材料科学

富镁镍渣-粉煤灰基多孔地质聚合物性能研究*

Properties of Porous Geopolymer with High Magnesium Nickel Slag and Fly Ash

杨兴春,吴 渊,孙志高,张栋梁,王觅堂

(上海理工大学 材料与化学学院,上海 200093)

摘 要:本研究使用了两种不同的发泡剂(双氧水和铝粉),以氢氧化钠为激发剂,以富镁镍渣和粉煤灰 为原料,制备了多孔地质聚合物。从干密度、抗压强度、导热系数、吸水率等方面考察了发泡剂种类和含量对 富镁镍渣-粉煤灰基多孔地质聚合物性能的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)探 究了多孔地质聚合物的水化产物。研究发现两种发泡剂都能成功制备多孔地质聚合物,随着发泡剂含量增加, 多孔地质聚合物的干密度、抗压强度和导热率逐渐减低,吸水率逐渐上升。在发泡剂的作用下碱基地质聚合物 内部形成了多孔结构,且发泡剂并不影响地质聚合反应的产物。本研究证明两种发泡剂都可以用来制备碱激发 富镁镍渣-粉煤灰多孔地质聚合物,为富镁镍渣地聚物应用提供了参考。

关键词:多孔地质聚合物;富镁镍渣;粉煤灰;双氧水;铝粉
中图分类号:TU528 文献标志码:A 文章编号:1005-8249 (2023) 03-0012-07
DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2023.03.012

YANG Xingchun, WU Yuan, SUN Zhigao, ZHANG Dongliang, WANG Mitang

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China) Abstract: Porous geopolymers were prepared by using two different foaming agents (H₂O₂ and Al powder), NaOH as the activator, high magnesium nickel slag and fly ash as raw materials. The effects of foaming agent type and content on the properties of MG-rich nickel slag-fly ash based porous geopolymers were investigated from dry density, compressive strength, thermal conductivity and water absorption. The hydration products of porous geopolymer were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). It was found that porous geopolymers could be prepared successfully with both kinds of foaming agents. The dry density, compressive strength and thermal conductivity of porous geopolymers decreased, and the water absorption increased gradually with the increase of foaming agent content. The geopolymer has a porous structure with the addition of foaming agent, and the foaming agent does not affect the products of the geopolymer reaction. This study proves that the two foaming agents can be used to prepare porous geopolymers with high magnesium nickel slag and fly ash, which provides a reference for the application of high magnesium nickel slag. Keywords: porous geopolymers; high magnesium nickel slag; fly ash; H₂O₂; Al powder

*基金项目:国家自然科研基金项目(51974168,51662033) 作者简介:杨兴春(1997—),男,硕士。主要研究方向:固废利用,地质聚合物。 通信作者:王觅堂(1982—),男,博士,教授。主要从事无机非金属材料研究。 收稿日期:2023-03-09

材料科学

0 引言

随着全球不锈钢产量的持续增加,大量镍渣 的堆放填埋占地面积大,且因为重金属的淋溶而 污染土壤和地下水,进而对生态环境产生不利影 响^[1-2]。镍渣导致的污染问题的日益突出促进了相 关研究的不断进展^[3-4]。汪衍军等^[5]探究了高硅含 铁镍渣直接还原制备珠铁。中国的镍矿以富硅镁 型的红土镍矿为主,排出的镍渣具有镁含量较高 的特点。这种富镁镍渣的主要化学成分是 SiO₂和 MgO,其中的镁橄榄石相具有较好的热稳定性,有 着制备良好的耐高温材料的潜质^[6]。同时,作为 大宗固体废弃物粉煤灰的积累不仅会造成土地资 源的大量浪费,还会造成水土污染、土地 pH 值失 衡等各种问题,影响动植物的生存环境^[7]。传统 的硅酸盐水泥每生产 1t 熟料所排放的 CO₂总量约 为1 t^[7]。

地质聚合物属于铝硅酸盐类,是一种新型的 聚合物材料,由法国化学家 J. Davidovits 研发^[8], 主要是通过含氧四面体聚合而来,以铝硅为主, 它是以粘土、工业废渣或矿渣为原料,采用适当 的工艺处理,在较低的温度条件下反应,是一种 具有广泛发展前景的建筑材料。地质聚合物作为 新型凝胶材料部分替代传统硅酸盐水泥,对降低 CO,排放具有重大研究意义。近些年有以富镁镍渣 为原料制备地质聚合物的文章被发表,如刘洋^[9] 等探究了富镁镍渣地质聚合物和粉煤灰混合制备 地质聚合物胶凝材料的可行性。然而, 胶凝材料 的附加值不高。地质聚合物多孔材料不仅可以替 代传统硅酸盐水泥,还能实现固废的高附加值应 用,如水处理^[10-13]和保温等^[14-17]。Kumar^[18]等人 研究了多孔地质聚合物用作冷却涂层材料。目前 国内外学者对于富镁镍渣和粉煤灰制备的多孔地

质聚合物的研究相对较少。本文基于地质聚合技术,探究基于富镁镍渣和粉煤灰制备多孔地质聚 合物的可行性,期望为富镁镍渣和粉煤灰的资源 化和高附加值应用提供参考。

本研究以富镁镍渣和粉煤灰为原料,以双氧 水和铝粉为发泡剂,以十二烷基硫酸钠(SDS)为 稳泡剂,以氢氧化钠为激发剂制备了富镁镍渣--粉 煤灰基多孔地质聚合物。通过调节发泡剂含量, 制备了富镁镍渣基多孔地质聚合物。研究了发泡 剂种类和含量对富镁镍渣基多孔地质聚合物的影 响。通过 XRD、FTIR 和抗压强度测试等手段分析 了多孔地质聚合物的组成、结构、性能和机理之 间的关系,探索两种发泡剂是否为制备多孔地质 聚合物的可行性材料,这有望为更多的工业副产 品回收提供一个思路。

1 试验

1.1 原材料

富镁镍渣(HMNS)和粉煤灰(FA)的主要 化学成分见表 1。表 1显示粉煤灰的主要化学成分 为SiO₂、Al₂O₃、CaO;富镁镍渣的主要化学成分为 SiO₂、MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃,其中SiO₂(质量分数 约为50%)和MgO(质量分数约为30%)含量较 高。富镁镍渣在使用前经球磨机粉碎并过100目 筛。图1为富镁镍渣和粉煤灰的SEM图谱,图2 为富镁镍渣和粉煤灰的XRD图谱。富镁镍渣呈不 规则块状,主要晶相为镁橄榄石和石英,活性物 质偏少,激发活性低。粉煤灰多为球状物,主要 晶相为石英和莫来石,活性较高,具有制备胶凝 材料的潜力。片状氢氧化钠(NaOH, AR)、双氧 水(H₂O₂,AR)、十二烷基硫酸钠(SDS,AR) 和铝粉(Al powder,AR)均购自上海麦克林生化 科技有限公司。整个试验中均使用去离子水。

表1 HMNS 和 FA 的化学成分 Table 1 Chemical composition of HMNS and FA											
Oxide	SiO_2	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	K20	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃		
HMNS	46.66	26.53	14.01	8.44	0. 92	0.69	0.13	n. d.	1.93		
FA	53.33	1.97	8.43	19.64	11.72	0.09	1.17	0.829	n. d.		



(a) HMNS

图 1 HMNS (a) 和 FA (b) 的 SEM 图像 Fig. 1 SEMimages of HMNS (a) and FA (b)

(b) **FA**



图 2 HMNS 和 FA 的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of HMNS and FA

1.2 试验方案

先将稳泡剂溶解在去离子水中,再将氢氧化

79

钠、富镁镍渣、粉煤灰、发泡剂按照比例倒入烧 杯中,使用电动搅拌器搅拌均匀得到泡沫浆体。 试验配比如表 2 所示。将制备得到的泡沫浆体迅 速注入模具(20 mm×20 mm×20 mm)中,60℃环 境下养护24 h 后进行脱模得到样品坯块。脱模后 在标准养护箱(温度为 20℃,相对湿度为 95%) 中养护至规定龄期。

用于干密度的测试的样品在 60 ℃的干燥箱内 烘干后用于测试。采用 DYE-300 微机伺服压力机 测定地质聚合物样品的抗压强度。加压速度为 2.4 KN/s。用于强度试验的地聚合物样品尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm。采用 LFA-467 导热仪测 试多孔地质聚合物的导热系数。导热率测试需将 样品制作成薄片在 25 ℃环境下测试。用于测试吸 水率的样品在 60 ℃ 的干燥箱内烘干后第一次称 重,然后被放置于恒温水槽 24 h 后再次称重。采 用 CuKα 辐射 x 射线衍射仪 (XRD) 以 0. 02°的步 长和 5°/min 的扫描速度 (扫描范围为 20°~80°) 扫描,分析碱激发富镁镍渣-粉煤灰基多孔地质聚 合物的相组成。将样品粉末装入压片机压片后使 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)测试,测量范 围在 500 cm⁻¹至 4000 cm⁻¹。

表 2 试验设计 Table 2 Experimental design

Table 2 Experimental design												
C 1	H ₂ O ₂						Al powder					
Sample	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
HMNS/FA	7/3											
SDS	0. 1wt%											
NaOH	13wt%											
Foaming agent (wt%)	0	0.25	0.45	0.65	0.85	0	0.02	0.04	0.06	0.08		

2 结果和讨论

2.1 千密度

图 3 为发泡剂种类和含量对多孔地质聚合物 的干密度的影响。由图 3 可知,多孔地质聚合物 的干密度最低为 796 kg/m³。同时,随着发泡剂含 量的增加,不管是使用哪种发泡剂制备的多孔地 质聚合物的干密度都呈现下降趋势。这是因为发 泡剂含量上升时,在地聚物内部产生了更多更大 的孔。如图 4 对比可知,图 4 (b)较图 4 (a)的 孔结构更大,孔数量更大。有研究表明,发泡剂 的含量是影响干密度的最大因素,一般情况下, 干密度和孔隙相关系数极高(1和0.89)^[19-21]。添 加的发泡剂含量越高,地聚物孔径越大,孔数量 越多,孔隙率往往越高,干密度就较低。

2.2 抗压强度

从图 5 可以看出,不同养护龄期的碱激发富 镁镍渣基多孔地质聚合物的抗压强度都随着双氧 水含量的上升而逐渐下降。这是由于双氧水含量 上升时,更多的泡沫被产生,这使多孔地质聚合 物内部产生更多的孔隙。当孔隙越多,地质聚合

材料科学

物的结构致密性越低, 抗压强度也随着下降。













从图 6 可以看出,养护的不同龄期的碱激发 富镁镍渣基多孔地质聚合物的抗压强度都随着铝 粉含量的上升而逐渐下降;同时,当铝粉含量超 过 0.06 wt%时,多孔地质聚合物的抗压强度不再 下降。这是因为前期铝粉在泡沫浆体中产生的气 体孔隙在样品凝固硬化后被成功保存下来,浆体 含量下降,空气含量上升,所以强度下降。而当 样品凝固硬化前不能保存超量的气体孔隙时,浆 体含量不再下降,抗压强度也不变。



图 6 铝粉含量对多孔地质聚合物的抗压强度的影响 Fig. 6 Effect of Al powder content on the compressive strength of porous geopolymers

从图 7 可以看出,多孔地质聚合物的抗压强 度最低也达到了 1.2 MPa,符合 JG/T 266-2011 《泡沫混凝土》的相关要求。研究表明,随着发泡 剂含量的增加,碱激发富镁镍渣基多孔地质聚合 物的抗压强度逐渐降低。并且当发泡剂的含量超 过一定量时,多孔地质聚合物的抗压强度不再下 降。这是因为双氧水和铝粉含量上升时,更多的 气体在泡沫浆料中被产生,使得模具中浆料含量 下降,固化后地聚物的致密性下降,所以多孔地 质聚合物干密度和抗压强度都随之下降^[14]。当发 泡剂过量时,发泡剂产生的大量气体在泡沫浆体 中合并消失,无法在地聚合反应初期时被有效硬 化凝固成更多的多孔结构,即模具中浆料含量不 变,强度也不再下降。

2.3 导热率

从图 7 可以看出,多孔地质聚合物的抗压强 度最低也达到了 1.2 MPa,符合 JG/T 266-2011 的 相关要求。研究表明,随着发泡剂含量的增加, 碱激发富镁镍渣基多孔地质聚合物的抗压强度逐 渐降低。并且当发泡剂的含量超过一定量时,多 孔地质聚合物的抗压强度不再下降。这是因为双 氧水和铝粉含量上升时,更多的气体在泡沫浆料 中被产生,使得模具中浆料含量下降,固化后地





聚物的致密性下降,所以多孔地质聚合物干密度 和抗压强度都随之下降^[21]。当发泡剂过量时,发 泡剂产生的大量气体在泡沫浆体中合并消失,无 法在地聚合反应初期时被有效硬化凝固成更多的 多孔结构,即模具中浆料含量不变,强度也不再 下降。





2.4 吸水率

图 9 是发泡剂种类和含量对多孔地质聚合物 的吸水率和干密度的影响。由图 9 可知,不加入 发泡剂的地质聚合物的吸水率仅为 10.87%。随着 发泡剂含量的上升,多孔地质聚合物的吸水率呈 现逐渐上升的趋势,吸水率最高达到了 90.49 wt%。出现这种现象是因为发泡剂产生的气 体在经历地聚合过程后,在地聚物内部形成了多

材料科学

孔结构,这种多孔结构可以吸收大量的水。有研 究表明,多孔地质聚合物的吸水性能取决于其孔 径;孔径尺寸越大,孔越多,干密度越低,吸水 率越高^[22]。即发泡剂含量影响了孔结构,导致干 密度和吸水率都随孔结构的变化产生了改变,这 也与实验结果相符合。





2.5 XRD 分析

图 10 是不使用发泡剂的样品及使用不同发泡 剂制备的样品的 XRD 图谱。从图中可以看出,碱 激发富镁镍渣基多孔地聚合物的物相主要由莫来 石、水化硅酸钙、石英、镁橄榄石、钠镁硅铝酸 盐和铁辉石组成。其中,镁橄榄石、石英、莫来 石和铁辉石是富镁镍渣和粉煤灰中参与反应较微 弱的结晶相。未参与反应的镁橄榄石相因为稳定 性较高且耐高温,有利于多孔地质聚合物在高温 下的性能表现。20°~40°的宽峰为无定形的钠镁硅 铝酸盐凝胶相和水化硅酸钙^[23,24]。地聚合反应的 水化产物中的 C-S-H (水化硅酸钙)的衍射峰不 明显,这是因为在碱激发富镁镍渣-粉煤灰地质聚 合物的水化产物中 C-S-H 主要以非晶态的形式 存在。

总体而言,所有试样的相组成相同并且衍射 峰强度相似。这表明发泡剂的种类及含量不影响 地聚合反应的强度和最终产物。同时所有样品的 衍射峰随着样品养护时间的延长不断增强,说明 随着反应过程不断进行,晶体含量在逐渐增加。

81







2.6 FTIR 分析

对不使用发泡剂的样品及使用不同发泡剂制备 的样品进行了 FTIR 分析,如图 11 所示,这是为了 进一步探究多孔地质聚合物的微观结构组成。从图 中可以清晰的发现碱激发制备的多孔地质聚合物吸 收了分子水,这一点可以从图 9 中在3450 cm⁻¹周 围出现的振动峰观察出^[25,26],1645 cm⁻¹是结合水 的-OH 的振动峰;这两处振动峰分别是-OH 伸缩 振动和弯曲振动的吸收谱带。1450 cm⁻¹周围出现 的振动峰是由于 O-C-O 的伸缩振动引起的^[27]。 Si-O-Si (Al) 的伸缩振动使得 1010 cm⁻¹处出现吸 收带^[28]。在 880 cm⁻¹处有一个 Al-OH 的拉伸振 动^[29]。670 cm⁻¹处的吸收峰对应的是 Si-O-Al 的 弯曲振动。这与 XRD 的检测结果相互佐证,硅铝





Fig. 11 FTIR patterns of specimens without foaming agent and specimens prepared with different foaming agents

长链组成了碱激发富镁镍渣基多孔地质聚合物的 主要聚合结构。添加发泡剂制备的样品和无发泡 剂制备的样品的 FTIR 图谱没有区别,这也说明了 加入的两种发泡剂并没有改变碱激发富镁镍渣基 多孔地质聚合物的地聚合反应产物,这一结论可 以与之前的数据相互佐证。

3 总结

本研究以富镁镍渣、粉煤灰为主要原料,通 过地质聚合技术和化学发泡法制备碱激发富镁镍 渣-粉煤灰地质聚合物得到以下结论:

(1)选用的两种发泡剂都可以制备碱激发富镁 镍渣基多孔地质聚合物。发泡剂使富镁镍渣基聚合 物内部产生大量的孔隙,使其干密度、低导热性能、 吸水性能明显提高。富镁镍渣-粉煤灰多孔地质聚 合物的导热系数最低达到 0.21 W/(m K)干密度 最低达到 796 kg/m³,最佳吸水率为 90.49%。抗压 强度为 0.8 MPa,满足 JGT 266-2011《泡沫混凝土》 的要求。

(2) 从 XRD 和 FTIR 分析结果看, 钠镁铝硅酸 盐凝胶 (N-M-A-S-H) 和水化硅酸钙 (C-S-H) 为主要水化产物;发泡剂成功的制备了多孔地质聚 合物,对地聚合反应的产物并没有影响。

参考文献

- [1] 陈广鑫,马北越. 镍铁渣处理与利用现状 [J]. 耐火与石 灰, 2022, (047-003).
- [2] 赵洁婷. 镍冶金渣资源化利用现状 [J]. 山西冶金, 2018, 41 (5): 3.
- [3] 刘云,封春甫,刘洋,等.水玻璃-Na₂CO<
 sub>3</sub>激发富镁镍渣-粉煤灰基地质聚合物的制备及
 性能[J].硅酸盐通报,2022,41(2):582-8.
- [4] 张漪颖,谷延霞,王恒. 镍渣基地聚物的制备及其性能研究[J]. 新型建筑材料, 2021.
- [5] 汪衍军.高硅含铁镍渣直接还原制备珠铁基础研究[J].2022, (5).
- YANG T, WU Q, ZHU H, et al. Geopolymer with improved thermal stability by incorporating high-magnesium nickel slag
 J] . Construction and Building Materials, 2017, 155: 475-84.

- [7] 李琴,杨岳斌,刘君,等.我国粉煤灰利用现状及展望[J].能源研究与管理,2022,(1):6.
- [8] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. J therm anal, 1989, 35 (2): 429-41.
- [9] 刘洋. 富镁镍渣-粉煤灰基地质聚合物的制备与性能表征 [J].
- [10] CHEN F, WANG K, SHAO L, et al. Synthesis of Fe2O3 modified porous geopolymer microspheres for highly selective adsorption and solidification of F from waste water [J].
 Composites Part B: Engineering, 2019, 178: 107497.
- [11] ETTAHIRI Y, BOUNA L, HANNA J V, et al. Pyrophyllite clay-derived porous geopolymers for removal of methylene blue from aqueous solutions [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 296: 127281.
- [12] PACHANA P K, RATTANASAK U, NUITHITIKUL K, et al. Sustainable utilization of water treatment residue as a porous geopolymer for iron and manganese removals from groundwater [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302: 114036.
- [13] YU Y, PERUMAL P, CORFE I J, et al. Combined granulation-alkali activation-direct foaming process: A novel route to porous geopolymer granules with enhanced adsorption properties [J]. Materials & Design, 2023, 227: 111781.
- [14] JAYA N A, YUN MING L, CHENG YONG H, et al. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer
 [J] . Construction and Building Materials, 2020, 247: 118641.
- [15] NOVAIS R M, BURUBERRI L H, ASCENSÃO G, et al. Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 119: 99-107.
- [16] NOVAIS R M, SEABRA M P, LABRINCHA J A. Porous geopolymer spheres as novel pH buffering materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 143: 1114-22.
- SEKKAL W, ZAOUI A. Thermal and acoustic insulation properties in nanoporous geopolymer nanocomposite [J].
 Cement and Concrete Composites, 2023, 138: 104955.
- [18] ANSHUL A, MOINUDDIN A A, AZAD A M, et al. Morphologically designed micro porous zeolite-geopolymers as cool coating materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 123022.
- [19] LI X, BAI C, QIAO Y, et al. Preparation, properties and

applications of fly ash-based porous geopolymers: A review [J] . Journal of Cleaner Production, 2022, 359: 132043.

- [20] XU F, GU G, ZHANG W, et al. Pore structure analysis and properties evaluations of fly ash – based geopolymer foams by chemical foaming method [J]. Ceramics International, 2018, 44 (16): 19989–97.
- [21] GU G, XU F, RUAN S, et al. Influence of precast foam on the pore structure and properties of fly ash-based geopolymer foams [J]. Construction and Building Materials, 2020, 256: 119410.
- [22] OKADA K, OOYAMA A, ISOBE T, et al. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications
 [J] . Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29 (10): 1917-23.
- [23] YANG T, YAO X, ZHANG Z. Geopolymer prepared with high-magnesium nickel slag: Characterization of properties and microstructure [J]. Construction and Building Materials, 2014, 59: 188–94.
- [24] YANG T, ZHANG Z, WANG Q, et al. ASR potential of nickel slag fine aggregate in blast furnace slag – fly ash geopolymer and Portland cement mortars [J]. Construction and Building Materials, 2020, 262.
- [25] AGUIAR H, SERRA J, GONZÁLEZ P, et al. Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355 (8): 475-80.
- [26] LI J, SUN Z, WANG L, et al. Properties and mechanism of high-magnesium nickel slag-fly ash based geopolymer activated by phosphoric acid [J]. Construction and Building Materials, 2022, 345: 128256.
- [27] YANG T, ZHANG Z, WANG Q, et al. ASR potential of nickel slag fine aggregate in blast furnace slag – fly ash geopolymer and Portland cement mortars [J]. Conster Build Mater, 2020, 262: 119990.
- [28] BOUAISSI A, LI L Y, AL BAKRI ABDULLAH M M, et al. Mechanical properties and microstructure analysis of FA-GGBS-HMNS based geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2019, 210; 198-209.
- [29] WANG M, LIU Y, FENG C, et al. Pozzolanic activity enhancement of magnesium – rich nickel slag and geopolymer preparation [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2022, 24 (6): 2598–607.