

文章编号: 1000-6524(2003)04-0453-05

利用提钾废渣和粉煤灰制备矿物聚合材料的实验研究

王刚, 马鸿文, 冯武威, 丁秋霞

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 利用富钾岩石提钾后的废渣代替硅酸钠(钾)、大部分高岭石和氢氧化钠(钾), 以粉煤灰为主要原料, 制备出矿物聚合材料, 并采用正交实验确定其优化工艺条件为: 煅烧高岭石用量为10%~15%, 废渣用量约35%, 氢氧化钠用量为5%~6%。代表性样品的7d抗压强度可达到40~50 MPa, 耐酸性、耐碱性分别为99.99%和100%, 密度1.77~1.88 g/cm³, 收缩率0.13%~0.28%, 导热系数0.48~0.51 W/m·K, 平均硬度3.43。X射线粉末衍射分析表明, 由铝硅酸盐聚合反应形成的基体相呈非晶态。扫描电镜分析絮凝状的基体相与粉煤灰玻璃体结合紧密, 从而为制品具备良好的力学性能提供了结构基础。该矿物聚合材料成本低廉, 同时又能利用粉煤灰等工业固体废物而达到改善环境的目的。

关键词: 富钾岩石; 提钾废渣; 矿物聚合材料; 粉煤灰

中图分类号: P579; X705

文献标识码: A

The preparation of mineral polymer from potassium distilled waste residue and fly ash: an experimental study

WANG Gang, MA Hong_wen, FENG Wu_wei and DING Qiu_xia

(School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Fly ash was used as the main material to prepare mineral polymer in this study. The potassium distilled waste residue obtained from potassium rich slate was used as the raw material to replace sodium (potassium) silicate, calcined kaolin, sodium (potassium) hydroxide which are frequently used abroad to prepare mineral polymer. In this way, mineral polymer was prepared. The optimal technical parameters were determined by the orthogonal experiments: the weight proportions of calcined kaolin, waste residue and sodium hydroxide are about 10%~15%, 35% and 5%~6%, respectively. Compressive strengths of the representative mineral polymer samples were tested up to 40~50 MPa after 7d's solidification. Tests show that the acid and alkali resistances of the samples are 99.99% and 100%, respectively, and their density, contractility, thermal conductivity and mean rigidity are 1.77~1.88 g/cm³, 0.13%~0.28%, 0.48~0.51 W/m·K and 3.43, respectively. XRD analysis shows that the matrix phase is amorphous. SEM photograph analysis shows that the floccule matrix phase is combined closely with the glass phase of the fly ash, which provides a good structural basis for the samples. The cost of mineral polymer is low, and it can improve the environment by the utilization of offal-like fly ash.

Key words: potassium rich rock; potassium distilled waste residue; mineral polymer; fly ash

矿物聚合材料(geopolymer)是近年来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(马鸿文等,2002a)。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,与高岭石粘土和适量碱硅酸盐溶液充分混合后,在20~120℃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 *et al.*, 1988; Ikeda, 1998)。目前,国内外制备矿物聚合材料,除工业固体废物或铝硅酸盐矿产品为主要原料外,配料还需高岭石(约1/3)、硅酸钠(钾)和氢氧化钠(钾)(Van Jaarsveld *et al.*, 1999; Phair *et al.*, 2001; Swanepoel *et*

收稿日期: 2003-07-25; 修订日期: 2003-09-22

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, 博士研究生, 矿物岩石材料学专业。

al., 2002; 马鸿文等, 2002b; 任玉峰等, 2003)。将富钾岩石粉磨至 200 目, 并与 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) 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)。粉煤灰为热电厂生产的副产品, 我国每年排放量达 2×10^8 t 以上, 其累积堆放量约为 40×10^9 t, 不仅加剧了对环境的污染, 也造成了能源和资源的巨大浪费, 迄今为止, 我国对粉煤灰的利用率还不到 30% (张云升等, 2003)。因此, 研究利用粉煤灰制备矿物聚合材料具有重要的社会经济效益。本文利用提钾废渣和粉煤灰, 并添加少量氢氧化钠, 研究制备矿物聚合材料的可行性, 并在此基础上讨论聚合反应机理。

1 材料制备实验

1.1 实验原料

主要原料为白云鄂博富钾岩石提取碳酸钾后的硅铝质废渣、粉煤灰以及少量的高岭石和氢氧化钠(分析纯)。

粉煤灰采自华北某热电厂, 其中 SiO_2 、 Al_2O_3 总量

($w_B/\%$) 达 85% 以上(表 1), 据 X 射线粉末衍射分析, 其主要物相为莫来石和玻璃相(图 1)。X 射线衍射分析由中国地质大学(北京)X 光粉晶衍射室陈荣秀采用日本理学 Rigaku 公司产 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 $\text{DS}=\text{SS}=1^\circ$, $\text{RS}=0.15 \text{ mm}$ 。

富钾岩石经选矿后得到的钾长石粉经中温焙烧得到熟料。熟料经水浸并通入 CO_2 酸化后固液分离出的滤液用于制备碳酸钾(马鸿文等, 2000; 杨静等, 2000), 呈胶体状的滤渣称为提钾废渣, 主要成分为硅铝质(表 1), 将其自然风干至含水率为 50% 左右, 用于制备矿物聚合材料。胶状废渣在 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, 即废渣脱水后形成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 2)。粘土-水胶体化学表明, 胶体颗粒表面带负电荷, 可以吸附溶液中的正电荷如 Na^+ 和 K^+ (陆佩文, 1991)。 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: 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胶态的硅、铝及钠, 可以替代硅酸钠(钾)和部分高岭石、氢氧化钠(钾)。

表 1 实验用粉煤灰(B_F_1)和提钾废渣(S_NC)的化学分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Chemical analyses of fly ash (B_F_1) and potassium distilled waste residue (S_NC)

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
B_F_1	45.90	1.59	42.11	2.20	1.03	0.01	2.09	2.44	0.12	0.52	0.46	0.24	0.0	99.44
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

注: 中国地质大学(北京)化学分析室湿法化学分析, 分析者龙梅。

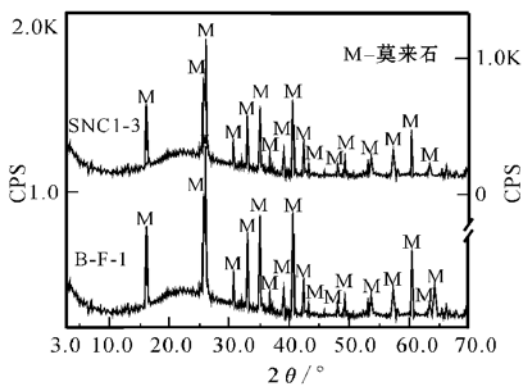


图 1 粉煤灰和样品 SNC1_3 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD patterns of fly ash and SNC1_3 sample

煅烧高岭土为美国 ENGELHARD 公司的 SATINTON 系列产品, 呈高度细化的粉体, 平均粒径为 $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。红外光谱分析表明, 样品在 $750 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ 处出现一加宽特征谱(图 3), 反映部分 Al 以活性较高的 5 次配位形式存在, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Al}-\text{O}$ 键, 导致两者非对称伸缩振动相互叠加。X 射线衍射分析表明, 高岭石的特征衍射峰大部分已经消失

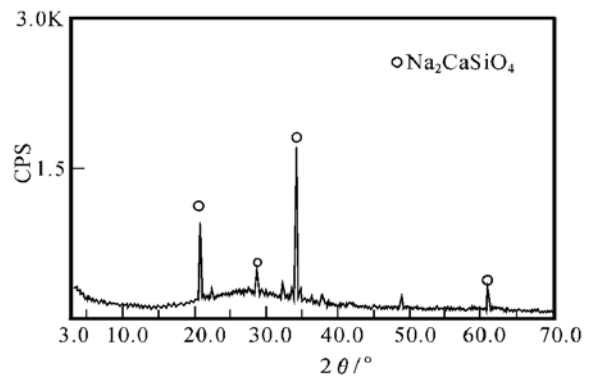


图 2 提钾废渣的 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD patterns of potassium distilled waste residue

(图 4), 说明煅烧后由于 OH^- 的脱出而使高岭石结构遭到破坏, 形成了反应活性较高的偏高岭石。

1.2 实验过程

采用提钾废渣和粉煤灰制备矿物聚合材料的基本工艺流程示意如下: 配料混合 → 碱硅酸盐胶体 → 配制砂浆 → 装模成型 → 静置固化 → 脱模 → 成品。

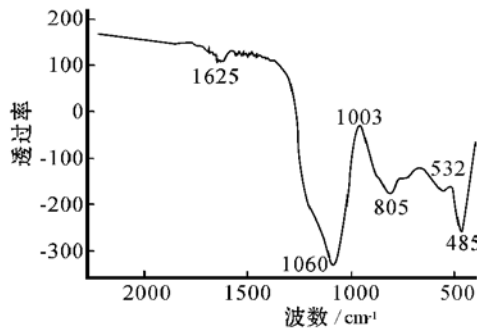


图 3 高岭土的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectrum of kaolin

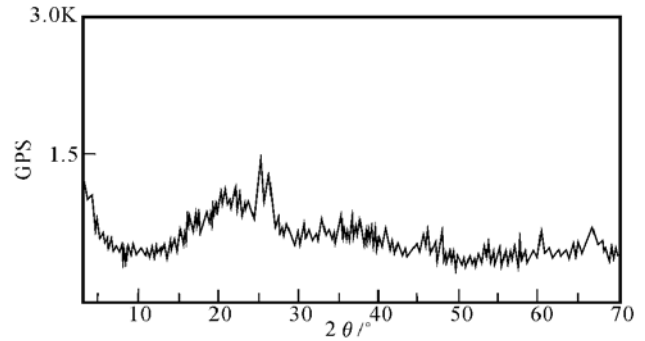


图 4 煅烧高岭土的 X 射线粉晶衍射图
Fig. 4 XRD patterns of calcined kaolin

按照配料组成,称取粉煤灰和煅烧高岭石,置入搅拌器中充分混合,称取氢氧化钠和提钾废渣,置于混料器中混合均匀,得碱硅酸盐混合胶体,将固体物料倒入装有混合胶体的容器中,充分搅拌均匀,得混合砂浆。将混合砂浆置于直径为 2.9 cm 的圆柱体模具中,代表性样品使用 70.7 mm × 70.7 mm × 70.7 mm 立方模具成型。装模后在压机上持续加压约 4 MPa 约 30 s,立方模具成型的样品加压后高度为 45 mm 左右。将试样置于自动恒温干燥箱中,固化温度选取 20℃、35℃和 60℃,先养护 1d。试样脱模后再置于干燥箱中继续分别养护 2d、6d、13d、20d、27d 得到成品。

2 结果与讨论

2.1 最优化配料组成的确定

以配料粉煤灰、废渣、煅烧高岭石和氢氧化钠中后 3 个独立组份作为影响因素对其进行了 $L_9(3^3)$ 3 因素 3 水平的正交实验设计,结果见表 2。正交实验结果表明:9 个样品的 7d 抗

表 2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

实验号	w _B /%			7d 抗压强度 /MPa
	煅烧高岭石用量	废渣用量	NaOH 用量	
SNC1_1	10	25	4	21.81
SNC1_2	10	30	5	43.09
SNC1_3	10	35	6	49.15
SNC1_4	15	25	5	30.07
SNC1_5	15	30	6	44.53
SNC1_6	15	35	4	38.40
SNC1_7	20	25	6	21.66
SNC1_8	20	30	4	25.30
SNC1_9	20	35	5	43.32
K(j, 1)	38.02	24.51	28.50	
K(j, 2)	37.67	37.64	38.83	
K(j, 3)	30.09	43.62	38.45	
级差	7.93	19.11	9.95	

压强度均超过 20 MPa,其中大部分已经超过 30 MPa。虽然 3 个因素的级差都比较大,但是第 1 个因素的 1 水平、2 水平之间和第 3 个因素的 2 水平、3 水平之间已经相差不大。废渣用量在超过 35% 时存在成型上的困难,故将其优化值定在 35% 左右。经大量重复性实验,最终确定其优化工艺条件为:煅烧高岭石用量为 10% ~ 15%、废渣用量约为 35%、氢氧化钠用量为 5% ~ 6%。由表 2 可以看出,样品 SNC1_3 的配方符合优化工艺条件范围,且其抗压强度最高,故将其作为代表性样品做扩大实验。

2.2 固化时间与固化温度对成品性能的影响

固化温度选取了 20℃、35℃和 60℃,测得样品 SNC1_3 固化 7d 的抗压强度分别为 18.0 MPa、48.1 MPa 和 50.3 MPa。可以看出,35℃时材料的抗压强度比 20℃时有较大提高,而 60℃时材料的抗压强度比起 35℃时变化不明显。这表明,固化温度在 35℃时,原料之间的聚合反应已基本趋于完成,再升高固化温度,强度变化不大。分别选取了固化时间 3d、7d、14d、21d 和 28d,测得样品 SNC1_3 在固化温度为 35℃时的抗压强度分别为 6.9 MPa、48.1 MPa、50.5 MPa、50.5 MPa 和 50.6 MPa。可以看出,7d 时材料的抗压强度比 3d 时有较大提高,而从 7d 到 28d 材料的抗压强度变化不大,表明固化时间为 7d 时原料之间的聚合反应已基本趋于完成,再增加固化时间,强度变化不明显。

2.3 成品的理化性能

将样品 SNC1_3 按相同工艺条件制成数块,分别测试其耐酸碱性、密度、收缩率、导热系数、硬度和抗压强度。

(1) 耐酸碱性:化学稳定性即材料抵抗有害介质侵蚀的能力,是衡量建筑材料的重要参数之一。建筑工程要求材料在活性化学介质(活性气体、酸、碱、盐溶液等)中能保持原有性能,其表面颜色、质量等的变化愈小,则其化学稳定性愈好。依据 GB9966-2001 对质量为 162.78 g 的样品 SNC1_3 的耐酸碱性进行了测试,结果经酸、碱处理后样品质量分别为 162.62 g 和 162.78 g,样品耐酸性为 99.99%,耐碱性为 100.00%。可见样品具有良好的耐酸、耐碱性能。

(2) 密度、收缩率:密度和收缩率测试结果表明,样品的

密度介于 $1.77 \sim 1.88 \text{ g/cm}^3$ 之间,略低于建筑用承重墙面砖的密度($1.8 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$),适宜作轻质建筑材料。此外,制品的线收缩率很小,仅为 $0.13\% \sim 0.28\%$,明显低于水泥的收缩率($1\% \sim 5\%$),适合于大型工程地基或路面浇筑施工。

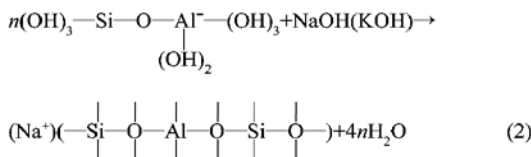
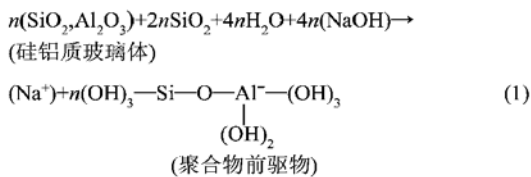
(3) 导热系数:导热系数也是衡量建筑材料的重要参数之一。采用中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室的 GRD_II 型热导仪对样品 SNC1_3 进行了导热系数的测定。结果表明,样品的导热系数为 $0.48 \sim 0.51 \text{ W/m}\cdot\text{K}$,低于红砖的导热系数 $0.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (GB 5101_98),因此,矿物聚合材料用于墙体材料中,在保温方面优于建筑用承重墙面砖。

(4) 硬度:采用中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室的德国产 POL_BK 型显微硬度仪测得样品 SNC1_3 基体相的摩氏硬度值为 3.43,其值偏低。材料的硬度影响到其耐磨性,但此类材料如用在替代建筑用墙面砖方面,则不存在耐磨性低的问题。

(5) 抗压强度:在中国建筑材料科学研究院对样品 SNC1_3 按照现行的混凝土路面砖的行业标准要求测试了其抗压强度,结果如下:单块最小值 46.1 MPa ,平均值 52.8 MPa ,均高于行业标准(最小值 $\geq 42.0 \text{ MPa}$,平均值 $\geq 50.0 \text{ MPa}$),抗压强度符合 JC/T 446_2000 标准中 C₅₀ 强度等级指标要求,超过承重墙面砖的国标要求(GB/T 5101_98),因而可用作良好的建筑材料。

3 聚合反应机理

矿物聚合反应为铝硅酸盐的聚合反应,是一个放热脱水的过程。反应以水为介质,聚合后又将大部分水排除,少量水则以结构水的形式取代 $[\text{SiO}_4]$ 中一个 O 的位置。聚合作用过程即各种铝硅酸盐 (Al^{3+} 呈 IV 或 V 次配位) 与强碱性硅酸盐溶液之间的化学反应 (Xu *et al.*, 2000), 下式给出了其反应过程:



上式反映了粉煤灰中的玻璃体相在碱的激发下,以废渣中的硅铝质胶体为结构模板剂,由单聚的硅铝氧四面体逐渐生成铝硅酸盐多聚体的过程。反应生成的聚合物骨架即为基体相的基本结构。

目前对矿物聚合材料的反应机理及基体相的内部结构等缺乏有效研究手段。马鸿文等 (2002a) 研究认为其物相的基

本组成为基体相和起骨架作用的骨料。本实验制备的材料中的基体相是由废渣在强碱性环境下与粉煤灰颗粒形成的铝硅酸盐高聚物即凝胶相 $[\text{M}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ 排除多余水分固结硬化而形成的。在材料固结过程中,铝硅酸盐凝胶相与粉煤灰颗粒之间发生化学反应,在二者界面上形成了新的化学键,从而形成了具有一定强度的材料。样品 SNC1_3 的 X 射线衍射分析与粉煤灰的衍射图 (图 1) 对比发现,样品 SNC1_3 中粉煤灰的莫来石的特征衍射峰有所降低,说明在样品固化过程中粉煤灰颗粒与废渣在碱条件下发生了聚合反应,并生成硅铝酸盐凝胶相,进而在未反应的粉煤灰颗粒界面上形成新的化学键。图 1 中样品 SNC1_3 没有新的衍射峰出现,而且曲线底部相对抬高,表明固化反应中没有新的晶相生成,但非晶质相的比例相对增加,形成的基体相在结构上呈非晶态。

材料的抗压强度是由其内部微观结构决定的。要提高材料的抗压强度,必须使材料内部结构紧密,尽量减少缺陷。图 5 为样品 SNC1_3 自然断裂面的 SEM 照片。从图中可以看出,聚合反应生成的铝硅酸盐基体相呈絮凝状,与粉煤灰玻璃体结合较紧密,从而为材料形成良好的力学性能提供了结构基础。

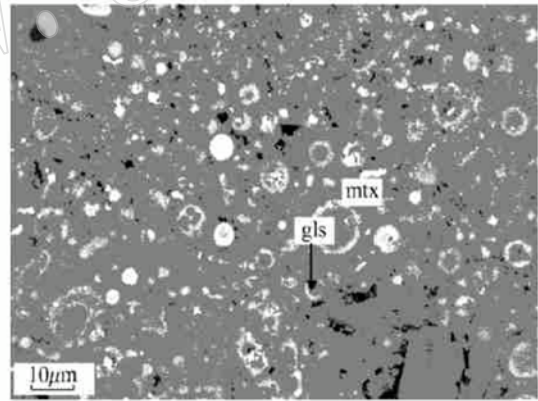


图 5 样品 SNC1_3 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of SNC1_3 sample
mtx—基体相; gls—粉煤灰玻璃体
mtx—matrix phase; gls—glass phase

4 产业化前景

利用富钾岩石提钾后的硅铝质废渣生产矿物聚合材料,既可利用提钾过程中产生的全部废渣,又能大量消耗热电厂排放的粉煤灰,从而实现工业固体废物的减量化,有效地改善区域生态环境。目前,我国对矿物聚合材料的质量要求尚无相应的国家标准,本研究粗略对实验制备的材料进行成本分析:假设粉煤灰用量 45%,氢氧化钠用量 5%,煅烧高岭石用量 15%,其余为提钾废渣,按生产 1t 材料计,成本每吨约为 187.5 元,比水泥成本(约 250 元/吨)节省 1/4 以上。可见,利

用提钾废渣和粉煤灰生产矿物聚合材料兼有良好的经济效益和长远的环境效益,有利于减少矿业开发过程中对区域生态环境的破坏,实现矿山企业的可持续发展。

5 结论

(1) 采用正交实验确定制备该矿物聚合材料的优化工艺条件为:煅烧高岭土用量为10%~15%,废渣用量约为35%,氢氧化钠用量为5%~6%。固化温度为35℃,养护时间7d。制品的7d抗压强度可达40~50 MPa,超过承重墙面砖的国标要求,且制品的其他理化性能良好,可用作建筑结构材料。

(2) 聚合反应形成的物相为基体相,X射线衍射表明其为非晶质物质。絮凝状的基体相与粉煤灰玻璃体结合紧密,从而为材料形成良好的力学性能提供了结构基础。

(3) 利用富钾岩石提钾后的硅铝质废渣制备矿物聚合材料,可同时大量消耗粉煤灰等工业固体废物,有效地改善区域生态环境,且成本低廉,具有可观的经济效益,因而具有良好的产业化前景。

Reference

Davidovits J. 1988. Geopolymer Chemistry and Properties [M]. Geopolymer' 88, 1st European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France, 1: 25~48.

Ikeda K. 1998. Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use[J]. Shigen to Sozai, 114: 497~500.

Lu Peiwen. 1991. Physical Chemistry of Silicate [M]. Beijing: Publishing House of DongNan University, 129~133(in Chinese).

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. 2002a. 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. 2002b. Mineral polymer: current developments and prospects[J]. Earth Science Frontiers, 9

(3): 397~407(in Chinese with English abstract).

Phair J W and Van Denventer J S J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste_based inorganic polymers[J]. Minerals Engineering, 14(3): 289~304.

Ren Yufeng, Ma Hongwen, Wang Gang, et al. 2003. Experimental study of the geopolymers synthesized with gold_tailings [J]. Geoscience, 17(2): 171~175(in Chinese with English abstract).

Swanepoel J C and Strydom C A. 2002. Utilisation of fly in a geopolymeric material [J]. Applied Geochemistry, 17: 1143~1148.

Van Jaarsveld J G S and Van Denventer J S J. 1999. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste_based geopolymers[J]. Cement and concrete research, 29: 1189~1200.

Xu H and Van Denventer J S J. 2000. The geopolymerization of aluminosilicate minerals [J]. Int. J Miner. Process, 59: 247~266.

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).

Zhang Yunsheng, Sun Wei, Sha Jianfang, et al. 2000. Study on preparation on geopolymer based reactive powder concrete and properties thereof [J]. Architecture Technology, 34(2): 131~132(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陆佩文. 1991. 硅酸盐物理化学[M]. 南京: 东南大学出版社, 129~133.

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. 2002a. 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. 2002b. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前缘, 9(3): 397~407.

任玉峰, 马鸿文, 王刚, 等. 2003. 利用金矿尾砂制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 现代地质, 17(2): 171~175.

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.

张云升, 孙伟, 沙建芳, 等. 2002. 地聚合物基活性粉末混凝土的制备及特性研究[J]. 建筑技术, 34(2): 131~132.