

赤泥在胶凝材料中的应用研究进展

刘 庆,王 强,吴 蓬,王俊祥,吕宪俊

(山东科技大学 化学与生物工程学院,山东 青岛 266590)

摘 要:赤泥作为我国大宗固废来源之一,在当前经济技术条件下利用率仍较低,探索赤泥开发利用的新途径,对我国的环境保护和经济发展具有重要意义。对赤泥的种类和性能进行简要评述,指出将赤泥用于水泥和混凝土,能够在一定程度上缓解赤泥大量堆存所造成的环境问题。但是赤泥的碱含量高,难以实现其在传统建筑材料领域的大规模利用,必须进行脱碱预处理以降低其碱含量;高碱性赤泥在碱激发胶凝材料中表现出巨大的应用潜力,以活化赤泥为主要原料能够制备出性能优异的赤泥基胶凝材料,是实现赤泥综合利用的一条重要途径。

关键词:赤泥;碱含量;火山灰活性;胶凝材料;活化

中图分类号:TD989

文献标志码:A

Research progress in application of red mud in cementitious materials

LIU Qing, WANG Qiang, WU Peng, WANG Junxiang, LÜ Xianjun

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qindao, Shandong 266590, China)

Abstract: Red mud, as one of the largest solid waste streams in China, still has a low utilization rate under the current economic and technological conditions. Exploring new methods for the utilization of red mud is of great significance to the environmental protection and economic development of China. This paper briefly reviews the types and properties of red mud and points out that the application of red mud in cement and concrete can alleviate the environmental issues caused by its massive storage to some extent. However, because of its high alkali content, red mud cannot be utilized in the field of traditional construction materials on a large-scale. Thus, the dealkalization pretreatment of red mud is necessary. On the other hand, red mud with high alkali content exhibits great application potential for alkali activated cementitious materials. Red mud-based cementitious materials with excellent properties can be prepared from activated red mud, which is an important way to achieve the comprehensive utilization of red mud.

Key words: red mud; alkali content; pozzolanic reactivity; cementitious materials; activation

赤泥是铝土矿生产氧化铝过程中产生的固体废弃物,因生产工艺方法和铝土矿品质不同,赤泥的产生量和性质也不相同。一般来说,生产 1 t 氧化铝可产出 0.6~2.5 t 赤泥^[1]。近年来,全球赤泥年产量约为 1.6 亿 t/年,其中中国赤泥年产量约为 1.05 亿 t/年^[2]。由于赤泥的碱性强、粒度细、组成复杂,特别是 Na₂O 含量高,难以在水泥、混凝土等大宗建材领域大量使用,目前赤泥的综合利用率不足 10%^[3-4],大量的赤泥需要采用筑坝堆存的方式进行处置。赤泥浆体(固含量 15%~40%)的 pH 达 10~13.5,粒度一般为 0.005~0.074 mm,Na₂O 含量达 2%~16%^[1,3,5]。赤泥的主要成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 和 Na₂O^[6-7],部分赤泥中含有微量元素(Y、Zr、Ga、Sc、V)、重金属元素(Cr、Mn、Ni、Pb)和放射性元素(U、Th)^[3,8],综合利

收稿日期:2021-03-08

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2019BEE057);山东科技大学人才引进科研启动基金项目(2019RCJJ007)

作者简介:刘 庆(1993—),男,山东枣庄人,博士研究生,主要从事矿物资源综合利用研究,E-mail:15764255769@163.com

吕宪俊(1965—),男,河南内黄县人,教授,博士生导师,主要从事矿物资源综合利用研究,本文通信作者。

E-mail:lyxianjun@163.com

用难度极大。据统计,中国赤泥的累计堆存量已超过 7.9 亿 t,不仅占用了大量的土地资源,耗费大量的维护费,而且存在碱性渗滤液对土壤和地下水污染、赤泥库溃坝等重大安全隐患^[9]。因此,研究开发赤泥有效利用途径,对于赤泥污染防治和氧化铝工业的绿色发展具有重要意义。

赤泥在胶凝材料中的应用,特别是在新型碱激发胶凝材料中的应用潜力巨大。赤泥的组成及粒度特点,对于在硅酸盐水泥等普通建材领域的应用而言是其性能的重要缺陷。然而,对于碱激发胶凝材料,则是必须和有益的成分和性能。而且,赤泥的主要成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 等,也是碱激发胶凝材料所需要的主要成分。国内外学者针对赤泥的有效利用开展了大量研究工作,利用赤泥制备水泥、混凝土、路基、注浆材料等大宗材料已经得到普遍重视^[4,10]。特别是新型胶凝材料的研发和应用,不仅利用规模巨大,而且对于赤泥中的重金属离子、放射性元素等有害成分具有固化封存作用^[3],发展前景更为广阔。

1 赤泥的种类及性能

天然铝土矿中的含铝矿物主要包括三水铝石(Al(OH)₃)、一水软铝石(γ -AlO(OH))和一水硬铝石(α -AlO(OH)),其他杂质矿物主要有石英(SiO₂)、赤铁矿(Fe₂O₃)、金红石/锐钛矿(TiO₂)、高岭石(Al₂Si₂O₅(OH)₄)等。目前,氧化铝生产工艺方法包括拜耳法、改进拜耳法、烧结法和拜耳-烧结联合法。拜耳法主要用于处理铝硅比较高(≥ 7)、以三水铝石为主要矿物的优质铝土矿,该方法采用石灰和烧碱在高温高压下浸出铝土矿,其溶出温度较低(140 ℃),能耗也相对较低。拜耳法赤泥以铁、铝、硅、钠氧化物含量较高为特点,生产 1 t 氧化铝一般要排放 0.5~1.5 t 赤泥^[11-12]。改进拜耳法也称强化拜耳法或高温拜耳法,是我国根据自身铝土矿的性质而改进的一种方法,主要用于处理铝硅比较低(3~6)、以一水铝石为主要矿物的中低品位铝土矿,溶出温度较高(260 ℃),能耗也相对较高,其赤泥的组成以硅、铝、铁、钙、钠氧化物为主^[6,10]。在国内,烧结法主要用于处理低品位的一水铝石型铝土矿,该工艺将铝土矿与纯碱、石灰在高温下混合烧结,将氧化铝转化为可溶性铝酸钠,使二氧化硅与氧化钙烧结形成硅酸二钙,然后用稀碱溶液溶出可溶性铝酸钠,其特点是氧化铝提取率高,但能耗和赤泥产生量远高于其他两种工艺。烧结法赤泥的成分特点为钙、铝、硅、钠氧化物含量较高,生产 1 t 氧化铝一般要排放 1.5~2.5 t 赤泥^[6,13]。拜耳-烧结联合法,一般是先采用拜耳法低温溶出部分氧化铝,再结合烧结法进一步提取拜耳法赤泥中残留的氧化铝,联合法赤泥的成分和产出量与烧结法类似。从目前国内外生产情况来看,国外多采用拜耳法,国内主要采用改进拜耳法(约占 69%)和拜耳法(约占 23%),而烧结法和联合法较少(约占 8%)^[3]。

不同类型赤泥的主要化学成分见表 1,主要物相组成见表 2,某些拜耳法赤泥中的微量元素见表 3。可见,拜耳法赤泥的主要特点是高铁低钙,Fe₂O₃ 含量在 30%~50%、CaO 含量在 1%~9%;改进拜耳法赤泥的成分与拜耳法接近,只是 CaO 含量略高(14%~18%)、Fe₂O₃ 含量略低(11%~34%),可称为中钙中铁型赤泥。烧结法和联合法赤泥的化学成分相近,其特点是高钙硅、低铁铝,CaO 含量一般为 40%~45%、SiO₂ 含量一般为 20%~30%,Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 含量则一般不超过 10%(表 1)。高铁拜耳法赤泥中的铁具有较大的综合回收潜力;而烧结法和联合法赤泥中钙硅含量较高,且经历了高温烧结,适合在胶凝材料中大量应用^[3,10]。

从不同赤泥样品的主要物相组成来看(表 2),烧结法赤泥的主要物相为硅酸二钙(β -2CaO·SiO₂),含量可达到 50%以上,其他矿物为方解石、钙钛矿、石英、赤铁矿、磁铁矿及少量氧化铝矿物。拜耳法赤泥中的主要矿物组成与矿石类型和溶出工艺有关,主要矿物包括赤铁矿、针铁矿、方钠石、霞石、石英、金红石、氧化铝矿物等^[4,13]。当铝土矿在高温下溶出时,石英反应活性强。与拜耳法赤泥相比,高温拜耳法(改进拜耳法)赤泥中的石英较少。为了减少由于活性硅较多而导致的脱硅产品中铝的损失,需要在铝土矿浆料中加入石灰。高温拜耳法赤泥中大部分脱硅产物为钙霞石、石榴石和钠钾霞石,还含有石英、赤铁矿、金红石、氧化铝矿物等^[6]。

部分拜耳法赤泥中还含有少量微量元素和放射性元素(表 3),一方面使其具备了一定的综合回收价值,另一方面由于放射性元素的存在限制了这类赤泥的大规模利用。因此,在赤泥综合利用研究过程中,首先要对赤泥的成分进行全面检测,不仅要查明元素综合回收利用的潜力,而且要确定有害元素的种类和含量。

表1 不同类型赤泥的主要化学成分^[6,10]

Tab. 1 Main chemical components of different types of red mud

%

赤泥种类(产地)	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Na ₂ O
拜耳法(山东铝业)	25.11	36.43	16.93	6.02	1.54	12.27
拜耳法(希腊)	25.09	42.68	5.34	9.05	4.98	1.99
拜耳法(澳大利亚)	23.53	36.48	14.88	1.83	6.84	9.41
拜耳法(西班牙)	19.8	39.23	8.77	4.54	10.09	5.02
拜耳法(印度)	22.36	34.27	8.31	1.73	17.13	6.12
拜耳法(山东)	22.85	28.03	36.34	1.08	1.78	8.86
拜耳法(印度)	17.57	51.04	8.65	1.64	3.24	8.03
拜耳法(印尼)	17.85	32.14	20.48	8.21	3.57	6.75
改进拜耳法(河南)	25.48	11.77	20.58	13.97	4.14	6.55
改进拜耳法(广西)	18.87	34.25	8.87	13.59	6.05	4.35
改进拜耳法(广西平果铝业)	18.49	31.26	8.35	18.05	6.18	3.23
烧结法(山东)	8.32	5.70	32.50	41.62	—	2.33
烧结法(山东铝业)	8.03	17.54	18.19	44.64	4.81	3.21
联合法(山西)	10.50	6.75	22.20	42.25	2.55	3.00
联合法(郑州铝业)	7.60	8.20	20.40	44.70	7.30	3.00
联合法(山西铝业)	9.18	6.66	18.10	38.09	6.72	4.00

表2 不同类型赤泥的主要物相组成^[3,14-15]

Tab. 2 Main phase composition of different types of red mud

赤泥种类	物相组成
烧结法	主要为硅酸二钙(β -2CaO·SiO ₂)、方解石,其余为钙钛矿、石英、赤铁矿、磁铁矿及少量氧化铝矿物
拜耳法	主要为赤铁矿、针铁矿、方钠石、霞石,含少量石英、金红石、氧化铝矿物等
改进拜耳法	钙霞石(Na,K,Ca) ₃₋₄ [(Si,Al) ₆ O ₁₂](SO ₄ ,CO ₃ ,Cl)·nH ₂ O、水榴石Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄](OH) ₄ 、钠钾霞石KNa ₃ [AlSiO ₄] ₄ 为主,其余为石英、赤铁矿、金红石、氧化铝矿物等

表3 某些拜耳法赤泥中的微量元素^[3,8]

Tab. 3 Trace elements in some Bayer red mud

元素	Y	Zr	Sc	V	Ga	REE	U	Th
含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	60~150	1230	60~120	730	60~80	0.001~0.01	50~60	20~30

赤泥碱度高意味着碱金属氧化物(Na₂O)含量高,难以在普通水泥和混凝土中大量使用;而粒度细和比表面积高则意味着赤泥难以脱水、分散,这在大多数应用中也是不利的。针对赤泥的这些典型的理化性能,需要开发其适宜的应用领域和应用途径。

2 赤泥在水泥和混凝土中的应用

赤泥的主要化学成分为CaO、SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃等,同时含有部分无定型硅铝酸盐,将赤泥用于水泥和混凝土,不仅能够有效缓解赤泥大量堆存所带来的各种污染问题,实现赤泥的利用,而且极大地降低了水泥和混凝土生产过程的能源消耗,具有显著的环境和经济效益。

2.1 赤泥在水泥中的应用

赤泥的主要化学成分与水泥生料成分相近,将赤泥与适量的石灰石和砂岩等复配,可烧制成各种类型的水泥。同时,赤泥具有一定的胶凝活性,可用作水泥的活性混合材料。

Tsakiridis等^[8]在水泥生料中掺入少量拜耳法赤泥并研究了其对普通硅酸盐水泥熟料性能的影响,该赤泥的主要化学成分为Fe₂O₃和Al₂O₃,含量分别为40.8%和19.95%,并含有少量的SiO₂、CaO和Na₂O。

结果表明,少量的赤泥(掺量小于5%)对水泥熟料的矿物组成和性能没有太大的影响,掺有3.5%赤泥的水泥试样水化28天的强度可达45 MPa以上。

赵艳荣等^[16]研究了拜耳法赤泥作为原料烧制硫铝酸盐水泥的可行性。研究表明,赤泥(SiO_2 和 Al_2O_3 总含量高达79.63%)掺量为4%,煅烧温度为1300℃,保温时间为60 min时,可烧制出性能优异的硫铝酸盐水泥,水化1天和28天的抗压强度分别可达22.4和48.9 MPa。

夏瑞杰等^[17]以拜耳法赤泥(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 Na_2O 的含量分别为20.38%、23.32%、16.70%和8.01%)、脱硫石膏和石灰石等为主要原料成功烧制出以硅酸二钙(C_2S)、无水硫铝酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)和铁铝酸四钙(C_4AF)为主要矿物相的高贝利特硫铝酸盐水泥。赤泥的最大掺量可达16.81%,最佳煅烧温度1280℃,水泥养护28天的抗压强度可达48.2 MPa,其主要水化产物为无定型水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C-S-H)凝胶和针状钙矾石(Ettringite, AFt)。

张晨霞^[14]研究了烧结赤泥用作活性混合料及其对磷酸镁水泥性能的影响,烧结赤泥中 CaO 和 SiO_2 含量分别为49.36%和24.06%,并含有少量 Fe_2O_3 (10.40%)、 Al_2O_3 (9.50%)和 Na_2O (2.35%),发现添加少量烧结赤泥能够提高磷酸镁水泥的抗压强度,烧结赤泥掺量为7%时,磷酸镁水泥试样养护28天的抗压强度达到最大值43.27 MPa。Kang等^[18]研究了拜耳法赤泥作为硅酸盐水泥活性混合料的可行性,该赤泥中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 Na_2O 含量分别为38.8%、22.8%、16.1%和10.0%。研究发现,赤泥掺量为水泥质量的30%时,试样水化28天的抗压强度可达39.8 MPa,活性指数为73.0%;但由于赤泥中 Na_2O 含量较高,生成大量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,加速了水泥试样的风化,对其耐久性能产生不利影响。

为降低赤泥中的碱含量,提高其在水泥中的用量,王晓等^[19]预先采用常压石灰法对赤泥进行脱碱处理,然后将脱碱赤泥与砂岩、石灰石复配烧制成硅酸盐水泥。研究表明,脱碱赤泥的主要成分为34.35%的 CaO 、15.95%的 SiO_2 ,同时 K_2O 和 Na_2O 的总含量降低至0.8%;脱碱赤泥掺量为26%,经1400℃煅烧20 min,可制备出28天抗压强度达55.30 MPa的硅酸盐水泥。Wang等^[20]以高压石灰脱碱法处理后的赤泥(CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 含量分别为32.94%、12.92%和12.17%,碱含量低于0.1%)和脱硫石膏为主要原料,在脱碱赤泥用量占原料总质量的55%~78%、煅烧温度范围为1250~1300℃的条件下,烧制出主要物相为 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CaSO_4 、 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的硫铝酸盐水泥,其28天的强度高达41.9 MPa以上。

将赤泥用作生料或活性混合材料能够制备出性能优异的水泥材料。针对赤泥碱含量高的问题,主要解决方法是对其进行脱碱预处理,以达到水泥生产的要求,进而提高赤泥在水泥中的用量。研发经济高效的新型赤泥脱碱方法,对赤泥的综合利用具有重要意义^[21]。

2.2 赤泥在混凝土中的应用

近年来,工业固废用作混凝土掺合料逐渐成为其综合利用的研究热点之一。赤泥作为一种常见的工业固废,其化学组成与水泥类似,同时含有相当数量的无定型硅铝酸盐物质,具有一定的火山灰活性。将赤泥用作混凝土掺合料,能够生产出强度和耐久性能符合工程应用的混凝土材料^[12,22]。

李先海等^[23]考察了拜耳法赤泥掺量对水泥混凝土力学性能和微观结构的影响,所用赤泥中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 CaO 的含量分别为21.93%、21.09%、17.33%和16.32%,同时 K_2O 和 Na_2O 合计含量为2.67%。研究发现,10%的赤泥掺量对水泥混凝土过渡区具有一定的优化作用,但是大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的生成导致混凝土体系中微孔数量增多,降低了混凝土的力学性能。

张泓泓等^[24]进行了赤泥对蒸压加气混凝土流动性和力学性能影响研究,发现拜耳法赤泥(32.50%的 Fe_2O_3 、16.07%的 Al_2O_3 以及少量 SiO_2 、 CaO 和 Na_2O)会导致加气混凝土的流动度下降、气孔形态变差,进而降低抗压强度。通过添加高效减水剂和调整水固比能够有效地优化产品性能,赤泥掺量为22.5%时,混凝土浆体流动度为18.3 cm,混凝土试样的干密度和抗压强度分别为593 kg/m^3 和3.9 MPa。

Hou等^[11]利用拜耳法赤泥部分取代水泥,制备出性能优异的超高性能混凝土,该赤泥中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 含量分别为33.77%、22.91%、19.21%,同时 Na_2O 含量达到13.6%。研究发现,赤泥的掺入降低了混凝土浆体的流动性,增加了试样的孔隙率,对其强度发展造成了一定影响。但赤泥掺量为40%时,经高温养护后,混凝土试样的强度仍高达150 MPa以上;另外,赤泥的掺入极大地缩短了混凝土浆体的凝结时间,

使得赤泥混凝土有望在快速补修领域得到应用。

Tang 等^[12]研究了拜耳法赤泥对混凝土力学性能的影响,赤泥中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Na_2O 的含量分别为 36.48%、26.53%、14.88% 和 9.41%。结果表明,碱性赤泥的掺入促进了混凝土体系中 C-S-H 凝胶的形成,显著提高了混凝土的抗压强度,赤泥 100% 取代粉煤灰的混凝土试样养护 7 天、28 天和 56 天的抗压强度较空白样品分别提高了 17.62%、9.61% 和 11.54%。

Liu 等^[22]研究了拜耳法赤泥的火山灰活性及其对混凝土性能的影响,该赤泥中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量分别为 45.76% 和 40.69%。研究发现,赤泥在 7 天和 28 天的活性指数分别为 79.60% 和 88.46%,与 F 类粉煤灰类似。赤泥对粉煤灰的取代量由 10% 增加到 40% 时,混凝土的干缩率下降,抗压强度、劈裂抗拉强度以及弹性模量得以增强。表明利用该赤泥取代部分粉煤灰生产混凝土是可行的。

将适量碱性赤泥作为掺合料掺入混凝土中,可以有效提高水泥的水化反应程度,在一定程度上改善混凝土的性能。与赤泥在水泥中的应用类似,高碱含量限制了赤泥在混凝土中的大宗利用,因此开发经济成本低、脱碱效果好的脱碱技术至关重要。另外,赤泥化学成分复杂,同时含有少量重金属离子和放射性元素,具有潜在危险性,在今后的研究工作中,应当对赤泥混凝土的耐久性能和安全性能作进一步研究。

3 赤泥在碱激发胶凝材料中的应用

虽然赤泥的组成对于其在水泥、混凝土等普通建材领域的应用有一定难度^[25],但对于碱激发胶凝材料来说,碱含量高和粒度细则是必须和有益的成分和性能,同时赤泥的主要化学组成 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 等,也是碱激发胶凝材料的主要成分。

3.1 赤泥直接制备胶凝材料

赤泥作为一种碱性硅铝酸盐材料,其中的硅铝氧化物主要以方钠石、钙霞石、石英、氧化铝等物相存在,晶体结构稳定。烧结法赤泥和联合法赤泥中硅酸二钙矿物含量较高,且经历了高温烧结,具有较高的潜在胶凝活性,适合在胶凝材料中大量应用。高铁低钙的拜耳法赤泥活性较低,将其直接用于制备胶凝材料,仅能利用其中的自由碱,大部分硅铝物相并不能发生水化反应。

张鹏^[13]研究了赤泥种类、辅助胶凝材料和激发剂对赤泥基胶凝材料水化性能的影响,选取拜耳法赤泥和烧结赤泥,其中拜耳法赤泥中 Fe_2O_3 含量高达 39.62%、 Al_2O_3 含量为 21.04%、 CaO 含量仅为 1.62%,烧结赤泥中 CaO 含量高达 40.93%、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量分别为 13.5% 和 5.49%。烧结赤泥具有更高的水化反应活性,在相同的水玻璃激发作用下,拜耳法赤泥不能凝固硬化,而烧结赤泥水化 28 天的抗压强度可达 36.3 MPa。矿渣的掺入能够显著提高烧结赤泥砂浆的抗压强度,烧结赤泥与矿渣的质量比为 7:3,水玻璃模数为 2.4、掺量为 5% 时(Na_2O 占赤泥的质量百分比),试样养护 3 天的抗压强度可达 40 MPa 以上,养护 28 天可达 60 MPa 以上。

王晶^[26]以广西拜耳法赤泥和山西烧结赤泥为主要原料,在硅酸钠的激发作用下制备出赤泥胶凝材料,广西拜耳法赤泥的主要化学组成为 Fe_2O_3 (35.94%)、 Al_2O_3 (18.22%) 和 CaO (15.75%),山西烧结赤泥的主要化学组成为 CaO (41.13%)、 SiO_2 (19.05%) 和 Fe_2O_3 (15.22%)。研究发现,烧结赤泥的活性更高,在 20% 硅酸钠的激发作用下,烧结赤泥基胶凝材料(掺入 2% 硅灰)养护 28 天的抗压强度为 27.6 MPa,拜耳法赤泥基胶凝材料(掺入 2% 硅灰)养护 28 天的抗压强度为 19.5 MPa。水化反应研究发现,赤泥中的 Si—O 和 Al—O 在碱性环境中发生断裂和重组,最终生成了无定型的地聚物凝胶。

刘娟红等^[27]以拜耳法赤泥和粉煤灰为主要原料,同时添加少量脱硫石膏、石灰和激发剂,制备矿山充填材料,赤泥中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 的含量分别为 28.75%、29.96%、19.91%。研究发现,脱硫石膏和石灰的掺入促进了钙矾石的生成和粉煤灰的水化反应,激发剂加速了赤泥-粉煤灰胶凝材料的水化进程;赤泥、粉煤灰、脱硫石膏、石灰、硅酸钠质量比为 4:6:0.9:0.9:0.2,尾矿浓度为 58% 时,充填材料前期无泌水、无收缩,养护 1 天和 28 天的抗压强度分别为 1.21 和 3.35 MPa;主要水化产物为钙矾石和硅铝酸盐凝胶。

史迪等^[15]以烧结赤泥(CaO 含量 40.93%, SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量分别为 18.35%、13.50%、5.49%) 为主要原料,以水玻璃为激发剂制备胶凝材料,并考察了蒸汽养护对材料力学性能和水化产物的影响。实验结果表明,5% 水玻璃(Na_2O 占赤泥的质量百分比)激发 100% 烧结赤泥砂浆试样,经 60 °C 蒸汽养护 48 h

后,标准养护 3 天和 28 天的抗压强度可达到 34.8 和 65.7 MPa,表现出较高的水化反应活性;蒸汽养护促进了赤泥的水化反应,其主要水化产物为 C-S-H 凝胶。

袁森森^[28]将拜耳法赤泥作为碱源,并与粉煤灰、水泥复配制备矿山充填胶凝材料,赤泥中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 和 Fe_2O_3 的含量为 22.7%、21.4%、16.5% 和 9.98%, Na_2O 含量为 11.5%。测试结果表明,掺入赤泥一方面增加了材料的黏度、降低了流动性,另一方面促进了粉煤灰和水泥的水化,极大地提高了充填体的抗压强度,赤泥、粉煤灰、水泥质量比为 60% : 30% : 10%,水胶比为 0.5 时,充填体养护 28 天的抗压强度为 5.3 MPa,较未掺加赤泥的样品提高了 253%;水化机理研究表明,赤泥中的 NaOH 和 Na_2CO_3 提高了胶凝材料的 pH 值,促进了粉煤灰的水化,生成了大量钙矾石和 C-S-H 凝胶。

Choo 等^[29]研究发现由拜耳法赤泥和粉煤灰组成胶凝材料的抗压强度与等当量 NaOH 激发粉煤灰的强度相当,所用拜耳法赤泥中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 含量分别为 29.45%、21.60%、18.30%,同时 Na_2O 含量达到 12.02%。这是因为赤泥发挥了类似固体碱性激发剂的作用,为粉煤灰中活性 Si、Al 的溶解提供了碱性环境,促进了水化产物的生成。

Romano 等^[30]以拜耳法赤泥为碱源,研究了赤泥掺量对水泥水化特性的影响,赤泥的主要化学组成为 35.9% 的 Fe_2O_3 、21.4% 的 Al_2O_3 、15.9% 的 SiO_2 和 9.9% 的 Na_2O 。研究发现,少量赤泥的添加(不超过 20%)不会影响水泥的力学性能,赤泥中的 Na_2O 加速了水泥的早期水化反应,其主要水化产物为无定型的水化硅铝酸钠(sodium silicate aluminate hydrate, N-A-S-H)凝胶和水化硅铝酸钙(calcium silicate aluminate hydrate, C-A-S-H)凝胶。

李召峰等^[31]以拜耳法赤泥和矿渣为主要原料制备注浆材料,赤泥化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 Na_2O ,其含量分别为 23.4%、18.45%、37.11% 和 2.2%。研究发现,由于拜耳法赤泥活性较低,赤泥与矿渣质量比为 6 : 4,在浓度为 8% NaOH 的激发作用下,注浆材料 28 天的抗压强度约为 8 MPa;少量钢渣(10%)的掺入促进了体系中地聚物凝胶和 C-S-H 凝胶的生成,其 28 天抗压强度较未添加钢渣试样可提高 59.84%。

Yuan 等^[5]研究了以赤泥为碱源激发粉煤灰和硅酸盐水泥制备低强可控赤泥基胶凝材料的可行性,赤泥中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 的含量分别为 22.7%、21.4%、16.5%、11.5%。实验结果表明,赤泥中的 NaOH 和 Na_2CO_3 提高了胶凝材料孔溶液的 pH 值,加速了粉煤灰和水泥的水化反应,有助于材料的强度发展;赤泥、粉煤灰、水泥的质量比为 60 : 30 : 10 时,胶凝材料水化 28 天的抗压强度可达 5.3 MPa,满足低强可控胶凝材料的强度要求(0.3~8.3 MPa),可用作充填和路基材料。

Li 等^[32]研究了以拜耳法赤泥和矿渣(50% : 50%)为主要原料,以少量 NaOH 为激发剂制备注浆胶凝材料的可行性,赤泥中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Na_2O 的含量分别为 40.2%、22.2%、14.4% 和 12.7%。实验结果表明,聚羧酸(polycarboxylate superplasticizer, SPC)、脂肪族(aliphatic superplasticizer, SPA)和萘系(naphthalene-based superplasticizer, SPN)高效减水剂的添加提高了注浆材料的流动性,较空白样品分别提高了 28%、30.4% 和 45.6%;同时,SPA 和 SPN 减水剂提高了注浆材料的抗压强度,其 28 天抗压强度较空白样品分别提高了 27.3% 和 42.3%。该研究为赤泥在注浆工程中的应用提供了参考。

从以上研究不难看出,烧结法赤泥具有较高的水化活性,在硅酸钠等碱性激发剂的激发作用下,可制备出性能优异的赤泥基胶凝材料。与之相比,拜耳法赤泥水化活性较低,将其与适量水泥、矿渣、粉煤灰等复合,在碱性激发剂的激发作用下,能够制备出低强度赤泥基胶凝材料,可用于路基、充填、注浆等非结构性建筑领域。然而,目前关于赤泥基胶凝材料的研究多集中在合成工艺和宏观强度演变规律等方面,其机理研究也仅局限于赤泥碱度对水化产物的影响。在今后的研究工作中,应当加强对赤泥基胶凝材料水化反应特性和耐久性能的研究,为赤泥的工业应用提供更多的理论依据。

3.2 活化赤泥制备胶凝材料

将赤泥直接用于胶凝材料制备,特别是活性较低的拜耳法赤泥,仅能利用其中的附着碱,大量晶质的硅铝酸盐物相并不能参与水化反应,因此难以获得较高的抗压强度。通过高温煅烧、碱熔等活化处理手段,能够实现赤泥中硅铝酸盐物相的结构转变,有利于活性硅铝的溶解,为其参与水化反应提供必要条件。

陶敏龙等^[33]研究发现,经过 700 °C 高温煅烧后,拜耳法赤泥(Al_2O_3 和 SiO_2 含量分别为 19.8% 和 13.31%)中的硅铝酸盐物相发生了硅铝重排,具有潜在的火山灰活性,在碱性激发剂的作用下,易于发生活

性硅铝的溶解与聚合。强度测试结果显示,在添加少量激发剂以及20%的矿渣或粉煤灰作为辅助胶凝材料时,赤泥基胶凝材料水化28天的抗压强度可达60 MPa以上。

孙文标等^[34]首先将 Fe_2O_3 含量为38.40%, Al_2O_3 和 SiO_2 合计含量为47.02%的拜耳法赤泥在700℃煅烧2 h以增加其活性,随后将40%的活化赤泥、10%的粉煤灰、24%的矿渣、20%的熟料以及6%的石膏复合制备低Ca/Si的胶凝材料,并研究了材料的 Na^+ 浸出行为。研究发现,随着水化反应的进行,低聚合度C-S-H凝胶中的桥连 $[\text{SiO}_4]$ 四面体逐渐被 $[\text{AlO}_4]$ 四面体取代,聚合程度逐渐增大,C-S-H凝胶中负电荷中心增多,对体系中 Na^+ 的吸附能力增强,并最终转变为具有 SiQ_2 、 SiQ_3 和 SiQ_4 结构单元的Na-A-S-H和Ca-A-S-H凝胶。该试验结果表明,赤泥基胶凝材料对 Na^+ 具有较好的固化作用,有助于其耐久性能的提高。

Yao等^[35]将在600℃下煅烧30 min的高钙赤泥(CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量分别为38.33%、18.92%、7.11%)用作混凝土掺合料,并对混凝土的力学性能和水化产物进行了研究。实验结果表明,掺有15%活化赤泥的混凝土的抗压强度与纯水泥混凝土的抗压强度接近,主要水化产物为AFt、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及无定型的硅铝酸盐凝胶。

侯双明等^[36]为提高拜耳法赤泥(Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量分别为33.69%、22.85%和19.15%)的水化反应活性,对其进行高温煅烧活化处理。发现高温煅烧能显著提高赤泥的活性,由600℃煅烧3 h的赤泥制备的砂浆强度最高,活化赤泥、石油焦渣、电石渣质量比为7:2:1时,砂浆试样养护28天的抗压强度可达27.0 MPa,较未煅烧赤泥制备的砂浆强度提高了15.3%。

Ke等^[37]对赤泥(Al_2O_3 、 SiO_2 和 CaO 含量分别为24.5%、20.4%和12.9%)进行碱熔处理以增加其反应活性。发现最佳煅烧温度和 Na_2O 用量分别为800℃和10%,赤泥中的结晶物相经碱熔处理后转变为可溶的、无定形硅铝酸盐相;利用100%活化赤泥制备的胶凝材料水化7天的抗压强度可达9.8 MPa。Ye等^[38]为进一步提高赤泥胶凝材料的抗压强度,将少量硅灰与活化赤泥复配以调整前驱体材料的硅铝比,实验表明,活化赤泥与硅灰的配比为75%:25%时,胶凝材料水化28天的抗压强度高达31.5 MPa。

高温煅烧、碱熔等方法能够显著提高赤泥的活性,进而制备出力学性能优异的赤泥基胶凝材料。但是大多数研究仍处于实验阶段,其主要原因在于赤泥活化过程中所需的高温环境以及碱源(如 NaOH)不仅造成大量能源消耗,极大地增加了经济成本,还对设备提出了更高的要求,这使得活化赤泥难以实现工业应用。因此,研发出经济成本低、活化效果好的新型赤泥活化技术应当是今后的研究重点之一。

4 总结及展望

将赤泥作为掺合料用于水泥和混凝土,不仅能够制备出性能优异的水泥材料,还可以在在一定程度上改善混凝土的性能,但赤泥的 Na_2O 含量高,导致其用量通常较低。尽管采用脱碱技术对赤泥进行预处理,能够有效降低赤泥的碱含量,提高其用量,但传统脱碱技术存在的成本高、效果差等问题仍然制约了赤泥在水泥、混凝土等普通建材领域的大宗利用。同时,赤泥作为一种碱度高、粒度细的硅铝酸盐材料,在碱激发胶凝材料中表现出巨大的应用潜力。将火山灰活性较低的赤泥直接用于制备碱激发胶凝材料,仅能利用其中的附着碱,可用于生产低强度碱激发胶凝材料。采用高温煅烧、碱熔等方法,能够将赤泥的晶质结构转变为非晶态的玻璃体结构,使其成为一种具有高火山灰活性的前驱体材料。将活化赤泥与矿渣、粉煤灰、水泥等复配,能够制备出性能优异的碱激发胶凝材料。

尽管将赤泥用于碱激发胶凝材料是提高赤泥综合利用率的有效途径,但由于赤泥的化学组成复杂,赤泥基胶凝材料的制备和应用中涉及的诸多关键问题尚不清楚,今后应加强以下两方面研究:一是从理论上揭示赤泥中各物相的解聚、缩聚行为,阐明赤泥基胶凝材料水化产物和微观结构变化的内在机理;二是阐明赤泥中化学成分,尤其是重金属离子和放射性元素对碱激发胶凝材料耐久性能的影响规律,为赤泥基胶凝材料的工程应用提供理论依据。

参考文献:

- [1] WANG S, BOYJOO Y, CHOU EIB A, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. Water Research, 2005, 39(1): 129-138.
- [2] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X M, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review[J]. Re-

- sources, Conservation and Recycling, 2019, 141:187-199.
- [3] WANG S H, JIN H X, DENG Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China; A critical review[J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125136.
- [4] 刘松辉. 拜耳法赤泥制备低钙胶凝材料及凝结硬化机理[D]. 焦作: 河南理工大学, 2019: 3-13.
LIU Songhui. Preparation and hardening mechanism of low calcium cementitious material made by Bayer red mud[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2019: 3-13.
- [5] YUAN B, YUAN S S, STRAUB C, et al. Activation of binary binder containing fly ash and Portland cement using red mud as alkali source and its application in controlled low-strength materials[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2020, 32(2): 1-11.
- [6] LIU W C, CHEN X Q, LI W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 606-610.
- [7] ZHANG N, SUN H H, LIU X M, et al. Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1): 927-932.
- [8] TSAKIRIDIS P E, AGATZINI-LEONARDOV S, OUSTADAKIS P. Red mud addition in the raw meal for the production of portland cement clinker[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 116(2): 103-110.
- [9] XIE L Q, ZHANG T A, LV G Z, et al. The effect of NaOH on the direct calcification-carbonation method for processing of Bayer process red mud[J]. Green Processing and Synthesis, 2017, 7(6): 546-551.
- [10] ZHANG J Z, YAO Z Y, WANG K, et al. Sustainable utilization of bauxite residue (red mud) as a road material in pavements: A critical review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 270(3): 1-18.
- [11] HOU D S, WU D, WANG X D, et al. Sustainable use of red mud in ultra-high performance concrete (UHPC): Design and performance evaluation[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 115: 1-15.
- [12] TANG W C, WANG Z, DONNE S W, et al. Influence of red mud on mechanical and durability performance of self-compacting concrete[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 801-809.
- [13] 张鹏. 赤泥基碱激发胶凝材料的优化设计及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 19-34.
ZHANG Peng. Design and optimization of alkali-activated red mud based cementitious materials and the investigations on its properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 19-34.
- [14] 张晨霞. 烧结赤泥对磷酸镁水泥力学性能的影响及重金属固化效果研究[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(5): 50-53.
ZHANG Chenxia. Influence of red mud on mechanical property of magnesium phosphate cement and solidification effect of heavy metals[J]. New Building Materials, 2019, 46(5): 50-53.
- [15] 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): 87-92.
SHI Di, YE Jiayuan, ZHANG Peng, et al. Effect of steam curing on properties and microstructure of red mud-based alkali-activated cementitious materials[J]. Concrete, 2017(10): 87-92.
- [16] 赵艳荣, 陈平, 韦怀珺, 等. 以粉煤灰、赤泥低温烧制贝利特-硫铝酸盐水泥[J]. 非金属矿, 2015, 38(2): 21-23.
ZHAO Yanrong, CHEN Ping, WEI Huaijun, et al. Prepared belite sulfoaluminate cement using fly ash and Bayer red mud on low temperature[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(2): 21-23.
- [17] 夏瑞杰, 朱建平, 刘少雄, 等. 赤泥和脱硫石膏制备高贝利特硫铝酸盐水泥熟料[J]. 有色金属工程, 2017, 7(6): 58-63.
XIA Ruijie, ZHU Jianping, LIU Shaoxiong, et al. Preparation of high belite sulphoaluminate cement clinkers using red mud and desulfurization gypsum[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(6): 58-63.
- [18] KANG S P, KWON S J. Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2017, 133: 459-467.
- [19] 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 Xiao, ZHANG Lei, LUO Zhongtao, 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.
- [20] WANG W L, WANG X J, ZHU J P, et al. Experimental investigation and modeling of sulfoaluminate cement preparation using desulfurization gypsum and red mud[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 1261-1266.
- [21] 张成林, 王家伟, 刘华龙, 等. 赤泥脱碱技术研究现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2014(2): 11-14.
ZHANG Chenlin, WANG Jiawei, LIU Hualong, et al. Research status and progress of red mud dealkalization technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource, 2014(2): 11-14.

- [22] LIU R X, POON C S. Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 384-391.
- [23] 李先海, 张覃, 卯松, 等. 赤泥和磷渣调控水泥混凝土界面过渡区微结构的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(12): 3946-3951.
LI Xianhai, ZHANG Qin, MAO Song, et al. Effects of red mud and phosphorous slag on interfacial transition zone micro-structure of cement concrete[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(12): 3946-3951.
- [24] 张泓泓, 詹树林, 徐强, 等. 赤泥对蒸压加气混凝土流动性和力学性能影响研究[J]. *新型建筑材料*, 2020, 47(10): 119-122.
ZHANG Honghong, ZHAN Shulin, XU Qiang, et al. Study of the influence of red mud content on the fluidity and mechanical properties of aerated concrete[J]. *New Building Material*, 2020, 47(10): 119-122.
- [25] 顾振华, 卿山, 张玉辉, 等. 赤泥特性及资源化应用现状[J]. *应用化工*, 2020, 49(8): 225-228.
GU Zhenhua, QING Shan, ZHANG Yuhui, et al. Characteristics and comprehensive utilization status of red mud[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8): 225-228.
- [26] 王晶. 赤泥基胶凝材料的制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014: 15-34.
WANG Jing. Study on preparation and performance of red mud based cementitious material[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014: 15-34.
- [27] 刘娟红, 周在波, 吴爱祥, 等. 低浓度拜耳赤泥充填材料制备及水化机理[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(11): 1457-1464.
LIU Juanhong, ZHOU Zaibo, WU Aixiang, et al. Preparation and hydration mechanism of low concentration Bayer red mud filling materials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(11): 1457-1464.
- [28] 袁森森. 赤泥基胶凝材料设计制备及重金属离子固化研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019: 12-36.
YUAN Sensen. Design of red mud-based cementitious material and heavy metal ions solidification research[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019: 12-36.
- [29] CHOO H, LI M S, LEE W, et al. Compressive strength of one part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125: 21-28.
- [30] ROMANO R C O, BERNARDO H M, MACIE M H, et al. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131: 2477-2490.
- [31] 李召峰, 刘超, 王川, 等. 赤泥-高炉矿渣-钢渣三元体系注浆材料试验研究[J]. *工程科学与技术*, 2021, 53(1): 203-211.
LI Zhaofeng, LIU Chao, WANG Chuan, et al. Experimental study on grouting material of red mud-blast furnace slag-steel slag ternary system[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2021, 53(1): 203-211.
- [32] LI S C, ZHANG J, LI Z F, et al. Feasibility study of red mud-blast furnace slag based geopolymeric grouting material: Effect of superplasticizers[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 1-13.
- [33] 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 Minlong, ZHANG Zhaoshu, ZHUO Ruifeng. Study on the CBC composite material made from red mud[J]. *Nonferrous Materials(Extractive Metallurgy)*, 2009(4): 45-48.
- [34] 孙文标, 高新春, 冯向鹏, 等. 赤泥基胶凝材料的 Na^+ 固化机理[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(增 2): 1233-1236.
SUN Wenbiao, GAO Xinchun, FENG Xiangpeng, et al. Research on the solidification mechanism for Na^+ during the hydration process of red mud based cementitious material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(S2): 1233-1236.
- [35] YAO Y, LI Y, LIU X M, et al. Characterization on a cementitious material composed of red mud and coal industry byproducts[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 496-501.
- [36] 侯双明, 高嵩, 张蕾, 等. 热活化和机械活化对拜耳法赤泥性能影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 29(5): 1573-1577.
HOU Shuangming, GAO Song, ZHANG Lei, et al. Effects of thermal and mechanical activation on properties of Bayer red mud[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 29(5): 1573-1577.
- [37] KE X Y, BERNAL S A, YE N, et al. One-part geopolymers based on thermally treated red mud/NaOH blends[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(1): 5-11.
- [38] YE N, YANG J K, LIANG S, et al. Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 111: 317-325.

(责任编辑:吕海亮)