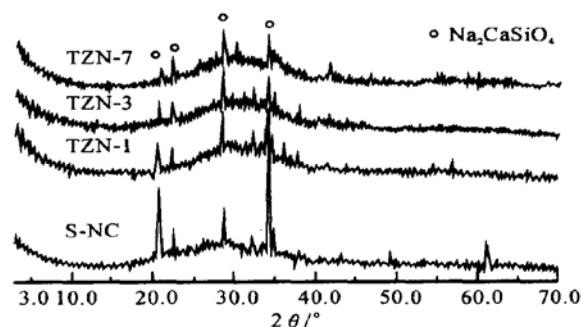


图 2 S_NC 与不同固化时间基体相的 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD patterns of Sample S_NC and gels of different solidification time spans

过程中没有新的晶相生成,在结构上呈现非晶质状态。同时,S_NC 中 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ 晶体的衍射峰在形成基体相后没有完全消失,但随着固化时间的延长,其衍射峰变弱,这可能是 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ 晶体在碱性溶液作用下其结构遭到破坏的缘故。

2.2 SEM 分析

基体相在矿物聚合材料结构中起到与其他矿物表面键合的作用,是材料强度的来源,材料的其他理化性能也都依赖于基体相的固化程度。为了研究不同固化时间基体相的微观结构状态,对制备的基体相做了扫描电镜(SEM)分析。本文使用的扫描电镜分析仪器是 Cambridge 的 S_250 MKZ 型电镜。图 3 和图 4 分别是固化时间为 3d 和 7d 的基体相 SEM 照片。从图中可以看出,随着固化时间从 3d 到 7d,基体相的结构变得更为致密,7d 后已经形成连续的整体。3d 时基体相的断面还较为疏松,表示聚合反应还没有完成,7d 后已经相互连结形成密不可分的整体,没有气孔出现,表明聚合反应进行得比较彻底。

2.3 IR 分析

由北京大学赵印香采用英国 PE983G 型红外光谱仪对样品进行了分析。图 5 为提钾后的硅铝质溶胶相(S_NC)与未固化基体相(以 TZN_0 表示)的红外光谱图。由图 5 可以发现,S_NC 与 TZN_0 的红外光谱谱带基本相似,但 S_NC 中反映 Si—O—Si 的伸缩振动峰在 $1\,029\text{ cm}^{-1}$ 附近,在 TZN_0 谱图上却移到 984 cm^{-1} 附近,同时 S_NC 反映 Si—O—Si 的弯曲振动峰 460 cm^{-1} 附近,在 TZN_0 谱图上其峰形变得平缓,表明 Si—O—Si 聚合度下降。这是因为 S_NC 中的 Si—O—Si 聚合物在碱的作用下发生解聚,并形成聚合度较差的 Si—O—Si 聚合物。图 5 中波数 690 cm^{-1} 附近反映了 Si—O—Al 的振动,其中 Al 呈四配位方式。从图 5 中还可以看出,反映 H_2O 的振动峰 $3\,400$ 和 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 附近,样品 TZN_0 的峰形同样比 S_NC 变得平缓,这是 S_NC 中硅铝质胶体在碱的作用下脱去结构水的原因。图中 $1\,400\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 之间反映了 CO_3^{2-} 的振动谱带。

图 6 和表 2 为 TZN_0 与固化时间分别为 1d、3d 和 7d 基体相的红外光谱图和其对应的谱带分布特

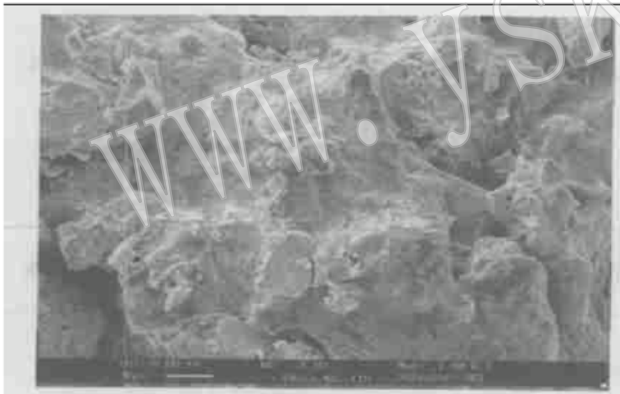


图 3 固化时间为 3d 的基体相 SEM 照片

Fig. 3 3d SEM photograph of gels

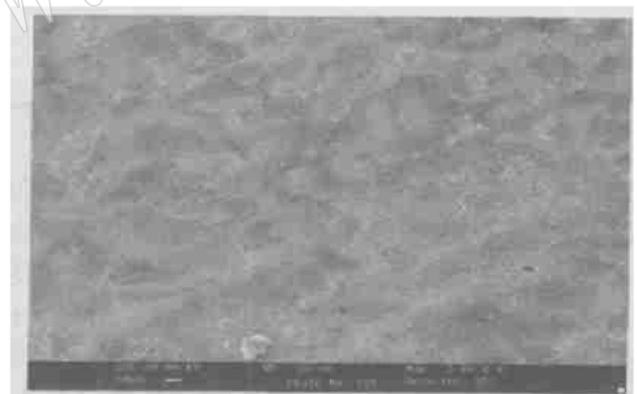


图 4 固化时间为 7d 的基体相 SEM 照片

Fig. 4 7d SEM photograph of gels

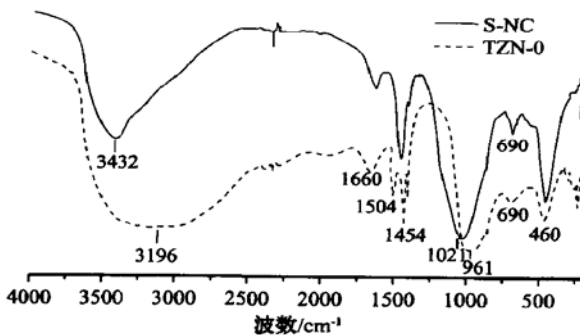


图 5 S_NC 与 TZN_0 的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of Samples S_NC and TZN_0

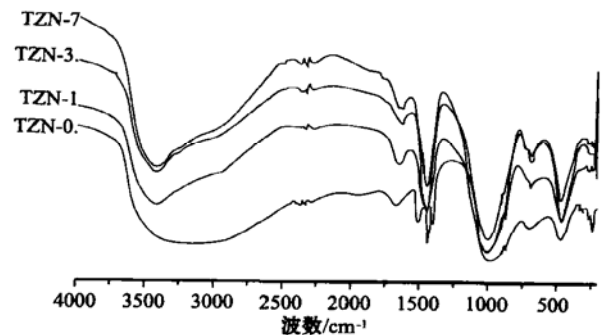


图 6 不同固化时间基体相的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of gels of different solidification time spans

表2 不同固化时间基体相的红外光谱谱带

Table 2 IR of gels of different solidification time spans

振动类型	Si—O—Si 伸缩 振动/cm ⁻¹	Si—O—Si 弯曲 振动/cm ⁻¹	Si—O—Al 振动 /cm ⁻¹	CO ₃ ²⁻ 振动 /cm ⁻¹	H ₂ O 弯曲 振动/cm ⁻¹	H ₂ O 伸缩 振动/cm ⁻¹
TZN_0	460	961	690	865 .1 405 .1 433	1 662	3 196
TZN_1	460	988	690	874 .1 410 .1 450	1 650	3 415
TZN_3	460	990	690	882 .1 448	1 629	3 416
TZN_7	460	988	690	880 .1 451	1 645	3 416

征。由图6并结合表2可以发现,随着固化时间的延长,反映Si—O—Si振动的谱峰开始变得更为尖锐,固化1d后Si—O—Si伸缩振动的谱峰就比未固化基体相向上有了较大的偏移,说明S₂NC解聚后的Si—O—Si聚合物又重新发生了聚合反应,使其聚合度增加。另外,反映CO₃²⁻的振动峰1410 cm⁻¹附近在固化3d后开始消失,这可能是由于S₂NC中过滤不完全的碳酸钠以某种形式进入了聚合体的骨架中。从图6中H₂O的振动谱峰中可以看出,随着固化时间的延长,H₂O的振动谱带变得尖锐,说明废渣中硅铝质胶体脱掉的水又以结合水的形式进入了基体相。

2.4 ²⁹Si NMR 分析

固体高分辨核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)技术是一种重要的结构分析手段。它在研究结晶度较低的固体物质及非晶质的结构分析中正逐步成为一种常规手段(方永浩,2003)。由石油化工科学研究院王永峰采用美国Varian公司生产的Inova型固体核磁共振仪对样品进行了分析,主要参数如下:²⁷Al的共振频率为78.17 MHz,采用约15°的小扳倒角,转速5 KHz,循环延迟时间1 s,以饱和硫酸铝溶液(0.0 ppm)定标。²⁹Si的共振频率为59.587 MHz,脉宽1.5 μs,转速3 KHz,循环延迟时间3 s,扫描10 000次,以TMS(0.0 ppm)定标。

图7为提钾后的硅铝质溶胶相S₂NC与未固化基体相TZN₀之间的²⁹Si NMR谱比较,表3为S₂NC和样品TZN₀的拟合分峰后的谱带分析。从图7及表3中可以看出,S₂NC中的[SiO₄]⁴⁻四面体主要以Q³环境为主[(-88~-95)×10⁻⁶],含量占Qⁿ总量的46.1%,并存在少量的Q²和Q⁴环境[(-107~-108)×10⁻⁶],含量分别占Qⁿ总量的28.1%和25.8%,反映了[SiO₄]⁴⁻四面体平均结合度较高。而样品TZN₀的[SiO₄]⁴⁻四面体则主要表现为Q¹到Q²之间的过渡状态[(-76~-88)×

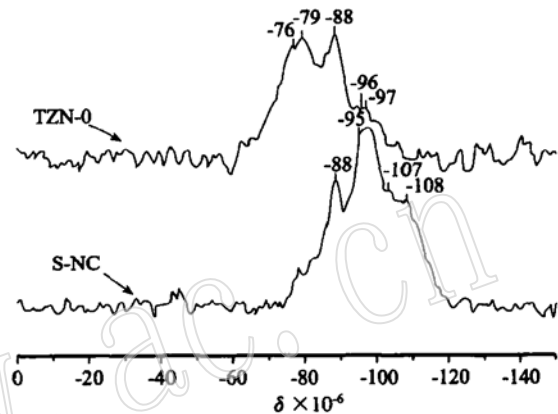
图7 S₂NC与TZN₀的²⁹Si NMR谱Fig. 7 ²⁹Si NMR spectra of Samples S₂NC and TZN₀

表3 S₂NC和TZN₀的拟合分峰谱带分析
Table 3 Simulant NMR peak analyses of Samples TZN₀ and S₂NC

样品	[SiO ₄] ⁴⁻ 四面体环境	化学位移 / × 10 ⁻⁶	相对面积	含量/%
S ₂ NC	Q ²	-87.955	0.61	28.1
	Q ³	-97.703	1.00	46.1
	Q ⁴	-107.799	0.56	25.8
TZN ₀	Q ¹	-77.299	1.00	69.4
	Q ²	-88.355	0.42	29.2
	Q ³	-96.761	0.02	1.4

10⁻⁶],含量占到Qⁿ总量的98.6%。这说明S₂NC在碱的作用下,聚合度较高的[SiO₄]⁴⁻四面体逐步发生解聚,形成了Q¹到Q²为主的低聚合度的[SiO₄]⁴⁻四面体环境。

图8为不同固化时间基体相²⁹Si NMR谱比较,表4为其拟合分峰后的谱带分析。从图8中可以看出,随着固化时间的延长,²⁹Si NMR的共振峰逐渐向高频移动,表示[SiO₄]⁴⁻四面体的平均结合度逐渐提高。表4反映出,到7d后,基体相的[SiO₄]⁴⁻

表 4 样品 TZN_0 到 TZN_7 的拟合分峰谱带分析

Table 4 Simulant NMR peak analyses of Samples TZN_0 and TZN_7

样品号	[SiO ₄] ⁴⁻ 四面体环境	化学位移/ × 10 ⁻⁶	相对面积	含量/ %
TZN_0	Q ¹	- 77. 299	1. 00	69. 4
	Q ²	- 88. 355	0. 42	29. 2
	Q ³	- 96. 761	0. 02	1. 4
TZN_1	Q ¹	- 71. 403	0. 71	35. 0
	Q ²	- 80. 295~ - 86. 827	1. 32	65. 0
TZN_3	Q ¹	- 76. 546	1. 00	44. 1
	Q ²	- 82. 565~ - 88. 325	1. 15	50. 7
	Q ³	- 95. 511	0. 12	5. 2
TZN_7	Q ¹	- 77. 235	0. 49	17. 4
	Q ²	- 82. 727~ - 88. 597	1. 80	63. 8
	Q ³	- 94. 688~ - 98. 936	0. 53	18. 8

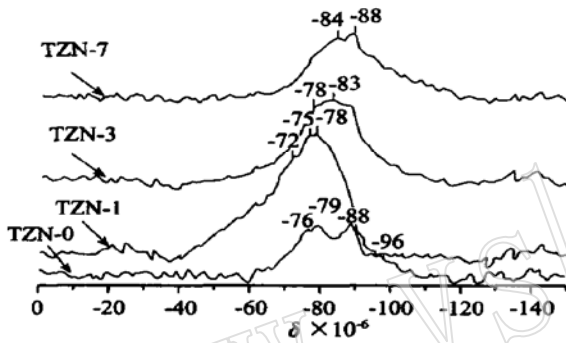


图 8 不同固化时间基体相²⁹Si NMR 谱
Fig. 8 ²⁹Si NMR spectra of gels of different solidification time spans

四面体表现为 Q² 环境为主, 其含量占 Qⁿ 总量的比例由固化开始的 28. 1% 变化到 63. 8%, Q³ 环境也有所增加, 含量占 Qⁿ 总量的比例由固化开始的 1. 4% 增长到 18. 8%, 说明 S_{NC} 在碱作用下解聚的 [SiO₄]⁴⁻ 四面体单聚体随着固化时间的延长又重新发生了聚合反应。最终形成的基体相则主要表现为 Q² 环境, 即形成了链状硅酸盐结构为主的 [SiO₄]⁴⁻ 四面体的聚合体。这也从另一角度解释了红外光谱分析中聚合度变化的现象。

3 结论

矿物聚合材料基体相在形成过程中, 表现为自身 [SiO₄]⁴⁻ 四面体在碱的作用下发生解聚又重新聚合的变化过程。聚合后的基体相在结构上呈现为非晶质相, 并形成了致密的块体。

Reference

Davidovits J. 1994. Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the

resulting development of very early high strength cement [J]. J Mater. Educ., 16: 91~ 137.

Davidovits J, Schmitt R E and Friehmelt V. 1993. Microwave processing of geopolymer_cement_based waste forms [J]. Ceram. Trans., 36: 61~ 72.

Fang Yonghao. 2003. Principles of high resolution solid_state nuclear magnetic resonance and its application in research of cement chemistry [J]. Journal of Building Materials, 6(1): 54~ 60 (in Chinese with English abstract).

Ma Hongwen, Bai Zhimin, Wang Wanjin, et al. 2000. Synthesis of zeolite molecular from calcined K_feldspar power [P]. Patent Bulletin: ZL 96120734. 5 (in Chinese).

Ma Hongwen, Ling Fake, Yang Jing, et al. 2002. Preparation of mineral polymer from potassium feldspar wastes: an experimental study [J]. Earth Science, 27(5): 576~ 583 (in Chinese with English abstract).

Ma Hongwen, Yang Jing, Ren Yufeng, et al. 2002. Mineral polymer: current developments and prospects [J]. Earth Science Frontiers, 9(3): 397~ 407 (in Chinese with English abstract).

Phair J W, van Deventer J S J and Smith J D. 2000. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash_based geopolymers [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 39: 2 925~ 2 934.

Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J and Lukey G C. 2003. The characterization of source materials in fly ash_based geopolymers [J]. Materials Letters, 57: 1 272~ 1 280.

Wang Gang, Ma Hongwen, Feng Wuwei, et al. 2003. Preparation of mineral polymer from potassium_distilled waste residue and fly ash: an experimental study [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 453~ 457 (in Chinese with English abstract).

Wang Gang, Ma Hongwen, Ren Yufeng, et al. 2004. Study on preparation of mineral polymer from fly ash [J]. Industrial Minerals & Processing, 33(5): 24~ 27 (in Chinese with English abstract).

Yang Jing, Ma Hongwen, Wang Yingbin, et al. 2000. Synthesizing zeolite molecular sieve and preparing potassium carbonate from nepheline syenite of western Anhui Province [J]. Geoscience, 14(2): 153~ 157 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 方永浩. 2003. 固体高分辨率核磁共振在水泥化学研究中的应用[J]. 建筑材料学报, 6(1): 54~60.
- 马鸿文, 白志民, 王万金, 等. 2000. 用钾长石制取沸石分子筛的工艺[P]. 中国发明专利, ZL 96120734. 5.
- 马鸿文, 凌发科, 杨静, 等. 2002. 利用钾长石尾矿制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 地球科学, 27(5): 576~583.

- 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 2002. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前缘, 9(3): 397~407.
- 王刚, 马鸿文, 冯武威, 等. 2003. 利用提钾废渣和粉煤灰制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 453~457.
- 王刚, 马鸿文, 任玉峰, 等. 2004. 利用粉煤灰制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 化工矿物与加工, 33(5): 24~27.
- 杨静, 马鸿文, 王英滨, 等. 2000. 皖西霞石正长岩合成沸石分子筛及提钾的实验研究[J]. 现代地质, 14(2): 153~157.

2003年度部分地质学类期刊影响因子一览表

排名	刊名	影响因子	备注	排名	刊名	影响因子	备注
1	岩石学报*	2.629	3	23	地震地质*	0.754	127
2	中国科学D*	2.398	5	24	石油实验地质*	0.741	133
3	矿床地质*	2.176	7	25	海洋地质与第四纪地质*	0.732	139
4	地球物理学报*	1.974	8	26	地球物理学进展*	0.703	153
5	冰川冻土*	1.805	10	27	地层学杂志*	0.675	166
6	地质学报*	1.767	11	28	矿物学报*	0.645	185
7	地质论评*	1.431	27	29	中国岩溶*	0.610	197
8	地球化学*	1.344	28	30	古脊椎动物学报*	0.556	237
9	岩石矿物学杂志*	1.270	33	31	矿物岩石地球化学通报	0.548	242
10	地质科学*	1.254	34	32	现代地质*	0.523	267
11	第四纪研究*	1.172	43	33	微体古生物学报*	0.523	267
12	地球学报*	1.030	60	34	地质与勘探*	0.512	288
13	地球科学进展*	0.980	71	35	古生物学报*	0.478	344
14	古地理学报	0.978	72	36	水文地质工程地质*	0.417	437
15	岩矿测试	0.918	83	37	自然科学进展*	0.410	448
16	地学前缘*	0.891	88	38	吉林大学学报地球科学版*	0.404	461
17	科学通报*	0.891	88	39	地质科技情报*	0.394	472
18	高校地质学报*	0.841	106	40	极地研究	0.394	472
19	地球科学*	0.805	113	41	地质力学学报	0.344	566
20	沉积学报*	0.804	114	42	大地构造与成矿学*	0.341	570
21	中国地质*	0.756	124	43	成都理工大学学报*	0.323	613
22	地质通报(原中国区域地质)	0.755	125	44	矿物岩石*	0.303	659

本表数据引自《2004年版中国科技期刊引证报告》(中国科学技术信息研究所编);备注指各期刊在当年入编的1576种期刊中的影响因子总排序; *表示该期刊为北京大学出版社出版的《中文核心期刊要目总览》(2004版)中的核心期刊。