

粉煤灰-水泥地质聚合物复合泡沫材料的研制

袁宇兴, 汤 裕, 郑章宏, 卢安贤

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)



卢安贤

摘 要: 建筑物节能是当前世界范围的重大课题, 无机泡沫材料因具有隔热、保温、隔声、防火功能而成为节能材料领域的主要发展方向。以工业废渣粉煤灰部分取代硅酸盐水泥, 研究了粉煤灰-水泥地质聚合物复合泡沫材料的制备技术, 考察了水灰比、发泡剂、聚羧酸减水剂、碱复合激发剂对泡沫材料成型、密度及强度的影响。以 H_2O_2 为发泡剂, 十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 和羟乙基纤维素 (hydroxyethyl cellulose, HEC) 为复合稳泡剂, 聚羧酸为减水剂, 单独将 Na_2SiO_3 作为激发剂或将 KOH/Na_2SiO_3 作为复合激发剂, 成功制得密度约 0.80 g/cm^3 、抗压强度约 2 MPa 的粉煤灰-水泥地质聚合物泡沫材料, 探讨了地质聚合物结构的形成及其增强机制, 为提高不烧泡沫水泥的强度与使用可靠性提供了一条新的技术途径。

关键词: 粉煤灰; 水泥; 强度; 地质聚合物; 复合泡沫材料

中图分类号: TU521.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)02-0133-05

Study of Geopolymer Foamed Composite Based on Cement and Fly Ash

YUAN Yuxing, TANG Yu, ZHENG Zhanghong, LU Anxian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Buildings' energy conservation is an important issue in the current world. The inorganic foam material has become one of main developing directions in the field of energy engineering due to its multi-functions such as thermal insulation, sound insulation and fire prevention. The preparation technology of geopolymer foamed composite was studied by introducing industrial waste residue fly ash into Portland cement. The influences of water cement ratio, foaming agent, polycarboxylate superplasticizer and alkali compound excitation agent on the forming, density and strength of cement foam were explored. The geopolymer foamed composite with density of about 0.8 g/cm^3 and compressive strength of 2 MPa has been prepared successfully by using fly ash and cement as main raw materials, H_2O_2 as foaming agent, polycarboxylate as superplasticizer, sodium dodecyl sulfate (SDS) and hydroxyethyl cellulose (HEC) as composite foam stabilizer, Na_2SiO_3 or KOH/Na_2SiO_3 as single or compound activator, respectively. The formation and enhancement mechanism of geopolymer structure were discussed. The research provides a new technical way for increasing the strength and operational reliability of conventional cement foam materials prepared at room temperature.

Key words: fly ash; cement; strength; geopolymer; foamed composite

1 前 言

根据全球气候变化控制目标, 世界可持续发展工商理事会提出到 2050 年要将建筑物能源使用量减少 60%。由于墙壁和窗户产生的建筑物能耗约占全球能源消耗的

38%^[1], 因此, 要实现建筑物能耗控制目标, 墙壁和窗户的能耗控制是关键。

采用双层中空玻璃窗户可大幅度减少通过窗户的热流量, 达到节能降耗的目的, 当前和今后的问题是降低中空玻璃窗的成本, 推广其应用。而对于冬天取暖和夏天致冷过程中通过建筑物墙壁对热流量的控制, 目前基本上没有有效的办法, 至少可以说效果不佳。现有或新建建筑物的墙壁主要由红砖、混凝土构建而成, 由于其结构较致密, 导热系数高, 隔热、保温、隔音效果都较差; 部分房屋的隔墙由木质龙骨架和石棉板构成, 隔热、保温、隔音效果都不理想; 有机泡沫材料隔热效果好, 但不耐温, 容易引

收稿日期: 2017-03-04

基金项目: 长沙市科技计划重大专项项目 (kq1703014)

第一作者: 袁宇兴, 男, 1991 年生, 硕士研究生

通讯作者: 卢安贤, 男, 1960 年生, 教授, 博士生导师, Email: axlu@mail.csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.02.08

起火灾,且发生火灾后会放出有毒有害气体,危及生命与财产安全,因此,不宜推广应用^[2]。能源压力和建筑节能需求催生出泡沫水泥的快速发展^[3-5]。

泡沫水泥具有优良的隔热、保温、隔音效果,且成本较低。但由于未经高温烧结处理,原料颗粒间难以形成牢固的化学键合,强度很低(0.12~0.75 MPa)^[4,6],直接影响建筑物隔热保温层长期稳定使用的可靠性。

从水泥水化、硬化机理可知,在碱金属的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氟化物等物质的激活作用下,水泥中的铝硅酸盐发生溶解,形成带活性氧的硅氧键(Si-O⁻)和铝氧键(Al-O⁻)。溶解的铝硅配合物由固体颗粒表面向颗粒间隙扩散,导致[SiO₄]和[AlO₄]四面体结构单元间的聚合,形成三维网状结构的无机聚合物^[7-9],其化学式为M_n([SiO₄][AlO₄])_m·wH₂O(M为碱土金属离子)。

三维网状结构的形成将使水泥的强度大幅度增加。基于这一原理,本工作利用粉煤灰富含SiO₂与Al₂O₃及硅酸盐水泥含较高量SiO₂与少量Al₂O₃的组成特点,以粉煤灰和硅酸盐水泥为主要原料,研究粉煤灰-水泥地质聚合物复合泡沫材料的制备技术及其组成-工艺-结构-性能

的关系,旨在提高这种不经烧结而制备的隔热保温材料的机械强度,增强其使用可靠性。

2 原材料及实验方法

2.1 原材料

实验所用粉煤灰取自湖南大唐电厂。由南方水泥厂提供标号为425的水泥。分析纯Na₂SiO₃与KOH碱性激发剂、聚羧酸减水剂、十二烷基硫酸钠(SDS)与羟乙基纤维素(HEC)稳泡剂均由西陇化工公司生产。发泡剂为浓度为75%(质量分数)的H₂O₂溶液。

2.2 实验方法

2.2.1 粉煤灰和水泥化学组分测定

由X射线荧光光谱仪(XRF)测定粉煤灰和水泥的化学组分,如表1所示。从表1可见,水泥主要成分为CaO和SiO₂,含量(质量分数)分别为58.51%和17.32%,同时还含有一定量Al₂O₃、Fe₂O₃及少量碱金属和碱土金属氧化物等组分。粉煤灰主要成分是SiO₂和Al₂O₃,含量(质量分数)分别为54.37%和24.47%,同时还含有一定量CaO和Fe₂O₃及少量碱金属和碱土金属氧化物等组分。

表 1 水泥与粉煤灰的化学组成(ω/%)

Table 1 The chemical compositions of cement and fly ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	TiO ₂	Others
Cement	17.32	4.48	58.51	2.88	—	0.49	1.94	4.76	0.28	9.34
Fly Ash	54.37	24.47	4.85	5.50	1.44	1.71	0.99	—	1.45	5.22

2.2.2 材料制备

图1表示粉煤灰-水泥地质聚合物复合泡沫材料的制备工艺流程图。具体步骤如下:①将粉煤灰和水泥放入烘箱中干燥,在研钵中研磨,过200目筛后,按照质量比为1:1(总重量100 g)称量,并在研钵中混合均匀;②加入复合碱激发剂和水调制成均匀的粉煤灰-水泥浆

料;③将双氧水发泡剂和稳泡剂在烧杯中高速搅拌,制备稳定均匀的泡沫溶液;④将泡沫溶液与粉煤灰-水泥浆料进行搅拌混合,浇注到模具中,用振动器振实成型,并在表面覆盖塑料薄膜,保持湿度;⑤将试样放置在养护箱中,在不同条件下养护至规定龄期。

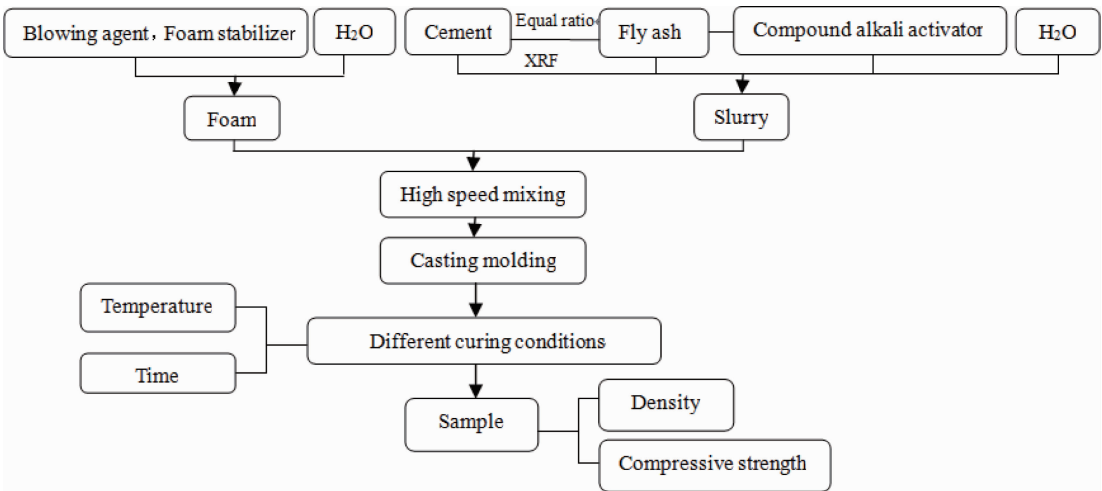


图 1 粉煤灰-水泥地质聚合物复合泡沫材料的制备工艺流程图

Fig. 1 Preparation process of geopolymer foamed materials based on fly ash and cement

2.2.3 性能测试

将制得的泡沫水泥材料切割成尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm 的立方体, 在烘箱中连续烘干 24 h, 根据公式 $\rho = m/v$ (m 为试样称量干重, v 为试样体积) 计算密度。在 CSS44100 压力机上测定试样所能承受的载荷, 加载速率为 0.5 mm/min, 由 $p = F/S$ (F 为最大载荷, S 为试样受力面积) 计算抗压强度。

3 结果分析与讨论

3.1 复合稳泡剂对泡沫形成的影响

本工作通过 H_2O_2 分解来预制泡沫, 以 SDS 与 HEC 为复合稳泡剂, 期望得到均匀细腻稳定的泡沫溶液, 从而在粉煤灰-水泥地质聚合物复合泡沫材料中生成均匀细密的多孔结构, 以提高其气孔率, 满足隔热保温性能要求。表 2 是 H_2O_2 在不同配比的 SDS 与 HEC 复合稳泡剂作用下的发泡情况。

表 2 不同复合稳泡剂配比的发泡情况
Table 2 Foaming condition of different composite foam stabilizer

SDS(g) HEC(g)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
0	No foams	Unstable foams	Unstable foams	Unstable foams	Unstable foams	Unstable foams
0.1	No foams	Less foams	Less foams	Adequately and finely foaming	Adequately and finely foaming	Adequately and finely foaming
0.2	No foams	Less foams	Less foams	Adequately and finely foaming	Adequately and finely foaming	Adequately and finely foaming

由表 2 可见, 未加 SDS 时, H_2O_2 难以发泡; 不加羟乙基纤维素 HEC 稳泡剂时, H_2O_2 发泡泡沫保持时间短, 不稳定。在 3 g H_2O_2 中添加 0.1~0.2 g 的 SDS 和 0.1~0.2 g 的 HEC 复合稳泡剂时, H_2O_2 能发泡, 但泡沫较少。在 3 g H_2O_2 中添加 0.3~0.5 g 的 SDS 和 0.1~0.2 g 的 HEC 复合稳泡剂时, H_2O_2 能产生大量气泡(如图 2 所示)。

3.2 水灰比和减水剂对试样成型与强度的影响

本实验通过调节水灰比和减水剂添加量, 寻求最佳力学性能和浇注成型性能。表 3 是水灰比对煤灰-水泥基泡沫水泥成型及强度的影响。

由表 3 可知, 当水灰比低于 0.45 时, 煤灰-水泥基浆料粘度较高, 流动性差, 难以浇注成型。未完全水化试样经养护后, 出现坍塌, 强度低, 甚至难以进行密度、抗压强度等性能测试。泡沫在与浆料的混合搅拌过程中, 水

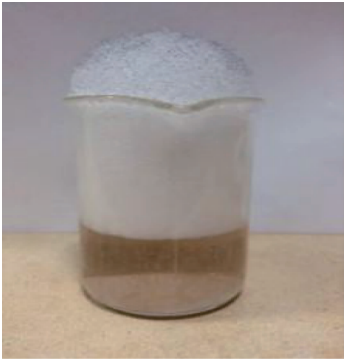


图 2 在 3 g H_2O_2 中添加 0.3 g SDS 和 0.1 g HEC 复合稳泡剂时的发泡情况

Fig. 2 Foam forming of 3 g H_2O_2 solution with 0.3 g SDS and 0.1 g HEC

表 3 水灰比对泡沫水泥成型与强度的影响
Table 3 Effect of water cement ratio on forming and strength of cement foam

Water cement ratio	0.4	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65
Forming condition	Poor fluidity, difficulty in pouring, incompletely hydration, low hardness	Poor fluidity, difficulty in pouring, incompletely hydration, low hardness	Excellent fluidity, uniform foams, completely hydration of cements	Excellent fluidity, uniform foams, completely hydration of cements	Slow hardening, low initial strength	Slow hardening, low initial strength
Density(g/cm^3)	—	—	0.72	0.77	—	—
14 d Compressive strength(MPa)	—	—	0.323	0.301	—	—

泥和泡沫都要吸水。水泥的亲水性较强,吸收较多的水,当用水量较少时,泡沫要吸水就要紧紧黏附在水泥颗粒表面,气泡与水泥颗粒接触的外表面由凸状变为凹状,其所受表面张力致使气泡破裂,泡液附着在水泥颗粒表面。水泥颗粒表面附着一层疏水基团,当其他气泡与其接触时,亲水基团遇到疏水基团又将导致气泡破裂。因此,水泥颗粒之间无法正常接触反应,使水泥的凝结过程受阻^[10]。此外,当水引入量较小时,水化产物结团,不易混合均匀,影响水化凝结过程。当水灰比增加到 0.6 以上时,由水泥和粉煤灰调制出的浆料中水含量较高,挥发后在结构中形成连通的毛细孔,严重影响材料强度等性能。同时浆料含水量增多,水与泡沫的接触面积增大,泡壁受到水的表面张力增大,泡沫发生破裂,

导致泡沫材料中的气孔量减少,影响材料泡沫结构的形成^[11]。实验结果表明,水灰比为 0.50~0.55 时,煤灰-水泥基泡沫水泥浆料的流动性好、气泡均匀、水化较完全。

表 4 是聚羧酸减水剂添加量对泡沫水泥成型与强度的影响。由表 4 可见,聚羧酸减水剂能有效改进浆体流动性。但减水剂剂量较多时,对样品成型有较大影响。按浆体流动性情况,添加量控制在 0.1%~0.2% (质量分数) 的范围较合适。以纯水泥作原料,用 H_2O_2 作发泡剂,无论是改变水灰比,还是改变聚羧酸减水剂添加量,尽管可获得密度较低的煤灰-水泥基泡沫水泥 (0.61~0.77 g/cm³),但其 14 d 后的强度仅为 0.218~0.323 MPa。

表 4 聚羧酸减水剂添加量对泡沫水泥成型与强度的影响

Table 4 Effect of polycarboxylate superplasticizer addition on forming and strength of cement foam

Polycarboxylate superplasticizer (wt%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4
Pouring situation	Slightly difficult to pour	Excellent liquidity, easy to pour	Good liquidity, easy to pour	Sample collapse because of over liquidity	Sample collapse because of over liquidity
Density (g/cm ³)	0.72	0.63	0.61	—	—
14 d Compressive strength (MPa)	0.323	0.284	0.218	—	—

3.3 单一碱激发剂和复合碱激发剂对煤灰-水泥基泡沫水泥强度的影响

由以上研究结果可见,制备泡沫水泥较合适的水灰比为 0.50~0.55,聚羧酸减水剂添加量为 0.1%~0.2% (质量分数),但水泥抗压强度较低,难以满足使用要求。为了提高泡沫水泥的强度,研究了 Na_2SiO_3 单一碱激发剂和 KOH/ Na_2SiO_3 复合碱激发剂对粉煤灰-水泥复合泡沫材料强度的影响。

图 3 是不同 KOH 添加量时,粉煤灰-水泥复合泡沫材料密度与强度随着 Na_2SiO_3 增加而改变的情况。由图 3 可见,当 KOH 含量分别为 0, 2, 4 mol/L 时,试样强度都随着 Na_2SiO_3 增加而增大。

一方面, Na_2SiO_3 水解生成 NaOH 和 $Si(OH)_4$ 。在 NaOH 的激活作用下,粉煤灰与水泥中的铝硅酸盐发生溶解,形成带活性氧的硅氧键 ($Si-O^-$) 和铝氧键 ($Al-O^-$)。溶解的铝硅配合物由固体颗粒表面向颗粒间隙扩散,使 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 四面体结构单元发生聚合,形成三维网状结构无机聚合物。随 Na_2SiO_3 含量的增加,水解、聚合量增加,结构更紧密。另一方面, Na_2SiO_3 本身

可提供一部分活性硅氧四面体,致使形成的无机聚合物凝胶含量增多^[12~14]。因此,强度随 Na_2SiO_3 引入量的增加而增加,如图 3a 所示。

当 KOH 引入量为 2 mol/L (图 3b) 和 4 mol/L (图 3c) 时, KOH 与 Na_2SiO_3 构成二元碱复合激发剂。总的趋势是,泡沫水泥强度随 Na_2SiO_3 含量增加而增加。但与图 3a 相比,当 Na_2SiO_3 引入量在 5 g 以内时,二元碱复合激发剂比单一 Na_2SiO_3 激发剂的增强效果更明显。这是因为 Na^+ 和 K^+ 具有协同效应, Na^+ 较强的水化能力使 $Si(OH)_4$ 单体易于形成,而 K^+ 则可加速 $Si(OH)_4$ 和 $Al(OH)_4^-$ 四面体之间的缩聚和重组^[15],致使微观结构更加密实,增强效果更佳。

泡沫水泥密度随 Na_2SiO_3 含量变化的规律与强度随 Na_2SiO_3 含量变化的规律相类似。总的趋势是,密度随 Na_2SiO_3 含量增加而增加。曲线中个别点出现的异常变化可能与不同条件下粉煤灰与水泥中的铝硅酸盐溶解度及 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 四面体聚合度有关,也可能是体积测量误差所致,这有待进一步研究。

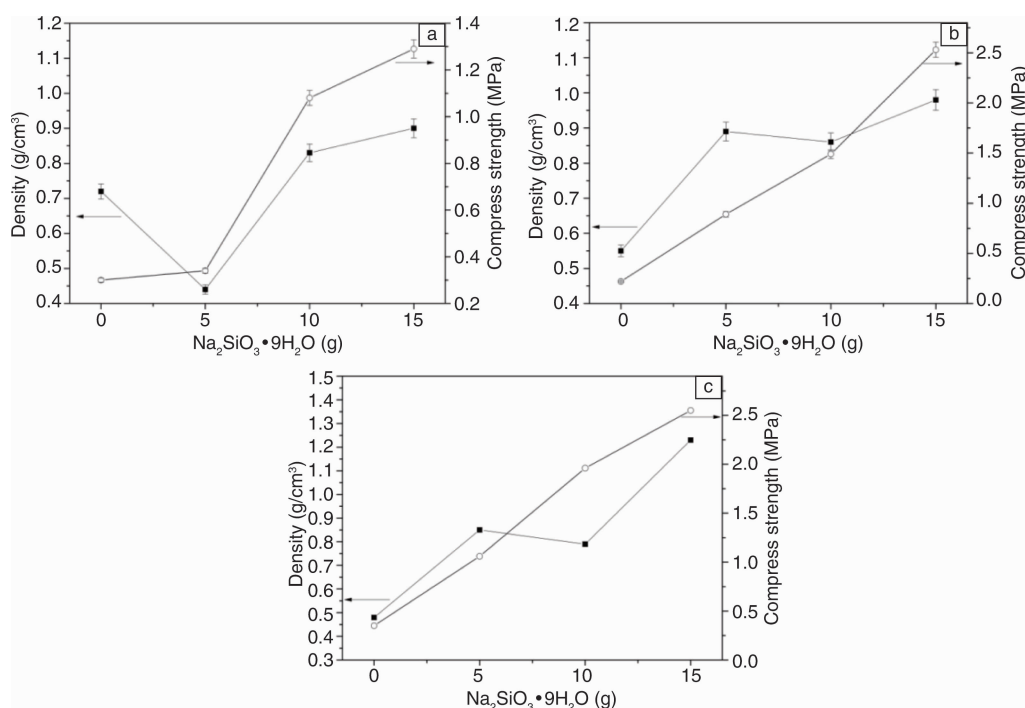


图3 泡沫水泥的密度、14 d后的强度与 Na_2SiO_3 含量的关系: (a)未加KOH, (b)加2 mol/L的KOH, (c)加4 mol/L的KOH

Fig. 3 The effects of Na_2SiO_3 addition on the density and strength of cement foam: (a) No KOH, (b) KOH of 2 mol/L, (c) KOH of 4 mol/L

4 结 论

(1) 在3 g H_2O_2 中添加0.3~0.5 g的SDS和0.1~0.2 g的HEC复合稳泡剂时,可使 H_2O_2 在室温下产生大量气泡。

(2) 以 H_2O_2 为发泡剂、SDS和HEC为复合稳泡剂、聚羧酸为减水剂,制得粉煤灰-水泥基泡沫材料,其密度为0.60~0.80 g/cm³,抗压强度为0.21~0.33 MPa。

(3) 以 H_2O_2 为发泡剂、SDS和HEC为复合稳泡剂、聚羧酸为减水剂,单独将 Na_2SiO_3 作为激发剂或以KOH/ Na_2SiO_3 作为复合激发剂,通过组成优化,制得密度约0.80 g/cm³、抗压强度约2 MPa的粉煤灰-水泥地质聚合物泡沫材料,为提高不烧泡沫水泥的强度与使用可靠性提供了一条新的技术途径。

参考文献 References

- [1] Zhang Yi(张 艺). Reducing Building Energy Consumption is the Key to Achieving Global Climate Goals(降低建筑物能耗是实现全球气候目标的关键)[OL]. (2009-04-29)[2017-07-14]. http://news.china.com/zh_cn/news100/11038989/20090429/15458091.html.
- [2] Zhao Chengshou(赵乘寿). Academic Developments and Trends(学术动态)[J], 2014(2): 34-36.
- [3] Glosser D, Kutchko B, Bengel G, et al. Journal of Petroleum Science and Engineering [J], 2016, 145: 66-76.
- [4] Sang G C, Zhu Y Y, Yang G. Construction and Building Materials [J], 2016, 112: 648-653.
- [5] Ma C, Chen B. Construction and Building Materials [J], 2017, 137: 160-168.
- [6] Jiang J, Lu Z Y, Niu Y H, et al. Materials & Design [J], 2016, 92: 949-959.
- [7] Ma Hongwen(马鸿文), Yang Jing(杨 静), Ren Yufeng(任玉峰), et al. Geoscience frontiers(地学前沿)[J], 2002, 9(4): 398-407.
- [8] Zhang Z H, Provis J L, Reid A, et al. Construction and Building Materials [J], 2014, 56: 113-127.
- [9] Singh B, Ishwarya G, Gupta M, et al. Construction and Building Materials [J], 2015, 85: 78-90.
- [10] Li Xiaolong(李小龙), Li Guozhong(李国忠). Brick and Tile(砖瓦)[J], 2013, 6: 55-57.
- [11] Wang Wenxia(王文霞), Wang Jianping(王建平), Zhu Linlin(朱琳琳), et al. Concrete(混凝土)[J], 2010, 12: 78-81.
- [12] Liu M Y J, Alengaram U J, Jumaat M Z, et al. Energy and Buildings [J], 2014, 72: 238-245.
- [13] Chen X M, Yan Y, Liu Y Z, et al. Construction and Building Materials [J], 2014, 54: 137-146.
- [14] Posi P, Ridditrud C, Ekvang C, et al. Construction and Building Materials [J], 2015, 94: 408-413.
- [15] Wang Yachao(王亚超). Dissertation for Master(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.

(编辑 吴 锐 惠 琼)