

梯度酸溶法区分地聚合物与水泥水化产物

郭晓璐^{1,2}, 施惠生^{1,2}, 林茂松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: 采用梯度酸溶解试验方法来定量区分地聚合物与普通水化产物, 结合产物溶解率与残渣微观分析验证了该方法的可行性。研究表明, 地聚合物与普通水化产物在梯度酸中的酸溶性存在较大差异, 区分地聚合物与普通水化产物的酸临界点为 $\text{pH}=3$, 梯度酸溶解试验能较好地地区分两者。

关键词: 梯度酸溶解; 试验; 地聚合物; 普通水化产物; 溶解聚合

中图分类号: TQ 172

文献标志码: A

Gradient Acid Dissolving Test Study and Identification of Geopolymer and Cement Hydration Products

GUO Xiaolu^{1,2}, SHI Huisheng^{1,2}, LIN Maosong²

(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: Gradient acid dissolving tests were made to divide geopolymer and hydration product quantitatively. The feasibility of gradient acid dissolving test was investigated on the basis of the dissolution rates of geopolymer/hydration product and X-Ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses. The results show the behaviors of dissolution of the geopolymer and the hydration product in the same gradient acid are different, and the acid point to divide geopolymer and hydration product is $\text{pH}=3$. The gradient acid dissolving test is an effective method to divide geopolymer and hydration product.

Key words: gradient acid dissolution; test; geopolymer; hydration product; dissolution and reorganization

到的具有非晶态和准晶态特征的三维网状胶凝材料, 地聚合物的概念最早由法国 Joseph Davidovits 教授提出^[1]。由于地聚合物可以用于处置工业固体废弃物, 且具有许多优越性能, 因此, 在世界范围内受到广泛关注。

国内外学者在地聚合物的理论研究方面开展了大量的工作, 并取得了丰硕的成果。但是由于受到分析方法的限制, 传统的研究手段^[2-5], 如 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱分析 (FT-IR) 以及核磁共振 (NMR) 等虽然能从不同角度揭示地聚合物晶相组成、微观形貌、成键方式等特征, 但均不能很好地区分地聚合物与普通水化产物。国内外的大量研究发现, 地聚合物的组成与结构复杂, 其结构通常是类似于高分子聚合物, 有研究者提出用 $M_x[(\text{Si}-\text{O}_2)_x-\text{Al}-\text{O}_2-]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ 的经验化学式用来表征硅铝比不同的一类地聚合物^[6]。地聚合物体系中的主要产物会随着原材料化学组成和激发条件的不同产生巨大差异。当采用固体废弃物如粉煤灰、矿渣等作为地聚合物先驱物, 在体系中引入了钙组分时, 其产物组成与结构更为复杂, 钙组分对地聚合物的影响作用是地聚合物理论研究亟需突破的瓶颈, 也是制约地聚合物原材料扩展的重要因素。

本文根据选择性溶解原理, 首次创新性地提出了采用梯度酸溶解试验的方法来区分地聚合物与普通水化产物, 为深入分析地聚合物各组分在聚合过程中的作用机理以及地聚合物体系主要产物的化学组成及结构提供了试验依据。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

地聚合物是由硅氧四面体和铝氧四面体聚合得

收稿日期: 2012-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(51172164, 51208370); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20090072110010, 20110072120046); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF12025)

第一作者: 郭晓璐(1980—), 女, 副教授, 硕士生导师, 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。
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。
E-mail: shs@tongji.edu.cn

本文采用高钙粉煤灰(CFA)、偏高岭土(MK)制备含钙量不同的地聚合物体系,并采用硅酸盐水泥制备水泥普通水化产物体系. CFA 来自上海吴泾电厂(Ⅱ级灰),比表面积为 $410 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$;MK 来自杭州君一化工公司,比表面积为 $390 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,密度为 $900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;水泥为商品海螺牌 P·I 42.5 水泥. 原材料的化学成分见表 1.

表 1 粉煤灰、偏高岭土与水泥的化学组成

Tab.1 Chemical composition of fly ash, metakaolin and cement

原材料	质量分数/%							
	Na ₂ O+K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	其他
粉煤灰	4.71	1.85	22.00	50.30	1.11	11.30	7.10	2.74
水泥	0.53	1.40	4.90	20.87	2.53	64.76	3.43	1.58
偏高岭土	0.50	0.31	41.22	54.84	0.07	0.20	1.98	1.23

市售钠水玻璃来自上海文华化工有限公司,初始模数 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 2.3,固含量(固相与溶液的质量比)为 42.7%,通过加入分析纯 NaOH 调节水玻璃模数至 1.5.

1.2 试验方法

选取 CFA, MK 制备 CFA 基地聚合物、MK 基地聚合物,控制水玻璃掺量(水玻璃中 $m(\text{Na}_2\text{O})/m(\text{CFA})$ 或 $m(\text{Na}_2\text{O})/m(\text{MK})$) 为 10%,水灰比(质量比,水量包括水玻璃溶液所含的水量和外加水量)为 0.30,将一定量的 CFA(或 MK)与适量拌合水加入事先配制好的水玻璃溶液中,在水泥净浆搅拌机中充分拌合(慢搅 2 min,停 15 s,快搅 2 min),拌合好的浆体注入 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 模具中,并在水泥胶砂振动台上振动除去部分气泡,模具采用塑料薄膜进行密封. 静置 24 h 后进行拆模并在室温环境下湿养(薄膜覆盖养护).

选取 P·I 水泥,控制水灰比(质量比)为 0.30,制备水泥净浆试样. 成型和养护方法同上.

为得到地聚合物与水泥净浆在不同酸度下的溶解规律,将 28 d 龄期的地聚合物与水泥石破碎,磨细至全部通过 200 目标标准筛,并在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干. 配制 pH=0, 1.5, 3.0, 4.5 和 6.0 的盐酸,试验中取某一 pH 值的酸 200 mL,称取 1 g 地聚合物或 P·I 水泥普通水化产物加入酸中,采用磁力搅拌机搅拌溶解 3 h,每 30 min 调节酸度使 pH 值维持在预设值,待充分溶解过滤并用去离子水将残渣洗涤至滤液呈中性. 将残渣烘干并煅烧至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,称量残渣的质量,计算溶解率. 为保证数据可靠性,每组试验重复两次. 从地聚合物与水泥净浆在梯度酸溶解试验

中的溶解规律初步确定区分地聚合物与普通水化产物的酸临界点.

为验证梯度酸溶解试验方法区分地聚合物与普通水化产物的可行性,优选 CFA 基地聚合物及其 pH=3.0 的酸溶解残渣试样进行 XRD 与 FT-IR 测试,采用日本岛津产 DX-5A 型全自动 X 射线衍射仪,铜靶,电压 40 kV,电流 40 mA,测角转速器的转速为 $10 \text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$,起始角度 10° ,终止角度 60° ;采用美国赛默飞世尔科技公司生产的型号为 FTIR 380 的红外光谱仪,测试范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,采用 4 cm^{-1} 分辨率进行测定,样品制备采用 KBr 压片技术.

2 结果与讨论

2.1 地聚合物与普通水化产物的梯度酸溶解试验

理论上,地聚合物为硅铝缩聚体,而水泥普通水化产物主要由水化硅酸钙(C-S-H), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及少量钙矾石组成,两者的组成和结构有很大不同,其耐酸性能存在较大差异. 一般认为地聚合物较普通水化产物具有更优异的耐酸性能^[7-8]. 在某一 pH 值下,普通水化产物大部分会被溶解而地聚合物几乎不溶解. 本试验用不同 pH 的酸分别溶解 CFA 基地聚合物、MK 基地聚合物与 P·I 水泥普通水化产物,得到产物在各 pH 值下的溶解率,结合残渣的微观分析,由此确定区分地聚合物与普通水化产物的溶解酸度临界点,进而通过不同 pH 值下的溶解率之差计算不同地聚合物体系中地聚合物、普通水化产物的含量. 地聚合物体系与 P·I 水泥普通水化产物溶解率见图 1.

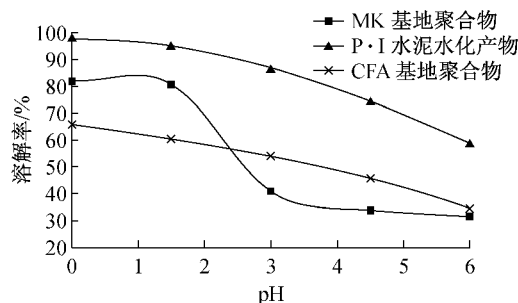


图 1 CFA 基地聚合物、MK 基地聚合物与 P·I 水泥普通水化产物溶解率对比

Fig.1 Dissolution rate of CFA, MK based geopolymer and P·I cement hydration product

由图 1 可知,水泥普通水化产物与地聚合物体系在梯度酸中的溶解率呈现很大差异. 水泥普通水

化产物在不同酸度条件下的溶解率均远高于地聚合物,随着 pH 值降低(酸度升高),普通水化产物的溶解率不断升高,最终几乎完全溶解,余下残渣为未反应水泥颗粒.水泥普通水化产物的组成一般为质量分数为 20%~30%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,质量分数为 60%~70%的 C-S-H,以及少量钙矾石.在 $\text{pH}=6$ 的条件下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全溶解,钙矾石、C-S-H 等开始部分溶解,当 $\text{pH}=3$ 时,普通水化产物的溶解率达到 86.79%,可以认为 C-S-H 等已经大部分被溶解.

对 MK 基地聚合物而言,产物的溶解率随着 pH 值的降低呈跳跃式上升.当 $\text{pH}=6.0$ 时,地聚合物的溶解率不高,主要为多余的碱金属离子的溶解,当 pH 值由 6.0 降至 3.0 时,地聚合物的溶解率差别不大,说明地聚合物能耐弱酸腐蚀.当 pH 值由 3.0 降至 1.5 时,地聚合物的溶解率急剧增加,表明在该酸度下,地聚合物的结构遭到破坏,产物完全溶解. pH 值在 1.5 至 0 之间,溶解率变化不大,余下残渣为未反应 MK 原材料.已有研究表明^[9],MK 基地聚合物产物主要由硅铝缩聚而成,为地聚合物含量相对较高的体系,由水泥普通水化产物和 MK 基地聚合物产物溶解规律可知,梯度酸溶解试验能明显区分地聚合物及水泥普通水化产物,区分地聚合物与普通水化产物的酸度临界点为 $\text{pH}=3.0$.

CFA 基地聚合物在梯度酸溶解试验中的溶解率随着 pH 值的降低逐渐升高,这与 MK 基地聚合物的溶解规律不同.已有研究表明, $\text{pH}=0$ 的酸溶解试验能表征原材料的反应进度^[10].与 MK 基地聚合物相比,CFA 基地聚合物在 $\text{pH}=0$ 时的溶解率更低,表明 CFA 的活性较 MK 低,在相同的激发条件下,CFA 与 MK 相比,原材料中参与溶解聚合反应的硅铝相相对较少,相应的地聚合物产物生成量较少. CFA 基地聚合物在 $\text{pH}=6.0$ 时溶解率与 MK 基地聚合物相差不大,但 CFA 基地聚合物在 $\text{pH}=3.0$ 时有更高的溶解率,即产物中能被 $\text{pH}=3.0\sim 6.0$ 的酸溶解的组分比 MK 基地聚合物更多,这意味着 CFA 基地聚合物可能比 MK 基地聚合物体系含有更多的普通水化产物.

2.2 梯度酸溶解试验的可行性分析

上述试验研究表明,梯度酸溶解试验区分地聚合物与普通水化产物的酸临界点为 $\text{pH}=3.0$,为进一步验证该方法的可行性,选取 CFA 基地聚合物及其经 $\text{pH}=3.0$ 酸溶解试验后的残渣进行 XRD,FT-IR 测试,以确定 $\text{pH}=3.0$ 酸溶解前后产物组成结构的变化.图 2 为 CFA 基地聚合物及其经 $\text{pH}=3.0$

酸溶解后的残渣的 XRD 图谱.

由图 2 可知,CFA 基地聚合物的 XRD 谱线在 $20^\circ\sim 40^\circ$ 之间主要呈弥散的馒头状,表明地聚合物结构主要为无定形态.在 27° 左右出现了石英晶体的衍射峰,同时也有类沸石矿物斜方钙沸石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)以及莫来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)出现,在 30° 左右出现了无定形的 C-S-H 凝胶的馒头状特征峰.对比溶解前后谱线发现,酸溶解残渣的石英晶体特征峰强度更高,这是因为产物被部分溶解,石英未被酸溶解,导致其在残渣中的含量相对提高了.酸溶解残渣的 XRD 谱线中 30° 左右的馒头峰消失,可以认为普通水化产物包括 C-S-H、钙矾石等被完全溶解.另外,类沸石矿物斜方钙沸石与莫来石的特征峰仍然存在,表明该组分不会被 $\text{pH}=3.0$ 的酸溶解.

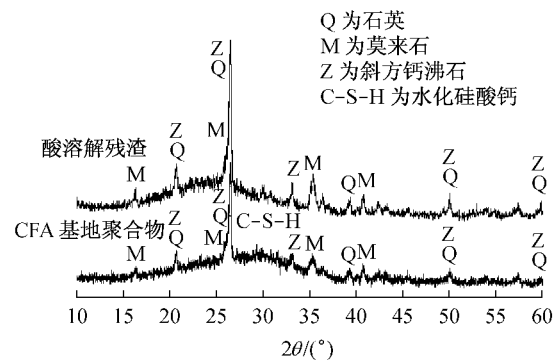


图 2 CFA 基地聚合物及其经 $\text{pH}=3.0$ 酸溶解后的残渣的 XRD 图谱

Fig.2 XRD of CFA based geopolymer and HCl-insoluble residues of CFA based geopolymer, $\text{pH}=3.0$

图 3 为 CFA 基地聚合物及其经 $\text{pH}=3.0$ 酸溶解试验后的残渣的 FT-IR 图谱. CFA 基地聚合物的主要吸收峰出现在 $460, 1014, 1421, 1637$ 和 3437 cm^{-1} 处.在 1014 cm^{-1} 处为硅氧四面体的 Si-O 键

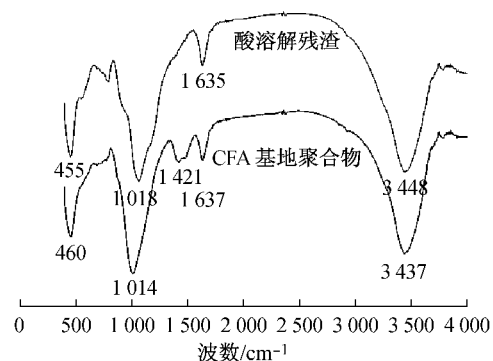


图 3 CFA 基地聚合物及其经 $\text{pH}=3.0$ 酸溶解后的残渣的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR of CFA based geopolymer and HCl-insoluble residues of CFA based geopolymer, $\text{pH}=3.0$

产生的对称伸缩峰;在 460 cm^{-1} 处为 Si—O 面内弯曲振动峰,在 $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 437\text{ cm}^{-1}$ 出现的伸缩峰是结合水的吸收峰.所有的键合信息表明了反应产物的无定形程度.酸溶解残渣的 FT-IR 图谱中, 460 cm^{-1} 和 $1\ 014\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 Si—O 键的吸收峰仍然明显,但 Si—O 键对应的 $1\ 421\text{ cm}^{-1}$ 处峰形消失,表明产物被部分溶解.

从地聚合物与普通水化产物的溶解率规律与 CFA 基地聚合物 $\text{pH}=3.0$ 溶解前后产物组分的微观分析可知,梯度酸溶解试验能较好地地区分地聚合物与普通水化产物, $\text{pH}=3.0$ 的盐酸能溶解主要普通水化产物,同时几乎不溶解地聚合物.

MK 基地聚合物体系和 CFA 基地聚合物体系中地聚合物与水化产物共存,笔者通过计算其反应产物在不同 pH 的溶解率得到体系的聚合系数与水化系数之比,用来研究地聚合物产物和普通水化产物在各自体系中的相对含量.聚合系数与水化系数计算公式如下:

$$\text{聚合系数} = \frac{C_{\text{pH}=0} - C_{\text{pH}=3}}{C_{\text{pH}=0}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{水化系数} = \frac{C_{\text{pH}=3} - C_{\text{pH}=6}}{C_{\text{pH}=0}} \times 100 \quad (2)$$

式(1)和(2)中: $C_{\text{pH}=0}$ 为试样在酸度为 $\text{pH}=0$ 时的溶解率; $C_{\text{pH}=3}$ 为试样在酸度为 $\text{pH}=3.0$ 时的溶解率; $C_{\text{pH}=6}$ 为试样在酸度为 $\text{pH}=6.0$ 时的溶解率.

在 MK 基地聚合物体系中,聚合系数:水化系数=4.4:1.0;而在 CFA 基地聚合物体系中,聚合系数:水化系数=1.0:1.7.采用 MK,CFA 制备的地聚合物体系中聚合系数及水化系数存在明显差异,MK 基地聚合物的聚合系数远高于水化系数,说明其产物主要由地聚合物组成;CFA 基地聚合物中水化系数较高,表明体系中含有一定量的普通水化产物,CFA 基地聚合物应该是地聚合物与普通水化产物共存的二元体系,这是因为 CFA 原材料中含有较高的钙含量,促进了普通水化产物的生成.

需要指出的是,地聚合物和水泥普通水化产物在物相组成及微结构上均存在波动,聚合系数与水化系数之比可以用来定量表征两种产物在总产物中的相对含量,并不直接等同于产物中地聚合物或者普通水化产物的实际含量.

3 结论

纯地聚合物与水泥普通水化产物在梯度酸中的酸溶性存在较大差异,区分地聚合物与普通水化产物的酸临界点为 $\text{pH}=3.0$ 附近.

在 $\text{pH}=3.0$ 的酸度条件下,大部分普通水化产物会溶解,同时地聚合物几乎不被溶解,梯度酸溶解试验能较好地定量确定地聚合物与普通水化产物的组成比例.

参考文献:

- [1] Davidovits J G. Inorganic polymeric new materials[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, 37(8): 1633.
- [2] Temuujin J, Van R A, Williams R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 82.
- [3] Mackenzie K, Smith M. E, Wong A. A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(48): 5090.
- [4] Simonsen M E, Sonderby C, Li Z S, et al. XPS and FT-IR investigation of silicate polymers [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(8): 2079.
- [5] Lloyd R R, Provis J L, Van D J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(2): 608.
- [6] Davidovits J. Geopolymers; man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement [J]. *Journal of Materials Education*, 1994, (16): 91.
- [7] Freidin C. Hydration and strength development of binder based on high-calcium oil shale fly ash art II. Influence of curing conditions on long-term stability [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(11): 1713.
- [8] Fernandez-Jimenez A, Garcia-Lodeiro I, Palomo A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials [J]. *Advances In Geopolymer Science & Technology*, 2007, 42(9): 3055.
- [9] Duxson P, Mallicoat S W, Lukey G C, et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers[J]. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 292(1): 8.
- [10] Ndez-Jimenez A F, de la Torre A G, Palomo A, et al. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: degree of reaction[J]. *Fuel*, 2006, 85(14/15): 1960.