

文章编号:1671-6833(2008)02-0044-04

偏高岭土地质聚合物合成条件的试验研究

郑娟荣, 刘丽娜

(郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州, 450001)

摘要:研究了由不同产地的高岭土经不同煅烧条件所得的偏高岭土、水玻璃类型和模数、碱含量及养护条件等对地质聚合物合成的影响规律。结果表明:某种苏州高岭土经800℃煅烧6h活性最好,即在碱液中硅铝溶出率最大;当水玻璃模数为1.4,碱含量为10%时,制得的地质聚合物在20℃(相对湿度大于90%)的条件下养护28d,其抗压强度达到82.5MPa。合成地质聚合物中的偏高岭土的活性、水玻璃模数、碱含量和养护条件达到最佳匹配条件时,其抗压强度最大。

关键词:地质聚合物;原材料;养护条件;抗压强度

中图分类号:TQ 172.79

文献标识码:A

0 引言

地质聚合物是法国的 J. Davidovits 在 20 世纪 70 年代开发的,并取名为 Geopolymer^[1-2]。地质聚合物具有普通水泥所没有的独特性能:优良的耐热性、耐酸性、耐久性和制备过程的节能环保性,因此,近 30 年来受到国内外材料研究者的极大关注。Davidovits 最初使用偏高岭土(煅烧高岭土)作为制备 Geopolymer 的原料。现在将制备 Geopolymer 的原料扩大到粉煤灰、矿渣、硅灰、天然铝硅酸盐矿物等^[3-5]。笔者通过试验找出规律并进行了深入的分析,得出的结论是在一定养护条件下,合成地质聚合物中的偏高岭土的活性、水玻璃模数和碱含量达到最佳匹配条件时,其抗压强度最大。

1 实验部分

1.1 原材料

偏高岭土:由高岭土 A(苏州土)和高岭土 B(济源土),其化学成份如表 1 所示,分别经不同煅烧温度和保温时间焙烧、自然冷却至室温,过 0.08 mm 的方孔筛而得。

碱性激活剂:由市售水玻璃和 NaOH 或 KOH(化学纯级试剂)配制而成一定模数的水玻璃。

1.2 样品制备

将偏高岭土和碱激发剂按表 2 中的比例搅拌均匀的浆体并浇注到 40 mm × 40 mm × 40 mm 的

钢模中,在一定温度和保湿条件下养护到规定的时间,试块供抗压强度测试使用。

表 1 高岭土的化学成份

Tab. 1 Chemical compositions of kaolines %

编号	产地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	LOI
A	苏州	42.39	38.43	16.57
B	河南济源	44.15	37.33	10.89

1.3 测试方法

抗压强度测试方法:按照国家标准 GB/T 17671-1999 的方法进行。

偏高岭土中活性 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的测定方法:准确称取 1 g 样品,放入 250 mL 的锥形瓶中,加入 5 g/L 的 NaOH 溶液 200 mL,采用回流冷凝的方法煮沸 30 min,然后加入 8 mL 浓盐酸,再煮沸 5 min,冷却后过滤,将滤液定容到 250 mL 的容量瓶中,做为活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的待测溶液,其活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 分别用氟硅酸钾容量法和 EDTA 络合滴定法测定^[6-7]。

2 结果及讨论

2.1 高岭土的不同煅烧温度对合成地质聚合物性能的影响

将高岭土 A 和高岭土 B 分别在 500, 600, 700, 800, 900, 1 000℃下煅烧 6 h,得到相应的偏高岭土,将其与模数为 1.5(固含量为 46.39%)

收稿日期:2008-01-14;修订日期:2008-04-07

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,博士,郑州大学教授,从事高性能混凝土和新型胶凝材料的研究及应用研究。E-mail: Zhengjr@126.com.

的水玻璃合成相应的地质聚合物,在 65 ℃下养护 1.5 h,测定其抗压强度如图 1 所示。随着高岭土的煅烧温度升高,所合成的地质聚合物的抗压强度升高,当温度达到 800 ℃时,抗压强度最大;当温度提高至 900 ℃时,其抗压强度开始下降;当温

度提高至 1 000 ℃时,其抗压强度为零,这可能是当温度升至 900 ℃以上,偏高岭土开始结晶并转化为莫来石和方石英,此时就失去了活性。而且在相同条件下,煅烧高岭土 A 比煅烧高岭土 B 所合成的地质聚合物的抗压强度要高得多。

表 2 地质聚合物的配比
Tab. 2 Mix ratios of geopolymers

编号	混合 配合比	煅烧温度/℃					
		500	600	700	800	900	1 000
A	L:C	1:0.84	1:0.84	1:0.81	1:0.75	1:0.72	1:0.70
	W/S	0.40	0.40	0.42	0.44	0.45	0.46
B	L:C	1:1.52	1:1.52	1:1.45	1:1.21	1:1.14	1:1.07
	W/S	0.27	0.27	0.28	0.32	0.34	0.35

注: L:C 为碱液与煅烧高岭土质量比;W/S 为水固比;煅烧时间为 6 h。

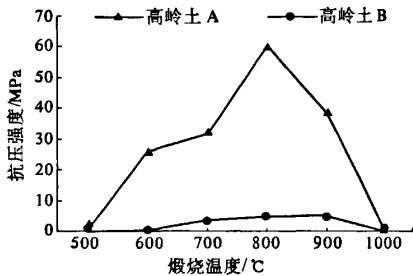


图 1 高岭土的煅烧温度与地质聚合物的抗压强度的关系
Fig. 1 Relation between calcination temperature of kaolinite and compressive strength of geopolymer

2.2 高岭土的不同煅烧时间对合成地质聚合物性能的影响

将高岭土 A 在 800 ℃煅烧 2,6,10,16 h,得到相应的偏高岭土,将其与模数为 1.5 (固含量为 46.39%) 的水玻璃合成相应的地质聚合物,在 65 ℃下养护 1.5 h,测定其抗压强度的结果如图 2 所示。

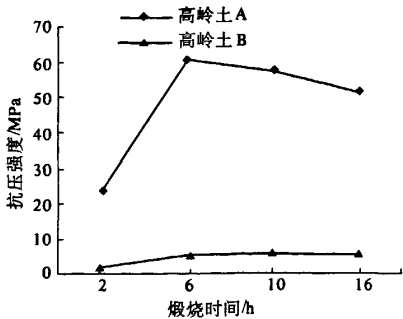


图 2 高岭土的煅烧时间与地质聚合物抗压强度的关系
Fig. 2 Relation between calcination time of kaolinite and compressive strength of geopolymer

由图 2 可以看出,高岭土 A 在 800 ℃有一个最佳煅烧时间,其值为 6 h;当低于或超过这一时

间时,所合成的地质聚合物的抗压强度下降。这可能是在煅烧时间较短时,高岭土的层状结构还没完全被破坏,降低偏高岭土的活性;在高温下长时间煅烧使偏高岭土向弱结晶的尖晶石转变^[8],也降低偏高岭土的活性。

从表 1 可看出,高岭土 A 是苏州土,高岭土 B 是河南济源土,这 2 种土的化学成份相差不大,但合成地质聚合物的性能却相差很大。为了解引起这种差异的原因,对高岭土 A 和高岭土 B 在不同煅烧条件下煅烧后,其在碱溶液中活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的溶出率进行了测定,其结果如图 3 所示。

从图 3 可看出:煅烧高岭土的硅铝溶出率(即活性)的变化规律与合成相应的地质聚合物的抗压强度的变化规律(见图 1 和图 2)一致,高岭土经 800 ℃煅烧 6 h 后,其硅铝溶出率总量最大。其原因可能是地质聚合物的凝结硬化机理主要包括解聚、定向迁移、再聚合等过程^[9],煅烧高岭土的活性越高,在碱液中解聚溶出的硅铝离子越多,通过迁移,最后聚合形成的产物越多,结果所合成的地质聚合物硬化体的抗压强度越大。从表 2 还可看出,用相同的碱配制稠度相同的地质聚合物浆体,其水固比随高岭土煅烧温度升高而升高;而高岭土 A 的水固比高于高岭土 B 的水固比,其地质聚合物硬化体的抗压强度与水固比没有反比关系,这进一步说明煅烧高岭土的活性是影响地质聚合物硬化体抗压强度的一个主要因素。

2.3 水玻璃的类型、模数和碱含量的影响

水玻璃俗称泡花碱,是一种碱金属硅酸盐。根据其碱金属氧化物种类的不同,又分为硅酸钠水玻璃(Na₂O·nSiO₂)和硅酸钾水玻璃(K₂O·nSiO₂)等,它们是化学激发胶凝材料中常用的碱

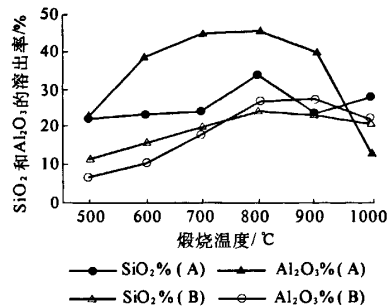


图3 高岭土的煅烧温度与其在碱液中硅铝溶出率的关系
Fig.3 Relation between calcination temperature of kaoline and elution SiO₂ and Al₂O₃ content of calcined kaoline in alkali solution

激发剂。二氧化硅与碱金属氧化物的摩尔比 n 称为水玻璃的模数。笔者研究了水玻璃的类型(即硅酸钠水玻璃和硅酸钾水玻璃)和水玻璃模数(1.0, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 2.0)对地质聚合物合成的影响,其中碱含量固定为 10%,试块在 65 °C 下养护 1.5 h,其抗压强度的试验结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,无论是钠水玻璃还是钾水玻璃作激发剂,地质聚合物的抗压强度都随水玻璃模数的增加而升高,在模数为 1.4 时达到峰值,然后随着水玻璃模数的增加降低;由钾水玻璃作

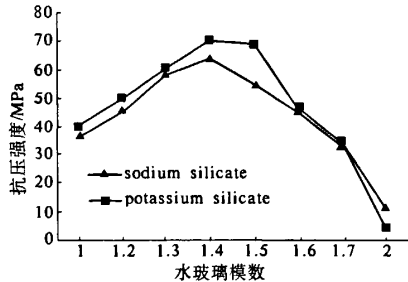


图4 水玻璃的种类和模数与其地质聚合物的强度的关系
Fig.4 Relation between type and modulus of water - glass and compressive strengths of geopolymer

激发剂的地质聚合物的抗压强度比钠水玻璃作激发剂的地质聚合物的抗压强度略高,这种差异在水玻璃模数低于 1.6 时较明显。

为了解碱含量的变化对地质聚合物抗压强度的影响规律,笔者进行了 2 组试验,一组是将 800 °C 煅烧 6 h 后的偏高岭土与水玻璃模数为 1.4 的钠水玻璃混合,控制其中碱含量为 12%、10%、8% 和 6%;另一组是将 800 °C 煅烧 6 h 后的偏高岭土与纯 NaOH 溶液混合,控制其中碱含量为 15%、20% 和 25%。试块都在 65 °C 下养护 1.5 h,其抗压强度的试验结果如表 3 所示。

表3 地质聚合物的抗压强度随含碱量的变化规律

Tab.3 Relation between the compressive strengths and alkali content of geopolymer

项目	碱含量/%						
	12	10	8	6	15	20	25
抗压强度/MPa	54.5	64.0	52.0	25.8	0	5.0	8.5

表4 不同养护温度下的地质聚合物的抗压强度

Tab.4 Compressive strengths of geopolymer under different curing temperatures

水玻璃模数	碱含量 /Na ₂ O%	抗压强度/MPa					
		20 °C		65 °C		90 °C	
		7 d	28 d	1.5 h	24 h	1.5 h	24 h
1.4	10	68.5	82.5	64.4	65.5	45.6	55.5

由表 3 分析发现,当模数为 1.4 的钠水玻璃为碱性激发剂时,碱含量为 10% 的地质聚合物抗压强度最高;碱量再增大,强度开始降低;碱量减小,强度也降低,要想地质聚合物具有一定强度,碱含量应该大于 6%;当以纯 NaOH 溶液为激发剂时,碱含量高达 25%,地质聚合物的抗压强度才 8.5 MPa,这一结果说明水玻璃引入的初始 SiO₂ 有极其重要的作用。水玻璃的模数越大,其中 SiO₂ 的聚合度越大;当水玻璃模数大于 2 时,其硅酸聚合度为 15~150^[10]。本试验结果也表明,当水玻璃模数大于 2 时,地质聚合物只有极低的

强度,说明没有发生地质聚合反应;当水玻璃模数为 1.4 时,碱液中含有一定的单体[SiO₄]⁻。当碱含量大于 6% 时,首先解聚出偏高岭土中的铝离子,这种铝离子与碱液中的单体[SiO₄]⁻发生聚合反应,反应到一定程度就成核,为进一步的聚合反应创下条件。当合成地质聚合物的原材料中偏高岭土的活性、水玻璃的模数和碱含量以及养护温度最佳时,偏高岭土在碱液中的解聚和地质聚合物的聚合反应越充分,试块的抗压强度会越高。当碱含量过多时,会与空气中的 CO₂ 反应生成碳酸盐导致材料强度下降;碱含量过大导致材料下降

的另一个主要原因可能是地质聚合物体系中的解聚和聚合反应速度不匹配造成的. 养护温度(在保湿条件下)过高也会限制地质聚合物强度的发展(如表4),这是因为温度对地质聚合物体系中的解聚和聚合反应速度都有影响,结果破坏了其中的匹配关系. 从表4可看出,当用某种苏州高岭土经800℃煅烧6h得的偏高岭土为原料,水玻璃模数为1.4,碱含量为10%时,制得的地质聚合物在一天内脱模(静置在室内空气中,室温约20℃),并在20℃(相对湿度大于90%)的条件下养护28d,其抗压强度达到82.5MPa.

3 结论

(1) 高岭土经不同温度(500,600,700,800,900,1000℃)煅烧6h后,所合成的地质聚合物的抗压强度随高岭土的煅烧温度升高而提高,到达900℃开始下降.

(2) 高岭土在800℃经不同煅烧时间(2,6,10,16h)后,所合成的地质聚合物的抗压强度在煅烧时间为6h时达到最大值,800℃×6h是最佳煅烧条件.

(3) 高岭土经高温煅烧后,所合成的地质聚合物硬化体的抗压强度与煅烧高岭土在碱溶液中硅铝溶出率(即活性)有相关性.

(4) 经800℃煅烧6h得的偏高岭土,在模数为1.4,碱含量为10%的水玻璃激发下,制得的地质聚合物在20℃(相对湿度大于90%)的条件下养护28d,其抗压强度达到82.5MPa.

参考文献:

- [1] DAVIDOVITS J. Mineral polymers and methods of making them, U. S. Patent 4349386[P]. 1982-09-30.
- [2] DAVIDOVITS J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process, U. S. Patent 4472199[P]. 1984-09-30.
- [3] SWANEPOEL J C, STRYDOM C. A. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material[J]. Applied Geochemistry 2002(17): 1143-1148.
- [4] XU H, DEVENTER J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. Int. J. Miner. Process. 2000,59:247-266.
- [5] DAVIDOVITS J. Early high-strength mineral polymer, U. S. Patent 4509985[P]. 1985-04-30.
- [6] 中国建筑材料科学研究院水泥所. 水泥及其原材料化学分析[M]. 北京:中国建材工业出版社. 1997. 190.
- [7] 郑娟荣,周同和,陈晓堂. 地质聚合物合成中偏高岭土活性的快速检测方法研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5):887-891.
- [8] 徐慧. 高岭土热分解期间莫来石形成的两个阶段[J]. 国外耐火材料, 2004, 29(4):47-52.
- [9] XU H, DEVENTER J S J. The geopolymerisation of natural aluminosilicates[C]. In: Proc. 2nd Internat. Conf. Geopolymers 1999, s. l. 43-63.
- [10] 朱纯熙,卢晨,季敦生. 水玻璃型砂基本理论[M]. 上海:上海交通大学出版社. 2000,17-18.

Experimental Study on Formation Conditions of Metakaolinite-based Geopolymer

ZHENG Juan-rong, LIU Li-na

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

Abstract: The influence of the raw materials (including metakaolinites produced by calcining different kaolines under different conditions, type and modulus of water-glass and alkali content and so on) and curing condition on the synthesis of metakaolinite-based geopolymer was studied. The results show that the metakaolinite produced a type of kaoline from Suzhou after 800℃×6h heat treatment which has the biggest reactivity (i.e. elution SiO₂ and Al₂O₃ content of the metakaolinite in alkali solution reaches the biggest value); the 28d compressive strength of the geopolymer produced by the metakaolinite and water-glass with modulus of 1.4 and 10% Na₂O reaches 82.5MPa under curing condition of 20℃(R.H. >90%). It draws a conclusion that the compressive strength of geopolymer reaches the biggest value when the reactivity of metakaolinite and the modulus of water-glass and alkali content in the raw materials of synthesizing geopolymer and curing condition have best match.

Key words: geopolymer; raw material; curing condition; compressive strength