

利用钾长石尾矿制备矿物聚合材料的实验研究

马鸿文, 凌发科, 杨 静, 王 刚

(中国地质大学矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 以福建沙县田口钾长石尾矿粉体为主要原料, 以煅烧高岭石作配料, 硅酸钠作结构模板剂, 氢氧化钠作激活剂, 进行了制备矿物聚合材料的实验研究. 实验样品静置固化 7~28 d, 其抗压强度高达 19.4~24.9 MPa, 耐酸性、耐碱性指标均优于相似建材的国家标准. 在配料组成中, 控制高岭石用量为 20%, 适当提高硅酸钠的用量和固/液比, 有利于提高制品的力学性能. 实验表明, 材料抗压强度随固化时间的延长而呈抛物线式发展. 矿物聚合材料的形成过程为: 铝硅酸盐固体组分的溶解络合、分散迁移、浓缩聚合、脱水硬化. 由铝硅酸盐凝胶相固化而成的基体相, 其化学组成与沸石相近, 微观结构极可能与蛋白石类似, 物理形态上呈三维网状结构, 将未溶解的晶质颗粒胶结为坚硬块体, 是矿物聚合材料获得良好力学性能的结构基础.

关键词: 矿山固体废物; 矿物聚合材料; 铝硅酸盐; 地质聚合反应.

中图分类号: X705; P578.94; P619.23

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)05-0576-08

作者简介: 马鸿文(1952-), 男, 教授, 博士生导师, 1986年毕业于中国地质大学(北京)研究生院, 获岩石学专业理学博士学位, 现主要从事岩石学、矿物学、材料学专业教学和科研工作.

人类在开发矿产资源的过程中, 留下了大量矿山尾矿. 堆放和处理这类固体废物不仅占用土地, 耗费大量财力和物力, 而且容易诱发大气浮尘、泥石流等地质灾害. 据统计, 我国的尾矿堆存累计达 40×10^8 t, 并以 3×10^8 t/a 的产生量继续排放, 而尾矿利用率不足 5%^[1,2].

矿物聚合材料是近年来国际上新发展起来的一类新型无机非金属材料, 即以多种非晶质至半晶质铝硅酸盐凝胶成分粘结的化学键陶瓷材料^[1]. 其主要性能有: (1) 高强度, 其力学性能与陶瓷、铝合金、钢等金属材料相当, 优于硅酸盐玻璃与水泥; (2) 耐腐蚀性和耐久性良好, 大大优于传统的水泥材料; (3) 耐高温性能优良, 隔热效果可与轻质粘土砖媲美; (4) 材料基体相具有独特的笼型结构, 可开发出许多新的功能用途; (5) 原料可采用工业固体废物或天然铝硅酸盐矿物, 生产能耗较之硅酸盐水泥减少 70% 以上, 固化时间比传统水泥缩短 70%~80%.

因此, 矿物聚合材料可广泛用作建筑结构材料、绝热保温材料、有毒废物或核废料的固封材料, 以及废水处理、海水淡化等多个领域, 亦可作为新型胶凝

材料, 部分代替水泥; 或利用其良好的力学性能部分取代金属与陶瓷, 作为结构部件、模具材料等^[1]. 由此可见, 利用矿山固体废物制备矿物聚合材料, 兼有良好的经济价值和长远的环境效益.

然而直到 20 世纪 90 年代后期, 国际上才开始利用粉煤灰等工业固体废物制备矿物聚合材料的研究及应用^[3~7]. 在此之前, 制备此类材料主要采用铝硅酸盐矿化工原料. 本项研究拟以福建沙县田口钾长石尾矿为主要原料, 研究利用矿山固体废物制备矿物聚合材料的可行性, 确定优化工艺条件, 讨论材料制备过程中的聚合反应机理, 进而分析影响材料力学性能的主要因素, 以期为矿山固体废物资源化探索新的技术途径.

1 材料制备实验

1.1 实验原料

主要实验原料包括钾长石尾矿、煅烧高岭石、工业硅酸钠和氢氧化钠. 采用福建沙县田口钾长石尾矿作为主要原料, 其中 SiO_2 、 Al_2O_3 总量达 85% 以上 (表 1), 符合制备矿物聚合材料的要求. 据 X 射线衍射分析^[8] 及按照物质平衡原理^[9,10] 计算, 主要物

表 1 钾长石尾矿的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis of potassium feldspar mine waste

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	Total
SX001	71.05	0.19	14.44	2.13	1.01	0.92	2.69	2.41	3.00	0.05	1.22	99.31

中国地质大学(北京) 化学分析室陈力平分析.

表 2 代表性矿物聚合材料样品的实验结果

Table 2 Experimental results of representative geopolymer specimens

实验号	S ₁	S ₂	S ₃	现象描述	σ/MPa
G3-1	1/4	1/9	2.5	流变性好, 利于装模	6.28
G3-2	1/4	1/4	3.0	稍加水, 流变性好	19.84
G3-3	1/4	3/7	3.5	稍加水, 流变性好	10.00
G3-4	1/1	1/9	3.0	流变性好, 利于装模	7.68
G3-5	1/1	1/4	3.5	稍加水, 流变性好	11.68
G3-6	1/1	3/7	2.5	稍加水, 流变性好	14.88
G3-7	4/1	1/9	3.5	流变性好, 利于装模	9.92
G3-8	4/1	1/4	2.5	流变性好, 利于装模	7.28
G3-9	4/1	3/7	3.0	流变性好, 利于装模	6.84
G4-1	3/7	1/4	3.0	外观好	16.68
G4-2	3/7	1/4	3.5	外观好	19.56
G4-3	3/7	1/4	4.0	外观好	19.64
G4-4	2/3	1/4	3.5	有孔, 外观不好	17.44
G4-5	2/3	1/4	4.0	外观好	19.76
G4-6	2/3	1/4	3.0	外观好	12.24
G4-7	1/1	1/4	4.0	有孔, 外观不好	11.64
G4-8	1/1	1/4	3.0	有孔, 外观不好	10.84
G4-9	1/1	1/4	3.5	有孔, 外观不好	10.92

S₁=m(氢氧化钠)/m(硅酸钠); S₂=m(高岭石)/m(尾矿);

S₃=m(固体)/m(液体); σ. 抗压强度; 所有实验样品均在 60 °C 下养护 72 h, 再置于室温、大气环境中静置固化 4 d.

相为: 石英占 38.0%, 斜长石占 34.0%, 钾长石占 15.5%, 黑云母占 5.0%, 高岭石占 4.8%, 其他副矿物占 2.0%. 煅烧高岭石采用美国 ENGELHARD 公司的 SATINTON 系列产品, 其物理形态呈高度细化粉体, 平均粒径 0.8~2.0 μm. 工业硅酸钠采用浓度 40°Bé、模数 3.1~3.4 的一级品液体工业硅酸钠^[1]. 氢氧化钠采用由氢氧化钠试剂(化学纯)配置的浓度为 10 mol/L 的氢氧化钠溶液.

1.2 实验过程

制备矿物聚合材料的基本工艺流程为: 原料粉体制备→固体配料混合→配制碱硅酸盐溶液→固液混合搅拌→装模成型→静置固化→脱模→样品性能分析. 其中, 原料处理: 尾矿原料经振动碎样机粉磨至-200 目, 粒径为 0.4~1 000 μm, 平均 48.5 μm, 大致符合对数正态分布, 其 BET 比表面积为 4.41 m²/g. 配料混合: 按照正交实验方案设计的配料组成, 称取尾矿和高岭石, 置入研钵中并充分混合; 量

取 10 mol/L 氢氧化钠溶液和液体硅酸钠, 置于烧杯中搅拌均匀; 将混合溶液注入装有固体物料的容器中, 充分搅拌约 3 min, 得混合砂浆. 装模成型: 将混合砂浆搅和物置于 5 cm×5 cm×5 cm 的不锈钢模具中, 稍加振荡以改善试样的密实度. 静置固化: 将试样置于自动恒温干燥箱中, 在 60 °C 下养护 72 h. 试样脱模后再置于室温、大气环境中分别自然固化 4~25 d.

1.3 实验结果

采用正交实验方案, 选取影响材料性能的主要因素为: m(高岭石)/m(尾矿)、m(氢氧化钠)/m(硅酸钠)、m(固体)/m(液体); 每一因素各取 3 个水平.

经过 4 轮正交实验, 确定了利用钾长石尾矿制备矿物聚合材料的优化工艺条件: m(高岭石)/m(尾矿)=1/4; m(氢氧化钠)/m(硅酸钠)=3/7; m(固体)/m(液体)=4.

2 材料性能分析

2.1 化学组成

对按照优化条件制备、固化 14 d 的样品 G336b 的化学分析表明, SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、K₂O 的总量达 86.1%(表 3), 且结构水的含量显著增高. 在偏光镜下统计, 样品 G336b 的主要物相为: 基体相约 53%, 石英、长石约 30%~35%, 黑云母约 5%~6%, 其他矿物约 5%.

2.2 显微结构

偏光镜下观察, 在斜长石晶体相与基体相之间存在界面结合相(样品 G336b), 且多见于晶体边缘呈港湾处. 样品以浓度为 5% 的 HF 溶液刻蚀 5 s 后在扫描电镜下观察, 结合相因被溶蚀而愈加明显(图 1a). 石英晶体与基体相之间的界面结合相则不甚规则(图 1b). 由凝胶相固化而成的基体相呈非晶质, 单偏光镜下呈半透明状, 其中包含粒径极小的固体微粒. 在扫描电镜下, 基体相呈絮凝状, 与固体颗粒紧密结合, 从而为材料形成良好的力学性能提供了结构基础.

表 3 矿物聚合材料样品 G336b 的化学成分分析结果

Table 3 Chemical component analysis of the geopolymer, sample G336b

w_B/%

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
G336b	62.46	0.53	16.74	1.67	0.04	0.64	2.37	1.73	4.56	2.51	0.10	2.06	3.60

中国地质大学(北京)化学分析室陈力平分析.

表 4 材料强度随固化时间变化的实验结果

Table 4 Experiment results showing the variation of geopolymer's strength with solidifying time

样品号	S ₁	S ₂	S ₃	t/h	σ/MPa
G072a	3/7	1/4	4.0	72	8.27
G072b	3/7	1/4	4.0	72	8.01
G168a	3/7	1/4	4.0	168	19.70
G168b	3/7	1/4	4.0	168	19.09
G336a	3/7	1/4	4.0	336	23.32
G336b	3/7	1/4	4.0	336	24.11
G672a	3/7	1/4	4.0	672	25.09
G672b	3/7	1/4	4.0	672	24.75

t. 固化时间; 其他参数同表 2; 实验样品均在 60 °C 下养护 72 h, 再将其置于室温、大气环境中分别静置固化 4~25 d.

2.3 抗压强度

在实验条件下, 样品的抗压强度为 5.7~19.8 MPa(表 2). 按照优化条件制备、静置固化 7 d 的样品, 抗压强度达 (19.4 ± 0.3) MPa. 实验结果表明, 矿物聚合材料的抗压强度随固化时间的延长而发展(表 4), 其规律符合抛物线关系:

$$\sigma = -2.51t^2 + 18.014t - 7.17.$$

式中: σ 为抗压强度(MPa); t 为固化时间(h).

2.4 耐酸性

化学稳定性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中能保持原有性能. 实验制备的矿物聚合材料的化学稳定性良好, 其耐酸性明显优于建材行业中耐酸砖的质量标准, 耐

表 5 样品 G672b 耐酸碱性的实验结果

Table 5 Experimental results of chemical stabilities of sample G672b in 5% HCl and 1 mol/L NaOH solutions

实验条件	颜色	质量/g	化学稳定性	国家标准
酸处理前 HCl 溶液	泥灰色	280.32	耐酸性为	耐酸砖 ≥ 99.80%
(5%, 室温 24 h)	泥灰色	279.48	99.997%	(GB8488-87)
碱处理前 NaOH 溶液	泥灰色	279.85	耐碱性为	玻璃马赛克
(1 mol/L, 室温 24 h)	泥灰色	278.01	99.994%	≥ 99.88%
				(GB7697-89)

碱性甚至优于玻璃马赛克的质量标准(表 5).

3 聚合反应机理

矿物聚合材料的形成过程为: 固体原料在碱性溶液中的溶解; 溶解的铝硅配合物由固体颗粒表面向颗粒间隙的扩散; 凝胶相 [M_x(AlO₂)_y(SiO₂)_z · nMOH · mH₂O] 的形成, 导致碱硅酸盐溶液和铝硅配合物之间发生聚合反应; 凝胶相逐渐排除多余水分而固结硬化^[1, 11, 12].

3.1 溶解络合

固体原料在碱性溶液中的 Si、Al 溶出量对聚合反应具有重要影响. 将尾矿分别置于 10 mL 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 和 KOH 溶液中, 在室温下磁力搅拌 24 h 后, 离心分离出滤液, 测定其中 Si、Al 的含量. 结果表明, 在尾矿加入量为 4 g 的条件下, Si、Al 溶出量(表 6) 略高于高岭石在相同条件下的溶

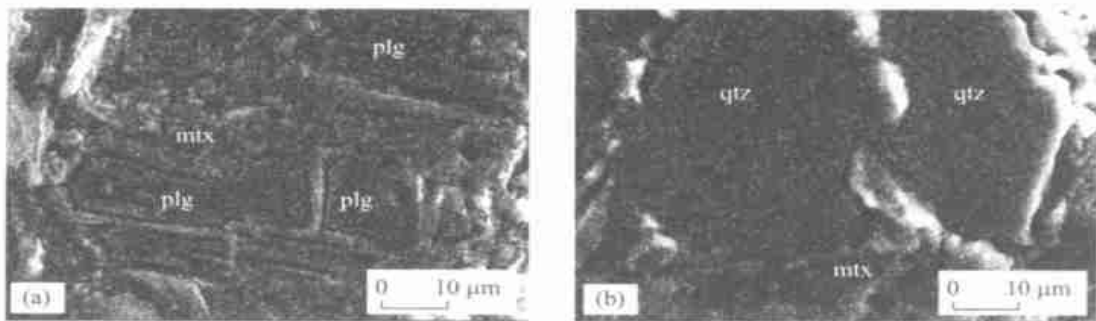


图 1 实验样品 G336b 微观结构的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph showing textural interfaces between crystal particles and matrix phase of sample G336b

plg, 斜长石; qtz, 石英; mtx, 基体相

表 6 钾长石尾矿滤液中 Si 和 Al 的含量

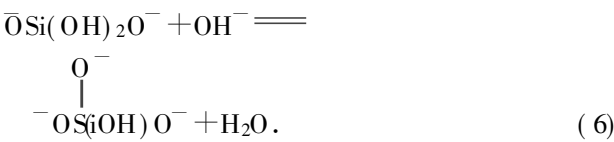
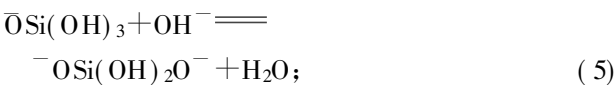
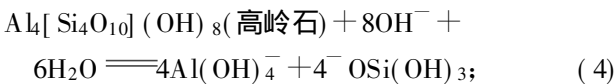
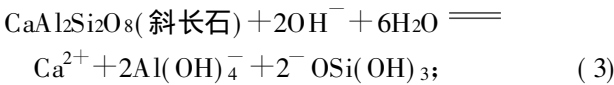
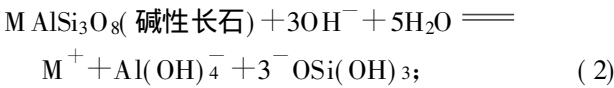
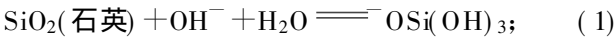
Table 6 Leached Si and Al concentrations of the mine waste in 10 mol/L NaOH and KOH solutions

尾矿加入量/g	10 mol/L NaOH 溶液/ (mg·L ⁻¹)	10 mol/L KOH 溶液/ (mg·L ⁻¹)
2.0	Si 1 050; Al 547.1	Si 1 630; Al 841
4.0	Si 1 714; Al 888.8	Si 1 664; Al 1 354
6.0	Si 2 782; Al 1 625	Si 3 090; Al 1 679

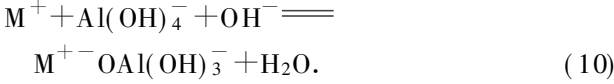
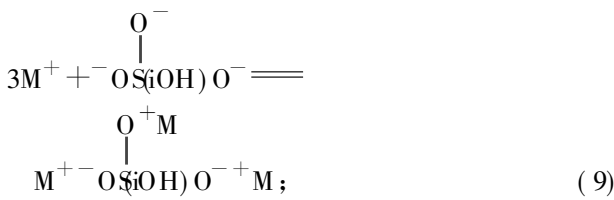
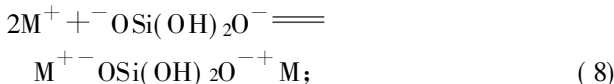
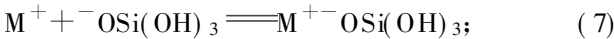
中国地质大学(北京) 化学分析室龙梅分析.

出量^[12]; 在加入量为 2 g 时, 前者的 Si、Al 溶出量甚至显著高于后者的溶出量^[12]. 在相同条件下, 尾矿在 KOH 溶液中的 Si、Al 溶出量大大提高.

在材料制备过程中, 硅铝组分的溶解和络合反应是同时进行的. 在强碱性条件下, 可能的溶解反应为(M=Na, K):



以上为水合反应, OH⁻ 与固体原料中的石英、长石和高岭石颗粒表面反应, 形成 Al(OH)₄⁻、OSi(OH)₃⁻、二价和三价正硅酸离子^[13, 14].



反应(7)~(10) 由于静电平衡原因, M⁺ 与 Al(OH)₄⁻、OSi(OH)₃⁻、二价和三价正硅酸离子反

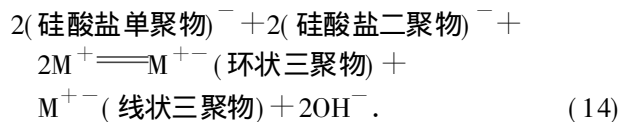
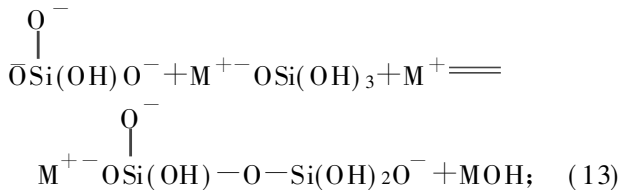
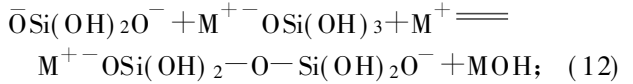
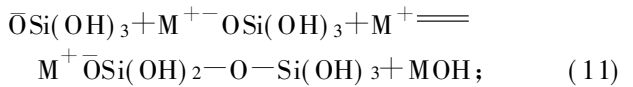
应来平衡不同粒子之间的库仑静电斥力^[11]. 实验表明, 随着尾矿加入量的增大, Si、Al 的溶出量相应增大(表 6). 当溶解反应达到平衡时, Si、Al 含量即达到最大值. 其中 Al 比 Si 的溶出量少很多, 原因是 [Al(OH)₄]⁻ 不能与阳离子直接发生络合反应, 从而使相应的水合反应的趋势减弱.

3.2 分散迁移

溶解反应生成的硅、铝络合物粒子在溶液中形成的浓度梯度, 以及带电粒子之间的库仑力作用, 致使这些络合物粒子在固体颗粒之间的空隙中分散、迁移.

3.3 聚合浓缩

浓缩聚合阶段主要发生以下化学反应^[13, 14]:



反应(11)~(14) 是在库仑静电引力作用下发生阴阳离子配对的浓缩反应. 在溶解络合阶段形成的 Al(OH)₄⁻ 和正硅酸阴离子, 与碱金属阳离子发生离子配对反应, 生成 M⁺⁻Al(OH)₄ 单聚物和硅酸盐的单聚物、二聚物、三聚物阴离子团. 这些阴离子团为形成后续的聚合度更高的铝硅酸盐聚合物奠定了物质基础.

由于外加液体硅酸钠的作用, 体系中的硅酸阴离子在碱激活剂的催化下, 继续发生浓缩聚合反应, 形成的铝硅酸盐聚合物以胶体形式存在于未溶解的固体颗粒之间, 为整个材料的胶筑提供了基本条件.

3.4 脱水硬化

在固体混合物料中加入碱硅酸盐溶液后, 随着水合、络合、聚合反应的进行, 生成凝胶相的反应达到平衡. 凝胶相包覆在未溶解的固体颗粒表面, 形成凝胶体膜层. 最初, 包覆有凝胶体膜层的未溶颗粒相互分离, 整个体系仍具有可塑性. 随着反应的进行, 凝胶体膜层不断增厚, 并扩展填充固体颗粒间隙而

形成网状结构,非结构水逐渐蒸发排除,最终导致整个反应体系逐渐硬化,形成具有良好力学性能的矿物聚合材料。

4 结果讨论

4.1 强度发展

材料强度是其物相组成和微观结构的综合反映.然而在目前的研究水平上,尚无法确定矿物聚合材料基体相的物相,也缺少定量表征其微观结构的物理模型.因此,这里将实验样品的抗压强度(表 2, 4)拟合为配料组成和固化时间的函数.选取反应体系的端员组分为钾长石尾矿、高岭石、硅酸钠($m=3.27$)、NaOH 和 H_2O .其中尾矿成分表示为以 8 个氧为基准的结构单元,摩尔质量为 261.831 g/mol .以上述组分(摩尔分数)及其相互作用参数项作为影响强度的成分变量,固化时间对强度的关系采用抛物线模型.采用多元回归分析方法进行拟合计算,结果见表 7,图 2.

在优化工艺条件下,配料组成对材料抗压强度($t=168 \text{ h}$)的定量关系为:增加高岭石的用量,将导致抗压强度呈近线性增大(图 3a).但固化 168 h 的实验样品,抗压强度最大为 19.4 MPa ,表明当高岭石的用量超过约 30%时,材料强度反而会降低.配料中加入高岭石,目的是提高反应体系的 Al/Si 比,有利于生成聚合度更高的铝硅酸盐结构单元.但当高岭石用量超过满足 Si、Al 溶解平衡的比例后,最终残余的高岭石将会对材料强度产生负面影响.减少碱硅酸盐液相中 NaOH 的比例,有利于提高材料的强度(图 3b).为保证硅酸钠在聚合反应中起模板作用,NaOH 溶液的用量应约小于 30%.适当提高固/液比,可相应降低材料固结过程中的干燥收缩率,减少因多余水分蒸发而形成粒间孔隙,因而有利

表 7 材料抗压强度对配料组成和固化时间的回归分析结果
Table 7 Regression coefficients of compressive strength as a function of component molar fractions and solidifying time

变量	回归系数
x_0 (常数项)	-83.765 3
$x(H_2O)$	83.787 6
$x(\text{尾矿} \times \text{硅酸钠})$	567.696
$x(\text{尾矿} \times \text{NaOH})$	1 079.75
$x(\text{高岭石} \times \text{硅酸钠})$	44 784.4
$x(\text{高岭石} \times \text{NaOH})$	-1 427.74
$x(\text{硅酸钠} \times \text{NaOH})$	-5 039.77
$x(t)$	0.102 719
$x(t^2)$	$-0.106 705 \times 10^{-3}$

成分变量表示摩尔分数;固化时间单位: h.

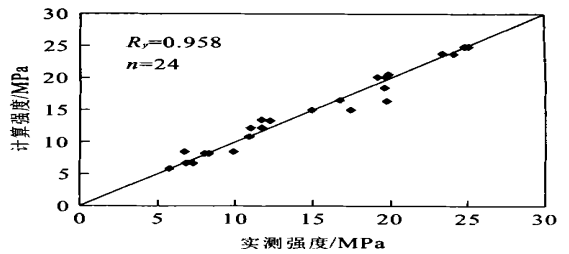


图 2 拟合计算的材料抗压强度与实测强度的对比

Fig.2 Comparison of compressive strengths with those determined by the experiments

于提高材料的抗压强度(图 3c)。

矿物聚合材料的强度发展主要是早期阶段(48 ~ 168 h)快速发生的铝硅酸盐聚合反应,形成了反映材料强度的主体结构.此后,多余的非结构水不断减少,颗粒表面的水膜消失,粒间结合力增强,使后期强度进一步发展(图 3d)。

4.2 物相变化

X 射线衍射分析表明,随着固化时间的延长

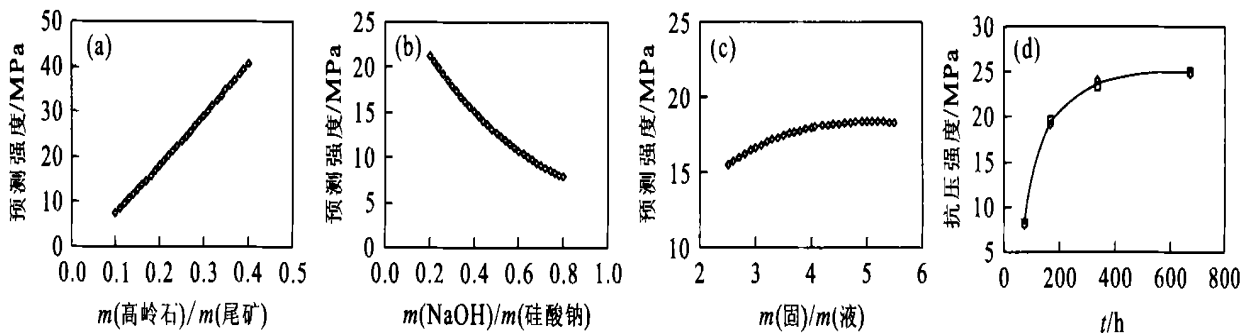


图 3 优化工艺条件下材料抗压强度对配料组成和固化时间关系

Fig.3 Correlation between compressive strengths and initial proportion of the components and solidifying time at the optimal technical condition

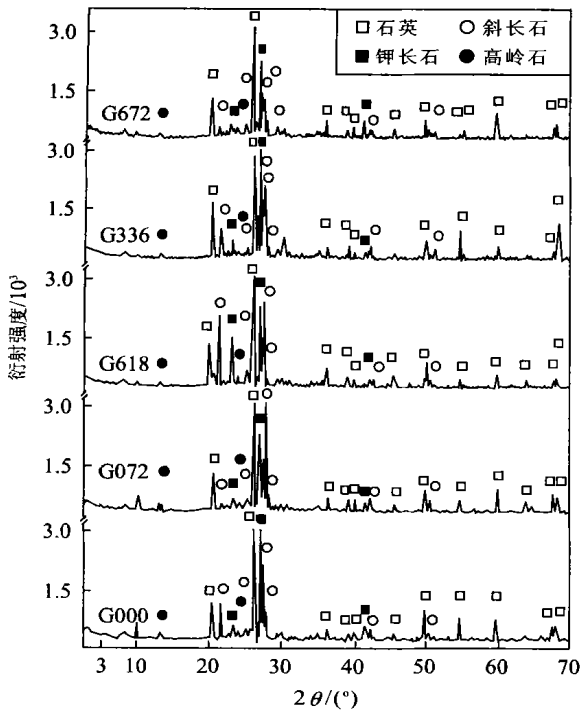


图 4 不同固化时间的样品的 X 射线粉末衍射

Fig. 4 XRD patterns for mineral polymers with different times of solidification
由下到上, 样品分别固化 0, 3, 7, 14, 28 d

(3~28 d), 石英、长石、高岭石的特征峰仍然存在(图 4), 表明高岭石并未完全被溶解, 但其强度有所减弱, 反映了晶体相的含量相应减少. 在 2θ 为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 之间衍射图基线变宽, 表明由铝硅酸盐聚合反应生成的非晶质相的比例相对增加^[13].

4.3 结构发展

在层状、架状硅酸盐中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间可以有不同的结合形式, Al^{3+} 既可取代 Si 形成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体, 也可作为连接四面体的离子. 因此, 其红外光谱的特征吸收谱主要来自于 Si-O-Si 、 O-Si-O 及 Si-O-Al , 由于更复杂振动的简并叠加, 频率增大, 使得谱带位置发生偏移^[16].

矿物聚合材料的组成和结构复杂, 其红外光谱是由各组成物相的光谱叠加而成. 对于固化时间为 3, 7, 14, 28 d 的样品, 其红外光谱(图 5)特征是: 最强峰出现在 $950 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$, 系架状硅酸盐中的 Si-O-Si 和 Si-O-Al 的反映^[17], 且由最强峰分裂为 2 个次级峰, 左侧峰为 Si-O-Si 和 O-Si-O , 右侧峰为 Si-O-Al ; 约 $720\ \text{cm}^{-1}$ 处是微斜长石 Si-O-Al 的特征谱; $585\ \text{cm}^{-1}$ 处是钠长石的特征峰, $460 \sim 470\ \text{cm}^{-1}$ 处主要由更钠长石中四面体内 Si-

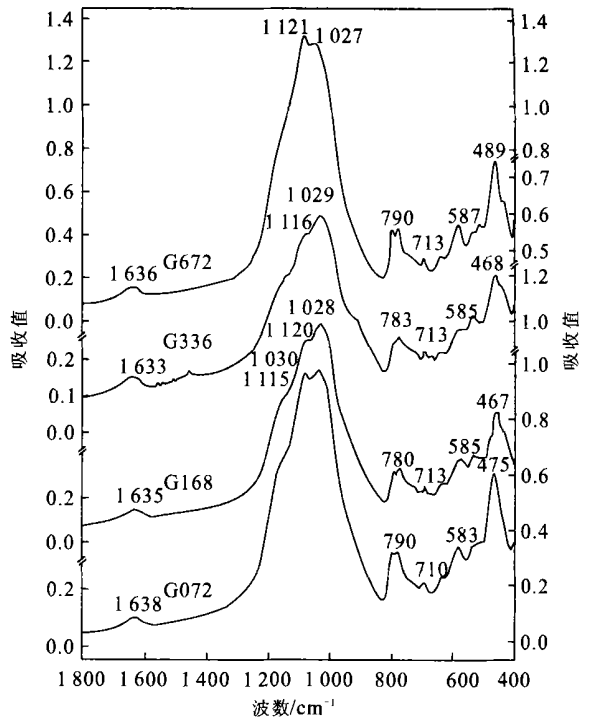


图 5 不同固化时间的样品的红外光谱吸收

Fig. 5 Infrared spectra for mineral polymers with different times of solidification
由下到上, 样品分别固化 3, 7, 14, 28 d

O 键的共面弯曲所引起^[16].

比较固化 3, 7, 14, 28 d 的材料红外光谱图可见, Si-O-Si 键总体上随固化时间延长而含量逐渐减少, O-Si-O 的弯曲振动也相应减弱, 而 Si-O-Al 的非对称伸缩振动增强, 表明随着固化反应的进行, 溶出的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{OSi}(\text{OH})_3$ 和二价、三价正硅酸离子在硅酸钠模板诱导下, 发生聚合反应, 生成由 Si-O-Al 、 O-Si-O 、 Al-O 构成的聚合物骨架单链 Si-O-Al-O 、双链 Si-O-Al-O-Si-O 和三链 $\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O}$ 等.

在约 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 、 $472\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别与蛋白石中 $[\text{SiO}_4]$ 的伸缩振动、弯曲振动和 H_2O 的弯曲振动相吻合, $790\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰既是蛋白石的特征峰^[16], 也可能是含 4 次配位 Al (特别是 Si-O-Al 单元) 的化学键的反映. 由此推测, 在矿物聚合材料中, 由铝硅酸盐凝胶相脱水固化而形成的基体相, 很可能具有与蛋白石^[2, 18] 相类似的微观结构.

5 结论

以福建沙县田口钾长石尾矿为主要原料制备矿物聚合材料在技术上是可行的。采用正交实验确定的优化工艺条件为： m （煅烧高岭石）/ m （钾长石尾矿）为 1/4， m （NaOH）/ m （硅酸钠溶液）为 3/7， m （固体）/ m （液体）为 4，养护温度为 60 °C，养护时间 72 h。

矿物聚合材料的基体相是一种化学成分与沸石相似^[1, 3]、结构可能与蛋白石相似的非晶质到半晶质、外观呈絮凝状的铝硅酸盐聚合物。呈三维网状结构的基体相将未溶解的固相晶质颗粒胶结为坚硬的块体，使其抗压强度达 19.4~24.9 MPa（固化 7~28 d），耐酸性、耐碱性分别高达 99.997% 和 99.994%。

矿物聚合材料的形成过程包括固体原料的溶解络合、分散迁移、浓缩聚合、脱水硬化 4 个阶段。配料组成和固化时间对矿物聚合材料的性能具有重要影响：高岭石用量占固体物料 20% 时，材料的力学性能达到最优；硅酸钠的用量增加，材料的力学性能相应提高；适当提高固/液比，有利于改善材料的强度；材料的抗压强度随固化时间的延长而继续发展，其规律符合抛物线关系。

矿物聚合材料的制备工艺简单，原料成本低廉，生产能耗极低，尾矿利用率达 100%，加工过程无三废排放，符合清洁生产的要求。因此，利用矿山尾矿生产矿物聚合材料，是实现矿山固体废物资源化的有效技术途径之一，具有良好的环境效益和应用前景。

参考文献：

- [1] 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前缘, 2002, 9(3) (印刷中).
MA H W, YANG J, REN Y F, et al. Mineral polymer: current developments and prospects [J]. Earth Science Frontiers, 2002, 9(3) (in press).
- [2] 马鸿文. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 地质出版社, 2002. 480.
MA H W. Industrial minerals and rocks [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2002. 480.
- [3] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lorenzen L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications [J]. Miner Eng, 1997, 10: 659—669.

- [4] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lorenzen L. Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerized fly ash [J]. Met Mater Trans B, 1998, 29: 283—291.
- [5] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Materials and leaching characteristics [J]. Miner Eng, 1999, 12: 75—91.
- [6] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 3932—3941.
- [7] Van Jaarsveld J G S, Lukey G C, Van Deventer J S J, et al. The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerization [J]. Publ Australas Inst Min Metal, 2000, 5: 363—371.
- [8] 徐景春, 马鸿文, 杨静, 等. 利用钾长石尾矿制备 β 硅灰石微晶玻璃的实验研究[J]. 硅酸盐学报, 2002(印刷中).
XU J C, MA H W, YANG J, et al. Preparation of β -wollastonite glass-ceramics from potash feldspar tailings [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002(in press).
- [9] 马鸿文. 结晶岩热力学概论[M]. 修订二版. 北京: 高等教育出版社, 2001. 297.
MA H W. Introduction to thermodynamics in crystalline petrology [M]. Rev 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2001. 297.
- [10] 马鸿文. 结晶岩热力学软件[M]. 北京: 地质出版社, 1999. 340.
MA H W. Software of thermodynamics in crystalline petrology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999. 340.
- [11] Xu H, Van Deventer J S J. The geopolymerization of aluminosilicate minerals [J]. Int J Miner Process, 2000, 59: 247—266.
- [12] Xu H, Van Deventer J S J, Luckey G C. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 3749—3756.
- [13] Babushkin V I, Matveyev G M, Mchedlov-Petrossyan O P. Thermodynamics of silicates [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 276—281.
- [14] McCormick A V, Bell A T, Radke C J. Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions [J]. J Phys Chem, 1989, 93(5): 1737—1741.
- [15] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. The effect of

- metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers [J] . *Cement and Concrete Res*, 1999, 29: 1189—1200.
- [16] 法默 V C [英] . 应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译. 矿物的红外光谱 [M] . 北京: 科学出版社, 1982.
- Farmer V C. The infrared spectra of minerals [M] . Translated by YING Y P, WANG S S, LI C G, et al. Beijing: Science Press, 1982.
- [17] Flanigan E M, Khatami H, Szymansky H A. Molecular sieve zeolite [A] . *Advances in chemistry series*, Vol. 101 [C] . Washington D C: American Chemistry Society, 1971. 201—209.
- [18] Darragh P J, Gaskin A J, Sanders J V. Opals [J] . *Scientific American*, 1976, 234: 84—95.

Preparation of Mineral Polymer from Potassium Feldspar Wastes: An Experimental Study

MA Hong-wen, LING Fa-ke, YANG Jing, WANG Gang

(*National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: Potassium feldspar wastes from Shaxian County, Fujian Province were used as raw materials to prepare mineral polymer in this study. The waste particles ranging from 0.4 to 1 000 μm in size, averaging to 45 μm , were mixed with calcined kaolin. With liquid sodium silicate as structural template, and sodium hydroxide solution as activator, the mineral polymers were prepared. The optimal technical parameters were determined by the orthogonal experiments, as shown below (by weight): the proportion of kaolin in the solid materials was 1/4, the ratio of NaOH solution (10 mol/L) to sodium silicate ($m=3.3$) in the liquid was 3/7, the ratio of the solid to liquid was 4, at 60 $^{\circ}\text{C}$ and for 72 h. Compressive strengths of the mineral polymer samples were tested up to 19.4—24.9 MPa after 7—28 d's solidification, the acid and alkaline resistances well satisfied the China National Specifications for analogues of structural construction materials. As shown in the experiments, the kaolin proportion in the solid materials was kept around 20%, but the compressive strengths of the mineral polymers were enhanced with increasing both the proportion of sodium silicate in the liquid and the ratio of solid to liquid, resulting in the paradoxical change of the compressive strengths with the prolonging of the solidifying time. The formation process of mineral polymers can be divided into four stages, i. e., dissolution of aluminium and silicon from particles of kaolin and the waste solid materials and its complex in the liquid, diffusion from the particle surface into interstitial space, concentrating and polymerization of the components by geochemical reactions to form interstitial aluminosilicate gel, and dehydration of extra water and solidification of the gel phase. The matrix phase so formed in mineral polymer, similar to zeolite in chemical composition, is possibly an analogue of opal in microtexture, and shows a three-dimension network in physical framework acting as a structural foundation of the mineral polymers with excellent mechanical properties.

Key words: mine solid waste; mineral polymer; aluminosilicate; geopolymerization.