



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942235 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910211719.2

(22)申请日 2019.03.20

(71)申请人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅  
观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 郝逸飞 刘杉

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代  
理事务所 12201

代理人 王蒙蒙

(51) Int. Cl.

C04B 28/00(2006.01)

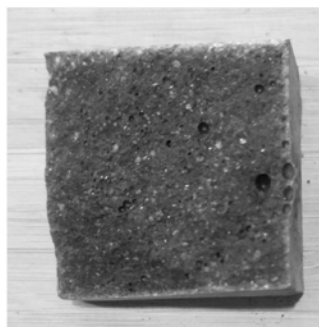
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种常温养护的高强高抗碳化性能的地聚物混凝土及其制备方法,包括复合硅铝质粉料、复合碱溶液、细骨料、粗骨料、改性粉料和减水剂。本发明以粉煤灰-矿渣为复合硅铝质粉料,并掺加改性粉料(煅烧水滑石)以提升地聚物混凝土的强度与抗碳化性能,在保证地聚物混凝土正常施工使用的同时,满足其在建筑结构的安全及耐久性能的要求。



1. 一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,包括复合硅铝质粉料、复合碱溶液、细骨料、粗骨料、改性粉料和减水剂。

2. 根据权利要求1所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,按照质量百分比,所述复合硅铝质粉料:复合碱溶液中的固体成分:细骨料:粗骨料:改性粉料:减水剂=1.00:0.23~0.25:1.5~2.0:1.5~4.0:0.02~0.08:0~0.05;所述复合碱溶液中的水成分与所述复合碱溶液中的固体成分和所述复合硅铝质粉料之和的比值为0.30~0.35。

3. 根据权利要求1所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述复合硅铝质粉料包括粉煤灰和高炉矿渣,按照质量百分比,所述粉煤灰:高炉矿渣=1:0.67~4。

4. 根据权利要求3所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述粉煤灰为一级灰,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ ;所述高炉矿渣为S95级或S105级,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述复合碱溶液包括硅酸盐溶液、碱性固体颗粒和水;所述复合碱溶液的模数为1.2~1.5。

6. 根据权利要求5所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述硅酸盐溶液为液体硅酸钠、液体硅酸钾或液体硅酸钠和液体硅酸钾的组合,所述硅酸盐溶液的模数为1.2~3.0,固含量为40-60%;所述碱性固体颗粒为固体氢氧化钠、固体氢氧化钾或固体氢氧化钠和固体氢氧化钾的组合,所述碱性固体颗粒的纯度大于96%。

7. 根据权利要求1所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述改性粉料为镁铝水滑石,经500-600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧得到,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述细骨料和所述粗骨料均为建筑用骨料;所述细骨料为天然河砂,粒径为0-5mm;所述粗骨料粒径为5-20mm。

9. 根据权利要求1所述的一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,其特征在于,所述减水剂为液体聚羧酸减水剂。

10. 一种上述权利要求1至9任一项所述的常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,复合碱溶液制备:按比例将碱性固体颗粒和水配置形成碱性溶液,再按比例将碱性溶液与硅酸盐溶液混合均匀并静置;

步骤2,干料混合:按比例将复合硅铝质粉料、改性粉料、细骨料和粗骨料混合均匀;

步骤3,地聚物混凝土制备:将复合碱溶液、复合硅铝质粉料、改性粉料、细骨料、粗骨料和减水剂混合均匀并搅拌;

步骤4,成型:将地聚物混凝土装入模具中并振实;

步骤5,养护:自然条件下养护1天后拆模,置于养护室中密封养护;

步骤6,强度测试:测定地聚物混凝土7天、14天、28天龄期抗压强度。

## 常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料、土木工程技术,特别涉及一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 地质聚合物(简称地聚物),是一种具有三维空间网状结构的类沸石水硬性无机聚合物材料,通过富含硅铝元素的原料与强碱发生解聚-缩聚反应而合成<sup>[1]</sup>。相对于普通硅酸盐水泥混凝土,由地聚物材料基体制备的地聚物混凝土,具有早期强度高、抗渗性能强、耐酸碱、耐高温、耐腐蚀、且与骨料几乎不发生碱集料反应等优点,因而近年来受到国内外学者的广泛关注。天然的硅铝质原料如高岭土及其煅烧产物偏高岭土,工业固废如粉煤灰、高炉矿渣、生物质灰等都可作为合成地聚物的原材料,其在常见的如(K)NaOH和(K)Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>等溶液中碱化并发生缩聚等一系列化学反应从而完成地聚物的制备。

[0003] 近年来,地聚物混凝土因其优良的性能而受到国内外学者们的大量研究。其制备过程免烧结,能耗低,三废排放量减少显著,符合节能环保的要求,同时能有效利用工业固废并改善区域生态环境,具有可观的经济和环境效应。但是相对于普通硅酸盐水泥混凝土,地聚物混凝土的抗碳化性能不理想<sup>[2-4]</sup>,这会使混凝土内部碱性降低,钢筋失去钝化膜的保护而发生腐蚀现象,无法保证结构的设计强度和抗灾性能。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术中的不足,提供一种常温养护的高强高抗碳化性能的地聚物混凝土及其制备方法,本发明以粉煤灰-矿渣为复合硅铝质粉料,并掺加改性粉料(煅烧水滑石)以提升地聚物混凝土的强度与抗碳化性能,在保证地聚物混凝土正常施工使用的同时,满足其在建筑结构的安全及耐久性能的要求。

[0005] 本发明所采用的技术方案是:一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,包括复合硅铝质粉料、复合碱溶液、细骨料、粗骨料、改性粉料和减水剂。

[0006] 进一步的,按照质量百分比,所述复合硅铝质粉料:复合碱溶液中的固体成分:细骨料:粗骨料:改性粉料:减水剂=1.00:0.23~0.25:1.5~2.0:1.5~4.0:0.02~0.08:0~0.05;所述复合碱溶液中的水成分与所述复合碱溶液中的固体成分和所述复合硅铝质粉料之和的比值为0.30~0.35。

[0007] 进一步的,所述复合硅铝质粉料包括粉煤灰和高炉矿渣,按照质量百分比,所述粉煤灰:高炉矿渣=1:0.67~4。

[0008] 其中,所述粉煤灰为一级灰,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ ;所述高炉矿渣为S95级或S105级,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ 。

[0009] 进一步的,所述复合碱溶液包括硅酸盐溶液、碱性固体颗粒和水;所述复合碱溶液的模数为1.2~1.5。

[0010] 其中,所述硅酸盐溶液为液体硅酸钠、液体硅酸钾或液体硅酸钠和液体硅酸钾的

组合,所述硅酸盐溶液的模数为1.2~3.0,固含量为40~60%;所述碱性固体颗粒为固体氢氧化钠、固体氢氧化钾或固体氢氧化钠和固体氢氧化钾的组合,所述碱性固体颗粒的纯度大于96%。

[0011] 进一步的,所述改性粉料为镁铝水滑石,经500~600℃煅烧得到,粒径为0.1~100 $\mu$ m。

[0012] 进一步的,所述细骨料和所述粗骨料均为建筑用骨料;所述细骨料为天然河砂,粒径为0~5mm;所述粗骨料粒径为5~20mm。

[0013] 进一步的,所述减水剂为液体聚羧酸减水剂。

[0014] 本发明所采用的另一技术方案是:一种上述常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 步骤1,复合碱溶液制备:按比例将碱性固体颗粒和水配置形成碱性溶液,再按比例将碱性溶液与硅酸盐溶液混合均匀并静置;

[0016] 步骤2,干料混合:按比例将复合硅铝质粉料、改性粉料、细骨料和粗骨料混合均匀;

[0017] 步骤3,地聚物混凝土制备:将复合碱溶液、复合硅铝质粉料、改性粉料、细骨料、粗骨料和减水剂混合均匀并搅拌;

[0018] 步骤4,成型:将地聚物混凝土装入模具中并振实;

[0019] 步骤5,养护:自然条件下养护1天后拆模,置于养护室中密封养护;

[0020] 步骤6,强度测试:测定地聚物混凝土7天、14天、28天龄期抗压强度。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 本发明解决了公知技术中存在的问题:由于粉煤灰的活性低,本身不存在水硬性,和碱溶液在常温条件反应后凝结硬化慢、强度较低,往往需要在高温的养护条件<sup>[5,6]</sup>下才能获得更优的力学性能,这限制了粉煤灰基地聚物混凝土的大规模的推广与应用。而对于采用矿渣制备的碱激发矿渣混凝土,由于矿渣的CaO含量较高,导致制备碱激发矿渣混凝土存在凝结硬化快,工作性能差,体积收缩变形大,易产生裂缝等缺点<sup>[7]</sup>。本发明通过将粉煤灰和矿渣以一定比例的混合,再与强碱发生反应,实现了在常温养护条件下即能制备高强地聚物混凝土,极大地拓展了地聚物混凝土的应用空间。

[0023] 本发明进一步提升地聚物混凝土的抗压强度。由于地聚物混凝土抗压强度和聚合反应的速率与地聚物反应产物有关。煅烧水滑石对聚合反应有催化作用,能够加快地聚物产物的合成速率与数量,因此可以进一步提升地聚物混凝土的抗压强度,甚至达到高强。与未掺加煅烧水滑石的地聚物混凝土相比,掺加煅烧水滑石的地聚物混凝土养护28d时,抗压强度能够提升13%~21%。这使得地聚物混凝土在高层建筑结构、大跨度桥梁结构以及某些特种结构中能够得到广泛的应用。在保证建筑结构安全性能的同时,提高了经济效益。

[0024] 本发明解决了公知技术中存在的问题:地聚物混凝土的抗碳化性能比普通硅酸盐水泥混凝土而言弱很多,不能满足钢筋在地聚物混凝土中长期使用的耐久性要求<sup>[2-4]</sup>。由于地聚物抗碳化性能的优劣主要取决于基体孔隙溶液碱性的强弱以及地聚物产物与CO<sub>2</sub>反应的程度。本发明加入煅烧后水滑石能够提升地聚物基体孔隙溶液碱性,并且能够更好地吸收并固定从地聚物表面渗透进入的CO<sub>2</sub>。通过不同掺量的煅烧水滑石,可以减少地聚物混凝土在加速碳化条件下28d龄期的碳化深度31~95%,效果明显,有助于其在实际工程中的推

广应用。

### 附图说明

[0025] 图1:地聚物砂浆快速碳化28d碳化深度比较:

[0026] 图1a:未掺水滑石碳化深度2.80mm;

[0027] 图1b:掺加水滑石碳化深度0.3mm。

### 具体实施方式

[0028] 为能进一步了解本发明的发明内容、特点及功效,兹例举以下实施例,并配合附图详细说明如下:

[0029] (1) 原材料配比及选用

[0030] 一种常温养护高强高抗碳化性能的地聚物混凝土,由复合硅铝质粉料、复合碱溶液、细骨料、粗骨料、改性粉料和减水剂组成。

[0031] 按照质量百分比,所述复合硅铝质粉料:复合碱溶液中的固体成分(复合碱溶液的组成成分碱性固体颗粒和硅酸盐溶液中的固体组分之和):细骨料:粗骨料:改性粉料:减水剂=1.00:0.23~0.25:1.5~2.0:1.5~4.0:0.02~0.08:0~0.05。水固比为0.30~0.35,其中,水固比中的水为所述复合碱溶液中的水成分(复合碱溶液的组成成分水和硅酸盐溶液中的水之和);水固比中的固为所述复合碱溶液中的固体成分和所述复合硅铝质粉料之和。

[0032] 所述复合硅铝质粉料包括粉煤灰和高炉矿渣,按照质量百分比,所述粉煤灰:高炉矿渣=1:0.67~4。其中,所述粉煤灰为一级灰,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ ;所述高炉矿渣为S95级或S105级,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ 。

[0033] 所述复合碱溶液包括硅酸盐溶液、碱性固体颗粒和水;所述复合碱溶液的模数为1.2~1.5,所述水和所述硅酸盐溶液中的水之和为所述复合碱溶液中的水成分,所述碱性固体颗粒和所述硅酸盐溶液中的固体组分之和为所述复合碱溶液中的固体成分。其中,所述硅酸盐溶液为液体硅酸钠、液体硅酸钾或液体硅酸钠和液体硅酸钾的组合,所述硅酸盐溶液的模数为1.2~3.0,固含量为40-60%;所述碱性固体颗粒为固体氢氧化钠、固体氢氧化钾或固体氢氧化钠和固体氢氧化钾的组合,所述碱性固体颗粒为分析纯或工业纯,有效成分含量大于96%;组成所述复合碱溶液的所述水为自来水。

[0034] 所述改性粉料为镁铝水滑石,经500-600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧得到,粒径为0.1-100 $\mu\text{m}$ 。

[0035] 所述细骨料和所述粗骨料均为建筑用骨料;所述细骨料为天然河砂(中砂),粒径为0-5mm(不包括0mm);所述粗骨料粒径为5-20mm。

[0036] 所述减水剂为液体聚羧酸减水剂。

[0037] (2) 复合碱溶液的制备

[0038] 向市售工业级硅酸盐溶液中加入碱性固体颗粒和水制得模数为1.2~1.5,满足前文所述水固比(0.3~0.35)的复合碱溶液。由于碱性溶液的制备过程存在大量放热和较强腐蚀性,若为保证在施工时的安全,宜可直接购买模数为1.2~1.5的硅酸盐溶液,再加入自来水满足所需水固比范围。

[0039] (3) 确定改性粉料(煅烧水滑石)的加工温度

[0040] 水滑石在不超过600℃下煅烧,其会失去层间分子和阴离子。若煅烧的温度过低,只能失去部分的层间分子和阴离子,导致应用效果不佳。但是当温度过高时(大于600℃),水滑石的层状结构将会破坏,此时无法恢复其原始的层状结构。为达到最佳效果,故水滑石的煅烧温度应在500℃~600℃。

[0041] (4)地聚物混凝土制备

[0042] 步骤1,复合碱溶液制备:按比例将提前一天配置好的碱性溶液(碱性固体颗粒和水)与硅酸盐溶液混合均匀并静置30min;

[0043] 步骤2,干料混合:按比例将复合硅铝质粉料、改性粉料、细骨料和粗骨料混合均匀3-5min;

[0044] 步骤3,地聚物混凝土制备:将复合碱溶液、复合硅铝质粉料、改性粉料、细骨料、粗骨料和减水剂混合均匀并搅拌3-5min;

[0045] 步骤4,成型:将地聚物混凝土装入模具中并振实;

[0046] 步骤5,养护:自然条件下养护1d后拆模,置于养护室中密封养护;

[0047] 步骤6,强度测试:测定地聚物混凝土7d、14d、28d龄期抗压强度。

[0048] (5)实施例

[0049] 对比普通地聚物混凝土与掺加煅烧水滑石地聚物混凝土的7d、14d、28d的抗压强度;对比两种地聚物砂浆在快速碳化实验28d后的碳化深度。(由于骨料在混凝土中只起骨架或填充作用,对地聚物的抗碳化效果并未有影响,故可以用用地聚物砂浆评估地聚物混凝土的抗碳化性能。)

[0050] 实验原料:I级粉煤灰,高炉矿渣,煅烧水滑石(500℃高温煅烧),NaOH颗粒,Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>溶液(M<sub>s</sub>=2.2,固含量44.16%),河砂,石子,自来水。

[0051] ①原料配合比

[0052] A(不掺加煅烧水滑石)

[0053] 粉煤灰:矿渣:硅酸钠溶液:氢氧化钠颗粒:水:河砂:石子:=1:1:0.90:0.076:0.36:3.4:5.1

[0054] B(掺加煅烧水滑石)

[0055] 粉煤灰:矿渣:硅酸钠溶液:氢氧化钠颗粒:水:河砂:石子:煅烧水滑石=1:1:0.9:0.076:0.36:3.4:5.1:0.06

[0056] ②地聚物混凝土抗压强度

[0057] (1)按照①所示的配合比制作试块,每组9个试块。将浇筑完成的试块置于自然条件下养护1d后拆模。

[0058] (2)标准养护下密封养护至规定龄期对地聚物混凝土进行立方体抗压强度测试。

[0059] 试验结果如表1所示。

[0060] 表1抗压强度试验结果(MPa)

编号	7d	14d	28d
[0061] A	42.06	49.5	52.5
B	53.08	63.4	63.6

[0062] 对比表2试验结果,B组地聚物混凝土的28d抗压强度较A组提高约21%,7d抗压强度较A组提高约26%。

[0063] 结果表明:掺加煅烧水滑石的地聚物混凝土的抗压强度优于普通地聚物混凝土。本发明新型地聚物混凝土可以达到高强混凝土的使用要求。

[0064] ③地聚物砂浆抗碳化能力

[0065] A(不掺加煅烧水滑石)

[0066] 粉煤灰:矿渣:硅酸钠溶液:氢氧化钠颗粒:水:河砂=1:1:0.90:0.076:0.36:3.4

[0067] B(掺加煅烧水滑石)

[0068] 粉煤灰:矿渣:硅酸钠溶液:氢氧化钠颗粒:水:河砂:煅烧水滑石=1:1:0.90:0.076:0.36:3.4:0.06

[0069] (1)按照配合比制作试块,每组9个试块。将浇筑完成的试块置于自然条件下养护1d后拆模。

[0070] (2)将试件用密封袋密封后放入标准养护室内养护28d后取出,在自然条件下预干2d后放入快速碳化养护箱(CO<sub>2</sub>浓度=1%,温度:20℃,湿度:65%)。

[0071] (3)在快速碳化实验28d时,将试块从中间劈开并喷涂1%的酚酞酒精溶液,用游标卡尺测量地聚物砂浆断面未显色深度。

[0072] 表2地聚物砂浆碳化深度结果(mm)

	编号	7d	14d	28d
[0073]	A	1.8	2.1	2.8
	B	0	0	0.3

[0074] 对比表2试验结果,B组地聚物砂浆在快速碳化7d、14d时,未发生碳化。在28d时的碳化深度较A组提高约89%。掺入煅烧水滑石后,地聚物砂浆具有高抗碳化性能,能够满足地聚物砂浆作为基体制备地聚混凝土的耐久性使用条件。

[0075] 参考文献

[0076] [1]Davidovits J.Geopolymers:Inorganic Polymeric New Materials[J].Journal ofThermal Analysis&Calorimetry,1991,37(8):1633-1656.

[0077] [2]Pasupathy K,Berndt M,Sanjayan J,et al.Durability Performance of Precast Fly Ash-Based Geopolymer Concrete under Atmospheric Exposure Conditions[J].Journal of Materials in Civil Engineering,2018,30(3):04018007.

[0078] [3]Z.L I,S.L I.Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete[J].Construction&Building Materials,2018,163:668-680.

[0079] [4]Kirubajiny P,Marita B,Arnaud C,et al.Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8years[J].Construction&Building Materials,2016,125:661-669.

[0080] [5]Mehta A,Siddique R,Singh BP,Aggoun S,Łagód G,Barnat-Hunek D.Influence of various parameters on strength and absorption properties of

fly ash based geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Construction and Building Materials*. 2017; 150: 817-24.

[0081] [6] Noushini A, Babae M, Castel A. Suitability of heat-cured low-calcium fly ash-based geopolymer concrete for precast applications. *Magazine of Concrete Research*. 2016; 68(4): 163-77.

[0082] [7] Samson G, Cyr M, Gao XX. Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS. *Construction and Building Materials*. 2017; 144: 50-64.

[0083] 尽管上面结合附图对本发明的优选实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,并不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可以做出很多形式,这些均属于本发明的保护范围之内。



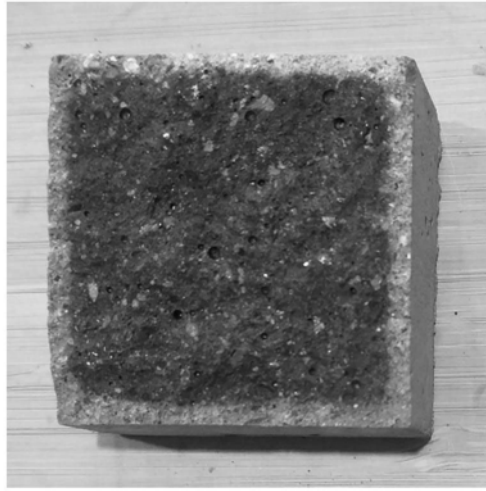


图1a

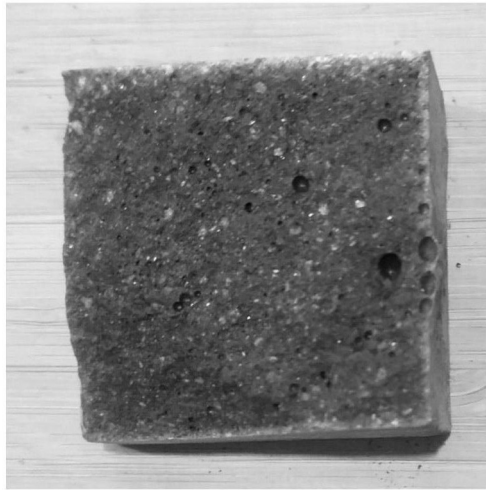


图1b