

# 基于粉煤灰的地质聚合物建筑材料的绿色和可持续发展

莱斯利·滕德·埃兹，费利西亚·奈尔，约翰·姆瓦萨哈

所属单位：南非化学工程系

**摘要：**本研究报告了生产粉煤灰地质聚合物的配方和条件，以表明无需添加骨料、沙子和/或水泥就可以获得建筑应用所需的抗压强度。在一系列构成至少73%粉煤灰的实验中显示，根据固化条件，可以获得高达90兆帕的抗压强度。虽然高碱度导致了更强的材料，但结果显示在不使用沙子和水泥的情况下，可以节省约40%的二氧化碳排放量。这样的材料适用于对环境影响最小的建筑应用。

**关键词：**粉煤灰；地质聚合物；抗压强度；二氧化碳；建筑

## Fly Ash-Based Geopolymer Building Materials for Green and Sustainable Development

Leslie Tunde Eze, Felicia Nyale, John Mwasaha

Affiliation: Department of Chemical Engineering, South Africa

**Abstract:** This study reports on formulations and conditions for producing fly ash-based geopolymers with a view to showing that the compressive strength required for construction applications can be obtained without the addition of aggregates, sand, and/or cement. It was shown in a series of experiments constituting at least 73% fly ash that a compressive strength of up to 90 MPa can be obtained depending on the curing conditions. While high alkalinity resulted in stronger materials, the results showed about 40% savings in CO<sub>2</sub> emissions without using sand and cement. Such materials are suited for construction applications with minimal environmental impact.

**Keywords:** fly ash; geopolymer; compressive strength; carbon dioxide; construction

### 引言：

1978年，Davidovits提出了“地质聚合物”一词，以描述一种具有类似陶瓷特性的替代水泥材料。由于不需要高温煅烧，地质聚合物技术有可能减少80%的排放。它还表现出类似陶瓷的特性，在高温下具有良好的抗火性。地质聚合物是某些沸石材料的无定形至半结晶等效物，具有优良的特性，如高耐火性和抗侵蚀性以及高强度材料。使用较少自然资源、需要较少能源和产生较少二氧化碳的材料被称为绿色材料。粉煤灰是指存在于煤中的无机不可燃物质，在燃烧过程中熔化成玻璃状的无定形结构。地质聚合物是一种人造材料，具有许多特殊性能，包括令人印象深刻的耐火性和封装危险废物的能力。

碱性液体可以用来与天然矿物源材料或副产品材料（如粉煤灰和稻壳）中的硅（Si）和铝（Al）反应，以生产粘合剂。粉煤灰土工合成物不需要高温处理。浓度为

12M NaOH的粉煤灰地质聚合物在测试的第7天显示出优异的结果，抗压强度高（94.59MPa）。Palomo等人（1999年）报告说，浓度为12M的NaOH的活化剂比浓度为18M的NaOH导致更好的结果。此外，研究人员使用粉煤灰和碱性活化剂的比例在2.5到3.3之间，以获得具有更好强度的最佳参数。在70℃下固化的样品为混凝土提供了良好的强度和工作性性能。一些研究人员将粉煤灰的碱活化（AAFA）描述为一个物理化学过程，在这个过程中，粉状固体与浓缩的碱溶液以适当的比例混合，产生一个可操作和可塑的糊状物，在温和的温度下储存。

粉煤灰已经在处理酸性矿井排水和合成沸石中找到应用。其丰富的可得性和沸石特性为在混凝土生产中利用它作为水泥的替代品创造了机会。Yao等人报告说，粉煤灰可以成功地用于建筑中。粘合剂可以通过碱液与粉煤灰中可用的硅和铝的聚合反应产生；这些粘合剂一起被称为“地质聚合物”。

一些作者已经研究了用粉煤灰合成地质聚合物的不同目的和应用。例如, Hamid等人报告说, 土工合成物可以潜在地提高沥青粘合剂的一些性能。Wang和Zhao证明了25wt%的粉煤灰或矿渣的用量对于获得优异的阻燃效率至关重要。Nath开发了一种粉煤灰和锌渣(40–80wt%)混合的地质聚合物, 用于固定危险材料和铺路块。此外, Novais等人评估了基于粉煤灰的地质聚合物球体作为亚甲基蓝的吸附材料。应该强调的是, 地质聚合物过程中的主要反应产物包括含钠的硅酸铝水凝胶(N–A–S–H凝胶)。

在适当的条件下形成的地质聚合物的特性与OPC非常相似。然而, 波特兰水泥的水化和粉煤灰的碱活化之间有很大的区别。碱活化类似于大组沸石合成中涉及的化学反应。地质聚合物可用于建筑和施工行业, 制造许多产品, 包括砖和屋顶瓦。然而, 粉煤灰砖和屋瓦必须满足耐用性的可接受标准, 在屋瓦用于建筑屋顶, 或砖用于水库、地下室和隧道的情况下, 应考虑到这是对质量的主要检验。

据报道, 用粉煤灰的混合物与碱性活化剂、骨料或其他铝硅酸盐材料制成的地质聚合物产品, 可以开发出良好的机械性能。因此, 开发新的配方来制备具有良好机械性能的地质聚合物材料, 不需要在粉煤灰中加入集料或其他铝硅酸盐材料, 是一个需要进一步关注的研究领域。因此, 本研究旨在开发新的配方, 用于合成具有良好机械性能的地质聚合物材料, 该材料不涉及在粉煤灰中添加填料或其他铝硅酸盐材料。此外, 本研究将探索在合成粉煤灰基地质聚合物过程中, 额外的水与不同浓度的NaOH, 以及固化温度和老化期等物理参数的影响。然后, 将比较水泥或粉煤灰材料在大气中释放的二氧化碳量, 以便提出最环保的建筑材料。

## 结果和讨论

### 粉煤灰的表征

使用XRF表征的粉煤灰属于F类, 因为硅、铝和氧化铁的总量为91.16 wt%, 而氧化钙的成分为 $4.49 \pm 0.07$  wt%。XRF分析还显示, SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量比为1.85, 二氧化硅是最丰富的化合物。Si与Al的比例为1.57:1; 根据Panias等人的研究, 这个比例决定了地质聚合物材料的形成和应用。

因此, 这种类型的粉煤灰可以用于合成地质聚合物, 因为使用低钙的ASTM F级粉煤灰而不是高钙含量的C级粉煤灰来制备地质聚合物更合适, 原因是C级粉煤灰在地质聚合物合成过程中的凝固时间很短, 在某些情

况下材料容易闪凝。通过XRD鉴定粉煤灰样品中的矿物相, 在粉煤灰中确定了两个主要相, 即石英(SiO<sub>2</sub>)和莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)。X射线衍射谱显示在17° 2θ和38° 2θ之间出现了一个宽的驼峰, 这可能是由于粉煤灰中含有无定形的玻璃相。

矿物成分是低钙煤粉煤灰, 也是高度无定形的, 存在少量的石英和莫来石, 由低强度的衍射峰证明。粉煤灰的主要矿物学是无定形玻璃, 这一点很重要, 因为它赋予了粉煤灰灰分的特性。因此, 从XRF获得的元素分析和从XRD数据获得的不同相位之间是一致的, 这表明玻璃相, 以及石英和莫来石, 含有高比例的硅和氧化铝。使用XRD对粉煤灰进行的观察与其他作者的观察一致。

了解粉煤灰中的相组成总是很重要的, 因为无定形的玻璃相含量是反应性成分之一, 可以在温和的温度下有效地用于形成地质聚合物产品, 而石英和莫来石则需要高温下融合, 以释放Si和Al含量。从扫描电子显微镜测量中观察到的粉煤灰的形态, 使用“ImageJ软件”, 粉煤灰的平均粒径为6.10 μm, 最小为1.34 μm, 最大为14.31 μm。据文献报道, 粉煤灰的颗粒大小在0.1微米和200微米之间。

SEM图像是使用相同的粉煤灰样品, 但在不同的放大率下获得的。粉煤灰的颗粒是球形的, 有些是紧密相连的, 形成团块。这可能是矿物颗粒在高温燃煤过程中发生热化学变化的结果, 通过这种变化, 矿物熔化产生小液滴, 在快速冷却和表面张力的作用下, 采用球形形状, 作为小颗粒出现。此外, 粉煤灰颗粒外表面的光滑外观可以归因于铝硅酸盐玻璃相的存在。

### 抗压强度

根据粉煤灰基地质聚合物在老化时间为7天和28天时形成的抗压强度, 一系列土工合成物的抗压强度从 $13.39 \pm 1.42$  MPa到 $89.32 \pm 7.1$  MPa。据观察, 强度随着NaOH浓度的增加而增加, 从10M到14M; 但从统计上看, 用14M和16M的NaOH激活的样品之间的强度没有太大的差别。从统计上看, 在60和80℃下固化24小时的地质聚合物之间的强度没有太大的区别。因此, 较短的时间和较低的温度足以实现足够的强度发展, 这需要较少的能量, 使其更加可行。

水含量对土工合成物的硬化过程有很大影响。抗压强度随着水量的增加而下降。这可以归因于许多因素, 包括: (i) 在土工合成物中, 水没有被束缚在反应产物中, 而是作为运输机制, 使硅酸盐和氧化铝的溶解发生。(ii) 水含量的增加导致NaOH摩尔浓度的降低, 这反过

来又影响了在高摩尔NaOH溶液中发生的硅和铝离子的高溶解度。Na和OH在地质聚合过程中很重要，因为Na离子可以平衡作为混合物中粘合剂的铝硅酸盐网络的电荷。此外，OH<sup>-</sup>可以提高玻璃相的溶解率。溶解的程度取决于混合物的组成以及碱的浓度。只有少量的水才能保证碱活化的粉煤灰的可操作性。土工合成物浆料的流动性随着水与土工合成物比例的增加而增加，但水的过量对其强度发展有影响。土工合成物反应需要有水分的存在才能形成良好的强度。然而，土工合成物产品的抗压强度随着水含量的增加而下降。

#### 土工合成物产品的吸水率

用不同浓度的NaOH活化浆料后，作者探讨了所得到的地质聚合物产品的吸水率和抗压强度。这些样品采用水/粉煤灰的比例为0.025:1，Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH的比例为2.5:1，NaOH/粉煤灰的比例为0.1:1，在60℃的烘箱中固化24小时，并老化28天，之后对其抗压强度和吸水率试验进行评估。

结果显示吸水率和抗压强度数据都与NaOH浓度有关。这些结果表明，在土工聚合过程中，碱度的增加往往会降低结果产品的吸水性。含水量低的高碱性配方产生的最终地质聚合物产品的多孔性较低，结构较强，水的渗透性较低。用高浓度的NaOH激活的土工合成物导致较低的吸水性。低吸水性归因于低孔隙率，这增加了粉煤灰地质聚合物的强度并影响了地质聚合物材料的孔隙大小。当混合物中使用大量的水时，会出现较高的孔隙率，因为无机聚合物产生了大的凝胶晶体，里面有被困的水。在60℃下固化24小时时，一旦水从孔隙中蒸发，产品就会变得更多的孔隙，导致更高的吸水率和低抗压强度，因为当水分蒸发时，强度会变差。

#### 以粉煤灰为基础的屋顶砖和铺路砖的生产

本研究中生产的铺路砖和屋顶瓦片：三个铺路砖和屋顶瓦片的平均质量分别为 $2.13 \pm 0.10$ 和 $3.33 \pm 0.15$ 公斤。铺路砖的尺寸为长220毫米，宽110毫米，深49毫米，而屋顶瓦片的尺寸为长293毫米，宽214毫米，深32毫米。

用于制造铺路砖和屋顶瓦的配方的吸水率为 $7.55 \pm 0.17\%$ ，可以说，本研究制作的铺路砖符合商品铺路砖的抗压强度和吸水率要求，因为根据SANS 1058:2012对混凝土铺路砖的规定，有两个等级，即30级，表示抗压强度为30MPa，40级，抗压强度为40MPa。吸水率应落在6.5%和8%的范围内。因此，使用本研究开发的土工合成物配方和条件制作的铺路砖是符合标准的。粉煤灰

基铺路砖的耐久性和机械性能可以与市场上的混凝土和粘土铺路砖竞争。另外，粉煤灰基的屋顶瓦片符合SANS 542-2012混凝土屋顶的标准。

铺路砖和屋瓦是在实验室规模下制作的，没有添加任何填料、颜料、纤维或其他化合物；但是，将来可能会添加此类化合物，使砖和瓦适合用作商业屋瓦或铺路砖。因此，用粉煤灰制作屋顶瓦片和铺路砖的目的是为了证明，只要有适当的设备（即模具），许多建筑材料、成型的艺术品和陶瓷都可以用本研究开发的配方和条件来制造，而不需要额外的水泥、沙子、骨料或其他填料。

#### 水泥和粉煤灰产品的二氧化碳排放的量化

之前已经表明，建造一个两室的结构需要7086块砖。在下面的计算中，只包括与材料成分相对应的二氧化碳；假定在制造和运输任何一种砖的过程中排放的二氧化碳量是相同的；因此，制造和运输已从本例的计算中排除。利用之前的结果提供的信息，可以得出超过21258公斤的粉煤灰可以从垃圾填埋场转移出来，相比之下，建造一个两室的结构需要大约5397公斤的水泥，因此可以节省1391公斤的二氧化碳。

根据Totaro，开普敦（南非共和国）Khayelitsha的Endlovini镇区的非正式定居点的房屋数量约为6600。对于这个房屋数量，可以推断出，在该镇区的现代化建设中，建造两室一厅的结构需要大约4670万块砖，如果为此使用粉煤灰（24058吨二氧化碳体现）来代替水泥（33236吨二氧化碳体现），可能会节省9179吨二氧化碳。这将分别利用约140303吨粉煤灰或35623吨水泥来制造粉煤灰或水泥砖。因此，可以说，利用粉煤灰代替水泥制造建筑材料将减少水泥生产中的二氧化碳和其他排放物，因为它减少了对石灰石煅烧的需求，从而最大限度地减少了化石燃料的消耗，同时也减少了对环境有破坏作用的沙子和集料的开采。

#### 结论

本研究解决了许多问题。利用粉煤灰作为二氧化硅、氧化铝和石灰的主要来源，使这种废物的再利用成为可能，并解决了燃煤电站工厂废物的处理问题。由于不需要在土工合成物中添加水泥或骨料，这些配方减少了水泥制造造成的碳足迹。温和的固化条件消除了高温砖窑。土工聚合体为建筑业提供了一条用粉煤灰替代水泥的途径。这里开发的配方减少了碱性活化剂的添加。

本研究的意义可归纳为以下几点：

1. 在本研究中开发的任何配方中都没有使用粗骨料、沙子或水泥。一系列实验的抗压强度从 $13.39 \pm 1.42$

到  $89.32 \pm 7.1$  MPa 不等。在土工聚合过程中，碱度的增加倾向于减少产品的吸水率，吸水率从  $3.74 \pm 0.78$  到  $7.55 \pm 0.17\%$  不等，表明水的渗透率低。

2. 用于合成具有  $89.32 \pm 7.1$  MPa 高强度的地质聚合物的最佳配方和条件包括：水/粉煤灰的比例为 0.025: 1, 16M 的 NaOH, 80°C 的固化温度，以及 28 天的老化时间。

3. 本研究中生产的粉煤灰屋面瓦和铺路砖的抗压强度和吸水率分别为  $47.98 \pm 4.15$  兆帕和  $7.55 \pm 0.17\%$ ，符合 SANS 1058: 2012 和 SANS 542-2012 规范。

4. 为了生产建造 6600 间房屋的砖，水泥材料与粉煤灰材料相比产生了更多的二氧化碳。为了生产同样数量的砖，需要大量的粉煤灰，但却节省了大量的沙子。在建筑中用粉煤灰砖代替传统的水泥砖时，大约有 140303 吨粉煤灰可以从垃圾填埋场转移出来，并减少了 9179 吨二氧化碳。因此，这些好处有助于使粉煤灰成为环境友好的建筑选择，是所有建筑材料中碳足迹最低的一种。

这项研究的结果可能会改变粉煤灰的分类，从废物变成一种可用于制造各种材料的资源。到目前为止，屋顶瓦片和铺路砖是唯一在实验室规模下制造的产品。然而，其他建筑材料、陶瓷或艺术品也可以使用本研究中开发的配方和条件来生产。

未来的研究可以集中在对最佳配方的其他机械和耐久性能的调查上，以便在各种建筑材料的生产中找到应用。此外，未来应探索确定或开发适合当地具体情况的粉煤灰地质聚合物，以实现全球非正规住区的现代化。

#### 参考文献:

- [1]Gagg, C.R. Cement and Concrete as an Engineering Material: An Historic Appraisal and Case Study Analysis. *Eng. Fail. Anal.* 2014, 40, 114 - 140.
- [2]Caldas, L.; Martins, M.; Lima, D.; Sposto, R. Literature Review of Life Cycle Assessment Applied to Green Concretes. In *Proceedings of the 6th Amazon & Pacific Green Materials Congress and Sustainable Construction Materials Lat-Rilem Conference*, Cali, Colombia, 27 - 29 April 2016; pp. 775 - 788.
- [3]Abdullah, M.M.A.B.; Jamaludin, L.; Hussin, K.; Bnhussain, M.; Ghazali, C.M.R.; Ahmad, M.I. Fly Ash Porous Material using Geopolymerization Process for High Temperature Exposure. *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 4388 - 4395.
- [4]Davidovits, J. False Values on CO2 Emission for Geopolymer Cement/Concrete published In *Scientific Papers. Geopolym. Inst. Libr. Tech. Pap.* 2015, 24, 1 - 9.
- [5]Kalombe, R.M.; Ojumu, T.V.; Katambwe, V.N.; Nzadi, M.; Bent, D.; Nieuwoudt, G.; Madzivire, G.; Kevern, J.; Petrik, L.F. Treatment of acid mine drainage with coal fly ash in a jet loop reactor pilot plant. *Miner. Eng.* 2020, 159, 106611.
- [6]Madzivire, G.; Gitari, W.M.; Vadapalli, V.R.K.; Petrik, L.F. Jet loop reactor application for mine water treatment using fly ash, lime and aluminium hydroxide. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2015, 12, 173 - 182.
- [7]Ndlovu, N.Z.N.; Missengue, R.N.M.; Petrik, L.F.; Ojumu, T. Synthesis and Characterization of Faujasite Zeolite and Geopolymer from South African Coal Fly Ash. *J. Environ. Eng.* 2017, 143, 04017042.
- [8]Plessis, P.W.D.; Ojumu, T.V.; Fatoba, O.O.; Akinyeye, R.O.; Petrik, L.F. Distributional fate of elements during the synthesis of zeolites from South African coal fly ash. *Materials* 2014, 7, 3305 - 3318.
- [9]Liguori, B.; Aprea, P.; Roviello, G.; Ferone, C. Self-supporting zeolites by Geopolymer Gel Conversion (GGC). *Microporous Mesoporous Mater.* 2019, 286, 125 - 132.
- [10]Yao, Z.T.; Ji, X.S.; Sarker, P.K.; Tang, J.H.; Ge, L.Q.; Xia, M.S.; Xi, Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci. Rev.* 2015, 141, 105 - 121.