

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2020.04.002

碱和 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 对镍渣聚合物砂浆性能的影响

许利惟¹, 毛文宫², 陈育新³, 郑建宙¹, 杨泽传¹

(1.福建工程学院 土木工程学院,福建 福州 350118;2.福建省凯景投资集团有限公司,福建 福州 350002;
3.福建六建集团有限公司,福建 福州 350014)

摘要: 在镍渣粉体中单掺或复掺 NaOH 、 Na_2SiO_3 、 Na_2CO_3 等碱激发剂,探究不同碱激发剂和 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值变化对镍渣聚合物砂浆力学性能的影响规律,采用压汞测孔法对镍渣聚合物净浆的孔隙结构进行分析。结果表明,复掺 Na_2SiO_3 和 Na_2CO_3 条件下, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值位于 22~24 时,镍渣聚合物砂浆具有较低的孔隙率和较高的抗压和抗折强度。

关键词: 碱激发剂; 聚合物; 镍渣

中图分类号: TU47

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2020)04-0314-05

Effect of alkali activator and molar ratio of H_2O to Na_2O on the properties of nickel-slag geopolymer mortar

XU Liwei¹, MAO Wengong², CHEN Yuxin³, ZHENG Jianzhou¹, YANG Zechuan¹

(1.School of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2.Fujian Kaijing Investment Group Co., Ltd, Fuzhou 350002, China;

3.Fujian Liujian Group Co., Ltd, Fuzhou 350014, China)

Abstract: Such alkali activators as NaOH , Na_2SiO_3 and Na_2CO_3 were added into nickel-slag powder individually or in combination to investigate the effects of different alkali activator types and the change of molar ratios of H_2O to Na_2O on the mechanical properties of nickel-slag geopolymer mortar. The pore structure of nickel-slag polymer paste was analyzed by the method of mercury pressure measurement. Results show that the nickel-slag geopolymer mortar has a lower porosity and a higher compressive strength and flexural strength when mixed with Na_2SiO_3 and Na_2CO_3 and the molar ratio of H_2O to Na_2O is located in the range of 22-24.

Keywords: alkali activators; geopolymers; nickel-slag

2019 年,世界硅酸盐水泥产量为 41 亿 t,其生产过程能产生 25 亿 t 的二氧化碳排放量,而中国硅酸盐水泥产量已占世界水泥总产量的 50% 以上。为缓解温室效应引起的全球变暖,发展低碳胶凝材料以替代波特兰水泥,成为现代水泥发展的新方向^[1-2]。

聚合物水泥是一种新型绿色低碳胶凝材料,其生产过程较普通硅酸盐水泥减少约 90% 的二

氧化碳排放量。大部分具有水硬活性的工业废渣都可作为制备聚合物水泥的主要原料,如镍渣、煤矸石、粉煤灰、矿渣、钢渣等。镍渣是冶炼镍铁合金过程中排放的固体废渣,其主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,含有少量结晶相和较多的玻璃体。已有研究表明,镍渣具有潜在的活性,经过碱物质激发后可成为具有一定强度的凝胶材料^[3-4]。选择合适的激发剂对镍渣的潜在活性进行激发,以此获得

收稿日期: 2020-05-26

基金项目: 福州市科技计划项目(2018-G-60);福建工程学院横向科研项目(GY-H-18051, GY-H-19030);福建工程学院大学生创新创业训练计划项目(S202010388063, S202010388065)

第一作者简介: 许利惟(1972—),女,福建漳州人,副教授,硕士,研究方向: 土木工程。

高质量的镍渣基胶凝材料是提高镍渣再利用、促进镍渣在建材领域广泛应用的重要途径,也能降低工业废弃物对环境造成的破坏,具有社会与经济双重效益。

本研究采用工业冶炼后得到的原状颗粒镍渣为原料,将其磨细加工为粉末状镍渣粉,采用氢氧化钠、硅酸钠或碳酸钠等碱性物质激发其水化胶凝活性,研究不同碱激发剂类型和 H₂O/Na₂O 摩尔比值对镍渣聚合物砂浆力学性能的影响规律,同时对镍渣聚合物净浆孔结构分布规律开展研究。

1 试验原材料和方法

1.1 原材料

试验所需原材料包括镍渣、氢氧化钠、无水硅酸钠、无水碳酸钠、标准砂、水等。

镍渣采用福建源鑫环保科技有限公司提供的原状水淬镍渣(颗粒大小约为 3~4 mm),经球磨 2 h 后得到镍渣粉体比表面积为 425 m²/kg,其粒径分布见图 1。图 2 是镍渣粉的 XRD 图谱,图中未见明显的峰值,仅在 10°~40°之间有个鼓包,说明该镍渣的主要矿物相为玻璃相。镍渣的化学成分见表 1。

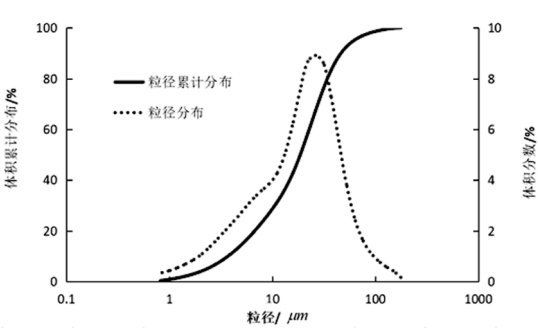


图 1 镍渣粉体粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of nickel-slag powder

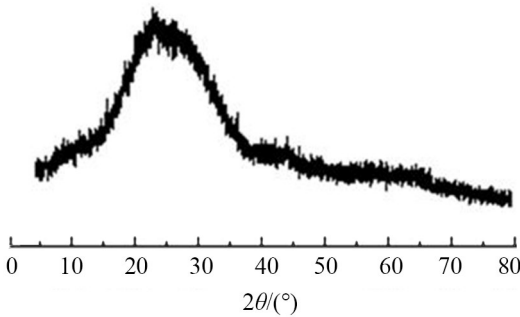


图 2 镍渣粉 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectrum of nickel-slag powder

表 1 镍渣的化学成分
Tab.1 Chemical composition of the nickel-slag

| 成分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | TiO ₂ | MnO | MgO | KO | 其它 |
|--------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-----------------|------------------|------|------|------|------|
| 质量分数/% | 22.26 | 18.97 | 33.90 | 2.87 | 2.49 | 0.77 | 2.87 | 7.81 | 0.43 | 7.63 |

试验采用的固体碱激发剂为粉状无水硅酸钠,含量大于等于 99%,模数为 1;氢氧化钠为分析纯,含量大于等于 96.0%;无水碳酸钠为分析纯,含量大于等于 99.8%。

试验采用中国 ISO 标准砂,来源于厦门艾思欧标准砂有限公司,符合《水泥砂浆强度检验方法(ISO 法)》(GB/T17671-2011)中的相关规定。

试验采用的拌合水是实验室蒸馏水。

1.2 实验方法

镍渣聚合物砂浆抗压强度和抗折强度实验参照水泥胶砂强度检验方法(GB/T17671-2011),试件规格采用 40 mm×40 mm×160 mm 标准尺寸,每组配合比试件制作 3 组,标准条件养护至龄期后测定其强度。

采用压汞测孔法测定镍渣聚合物净浆水化产

物的孔结构。根据镍渣聚合物砂浆的相同配合比配置相应的镍渣聚合物净浆,标准条件养护至龄期。取硬化净浆碎片真空干燥后对其进行孔径分布、孔隙率等参数测定。

1.3 试验配合比

本实验分 3 组进行,胶砂比为 1 : 2,各组每 100 g 镍渣对应相同的 Na₂O 摩尔数,均为 0.1 mol。根据掺入的碱激发剂种类分别命名为 NH 试件组(单掺 NaOH)、NS 试件组(单掺 Na₂SiO₃)和 NSC 试件组(复掺 Na₂SiO₃和 Na₂CO₃)。碱激发剂种类对镍渣聚合物砂浆强度影响的实验中,H₂O/Na₂O 摩尔比值固定为 22。H₂O/Na₂O 摩尔比值对镍渣聚合物砂浆强度影响的实验中,H₂O/Na₂O 摩尔比值的变化区间为 20~30。

2 结果和讨论

2.1 碱激发剂的影响

从图 3 和图 4 可以看出,3 组碱激发剂作用下,镍渣聚合物砂浆的抗压强度和抗折强度均随龄期的增长而增大,且表现出早期强度增长较快的特征。NS、NH、NSC 试件组的 7 d 抗压强度分别达到其 28 d 抗压强度的 82%、75%和 60%;NS、NH、NSC 试件组的 7 d 抗折强度分别达到其 28 d 抗压强度的 76%、95%和 90%。NSC 试件组各龄期的抗压强度和抗折强度都优于 NH、NS 试件组,28 d 龄期时,NSC 试件组的抗压强度是 NH 试件组的 1.44 倍,NS 试件组的 1.48 倍;NSC 试件组的抗折强度是 NH 试件组的 1.2 倍,NS 试件组的 1.1 倍。这是由于碳酸钠在低掺量时有利于加速胶凝材料早期水化,其中 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 优先发生反应,形成碳酸钙和铝硅酸盐,铝硅酸盐组分与碱激发剂中的钠离子单独反应,而 Ca^{2+} 被消耗,加速了胶凝材料的溶解;另外碳酸钠的存在可增强无水硅酸钠的溶解速度,提高其早期水化反应环境的碱度,由于碳酸钠在水化过程中的双重作用使得 NSC 试件组的抗压强度和抗折强度都高于其它两组试件。

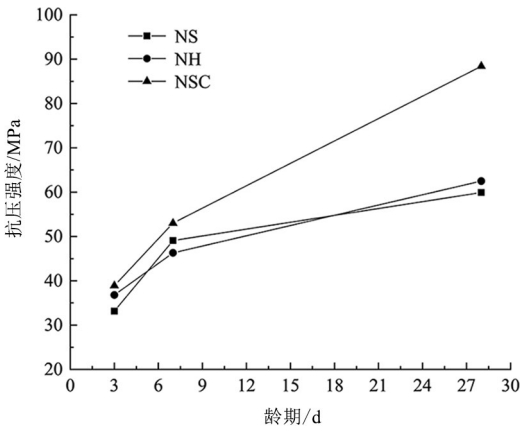


图 3 碱激发剂对镍渣聚合物砂浆抗压强度影响

Fig.3 Effects of alkali activator type on the compressive strength of the nickel-slag geopolymer mortar

2.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值的影响

H_2O 和 Na_2O 都在聚合物的水化过程中起着重要的作用。 H_2O 不仅在溶解过程中充当反应媒介,而且在聚缩重构过程中作为结构水充当反应物,同时可保证拌合物具有良好的工作性^[5]。

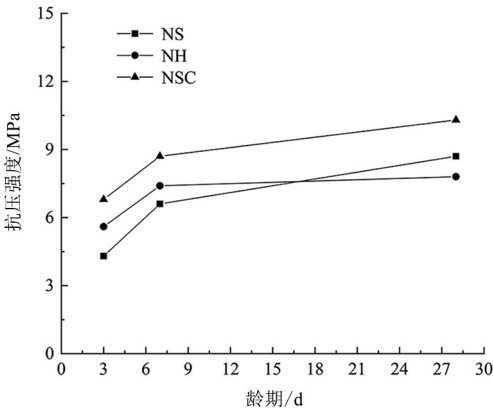


图 4 碱激发剂对镍渣聚合物砂浆抗折强度影响

Fig.4 Effects of alkali activator type on the flexural strength of the nickel-slag geopolymer mortar

高碱物质是制备聚合物胶凝材料不可缺少的关键组份,它有两个作用:(1)产生高浓度碱性环境,使活性 Si-Al 质材料发生溶解,释出可自由移动的 Si 和 Al 离子单体;(2)作为平衡电荷来平衡由于四配位 Al^{3+} 造成的过剩负电荷,使体系始终处于平衡和稳定状态^[6]。因此水化体系中 Na_2O 的多少直接关系到溶解、单体重构、缩聚这 3 个过程能否进行、进行的程度如何以及生成的聚合物能否稳定存在,是聚合物水化过程中需要重点考虑的因素。

从图 5 可以看出,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值处于 20~30 时,不论是 7 d 龄期还是 28 d 龄期,NSC 试件组的抗压强度都为 3 组中的最高值。NH 组和 NS 组试件的抗压强度在不同的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值区间互为高低变化。以 28 d 龄期为例,随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值从 20 增长至 22,NS、NH、NSC 3 组试件的抗压强度均呈现出上升的趋势。随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值从 22 增长至 30,NH 和 NSC 试件组抗压强度呈现逐步下降态势,最大下降幅度分别为 44%和 29%;当 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值大于 24 后,NS 试件组抗压强度呈现快速下降态势,最低抗压强度仅为最高值的 10%左右。类似情况同样出现在 7 d 龄期的抗压强度试验结果中,而 NH 和 NSC 试件组抗压强度下降速度明显低于 NS 试件组。NS 组试件的抗折强度在 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值大于 24 时,同样出现急剧下降的现象(图 6)。

镍渣基聚合物砂浆的早强特性在抗压和抗折

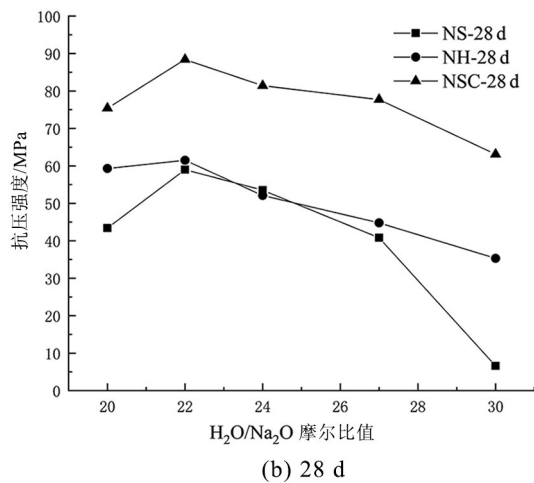
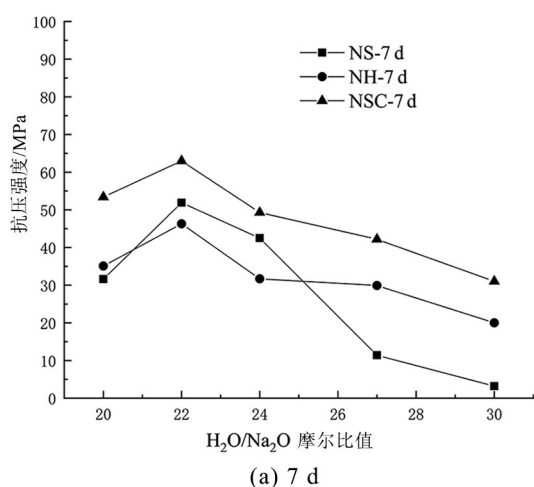


图 5 H₂O/Na₂O 摩尔比值对镍渣砂浆抗压强度影响
Fig.5 Effects of molar ratio of H₂O to Na₂O on the compressive strength of the nickel-slag geopolymer mortar

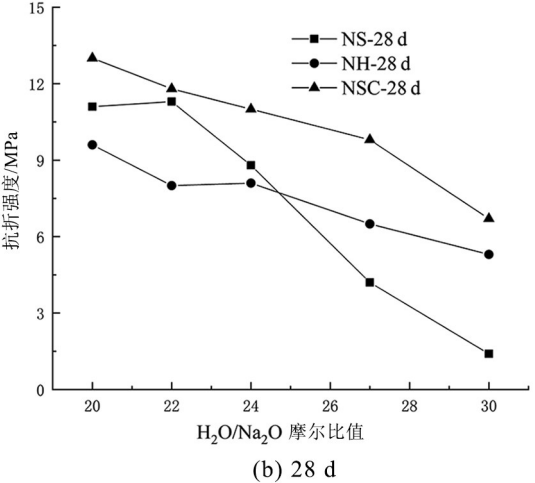
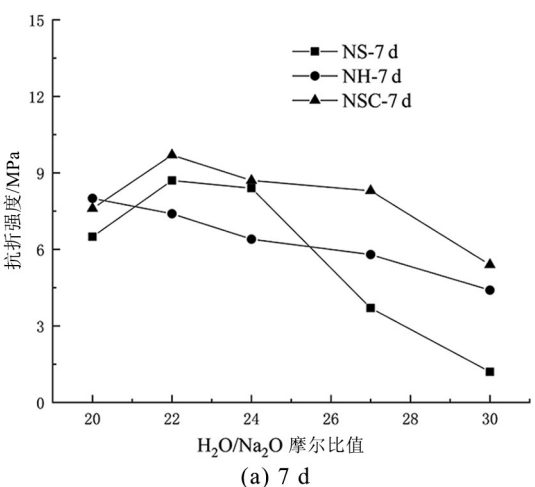


图 6 H₂O/Na₂O 摩尔比值对镍渣砂浆抗折强度影响
Fig.6 Effects of molar ratio of H₂O to Na₂O on the flexural strength of the nickel-slag geopolymer mortar

强度实验中表现尤为明显,7 d 的抗压强度达 28 d 抗压强度值的 50%~80%左右(图 5),7 d 的抗折强度可达 28 d 抗折强度值的 60%~90%左右(图 6)。

当 H₂O/Na₂O 摩尔比值较低时(20~22),碱溶液中释出的 Si 和 Al 离子浓度较大,容易发生碰撞形成二聚体和三聚体,随后缩聚产物相互交织构成体系骨架,从而容易获得较高的抗压强度和抗折强度^[7]。此时由于砂浆中用水量偏低,往往伴随出现聚合物砂浆工作性能不佳的现象。当 H₂O/Na₂O 摩尔比值较高时(24~30),砂浆拌合物较易获得良好的流动性,但此时碱溶液中释出的硅离子和铝离子浓度偏低,这使得水化生产物较少,聚合程度相对较低,无法获得较高的强度^[8]。因此,对于镍渣基聚合物砂浆强度而言,

当 H₂O/Na₂O 摩尔比值为 22~24 时,是一个较优的区间范围。

2.3 镍渣基聚合物净浆孔结构

浆体内部的孔根据其直径大小可分为 4 类:无害孔(<20 nm)、少害孔(20~100 nm)、有害孔(100~200 nm)和多害孔(>200 nm)^[9]。小孔对浆体强度的影响很小,甚至无影响。浆体中孔径大于 200 nm 的大孔可能就是未发生水化反应的原材料颗粒与水化胶凝体之间的界限缝隙。有害孔和多害孔的比例越大,浆体的强度就越小^[10]。

图 7 和图 8 分别是 28 d 龄期时,NS、NH 和 NSC 试件组硬化净浆内的总孔隙率和不同孔径(无害孔、少害孔、有害孔和多害孔)孔隙率分布情况。当 H₂O/Na₂O 摩尔比值为 22 时,NS、NH 和 NSC 3 组浆体的总孔隙率均不到 10%;各组有

害孔的孔隙率仅为 1% 左右,多害孔的孔隙率为 1%~1.5%。镍渣在碱性环境中发生水化反应后生成的聚合物,填充着浆体内部孔隙,随着水化程度的提高,聚生成物增多,内部孔隙体积减少,硬化水泥浆体内部结构更为密实,强度值相应更高。此时水化聚合物的缩聚反应速度和缩聚产物数量的多少是影响试件组砂浆强度的主要因素。当 H_2O/Na_2O 摩尔比值为 27 时,3 组试件硬化浆体的孔隙率显著增大,NS 浆体中孔隙率高达 39.6%,NH 浆体中孔隙率为 31.2%,NSC 浆体中孔隙率最小为 19.6%。NS、NH 和 NSC 浆体中有害孔的孔隙率分别增长至 5.9%、4.2%和 1.4%;多害孔的孔隙率分别增长至 10.4%、4.5%和 2.9%。可见随着 H_2O/Na_2O 摩尔比值的增大,总孔隙率的提高导致各级别孔的孔隙率都随之增大,NS 试件组浆体中有害孔和多害孔的数量明显增多,这是导致其抗压强度迅速下降的主要原因。也与前面抗压和抗折强度试验结果保持一致。

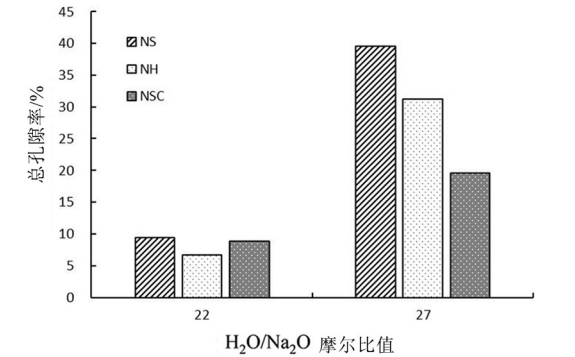


图 7 碱激发剂和 H_2O/Na_2O 摩尔比值对镍渣聚合物净浆总孔隙率的影响

Fig.7 Effects of alkali activator type and H_2O/Na_2O molar ratio on the total porosity of the nickel-slag geopolymer cement paste

3 结论

1)磨细的镍渣粉体中单掺 $NaOH$ 、 Na_2SiO_3 及复掺 Na_2SiO_3/Na_2CO_3 等碱性物质,均能较好地激发其潜在胶凝活性。相较而言,复掺 Na_2SiO_3/Na_2CO_3 条件下,镍渣聚合物砂浆能够获得最优的抗压、抗折强度。

2)当 H_2O/Na_2O 摩尔比值位于 20~22 时,镍渣聚合物砂浆可获得较高的抗压强度和抗折强度,但是砂浆的工作性能较差。当 H_2O/Na_2O 摩

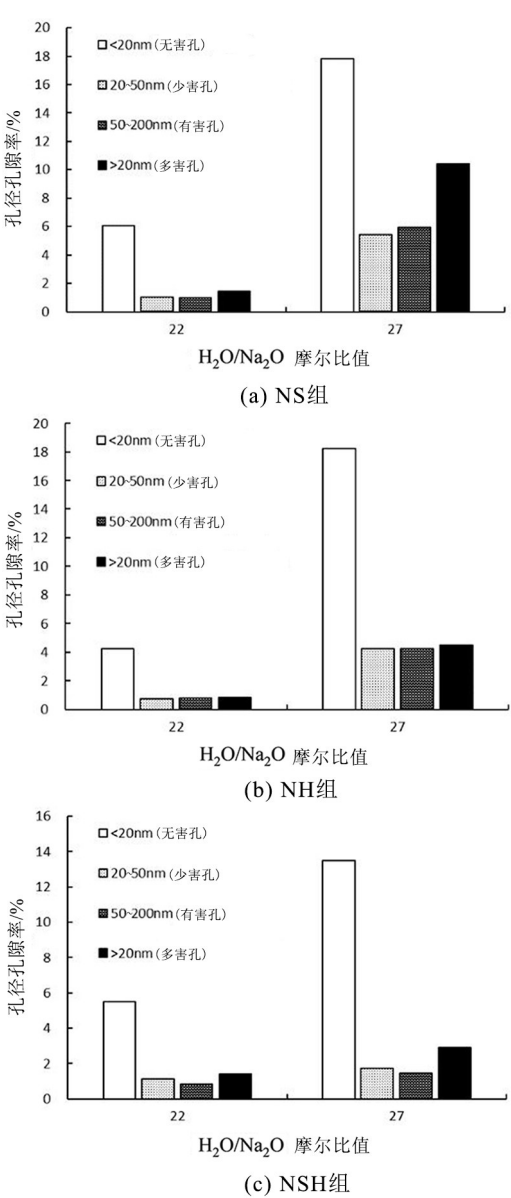


图 8 碱激发剂和 H_2O/Na_2O 摩尔比值对镍渣聚合物净浆孔径孔隙率的影响

Fig.8 Effects of alkali activator type and H_2O/Na_2O molar ratio on the porosity of the nickel-slag geopolymer cement paste

尔比值位于 24~30 时,NS 试件组的抗压和抗折强度对 H_2O/Na_2O 摩尔比值的变化表现出极大敏感性,强度值呈现迅速下降态势,NH 组和 NSC 组试件的强度下降趋势则表现得较为平缓。综上所述,当 H_2O/Na_2O 摩尔比值为 22~24 时,是一个较优的区间范围。

3)当 H_2O/Na_2O 摩尔比值为 22 时,NS、NH (下转第 342 页)