

文章编号:1671-6833(2007)04-0001-03

养护温度对偏高岭土基地质聚合物凝结硬化性能的影响

郑娟荣, 刘丽娜

(郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 研究了不同养护温度(10 ℃、20 ℃、30 ℃、60 ℃、90 ℃)对偏高岭土基地质聚合物凝结硬化性能的影响和对反应物的 NH_4^+ 交换容量的影响. 结果表明:在保湿条件下,随养护温度提高,偏高岭土基地质聚合物的凝结时间缩短,抗压强度发展速率减慢;在低于 20 ℃ 室温并保湿条件下,偏高岭土基地质聚合物 24 h 不凝结,掺入矿渣粉能促进其凝结;但是,随矿渣粉的增加,反应物的 NH_4^+ 交换容量下降.

关键词: 偏高岭土基地质聚合物;养护温度;凝结硬化;矿渣; NH_4^+ 交换容量

中图分类号: TQ 172.78⁺6

文献标识码: A

0 引言

偏高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)是由高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在适当温度下脱水形成的无水硅酸铝.高岭土属于层状硅酸盐结构,层与层之间由范德华键结合, OH^- 在其中结合得较牢固.高岭土在空气中受热时,会发生几次结构变化,加热到约 600 ℃,高岭土的层状结构因脱水而破坏,结果生成偏高岭土.偏高岭土中原子排列不规则,呈现热力学亚稳状态,在适当碱激发下具有胶凝性.用碱激发偏高岭土所形成的碱胶凝材料是法国的 J. Davidovits 在 20 世纪 70 年代末开发的,并取名为 Geopolymer^[1-2].我国研究者将其翻译成“土壤水泥”、“地聚物”或“地质聚合物”.一般以偏高龄土为主要原料制备的地质聚合物称为偏高岭土基地质聚合物,以粉煤灰为主要原料制备的地质聚合物被称为粉煤灰基地质聚合物.

地质聚合物与传统波特兰水泥的本质区别是:前者是无定形的碱铝硅酸盐凝胶,具有类似沸石的三维网状结构^[1-2],后者主要水化产物是 C-S-H 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,主要靠氢键结合.

1 实验部分

1.1 原材料

偏高岭土:由苏州高岭土(其主要化学成分:41.41% Al_2O_3 ,42.59% SiO_2 ,0.82% CaO ,14.89% 的烧失量),经 800 ℃ 保温 6 h 焙烧、自然冷却至室

温,过 140 μm 分子筛而得;

粒化高炉矿渣:比表面积为 $420/(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$,其化学成分:13.40% Al_2O_3 ,33.06% SiO_2 ,40.0% CaO ,0.17% 的烧失量;

碱性激活剂:由市售钠水玻璃和 NaOH(化学纯级试剂)配制而成的改性钠水玻璃,其模数为 1.88,固含量为 46.39.

1.2 样品制备

将 m (偏高岭土): m (碱激发剂) = 1:1.3(其中水固比 0.44)搅拌均匀的浆体,供凝结时间测试使用;重复上述试验过程,得到的浆体浇筑到尺寸为 40 mm × 40 mm × 40 mm 的钢模中,在保湿条件和设定的温度下养护到规定的时间,然后脱模,试块供抗压强度测试使用;测试抗压强度后,选择有代表性的样品在 65 ℃ 温度下烘干、破碎、碾磨成细粉过 104 μm 分子筛,供 NH_4^+ 交换容量使用.

1.3 测试方法

凝结时间按照国家标准 GB1346-89 的方法进行测试;抗压强度按照国家标准 GB/T17671-1999 的方法进行测试; NH_4^+ 交换容量测试方法^[3]: NH_4^+ 离子交换容量是评价沸石的一个重要指标,反映沸石选择性交换阳离子的能力,也反映沸石的矿物含量.试样先用 1 mol/L 氯化铵溶液煮沸改型,过滤,用 1 mol/L 氯化钾溶液洗去多余的氯化铵溶液.再和 1 mol/L 氯化钾溶液作用,将

收稿日期:2007-08-05;修订日期:2007-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50572096)

作者简介:郑娟荣(1964-),女,湖南道县人,郑州大学教授,主要从事新型胶凝材料的研究及应用.

万方数据

交换的氯化钾溶液置换出来. 然后加入甲醛,被置换出来的铵离子和甲醛作用生成六亚甲基四胺盐和氢离子,用标准氢氧化钠溶液滴定,计算沸石的 NH_4^+ 交换容量.

2 试验结果及讨论

2.1 养护温度对偏高岭土地质聚合物凝结硬化性能的影响

国家标准规定,普通硅酸盐水泥的初凝时间不得早于 45 min,终凝时间不得迟于 10 h. 从表 1 可知,随温度升高,地质聚合物的凝结时间缩短,并在高于 20 ℃时,其凝结时间才符合工程需要.

表 1 偏高岭土地质聚合物在不同温度下的凝结时间
Tab.1 Setting time of metakaolinite - based geopolymer at different temperatures

养护温度 /℃	初凝时间 / (h: min)	终凝时间 / (h: min)
10	>24:00	>24:00
20	15:00	>24:00
30	4:10	4:50
60	1:10	1:30
90	0:50	1:00

从图 1 可看出,在不低于 30 ℃ 的温度(保湿)下,当养护 2 h 时,偏高岭土地质聚合物在养护温度为 30 ℃ 时还没凝固、养护温度为 60 ℃ 的抗压强度最高;当养护 24 h 时,偏高岭土地质聚合物的抗压强度随养护温度升高而下降. 这一试验结果表明,养护温度升高,会加速偏高岭土地质聚合物的解聚、定向迁移、再聚合等过程^[4],但是,温度过高,凝结太快,会影响硬化速度.

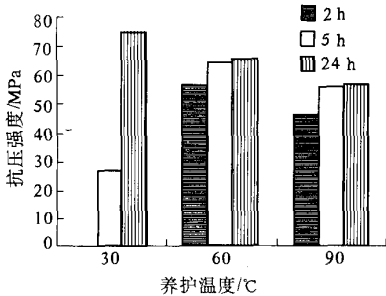


图 1 偏高岭土地质聚合物在不同温度下的抗压强度

Fig.1 Compressive strengths of metakaolinite based geopolymer at different temperatures

2.2 掺入矿渣在 ≤20 ℃ 下对偏高岭土地质聚合物的凝结硬化性能的影响

如果偏高岭土地质聚合物代替传统水泥作为一种工程材料使用,在 ≤20 ℃ 的室温(保湿)下

正常凝结硬化非常重要. 在偏高岭土地质聚合物中加入适量矿渣后,其凝结时间如表 2 所示. 从表 2 可看出:在 ≤20 ℃ 的室温(保湿)下,加入适量矿渣能促进偏高岭土地质聚合物的凝结. 随矿渣掺量的增加,偏高岭土地质聚合物的凝结时间缩短. 随矿渣掺量增大(稠度相同),浆体硬化体抗压强度增大(见图 2). 矿渣是一种玻璃体结构,矿渣含大约 40% 的 CaO , Ca^{2+} 是矿渣玻璃体解聚的薄弱环节, $\text{Ca}-\text{O}$ 在较低的温度或较短的时间内就能断键,然后与体系中析出的硅离子和铝离子再聚合成凝胶,所以,矿渣中大量 CaO 的存在是矿渣能促进偏高岭土地质聚合物凝结硬化的主要原因. 偏高岭土中几乎不含 CaO ,是一种无定形结构,其化学组成中的主要键型是 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Al}-\text{O}$ 键,偏高岭土需要在一定浓度的碱溶液并在一定的温度下养护一定时间才断键,析出硅、铝离子,并进一步聚合成三维网状结构的凝胶.

表 2 碱-偏高岭土-矿渣体系在 ≤20 ℃ 下的凝结时间
Tab.2 Setting time of "alkali - metakaolin - slag" system for ≤20 ℃

养护温度 /℃	矿渣掺量 / % [#]	初凝时间 / (h: min)	终凝时间 / (h: min)
10	20	>20:00	>24:00
	40	7:10	8:20
20	20	6:30	7:55
	40	4:50	5:40

注: # 为矿渣掺量是内掺,即取代偏高岭土的量;浆体稠度相同时,矿渣掺量越大,水固比越小.

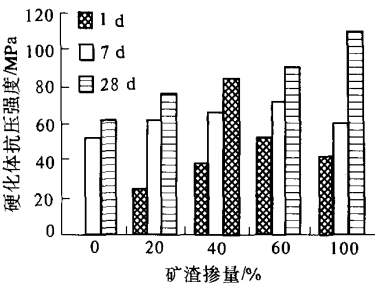


图 2 不同矿渣掺量碱-偏高岭土-矿渣体系的抗压强度
Fig.2 Compressive strengths of "alkali - metakaolin - slag" system with dosage of slag

2.3 矿渣掺量的变化对碱-偏高岭土-矿渣体系反应物的 NH_4^+ 交换容量的影响

对于形成条件相同的胶凝材料,其反应物的 NH_4^+ 交换容量的大小,能反映反应物中类似沸石的三维网状结构含量的高低. 随矿渣掺量的增加,碱-偏高岭土-矿渣体系的反应物的 NH_4^+ 交换容量明显下降,说明矿渣的掺入会降低类似沸石

的三维网状结构的含量(见表3)。Glukhovsky^[5]认为碱矿渣胶凝材料的水化产物是C-S-H凝胶和结构类似沸石、长石、霞石的产物,与土壤中的沉积岩的组成相似。也有研究者证明^[6],NaOH或水玻璃激发的矿渣,无论在80℃水化14d还是在室温水化450d,其水化产物是CSH(I),水滑石和C₄AH₁₃,没有发现沸石和云母产物。本文实验结果证明碱矿渣胶凝材料(表3中的DS100)的水化产物具有很低的NH₄⁺交换容量,说明水化产物中有少量的结构类似沸石的产物。但是,为了保持地质聚合物中类似沸石的三维网状结构的含量,矿渣的掺量在满足建设工程凝结时间的需要时,应该尽量少掺。在≤20℃的室温下,矿渣掺量20%~40%时,既能满足凝结时间的要求又具有较高的硬化强度,同时反应产物具有较高的NH₄⁺交换容量;在高于20℃的室温下,偏高岭土地质聚合物能正常凝结硬化,不掺矿渣以便保持反应物的三维网状结构。

表3 养护28d硬化体的NH₄⁺交换容量

Tab.3 The capacity of NH₄⁺ ion exchange of “alkali - metakaolin - slag” system for cured 28d

试样编号	矿渣掺量/%	NH ₄ ⁺ 交换容量 /(mmol/100 g)
DS0	0	267.2
DS20	20	238.6
DS40	40	211.3
DS60	60	183.9
DS100	100	106.1
DS0 凝固前	37.9	
偏高岭土	2.9	

3 结论

- (1)随养护温度升高,偏高岭土地质聚合物的凝结时间缩短,并在养护温度高于20℃时,其凝结时间才符合工程需要。
- (2)随养护温度升高,偏高岭土地质聚合物的抗压强度发展速率减慢。
- (3)在≤20℃的室温下,随矿渣掺量的增加,偏高岭土地质聚合物的凝结时间缩短,浆体硬化体抗压强度增大。
- (4)随矿渣掺量的增加,偏高岭土地质聚合物的NH₄⁺交换容量明显下降,即矿渣的掺入会降低类似沸石的三维网状结构的含量。

参考文献:

[1] DAVIDOVITS J. Mineral polymers and methods of making them[P]. U.S. Patent: 4349386, Sept. 1982.

[2] DAVIDOVITS J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process [P]. U.S. Patent : 4472199, Sept. 1984.

[3] 余振宝. 沸石加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.231-232.

[4] HUA X, VAN DEVENTER J S J. The geopolymerisation of natural aluminosilicates[J]. Int. J. Miner. Process., 2000, 59: 247-266.

[5] ROY D M. Alkali-activated cements: Opportunities and challenges[J]. Cem. Concr. Res., 1999, 29: 249-254.

[6] WANG S D, SCRIVENER K L. Hydration products of alkali activated slag cement, Cem. Concr. Res., 1995,25:561-571.

Effects of Curing Temperatures on the Setting and Hardening of Metakaolinite - based Geopolymer

ZHENG Juan - rong, LIU Li - na

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The influence of different curing temperatures (10℃、20℃、30℃、60℃、90℃) on the setting and hardening of metakaolinite - based geopolymer and NH₄⁺ ion exchange capacity of the products were studied. The results show that setting time of metakaolinite - based geopolymer will decrease while the development speed of the compressive strength will decrease with increase of curing temperature. The product content with analogous zeolite structure will decrease with increase of dosage of slag at ambient temperature of ≤20℃.

Key words: metakaolinite - based geopolymer; curing temperature; setting and hardening; slag; NH₄⁺ ion exchange capacity