

脱硫石膏-粉煤灰地聚合物抗压强度和反应机理

郭晓璐^{1,2}, 施惠生^{1,2}

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学 环境材料研究所, 上海 201804)

摘要: 经钠水玻璃激发固体废弃物脱硫石膏和粉煤灰, 成功研制了脱硫石膏-粉煤灰地聚合物, 研究了该地聚合物的抗压强度, 并采用 X 射线衍射分析(XRD)和扫描电镜(SEM)等测试方法研究了其反应机理. 研究表明: 经 800 °C 焙烧 1 h 后的脱硫石膏结构松弛、缺陷多、活性大, 以 10% 掺量取代粉煤灰, 经钠水玻璃激发形成的地聚合物, 在 75 °C 养护 8 h 或在 23 °C 养护至 28 d, 抗压强度均可达 37.0 MPa. 此反应体系中, 碱激发与硫酸盐激发作用共存, 地聚合反应与水化反应同时进行, 生成了地聚合物凝胶、类沸石以及钙矾石等反应产物. 脱硫石膏-粉煤灰地聚合物的成功研制, 为实现多种工业废弃物的共处置利用, 尤其是含硅铝相的工业废弃物和含硫酸钙的工业废弃物的共处置打下了理论基础.

关键词: 脱硫石膏; 粉煤灰; 地聚合物; 抗压强度; 微观结构

中图分类号: TQ172

文献标识码: A

Compressive Strength and Mechanism of Geopolymers from Flue Gas Desulfurization Gypsum and Fly Ash

GUO Xiaolu^{1,2}, SHI Huisheng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University Shanghai 201804, China; 2. Institute of Environmental Materials, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The sodium water glass activated geopolymers were prepared from solid wastes of fly ash and flue gas desulfurization gypsum (FGDG). Compressive strength and mechanism of these geopolymers were also studied by using X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). When the FGDG baked at 800 °C for 1 h the FGDG had a more flabby structure and disfigurement, and became more active. The blend of 90% of fly ash and 10% of FGDG

baked at 800 °C for 1 h was activated by sodium water glass, and the geopolymer was formed and the specimens were demoulded. The compressive strength of these geopolymer specimens cured at 23 °C for 28 days or at 75 °C for 8 h reached 37.0 MPa. Activated by alkali activator and sulfate activator, geopolymerization products and hydration products of geopolymeric gel, zeolite, and ettringite etc. were formed. Preparation of geopolymers from fly ash and FGDG is beneficial for utilizing of multi industrial wastes, especially, the wastes containing silicate, aluminum, and sulfate.

Key words: flue gas desulfurization gypsum (FGDG); fly ash; geopolymer; compressive strength; micro structures

地聚合物(Geopolymer)是硅铝质无机原料通过矿物聚缩而生成的一种以硅铝四面体为单元的无定形 3 维网状无机聚合物, 兼有陶瓷、水泥、高分子材料的特点. 其高强、高韧、耐腐蚀、耐火、重金属固封等优异性能使得地聚合物可广泛应用于建筑材料、固封核废料、废弃物处理和航空航天材料等领域. 和硅酸盐水泥相比, 地聚合物制备的能耗和 CO₂ 排放量大为降低, 粉尘及有害气体排放量也极低, 是一种环境友好型材料, 具有极大发展前景^[1-2]. 1979 年法国 Davidovits 教授提出了地聚合物的概念. 20 世纪 90 年代, 地聚合物的研究已从消耗自然资源高岭土的阶段向着消纳工业固废的方向发展. 澳大利亚 J S J Denventer 教授等^[3-5]利用硅酸盐矿物、粉煤灰等研制了地聚合物, 并研究了其反应产物及应用途径. 西班牙 A. Palomo 教授等^[6]提出了低钙粉煤灰地聚合物的形成模型. 国内很多学者也对地聚合物的制备技术和相关性能进行了研究. 理论上, 任何火山灰化合物或硅铝质原材料都可以作为地聚合反应的先

收稿日期: 2011-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(51172164); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110072120046, 20090072110010)

第一作者: 郭晓璐(1980—), 女, 讲师, 工学博士, 主要研究方向为先进土木工程材料、固体废弃物资源化以及环境材料.

E-mail: guoxiaolu@tongji.edu.cn

通讯作者: 施惠生(1953—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为先进土木工程材料、固体废弃物资源化及环境材料.

E-mail: shs@tongji.edu.cn

驱物质在碱溶液中解聚溶出,然后再聚合生成地聚合物.然而,目前用于研制地聚合物的工业固体废弃物却较为单一,集中在硅铝质相对较纯的偏高岭土和低钙粉煤灰等,其单一性和局限性限制了地聚合技术共处置多种工业固体废弃物的发展.

随着电力工业的飞速发展和煤炭资源的耗竭,具有高挥发份的褐煤和次烟煤也被用作动力燃料,导致越来越多的高钙粉煤灰的大量排出并堆积形成新的污染源.另外,为实现能源的清洁燃烧,各国各火力电厂均将安装烟气脱硫净化工艺.据报道,2010年,国内脱硫机组总容量达 40 000~50 000 MW,即年排放纯度 85%以上的烟气脱硫石膏(FGDG) 8.5 万 t,亟需加以处置利用.

表 1 粉煤灰(CFA)和脱硫石膏(FGDG)的主要化学成分质量分数

原材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量	%
CFA	38.0	19.00	9.00	5.00	20.00	3.00	0.40	1.00	3.50	98.90
FGDG	—	0.03	0.02	0.03	31.30	42.70	0.01	0.01	23.20	97.30

1.2 试验方法

试验采用热重/差热分析仪(TG/DTA)测试了脱硫石膏的热物理化学性能,并采用 X 射线衍射分析(XRD)测定了不同温度下焙烧的脱硫石膏的物相组成.

试验分别以 150, 200, 400, 600 和 800 °C 焙烧的脱硫石膏,以 10%~50%的掺量取代粉煤灰,并用钠水玻璃激发,研制脱硫石膏-粉煤灰地聚合物.实验室用 NaOH 调节钠水玻璃的模数,使 SiO₂ 和 Na₂O 的摩尔比 $M=n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$ 为 1.5,且掺量(以引入的 Na₂O 含量计)为 10%,水灰质量比采用 0.4,成型 20 mm×20 mm×20 mm 立方体试件,24 h 后拆模,并将试件用塑料自封袋密封后,分别在 23 和 75 °C 下养护至设定龄期,采用 Instron 5567 电液伺服控制试验机测定试件的抗压强度.

优选性能优良的试样,采用 XRD、扫描电镜(SEM)分析其反应产物、微观结构和形貌特征,揭示地聚合物的反应机理.

2 结果与讨论

2.1 脱硫石膏的物理化学性能

湿法脱硫工艺产生的脱硫石膏通常吸附水含量较高,湿度大,黏性强,若不经处理直接与粉煤灰拌合,较难形成拌合均匀的混合物;加之焙烧脱硫石膏不仅可以除去吸附水,而且物相发生了变化,物相组

本文拟以高钙粉煤灰(CFA)作为硅铝源原材料,以 FGDG 为矿物外加剂,以钠水玻璃为碱激发剂,研制脱硫石膏-粉煤灰地聚合物,研究地聚合物的性能,并揭示其反应机理,为多种工业废弃物的共处置利用打下理论基础.

1 实验

1.1 试验用原材料

试验用高钙粉煤灰(CFA)和脱硫石膏(FGDG)主要成分见表 1. NaOH 为市售化学试剂;钠水玻璃固含量(质量分数)38.3%,即含有 9.1% Na₂O 和 29.2% SiO₂,以及 61.7%的水.

成的改变使脱硫石膏获得了较好的活性.

热重分析(图 1, TG)表明,脱硫石膏在 113.2~228.2 °C 有明显的质量损失,而差热分析(图 1, DTA)图上,183.5 °C 处出现一个大的吸收峰,这是脱硫石膏中的二水石膏转变为半水石膏;之后向可溶性六方型硫酸钙转变,并在 228.2 °C 后趋于平稳;而 369.4~500 °C 转化为不溶性硫酸钙;高于 500 °C,不再有质量的损失,发生的反应主要为硬石膏不同相之间的转化,且硬石膏相向着 α 斜方型硫酸钙转化^[7].

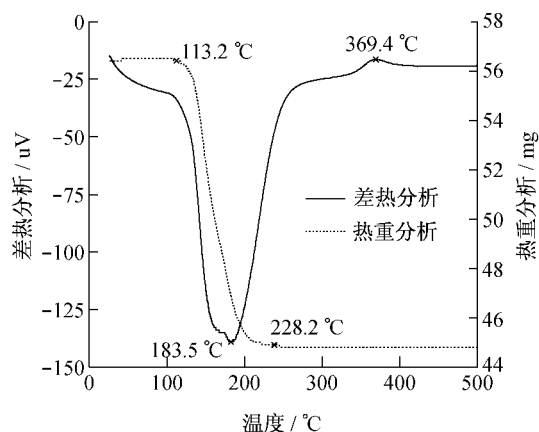


图 1 脱硫石膏的差热/热重(TG/DTA)分析

Fig.1 Thermal characteristics of flue gas desulfurization gypsum tested by TG/DTA

由 XRD 分析(图 2)可知,在 150 和 200 °C 焙烧的脱硫石膏除含有大量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,还含有很

少的一部分 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;而在高于 400°C 焙烧的脱硫石膏,主要矿物成分为 CaSO_4 。这与脱硫石膏 TG/DTA 分析结论一致。

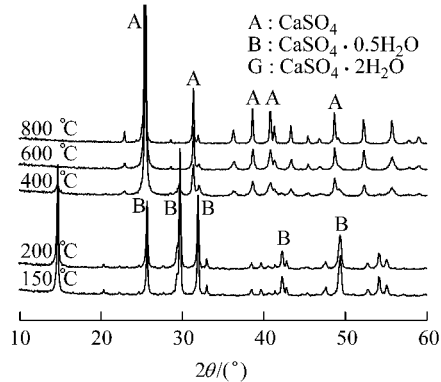


图2 焙烧脱硫石膏的X射线衍射(XRD)分析

Fig.2 XRD patterns of baked flue gas desulfurization gypsum

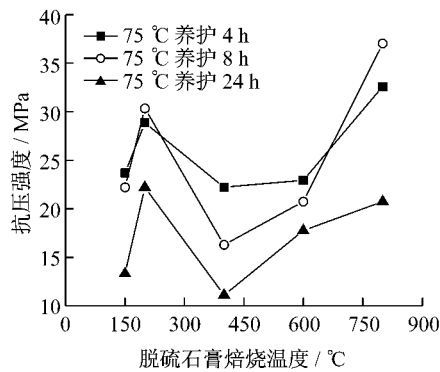
2.2 脱硫石膏-粉煤灰地聚合物的抗压强度

脱硫石膏-粉煤灰地聚合物的抗压强度见图3。

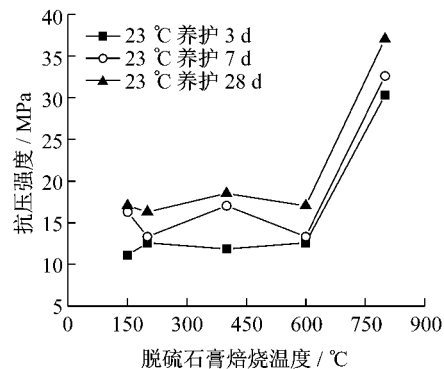
图3a和图3b表明,在 800°C 焙烧的脱硫石膏(掺量

10%,焙烧时间为1 h)对地聚合物抗压强度的提高较为明显。 800°C 焙烧的脱硫石膏,二水硫酸钙中结晶水脱去,在晶体内部留下空腔,使晶格产生畸变,原化学键破坏,键角位移和新化学键形成,煅烧产物为结构松弛、缺陷多、活性大的硫酸钙^[8],二水硫酸钙相变导致的结构松弛效应是脱硫石膏产生活性的主要原因。另外,在室温下地聚合物的抗压强度随养护时间的延长而增加。提高养护温度,可以加速地聚合物抗压强度的发展,但不宜在高温下养护过长时间。在 75°C 养护8 h的效果却要比24 h好,即在 75°C 养护较长时间,抗压强度会降低。这说明,长时间的高温养护并没有使地聚合物变成更为密实的3维网状结构,反而打破了地聚合物的无定形微观结构,导致地聚合物的脱水和收缩裂缝的产生^[9]。

由图4a和图4b可见, 800°C 焙烧1 h的脱硫石膏以10%~50%的掺量取代粉煤灰,地聚合物的抗压强度随脱硫石膏掺量的增加而降低。图5a和图5b表明,焙烧1 h的脱硫石膏(掺量10%,焙烧温度为 800°C)对地聚合物抗压强度的提高较大,过烧的脱硫石膏反而使地聚合物的抗压强度有所降低。



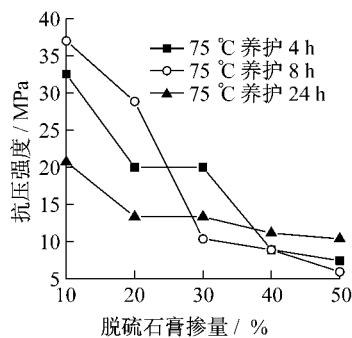
a 75°C 养护



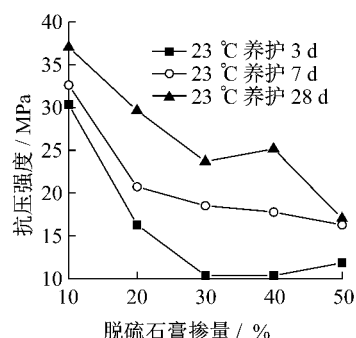
b 23°C 养护

图3 脱硫石膏焙烧温度对地聚合物抗压强度的影响

Fig.3 Effects of baking temperature of flue gas desulfurization gypsum on geopolymers compressive strength



a 75°C 养护



b 23°C 养护

图4 脱硫石膏掺量对地聚合物抗压强度的影响

Fig.4 Effects of contents of flue gas desulfurization gypsum on geopolymers compressive strength

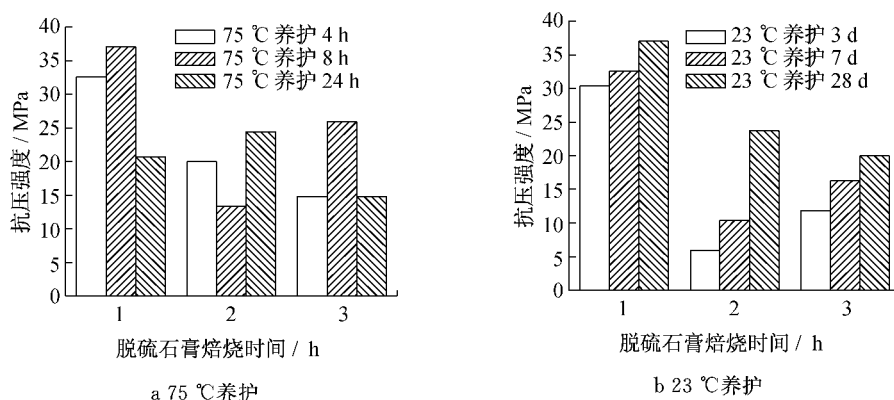


图5 脱硫石膏焙烧时间对地聚合物抗压强度的影响

Fig.5 Effects of baking time of flue gas desulfurization gypsum on geopolymers compressive strength

2.3 脱硫石膏-粉煤灰地聚合物的反应机理

优选研制的脱硫石膏-粉煤灰地聚合物(试样CFA-FGDG),即800 °C焙烧1 h的脱硫石膏以10%取代粉煤灰而制得,并与纯粉煤灰地聚合物(试样CFA)作对比.试样拆模后均先在75 °C养护8 h,然后移至23 °C下养护至28 d.采用XRD和SEM-EDXA等测试方法,研究其反应机理.

从XRD分析结果可以看出,粉煤灰地聚合物在 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}(2\theta)$ 间出现了馒头峰,这是无定形的地聚合物的特征峰,可以推断反应产物中有无定形结构的地聚合物凝胶形成,经测定还含有类沸石矿物斜方钙沸石,粉煤灰地聚合物中地聚合物凝胶与水化硅酸钙凝胶共存;而脱硫石膏加入后,XRD衍射图(图6)中出现了明显的结晶相石英,方解石和烧石膏峰,这来自未反应的粉煤灰和焙烧脱硫石膏.

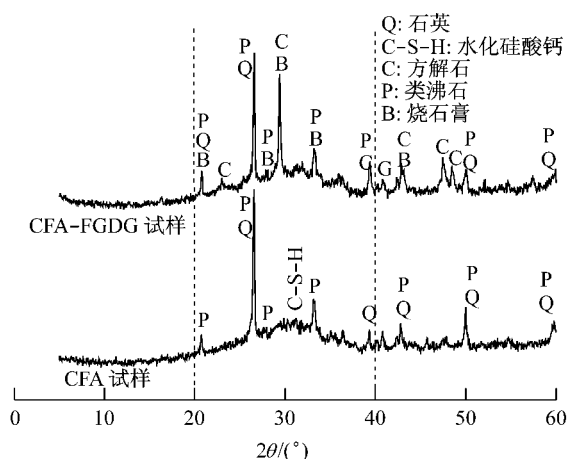
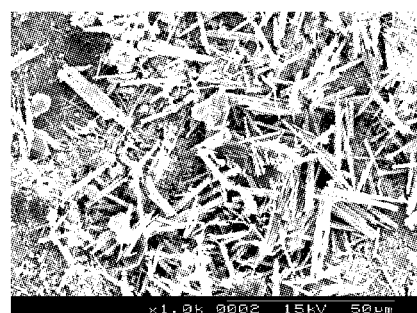


图6 地聚合物的X射线衍射(XRD)分析

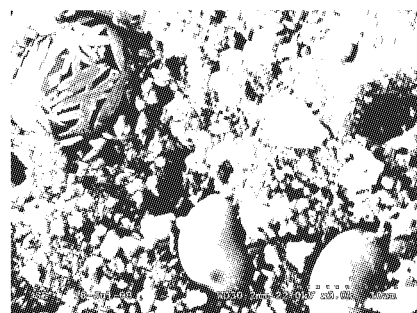
Fig.6 XRD patterns of geopolymer

脱硫石膏-粉煤灰地聚合物中,除无定形地聚合物凝胶外,球状粉煤灰颗粒周围观察到一种与水泥混凝土中存在的钙矾石(图7a)结构非常相似的物

质,为板状或棒状的结构(图7b).这可能是脱硫石膏加入后,硫酸盐参与了反应,与粉煤灰中溶出的铝相和钙质成分一起反应,生成钙矾石.此反应中,碱激发和硫酸盐激发同时共存,水化反应和地聚合反应同时发生.



a 钙矾石



b CFA-FGDG 地聚合物试样

图7 地聚合物的SEM-EDXA分析

Fig.7 SEM-EDXA of geopolymer

无论是地聚合反应还是水化反应,均需经过以下反应过程^[10-11]:①硅铝源原材料中的活性组分 SiO_2 和 Al_2O_3 的解聚;②解聚的铝硅配合物溶解出来,并由固体颗粒表面向颗粒间隙扩散.脱硫石膏的掺入,引入了 CaO , K^+ 和 Na^+ 盐等碱性物质,使得体系碱度增大,有利于粉煤灰中硅氧四面体的解聚,使得更多的 $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键断裂,从而提高了

粉煤灰的反应活性^[12]。从化学反应角度看,在碱性溶液环境中,来自脱硫石膏和粉煤灰中的钙质组分与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,此反应速度非常快,并伴有体积膨胀,且生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是气硬性的;同时,粉煤灰中的活性组分 SiO_2 和 Al_2O_3 在碱性激发剂的作用下从粉煤灰玻璃体中解聚出来。之后,在碱性环境下,溶解的铝硅配合物形成地聚合物凝胶相,并在碱硅酸盐溶液和铝硅配合物之间发生缩聚反应,凝胶相逐渐排出剩余的水分,固结硬化成地聚合物;另外,溶解的活性组分 SiO_2 和 Al_2O_3 再与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸盐。生成的地聚合物凝胶和水化硅酸钙凝胶等包裹在粉煤灰颗粒的表面,阻碍了反应的进一步进行。在脱硫石膏-粉煤灰反应体系中,脱硫石膏除了增大体系碱度并加速粉煤灰硅铝相的溶出外,脱硫石膏中的活性硫酸钙会与粉煤灰溶出的 Al_2O_3 及 CaO 反应生成钙矾石^[13],且液相中碱度增加使 Al_2O_3 溶解度提高,这对 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体的形成,即钙矾石的基本结构单元 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ 的形成十分有利,使钙矾石的晶核形成和晶体生成变得相对容易。同时,钙矾石形成后会填充在地聚合物凝胶的孔隙中,增加了体系的致密度,形成了密实的脱硫石膏-粉煤灰地聚合物。

脱硫石膏-粉煤灰地聚合物的研制,丰富了地聚合物原材料,为实现含硅铝相、钙质组分以及含硫酸盐等的多种工业废弃物的共处置利用奠定了理论基础,并将产生较大的环境和社会效益。

3 结论

(1) 800 °C 焙烧 1 h 的脱硫石膏以 10% 的掺量取代粉煤灰研制的脱硫石膏-粉煤灰地聚合物,在 75 °C 养护 8 h 或在 23 °C 养护至 28 d,其抗压强度均可达 37.0 MPa。

(2) 在脱硫石膏-粉煤灰地聚合物反应体系中,碱激发与硫酸盐激发作用共存,地聚合反应与水化反应同时进行,生成了地聚合物凝胶,类沸石以及钙矾石等反应产物。

参考文献:

[1] Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications [M].

Saint Quentin: Geopolymer Institute, 2008.

- [2] 施惠生,陈邦威,郭晓璐. 粉煤灰-垃圾焚烧飞灰二元地聚合物的制备研究[J]. 粉煤灰综合利用,2010(5):15.
SHI Huisheng, CHEN Bangwei, GUO Xiaolu. Preparation study of binary polymer with pulverized fuel ash and MSWI fly ash [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2010(5):15.
- [3] Yip C K, Lukey G C, Provis J L, et al. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation [J]. Cem Concr Res, 2008, 38(4):554.
- [4] Lloyd R R, Provis J L, Van Deventer J S J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles [J]. J Mater Sci, 2009, 44(2):608.
- [5] Lloyd R R, Provis J L, Van Deventer J S J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder [J]. J Mater Sci, 2009, 44(2):620.
- [6] Fernandez-Jimenez A, Palomo A, Criado M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model [J]. Cem Concr Res, 2005, 35(6):1204.
- [7] 陈燕,岳文海,董若兰. 石膏建筑材料[M]. 北京:中国建材工业,2003.
CHEN Yan, YUE Wenhui, DONG Ruolan. Gypsum building material [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2003.
- [8] 潘群雄. 煅烧石膏激发粉煤灰活性的机理研究[J]. 新型建筑材料,2001(12):9.
PAN Qunxiong. Study on activity and mechanism of calcined plaster activity up on activation of fly ash [J]. New Building Materials, 2001(12):9.
- [9] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lukey G C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers [J]. Chem Eng, 2002, 89 (1/2/3): 63.
- [10] 锻瑜芳. 碱激发煤矸石基胶凝材料及水化机理的研究[D]. 上海:同济大学材料科学与工程学院,2008.
DUAN Yufang. Study on the alkali-activated coal gangue material and the hydration mechanism [D]. Shanghai: Tongji University. College of Materials Science and Engineering, 2008.
- [11] Khale D, Chaudhary R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review [J]. J Mater Sci, 2007, 42: 729.
- [12] 钟白茜,刘玉红. 煅烧石膏对粉煤灰-石灰体系火山灰反应的影响[J]. 粉煤灰综合利用,2000(1):7.
ZHONG Baiqian, LIU Yuhong. The effect of burnt plaster on the pozzolanic reaction of fly ash lime-system [J]. Fly ash comprehensive utilization, 2000, (1):7.
- [13] 乔秀臣,林宗寿,寇世聪,等. 用碱式硫酸盐激发废弃粗粉煤灰的研究[J]. 武汉理工大学学报,2004,26(6):8.
QIAO Xiuchen, LIN Zongshou, KOU Shicong, et al. Chemical activation of reject fly ash using alkali sulphate [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2004, 26(6):8.