

高钙粉煤灰地质聚合物的制备及耐久性研究^{*}

冯泽平

(长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410011)

摘 要:以新疆某电厂高钙粉煤灰为原料,水玻璃为碱激发剂制备了高钙粉煤灰地质聚合物胶凝材料。研究了水玻璃掺量、水胶比、水玻璃模数等对高钙粉煤灰地质聚合物抗压强度的影响,并对制备的聚合物材料进行了耐久性研究。结果表明,以高钙粉煤灰为原料,水玻璃(模数为1.1)掺量为8%、水胶比0.37、标准养护条件下,制备的高钙粉煤灰地质聚合物3 d、7 d和28 d抗压强度值分别为23.0 MPa、33.3 MPa与51.7 MPa。对所制备的地质聚合物进行耐久性研究表明,高钙粉煤灰地质聚合物所有龄期抗压强度均优于42.5水泥胶砂的强度,同时120 d龄期时能够到达83.3 MPa的高强度。

关键词:高钙粉煤灰;地质聚合物;耐久性

中图分类号:TD926.4⁺2 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)02-0107-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.02.020

Study on Preparation and Durability of High-calcium Fly Ash Based Geopolymer

FENG Zeping

(CINF Engineering Corporation Limited, Changsha 410011, China)

Abstract: A high-calcium fly ash geopolymer cementitious material was prepared by using high-calcium fly ash from a power plant in Xinjiang and sodium silicate as an alkali activator. This paper studied the effects of water glass content, water-binder ratio and water glass modulus on the compressive strength of high-calcium fly ash geopolymer and the durability of the prepared polymer materials. The results showed that the optimal conditions are as follows: high calcium fly ash of 100%, sodium silicate content of 8% with modulus of 1.1 and water/binder ratio of 0.37. The strength values of the prepared geopolymer samples after 3, 7 and 28 days were 23.0 MPa and 33.3 MPa, and 51.7 MPa, respectively. Durability studies showed that the strength value of geopolymers could reach 83.3 MPa after 120 days, which was greater than that of the 42.5 cement mortar.

Key words: high-calcium fly ash; geopolymer; durability

地质聚合物是一种由硅氧四面体、铝氧四面体为构成单元连接而成的网格状聚合体,呈无定型及半晶态,因其与有机聚合物有着相似的结构而得名。制备地质聚合物是将以硅、铝为主的硅铝质原料和某些工业废渣(如粉煤灰、钢渣、矿渣、硅灰等)掺入少量化学激发剂,按比例制成。地质聚合物具有能耗少、绿色环保、耐久性好等特地质聚合物的生产能耗低,仅为水泥生产能耗的30%,如采用活性

的固体废弃物,其能耗可降为水泥生产能耗的10%。因其具有耐久性好、抗渗性强、早强快硬等优越的性能,有可能在许多场合替代水泥,在建筑材料、高强材料、密封材料等显示出了广阔的应用前景^[1-2]。因此,近年来已在世界范围内引起了国内外许多科研院所和企业的广泛重视,已取得了一定的成果,而成为国内外研究的热点。

粉煤灰由于含有较纯的硅铝质成分已成为地质

^{*} 收稿日期:2018-01-11

作者简介:冯泽平(1990-),男,山西临汾人,硕士研究生,研究方向为固废综合利用。

聚合物合成的常用原材料。王春雪^[3]等以粉煤灰、钢渣为原料,水玻璃和氢氧化钠作为碱激发剂,制备了地质聚合物胶凝材料,测定了不同钢渣掺量的粉煤灰地质聚合物的抗压强度,结果表明当钢渣掺量为 30% 时强度最高,达到 40.33 MPa。传统研究认为低钙粉煤灰中较纯的硅铝质更多,更易于发生解聚缩聚反应,而高钙粉煤灰钙含量高而硅铝质含量低而应用较少。本试验采用新疆某电厂高钙粉煤灰制备地质聚合物,并对所制备的高钙粉煤灰地质聚合物进行耐久性研究,探索高钙粉煤灰地质聚合物的特性,研究结果将为高钙粉煤灰的综合利用提供一定的试验和理论依据^[3]。

1 试验原料

1.1 高钙粉煤灰

试验使用的粉煤灰取自新疆某电厂,多元素分析(XRF)结果见表 1,物相检测(XRD)结果见图 1。

表 1 粉煤灰化学多元素分析结果 /%

Table 1 Chemical analysis results of fly ash

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
含量	18.20	53.26	8.48	10.92	2.48	2.08	1.11	0.76

由表 1 可知,该粉煤灰 SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 79.94%,粉煤灰中 CaO 的含量为 10.92%,根据 GB/T 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》,该粉煤灰属于 C 类粉煤灰,即高钙粉煤灰。

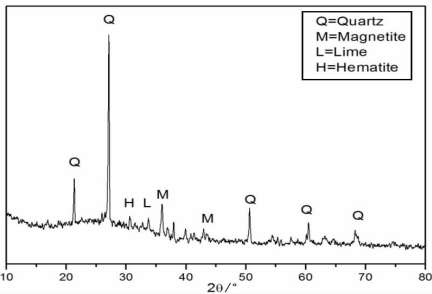


图 1 粉煤灰 XRD 图谱
Fig. 1 XRD figure of fly ash

从物相上看,粉煤灰的物相组成包括无定形玻璃相和结晶相两大部分。结晶相对应 XRD 图谱中的物相特征峰,主要是石英、磁铁矿、赤铁矿、石灰等,晶相的石灰即属于 f-CaO。结晶相在常温下化学活性很低,难于发生胶凝反应。其中的杂峰对应玻璃相,易于反应产生活性,化学活性相对较高。玻璃相的含量及可激发性是粉煤灰胶凝活性的重要因

素,玻璃相含量高且容易激发的粉煤灰易于激发出胶凝活性^[4,5]。

1.2 水玻璃

本试验采用水玻璃购置于山东兰山的 LVSHEN 化工集团,基本参数见表 2。

表 2 水玻璃基本参数

Table 2 Basic parameters of water glass

指标名称	模数 /n	波美度 (20℃)/°Bé	氧化钠 /%	二氧化硅 /%	透明度 /%	铁 /%
指标值	3.3	40	8.3	26.5	82	0.015

2 试验方法

将粉煤灰放入水泥试验磨,固定磨机转速为 45 r/min,研磨 0.5 h 后卸料,于通风处干燥储存备用。试验时,取一定量粉煤灰缓慢加入水玻璃溶液,调节水灰比,放入水泥净浆搅拌机中低速搅拌 3 min,待净浆搅拌均匀后,倒入 40×40×40 mm 的六联试模中,采用振实机振实 5 次,钢尺表面刮平。将制备好的试模放入标准养护箱中养护 1 d 后拆模,将试块取出继续在标准养护箱中养护至相应的龄期。采用万能试验机对试块进行无侧限抗压强度测试。

3 结果与讨论

3.1 水玻璃掺量对地质聚合强度的影响

粉煤灰在碱激发剂的作用下,粉煤灰玻璃体结构中的-O-Si-O-Al-O-链先解聚生成[SiO]⁴⁻四面体和[AlO]⁵⁻四面体,然后发生缩聚反应生成新的-O-Si-Al-O-的无机聚合物网络结构胶凝材料,这与 Portland 水泥胶凝材料的 CSH、CH、AFm 等无机小分子结构组成的硬化体不同。本研究以水玻璃作为碱激发剂,为探究水玻璃掺量对地质聚合物强度的影响,试验选取钠水玻璃(模数为 1.5)作为碱激发原料,水胶比定为 0.4。水玻璃掺量以 Na₂O 占粉煤灰的质量百分比计。以水玻璃掺量 6%、7%、8%、9%、10% 进行试验,得到如图 2 所示地质聚合物抗压强度曲线。

从图 2 可以看出,在水玻璃的激发下,试块的早期强度显著提升。随着水玻璃掺量的增加,粉煤灰玻璃体解聚缩聚反应更充分,形成更多无机网络聚合物,强度曲线呈上升趋势。在水玻璃掺量为 8% 时,各龄期试块强度分别为 22.4 MPa、29.4 MPa、43.8 MPa,继续增大水玻璃掺量时,解聚缩聚反应放缓,强度增长缓慢。故后续试验水玻璃掺量为

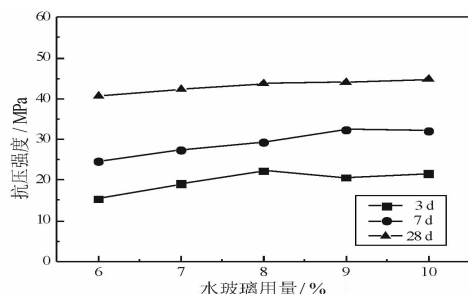


图2 水玻璃掺量与地质聚合物强度关系

Fig. 2 Relationships between the dosage of sodium silicate and compressive strength of fly ash geopolymer

8% 进行探索。

3.2 水胶比对地质聚合强度的影响

为了探究水胶比与地质聚合物强度规律,本试验固定水玻璃模数为 1.5,以水玻璃掺量为 8%,选取水胶比 0.35、0.37、0.39、0.41、0.43,制成的试块置于标准养护箱中养护至龄期,得出水胶比与各龄期强度关系如图 3。

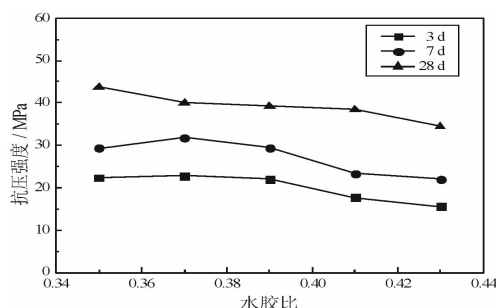


图3 水胶比与地质聚合物强度关系

Fig. 3 Relationships between the water-binder ratio and compressive strength of fly ash geopolymer

从图 3 可以看出,地质聚合物的 3 d、7 d 抗压强度随水胶比增大均呈现先增后降的趋势,且在水胶比为 0.37 时达到最大值。而试块 28 d 强度曲线随水胶比增大而不断降低(水胶比为 0.35 时为 43.8 MPa,在水胶比为 0.43 时降低为 34.4 MPa。)试块强度在水胶比为 0.37 时出现增长的原因可能是,地聚反应前期为硅铝酸盐物质在碱性溶液中溶解并扩散,较低的含水量会影响硅铝酸盐物质的扩散与溶解速率,从而拉低地质聚合物的早期强度,表现为水胶比为 0.37 的试块在 3 d 与 7 d 强度上优于水胶比为 0.35 的试块。而到了 28 d,地聚反应基本完成,水胶比对强度的作用则显现^[6]。但当继续增大水胶比时,过高的含水量稀释了反应体系浓度,对强度造成不利影响。

因此,制备地质聚合物应尽可能调低水胶比以提高机械性能,但同时还要考虑浆体的和易性及早期强度。由于水胶比为 0.37 时具有最高的早期强度,而且和易性比水胶比 0.35 要好,因此,后续试验选取水胶比为 0.37 进行。

3.3 水玻璃模数对地质聚合强度的影响

本试验固定水玻璃掺量为 8%,水胶比 0.37,通过添加 NaOH 改变水玻璃模数,分别设置为 0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、1.7、1.9、2.1,制备的地质聚合物置于标准养护箱中养护至龄期,得到模数与试块强度关系如图 4。

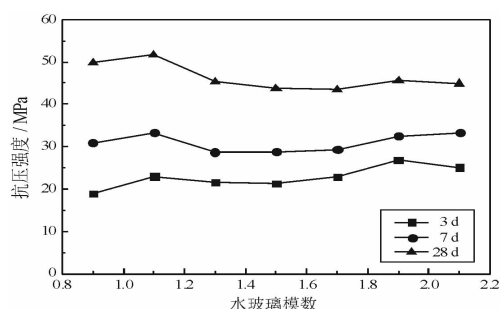


图4 水玻璃模数与地质聚合物强度的关系

Fig. 4 Relationships between the modulus of sodium silicate and compressive strength of fly ash

从图 4 可以看出,在模数为 0.9 时,各龄期试块强度为 18.9 MPa、30.9 MPa、49.8 MPa,3 d 的试块强度为所有模数下的最低值,原因是模数低的水玻璃碱度高对试块的早期强度不利。当模数为 1.1 时,各龄期的试块强度达到 23.0 MPa、33.3 MPa、51.7 MPa,28 d 龄期的强度为所有模数下的最大值。之后继续增大模数,各龄期地质聚合物的抗压强度开始下降,在模数为 1.3、1.5、1.7 区间内,各龄期的抗压强度相差不大。继续增大模数,在模数为 1.9 时,各龄期的试块强度为 26.8 MPa、32.5 MPa、45.6 MPa。再继续增大模数,到模数为 2.1 时,3 d 与 28 d 龄期的试块强度略有下降,分别为 25.1 MPa、44.9 MPa,7 d 龄期的强度与模数为 1.9 时持平,为 33.3 MPa。

地质聚合物强度值会出现随模数先上升后下降,再上升再下降的趋势,其原因为,低模数的水玻璃中会有较多的低聚合 $[\text{SiO}_4]$,有利于发生缩聚反应生成新的 $-\text{O}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-$ 的无机聚合物网络结构胶凝,因此,在模数为 1.1 时,会有最高的 28 d 强度。而模数继续减小,虽然低聚合 $[\text{SiO}_4]$ 会增加,但

由于总的 SiO_2 量的减少,使得低聚合 $[\text{SiO}_4]$ 的总量还是减少的,而且碱量过大也不利于早期强度的产生,因此在模数为 0.9 时,抗压强度会下降。增大模数,会使低聚合的 $[\text{SiO}_4]$ 转化为高聚合的 $[\text{SiO}_4]$,其不利于地聚键合反应的发生,而且增大模数,水玻璃中的碱量也会降低,使得反应效果变差,因而在模数为 1.1 与 1.7 区间内,跟着模数的提升,试块强度呈降低态势。在模数为 1.9 时,试块强度会增大,其原因可能是模数较高,导致净浆会比较黏稠,会使生产出的试块更加密实,所以导致强度的上升^[7]。

在水玻璃模数为 1.1 时,试块 28 d 强度到达最优,而且低模数水玻璃配制的净浆具有很好的流动性,因此,选取模数为 1.1 的水玻璃进行后续地质聚合物的制备。

3.4 地质聚合物胶砂的长期强度研究

为了更好地对比地质聚合物与普通硅酸盐水泥的耐久性,试验参照国标 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》制备了水泥胶砂试块与地质聚合物胶砂进行比较,选用的水泥为市售 42.5 普通硅酸盐水泥,均采用采用标准养护箱湿气养护,试验结果见图 5。

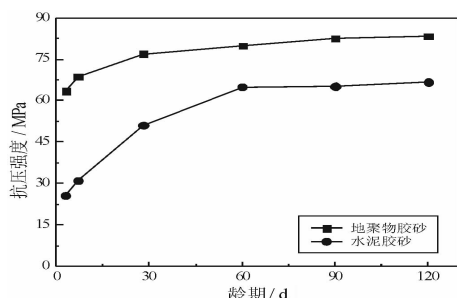


图 5 地质聚合物与水泥胶砂的抗冻性能

Fig. 5 Frost resistance of geopolymer/portland mortar

从图 5 可以看出,地质聚合物试块所有龄期强度均高于 42.5 水泥胶砂试块强度,地质聚合物 120 d 龄期时能够到达 83.3 MPa。而水泥胶砂试块强度在 28 d 龄期时,为 51.1 MPa,此后随龄期时间延长,试块强度逐渐增大,并在 60 d 龄期时达到 64.9 MPa;60 d 龄期后,试块强度增长缓慢并在 120 d 龄

期时达到 66.7 MPa。可以看出,通过高温养护地质聚合物可以较早的获取强度,而且后期强度上能保持远大于 42.5 水泥胶砂的优势^[8,9]。

4 结论

(1)以高钙粉煤灰为原料,水玻璃(模数为 1.1)掺量为 8%、水胶比 0.37、标准养护条件下,制备的高钙粉煤灰地质聚合物 3 d、7 d 和 28 d 抗压强度值分别为 23.0、33.3 和 51.7 MPa。

(2)高钙粉煤灰地质聚合物耐久性研究表明,地质聚合物试块所有龄期强度均高于 42.5 水泥胶砂试块强度,地质聚合物 120 d 龄期时能够到达 83.3 MPa。试验所得高钙粉煤灰地质聚合物可以作为建筑胶凝材料进行使用。

参考文献:

- [1] 武俊宇,曾荣树,倪文,等. 高钙粉煤灰在建材行业的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2007,26(4):753-759.
- [2] 易龙生,齐莉娜,李来顺,等. 高强度等级粉煤灰水泥的试验研究[J]. 非金属矿,2015(4):31-34.
- [3] 王春雪,刘泽,孔凡龙,等. 钢渣-粉煤灰基地质聚合物的制备及性能研究[C]//2015 年第一届固废处理与生态材料学术交流会议论文集. 北京:2015:42-46.
- [4] 于谦. 天然高钙粉煤灰的特性及其应用研究[J]. 矿产保护与利用,1997(3):48-52,56.
- [5] 李益进,孙鑫鹏,尹健. 超细粉煤灰对高性能混凝土耐久性影响研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2010(4):521-525.
- [6] 刘坚. 粉煤灰在矿山充填中的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2003(5):43-44.
- [7] 曹长伟,张文献,王雁飞. 高掺量粉煤灰混凝土路面应用性能的试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2007(1):50-55.
- [8] Hermassi M, Valderrama C, Moreno N, et al. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017,5(1):160-169.
- [9] Ferrero F. TOC removal from methylene blue aqueous solutions by adsorption and oxidation in the presence of coal fly ash[J]. Desalination & Water Treatment, 2015,57(34):1-5.

引用格式:冯泽平. 高钙粉煤灰地质聚合物的制备及耐久性研究[J]. 矿产保护与利用,2018(2):107-110.

FENG Zeping. Study on preparation and durability of high-calcium fly ash based geopolymer[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(2):107-110.