doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.021

水玻璃模数对碱激发赤泥胶凝材料性能影响研究

党海笑,张金喜,王建刚

(北京工业大学 交通工程北京市重点实验室,北京 100124)

摘要:为探究赤泥回收利用方法,以烧结法赤泥为活性材料,不同模数的水玻璃溶液为激发剂,制备了赤泥基碱激发胶凝材料,测试了其力学性能及孔结构特征,并通过XRD、SEM及差热分析探究了其微观机理。试验表明,水玻璃模数对材料性能有较大影响,水玻璃模数为0.96时体系的激发效果最好,28 d抗压强度达到10.21 MPa。硬化试件的主要强度来源物质为水化硅酸钙凝胶,强度较高的材料其微观结构更为致密,碱激发产物数量更多。

关键词:赤泥;模数;碱激发;力学性能;微观机理

中图分类号:X758;TU528.01 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2020)09-0115-05

Effect of Sodium Silicate Modulus on Properties of Red Mud Alkali-Activated Cementitious Materials

DANG Hai-xiao, ZHANG Jin-xi, WANG Jian-gang

(Beijing Key Laboratory of Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to explore recovery and utilization of red mud, red mud based alkali-activated cementitious materials were prepared with sintered red mud as active materials and different modulus of water glass solution as activator. Mechanical properties and pore structure characteristics of cementitious materials were tested. Micro mechanism was explored by XRD, SEM and DTA. The results show that modulus of water glass has a big influence on properties of cementitious materials. Water glass with modulus of 0.96 has the best excitation effect, and compressive strength reaches 10.21 MPa in 28 d. Main source of strength of hardened specimen is calcium silicate hydrate. Higher strength materials have more fine microstructures and much more alkali-activated products.

Key words: red mud; modulus; alkali-activated; mechanical properties; micro mechanism

赤泥是我国金属冶炼过程中排放量最大的固体废弃物之一。据统计,我国赤泥的年平均排放量2 000万 t~3 000 万 t[1-2]。依据氧化铝不同的生产方式,一般情况下可以将赤泥分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥和联合法赤泥。各类赤泥的碱含量在5%~10%,排放到水中后的pH可达12~13[3],这类强碱类废弃物无论是排放到河海或是渗透到地表和地下,都会造成水土资源的严重污染,同时侵占大量土地资源。

在土建工程中混凝土已成为当今用途广、用量最大的建筑结构材料之一,但工业生产水泥所带来的环境污染及资源消耗问题已经成为人们日益关注的焦点。2018年6月国务院发布实施了《打赢蓝天保卫战三年行动计划》,计划中提出禁止重点区域内

收稿日期:2020-02-19

基金项目:北京市交通行业科技项目(2016-LZJKJ-01-006)

作者简介:党海笑(1995-),男,北京人,硕士研究生

新增水泥等产能,水泥工业以资源能源消耗型发展的模式必然受到冲击。在此背景下,研发新的绿色建筑材料成为一项紧迫而有意义的任务。碱激发胶凝材料生产以工业废弃物为原料,经碱性激发剂形成具有一定强度及耐久性的胶凝材料[4],相比于传统的硅酸盐水泥具有 CO_2 排放量低[5]、耐化学腐蚀性能优异等优势。烧结法赤泥富含硅、钙、铝等元素,自身具备较高活性,因此以赤泥为原材料制备碱激发胶凝材料是一条有效的废弃物环保再生利用途径。众多学者开展了赤泥回收利用的相关研究。王晓等[6]以赤泥、石灰岩和石灰石为原料制备了赤泥道路硅酸盐水泥,分析了赤泥的掺入对道路硅酸盐水泥凝胶形态和使用性能的影响。范艳青等[7]对澳大利亚赤泥进行了还原焙烧—磁选、熔炼生铁工艺试验,铁金属回收率可达94%以上。路坊海等[8]用提炼出铝钠铁后的赤泥残渣吸附水中氟,研究表明,通过优化调整温度、pH和残渣用量,除氟效率可达72.19%。

本文通过试验探究了不同模数水玻璃激发赤泥胶凝材料的力学性能变化规律,并通过XRD、SEM、孔隙率、热重分析等探究了反应机理,为推动赤泥基碱激发胶凝材料在工程中的应用提供借鉴,以期达到节能环保、废弃物利用的作用。

1 试验概况

1.1 原材料

赤泥选自山东某氧化铝厂排放的烧结法赤泥,主要矿物成分是碳酸钙、二氧化硅、氧化钙及少量的氧化铝和硫酸钙。将原状赤泥在105 ℃烘箱中烘干24 h后,置于6 kg球磨机中粉磨3 h,筛出粒径0~88 μm粉末待用。碱激发剂为不同模数的水玻璃溶液。

1.2 试验方法

分别采用模数n为1、0.99、0.98、0.96、0.93、0.90和0.86的水玻璃溶液作为碱激发剂制备碱激发赤泥净浆,水玻璃赤泥质量比均为0.35。

参照JTG E30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土实验规程》中"水泥胶砂强度检验方法(ISO法)"中介绍的水泥砂浆制备方法制备碱激发赤泥净浆试样,将制备好的试件放置于恒温恒湿(20 ℃±2 ℃,相对湿度60%±5%以上)环境中养护,测试其3、7、28、56和90 d抗压强度。

采用"可蒸发水含量法[9]"测定材料的孔隙量,试验中将大于30 nm的孔定义为大孔,小于30 nm则定义为小孔。材料的总孔隙率由真空饱水试件在105 ℃烘干至恒重时的失水量求得,大孔由真空饱水试件在90%相对湿度条件下失水量求得,小孔总孔隙率为总孔隙率与大空孔隙率的差值。

采用XRD-7000型X射线衍射仪进行矿物组成分析。JEOL JMS 6500F型场发射扫描电子显微镜观察反应产物的微观形貌。LABSYS EVO型TG/DTA热重/差热综合分析仪进行材料的热重分析。

2 结果与分析

2.1 抗压强度

不同模数碱激发赤泥胶凝材料的抗压强度如图1所示。由图1可知,在碱激发反应进行的各个龄期中,材料的抗压强度随着水玻璃模数的减小呈现先增大后减小的趋势,当模数为0.96时强度达到最高,其28 d抗压强度达到10.21 MPa。水玻璃模数低于0.96的试验组,在反应进行到28 d后材料的强度开始逐渐下降,且水玻璃模数小的碱激发材料强度衰减率大,而其余试验组试件抗压强度则继续增长。

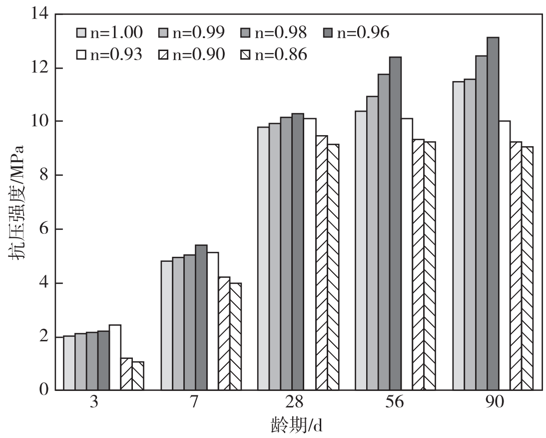

图1 不同碱激发赤泥胶凝材料抗压强度随龄期的变化情况

Fig. 1 Change of compressive strength with age of red mud cementitious materials activated by different alkali

强度试验表明,适当减小水玻璃模数能够提高碱激发赤泥胶凝材料强度,这主要是因为赤泥中存在的活性 SiO_2 会增强其他非晶相物质的稳定性,而降低水玻璃模数等同于降低活性氧化硅与氧化钠的摩尔比,从而增加水玻璃溶液pH,促进活性 SiO_2 溶解,进而激发原料中硅铝质矿物的活性[10]。但模数

过低的水玻璃溶液其碱度过高,会导致材料后期强度出现倒缩的现象,主要原因是:1)未反应的碱与空气中的 CO_2 结合生成碳酸盐,导致碱激发材料强度降低;2)混合料在高碱性环境下,反应速率过快,使得未反应的赤泥颗粒表面被生成的凝胶物质包裹,各类离子迁移受阻,导致水化反应不充分[11];3)$Ca(OH)_2$ 在高碱性环境下溶解度低,Ca^{2+} 数量较少,因此 Ca^{2+} 与溶液中硅酸根离子作用生成凝胶数量有限。在本试验条件下,水玻璃模数为 0.96 时激发效果最好,其 28 d 抗压强度达到 10.21 MPa。

2.2 孔隙率

不同碱激发赤泥胶凝材料孔隙率与强度的关系如图 2 所示。由图 2 可知,赤泥基碱激发胶凝材料总孔隙率在 17.48%～20.34%,其中大孔占总孔隙量的比例(大孔占比)为 1.74%～4.25%,小孔占总孔隙量的比例(小孔占比)为 98.26%～95.75%,证明碱激发赤泥胶凝材料孔结构组成以小孔为主。碱激发赤泥胶凝材料宏观力学性能与其微观孔结构特征联系紧密,不同材料的抗压强度与小孔占比呈正相关,即强度高的材料其小孔占比高;但与总孔隙量、大孔占比呈负相关,即强度高的材料其总孔隙量、大孔占比低。其原因在于,胶凝材料内部孔隙按其形成机理可分为气泡孔、毛细孔和凝胶孔。高强度材料结构致密,其碱激发反应进行充分,碱激发产物数量多,且产物之间连接紧密,可以填充在体积较大的气泡孔和毛细孔之中,因此材料呈现出总孔隙率、大孔含量较低的特征;而低强度材料由于生成的凝胶类物质数量有限,未能充分发挥填充大孔的作用,因此材料总孔隙率和大孔含量相对较高。

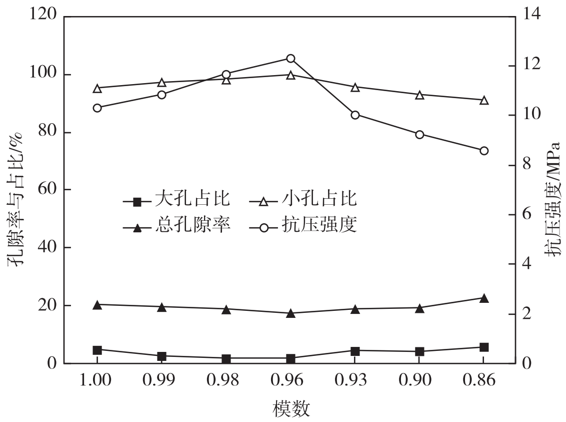

图 2　孔隙率与强度关系

Fig. 2　Relationships between porosity and strength

2.3 XRD

不同模数碱激发赤泥胶凝材料和原赤泥的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可知,原赤泥主要含 $CaCO_3$、铝酸三钙(C_3A)、和 SiO_2 三类晶相物质。不同模数碱激发赤泥胶凝材料经过 28 d 碱激发反应后,SiO_2 特征峰与原赤泥相比明显降低,说明在碱溶液作用下 SiO_2 晶体结构发生破坏。$2\theta=5°\sim10°$之间的玻璃相峰包明显变得平缓,在 2θ 为 46°和 32°附近均出现了明显的水化硅酸钙和斜方硅钙石特征峰,说明反应有新物质生成。XRD 结果说明在碱溶液的作用下,参加碱激发反应的物质主要为赤泥中的二氧化硅和玻璃相,而碳酸钙、C_3A 不参与碱溶液作用下的反应,反应产物主要为水化硅酸钙和斜方硅钙石,硬化浆体的主要强度来源物质是水化硅酸钙凝胶。史迪等[12]制备的碱激发赤泥材料,其胶凝体系内的水化硅酸钙是由赤泥中的硅灰石(β-C_2S)水化生成,本试验则是通过水玻璃水解、赤泥中活性 SiO_2 解聚形成单聚体,而后单聚体与 Ca^{2+} 结合并发生缩聚反应而生成。因此,材料的活性物质不同导致了其反应机理的差异。

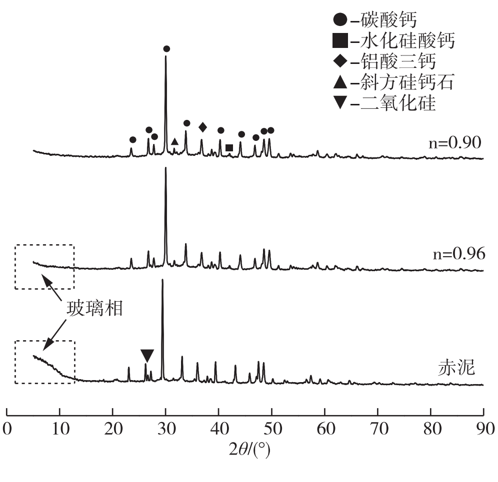

图 3　不同碱激发赤泥材料 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of red mud materials activated by different alkali

2.4 SEM

不同模数碱激发赤泥胶凝材料 28 d 产物 SEM 形貌如图 4 所示。由图 4 可知,所用水玻璃模数为 1～0.96 的材料碱激发反应进行得相对较为充分,其结构完整、孔隙率低,均有胶凝状成簇、致密的碱激发产物出现。其中水玻璃模数为 0.96 的材料其硬化体结构明显具有最高的致密度,各种碱激发产物交织在一起,颗粒之间连接紧密,断面密实,完整

度高。模数较低(n＝0.90、0.86)材料,其碱激发产物微观结构整体呈现节理状、断面多、孔隙含量大,产物之间连接相对松散,材料中存在较多尺寸在20 μm以上、连接松散的颗粒状物质。根据 SEM 结果可知,材料的微观形貌特征与其宏观力学性能有着紧密的联系,强度高的材料其对应的微观形貌致密完整,产物之间连接紧密,而低强度材料其微观形貌则呈现疏松、多孔、多断面的特征。

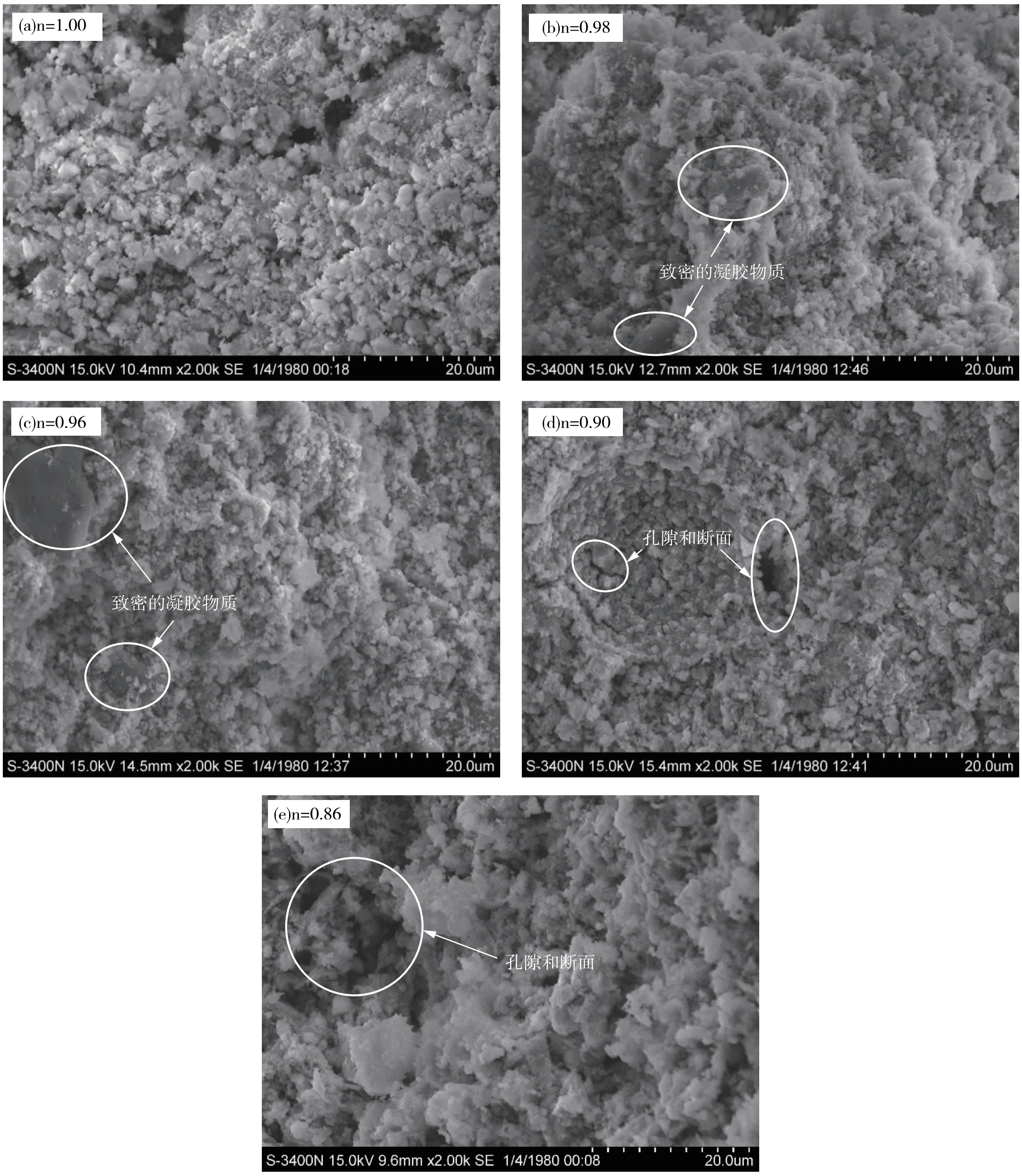

图 4　不同模数碱激发赤泥胶凝材料 28 d 碱激发产物 SEM 形貌

Fig. 4　SEM microstructures of 28 d alkali-activated cementitious materials activated with different modulelus of water glass solution

2.5　差热分析

不同碱激发赤泥胶凝材料 DTA 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,3 类材料的 DTA 曲线上均在对应100、240 和 700 ℃左右处出现了 3 个不同程度的吸热峰,100 ℃附近吸热峰为自由水蒸发,240 ℃附近为硅酸钙凝胶脱水,700 ℃附近吸热峰为处于亚稳定性、差结晶度的硅酸钙物质向高结晶度的硅酸钙凝胶转化[13],600～760 ℃发生碳酸钙受热分解反应。根据 XRD 结果可知,原赤泥中的碳酸钙在碱激发反应中显惰性,不参与碱激发反应,故碱激发反

应前后碳酸钙含量不发生变化,因此造成图中700 ℃附近吸热峰强度差异的原因是发生了不同程度的硅酸钙凝胶转化反应。可知,水玻璃模数为0.96 试样的DTA 曲线中,其硅酸钙凝胶晶型转化特征峰的强度要明显强于其他配合比材料,进一步说明水玻璃模数为 0.96 时,碱激发反应生成的硅酸钙凝胶数量最多,因此材料的力学性能更强。

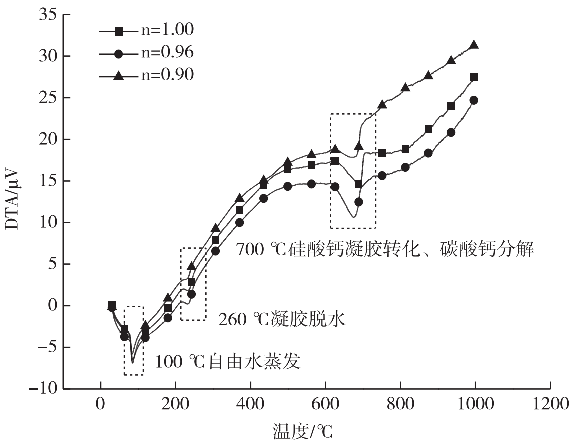

图 5　不同碱激发赤泥胶凝材料 DTA 曲线

Fig. 5　DTA curves of different alkali-activated red mud cementitious materials

3　结论

1)利用碱激发方法处理赤泥可以形成具有一定强度的胶凝材料,具有在工程建设中利用赤泥废物的可能性。

2)水玻璃模数对碱激发赤泥胶凝材料的力学性能具有明显的影响,材料的强度随着水玻璃模数的减小呈现先增大后减小的趋势,当所用水玻璃模数为 0.96 时体系的激发效果最好,其 28 d 抗压强度达到 10.21 MPa。

3)碱激发赤泥胶凝材料宏观力学性能与其微观孔结构特征联系紧密,强度高的材料其小孔占比高,但总孔隙量、大孔占比低,总体呈现高密实度的特征。

4)碱激发赤泥胶凝材料的主要强度来源物质为硅酸钙凝胶,强度较高的材料其微观形貌更为致密,碱激发反应生成的凝胶类物质数量更多。

参考文献

[1] XUE S G,ZHU F,KONG X F,et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud)[J]. Environmental Science and Pollution Research,2016,23(2):1120-1132.

[2] 吴世超,朱立新,孙立昌,等.赤泥综合利用现状及展望[J].金属矿山,2019(6):38-44.
WU S C,ZHU L X,SUN L C,et al. Comprehensive utilization status and prospect of red mud[J]. Metal Mine,2019,6:38-44.

[3] LIN C X, LIU Y G. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and calcining method for alumina refining[J]. Chinese Journal of Geochemistry,2006,25(1):40-40.

[4] 李春梅,王培铭.碱激发胶凝材料的研究进展[J].混凝土,2014(12):60-63.
LI C M,WANG P M. State of the art review on alkali-activated cementitious materials[J]. Concrete,2014(12):60-63.

[5] 纪茂杰,纪人豪,黄然.碱激发硅钙基与硅铝基材料反应机理对混凝土性质与耐久性的研究[J].混凝土,2019(8):1-7.
JI M J,JI R H,HUANG R. Hydration mechanism of alkali-activated silicate-calcium-based and alum inosilicate-based binder on properties and durability of concrete[J]. Concrete,2019(8):1-7.

[6] 王晓,张磊,罗忠涛,等.赤泥对道路硅酸盐水泥性能和矿物组成的影响[J].建筑材料学报,2017,20(5):774-779.
WANG X,ZHANG L,LUO Z T,et al. Effect of red mud on properties and mineral composition of portland cement for road[J]. Journal of Building Materials,2017,20(5):774-779.

[7] 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.
FAN Y Q,ZHU K E,JIANG X X. Study on comprehensive utilization of iron form red mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(9):72-76.

[8] 路坊海,王芝成,彭南丹,等.提炼钠铝铁后赤泥残渣的除氟性能[J].有色金属(冶炼部分),2019(1):73-76.
LU F H,WANG Z C,PENG N D,et al. Defluornation performance of red mud residue after recovery of Al and Fe[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2019(1):73-76.

[9] 龙广成,谢友均,尹健,等.掺矿物掺合料结构混凝土性能与其孔隙率的关系研究[J].道路科学与工程学报,2006,3(3):65-68.
LONG G C,XIE Y J,YIN J,et al. Study on relationship between properties and porosity of concrete with high amount fly ash and slag on site[J]. Journal of Railway Science and Engineering,2006,3(3):65-68.

(下转第 126 页)

利用[D].兰州:兰州交通大学,2018.
REN H Y. Separation and recycling of carbon and electrolyte in spent cathode carbon from aluminum electrolysis[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2018.
[14] LI X M,YIN W D,FANG Z,et al. Recovery of carbon and valuable components from spent pot lining by leaching with acidic aluminum anodizing wastewaters[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(2):914-923.
[15] 蹇兴文,黄晶,张一敏,等.氢氧化钠碱熔焙烧对页岩提钒过程的影响[J].有色金属:冶炼部分,2018(3):30-34.
JIAN X W,HUANG J,ZHANG Y M,et al. Effect of NaOH molten roasting on vanadium extraction from black shale [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2018(3):30-32.
[16] 叶标,郁青春,邓攀,等.粉煤灰与氯化钙焙烧提取氧化铝的动力学[J].有色金属工程,2019,9(6):36-42.
YE B, YU Q C, DENG P, et al. Kinetics of alumina extraction by calcination of coal fly ash and calcium chloride[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(6):36-42.
[17] DEMIR F, DERUN E M. Response surface methodology application to fly ash based geopolymer synthesized by alkali fusion method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2019,524:119649. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119649.

(上接第 119 页)

[10] REIG L, TASHIMA M M, BORRACHERO M V, et al. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste[J]. Construction and Building Materials,2013,43:98-106.
[11] 陶敏龙,张召述,卓瑞锋.利用赤泥制备 CBC 复合材料的研究[J].有色金属(冶炼部分),2009(4):45-48.
TAO M L, ZANG Z S, ZHUO R F. Study on CBC composite material made from red mud[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2009(4):45-48.
[12] 史迪,叶家元,张鹏,等.蒸汽养护对赤泥基碱激发胶凝材料性能及微观结构的影响[J].混凝土,2017(10):87-89,92.
SHI D, YE J Y, ZHANG P, et al. Effect of steam curing on properties and microstructure of red mud-based alkali-activated cementitious materials [J]. Concrete,2017(10):87-89,92.
[13] 洪景南,孙俊民,许学斌,等.活性硅酸钙高温相变历程研究[J].硅酸盐通报,2016,35(3):736-742,747.
HONG J N, SUN J M, XU X B, et al. High-temperature phase change of active calcium silicate[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2016,35(3):736-742,747.