

低成本碱激发绿色胶凝材料配方 优化、性能及其微观结构研究

李克亮 杜晓蒙 李 敏 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

低成本碱激发绿色胶凝材料配方 优化、性能及其微观结构研究

李克亮 杜晓蒙 李 敏 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书主要介绍了矿渣-粉煤灰基碱激发胶凝材料、矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料及其混凝土的原材料的预处理、方案优化、制备工艺、物理力学性能、耐久性能、界面过渡区、化学组成与微观结构,以及碱激发胶凝材料在路面混凝土和实心砖方面应用情况。

本书可供土木工程材料、固体废弃物资源化利用、生态建材等领域的高校教师、工程师、企业技术人员、研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

低成本碱激发绿色胶凝材料配方优化、性能及其微观结构研究 / 李克亮, 杜晓蒙, 李敏著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2020. 10
ISBN 978-7-5170-8994-0

I. ①低… II. ①李… ②杜… ③李… III. ①建筑材料—胶凝材料—研究 IV. ①TU526

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第207017号

书 名	低成本碱激发绿色胶凝材料配方优化、性能及其微观结构研究 DI CHENGBEN JIAN JIFA LÜSE JIAONING CAILIAO PEIFANG YOUHUA, XINGNENG JI QI WEIGUAN JIEGOU YANJIU
作 者	李克亮 杜晓蒙 李 敏 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京市密东印刷有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 10.25印张 206千字 1插页
版 次	2020年10月第1版 2020年10月第1次印刷
定 价	62.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换
版权所有·侵权必究

前 言

我国作为最大的发展中国家，每年产生巨量的建筑垃圾和工业固体废物。2017 年我国一般工业固体废物和建筑垃圾年产生量分别高达 33.16 亿 t 和 15.7 亿 t。据统计，当前我国工业固体废弃物的历史累计堆存量超过 600 亿 t。目前，我国很多固体废物资源利用率仍然较低，尤其是建筑垃圾，资源化利用率不足 10%，远低于欧盟、日本和韩国等发达国家和地区。没有资源化利用的固体废弃物的堆存占用了大量土地，还严重污染生态环境，亟待资源化利用。2017 年 10 月，党的十九大报告中着重强调“加强固体废弃物和垃圾处置”，固体废物资源化利用技术的研究与产业化推广已经上升为国家战略。高效资源化利用建筑垃圾和工业固体废物，将有利于促进我国生态文明建设、“无废社会”建设、生态保护与高质量发展。

碱激发胶凝材料是一种新型的无机胶凝材料。它是用具有火山灰活性或潜在水硬性的材料与碱性激活剂反应而成的一类胶凝材料。研究和实践证明，碱激发胶凝材料具有较好的强度、抗渗性、耐久性和耐酸碱腐蚀等性能，其制备工艺简单，能耗和碳排放量低，资源化利用粒化高炉矿渣、粉煤灰、建筑垃圾、钢渣、赤泥、副产品石膏等固体废物，是环境友好型的绿色胶凝材料。在苏联、澳大利亚、法国、美国、中国等国家的房屋建筑、厂房、工程抢险加固、预制构件、公路路面、机场跑道、军事工程、水渠、铁路轨枕、有害废弃物固化等领域中有成功的应用。

李克亮研究碱激发胶凝材料始于 2004 年，至今已 16 年。近几年，承担了河南省科技攻关项目“工业固体废物制备具有固化重金属功能的胶凝材料技术”（项目编号：152102210118）、河南省自然科学基金项目“地聚合物混凝土界面过渡区微观结构特性与劣化机理研究”（项目编号：182300410259）、河南省高等学校重点科研项目“农作物秸秆和固体废物制备无机保温材料技术”（项目编号：17A560007）

和郑州市科技攻关项目“疏浚淤泥在胶凝材料中资源利用技术”(项目编号:131PPTGG410-14)等纵向科研项目。2018年11月起,华北水利水电大学与中原环保鼎盛郑州固废科技有限公司合作进行了“固体废弃物制备地聚合物基绿色胶凝材料技术研发”(项目合同额100万元),致力于低成本碱激发绿色胶凝材料的研发与推广应用。在上述科研项目的支持下,作者研发了具有较高性价比的矿渣-粉煤灰基碱激发胶凝材料、矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料及其混凝土,系统研究其原材料的预处理、方案优化、制备工艺、物理力学性能、耐久性能、界面过渡区、化学组成与微观结构,并在混凝土路面、实心砖和注浆充填材料方面推广应用。

本书是作者在碱激发胶凝材料领域的阶段性研究成果,共分6章,第1章为研究背景、国内外研究与应用现状;第2章为原材料;第3章为矿渣-粉煤灰基碱激发胶凝材料;第4章为矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料;第5章为碱激发胶凝材料混凝土界面过渡区特性与劣化规律研究;第6章为碱激发胶凝材料应用实践。

本书的前言、第3~5章由华北水利水电大学的李克亮执笔,第1章、第2章和第6章由中原环保鼎盛郑州固废科技有限公司的杜晓蒙、李敏执笔。全书由李克亮和杜晓蒙统稿。华北水利水电大学的研究生谢晓洁、付海强和马毅也分别参与了第3章、第4章和第5章的文字和图表编辑。在研究过程中,研究生谢晓洁、付海强、马毅、位文哲和部分本科生参与了相关试验,泛霜试验图片由华北水利水电大学的2016级本科生杨晓哲拍摄、工艺设计图由郑州鼎盛工程技术有限公司刘海龙提供。华北水利水电大学的解伟、张新中、陈爱玖、汪志昊、霍洪媛、肖新华等几位教授和中原环保鼎盛郑州固废科技有限公司的相关领导也给予了大力支持,在此对他们表示衷心的感谢!同时,对参考文献的作者们一并致谢。

由于作者水平有限,书中可能存在诸多不足甚至错误,恳请专家和读者批评指正。

作者

2020年6月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 国内外研究现状及进展	3
1.2.1 国外研究现状及进展	4
1.2.2 国内研究现状及进展	5
1.3 碱激发胶凝材料性能与工程应用实例	6
1.3.1 基本性能	6
1.3.2 工程应用实例	7
参考文献	9
第 2 章 原材料	10
2.1 矿渣粉	10
2.2 粉煤灰	10
2.3 再生微粉	10
2.3.1 废红砖粉	11
2.3.2 废混凝土粉	11
2.3.3 再生微粉的高效活化	12
2.3.4 再生微粉的制备	15
2.4 激发剂	15
2.4.1 硅酸盐矿物	15
2.4.2 氢氧化物	15
2.4.3 硅酸盐溶液	16
2.4.4 其他激发剂	16
2.5 减水剂	16
2.6 拌合水	17
2.7 骨料	17
第 3 章 矿渣-粉煤灰基碱激发胶凝材料	19
3.1 本章研究内容与技术路线	19

3.1.1	研究内容	19
3.1.2	技术路线	19
3.2	矿渣-粉煤灰基碱激发胶凝材料优选	20
3.2.1	激发剂优选	20
3.2.2	泛霜试验	35
3.2.3	碱激发胶凝材料与减水剂适应性试验	44
3.2.4	碱激发胶凝材料配比优化	49
3.3	碱激发胶凝材料混凝土性能研究	62
3.3.1	力学性能	63
3.3.2	耐久性能	63
3.4	矿物组成与微观分析	65
3.4.1	X-射线衍射(XRD)分析	65
3.4.2	扫描电镜(SEM)分析	67
3.5	小结	67
	参考文献	68
第4章	矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料	69
4.1	矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料优化	69
4.1.1	激发剂优选	69
4.1.2	减水剂优选	79
4.1.3	碱激发胶凝材料配比优化	82
4.2	矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料水化产物微观分析	90
4.2.1	XRD分析	90
4.2.2	SEM分析	91
4.3	矿渣-再生微粉基碱激发胶凝材料混凝土耐久性研究	93
4.3.1	抗硫酸盐侵蚀试验	94
4.3.2	抗渗试验	96
4.3.3	冻融循环试验	97
4.4	小结	98
	参考文献	99
第5章	碱激发胶凝材料混凝土界面过渡区特性与劣化规律研究	101
5.1	本章研究内容与技术路线	101
5.1.1	研究内容	101
5.1.2	技术路线	101
5.2	界面过渡区力学性能研究	102

5.2.1	试验方法及配比	102
5.2.2	界面过渡区试验结果与分析	104
5.3	混凝土界面过渡区劣化规律研究	117
5.3.1	干湿循环试验	117
5.3.2	冻融循环试验	123
5.4	混凝土界面过渡区微观分析	125
5.4.1	界面过渡区 SEM 分析	126
5.4.2	界面过渡区 EDS 分析	134
5.5	小结	140
	参考文献	141
第 6 章	碱激发胶凝材料应用实践	143
6.1	碱激发胶凝材料浇筑路面混凝土	143
6.1.1	方案设计与原材料统计	143
6.1.2	路面混凝土现场浇筑	143
6.2	碱激发胶凝材料制备免烧砖	148
6.2.1	免烧砖成型工艺	148
6.2.2	配比及结果	149
6.3	碱激发胶凝材料生产工艺设计	151
6.3.1	建筑垃圾再生微粉模块	151
6.3.2	混合料模块	152
6.3.3	碱激发胶凝材料模块	153
6.4	小结	154
	参考文献	155

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景及意义

2017 年 10 月，党的十九大报告中着重强调“加强固体废弃物和垃圾处置”，固体废弃物资源化利用技术的研究与产业化推广已经上升为国家战略，成为生态文明建设的重要组成部分。秉持“绿水青山就是金山银山”理念和在黄河流域生态保护和高质量发展座谈会上的讲话精神，结合《中国制造 2025》（国发〔2015〕28 号）、《关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知》（发改办环资〔2019〕44 号）和《关于印发河南省“十三五”节能减排综合工作方案的通知》（豫政办〔2017〕81 号）等国家与河南省科技规划与产业政策，行业应积极有效地推进固体废弃物全方位、多层次的高效综合利用。

1. 固废综合利用背景

我国作为最大的发展中国家，每年产生巨量的工业固废。根据国家统计局的《中国统计年鉴》，2011—2017 年全国一般工业固废年产生量均在 30 亿 t 以上（具体见图 1.1），其中 2017 年高达 33.16 亿 t，综合利用量为 18.12 亿 t，综合利用率只有

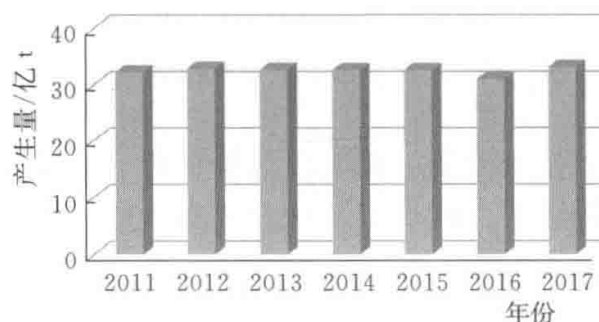


图 1.1 2011—2017 年全国一般工业固废年产生量

55%。根据生态环境部统计数据，我国年产生量在 1000 万 t 以上的大宗工业固废主要包括尾矿、粉煤灰、煤矸石、冶炼废渣、炉渣、脱硫石膏、磷石膏、赤泥和污泥等，2018 年主要大宗工业固废产生量及其综合利用率见表 1.1。未得到综合利用的工业固废绝大部分只能临时堆存，据工信部统计，当前我国工业固废的历史累计堆存量超过 600 亿 t。如此巨量固废的堆存占用了大量土地，还严重污染生态环境，亟待资源化利用。

表 1.1 2018 年我国主要大宗工业固废产生量及其综合利用率

指标	尾矿	粉煤灰	煤矸石	冶炼废渣	炉渣	脱硫石膏
产生量/亿 t	8.8	5.3	3.5	3.7	3.1	1.2
综合利用率/%	27.1	74.9	53.7	88.7	71.0	73.6

随着我国社会经济发展与城镇化进程的加快,由于建筑施工、改造修缮和拆除工程等产生的建筑垃圾产生量巨大。我国战略性新兴产业环保联盟的数据显示,2011—2017年的建筑垃圾产生量逐年递增(图1.2),其中2017年达到15.7亿t,资源化利用率不足10%,远低于欧盟(90%)、日本(97%)和韩国(97%)等发达国家和地区。河南省建筑垃圾存量达5亿t,每年增量近1亿t。2017年河南省建筑垃圾产生总量为1.05亿t,其中直接利用和再生处置0.48亿t,资源化利用率仅为46%。因此,巨量建筑垃圾堆存导致在很多城市出现了“围城”“堆山”“填河”现象(图1.3),严重危害生态环境,有效的资源化利用已迫在眉睫。

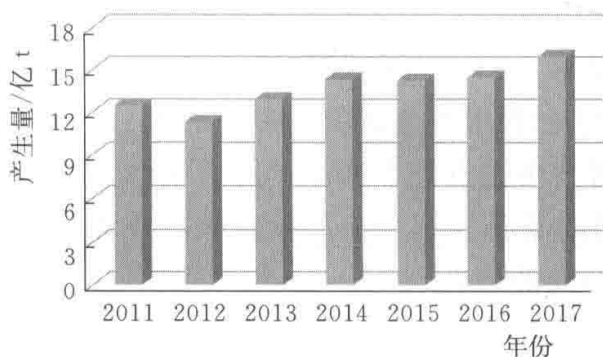


图 1.2 2011—2017 年全国建筑垃圾产生量



图 1.3 建筑垃圾围城

综上所述,我国的建筑垃圾、工业固废量大、面广、成分复杂,且地域性极其明显。高效资源化利用这些巨量固废,将有利于促进我国生态文明建设、生态环境保护与高质量发展。

2. 固废综合利用目的及意义

大规模的基础设施建设,造成硅酸盐水泥的需求量居高不下。2019年我国水泥产量为23.3亿t,占世界产量的一半以上。巨量硅酸盐水泥生产消耗了大量的石灰石和黏土资源,加剧了自然资源紧缺问题。近几年水泥行业产能置换、错峰生产、减产排能等政策的实施,使得水泥产能由过剩转变为供应不足,这势必造成水泥供应紧缺,经常出现有价无市的现象。

为积极应对新冠肺炎疫情给我国经济带来的冲击,我国基建将迎来新的大发展。国家发展改革委公布的数据显示,截至2020年3月20日已有25个省(自治区、直辖市)公布未来的投资规划项目2.2万个,总投资额达49.6万亿元,其中2020年度计划投资总规模7.6万亿元。这必然会进一步加剧硅酸盐水泥等资源的紧缺程度。且普通硅酸盐水泥,存在如下令人不满意的地方:①水化产物中,除了C-S-H以外,其他水化产物在化学上和物理上都是活性物质,会随时间延长逐渐发生转化,或溶解于环境介质中,或与环境介质发生化学反

应；②体积稳定性差，易产生裂缝，导致混凝土结构过早劣化；③水泥环境协调性差、能耗高，消耗大量的石灰石等自然资源；④成本高，由于制造工艺的影响，在生产硅酸盐水泥时会消耗大量的煤和电能，并产生大量的二氧化碳，而二氧化碳浓度的增加是造成全球温室效应的原因之一。综上所述，考虑到生产硅酸盐水泥带来的各种不利影响以及与低碳经济发展、节约环保和可持续发展背道而驰，研发一种可以替代硅酸盐水泥的材料尤为重要，这种材料不仅能代替水泥用于满足人们的住房和基础设施要求，而且还不会进一步增加二氧化碳的排放量。

碱激发胶凝材料正是目前正在深入研究并推广的几种可替代水泥的胶凝材料之一。碱激发胶凝材料是指具有潜在活性的原料（矿渣、粉煤灰、偏高岭土、再生微粉等）在碱性激发剂的作用下生成具有水硬活性的一类胶凝材料，其制备过程耗能低、排放低，且具有与硅酸盐水泥相似的性能。碱激发胶凝材料与普通硅酸盐水泥相比，具有一定的优势，如：生产碱激发材料的原材料来源较为广泛，制备工艺相对简单，具有良好的抗压、耐高温、耐酸和化学腐蚀等性能，同时碱激发胶凝材料与水泥、混凝土、陶瓷、玻璃和一些金属基材结合性能良好。

随着专家学者对碱激发胶凝材料研究的深入，在制备技术、性能、微观及应用方面都取得了一定的研究成果，但对碱激发胶凝材料配方的优选更多的是考虑其强度，很少从成本上进行分析。因此本书主要从优化配方及性价比两方面进行研究，以降低胶凝材料成本、应用于生产实际为主要研发目标，开发具有较高性价比的碱激发胶凝材料。当碱激发胶凝材料制备混凝土时，在浆体和骨料之间必然存在着界面过渡区，它虽然比硅酸盐水泥混凝土界面过渡区更致密，但仍是碱激发胶凝材料混凝土的薄弱环节，控制着碱激发胶凝材料混凝土的强度、抗化学腐蚀、渗透性等宏观性能。本书将对碱激发胶凝材料混凝土界面过渡区的微观本质特性、在劣化因素作用下的劣化规律和机理等进行深入研究，有利于提高碱激发胶凝材料混凝土的宏观性能，延长混凝土结构使用寿命，推动碱激发胶凝材料混凝土在工程中的广泛应用。

1.2 国内外研究现状及进展

大量资源化利用工业废渣，将消耗很少的能源，且基本不产生二氧化碳排放。在利用矿渣粉、粉煤灰、赤泥、钢渣、再生微粉等建筑、工业固体废弃物制备胶凝材料的研究与应用方面，国内外学者进行了诸多探索，并取得了一定的研究成果。这些固体废弃物在一定程度上实现了资源化利用，但是大宗固体废物综合利用基础性、前瞻性技术研发方面投入仍然不够^[1]。今后大宗固废综

合利用技术应按两种思路发展：①遵循减量化原则，推广用量大、成本低、经济效益好的综合利用技术；②遵循资源化原则，开发针对性更强、技术要求更高、附加值更高的高值利用技术^[2]。

1.2.1 国外研究现状及进展

用碱作为胶凝材料的组分可追溯到1930年，当时德国的Kuhl研究了磨细矿渣粉和氢氧化钾溶液混合物的凝结特性。Chassevent于1937年分别用氢氧化钠和氢氧化钾溶液测试了矿渣的活性。Purdon于1940年首次对由矿渣和氢氧化钠或由矿渣、碱及碱性盐组成的无熟料水泥进行了广泛的实验室研究。1957年，Glukhovsky于1959年发现可用低钙或无钙的硅铝酸盐（黏土）和碱金属的溶液来生产胶凝材料，他把这种胶凝材料称为“土壤水泥”，把相应的混凝土称为“土壤混凝土”。根据原材料的组成，其胶凝材料可分成两大系统： $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ （碱系列）和 $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ （碱土系列）。

1981年，法国的Davidovits将煅烧过的高岭土、石灰石和白云石混合物与碱溶液混合得到胶凝材料，他把这种胶凝材料称为地聚合物（Geopolymer），因为它具有聚合物的结构。他申请了几个不同的商标，例如Pyrament、Geopoly-cem和Geopolymite。此后，苏联及世界上其他许多国家对碱激发水泥和混凝土进行了广泛的研究，其中包括北欧的Trief水泥和F-水泥，法国的地聚水泥和碱激发混合水泥^[3]。苏联Glukhovsky及其团队将由碱激发胶凝材料制备的砌块用于公寓楼修建，1984年以该胶凝材料配制混凝土铺设了数千米重载道路，甚至将其用作结构材料建造了高达24层的高楼。在该材料制备及其应用技术取得显著进步的同时，苏联在20世纪70年代至90年代颁布了一系列标准，形成了涵盖原材料、混凝土、制品等内容标准体系。美国陆军在1985年发布了一项报告，讨论了碱激发技术在军事方面的潜在价值，尤其是可作为一种混凝土高速公路的修补材料^[3-5]。自此之后，很多学者对碱激发材料表现出了前所未有的兴趣，并对碱激发材料的力学性能、耐久性能及微观机理进行了大量的试验研究。

乌克兰的基辅国立土建大学在1994年和1999年举办了两届碱激发水泥和混凝土国际会议，法国的Davidovits在1988年、1999年和2005年先后举办了三届地聚水泥国际会议，澳大利亚墨尔本大学的Van Deventer在2002年和2005年先后举办了两次地聚水泥国际会议。墨尔本大学的研究小组在碱激发水泥方面已发表了许多研究论文。

跨入新世纪，碱激发胶凝材料也迈入了繁荣期：自第一部专著 *Alkaliactivated cements and concretes* 于2006年问世后，各研究者陆续出版了约10部专

著, 这为传播碱激发胶凝材料的专业知识起到了重要作用; 乌克兰对已有标准进行整合、修订, 形成了新的标准体系——《碱激发水泥》(DSTU B. V. 2. 7 - 181 : 2009), 这为碱激发胶凝材料的推广和应用提供了重要参考^[6]。

国外对建筑垃圾中的再生微粉的研究要比国内早一点, 关于建筑垃圾再生微粉成分的分析表明: 建筑垃圾再生微粉中含有大量的铝质与硅质固体原料。再生微粉主要由废红砖粉与废混凝土块粉组成, 研究发现再生微粉中的氢氧化钙可以水化形成碳硅酸钙^[7-8], 水化硅酸钙都具有作为水泥水化晶核和继续水化形成胶凝产物的能力, 表现出良好的火山灰活性。为了提高再生微粉的反应, 相关研究发现, 再生微粉在碱性环境下活性能够得到很大的提升^[9-10]。在提高强度的研究中发现, 再生微粉比表面积增大, 有利于改善胶凝材料的空隙及水化热^[11-12]。这些研究都为再生微粉的利用提供了有效的建议。

1.2.2 国内研究现状及进展

相对于国际同行, 我国涉足于碱激发胶凝材料研究的起始时间大约晚了 20 年。我国的杨南如^[13]、蒲心诚^[14]等较早开展了碱激发胶凝材料及混凝土的研究。1958 年, 中国建筑材料科学研究总院研究了石灰烧黏土水泥。虽然其激发剂并不是目前常用的硅酸钠等碱金属盐, 但也可归属于碱激发胶凝材料的范畴。随后, 我国学者相继研究了无熟料钢渣水泥、碱激发矿渣/粉煤灰胶凝材料、碱激发赤泥胶凝材料等多种胶凝材料。2007 年, 中国硅酸盐学会水泥分会化学激发胶凝材料专业委员会成立; 2012 年, 我国第一部有关碱激发胶凝材料的标准《用于耐腐蚀水泥制品的碱矿渣粉煤灰混凝土》(GB/T 29423—2012) 颁布实施。上述事件对推进我国碱激发胶凝材料的研究与应用具有里程碑意义。

近年来, 南京工业大学、东南大学、重庆大学、北京科技大学、中国矿业大学、清华大学、武汉理工大学等单位先后开展了相关材料性能和技术的研究, 苏州混凝土水泥制品研究院等单位在应用技术方面进行了尝试。其中重庆大学研究团队在该领域的研究时间较长, 较为系统, 成果汇集在蒲心诚等的专著《碱矿渣水泥与混凝土》中。纵观碱激发胶凝材料的发展历史, 我国虽然起步晚, 但经过最近 20 年的努力, 在该材料制备技术及性能优化研究方面与国际先行者基本能够保持同步。碱激发胶凝材料诞生时间不长, 虽然在制备与应用技术等多方面已经取得显著进步, 但以不同原料合成性能优异的碱激发胶凝材料及探索其聚合机理、开发其应用技术仍然是当前研究重点。

围绕上述研究重点, 碱激发胶凝材料取得了一些重要进展。

(1) 原料来源更加广泛。粉煤灰、粒化高炉矿渣粉、钢渣、建筑垃圾、赤泥等大宗工业“固体废弃物”已经成功用于制备碱激发胶凝材料。

(2) 近年来,国内外众多学者致力于各种激发方式的研究,并取得了一定的成果。祝丽萍等^[15]把拜耳法赤泥作为碱激发剂调整成分、粒径组分,与矿渣、脱硫石膏和少量的熟料协同优化后代替水泥,制备成矿山充填专用胶凝材料。万惠文等^[16]采用脱硫石膏和CaO作为活性激发剂,煤矸石与页岩的比例为7:3,且内掺5%脱硫石膏时,制备出的胶凝材料3d、28d胶砂强度均可达P·C32.5强度等级。叶家元等^[16]、程从密等^[17-18]对不同温度、不同激发方式进行研究。研究表明:热激发作用下,被激发基材活性指数有较大幅度提高。

(3) 性能特点已为人熟知。优异的耐化学侵蚀性能、良好的耐高温性能以及快硬早强性能都得到了证实。

(4) 理论研究逐步展开。在偏高岭土基、粉煤灰基碱激发胶凝材料的硬化体结构、硅与铝的多面体聚合状态、聚合反应动力学及其模型、碱的种类及温度等因素对聚合反应过程与反应产物、材料性能的影响等多方面都进行了探索。

(5) 已经出现产品,获得应用。在汽车、航空工业、有色金属制造厂、冶金学、土木工程、塑料工业、废物管理、艺术装潢、翻新改造等工业领域都有良好的应用。

总之,国内外诸多学者对碱激发胶凝材料进行了研究,在制备技术、性能、微观方面都取得了大量研究成果,但是就碱激发胶凝材料配方优化时考虑成本的研究较少,同时缺乏泛霜对碱激发胶凝材料抗压强度影响的研究以及适用外加剂的研发。一种产品成本的大小会影响这种产品的推广及应用,影响着这种产品的研发是否有价值。外加剂与碱激发胶凝材料的适用性影响着这种材料在推广使用的时候是否可以使工程技术人员顺利施工,泛霜量的多少会影响由这种材料制备的产品的耐久性。除此之外,粉煤灰活性较低,碱激发粉煤灰存在早期强度低、需要升温养护等问题,工业化生产困难。因此,以解决生产实践瓶颈技术为出发点,仍需要深入研究粉煤灰、矿渣粉等固体废物在碱激发胶凝材料领域的应用技术。

1.3 碱激发胶凝材料性能与工程应用实例

1.3.1 基本性能

碱激发胶凝材料在原材料、生产工艺(不使用两磨一烧工艺)、反应过程与机理、产物种类方面与硅酸盐水泥有根本区别。制备过程能耗低,可大量资源化利用固体废弃物。固体废弃物的用量在90%以上。碱激发胶凝材料主要性能如下。

(1) 高强。碱激发胶凝材料具有较高的早期和后期强度,特别适用于工程抢险加固、预制构件、公路路面、机场跑道和军事工程。

(2) 抗硫酸盐侵蚀。长达1年的检测发现,碱激发胶凝材料试件在硫酸钠溶液中没有发现任何膨胀产生,具有优良的抗硫酸盐侵蚀性能。主要是因为碱激发胶凝材料产物中不含有氢氧化钙、水化铝酸钙。特别适用于硫酸盐腐蚀严重的环境。

(3) 抗氯离子渗透与抗冻融循环。碱激发胶凝材料混凝土抗氯离子渗透和抗冻融循环能力强,特别适用于海洋、水利水电工程。

(4) 碱-骨料反应。碱激发胶凝材料不易发生碱-骨料反应,主要原因为:碱激发胶凝材料中硬化浆体孔隙溶液中较低的 K^+ 、 Na^+ 离子浓度和较低的pH值。

(5) 水化热低。与普通硅酸盐水泥相比,碱激发胶凝材料水化热低,适用于大体积混凝土。

(6) 固化重金属性能。碱激发胶凝材料对重金属有很好的固化效果,固化率在99.98%以上,对固废带入的重金属浸出问题有较大改善作用。固化机理包括化学结合、吸附、物理阻碍。

1.3.2 工程应用实例

碱激发胶凝材料在新建机场及跑道修复、路面抢修、预制构件、办公和零售大楼、3D打印、飞机和赛车、有害废物处理抗震救灾工程中都有良好的应用。

(1) 新建机场及跑道修复。2014年11月,第一个拥有3万多 m^3 低碳、无水泥地聚合物混凝土的机场——澳大利亚布里斯班的Wellcamp机场投入运行,地聚合物混凝土用于浇筑滑行跑道、停机坪、路缘石、桥梁和涵洞^[3]。

西藏邦达机场位于西藏昌都地区,跑道长5500m,宽45m,飞行区等级4D,海拔4334.00m,是世界上跑道最长、海拔高度第二的军民合用机场。该地区自然环境异常恶劣,紫外线辐射强烈,干旱少雨。机场历经20余年的使用,道面破损严重,尤其是冻融造成的大面积脱皮、空洞、断裂、冻胀、错台、掉边掉角等病害,已严重影响飞行安全。采用碱激发胶凝材料混凝土对跑道全长进行修复,修复总面积18.9万 m^2 。

(2) 路面抢修。碱激发胶凝材料混凝土按用途可以分为抢修混凝土和抢建混凝土,抢修混凝土初凝时间只有20~40min,通常情况下使用抢修一体化施工车施工。2019年6月,悉尼市议会与新南威尔士大学和瓦格纳斯混凝土公司合作,在悉尼一条繁忙的街道上铺设了15m的碱激发胶凝材料混凝土。

(3) 预制构件。碱激发胶凝材料是一类具有火山灰活性或潜在水硬性的材

料,可以与碱性激活剂发生水化反应获得强度。常见的碱激发剂主要是碱性硅酸盐溶液(如水玻璃或氢氧化钠或两者的混合物等),其硬化产物为硅氧四面体和铝氧四面体聚合的三维网络胶凝体系,与传统水泥有本质区别,但其抗压强度与传统水泥类似,抗弯强度高30%,耐酸、碱、硫酸盐以及氯离子侵蚀性均高于传统水泥,同时水化热更低。澳大利亚昆士兰大学的全球气候变化研究所就使用了该种材料的预制构件作为其楼板。

(4) 办公和零售大楼。1988年用安阳钢渣水泥厂生产的硫酸钠激发钢渣硅酸盐水泥在河北省银山县建了一座6层 $8.6\text{m}\times 31.5\text{m}$ 的办公和零售大楼。设计的抗压强度是 20MPa 。混凝土的配合比是水泥:砂:破碎石灰石:水 $=1:1.8:4.23:0.44$ 。混凝土混合料是用一个小型搅拌机搅拌的,其坍落度为 $30\sim 50\text{mm}$ 。其建筑为现场浇筑的整体结构。边模在浇筑1d后拆除,底模在浇筑7d后拆除。建筑的表面非常光滑,没有任何可见的裂缝。实际测试的28d平均强度为 24.1MPa ,比设计强度高出20%。硫酸钠激发钢渣硅酸盐水泥的强度在28d后将继续增强。

(5) 3D打印。2017年新加坡南洋理工大学成功用粉煤灰制造出一种可3D打印的地质聚合物砂浆。斯文本科技大学的碱激发胶凝材料3D打印工艺可持续基础设施中心获得了澳大利亚混凝土研究所(CIA)颁发的“技术与创新卓越奖”。

(6) 飞机和赛车。美国联邦航空局(FAA)把碱激发胶凝材料复合物技术应用到飞机舱内。基于碱激发胶凝材料的GEOPOLY-THERM技术具有不燃烧性、没有燃烧气体、没有毒性、没有烟雾放出、不放热等特性,并应用在英国海军和美国海军。从1985年起,法国和英国核电站装备空气过滤器中的连接件和密封件用碱激发胶凝材料制造,在 500°C 高温下性能稳定。国际汽车大奖赛1994—1995赛季上,碳纤维-碱激发胶凝材料复合材料取代钛金属用在了F1赛车的排气装置中,经受住了严重的震动和高温(700°C)。

(7) 有害废物处理。1998年,在德国WISMUT的污水处理厂使用碱激发胶凝材料固化处理了30t低辐射废物。由于减少了准备、操作、封闭等工作,碱激发胶凝材料固化的造价与传统水泥造价相近。1977—1985年间,B. Talling和J. Osterbacka用碱激发胶凝材料密封了8000桶蒸馏残渣,蒸馏残渣中含有50%的有机物、无机物和重金属。

(8) 抗震救灾工程。2013年4月20日雅安芦山县发生了7.0级地震,位于震中的太平镇太平中学和希望小学校舍损毁严重,致使近600名学生无法上课,为尽快复课,芦山县抗震救灾指挥部决定在太平中学操场上紧急搭建供600名学生上课的临时板房。该工程采用碱激发胶凝材料混凝土快速浇筑板房圈梁基础,加快了板房的搭建速率,提前7d完成了 2000m^2 板房搭建任务。

参 考 文 献

- [1] 孙坚, 耿春雷, 张作泰, 等. 工业固体废弃物资源综合利用技术现状 [J]. 材料导报, 2012, 26 (6): 105 - 109.
- [2] 史才军. 碱-激发水泥和混凝土 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] PACHECO - TORGAL F, CASTRO - GOMES J, JALALI S. Alkali - activated binders: a review: part 1: historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products [J]. Construction & Building Materials, 2008, 22 (7): 1305 - 1314.
- [4] 约翰·普罗维斯, 詹妮·范德文特. 碱激发材料 [M]. 刘泽, 彭桂云, 王栋民, 等, 译. 北京: 中国建材工业出版社, 2019.
- [5] J. Davidovits. Synthesis of New High - Temperature Geo - Polymers for Reinforced Plastics/Composites [J]. SPEPACTEC, 79 Society of Plastics Engineers. Brookfield Center, USA, P, 1979: 151 - 154.
- [6] 叶家元. 碱激发胶凝材料的昨天、今天和明天——从事低碳胶凝材料研究的体会与思考 [J]. 中国建材, 2015 (2): 98 - 101.
- [7] Xiao J, Li W, Fan Y, et al. An overview of study on recycled aggregate concrete in ChiR (1996—2011) [J]. Construction & Building Materials, 2012, 31 (6): 364 - 383.
- [8] Xu H, Provis J L, Van Deventer J S J, et al. Characterization of aged slag concretes [J]. ACI Mater. J, 2008, 105 (2): 131 - 139.
- [9] Dugat J, Roux N, Bemier G. Mechanical properties of reactive powder concretes [J]. Materials and Structures, 1996, 29 (4): 233 - 240.
- [10] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A, et al. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30 (8): 679 - 685.
- [11] 王新频. 碱激发矿渣水泥水化 C - A - S - H 凝胶微观结构的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2019, 38 (4): 1062 - 1067.
- [12] Wang S D, Scrivener K L, Praat P L. Factors affecting the strength of alkali - activated slag [J]. Cem. Concr. RES, 1994, 24 (6): 1033 - 1043.
- [13] 杨南如. 一类新的胶凝材料 [J]. 水泥技术, 2004 (3): 11 - 17.
- [14] 徐彬, 蒲心诚. 固态碱组分矿渣水泥水化过程研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 1998 (3): 3 - 7.
- [15] 祝丽萍, 倪文, 高术杰, 等. 赤泥-矿渣-石膏-少熟料胶凝材料的初期水化过程 [J]. 硅酸盐通报, 2012 (4): 766 - 770.
- [16] 万惠文, 高志飞, 吴有武, 等. 利用煤矸石与页岩制备无熟料胶凝材料的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2013 (6): 23 - 28.
- [17] 叶家元, 张文生, 史迪, 等. 低温养护及加水方式对碱激发铝土矿选尾矿砂浆强度的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2013 (4): 537 - 541.
- [18] 程从密, 何娟, 唐兵, 等. 电炉钢渣活性激发研究 [J]. 广州大学学报: 自然科学版, 2012 (1): 53 - 57.