

白云石粉改性粉煤灰基地聚合物的渗碱研究

林芳^{1*} 陈登²

(1 江苏城乡建设职业学院 管理工程学院, 江苏 常州 213147; 2 苏州科技大学 土木工程学院, 江苏 苏州 215011)

摘要 地聚合物孔溶液碱性强且富含 Na^+ ,服役过程中易受环境湿度和空气中 CO_2 影响,引发较严重的渗碱风化现象,影响制品的美观和性能。本试验向粉煤灰基地聚合物中掺入白云石粉以期抑制渗碱风化,观测了白云石粉掺量对渗碱风化程度的影响,利用等温量热仪(ICC)、X射线衍射(XRD)仪、压汞孔隙率分析仪(MIP)分析了地聚合物的反应进程、产物组成及孔结构。结果表明,白云石颗粒可填充孔结构,且引发的稀释效应可提高碱激发反应程度,促进水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶相的生成,进一步使孔隙致密化。能有效抑制碱性孔溶液滤出,降低渗碱风化程度,减少试样表层风化结晶产物,同时能缓解风化产物结晶膨胀力对孔结构的破坏作用,提高地聚合物抗压强度。白云石粉替代粉煤灰的最优掺量约为15%。

关键词 地聚合物;渗碱风化;白云石;粉煤灰;孔结构;抗压强度

中图分类号:TQ172;X75 文献标志码:A 文章编号:1000-8098(2023)04-0083-05

Efflorescence of Dolomite Powder-Modified Fly Ash-Based Geopolymer

Lin Fang^{1*} Chen Deng²

(1 Jiangsu Urban and Rural Construction Vocational College, Changzhou, Jiangsu 213147; 2 College of Civil Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215011)

Abstract Pore solution in geopolymer binder is rich in Na^+ ions and has strong alkalinity. During field applications, geopolymer is easily affected by the environmental humidity and CO_2 in the air, causing serious efflorescence to affect the appearance and performance. In this paper, dolomite powder was incorporated into the fly ash-based geopolymer to restrict the efflorescence. The effect of dolomite content on the degree of efflorescence was measured, and the reaction process, phase components and pore structure evolution of geopolymer were analyzed using isothermal conduction calorimeter (ICC), X-ray diffraction (XRD) and mercury intrusion porosimetry (MIP). The results showed that dolomite particles could fill in the pore structure. The dilution effect could increase the degree of alkali-activation and promote the formation of C-A-S-H gel phase to further compact the pore structure. This effectively restricted the leaching of alkaline pore solution, reduced the degree of efflorescence, and mitigated the deposition of efflorescence products on the surface of geopolymer specimen. And meanwhile, it could alleviate the crystallization expansion force of efflorescence products formed in the pore structure, and improved the compressive strengths of the geopolymer binders. The optimal replacement content of dolomite powder instead of fly ash was around 15%.

Key words geopolymer; efflorescence; dolomite; fly ash; pore structure; compressive strength

地聚合物是一种以粉煤灰和矿渣等工业固废为富硅铝质原料,混合氢氧化钠和水玻璃等强碱性激发剂制备的绿色胶凝材料^[1-2]。碱激发反应过程中,原料中的硅氧和铝氧四面体经溶解、聚合及重排过程,形成具有三维网络结构的水化铝硅酸盐凝胶相^[3]。地聚合物具有早强快硬、致密抗渗和抗化学侵蚀等特性,使其在施工抢修、结构修补及废弃物固化等领域具有广阔的应用前景^[4-5]。

地聚合物内的孔溶液为强碱性,且富含 Na^+ ^[6]。服役过程中受环境湿度影响,孔溶液逐步运输至地聚合物表面,与空气中的 CO_2 反应生成 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 等白色结晶产物,引发渗碱风化现

象^[7]。这不仅影响地聚合物制品的美观,严重时其结晶膨胀力将引发微裂纹扩展,降低材料强度,甚至破坏材料的结构完整性和耐久性^[8]。

相较传统硅酸盐水泥孔溶液中富含的 Ca^{2+} ,地聚合物中的 Na^+ 更易随孔隙运输迁移,故渗碱风化较难控制。Zhang等^[8]向粉煤灰基地聚合物中掺入粒化高炉矿渣,致密的硬化体孔结构虽有助于降低早期渗碱风化速率,但仅起到延缓作用。矿渣内富含的活性钙质组分促进了水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶相的生成,降低了地聚合物中水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶相所占比重,影响了此类产物相对 Na^+ 的固化作用,导致长龄期养护后的渗碱风化现象仍较严重。因此,本试验尝试向粉煤灰基地聚合物中掺入超细白云石粉,以期利用粉体的填充效应致密孔结构,改善渗碱风化现象。同时,高结晶度且低

收稿日期:2023-06-06

*通信作者, E-mail: linzyf@163.com。

活性的白云石矿相不参与碱激发反应,可维持孔溶液离子环境的相对稳定。

1 试验部分

1.1 原料、试剂及仪器设备 二级粉煤灰(FA),购自徐州国华电厂;白云石粉,石家庄昱远矿业有限公司。原料化学组成,见表1;粉煤灰和白云石粉的粒径分布曲线,见图1。粉煤灰和白云石粉的粒度特征参数 D_{50} 分别为 $14.74\ \mu\text{m}$ 和 $8.21\ \mu\text{m}$,白云石颗粒比粉煤灰更细小。配置碱激发剂使用氢氧化钠(NaOH),分析纯,固体质量分数大于等于96.0% 购自国药试剂;水玻璃,模数2.25,固体质量分数43.65%,购自上海优瑞。

表1 粉煤灰和白云石粉化学组成(w%)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	烧失量
白云石	1.2	0.4	31.2	7.6	0.2	0.3	0.6	0.2	0.9
粉煤灰	53.2	30.4	4.3	1.6	3.6	1.5	1.2	0.4	2.4

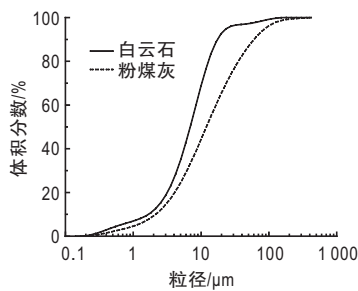


图1 粉煤灰和白云石粉的粒径分布曲线

X射线荧光光谱(XRF)仪,ARL 9900型,美国赛默飞世尔;等温量热(ICC)仪,TAM 83 Air型,美国热分析仪器;X射线衍射(XRD)仪,X'Pert3 Powder型,荷兰帕纳科;压汞孔隙率分析仪(MIP),PoreMaster 60GT型,奥地利安东帕;pH计,PHS-3E型,上海雷磁。

1.2 试样制备 将氢氧化钠与水玻璃溶于去离子水中配置模数为1.40 固体质量分数为35.00%的硅酸钠溶液,用玻璃棒搅拌5 min 混匀,配置好的碱激发剂室温下静置24 h 备用。液体激发剂与粉煤灰按0.55 液固质量比混合制备地聚合物浆体,浆体注入 $\phi 50\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ 塑料模具,在标准养护箱(20 °C,相对湿度95%)内养护24 h 后脱模,继续养护至28 d 龄期。白云石粉按质量分数5%、10%、15%、20% 替代粉煤灰,试样编号分别为D5、D10、D15、D20,纯粉煤灰试样编号为D0。

1.3 试验方法 采用等温量热仪以内搅拌模式测定地聚合物的碱激发反应放热。参考GB/T 8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试浆体流动性。采用万能试验机测试28 d 龄期地聚合物试块的抗压强度。收集破碎小块,在无水乙醇中浸泡

24 h 以终止碱激发反应,烘干后研磨成粉体,采用X射线衍射仪分析矿相产物,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。筛选(5 ± 0.5) mm 小颗粒,采用压汞孔隙率分析仪测定孔结构。筛选(1 ± 0.2) mm 小颗粒,按1:10的固液质量比与去离子水混合,浸泡48 h 后,采用pH计测试溶液pH值,通过碱滤出试验分析地聚合物内的孔溶液碱性。

28 d 龄期圆柱试样摆放在培养皿中放置在室温环境进行渗碱风化试验,需定期加水保持试样底部浸泡水位高度在2~5 mm。室内干燥环境(相对湿度约为65%)引发试样内孔溶液蒸发,内部相对湿度下降并吸附培养皿中的水,去离子水由底部运输至顶部,与空气中CO₂反应,在试样顶部逐渐生成白色风化结晶产物。风化28 d 后,测试抗压强度。收集破碎小块进行碱滤出试验,测试矿相产物和孔结构,与未风化试样进行对比分析。

2 结果与讨论

2.1 渗碱风化 底部浸泡28 d 后地聚合物试样的渗碱风化照片,见图2。

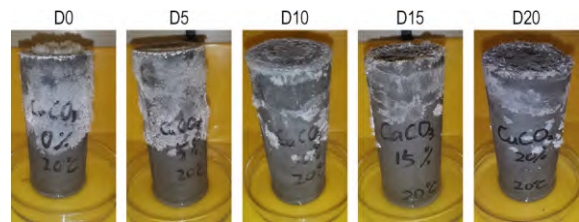


图2 地聚合物的渗碱风化照片

从图2可看出,干燥的外部环境引发试样内部的孔溶液蒸发,而培养皿中不断补充的水分让试样下部始终保持湿润,从而在圆柱内形成了孔溶液自下至上运输的驱动力。Na⁺随孔溶液运输至试样表面并发生碳化反应,逐步在上半部试样表面堆积形成白色的Na₂CO₃和Na₂Ca(CO₃)₂等结晶风化产物层^[9]。随着白云石粉掺量增加,渗碱风化程度有所缓解。相较D0和D5试样,D10、D15和D20试样表层的白色结晶产物量明显减少,故掺入白云石粉有助于抑制渗碱风化。

渗碱风化前后地聚合物内孔溶液碱性的变化趋势,见图3。

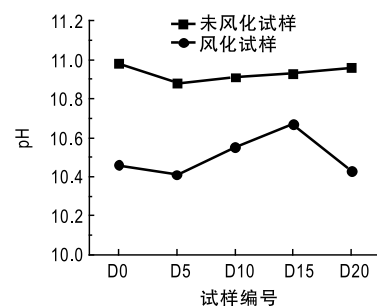


图3 渗碱风化试验前后地聚合物内的孔溶液碱性

从图 3 可看出, 风化前试样滤出液的 pH 值分布在 10.88~10.98 范围, 掺入白云石粉对孔溶液碱性无明显影响。风化后滤出液的 pH 值明显降低, 在 10.41~10.67 范围。风化过程不仅是碱运输至试样表面过程, 更是孔溶液发生碳化反应的过程, 导致试样内的碱性降低。D10 和 D15 试样风化后滤出液的 pH 值分别为 10.55 和 10.67, 明显高于其他试样。这是因为掺入白云石颗粒使地聚合物的孔结构致密化, 抑制孔溶液滤出并减缓渗碱风化进程, 这与图 2 风化程度结果相符。

2.2 流动度及抗压强度 白云石粉掺量对地聚合物浆体流动度的影响, 见图 4。

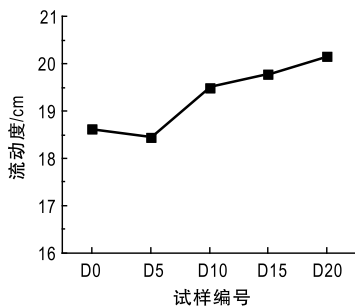


图4 地聚合物浆体的流动度

从图 4 可看出, 地聚合物以硅酸钠溶液为激发剂, 配置的浆体较黏稠且流动度较低, D0 试样流动度仅为 18.6 cm。虽然白云石粉粒径更细小 (图 1), 但增加掺量可提高浆体流动度, D20 试样流动度增至 20.2 cm。这是因为白云石粉活性较低, 在地聚合物浆体中不参与碱激发反应, 故可发挥微细骨料作用以减小液相黏度, 增大浆体流动度。

渗碱风化前后地聚合物试样的抗压强度, 见图 5。

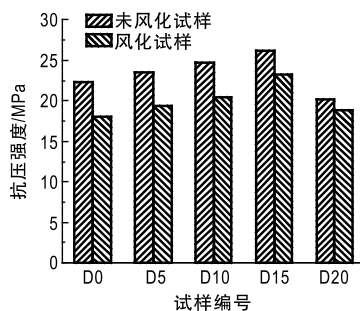


图5 渗碱风化试验前后地聚合物的抗压强度

从图 5 可看出, 风化前 28 d 龄期试样的抗压强度分布在 20.2~26.2 MPa 范围, 增加白云石粉掺量可提升强度, 但 D20 强度明显下降。粒径细小的白云石颗粒可使孔结构致密化, 但其反应活性较低, 掺量增加至 20% 后明显影响碱激发反应程度。风化 28 d 后抗压强度减小至 18.1~23.2 MPa, 这主要是因为风化

产物的结晶膨胀力对硬化体微观结构产生破坏作用。Zhang 等^[10]证实风化产物不仅出现在试样表层, 侵入的 CO₂ 与内部孔溶液反应也会生成风化产物, 由此引发的结晶膨胀力超过试样抗拉强度后会逐步破坏孔结构, 引发微裂纹扩展和强度损失。

2.3 反应进程及产物组成 地聚合物 72 h 内的反应放热曲线, 见图 6; 各时间段放热总量, 见表 2。

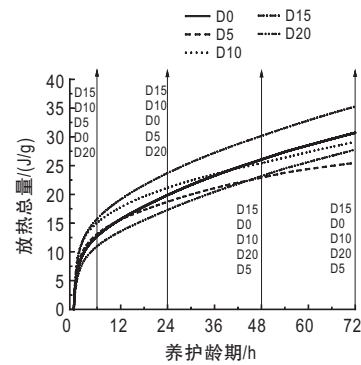


图6 地聚合物的总反应放热曲线

表 2 各时间段的反应放热量/(J/g)

试样编号	6 h	24 h	48 h	72 h
D0	12.73	19.87	26.05	30.71
D5	13.13	18.71	22.90	25.48
D10	15.08	21.13	25.42	29.11
D15	15.75	23.70	30.16	35.28
D20	11.00	17.29	23.16	27.78

由图 6 和表 2 可知, 白云石粉掺量对放热过程影响复杂, 反应进行 6 h 时, D15、D10 和 D5 的放热量均高于 D0 和 D20, 这主要是因为白云石粉反应程度较低, 掺入后引发稀释效应, 增加了与单位质量粉煤灰反应的碱激发剂的含量, 一定程度上促进了粉煤灰的溶解并提升了早期碱激发反应程度^[11]。然而, 随反应持续进行, 试样内粉煤灰总量成为决定反应程度的主要因素。反应进行 24 h 后, D0 放热总量逐步超过 D5 和 D20。反应进行 72 h 后, D0 的放热量仅低于 D15, 这是因为 15% 白云石粉掺量的稀释效应弥补了粉煤灰总量的降低。

风化前地聚合物试样的 XRD 图谱, 见图 7。

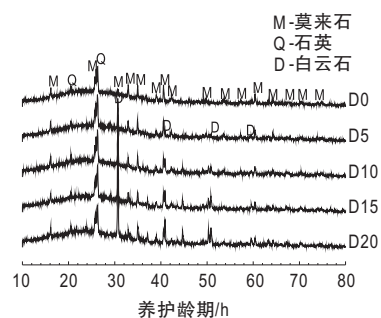


图7 风化前地聚合物的XRD图谱

从图7可看出, 2θ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 衍射角范围有明显峰包, 对应了地聚合物中的铝硅酸盐凝胶相骨架^[12]。D0 中的主要结晶相为莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), 并含有少量石英 (SiO_2), 二者均来自粉煤灰中未参与碱激发反应的结晶矿相。掺入白云石后, 峰包位置及峰型无明显变化, 白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 矿相的结晶峰强度逐渐增大。

风化后 D0 和 D15 的 XRD 图谱, 见图 8。

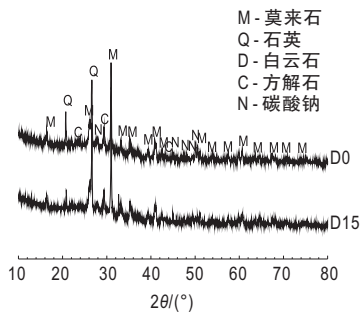


图8 风化后D0和D15的XRD图谱

从图8可看出, 除莫来石、石英和白云石矿相外, 有少量方解石 (CaCO_3) 和碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 生成。地聚合物表层的白色风化结晶产物主要为碳酸钠和碳酸钙结晶相, 这与本试验在地聚合物内部发现的风化结晶产物相符^[10,13]。风化过程中, 空气中的 CO_2 不仅与试样表层渗出的碱性孔溶液反应, 同时会侵入孔结构内部引发碳化反应^[10]。

2.4 硬化体孔结构 为深入分析渗碱风化对孔结构的影响, 按凝胶孔 ($< 10 \text{ nm}$)、毛细孔 ($10 \sim 50 \text{ nm}$) 和大毛细孔 ($50 \sim 1000 \text{ nm}$) 计算孔隙率分布。风化试验前后 D0 和 D15 的孔径结构及孔隙率^[14] 分布, 见图9。

从图9a可看出, 孔径分布曲线均为单峰, 主要分布在 100 nm 范围内。从图9b可看出, 孔结构中主要为毛细孔, 这为碱性孔溶液运输及后续的渗碱风化创造了微观结构环境。D0 风化前的总孔隙率为 36.2% , 风化后为 39.8% , 故内部风化结晶产物的结晶膨胀力影响了孔结构的致密性, 导致孔隙率增大。D15 未风化的总孔隙率为 24.0% , 风化后增大到 30.3% 。掺入 15% 的白云石粉使地聚合物的孔结构致密化。粒径较小的白云石颗粒可填充孔结构, 同时其引发的稀释效应也可提高碱激发反应程度, 生成更多 C-A-S-H 凝胶相使孔隙变得致密^[15]。D15 致密的孔结构既有效抑制碱滤出, 降低渗碱风化反应程

度; 同时可提高试样的抗压强度, 缓解风化产物结晶膨胀力对孔结构的破坏作用, 故白云石粉的最优掺量为 15% 。

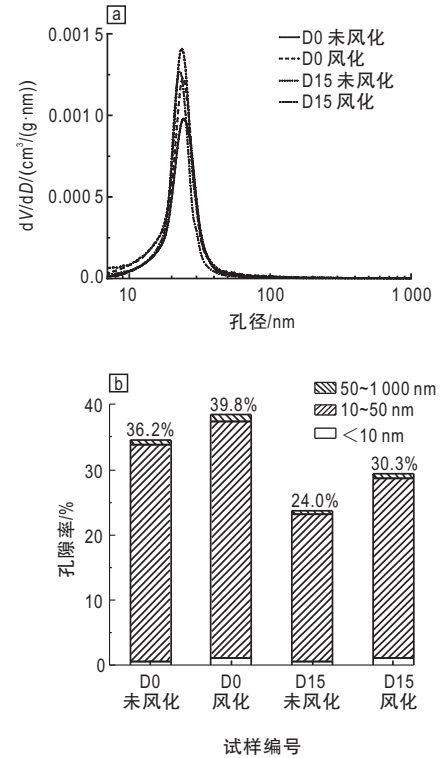


图9 渗碱风化试验前后D0和D15的孔径(a)及孔隙率(b)分布

3 结论

1. 向粉煤灰基地聚合物中掺入粒径细小且反应活性较低的白云石颗粒, 可填充孔结构, 引发的稀释效应则增加了与单位质量粉煤灰反应的碱激发剂的含量, 提高了碱激发反应程度, 促进水化硅铝酸钙 (C-A-S-H) 凝胶相的生成, 进一步使孔隙致密化。掺入 15% 白云石粉后, 地聚合物硬化体总孔隙率由 36.2% 降至 24.0% 。

2. 渗碱风化后, 地聚合物内生成方解石和碳酸钠晶相, 故试样表层与孔结构内均出现风化结晶产物。其结晶膨胀力会影响地聚合物孔结构致密性, 导致孔隙率增大。

3. 致密的孔结构能有效抑制碱性孔溶液滤出, 降低渗碱风化程度, 减少试样表层风化结晶产物。同时, 增大白云石粉掺量能缓解风化产物对孔结构的破坏作用, 提高地聚合物抗压强度。白云石粉替代粉煤灰的最优掺量约为 15% 。

参考文献:

- [1] PROVIS J L. Alkali-activated materials[J]. Cement and Concrete Research, 2018,114: 40-48.
- [2] 孙道胜,王爱国,胡普华. 地质聚合物的研究与应用发展前景[J]. 材料导报,2009(23):61-65.
- [3] 史才军,何富强, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, 等. 碱激发水泥的类型与特点[J]. 硅酸盐学报,2012(40):69-75.
- [4] 孔德玉,张俊芝,倪彤元,等. 碱激发胶凝材料及混凝土研究进展[J]. 硅酸盐学报,2009(37):151-159.
- [5] 蒲心诚. 碱矿渣水泥与混凝土[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [6] ZUO Y B, NEDELJKOVIĆ M, YE G. Pore solution composition of alkali-activated slag/fly ash pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115: 230-250.
- [7] LONGHI M A, ZHANG Z H, WALKLEY B, et al. Strategies for control and mitigation of efflorescence in metakaolin-based geopolymers[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 144: 106431.
- [8] ZHANG Z H, PROVIS J L, REID A, et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 64: 30-41.
- [9] YAO X, YANG T, ZHANG Z H. Fly ash-based geopolymers: Effect of slag addition on efflorescence[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2016, 31(3): 689-694.
- [10] ZHANG Z H, PROVIS J L, MA X, et al. Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 92: 165-177.
- [11] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures[J]. Construction and Building Materials, 2018, 181: 659-672.
- [12] WU B, MA X, DENG H, et al. An efficient approach for mitigation of efflorescence in fly ash-based geopolymer mortars under high-low humidity cycles[J]. Construction and Building Materials, 2022, 317: 126259.
- [13] LONGHI M A, RODRÍGUEZ E D, WALKLEY B, et al. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 182: 107671.
- [14] MA Y, WANG G, YE G, et al. A comparative study on the pore structure of alkali-activated fly ash evaluated by mercury intrusion porosimetry, N₂ adsorption and image analysis[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(8): 5958-5972.
- [15] 王顺风,马雪,杜浪,等. 粉煤灰粒径对地质聚合物孔结构及性能的影响[J]. 非金属矿,2017(5):5-8.



(上接第 82 页)

参考文献:

- [1] 张陶娜,徐雪雯,董亮,等. 分子动力学模拟不同温度下铀酰在叶蜡石上的吸附和折散行为[J]. 物理化学学报,2017,33(10):2013-2021.
- [2] 《矿产资源综合利用》编委会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京:科学出版社,2000:25-30.
- [3] 胡仙超,严峻,朱选民. 干法研磨中叶蜡石型青田石的微结构改变机制[J]. 材料导报,2015,29(4):121-125.
- [4] 顾云龙,于守富,孙振海. 我国玻纤用叶蜡石和高岭土开发现状[J]. 玻璃纤维,2005(1):1-4.
- [5] 舒锋. 我国叶蜡石在玻璃纤维行业中的应用现状及发展趋势[J]. 玻璃纤维,2021(4):39-42.

