文章编号:1007-9629(2022)02-0178-06

赤泥地聚物水泥力学性能和聚合机理

刘俊霞[1], 李忠育[1], 张茂亮[2], 王帅旗[1], 海 然[1,*]
(1.中原工学院 建筑工程学院,河南 郑州 450007;
2.河南建筑材料研究设计院有限责任公司,河南 郑州 450002)

摘要:以活化赤泥和矿渣为主要原料制备了赤泥地聚物水泥(RMPC),研究了矿渣掺量、激发剂(水玻璃)模数及其掺量对RMPC力学性能和聚合机理的影响.结果表明:矿渣显著改善了RMPC砂浆的力学性能,其掺量为40%时,RMPC砂浆的抗压强度最高;水玻璃模数为1.5或1.2时,RMPC砂浆的抗压强度和抗折强度最佳;当水玻璃模数为1.5时,RMPC砂浆的抗压强度随水玻璃掺量增大而增大,且水玻璃掺量为20%时,RMPC抗折强度最高;赤泥和矿渣中的活性硅、铝组分在水玻璃作用下,参与地质聚合反应和水化硬化过程,生成以类沸石地聚物和水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶为骨架的地聚物结构.

关键词:赤泥;地聚物水泥;激发剂;矿渣;聚合机理
中图分类号:TU58 **文献标志码**:A **doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.02.010

Mechanical Property and Polymerization Mechanism of Red Mud Geopolymer Cement

LIU Junxia[1], *LI Zhongyu*[1], *ZHANG Maoliang*[2], *WANG Shuaiqi*[1], *HAI Ran*[1,*]
(1. School of Architectural Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
2. Henan Building Materials Research and Design Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Activated red mud and slag were used as the main raw material to prepare red mud geopolymer cement (RMPC). The effects of slag dosage, activator (sodium silicate) modulus and its dosage on mechanical properties and polymerization mechanism of RMPC were studied. The results show that slag can significantly improve the mechanical properties of RMPC mortar. When the dosage of slag is 40%, the compressive strength of RMPC mortar is on the highest. When the modulus of sodium silicate is 1.5 or 1.2, the compressive strength and flexural strength of RMPC mortar are on the best. When the modulus of sodium silicate is 1.5, the compressive strength of RMPC mortar increases with the increase of the dosage of sodium silicate, and the flexural strength is on the highest when the dosage of sodium silicate is 20%. The active silicon and aluminum components in red mud and slag participate in the geological polymerization reaction and hydration hardening process under the action of sodium silicate, and form the geopolymer structure with the framework of zeolite geopolymer and C-(A)-S-H gel.

Key words: red mud; geopolymer cement; activator; slag; polymerization mechanism

---

收稿日期:2020-10-20; 修订日期:2020-11-13
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51172155);河南省科技厅科技发展计划项目(162102210250);河南省教育厅重点科研计划项目(18A5600004,20A560026)
第一作者:刘俊霞(1972—),女,河南武陟人,中原工学院副教授,硕士生导师,博士.主要从事高性能水泥基复合材料和固体废弃物资源化的研究.E-mail: liujunxia80600@163.com
通讯作者:海 然(1978—),女,河南卫辉人,中原工学院教授,硕士生导师,博士.主要从事绿色高性能水泥基复合材料和结构的研究.E-mail: lilyhai_2001@163.com

赤泥是氧化铝工业的固体残渣，因具有高碱性致其利用率极低[1]，2017年全球堆存量已经达到40亿t，目前仍以每年1.2亿t的排放量增加[2-3]，其露天堆存严重破坏了堆场周边的生态环境[4]. 赤泥的矿物组成主要有针铁矿、长石、方解石和部分无定形铝硅酸盐，具有较低的潜在胶凝活性[5-6]. 地质聚合物是以偏高岭土或矿渣、粉煤灰和赤泥等固体废弃物为原材料制备的硅(铝)氧四面体三维网络聚合凝胶体，具有较高的强度、耐久性和良好的经济环境效应. 赤泥的高碱性有助于促进地聚物的合成，通过高温活化和复合激发可制备出良好力学性能的地聚物[7]，并与矿渣的碱激发反应具有良好的协同效应. 同时，适宜的复合碱激发剂组成和碱当量能有效激发活性铝硅盐矿物的潜在活性，改善地聚物水泥及其混凝土的抗压强度[8-10]. 粉煤灰、稻壳灰和偏高岭土等均能不同程度地改善赤泥地聚物的强度、刚度和延性[11-12]，但仍略低于偏高岭土地聚物.

本文在前期研究[13]的基础上，以低温煅烧结合机械研磨的活化赤泥和矿渣为主要原料制备赤泥地聚物水泥(RMPC)，研究矿渣掺量、激发剂模数及其掺量对RMPC力学性能的影响，并通过对3、7、28 d的RMPC净浆扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)分析，研究其聚合机理，为实现赤泥在绿色建筑材料领域的应用奠定基础.

1　试验

1.1　原材料

赤泥(RM)取自于中铝集团河南分公司荥阳高山镇赤泥堆场，pH值为12.3. 粒化高炉矿渣(S)为S95矿渣粉，比表面积为780 m^2/kg. 赤泥和矿渣的化学组成[1)]见表1. 激发剂(SS)为工业水玻璃，模数为2.85. 水泥(C)为山东鲁城水泥有限公司生产的P·Ⅰ 42.5级硅酸盐水泥. NaOH为分析纯试剂. 拌和水(W)为普通自来水.

表1　赤泥和矿渣的化学组成

Table 1　Chemical compositions of red mud and slag

w/%

Material	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	K_2O
RM	25.03	9.18	22.10	7.27	15.77	2.14	2.59
S	19.10	0.59	32.00	0.20	34.70	1.78	3.26

1.2　试验方法

1.2.1　赤泥的活化

根据GB/T 1596—2017《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》测定赤泥的活性指数，未活化赤泥的活性指数为0.68. 将赤泥在700 ℃下煅烧3 h，冷却后用水泥试验球磨机研磨15 min，过0.15 mm方孔筛获得活化赤泥，其活性指数提高至0.85.

1.2.2　RMPC砂浆的制备方法

水玻璃的初始模数为2.85，掺入NaOH调整至设计模数(0.9、1.2、1.5、1.8、2.1)；水玻璃掺量w_{SS}分别为0%、5%、10%、15%、20%、25%. RMPC的配合比见表2，表中w_{RM}、w_S分别为赤泥、矿渣的掺量. 根据GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》，对RMPC砂浆试件进行制备、成型、养护和性能测试. 鉴于活化赤泥的吸水性较强，为了保证砂浆的工作性和成型密实度，水胶比(m_W/m_C)设定为0.6. 为对比评价赤泥地聚物水泥的力学性能，以P·Ⅰ 42.5硅酸盐水泥为胶凝材料，制备m_W/m_C为0.6的对照组试件，其抗压、抗折强度分别为31.6、7.3 MPa.

表2　赤泥地聚物水泥配合比

Table 2　Mix proportions of red mud geopolymers

w_{RM}/%	w_S/%	SS	
		Modulus	w_{SS}/%
100	0	1.5	20
90	10	1.5	20
80	20	1.5	20
70	30	1.5	20
60	40	1.5	20
50	50	1.5	20
60	40	0.9-2.1	20
60	40	1.5	0-25

1.3　微观分析

采用日本理学JSM-6700F型SEM和PANalytical X′Pert PRO MPD型XRD分析水化产物微观形貌和矿物组成. 测试试样为RMPC净浆，标准养护至测试龄期，用酒精浸泡终止水化. 制作成5 mm左右近似立方体试样用于SEM测试；将其研磨并过75 μm方孔筛后，置于60 ℃真空干燥箱内烘干至恒重，用于XRD分析.

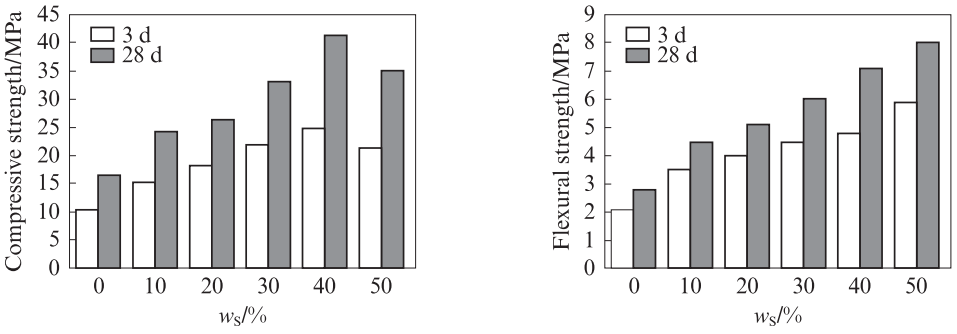
2　结果与分析

2.1　矿渣掺量对RMPC砂浆力学性能的影响

矿渣掺量对RMPC砂浆力学性能的影响见图1.

1)文中涉及的化学组成、掺量等均为质量分数.

由图1可见:RMPC砂浆的抗压强度随矿渣掺量的增大呈先增大再降低的趋势,当w_S=40%时,RMPC砂浆抗压强度最大,且其28 d抗压强度较未掺矿渣试样提高了150%;RMPC砂浆的抗折强度随矿渣掺量增大而增大,当w_S=50%时,RMPC砂浆的28 d抗折强度较未掺试样提高了122%,且高于硅酸盐水泥;当w_S≥20%时,RMPC砂浆的3 d抗压强度和抗折强度均高于硅酸盐水泥;当w_S≥30%时,RMPC砂浆的28 d抗压强度明显高于硅酸盐水泥.矿渣的活性指数介于1.05~1.15,明显高于活化赤泥,地聚物体系中活性铝、硅组分含量随着矿渣掺量的增大而增大,参与解聚和聚合反应的铝硅酸盐增加,赤泥地聚物水泥砂浆的力学性能得到改善.赤泥中的铁元素多赋存于赤铁矿、磁铁矿和脉石矿物中[14],活化赤泥和矿渣中的活性铝硅酸盐在水玻璃作用下,溶解出低聚硅铝酸盐,与氢氧化铁凝胶反应生成铁铝酸盐矿物,并进一步水化凝结有助于提高赤泥地聚物水泥砂浆的弯拉性能[15].



(a) Compressive strength (b) Flexural strength

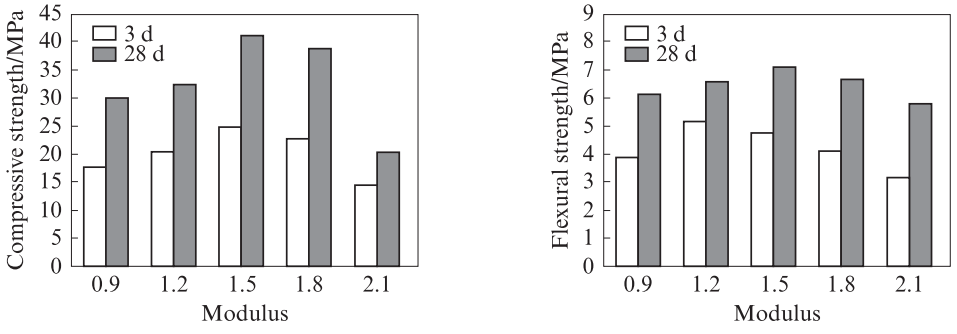
图1 矿渣掺量对RMPC砂浆力学性能的影响

Fig. 1 Effects of w_S on mechanical properties of RMPC mortars

2.2 水玻璃模数和掺量对RMPC砂浆力学性能的影响

2.2.1 水玻璃模数的影响

图2为水玻璃模数对RMPC砂浆力学性能的影响.由图2可见:随着水玻璃模数的增加,RMPC砂浆的抗压强度和抗折强度均呈先上升后下降的趋势;当水玻璃模数为1.5时,RMPC砂浆28 d抗压强度和抗折强度最大;当水玻璃模数≥1.2时,砂浆3、28 d的抗压强度均大于硅酸盐水泥,抗折强度则低于硅酸盐水泥.赤泥和矿渣中的Al—O—Si、Si—O—Si、Al—O—Al在OH^-作用下断裂,即发生解聚反应,生成低聚硅铝酸盐.在碱性条件下,低聚硅铝酸盐和水玻璃中的活性氧化硅发生聚合反应,生成类沸石结构的链状铝硅酸盐凝胶,并随着龄期的增加其聚合度和结晶度逐渐增大,力学性能相应提高.水玻璃模数较低时为强碱性条件,地质聚合反应更容易进行,但矿渣中CaO的溶解和反应受到抑制,矿渣和赤泥的水化反应水平相对较低;水玻璃模数较高时为弱碱性条件,对矿渣的水化反应更为有利,但地质聚合反应的水平反而较低[16];水玻璃模数中等时,赤泥和矿渣在碱性环境中先后发生地质聚合反应和水化反应,生成类沸石结构和水化硅(铝)酸钙(C-S(A)-H)凝胶2类互相填充的凝胶共存体.



(a) Compressive strength (b) Flexural strength

图2 水玻璃模数对RMPC砂浆力学性能的影响

Fig. 2 Effects of sodium silicate modulus on mechanical properties of RMPC mortars

2.2.2　水玻璃掺量的影响

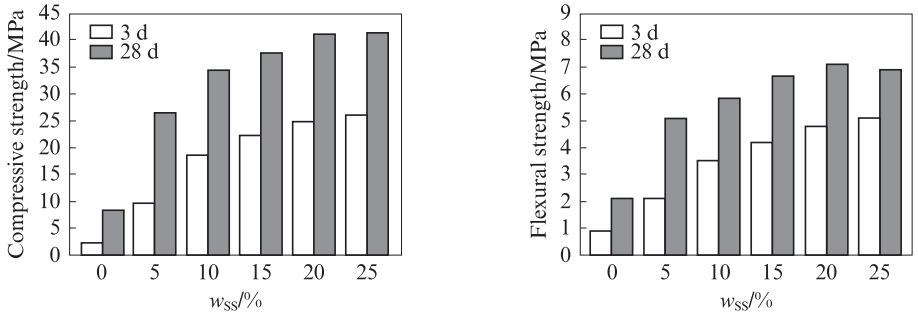
图3为水玻璃掺量对RMPC砂浆力学性能的影响.由图3可见：RMPC砂浆的抗压强度随着水玻璃掺量的增大而增大，而抗折强度则呈先增大后减小的趋势；水玻璃掺量较小时，砂浆抗压强度增幅较大，$w_{SS}\geqslant 15\%$时增幅降低，w_{SS}从20%增至25%时，其28 d抗压强度仅增加0.3 MPa；当$w_{SS}=20\%$时，RMPC砂浆的28 d抗折强度最高，达到7.1 MPa，但仍略低于硅酸盐水泥.在赤泥地聚物水泥凝结硬化过程中，水玻璃同时参与解聚和缩聚反应[13].随着水玻璃掺量的增大，体系中碱度和游离氧化硅含量增大，促进了活性铝硅酸盐的解聚、缩聚以及游离氧化硅在$Ca(OH)_2$存在下的水化反应的进程，赤泥地聚物水泥力学性能相应提高.

2.3　赤泥地聚物合成机理研究

本节赤泥地聚合物水泥的配合比为：$w_{RM}=60\%$；$w_S=40\%$；水玻璃模数为1.5，且$w_{SS}=20\%$.

2.3.1　赤泥地聚物水泥水化产物形貌分析

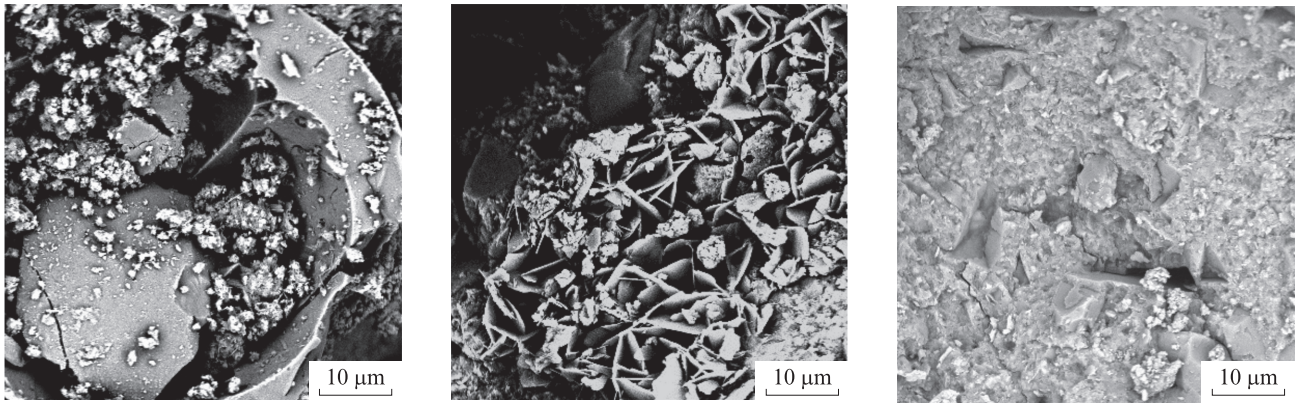
图4为不同龄期RMPC净浆的SEM照片.由图4可见：3 d时赤泥地聚物结构疏松多孔，局部有棉絮状结构；7 d时赤泥地聚物水化产物之间相互搭接形成了较为密实的整体，但存在少量的孔隙，局部还能看到相互叠加的花瓣状水化产物；28 d时可观察到微细毛细孔和裂纹，硅铝质凝胶逐渐聚合形成类沸石结构，花瓣状产物相互搭接聚集成为无定形结构地聚物基体，地聚物水泥的致密性和强度随着龄期的增加相应增大.



(a) Compressive strength　　(b) Flexural strength

图3　水玻璃掺量对RMPC砂浆力学性能的影响

Fig. 3　Effects of w_{SS} on mechanical properties of RMPC mortars



(a) 3 d　　(b) 7 d　　(c) 28 d

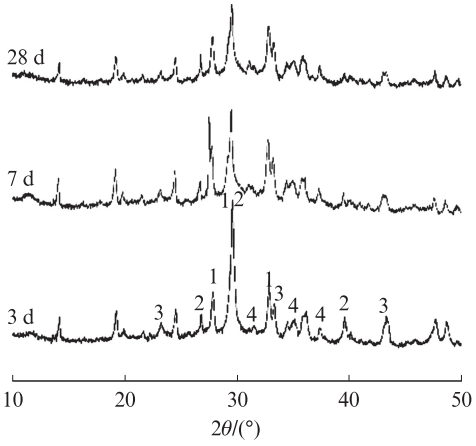
图4　不同龄期RMPC净浆的SEM照片

Fig. 4　SEM images of RMPC pastes at different ages

2.3.2　赤泥地聚物水泥水化产物矿物组成分析

图5为不同龄期RMPC净浆的XRD图谱.由图5可见：赤泥地聚物水泥各龄期XRD图谱中均存在钙霞石(cancrinite)、方解石(calcite)、钛铁榴石(melanite)和钠菱沸石(gmelinite)的特征峰；随着龄期的增加，钙霞石的特征峰逐渐减弱，钠菱沸石特征峰略增强，说明钠与矿渣、赤泥溶出的活性Al_2O_3、SiO_2反应生成不溶的钠菱沸石[16].结合SEM分析可知：在水化早期，赤泥和矿渣中的活性硅、铝组分在水玻璃的作用下发生地质聚合反应，形成无定型类沸石凝胶结构；在水化中后期，赤泥和矿渣中的部分活性Al_2O_3、SiO_2与矿渣中CaO消解而成的$Ca(OH)_2$反应，生成C-(A)-S-H胶凝性水化产物[9]，2种水化产物胶结赤泥中的钙霞石、方解石和钛铁榴石等矿

物,构成具有较高强度的地聚物骨架.



1:Cancrinite; 2:Calcite; 3:Melanite; 4:Gmelinite

图5 不同龄期RMPC净浆的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectra of RMPC pastes at different ages

3 结论

(1)赤泥地聚物水泥(RMPC)砂浆的抗压强度随矿渣掺量(w_S)的增大呈先增大后降低的趋势,抗折强度随矿渣掺量增大而增大.当w_S=40%时,RMPC砂浆抗压强度最大;当w_S≥20%时,RMPC砂浆3 d抗压、抗折强度均高于硅酸盐水泥;当w_S≥30%时,RMPC砂浆28 d抗压强度高于硅酸盐水泥;当w_S=50%时,RMPC砂浆28 d抗折强度高于硅酸盐水泥.

(2)RMPC砂浆各龄期的抗压强度和抗折强度随着水玻璃模数的增加均呈先上升后下降的趋势,水玻璃模数为1.5或1.2时抗压强度和抗折强度最高;水玻璃模数为1.5时,RMPC砂浆的抗压强度随着水玻璃掺量的增加而增大,而抗折强度呈先增大后减小的趋势;水玻璃掺量为20%时,RMPC砂浆28 d抗折强度最高,达到7.1 MPa,但仍略低于硅酸盐水泥.

(3)不同龄期RMPC净浆SEM和XRD图谱分析显示,赤泥和矿渣中的活性硅、铝组分在水玻璃作用下发生地质聚合反应和水化硬化过程,生成类沸石胶凝结构和水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶2类相互填充的凝胶共存体.

参考文献:

[1] 王延玲, 于存贞. 赤泥资源化应用技术关键及最新应用展望[J]. 轻金属, 2019(3):13-15.
WANG Yanling, YU Cunzhen. Key technologies of red mud resource utilization and prospects of latest technologies[J]. Light Metals, 2019(3):13-15. (in Chinese)

[2] RIVERA M R, ULENAERS B, OUNOUGHENE G, et al. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching [J]. Minerals Engineering, 2018, 119(10):82-92.

[3] XUE S G, WU Y J, LI Y W, et al. Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue:A comprehensive review [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2):268-288.

[4] GUO Y, ZHU F, WU C, et al. Dynamic change and diagnosis of physical, chemical and biological properties in bauxite residue disposal areas [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2):410-421.

[5] 王璐, 郝彦忠, 郝增发. 赤泥中有价金属提取与综合利用进展[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8):1697-1710.
WANG Lu, HAO Yanzhong, HAO Zengfa. Progress in valuable metal element recovery and utilization of red mud—A review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8):1697-1710. (in Chinese)

[6] MOSTAFA M, ZAHRA K, ALI A. Recycling of red mud for value-added applications: A comprehensive review [J]. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 2020, 2:561-582.

[7] HU W, NIE Q K, HUANG B S, et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes[J]. Journal Cleaner Production, 2018, 186:799-806.

[8] 丁崧, 陈潇, 夏飞跃, 等. 净水型赤泥-矿渣基地聚合物透水混凝土的研究[J]. 建筑材料学报,2020, 23(1):48-55.
DING Song, CHEN Xiao, XIA Feiyue, et al. Study on red mud-slag based geopolymer pervious concrete with function of water purification[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):48-55. (in Chinese)

[9] 丁铸,洪鑫,朱继翔,等. 碱激发赤泥-矿渣地聚合物水泥的研究[J]. 电子显微学报, 2018, 37(2):145-153.
DING Zhu, HONG Xin, ZHU Jixiang, et al. Alkali-activated red mud-slag cementitious materials[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2018, 37(2):145-153. (in Chinese)

[10] 刘英, 倪文, 黄晓燕, 等. 拜耳法低铁赤泥在电石渣-脱硫石膏体系中的水化硬化特性[J]. 材料导报, 2016, 30(14):120-124.
LIU Ying, NI Wen, HUANG Xiaoyan, et al. Characteristics of hydration and hardening of red mud of Bayer process in carbide slag-flue gas desulfurization gypsum system [J]. Materials Review, 2016, 30(14):120-124. (in Chinese)

[11] HE J, ZHANG J H, YU Y Z, et al. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture:A comparative study[J]. Construction and Building Materials, 2012, 30(5):80-91.

[12] HE J, JIE Y X, ZHANG J H, et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 37(1):108-118.

[13] 刘俊霞,杨艳蒙,王帅旗,等. 激发剂对赤泥地聚物砂浆力学性能的影响[J]. 无机盐工业,2020, 52(6):72-75.

LIU Junxia, YANG Yanmeng, WANG Shuaiqi, et al. The effect of chemical activator on mechanical property of red mud geopolymer mortar[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(6):72-75. (in Chinese)

[14] 范艳青,朱坤娥,蒋训雄. 赤泥中铁资源的回收利用研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(9):72-76, 102.
FAN Yanqing, ZHU Kun′e, JIANG Xunxiong. Study on comprehensive utilization of iron from red mud[J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2019(9):72-76, 102. (in Chinese)

[15] 胡勇. 拜耳法赤泥地聚物合成及铁对地聚物影响的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2017.
HU Yong. Study on synthesis of geopolymer from Bayer red mud and the effect of Fe species on this geopolymer[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017. (in Chinese)

[16] 崔潮,彭晖,刘扬,等. 矿渣掺量及激发剂模数对偏高岭土基地聚物常温固化的影响[J]. 建筑材料学报,2017, 20(4):536-542.
CUI Chao, PENG Hui, LIU Yang, et al. Influence of GGBFS content and activator modulus on curing of metakaolin based geopolymer at ambient temperature [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(4):536-542. (in Chinese)