

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2023.01.007

碱激发剂对镍渣基地聚物砂浆力学性能的影响

蒋远^{1,2}, 黄华炜^{1,2}, 毛文宫³, 曾清意⁴, 许利惟^{1,2}

- (1. 福建省土木工程新技术与信息化重点实验室, 福建 福州 350118;
2. 福建工程学院 土木工程学院, 福建 福州 350118;
3. 福建省凯景投资集团有限公司, 福建 福州 350002;
4. 佳合建设集团有限公司, 福建 厦门 361000)

摘要:以工业固废镍渣为原料,采用机械力化学制备单组分镍渣基地聚物。研究碱激发剂种类和碱掺量对镍渣基地聚物砂浆抗压强度的影响规律,结合 XRD、SEM 及 EDS 等试验对水化产物进行表征。结果表明:当碱激发剂为复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $w_{\text{Na}_2\text{O}}=6.5\%$ 时,单组分镍渣基地聚物 28 d 抗压强度可达 68.96 MPa。单掺 NaOH 对镍渣活性激发效果有限,单掺 Na_2SiO_3 和复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 激发效果显著,单掺 Na_2SiO_3 和复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 不能使地聚物的矿物组成发生较大改变,但可以显著提高反应体系中凝胶产物的生成量,改善地聚物微观结构的致密程度。

关键词:镍渣;地聚物;碱激发剂;力学性能

中图分类号: TU525 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-4348(2023)01-0044-05

Effects of alkali activator on mechanical properties of nickel slag base geopolymer mortar

JIANG Yuan^{1,2}, HUANG Huawei^{1,2}, MAO Wengong³, ZENG Qingyi⁴, XU Liwei^{1,2}
(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Technology and Informatization in Civil Engineering, Fuzhou 350118, China;
2. School of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;
3. Fujian Kaijing Investment Group Co., Ltd., Fuzhou 350002, China;
4. Jiahe Construction Group Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

Abstract: One-part nickel slag base geopolymer was prepared by mechanochemistry using industrial solid waste nickel slag as the raw material. The effects of the type and content of alkali activator on the compressive strength of geopolymer mortar were studied. The hydration products were characterized by XRD, SEM and EDS. Test results show that when the alkali activator is $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ and the Na_2O equivalent is 6.5%, the 28-day compressive strength of the one-part nickel slag base geopolymer can reach 68.96 MPa. The single doping of NaOH has limited activation effect on the activity of nickel slag; the single doping of Na_2SiO_3 and co-doping of $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ has better potential activity to activate nickel slag. The latter cannot change the mineral composition of geopolymer obviously, but it can significantly increase generation of gel in the reaction system and improve the densification of the geopolymer microstructures.

Keywords: nickel slag; geopolymer; alkali activator; mechanical properties

镍渣是在冶炼镍铁合金时排放的固体废弃物,随着我国镍铁行业的发展,导致镍渣产量巨大^[1]。目前国内对于镍渣的处理主要停留在简

单填埋和堆存,堆积的镍渣不仅占用大量土地,而且会污染土壤和地下水^[2]。镍渣中含有大量硅铝活性成分,可作为制备地聚物的前驱物^[3]。

收稿日期: 2022-10-13

基金项目: 福建工程学院横向科研项目 (GY-H-22145); 福建工程学院 2022 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210388024, 202210388022)

第一作者简介: 蒋远 (1997—), 男, 贵州六盘水人, 硕士研究生, 研究方向: 碱激发胶凝材料。

地聚物是一种新型可持续发展的碱激发胶凝材料,最早由法国科学家 J Davidovits 提出,它是以高硅铝质的工业固废为前驱物,通过碱性材料激发其水化胶凝活性而制得。具有早强快硬、力学性能好^[4]、耐久性好^[5]、耐高温^[6]等优点,可取代传统硅酸盐水泥应用于建筑、道路、桥梁等领域。

传统地聚物的制备采用双组分制备方式,即由碱激发剂溶液与硅铝质原料反应得到。由于双组分地聚物的制备需要提前准备大量黏性高并且有腐蚀性和毒性的碱激发剂溶液,这在实际生产中不安全,同时在运输上也不方便。单组分地聚物是将铝硅酸盐原料和固体碱处理成一种组分的混合物,直接加水就可使用,这与普通硅酸盐水泥在使用上异曲同工。相比较双组分地聚物,单组分地聚物在实际生产应用上更安全和方便,具有更广泛的应用潜力。

基于此,本研究拟采用机械力化学制备单组分镍渣基地聚物,研究碱种类、碱掺量及养护龄期对地聚物砂浆抗压强度的影响。并通过扫描电镜 (SEM)、X 射线能谱分析 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 等微观试验对其微观结构及水化产物组成进行分析。

1 原材料与试验方法

1.1 试验材料

试验所用为原状电炉镍渣与高炉矿渣,经 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 其化学组成如表 1 所示。可以看出,镍渣的主要成分为 SiO_2 、 MgO ,矿渣的主要成分为 SiO_2 、 CaO 。图 1、图 2 分别为镍渣和矿渣的 SEM 图、XRD 图谱。其中,镍渣的矿物组成主要为镁橄榄石,矿渣的矿物组成主要为碳酸钙和非晶态玻璃体。固体碱激发剂为无水 Na_2SiO_3 、 NaOH 、无水 Na_2CO_3 ,其中 Na_2SiO_3 模数为 1.0。试验用标准砂。

表 1 原材料的化学组成

Tab.1 Chemical composition of raw materials								
原	质量分数/%							
材料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	其它
镍渣	50.98	4.66	1.19	30.7	10.37	0.12	0.53	1.41
矿渣	32.65	16.15	38.74	8.38	0.53	0.97	0.38	2.20

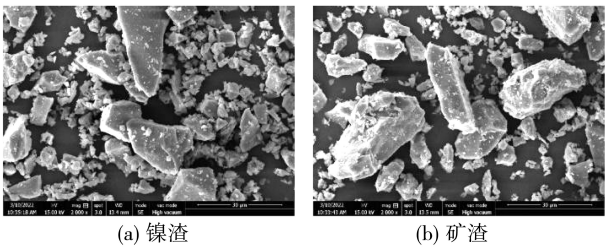


图 1 原材料 SEM 图
Fig.1 SEM image of raw materials

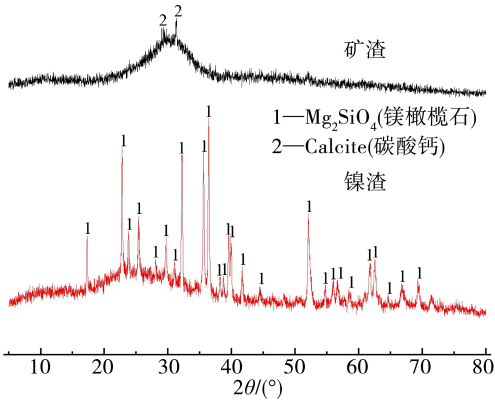


图 2 原材料 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of raw materials

1.2 试样制备与方法

采用 WZM-15 * 2 型号球磨机制备单组分镍渣基地聚物,前驱物由 $w_{\text{镍渣}}$ 为 70% 和 $w_{\text{矿渣}}$ 为 30% 组成。将烘干的前驱物置入球磨罐中以 80 r/min 球磨 2 h,加入固体碱激发剂以 40 r/min 球磨 0.5 h,取出球磨后混合粉体制备胶砂试件^[7]。成型 40 mm×40 mm×160 mm 的砂浆试件,水胶比为 0.27,胶砂比为 1:2。在温度为 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度不低于 95% 的标准养护箱内养护至规定龄期。

试验采用 3 种碱激发剂:单掺 Na_2SiO_3 、单掺 NaOH 、复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3=3:1$)。根据文献[8]提出的地质聚合物配合比设计原则, $n(\text{M}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0\pm 0.5$ 来确定碱激发剂掺量的取值范围,根据前驱物材料的 Al_2O_3 确定碱激发剂中 $w_{\text{氧化钠}}=5\%、6.5\%、8\%$,对应换算出 3 种碱激发剂掺量。试验方案如表 2 所示,以碱激发剂种类与氧化钠当量数命名组别,其中,字母 S、H 和 C 分别代表碱激发剂为单掺 Na_2SiO_3 、单掺 NaOH 和复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$,数字代表碱激发剂中的氧化钠当量。

表 2 试验方案
Tab.2 Test plans

组别	激发剂	激发剂掺量/%
S5	Na ₂ SiO ₃	10.00
S6.5	Na ₂ SiO ₃	13.00
S8	Na ₂ SiO ₃	16.00
H5	NaOH	6.56
H6.5	NaOH	8.52
H8	NaOH	10.48
C5	Na ₂ SiO ₃ /Na ₂ CO ₃	7.50/2.17
C6.5	Na ₂ SiO ₃ /Na ₂ CO ₃	9.85/2.82
C8	Na ₂ SiO ₃ /Na ₂ CO ₃	11.99/3.47

1.3 测试方法

砂浆的抗压强度根据 GB/T 17671-2021《水泥砂浆强度检验方法 (IOS 法)》进行。试样微观样貌观察采用 Nova Nano 型场发射扫描电镜, 自带 OXFORD X-Max-N 型能谱仪。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析镍渣基地聚物的物相组成变化, 工作条件为 Cu K α 靶, 扫描速率为 5°/min、扫描角度范围为 10°~80°。

2 结果与分析

2.1 碱激发剂种类对抗压强度的影响

图 3 为镍渣基地聚物砂浆试件在龄期 7、28 d 时的抗压强度。可以看出, 在碱当量相同时, C 组砂浆试件抗压强度最高, S 组次之, H 组最低。碱激发剂为单掺 NaOH 时, H6.5 组砂浆试件 28 d 抗压强度为 18.1 MPa, 对应相同碱当量的 S6.5 组和 C6.5 组的抗压强度分别为 62.3、68.9 MPa, 较同龄期 H 组分别提高 244.2%、280.7%。这是因为在水化反应过程中, 相较于 NaOH, Na₂SiO₃ 的溶解不仅为地聚反应提供了 OH⁻ 离子, 还为硅氧四面体和铝氧四面体聚合提供了大量 (SiO₄)⁴⁻ 离子, 在两者的共同作用下, 反应生成了更多的水化产物, 故其砂浆抗压强度大于单纯提供 OH⁻ 离子的 NaOH。Na₂CO₃ 在低掺量时有利于加速硅铝质原料早期水化, 硅铝质原料溶出的 Ca²⁺ 离子与 CO₃²⁻ 离子优先发生反应, 形成 CaCO₃ 和单斜钠钙石, 硅铝质原料中的硅铝酸盐组分与碱激发剂中的 Na⁺ 离子反应形成沸石 A, 随着水化的进行, CO₃²⁻ 离子消耗殆尽, 早期反应生成的单斜钠钙石

和沸石 A 逐渐分解并转化为水化硅铝酸钙, Na₂CO₃ 与 Na₂SiO₃ 在水化过程中的双重作用使得 C 组砂浆抗压强度高于其它两组。

2.2 碱激发剂掺量对抗压强度的影响

从图 3 可以看出, 随着碱掺量的增加, S 组和 C 组砂浆试件的抗压强度先增后减, S6.5 组和 C6.5 组表现最优; H 组砂浆试件的抗压强度却是呈逐步下降趋势, H5 组表现最优。当 $w_{\text{氧化钠}}$ 为 5% 时, S5 组和 C5 组水化体系中碱离子浓度较低, 对镍渣潜在火山灰活性的激发力度不够, 无法有效破坏硅铝质原料的 Si-O 键和 Al-O 键, 导致 Si、Al 单体的溶解速度下降, 大部分的硅铝质原料没有参加反应, 高聚合度的地聚物分子形成较少, 砂浆强度较低。当 $w_{\text{氧化钠}}$ 为 8% 时, 水化体系中较高的碱离子浓度会加速聚合反应, 导致 SiO₂ 和 Al₂O₃ 过早缩合, 高聚合度地聚物分子的形成受阻, 大量的硅铝质原料与碱激发剂未参与地聚反应, 残留在试样中起填充作用, 从而降低试件的抗压强度。对于 H 组, 随着碱掺量的提高, 地聚物砂浆抗压强度逐渐下降。这是由于 NaOH 碱性最强, 提供的高碱性环境使硅铝质原料快速溶解并迅速通过缩聚反应生成致密的地聚物凝胶覆盖在硅铝质原料上, 阻碍了碱激发剂与硅铝质原料的接触, 不利于地聚反应的进一步进行, 随着 NaOH 掺量的增加, 硅铝质原料的溶解速度更快, 较多的硅铝质原料与碱激发剂都没有参与地聚反应, 生成的水化产物大量减少, 进而使得强度下降。

镍渣基地聚物抗压强度随养护龄期的增加而增大。这是由于随着养护龄期的延长, 碱激发作用进行得更为充分, 越来越多的硅铝质原料溶解并参与水化反应生成更多有效胶凝物质, 地聚物砂浆抗压强度随之提高。其中最优配合比 C6.5 组的地聚物砂浆 28 d 抗压强度 68.9 MPa, 较 7 d 抗压强度 54.9 MPa 提升了 25.5%。该抗压强度已达到 42.5 普通硅酸盐水泥的力学性能要求, 且相较于普通硅酸盐水泥, 每生产 1 t 地聚物水泥可节省 6.35% 材料成本并消耗大宗固废^[9]。

2.3 XRD 分析

图 4 为不同碱激发剂最优掺量时养护 28 d 地聚物 XRD 图谱。从图 4 可以看出, 不同碱激发剂的单组分镍渣基地聚物的 XRD 图谱大致相同, 主要的晶体物质为镁橄榄石, 对比镍渣的 XRD 图谱, 未见新的晶态物质生成。在 25°~35° 之间均

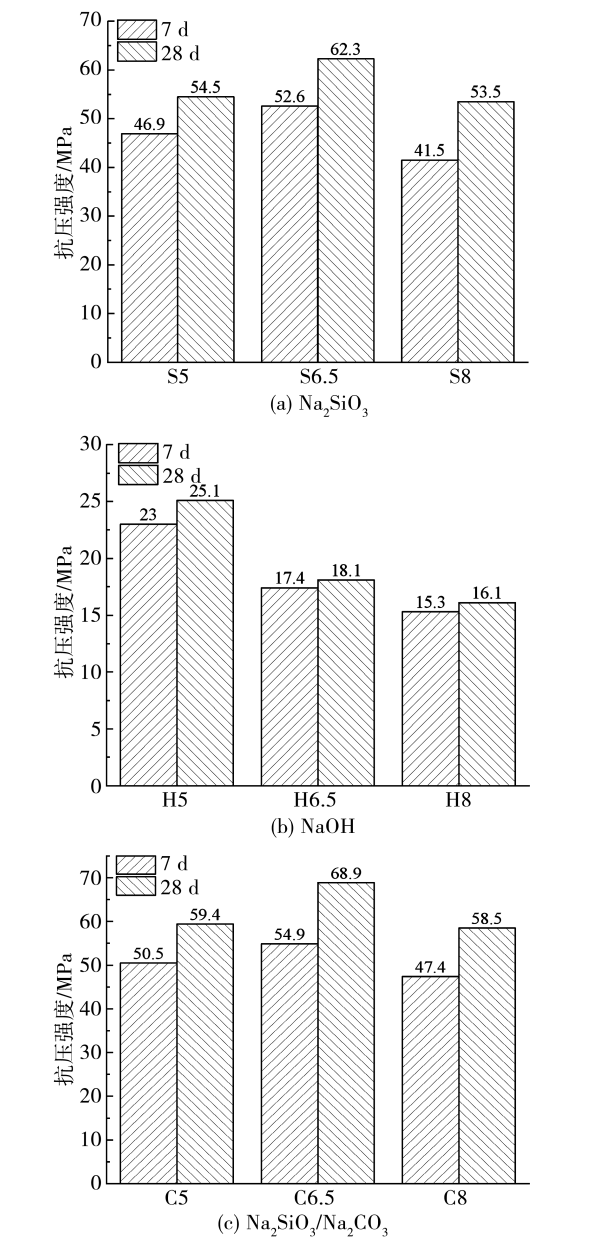


图 3 地聚物砂浆抗压强度

Fig.3 Compressive strength of geopolymer mortar

观察到一个明显的“馒头峰”,为无定形地聚物凝胶的特征峰。观察该特征峰的峰强依次为 C6.5、S6.5 和 H5,说明 C6.5 组地聚反应程度最大,进而无定型地聚物凝胶生成量最多,S6.5 组其次,H5 组最少。这与 2.1 的抗压强度规律一致,可见地聚物强度的提升主要源自于无定型的地聚物凝胶产物。

2.4 SEM 分析

取 3 种碱激发剂中强度最优的组别进行扫描电镜试验,试验结果见图 5 所示。从图中可见,C6.5 组的水化产物生成量最多,结构最密实,S6.5

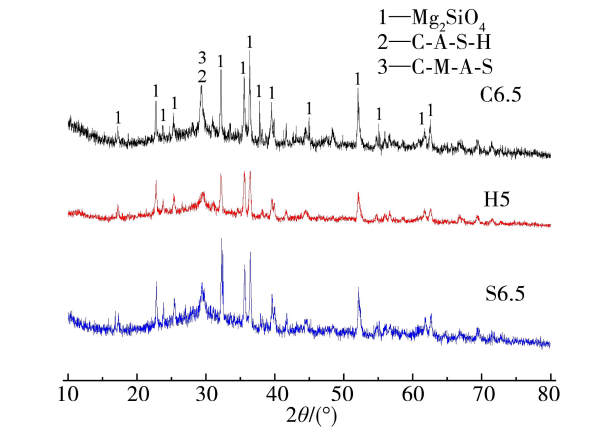


图 4 地聚物 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of geopolymer

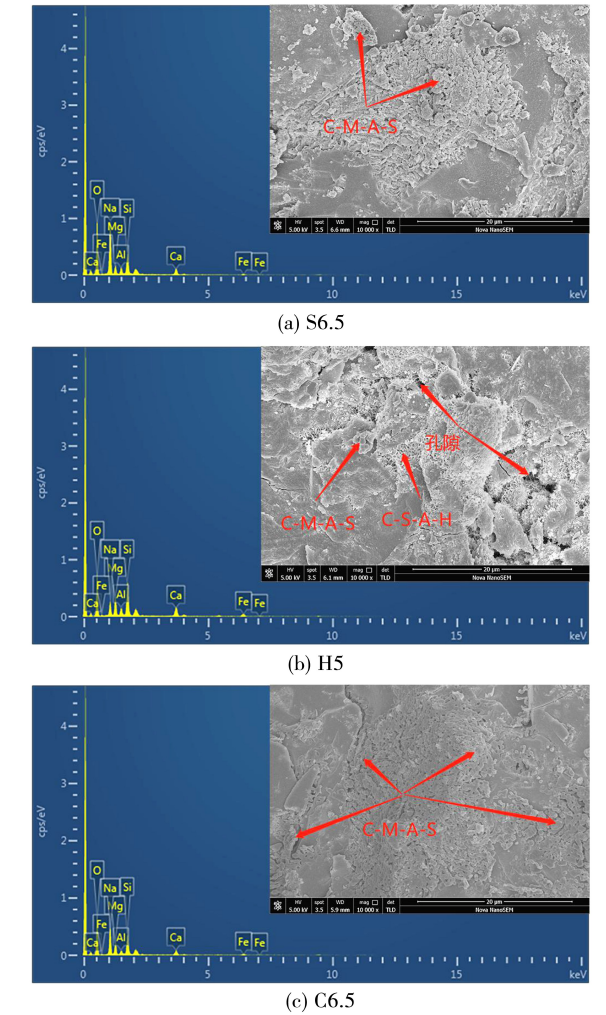


图 5 地聚物 SEM-EDS 图

Fig.5 SEM-EDS images of geopolymer

组的次之,H5 组的水化产物最少,结构最疏松,这与 2.1 的地聚物砂浆抗压强度结果相符合。其中 H5 可以观察到较多未反应的硅铝原材料颗粒,生

成结构疏松的网状凝胶体,凝胶体之间没有紧密的连接,结构不均匀,孔洞多而明显,这是造成 H5 组强度偏低的原因;而 S6.5 与 C6.5 组生成结构较为紧密的絮状胶凝体,未反应的硅铝原材料颗粒大量消失,凝胶之间连接紧密形成整体,表面平整,结构孔隙基本消失。结合 EDS 可看出,凝胶主要元素有 Na、Si、Al、Mg、Ca,这是由于硅铝原材料中的 Si-O-Al 在碱性环境下被破坏并溶解,溶解于溶液中的硅(铝)氧四面体与溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子反应生成水化硅铝酸钙(C-A-S-H)与含有镁的硅铝酸盐聚合物凝胶(C-M-A-S)。

3 结论

1)碱激发剂可有效激发镍渣的潜在活性。

单掺 NaOH 的激发效果有限,单掺 Na_2SiO_3 和复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的激发效果较为显著。

2)镍渣火山灰活性的激发需要合理的碱激发剂掺量。 $w_{\text{氧化钠}}$ 较低时,对镍渣潜在火山灰活性的激发力度不够;过高的 $w_{\text{氧化钠}}$ 不利于镍渣基地聚物强度的提升,针对单掺 Na_2SiO_3 和复掺 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$,最优 $w_{\text{氧化钠}}$ 为 6.5%。

3)通过 XRD、SEM、EDS 分析可知,S 组和 C 组的镍渣基地聚物的微观形貌较 H 组更为致密。镍渣基地聚物水化产物中没有新的晶态物质生成,生成大量非晶态凝胶为水化硅铝酸钙(C-A-S-H)与含镁的硅铝酸盐聚合物凝胶(C-M-A-S)。

参考文献:

- [1] 李小明,沈苗,王翀,等. 镍渣资源化利用现状及发展趋势分析[J]. 材料导报, 2017, 31(5): 100-105.
- [2] 殷素红,马健,颜波,等. 几种不同镍渣的特性及其用于水泥和混凝土中的可行性[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 2268-2273, 2280.
- [3] 刘云,封春甫,刘洋,等. 水玻璃- Na_2CO_3 激发富镁镍渣-粉煤灰地质聚合物的制备及性能[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 582-588.
- [4] 王梦琪,王路明,蔡树元,等. 无机激发剂对碱矿渣-钢渣胶凝材料抗压强度的影响[J]. 混凝土, 2020(7): 84-87.
- [5] 孙道胜,叶哲,刘开伟,等. 碱矿渣胶凝材料的固砂特性及抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 材料导报, 2020, 34(10): 10061-10067.
- [6] 高帅,陈逸明,林培桐,等. 高温对碱激发超高性能混凝土力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(9): 2815-2820.
- [7] WANG X F, WU W D, ZHANG L L, et al. Preparation of one-part alkali-activated nickel slag binder using an optimal ball milling process[J]. Construction and Building Materials, 2022, 322.
- [8] 张云升. 高性能地质聚合物混凝土结构形成机理及其性能研究[D]. 南京:东南大学, 2003.
- [9] 张中坤. 碱激发胶凝材料研究进展及发展前景综述[J]. 新材料产业, 2022(2): 56-59.

(责任编辑:陈雯)