

利用碱激发地质聚合反应固化尾矿研究进展*

饶峰¹, 吴洁¹, 印万忠¹, 缪彦²

(1. 福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350116; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要:随着尾矿堆存量的不断增加,尾矿对人类安全、土壤及环境的危害也愈来愈严重,尾矿亟待处理。根据我国综合利用尾矿的现状,提出以碱激发地质聚合反应固化处理尾矿,着重介绍并论证了碱激发地质聚合反应固化尾矿的可行性,比较了碱激发反应和地质聚合反应在地质聚合反应理论的研究中的区别,指出地质聚合反应并不是碱激发反应的子集。同时,总结了表征碱激发地质聚合产物微观结构的技术,并展望了碱激发地质聚合反应固化尾矿的发展前景。

关键词:尾矿;碱激发反应;地质聚合反应;核磁共振;微观结构

中图分类号:X751 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)04-0053-07

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.009

Research Progress on Solidification of Tailings by Alkali-activated Geopolymerization

RAO Feng¹, WU Jie¹, YIN Wanzhong¹, MIAO Yan²

(1. School of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China; 2. Xiamen Zijin Technology of Mining and Metallurgy Ltd, Xiamen 361101, Fujian, China)

Abstract: With the continuous increase of tailings pile, tailings are becoming more and more harmful to human safety, soil and environment, so it is urgent to deal with tailings. Based on the present situation of comprehensive utilization of tailings in China, the paper proposed to deal with the tailings by alkali-activated geopolymerization. The feasibility of the solidification of tailings through alkali-excited geopolymerization was presented emphatically. Compared with the differences between alkaline-activated reaction and geopolymerization, the paper pointed out geopolymerization was not the subset of alkaline-activated reaction. Meanwhile, the techniques for characterizing the microstructure of alkali-activated geopolymer were summarized, and the development prospect of alkaline-activated geopolymerization was forecasted.

Key words: tailings; alkaline-activated reaction; geopolymerization; nuclear magnetic resonance; microstructure

引言

随着矿业开发的深入,尾矿的产出量急剧增加。

堆存量巨大的尾矿不仅浪费资源、破坏环境,还存在很大的安全隐患。由于土地资源日益紧张,征地费用也逐年攀升,致使尾矿库的基建投资成本增加,且尾

* 收稿日期:2019-04-06

作者简介:饶峰(1982-),男,湖南平江人,教授,硕士生导师,从事固废综合治理、氧化矿浮选和黏土矿物材料等研究, E-mail: fengrao@fzu.edu.cn。

吴洁(1995-),女,湖北孝感人,硕士研究生,从事尾矿综合利用研究, E-mail: abbyduola@163.com。共同第一作者。

通信作者:印万忠(1970-),男,浙江临安人,教授,博士生导师,从事尾矿综合治理、硅酸盐矿物浮选、黄金选冶和多金属矿物浮选分离等研究, E-mail: yinwanzhong@mail.neu.edu.cn。

矿库日常的维护及矿山运行成本也不断提升^[1]。目前,国内外对于尾矿的综合利用的常规方法包括:(1)充填矿山地下开采采空区和尾矿堆积场上覆土造田;(2)利用尾矿制砂和生产建筑材料;(3)利用某些含有植物生长必须元素的尾矿来制取肥料;(4)尾矿再处理提取其有用元素^[2]。近年来,碱激发地质聚合反应被开发用来固化尾矿,该反应过程不仅绿色环保、工艺简单、不需要加压和煅烧等作业、能制备强度较高的尾矿地质聚合物,并且尾矿中的重金属离子会参与形成地质聚合物网状结构的过程而被固化。但是未煅烧的尾矿活性较低,这是利用地质聚合反应固化尾矿的一大难题。由于尾矿来源不同,其重金属离子种类差异大,不同的重金属离子的固化机理也不同,导致目前对碱激发地质聚合反应固化尾矿的理论研究仍不够充分,此外,还缺乏对碱激发反应和地质聚合反应的区别,缺少对碱激发地质聚合产物微观结构研究的总结,尚未工业生产应用等不足。因此,该综述总结了我国尾矿的综合利用现状,数据显示尾矿综合利用率还不够高,提出通过碱激发地质聚合反应综合利用尾矿,指出了利用地质聚合反应固化尾矿及重金属的可行性,并对碱激发反应与地质聚合反应的不同之处加以区别,介绍了几种常用的表征地质聚合物微观结构的方法,展望了此技术在尾矿综合利用中的广阔应用前景。

1 我国尾矿综合利用现状

尾矿是原矿在破碎、磨矿及选别工序之后产生的废弃矿石,矿石粒度细且比表面积大,是潜在的宝贵资源。截至2008年和2015年,中国共计尾矿库有7366座^[3]和1.2万余座^[4]。《中国矿产资源节约与综合利用报告(2015)》显示,目前,我国尾矿和废石累计堆存量约 6×10^{11} t,其中尾矿堆存量 1.46×10^{11} t,仅2013年,我国产生尾矿约 1.06×10^{10} t。近十年来,我国尾矿资源的综合利用率显著提高,从2005年的7%^[5]提高到2015年的18.9%,回收尾矿中的有价组分占利用率的3%,生产建筑材料占43%,回填写占52%^[6]。但是,由于我国对尾矿的资源化利用起步晚,综合利用率还远远低于矿业发达国家(60%)^[7]。

图1为我国综合利用尾矿的4种主要方式,在这些利用方式中,尾矿回采和再选是选矿的一个补充,仅能回收少量的有价矿物,而其他途径都需要以固化尾矿和重金属等有害物质为前提条件。其中,

尾矿填充采空区和在农业上的应用通常只需要固化至数个兆帕或者更低的程度,而利用尾矿制砖、生产水泥则需要将尾矿重固化至抗压强度32.5 MPa以上(以硅酸盐水泥为例,试件28 d抗压强度标准值的最小值为32.5 MPa),制备陶瓷和玻璃需要将尾矿固化至更高的抗压强度。

传统轻固化尾矿的方法主要是利用自然沉降和使用大功率的浓密、压滤技术的物理固化。它们因不能固化尾矿中的重金属而无法消除尾矿的危害性。传统重固化和烧结尾矿因为固化程度高而需要复杂的工艺流程,在经济上不具有持续可行性。例如,传统尾矿制砖常借助加压和煅烧的手段。因此,通过碱激发使尾矿中各矿物成分之间发生聚合反应的方法被广泛开发用来固化尾矿和重金属,实现尾矿资源化利用。在碱激发地质聚合反应中,不同的条件如改变碱激发剂的用量,会使尾矿产生不同程度的固化。而且,随着反应时间增长,轻固化尾矿会向重固化发展。所以,深入研究碱激发地质聚合反应对于处理尾矿污染和综合利用尾矿资源意义重大。

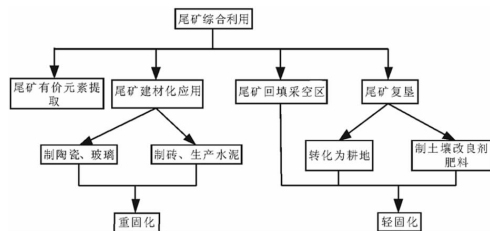


图1 我国尾矿综合利用的主要途径示意图

Fig. 1 Schematic diagram of main ways of comprehensive utilization of tailings in China

2 碱激发地质聚合反应

2.1 地质聚合反应的提出

Davidovits于1979年提出了地质聚合物的概念,并于1991年初步构建了地质聚合物的理论体系^[5]。地质聚合物是指一种具有三维无定型结构的铝硅酸盐混凝土材料。合成地质聚合物的反应过程包含分解、重组、聚合、凝结和固化等一系列步骤。如图2所示,在特定条件(一般为碱激发,也有酸激发)作用下,铝硅酸盐原材料中的硅氧键和铝氧键断裂,从而被分解为硅、铝正四面体单体,这些硅、铝正四面体单体重组为低聚物,通过聚合反应形成由Si-O-Al和Si-O-Si组成的网状凝胶结构,并最终固化为地质聚合物。铝硅酸盐原材料的分解是地质聚合反应的前提条件。这些原材料一般都是经过

高温煅烧的,例如最普遍使用的偏高岭土和粉煤灰,此外也有大量使用炉渣合成地质聚合物的报道^[8]。目前,地质聚合物的主要用途是取代传统硅酸盐水泥成为新型绿色混凝土材料。

2.2 碱激发反应和地质聚合反应的差别

表1总结了国外在地质聚合物理论发展中具有里程碑意义的工作。其中,法国教授 Davidovits、澳大利亚教授 vanDeventer 和他所带领的团队(以 Provis 为代表)作出了突出贡献。在发现地质聚合物后的四十年里,关于它的研究从最初的防火材料,扩展到水泥、混凝土以及在环保和解释古建筑形成机制等多个领域。因为生产地质聚合物水泥、混凝土无需煅烧,可以极大地降低传统水泥生产过程中二氧化碳的排放量,所以关于地质聚合物的主体研究是取代传统硅酸盐水泥成为绿色水泥材料。在地质聚合反应中,原材料需要经过碱或酸激发(通常为碱)

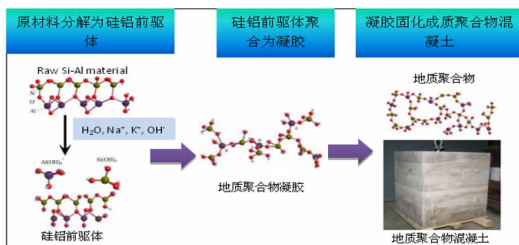


图2 地质聚合反应的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the geopolymerization

表1 国外地质聚合物理论发展中的重要工作总结

Table 1 Summary of important work in the development of foreign geopolymer theory

作者	年份	描述	意义
Davidovits	1982	为一种新铝硅酸盐材料取得技术名称	为地质聚合物命名
Davidovits 和 Orlinski ^[10]	1988	“软矿物学”欧洲会议 - 第一本关于地质聚合物的论文集	总结了此前关于地质聚合物的工作
Wastiels 等 ^[13]	1993	通过碱激发粉煤灰制备地质聚合物	粉煤灰体系的地质聚合物
Rahier 等 ^[14-16]	1996 1997	对偏高岭土体系的地聚合物进行了广泛和深入的基础研究	奠定偏高岭土体系地质聚合物理论基础
Xu 和 vanDeventer ^[17-18]	2000 2002	研究了多种矿物的地质聚合反应	扩展了地质聚合物的原材料
Duxson 等 ^[19]	2007	综述论文“Geopolymer technology: the current state of the art”	全面总结了地质聚合物的发展
Davidovits ^[20]	2008	专著“Geopolymer chemistry & applications 2nd edition”	
Provis 和 Van Deventer ^[21]	2009	专著“Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications”	
Davidovits 等 ^[22]	2019	地质聚合物在南美古建筑上的应用	解释古建筑材料的形成原因

而溶解。这与碱激发反应生成水泥、混凝土材料的反应一致^[9]。因此,如图3所示,以 Provis 为代表的很多研究人员将地质聚合反应归类为碱激发反应的子集^[10],但是以 Davidovits 为代表的研究人员反对这种划分^[11],他们指出地质聚合反应并不是碱激发反应的子集,主要原因如下:

(1)地质聚合反应的生成产物是三维的,所有硅、铝和氧原子电荷均为饱和的结构,它的电负性由正四面体的硅氧、铝氧单元表现。但是碱激发反应产物不是三维的,而且氧原子表现出电负性的结构。

(2)在²⁹Si 核磁共振表征结果中,地质聚合反应生成一个硅原子连接四个氧原子[Si(Q⁴)]的正四面体硅氧产物,但是碱激发反应生成一个硅原子连接两个氧原子[Si(Q²)]或三个氧原子[Si(Q³)]的链状产物。

(3)地质聚合反应不但可以用碱激发,而且可以用酸激发,其中磷酸激发生成地质聚合物是地质聚合反应体系中一个重要的研究方向^[12]。研究区别地质聚合反应和碱激发反应,及其所生成凝胶的差异是掌握地质聚合物、碱激发产物的微观结构和机械性质的基础。

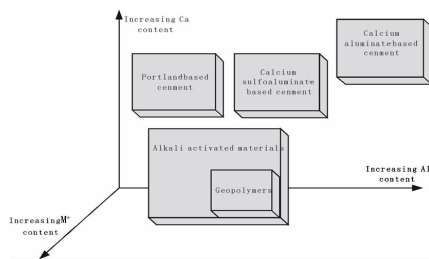


图3 将地质聚合反应归类为碱激发反应子集的示意图^[23]

Fig. 3 Schematic diagram of classification of geopolymerization as a subset of alkali-activated reaction

2.3 碱激发地质聚合反应固化尾矿的可行性

碱激发地质聚合反应固化尾矿的可行性如下:

(1)在反应所需原料上,尾矿主要成分为铝酸盐、硅酸盐和钙质矿物,这与地质聚合反应或者碱激发反应所需原材料成分是相似的。而且,尾矿已经被粉磨成了微细颗粒,具有较高的比表面积和反应活性。

(2)在反应所需骨料上,地质聚合物往往需要如石英这类的矿物充当骨料,而许多尾矿中都含此类惰性矿物。

(3)在反应所需添加的试剂上,由于很多地质聚合反应需要加入碱激发剂,而多数有色金属硫化矿浮选尾矿因分选需要而呈现弱碱性,所以这类尾矿发生地质聚合反应所需碱激发剂的会相对较少。

(4)在实际应用中,可以通过比较长的时间来反应形成尾矿基地质聚合物。

(5)在机械强度上,固化尾矿只需较低的机械强度,即形成轻固化尾矿基地质聚合物,很容易就能实现。偏高岭土基等地质聚合物的抗压强度通常达到数十兆帕,它们可以取代水泥混凝土,应用到建筑行业。

(6)在固化效果上,近年来有一些工作研究了地质聚合物凝胶对重金属离子的固化的机理,提出了例如静电吸附、物理封装和生成化合物等不同的固化机理,这些工作都表明了地质聚合物凝胶对重金属有很好的固化效果。

3 碱激发地质聚合反应固化尾矿的研究

3.1 利用碱激发地质聚合反应固化尾矿

倪文等^[24]以钢渣、粉煤灰加一定量的碱激发剂制备成地质聚合物胶凝材料,以铁矿尾矿为骨料,当尾矿加入量为50%或55%时,制备成了3 d强度均在10 MPa以上的钢渣粉煤灰基地质聚合物胶凝材料免烧制品。和森等^[25]用磷渣基地质聚合物胶凝材料对65%的微细粒尾矿浆体进行固化处理,胶凝材料掺料为3% (ω)时,固化28 d后尾矿固化体的抗压强度可达0.2 MPa,满足尾矿固化堆存要求。李北星等^[26]将具有一定碱活性的铅锌尾矿制备成纯铅锌尾矿地聚物,28 d抗压强度可达14.5 MPa。焦向科等^[27]将固体氢氧化钠与尾矿按1:5的质量比

混合,在450℃下煅烧1 h,固化之后的尾矿基地质聚合物的抗压强度达到35.1 MPa。这些工作表明利用碱激发地质聚合反应能够固化尾矿,并能使其形成有一定抗压强度的地质聚合物,为利用该反应固化处理尾矿提供了参考。Wan和Rao等^[28]利用地质聚合反应对云南省都龙锌铜矿的尾矿进行固化,研究发现,在不添加偏高岭土时,固化之后的尾矿抗压强度为2 MPa,主要生成了水化硅酸钙结构;在添加50%偏高岭土的条件下,固化尾矿的抗压强度为15.5 MPa,生成了地质聚合物凝胶。但是,他们没有区分尾矿固化中的碱激发反应和地质聚合反应,同时,对于水化硅酸钙和地质聚合物凝胶的结合,以及除它们之外的凝胶结构缺乏讨论。

3.2 利用碱激发地质聚合反应固化重金属

Zhang等^[29]以铅和铜的含量在0.1%~0.3%时的粉煤灰为原料,加入偏高岭土固化成地质聚合物,结果表明98.5%的铅和铜能被固化在合成的地质聚合物中。Perera等^[30]在粉煤灰原料中添加质量分数为1%的铅,将其制备成了粉煤灰基地质聚合物,发现铅的浸出量低于 5×10^{-6} 。金漫形等^[31]指出,在偏高岭土基地质聚合物中,铜离子和铅离子能够被固化而且具有较好的相容性。Zhang等^[32]指出,偏高岭土基地质聚合物能够很好地固化铅和镉,但对六价的铬(CrO_4^{2-})固化效果较差。虽然地质聚合物对重金属的固化效果已经被广泛认可,但是关于固化机理的报道却存在争议。Van Jaarsveld等^[33]将地质聚合物磨成不同粒度来分析重金属离子的动态浸出行为,指地质聚合物固化重金属的方式分别是物理封装、形成化合态和吸附。Phair等^[34]研究了不同铝源和碱激发剂的粉煤灰基地质聚合物对铜和铅固化的效果,发现铜和铅参与铝硅酸盐凝胶相而被固化。借助X射线衍射(XRD)表征,Palacios和Palomo^[35]认为粉煤灰基地质聚合物以形成硅酸铅(Pb_3SiO_5)方式固化铅。但是,Nikolic等^[36]指出,XRD不能表明铅是通过形成硅酸铅而被固化的。Guo等^[37]使用了氧化铅(PbO)、硫酸铅(PbSO_4)和硫化铅(PbS)研究铅在地质聚合物中的固化,他们指出,可溶性的铅参与了地质聚合物凝胶网络的形成而被固化,不可溶性的铅则是通过物理封装被固化。El-Eswed等^[38]使用0.1 mol/L的盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)和1 mol/L的 NaCl 溶液浸出地质聚合物中固化的铅,发现1 mol/L NaCl 溶液可以浸出更多的铅。因此他们推测铅是通过离子交换的方式被固定在地质聚合物

中的。Wan 和 Rao 等^[39]研究了碱激发反应固化(都龙锌钢矿)尾矿后对其中的铅离子的固定作用,并借助 X 射线光电电子能谱(XPS)、核磁共振(NMR)等手段表征固化尾矿的微观结构,发现铅离子的固化方式是参与地质聚合物凝胶结构和生成硅酸铅玻璃($\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 和 $\text{PbO} \cdot 7\text{SiO}_2$)。但是,他们的表征方式是间接的,而且其研究只针对特定的尾矿和离子。

3.3 现有研究的不足

利用碱激发地质聚合反应能够对尾矿进行大规模处理,而且该方法节约成本、绿色环保、流程简单。然而,利用地质聚合反应固化尾矿的绿色技术并没能在实际生产中大规模应用。这其中技术转化到生产需要一定周期、生产企业在选择传统技术和革新技术时的保守做法等客观原因。例如在尾矿回填中,水泥固化是传统技术,而地质聚合反应固化是革新技术。但是,尾矿和重金属的种类繁多,其物理化学性能差别很大,而现有研究对地质聚合反应固化尾矿的共性问题认识不足,是造成那些成功固化特定尾矿的技术未能在生产中大规模应用的根本原因。目前,通过地质聚合反应固化尾矿的研究存在以下不足:

(1)通常以固化尾矿制备混凝土材料为出发点,仅仅是以技术手段来固化特定尾矿。此外,由于尾矿种类复杂,性质差别大,目前缺乏对代表性尾矿基地质聚合物形成机理的研究,或者系统地总结其形成规律。

(2)缺乏通过地质聚合反应轻固化尾矿至低抗压强度的研究。

(3)尾矿中通常含有重金属,很多研究也报道了尾矿基地质聚合物对其中的重金属的固化。但是,不同研究针对不同的尾矿和重金属,所以报道的固化机理存在争议。

4 常用的微观结构表征方法

由于尾矿中矿物成分复杂多样,通过碱激发或者地质聚合反应形成的产物也拥有不同的微观结构。现将表征尾矿基碱激发地质聚合产物微观结构的常用方法总结如下:

4.1 X 射线衍射仪技术(XRD)表征

用 XRD 定性表征尾矿基地质聚合物凝胶和未发生反应的矿物成分。在 XRD 谱线中,地质聚合物凝胶会在 $2\theta = 27^\circ \sim 29^\circ$ 处表现出宽峰,代表无定形

硅酸盐。如图 4 为用不同粒度的石英(180 ~ 105 mm, 105 ~ 75 mm, 75 ~ 32 mm)和仅用硅灰合成的地质聚合物的 XRD 图谱。四条谱线均显示含石英微峰地质聚合物的非晶态结构,证实了石英在地质聚合反应具有不溶性。在 $2\theta = 13^\circ$ 时,非晶态的 Si - O - Si 链的峰值强度对着石英粒度的减小而增大,这说明随着粒度减小,地质聚合物中形成了更多的 Si - O - Si 链。

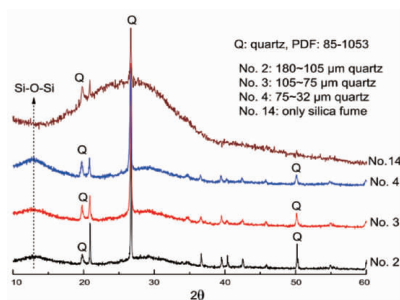


图4 添加不同粒度石英的偏高岭土基地质聚合物 XRD 谱线图^[39]

Fig. 4 XRD spectra of metakaolin-based geopolymer with different grain sizes of quartz

4.2 傅氏转换红外线光谱分析仪(FTIR)表征

用 FTIR 分析地质聚合物凝胶(N - A - S - H 凝胶)的形成。在 FTIR 谱线中,地质聚合物凝胶(Si - O - T, T 为铝氧正四面体或者硅氧正四面体)表现特征峰位于 $980 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ 之间。如图 5 为不同硅铝比下形成的 N - A - S - H 凝胶的红外光谱。在 3440 cm^{-1} 和 1651 cm^{-1} 附近的吸收峰为 OH - 拉伸振动 H - OH 键,与结构羟基(OH -)相对应,并分别吸附在水中形成凝胶。在偏高岭土中,这两个峰表明高岭土煅烧不完全,在测量过程中吸附了少量的游离水。由于 CO_3^{2-} 基团中的 O - C - O 键不对称拉伸,其峰值约为 1440 cm^{-1} 。它出现在 N - A - S - H 凝胶中而不在偏高岭土中,这表明在合成过程中, N - A - S - H 凝胶发生了碳酸化反应。偏高岭土谱线中 781 cm^{-1} 和 475 cm^{-1} 处的峰值为高岭土中的非晶态 Al - O 键拉伸振动和 O - Si - O 振动。这两个峰的强度在 N - A - S - H 凝胶的光谱中降低,说明偏高岭土与 N - A - S - H 凝胶发生了反应。在 N - A - S - H 凝胶中,由于 Si - O - T 键具有较高的桥键氧和 Al 取代基,偏高岭土中 1078 cm^{-1} 处的 Si - O - Al 的振动峰转移到 980 cm^{-1} 的较低波段。Si/Al 为 1.5 : 1 和 2 : 1 时的 Si - O - T 键

强度高于 Si/Al 为 1 : 1 和 3 : 1 的 Si - O - T 键强度,说明在 Si/Al 为 1.5 : 1 和 2 : 1 时形成了更多的地质聚合物键。

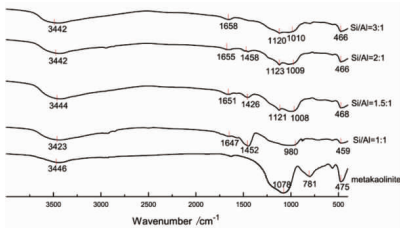


图 5 不同硅铝比的偏高岭土地质聚合物 FTIR 谱线图^[40]
Fig.5 FTIR diagram of metakaolin - based geopolymer with different silica - alumina ratios

4.3 核磁共振(NMR)表征

根据地质聚合物的定义,地质聚合物凝胶由硅氧正四面体和铝氧正四面体组成,即 $Q^4(mAl)$ ($m = 0 \sim 4$ 中的整数)。因此,通过 Gaussian 理论分峰地质聚合物凝胶的 ^{29}Si NMR 谱线,可获得硅氧正四面体和铝氧正四面体的结合方式中的 $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ 及 $Q^4(0Al)$ 的比率,分别位于 -84 、 -89 、 -93 、 -99 和 -108 ppm。而且,在水化硅酸钙(CSH)中,分峰其凝胶的 ^{29}Si NMR 谱线,可获得 Q^n ($0 \leq n \leq 2$) 数据,这里 Q 是硅氧正四面体, n 是硅氧正四面体的氧原子连接另外硅氧正四体的数量。其中 Q^n 分别位于 -71.3 、 -79 和 -85 ppm。如图 6 所示,通过分峰 ^{29}Si NMR 谱线能够计算出某一尾矿地质聚合物中各种微观结构的百分比。

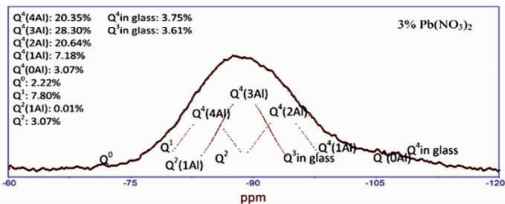


图 6 分峰计算尾矿地质聚合物中各种微观结构百分比的示例^[41]

Fig.6 Example of calculating the percentage ofvarious microstructures in the tailings based geopolymer by peak separation

5 总结及展望

利用碱激发地质聚合反应固化尾矿及固定其中的重金属过程绿色环保,符合社会可持续发展的要求,有助于矿山处理堆存量巨大的尾矿,达到尾矿资

源化利用的目的,具有广阔的应用前景。但是,目前对于碱激发地质聚合反应固化尾矿的研究还存在许多不足。主要表现在:

(1)理论体系研究不够深入。缺乏对代表性尾矿形成地质聚合物机理的研究,而且地质聚合反应与碱激发反应的不同之处经常被忽略或很少被区分,地质聚合反应的理论体系仍需完善。

(2)尾矿矿物没有分类研究。尾矿种类繁多,物理化学性质不同,固化机理存在差异,目前研究通常为针对某类尾矿矿物的具体研究,并没有扩展到全部类别尾矿。

(3)轻固化研究不足。传统轻固化方法并不能固化尾矿中的重金属而消除对环境的危害,缺乏是否能通过改变反应条件来固化重金属的相关研究。此外,对轻固化尾矿地质聚合物的反应机理研究也较少。

(4)现有研究未获得应用。技术转化到工业生产需要一定周期,企业往往倾向于保守做法,需要更完整的理论研究来获得且信任,推动生产应用。

参考文献:

- [1] 童雄.尾矿资源二次利用的研究与实践[M].北京:科学出版社,2013.
- [2] 秦玲玲,杨海舟,陈建平.尾矿综合利用充填采空区现状及展望[J].广东化工,2018(16):130-131.
- [3] 张进德.我国矿山地质环境调查研究[M].北京:地质出版社,2009.
- [4] 陈生水.尾矿库安全评价存在的问题与对策[J].岩土工程学报,2016(10):1869-1873.
- [5] 侯攀,陈宇清,樊宇姣.金属矿山尾矿综合利用现状[J].现代矿业,2017(2):135-137.
- [6] 刘志强,郝梓国,刘恋,等.我国尾矿综合利用研究现状及建议[J].地质论评,2016,62(5):1277-1282.
- [7] 徐帅.我国铁尾矿综合利用现状[J].职业技术,2011(3):94.
- [8] 张大旺,王栋民.地质聚合物混凝土研究现状[J].材料导报,2018,32(9):1519-1527.
- [9] Ahmari S, Zhang L. Durability and leaching behavior of mine tailings - based geopolymerbricks[J]. Construction and building materials, 2013, 44: 743 - 750.
- [10] Shi C, Krivenko PV, Roy D. Alkali activated cement and concrete[M]. New York; Taylor & Francis; 2006.
- [11] J. Davidovits. 30 years of successes and failures in geopolymer application. Market trends and potential breakthroughs. Geopolymer 2002 conference[C]. Melbourne, October 28 - 29, 2002.
- [12] J. Davidovits, Transfer and exploitation of scientific and technical information, EUR 7716, Commission of the european communities[R]. Luxembourg, 1982.
- [13] Bernal S A, Krivenko P V, Provis J L, et al. Other potential

- applications for alkali - activated materials[M]//Alkali activated materials. 2014(9): 339 - 379.
- [14] J. Davidovits. Why alkali - activated materials (AAM) are not geopolymers[EB/OL]. [2017 - 07 - 27]. [https://www.geopolymer.org/faq/alkali - activated - materials - geopolymers/](https://www.geopolymer.org/faq/alkali-activated-materials-geopolymers/).
- [15] Gualtieri M L, Romagnoli M, Gualtieri A F. Preparation of phosphoric acid - based geopolymer foams using limestone as pore forming agent - Thermal properties by in situ XRPD and rietveld refinements[J]. Journal of the european ceramic society, 2015, 35(11): 3167 - 3178.
- [16] Davidovits. J, Orlinski J. Proceedings of the first european conference on soft mineralogy[J]. 1988, Compeigne, France.
- [17] Wastiels J. , Wu X. , Faignet S. , et al. Mineral polymer based on fly ash[C]. Proceeding of the 9th international conference on solid waste management, 1993, Philadelphia, Ameicia.
- [18] Rahier H, Simons W, Mele B V, et al. Low - temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties [J]. Journal of materials science, 1997, 32(9): 2237 - 2247.
- [19] Rahier H, Mele B V, Wastiels J. Low - temperature synthesized aluminosilicate glasses[J]. Journal of materials science, 1996, 31(1): 80 - 85.
- [20] Rahier H, Simons W, Mele B V, et al. Low - temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties [J]. Journal of materials science, 1997, 32(9): 2237 - 2247.
- [21] Xu H, Deventer J S J V. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. International journal of mineral processing, 2000, 59(3): 247 - 266.
- [22] Xu H, Deventer J S J V. Geopolymerisation of multiple minerals[J]. Minerals engineering, 2002, 15(12): 1131 - 1139.
- [23] Pacheco F. Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binder [J]. Construction & building materials, 2008, 22(9): 1939 - 1949.
- [24] 李建平,袁桂芳,王坤英,等. 地质聚合物的制备及其在尾矿免烧制品中的应用[J]. 矿产综合利用,2007(2):38 - 42.
- [25] 和森,罗钧耀,郑森,等. 磷渣基地聚合物胶凝材料固化微细粒铁尾矿[J]. 过程工程学报,2017,17(4):785 - 790.
- [26] 李北星,冯紫豪,叶茂,等. 原状铅锌尾矿制备地聚物的研究[J]. 混凝土,2018(1):68 - 71.
- [27] 焦向科,张一敏,陈铁军,等. 碱激发钒尾矿 - 矿渣基地聚合物的研究[J]. 新型建筑材料,2012(2):1 - 4.
- [28] Wan Q. , Rao F. , Song S. , Leon - Patino C. A. , Ma Y. , Yin W. Consolidation of mine tailings through geopolymerization at ambient temperature[J]. Journal of the American ceramic society, 2019, 102(5): 2451 - 2461.
- [29] ZHANG Yunsheng, SUN Guowei. Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Fly Ash based Geopolymer [J]. Journal of Wuhan University of technology(materials science edition), 2009(5): 819 - 825.
- [30] Perera D S, Aly Z, Vance E R, et al. Immobilization of Pb in a geopolymer matrix[J]. Journal of the American ceramic society, 2005, 88(9): 2586 - 2588.
- [31] 金漫彤,张琼,楼敏晓,等. 粉煤灰用于土壤聚合物固化重金属离子的研究[J]. 硅酸盐通报,2007,26(3):467 - 471.
- [32] Zhang J, Provis J L, Feng D, et al. Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ [J]. Journal of Hazardous materials, 2008, 157(2 - 3): 587 - 598.
- [33] Jaarsveld J G S V, Deventer J S J V, Lorenzen L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash [J]. Metallurgical & materials transactions B, 1998, 29(1): 283 - 291.
- [34] Phair J W, Deventer J S J V, Smith J D. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly - ash based “geopolymers” [J]. Applied geochemistry, 2004, 19(3): 423 - 434.
- [35] Palomo A, Palacios M. Alkali - activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes;Part II. Stabilisation of chromium and lead [J]. Cement & concrete research, 2003, 33(2): 289 - 295.
- [36] Nikolić V, Komljenović M, Marjanović N, et al. Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash[J]. Ceramics international, 2014, 40(6): 8479 - 8488.
- [37] Guo B, Pan D, Liu B, et al. Immobilization mechanism of Pb in fly ash - based geopolymer[J]. Construction and building materials, 2017, 134: 123 - 130.
- [38] El - Eswed B I, Yousef R I, Alshaaer M, et al. Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers[J]. International journal of mineral processing, 2015, 137: 34 - 42.
- [39] Wan Q, Rao F, Song S, et al. Combination formation in the reinforcement of metakaolingeopolymers with quartz sand[J]. Cement and concrete composites, 2017, 80: 115 - 122.
- [40] Wan Q, Rao F, Song S, et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin - based geopolymers at extended Si/Al ratios[J]. Cement and Concrete Composites, 2017, 79: 45 - 52.
- [41] Qian W, Feng R, Shaoxian S, et al. Chemical forms of lead immobilization in alkali - activated binders based on mine tailings [J]. Cement and concrete composites, 2018, 92: 198 - 204.

引用格式:饶峰,吴洁,印万忠. 利用碱激发地质聚合反应固化尾矿研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):53 - 59.

RAO Feng, WU Jie, YIN Wanzhong. Research progress on solidification of tailings by alkali - activated geopolymerization[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):53 - 59.