

固废基复合地聚合物的凝结时间与流变性能

郭晓璐^{1,2}, 施惠生^{1,2}, 胡文佩², 孟凡杰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 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 试验研制了建筑废弃砖粉-高钙粉煤灰基复合地聚合物, 并系统研究了其凝结时间与流变性能。结果表明: 地聚合物凝结时间随着废弃砖粉掺量的增加而缩短, 随水玻璃模数的增大而逐渐缩短, 随水玻璃用量的增加而延长, 随养护温度的升高而迅速缩短; 利用 Matlab 对固废基复合地聚合物的流变曲线进行拟合, 发现实测数据符合赫切尔-巴尔克莱流体本构关系; 随废弃砖粉掺量的增大, 复合地聚合物浆体的屈服应力和稠度系数均呈增大趋势, 流变指数相应降低。

关键词: 废弃砖粉; 粉煤灰; 地聚合物; 凝结时间; 流变性能

中图分类号: X773

文献标志码: A

Setting Time and Rheological Properties of Solid Waste-based Composite Geopolymers

GUO Xiaolu^{1,2}, SHI Huisheng^{1,2}, HU Wenpei², MENG Fanjie²

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

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Solid waste-based composite geopolymer was prepared from high calcium fly ash and construction waste brick powder. The setting time and the rheological properties were also investigated. The results show that the initial setting time and final setting time of the solid waste-based composite geopolymer increased with the increase of the content of waste brick powder, shortened gradually along with the increase of the modulus of water glass, slightly increased with the increase of the content of water glass, and rapidly shortened with the increase of curing temperature. Rheological curve of the solid waste-based composite geopolymer was fitted by Matlab, and the results show that the measured data are in according with the Herschel-Bulkely fluid curve. With the increase of the content of waste brick powder, the yield stress and viscosity of geopolymer paste

increases but the flow behavior index decreases.

Key words: waste brick powder; fly ash; geopolymer; setting time; rheological properties

胶凝材料的凝结硬化行为是影响其工程应用的重要因素之一。材料流变性能可以在一定程度上反映其凝结、硬化行为。地聚合物是一种新型胶凝材料, 但是针对其早期性能的研究却相对很少, 有关凝结时间和流变性能方面的系统研究就更为有限, 且尚未形成独立的测定方法和评价体系, 通常借用水泥基材料的试验方法进行表征^[1-3], 因此系统地研究地聚合物体系的凝结时间和流变性能是很有必要的。

地聚合物体系中各组分对凝结性能的影响是不同的。钙质组分通常可以加速低钙粉煤灰基以及偏高岭土地聚合物的凝结。铝硅组分对地聚合物体系凝结、硬化性能的影响也有报道。De Silva 等^[4]发现, 提高 Al_2O_3 的含量可以加速地聚合物凝结, 而 SiO_2 的作用正好相反。Rattanasak 等^[5]在地聚合物系统引入化学添加剂 CaCl_2 , 显著缩短了地聚合物浆体的初凝与终凝时间, 而 Na_2SO_4 也具有缓凝作用。

Bénard 等^[6]曾做过水泥基材料的动态流变试验, 通过模拟 Bingham 或者 Herschel-Bulkley 模型的流动曲线可以确定黏度及屈服应力, 这为地聚合物的研究提供了参考, 促动了地聚合物科研人员在流变性能方面的探索。Criado 等^[7]发现, 加入高效减水剂可以降低粉煤灰基地聚合物的黏度和屈服应力。Palomo 等^[8]用一个带有螺旋叶轮的流变仪测定 NaOH 激发粉煤灰生成地聚合物静浆的流变性能, 研究了各种试验变量(激发剂浓度、温度、粉煤灰种类、液固比)对流变性能的影响。Lee 等^[9]用流变仪在碱激发水泥浆体凝结前测定屈服应力从而研究其早

收稿日期: 2015-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(51478328, 51208370); 中央高校基本科研业务费专项资金(0500219225)

第一作者: 郭晓璐(1980—), 女, 副教授, 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: guoxiaolu@tongji.edu.cn

期强度. Phair 等^[10]则用压缩流变学方法研究地聚合物早期模型系统,即铝硅酸盐凝胶的流变性质. Romagnoli 等^[11]则通过动态力学分析促进了这种方法在测定偏高岭土基地聚物流变性能方面的应用.

本文以废弃黏土砖粉-高钙粉煤灰基复合地聚合物为研究对象,系统研究废弃黏土砖粉的掺量、水玻璃模数、水玻璃掺量以及养护制度等对地聚合物凝结时间的影响;采用 NXS-11B 型旋转黏度计测定新拌浆体的黏度和屈服应力,通过数据拟合确定浆体的流变模式,进而研究废弃砖粉掺量对地聚合物各流变参数的影响,为地聚合物的实际应用提供了理论参考.

表 1 试验用原材料的化学组成

Tab.1 Chemical composition of experimental raw materials								%
种类	$w_{\text{Na}_2\text{O}}$	w_{MgO}	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	w_{SiO_2}	$w_{\text{K}_2\text{O}}$	w_{CaO}	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	
粉煤灰	1.28	1.85	22.00	50.30	3.42	11.30	7.10	2.74
砖粉	1.34	3.36	10.3	42.8	2.11	26.3	6.91	6.88

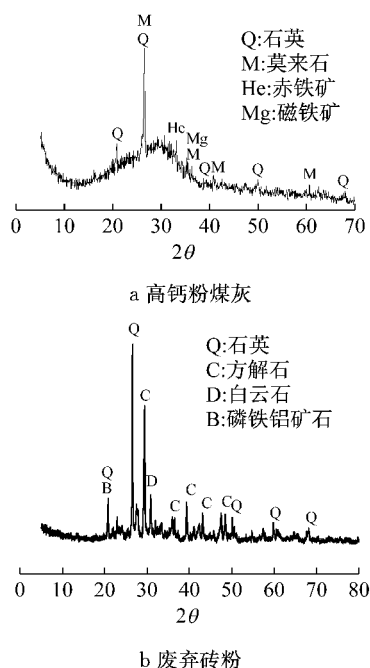


图 1 原材料的 X 光衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of raw materials

试验用水玻璃初始模数为 2.32,固含量(质量分数,下文同)为 42.7%;NaOH 为分析纯白色颗粒状晶体,纯度 96.0%.采用 NaOH 调节水玻璃以获得不同模数的复合化学激发剂,陈放 24 h 备用.

1.2 凝结时间

试验中,复合激发剂模数 $M=n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$ 分别为 1.1、1.3、1.5、1.7、1.9,复合激发剂掺量分别为固体质量的 6%、8%、10%、12%(以引入的 Na_2O

1 试验

1.1 试验用原材料

本试验采用的高钙粉煤灰(CFA)来自于上海吴泾电厂(II级灰),比表面积 $410 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$;废弃黏土砖粉(WBP)由建筑物拆除下的废弃黏土砖粉磨制而成,比表面积 $608 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. CFA 和 WBP 化学组成和物相组成分别见表 1 和图 1. 由图 1 可知,CFA 主要矿物相为石英、莫来石、赤铁矿和磁铁矿,此外 2θ 在 $15^\circ \sim 35^\circ$ 范围内的弥散峰为 CFA 中玻璃相的特征峰;废弃砖粉主要矿物相有石英、方解石、白云石和磷铁铝矿石.

含量计,下文不再赘述),水灰质量比(下文简称为水灰比)为 0.3(包括水玻璃溶液所含的水量和外加水量).建筑废弃砖粉掺量分别为高钙粉煤灰/废弃砖粉二元基料的 0%、10%、20%、30%、40%.参照水泥净浆的操作流程,将拌合水和复合激发剂与称量好的固体二元基料在水泥净浆搅拌机中充分拌合,再注入 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 模具中制备固废基复合地聚合物净浆.

地聚合物净浆凝结时间的测定参照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行.

1.3 流变性能

对不同砖粉掺量的各固废基复合地聚合物新拌浆体测定流变性能.试验具体配合比如表 2 所示.

表 2 不同砖粉掺量的固废基复合地聚合物净浆配合比

Tab.2 Mix ratio of solid waste-based geopolymer paste with different contents of WBP					g
试样编号	CFA	WBP	激发剂	需加水量	
CFA	100	0	53.91	1.85	
WBP10	90	10	53.91	1.85	
WBP20	80	20	53.91	1.85	
WBP30	70	30	53.91	1.85	
WBP40	60	40	53.91	1.85	

采用 NXS-11B 型旋转黏度计测定新拌浆体的黏度和屈服应力.选定黏度计 D 系统,其外筒半径 2 cm,内筒半径 0.862 cm,内筒高 1.5 cm,试样用量 10 mL.读取上行阶段刻度值 a ,则浆体的剪切应力

$$\tau = Za \quad (1)$$

式中: Z 为仪器转角常数; a 为仪器上行阶段刻度值。

将得出的剪切应力 τ 与剪切速率 γ 作图, 以剪切速率为横坐标, 剪切应力为纵坐标, 通过数据拟合确定浆体的流变模式。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

2.1.1 砖粉掺量对凝结时间的影响

采用复合激发剂模数 $M=1.5$ 且复合激发剂掺量为 10%, 水灰比为 0.3, 建筑废弃砖粉的掺量分别为 0%、10%、20%、30%、40%, 所制备地聚合物的凝结时间测试结果见图 2a。

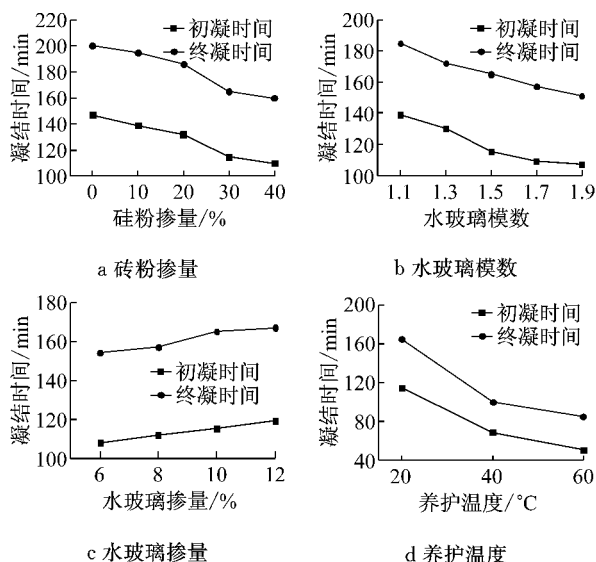


图2 若干因素对复合地聚合物凝结时间的影响

Fig. 2 Effect of several factors on setting time of composite geopolymers

随着砖粉掺量的增加, 地聚合物的初凝时间和终凝时间都随之缩短, 但是即使掺量达 40%, 其凝结时间(初凝 110 min, 终凝 160 min)均可以满足工程应用需求。这可能是由于所掺加的砖粉中含有较高的 CaO , 导致凝结时间明显缩短。 Ca^{2+} 作为电荷平衡离子, 与 Na^+ 相比, Ca^{2+} 具有更强的静电引力和电荷中和作用, 在 Ca^{2+} 的作用下硅铝酸盐聚合体凝胶形成得更快。另外, Lee 等^[9,12] 亦认为 Ca^{2+} 的存在, 会使地聚合物在初始反应过程中形成多相凝结核, 多相凝结核会使地聚合物胶迅速形成, 从而导致地聚合物凝结时间缩短。

2.1.2 水玻璃模数对凝结时间的影响

建筑废弃砖粉掺量为 30%, 水灰比为 0.3。复合激发剂掺量为 10%, 模数 M 分别为 1.1、1.3、1.5、

1.7、1.9, 地聚合物的凝结时间测试结果见图 2b。

从图 2b 可以看出, 固废基复合地聚合物凝结时间受水玻璃模数影响较大, 随着水玻璃模数的增大凝结时间逐渐缩短, 但后期有延长的趋势。这可能是因为, 水玻璃模数越小, 加入的 NaOH 浓度越大, 碱浓度越高, 溶出的 Si 和 Al 越多, 其完全聚合所需要的时间就更多, 因而延长了凝结时间。试验发现, 复合激发剂存在一个最佳模数, 这是因为当水玻璃模数小而碱的浓度过大时, 需要大量的水分子去和碱金属离子形成水合离子, 自由移动的水分子减少, 浆体变稠, 从粉煤灰颗粒表面溶出的硅酸盐单体、铝酸盐单体表观浓度上升, 因而这些单体会迅速聚合, 阻碍胶体的生长, 而且还会与粉煤灰颗粒表面的 Si-O 和 Al-O 结构中的 O 原子结合使其“钝化”, 导致地聚合物胶体与粉煤灰颗粒间难以形成化学键^[13]; 而当水玻璃模数偏大时, 配制水玻璃激发剂时溶液中的水含量随着模数增加而增加, 在同等条件下相当于提高了水灰比, 这对抗压强度的发展也不利。同时模数越大, 水玻璃的碱浓度不足以完全溶出原料中的硅铝相, 激发效果越不理想。

2.1.3 水玻璃掺量对凝结时间的影响

建筑废弃砖粉掺量为 30%, 水灰比为 0.3, 复合激发剂模数 $M=1.5$, 掺量分别为固体质量的 6%、8%、10%、12%。从图 2c 可知, 在本试验范围内, 水玻璃掺量对固废基地聚合物凝结时间的影响并不大, 但从强度发展的角度出发, 水玻璃掺量不宜过大也不宜过小。有研究认为^[14] 水玻璃掺量太大, 多余的碱会在空气中吸收二氧化碳生成碳酸钠, 多余的硅酸钠则作为无定形的硅酸盐析出, 对抗压强度不利。而地聚合物中过高的碱量还会面临泛碱与碱集料反应的潜在危险, 对工程应用不利。从降低激发剂成本考虑, 结合课题组大量前期研究, 水玻璃掺量宜控制在 10%。

2.1.4 养护温度对凝结时间的影响

建筑废弃砖粉掺量为 30%, 水灰比为 0.3, 复合激发剂模数 $M=1.5$, 掺量为固体质量的 10%, 制备固废基复合地聚合物, 分别在 20、40 和 60 °C 烘箱中养护。不同养护温度下地聚合物凝结时间的测试结果见图 2d。

随着养护温度的升高, 地聚合物凝结时间迅速缩短, 60 °C 养护条件下, 固废基复合地聚合物的初凝时间较 40 °C 和 20 °C 分别缩短了 18 min 和 64 min, 终凝时间分别缩短了 80 min 和 15 min。可见, 温度对地聚合物凝结时间的影响较大。这主要是因为升高温度会加快地聚合物体系中高钙粉煤灰与废弃砖粉中 SiO_2 、 Al_2O_3 的溶出速度, 从而加速破坏了

硅铝玻璃体的网络结构,提高了高钙粉煤灰与废弃砖粉的活性,即提高了前驱体的生成速度;同时,升高温度会加速固废基复合地聚合物中前驱体间的聚合反应;升高温度还会加速固废基复合地聚合物中水分的排出,使凝结固化过程加快。温度越高,反应速率越快,凝结时间越短。Cheng 等^[15]也研究了矿渣基地聚合物在常温与 60 ℃时的凝结情况,得出的结论是 60 ℃比室温下凝结得快,与本试验研究结果是一致的。

需要说明的是,本试验中 60 ℃后凝结时间仍有缩短的迹象,但实际工程运用中凝结时间并非越短越好,同时结合课题组前期强度试验可知,养护温度

过高不仅增加能耗,对后期强度发展也是不利的,故本文没有采用更高温度进行试验。

2.2 流变性能

2.2.1 流变模式的确定

本文通过调用 Matlab 中 Lsqnonlin 函数^[16-17]对试验数据进行拟合,并将其与非牛顿流体力学本构方程 3 种模式^[18-19],即宾汉模式、幂律模式、赫切尔-巴尔克莱模式的理论曲线进行对比,从而最终确定试验制备的固废基复合地聚合物浆体的流变模式。

CFA 和 WBP30 试样实测流变曲线与 3 种流体理论模式对比见图 3。

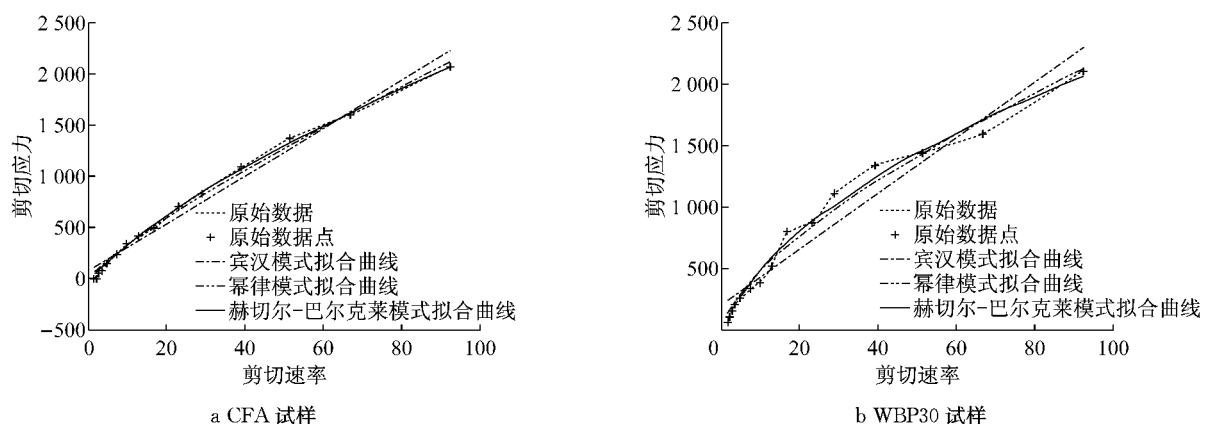


图 3 实测流变曲线与 3 种流体理论模式对比图

Fig.3 Comparison of rheological curves between experimental results and three theoretical models

表 3 给出了不同试样浆体的实测值与 3 种理论模式下理论值的分析对比结果。表中数值为各试样不同剪切速率下的剪切应力值与理论模式下对应剪切应力值之差的标准偏差值。

表 3 不同试样浆体 3 种理论模式下理论值的分析对比结果
Tab.3 Comparative analysis of theoretical values for different samples among three theoretical models

试样编号	理论值		
	宾汉模式	幂律模式	赫切尔-巴尔克莱模式
CFA	82.16	42.82	18.41
WBP30	147.66	77.67	63.10

从图 3 和表 3 可见,实测数据与赫切尔-巴尔克莱流体本构关系曲线最接近,计算值与原始数据点的标准偏差最小,表明了本文试验条件下固废基复合地聚合物浆体流变规律能采用赫切尔-巴尔克莱流体本构关系进行比较准确地描述,利用 Matlab 中 Lsqnonlin 函数对流变曲线进行拟合是可行的。

2.2.2 砖粉掺量对流变性能的影响

基于上述研究,在赫切尔-巴尔克莱模式下,固废基复合地聚合物浆体屈服应力、稠度系数和流变指数随砖粉掺量的变化情况见图 4。

从图 4 可以看出,随着原材料中废弃砖粉掺量的增大,浆体屈服应力和稠度系数均呈增大趋势,流变指数相应降低。而当废弃砖粉掺量超过 30%(粉煤灰掺量小于 70%)以后,屈服应力与稠度系数均显著增大,流变指数也显著降低。这一方面是由于建筑废弃砖粉中含有一些混凝土粉末,比粉煤灰更难分散、溶解,因此随着其掺量的增加屈服应力与稠度系数增大,流变指数降低;另一方面,废弃砖粉中 Ca^{2+} 含量较高,会在地聚合反应中形成多相凝结核,促使地聚合物凝胶迅速形成,从而降低体系黏度。当废弃砖粉掺量超过 30%后,废弃砖粉开始不能全部溶解于碱性溶液中,体系浆体中固体颗粒组分大量增加,屈服应力和稠度系数开始显著增加,流变指数显著降低。

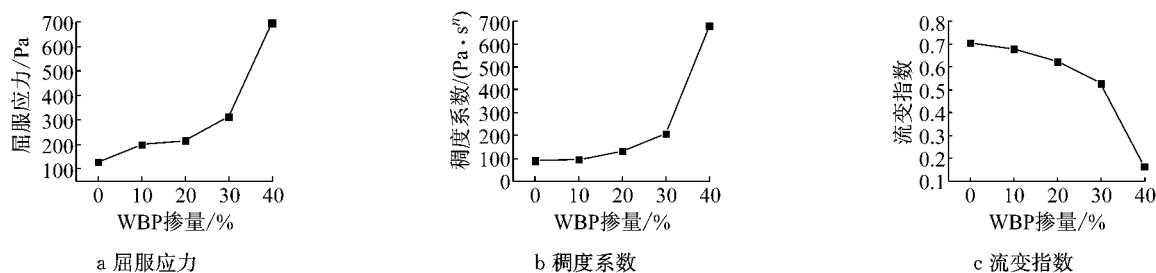


图4 砖粉掺量对浆体各流变参数的影响

Fig.4 Effect of WBP content on rheological parameters

3 结论

(1) 高钙粉煤灰/建筑废弃砖粉复合地聚合物的初凝时间和终凝时间随废弃砖粉掺量的增加而缩短,随水玻璃模数增大而逐渐缩短,随水玻璃用量的增加而延长,随着养护温度的升高迅速缩短。

(2) 利用 Matlab 中 Lsqnonlin 函数对固废基复合地聚合物的流变曲线进行拟合,实测数据与赫切尔-巴尔克莱流体本构关系曲线最接近,计算值与原始数据点的标准偏差最小,表明在试验条件下固废基复合地聚合物浆体流变规律能采用赫切尔-巴尔克莱流体本构关系进行比较准确地描述。

(3) 随着原材料中废弃砖粉掺量的增大,固废基复合地聚合物浆体的屈服应力和稠度系数均呈增大趋势,流变指数相应降低。当废弃砖粉掺量超过 30% 后,废弃砖粉开始不能全部溶解于碱性溶液中,体系浆体中固体颗粒组分大量增加,屈服应力和稠度系数开始显著增加,流变指数显著降低。

参考文献:

- [1] Wijaya S W, Hardjito D. Factors affecting the setting time of fly ash-based geopolymer [J]. *Materials Science Forum*, 2016, 841(1): 90.
- [2] Perná I, Hanzlíček T. The setting time of a clay-slag geopolymer matrix: the influence of blast-furnace-slag addition and the mixing method [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112(1): 1150.
- [3] Balczár I, Korim T, Dobrádi A. Correlation of strength to apparent porosity of geopolymers: understanding through variations of setting time [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93(1): 983.
- [4] De Silva P, Sagoe-Crenstil K, Sirivivatnanon V. Kinetics of geopolymerization: role of Al_2O_3 and SiO_2 [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(4): 512.
- [5] Rattanasak U, Pankhet K, Chindaprasirt P. Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2011, 18(3): 364.
- [6] Bénard P, Garrault S, Nonat A, *et al.* Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(11): 1877.
- [7] Criado M, Palomo A, Fernandez-Jimenez A, *et al.* Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology [J]. *Rheologica Acta*, 2009, 48(4): 447.
- [8] Palomo A, Banfill P F G, Fernandez-Jimenez A, *et al.* Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements [J]. *Advances in Cement Research*, 2005, 17(4): 143.
- [9] Lee W K W, van Deventer J S J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(4): 577.
- [10] Phair J W, Smith J D, Van Deventer J S J. Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial geopolymers [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(28): 4356.
- [11] Romagnoli M, Leonelli C, Kamse E, *et al.* Rheology of geopolymer by DOE approach [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 36(1): 251.
- [12] Van Deventer J S J, Provis J L, Duxson P, *et al.* Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(3): 506.
- [13] Panias D, Giannopoulou I P, Perraki T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(1): 246.
- [14] Tailby J, Mackenzie K. Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(5): 787.
- [15] Cheng T W, Chiu J P. Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(3): 205.
- [16] 张德丰. Matlab 概率与数理统计分析[M]. 北京:机械工业出版社, 2010.
- [17] ZHANG Defeng. Probability and mathematical statistics analysis of Matlab [M]. Beijing: China Machine Press, 2010.
- [18] 杨改强, 霍丽娟, 杨国义, 等. 利用 MATLAB 拟合 van Genuchten 方程参数的研究[J]. *土壤*, 2010, 42(2): 268.
- [19] YANG Gaiqiang, HUO Lijuan, YANG Guoyi, *et al.* Research on fitting van Genuchten equation parameter with MATLAB software [J]. *Soils*, 2010, 42(2): 268.
- [20] 李兆敏, 蔡国琰. 非牛顿流体力学[M]. 北京:石油大学出版社, 1998.
- [21] LI Zhaomin, CAI Guoyan. Non-Newtonian fluid mechanics [M]. Beijing: Petroleum University Press, 1998.
- [22] Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry schramm [M]. 2nd ed. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH Press, 2000.