

Study on the New Inorganic Waterproof and Leakage-Preventing Materials with Fly Ash

Hong-tao Wang¹, Ju-hui Cao², Shuang-mei Li¹, Ming Xue²

¹Dept. of Chemical and material Engineering, Logistical Engineering University, Chongqing, China

²Dept. of Barracks Management & Environment Engineering, Logistical Engineering University, Chongqing, China

Email: wht1969@163.com¹, caojuhui@vip.sina.com², lsm1266@126.com³, snowlight6969@163.com⁴

Abstract: The new inorganic waterproof and leakage- preventing materials was prepared by phosphoric acid and fly ash. The influence of phosphoric acid, proportion of material, specific surface area of fly ash and content of retarding admixture on the setting time and strength of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials were studied, and the hydration and the microstructure of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials were discussed too. The results show that the phosphoric acid has notable effects on the setting time and strength of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials. The setting time of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials improves with the decreasing the specific surface area of the fly ash or increasing the content of retarding admixture, while the strength of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials decreases. The strength of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials was best when the phosphoric acid - fly ash ratio was 0.4. The hydration of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials was based the acid-alkali reaction and physical actions. The fly ash without reaction was surrounded by the cement binder material with the hydration the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials.

Keywords: fly ash; phosphoric acid; inorganic waterproof and leakage- preventing materials; setting time; strength template

利用粉煤灰制备新型无机堵漏材料的研究

汪宏涛¹, 曹巨辉², 李双梅¹, 薛 明²

¹后勤工程学院化学与材料工程系, 重庆, 中华人民共和国, 401311

²后勤工程学院营房管理与环境工程系, 重庆, 中华人民共和国, 401311

Email: wht1969@163.com¹, caojuhui@vip.sina.com², lsm1266@126.com³, snowlight6969@163.com⁴

摘 要: 采用磷酸、粉煤灰制备新型无机堵漏材料。试验研究了磷酸溶液浓度、液固比、粉煤灰比表面积和缓凝剂等因素对新型无机堵漏材料凝结时间和强度的影响。并对无机堵漏材料的水化机理与微观结构进行探讨。研究结果表明: 随着磷酸溶液浓度的增加, 水泥凝结时间和强度是先缩短后增加, 存在一最佳值。减低粉煤灰细度和增加缓凝剂掺量等措施都可延长水泥的凝结时间, 但会降低无机堵漏材料的强度。而液固比对堵漏材料强度的影响存在一最佳值, 过高或过低的液固比都会使无机堵漏材料的强度降低。新型无机堵漏材料的水化是基于酸-碱反应的物理化学作用, 硬化体是以胶凝物质网络结构为主体, 未反应的粉煤灰颗粒镶嵌其中的连续结构网络。

关键词: 粉煤灰; 磷酸; 无机堵漏材料; 凝结时间; 强度

1 引言

建筑物渗漏问题是建筑物较为突出的质量通病, 也是用户反映最为强烈的问题。建筑内经常出现屋面漏水、墙壁渗漏、粉刷层脱落现象, 不仅扰乱人们的正常生活、工作, 而且直接影响到整栋建筑物的使用

资助项目: 国家自然科学基金(50702076)、重庆市科技攻关重点项目(CSTC, 2007AB7014)、后勤工程学院学术创新基金(YZ07-43301)。

寿命。无机防水堵漏材料主要用于渗漏或涌水基体上做防水堵漏工程, 特别适用于地下工程的防水堵漏, 也可广泛用于各种砖、石、混凝土结构, 新旧建筑物的漏水、涌水和大面积渗漏治理。无机防水堵漏材料在我国应用广泛, 生产企业众多, 从基材本质来讲, 日前用于快速防水堵漏的诸多产品主要是以铝酸盐水泥基或硅酸盐水泥基材料为基材。铝酸盐水泥在湿热

环境下后期强度会降低，而硅酸盐水泥存在凝结时间长、早期强度发展慢和硬化后产生收缩等根本性问题，研究新型无机堵漏材料意义重大^[1~3]。

由磷酸、粉煤灰制备的新型磷酸盐水泥具有粉煤灰掺入量大、成本低和早期强度高的特点，是一种很有发展前景和应用价值的新型胶凝材料^[4]。粉煤灰中的金属氧化物可与磷酸发生酸-碱中和反应，导致该水泥水化反应速度很快，在制备新型无机堵漏材料方面具有一定的优势。因此，系统研究了磷酸溶液浓度、液固比、粉煤灰细度、和缓凝剂等对新型无机堵漏材料凝结时间和强度的影响，并就该材料的水化机理和微观结构进行了初步分析。

2 试验原材料与试验方法

2.1 试验原材料

试验所用粉煤灰主要为九龙坡电厂干排粉煤灰经磨细处理，表观密度为 2.8 g/cm^3 ，粉煤灰的化学成分中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 的比例分别为 39.82%、26.25%、15.40%、5.52% 和 1.48%。磷酸、缓凝剂均为分析纯；水为自来水。

2.2 试验方法

试件成型步骤为：首先先将磷酸加水稀释，分别配成不同浓度磷酸水溶液备用，若无特殊说明均为 50% 的磷酸水溶液；其次先将称好的粉煤灰倒入搅拌容器内搅拌均匀，然后加入稀释好磷酸溶液，迅速搅拌。采用维卡仪测定该材料的凝结时间，由于该磷酸盐水泥的凝结速度很快，因此搅拌时间要控制在 2 分钟之内，初始阶段每隔 30 秒钟测一次，临近初凝时每隔 15 秒钟测一次。考虑到无机堵漏材料的初、终凝时间间隔很短，因此试验中主要测定初凝时间，并作为堵漏材料的凝结时间。将搅拌好的混合物迅速装于试模（若无特殊说明试件大小为 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 20\text{mm}$ ）中，经振动排气使拌合物密实后放置养护（若无特殊说明均为标准养护条件）养护至规定龄期后测其抗压强度。

3 试验结果与分析

3.1 磷酸溶液浓度对材料凝结时间和强度的影响

不同磷酸浓度溶液对新型无机堵漏材料凝结时间和强度的影响见表 1。

表 1 试验结果显示，在其它条件不变的情况下，磷酸溶液浓度越小，新型无机堵漏材料凝结时间越长。其

Table 1. Effect of phosphoric acid on the setting time and strength of the waterproof and leakage-preventing materials

表 1. 磷酸溶液浓度对堵漏材料凝结时间和强度的影响

序号	磷酸溶液 浓度/%	磷酸溶液质量 /粉煤灰质量	凝结时间 /min	28d 抗压强 度/MPa
1	25	0.4	9.5	10.5
2	30	0.4	6.5	17.1
3	35	0.4	6.0	20.8
4	40	0.4	4.5	29.5
5	45	0.4	4.5	33.6
6	50	0.4	4.0	45.5
7	55	0.4	2.5	36.2
8	60	0.4	1.0	28.5

原因在于，减小磷酸溶液的浓度会使磷酸的有效用量降低，在初始时间内为反应所能够提供的磷酸根离子减少，从而使反应速度减慢。但是试验过程还发现，当完全采用磷酸分析纯（磷酸浓度大于 85%）时，利用粉煤灰、磷酸制备的新型无机堵漏材料反而长达数日而不凝结，其原理还有待进一步分析。磷酸溶液浓度对堵漏材料强度的影响都存在一最佳值，过低或过高的磷酸溶液浓度都会对强度产生不利的影响。显然，在本试验条件下采用磷酸浓度为 50% 时无机堵漏材料强度最高。其原因在于：新型磷酸盐水泥强度的来源主要是靠粉煤灰中的氧化物和玻璃体与磷酸溶液之间反应形成的水化产物。若磷酸浓度过低时，磷酸不能与粉煤灰充分反应，大量未参与反应的粉煤灰颗粒导致反应生成的胶凝体之间的粘结力降低，造成强度降低。而磷酸浓度过大时，将会导致磷酸与粉煤灰的反应速度很快，使混合物搅拌成型困难，试件密实度下降，从而导致无机堵漏材料强度降低。

3.2 液固比对材料凝结时间和强度的影响

试验还考察了液固比对新型无机堵漏材料凝结时间和强度的影响，磷酸溶液浓度为 50%，试验结果见表 2。

表 2 试验结果显示，在其它条件不变的情况下，增大液固比可延长新型无机堵漏材料的凝结时间。其原因在于，增大液固比可增加拌和物的流动性，同时用水量的增加也相应减缓水泥的反应速度。从表 2 可以清楚地看出，液固比为 0.4 时所成型的无机堵漏材料强度最高，28d 抗压强度达到 45.5MPa。

其原因在于：①当在磷酸和粉煤灰能够充分拌合保证成型的情况下，无机堵漏材料的强度随着液固比的减

Table2. Effect of phosphoric acid - fly ash ratio on the setting time and strength of the waterproof andleakage- preventing materials
表 2. 液固比对堵漏材料凝结时间和强度的影响

序号	磷酸溶液质量/ 粉煤灰质量	磷酸溶液 浓度/%	凝结时间 /min	28d 抗压强 度/MPa
A1	0.30	50	1.5	16.5
A 2	0.35	50	2.0	32.1
A 3	0.40	50	4.0	45.5
A 4	0.45	50	4.5	37.8
A 5	0.50	50	5.5	25.3
A 6	0.30	50	1.5	16.5

小而增大，因为液固比越小，磷酸盐水泥水硬化后体系的密实度越高，因而强度就越高。②当液固比下降到一定程度时，由于溶液用量过少，会使拌合物干硬并迅速凝结硬化，导致无法成型或成型不密实，使脱模后的磷酸盐水泥试件出现大量蜂窝、孔洞等严重缺陷，从而导致水强度下降。

3.3 粉煤灰比表面积对材料凝结时间和强度的影响

试验采用原状粉煤灰和四种不同磨细程度的粉煤灰，其比表面积分别为 2800g/cm²、3500g/cm²、5200g/cm²、7100g/cm²和 8200g/cm²，试验结果见表 3。试验用磷酸浓度为 50%，液固比为 0.4。

表 3 试验结果表明，粉煤灰的磨细时间越长，细度越大，无机堵漏材料凝结时间越短。采用原状灰时堵漏材料强度发展最慢，3d 抗压强度和 90d 抗压强度只有 2.5MPa 和 18.6MPa，采用磨细粉煤灰可有效提高无机堵漏材料的强度，并且随着粉煤灰比表面积增大，强度也随之增高。其原因在于：①粉煤灰经过机械磨

Table3. Effect of the specific surface of fly ash on the setting time and strength of the waterproof andleakage- preventing materials
表 3. 粉煤灰比表面积对堵漏材料凝结时间和强度的影响

序号	粉煤灰比表面积 (g/cm ²)	凝结时间/min	抗压强度/MPa			
			3d	7d	28d	90d
1	2800	1.5	2.5	5.2	15.1	18.6
2	3500	2.0	8.2	15.5	20.2	35.0
3	5200	4.0	16.8	28.1	35.5	41.5
4	7100	4.5	26.5	32.2	45.5	50.5
5	8200	5.5	28.8	35.6	46.2	55.6

细后，粗大多孔的玻璃体被粉碎，玻璃颗粒粘结被解除，内部可溶性的 SiO₂、A₂O₃ 等氧化物活性释放，同时氧化硅、氧化铝四面体进一步解聚，断键增多，活化分子增加；并且磨细后，比表面积增大，反应接触面增加，与磷酸反应更为充分，因此产物强度越高；②粉磨设备将粉煤灰机械磨细过程中可把空心状粉煤灰球和少量多孔碳粒粉碎，实心玻璃体表面受摩擦而变得粗糙，这一措施将使粉煤灰比表面积大幅度增大。粉煤灰比表面积增大后，与磷酸的接触点和接触面积增加，反应速度加快，反应时剧烈程度增加，短时间内放热量增大导致内部温度升高，进一步加剧了反应速度。煤灰经过磨细后，将需水量大、结构疏松的碳粒、多孔的玻璃体及各种粘联体碾碎，减弱或消除了这些颗粒的不良影响，细化了粉煤灰颗粒，改善了粉煤灰总体均质性及颗粒级配^[5,6]。

3.4 缓凝剂对材料凝结时间和强度的影响

试验考察了硼砂缓凝剂对由粉煤灰、磷酸制备的无机堵漏材料的适用性。试验用磷酸浓度为 50%，液固比为 0.4，试验结果表 4。

表 4 试验结果表明，对于磷酸、粉煤灰水化体系而言，缓凝剂硼砂具有较好的缓凝效果，因此可以选用硼砂作为新型无机堵漏材料的缓凝剂。从表 3 试验结果还可看出，硼砂加入会造成无机堵漏材料强度一定程度的下降，且随着硼砂掺量增加，材料抗压强度也随着降低。因此在满足施工成型要求的前提下，硼砂掺量不宜过大。硼砂造成水泥强度下降的原因可能在于：硼砂的分子式为 Na₂B₄O₇·10H₂O，属于强碱弱酸盐，易电离生成氧化硼离子和钠离子。当与磷酸溶液混合后，它电离生成的氧化硼离子极易与磷酸电离出的氢离子结合生成弱电解质硼酸，使溶液中的

Table4. Effect of ontent of retarding admixture on the setting time and strength of the waterproof andleakage- preventing materials
表 4. 硼砂对堵漏材料凝结时间和强度的影响

序号	硼砂占粉煤灰质 量百分比/%	凝结时间/min	抗压强度/MPa			
			3d	7d	28d	90d
1	0	2.0	27.6	30.2	46.8	55.5
2	2	5.6	22.5	26.8	35.6	48.2
3	5	11.0	18.5	22.1	33.5	40.0
4	8	18.5	15.0	20.2	26.5	33.2
5	10	26.5	12.5	18.2	25.6	30.1

氢离子减少,即溶液的酸性降低,导致激发程度下降,水泥强度降低;并且试验过程中还发现水泥硬化后试件中存在一些未参与反应的硼砂颗粒,由于硼砂晶体表面光滑,强度很低,与胶凝材料的粘结力很小,这就形成了材料中的薄弱环节,在胶结材料与硼砂接触面之间产生了集中应力,进一步造成了试件强度的降低。

3.5 无机堵漏材料水化机理与微观结构探讨

粉煤灰和磷酸水溶液拌合后,会由于一系列的物理及化学作用而逐渐凝结硬化产生强度,这种物理及化学作用的强弱主要取决于粉煤灰的化学成分、相组成和活性。概括起来,粉煤灰、磷酸水化体系强度的来源可能在于^[7]:

①粉煤灰中所含的氧化物与磷酸之间的反应。粉煤灰中主要含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 氧化物,还有 CaO 、氧化钛和氧化钠等氧化物,由于粉煤灰由高温熔融的液体急剧冷却所形成的固体复合体,大部分原子不能达到晶体所需的有序程度而形成非晶态,因此 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等氧化物主要以复杂的无定型的形态存在,性质很不稳定,在常温下即可以与磷酸发生反应,生成强胶凝性物质。强碱性氧化物如 CaO 、 MgO 等,也可与磷酸发生剧烈反应生成磷酸盐,只是由于反应过于剧烈,多形成多孔疏松的结构,导致水泥的迅速凝结,从而会对水泥强度产生不利影响。

②铝硅酸盐玻璃体与之间磷酸的反应。粉煤灰是几十微米的煤粉经 1200°C 以上(通常在 1400°C 左右)高温燃烧而成的,具有非常大比面积的粉末,其矿物组成 80%以上为铝硅酸盐玻璃体,有资料显示这种玻璃体已证明可与磷酸快速反应形成强度。

利用粉末 X 射线衍射技术对粉煤灰原材料、新型无机堵漏材料水化 1d 和水化 28d 的矿物组成进行分析,所用磷酸溶液浓度为 50%,液固比为 0.4。从衍射图谱可知,粉煤灰的衍射中晶体物质主要有 $\alpha\text{-SiO}_2$ 、莫来石和磁铁矿。对比粉煤灰和新型磷酸盐水泥水化 1d 的衍射图谱,从主要特征峰来看,水化后晶体种类变化不大,没有新晶体的生成,但磁铁矿晶体的特征峰比反应前有所下降,说明在粉煤灰与磷酸反应中磁铁矿被部分消耗。从非晶态的隆起峰来看,粉煤灰与磷酸反应后的隆起峰比反应前大,说明反应后非晶态物质增加,证明磷酸主要与粉煤灰发生反应,产生的胶凝体主要以非晶体的形态存在。新型无机堵漏材料水化 28d 后,磁铁矿晶体的特征峰进一步下降,同时

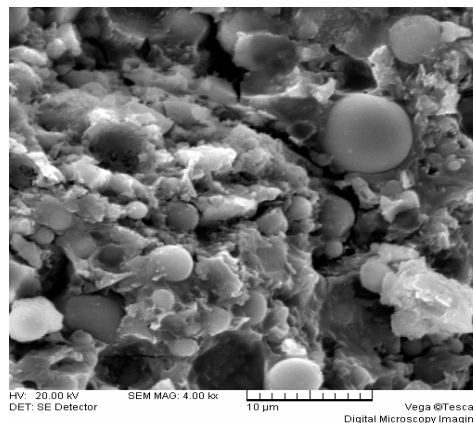


Figure 1. The microstructure of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials with water for 1d

图 1. 无机堵漏材料水化 1d

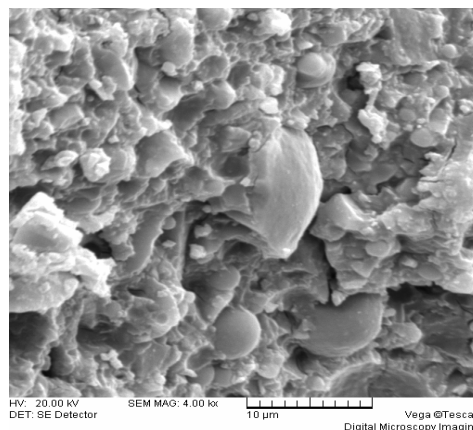


Figure 1. The microstructure of the new inorganic waterproof and leakage- preventing materials with water for 28d

图 1. 无机堵漏材料水化 28d

有新的磷酸盐水化晶体生成。另外,隆起峰有一定程度增大,说明随着时间的增长,水化体系中非晶态物质会继续缓慢作用,使胶凝产物数量增加。

采用扫描电子显微镜对新型无机堵漏材料不同水化龄期的微观结构进行观察,试验所用磷酸溶液浓度为 50%,液固比为 0.4。试验结果见图 1 和图 2。

从图 2 和图 3 中可以看出,新型无机堵漏材料是以胶凝物质网络结构为主体,未反应的粉煤灰颗粒镶嵌其中的连续结构网络。这种结构状态充分体现了水泥的反应机理,它是粉煤灰与磷酸发生化学和物理作用的结果,主体网络结构主要是由磷酸与粉煤灰中的无定形氧化物反应生成的胶凝性磷酸盐形成的,而其中未发生反应的粉煤灰晶体颗粒则以与胶凝物质的粘附作用存在于结构中。从不同龄期的照片来看,随着

龄期的增长, 磷酸与粉煤灰逐渐反应完全, 网络结构趋于致密。

4 结语

由磷酸、粉煤灰制备的新型无机堵漏材料具有水化迅速和早期强度高特点, 同时由于粉煤灰是作为主要原材料使用, 更能消耗粉煤灰, 环保效益明显。该无机堵漏材料凝结时间和强度受磷酸溶液浓度、液固比、粉煤灰细度和缓凝剂等因素的综合影响。对于试验体系而言, 随着磷酸溶液浓度的增加, 水泥凝结时间和强度是先缩短后增加, 存在一最佳值。减低粉煤灰细度和增加缓凝剂掺量等措施都可延长水泥的凝结时间, 但会降低无机堵漏材料的强度。而液固比对堵漏材料强度的影响存在一最佳值, 过高或过低的液固比都会使无机堵漏材料的强度降低。新型无机堵漏材料的水化是基于酸-碱反应的物理化学作用, 硬化体是以胶凝物质网络结构为主体, 未反应的粉煤灰颗粒镶嵌其中的连续结构网络。

5 致谢

感谢国家自然科学基金委员会、重庆市科技委员会、后勤工程学院科研部为项目研究所提供的经费资助。

References (参考文献)

- [1] Zhengmao Ye, Jun Chang, Lingchao Lu, etc. Waterproofing Material Based on Sulphoaluminate Cement [J]. Journal of University of Jinan (Science and Technology), 2007, 27(3): 189 (Ch).
叶正茂, 常钧, 芦令超, 等. 硫铝酸盐水泥基防渗堵漏材料的性能[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2007, 27(3): 189.
- [2] Aimin Li, Wei Long. Experimental research on lightweight and quick-setting grouting material for pipehole blockage [J]. Concrete, 2003 (4): 33-34 (Ch).
李爱民, 隆威. 轻质速凝堵漏注浆材料试验研究[J]. 混凝土, 2003(4): 33-34.
- [3] Lufei Tian, Qi Wang, Zhen Liu, etc. Progress in research on leak stopping materials in drilling [J]. China Building Waterproofing, 2010(6): 1-5 (Ch).
田陆飞, 王琦, 刘振, 等. 钻井用堵漏材料研究进展[J]. 中国建筑防水, 2010(6): 1-5.
- [4] Yu Liang, Jueshi Qian, Zhi Wang. Testing Research on Fly Ash Activated by Phosphoric Acid [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2004, 28(3): 44-45 (Ch).
梁郁, 钱觉时, 王智. 磷酸激发粉煤灰的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2004, 28 (3): 44-45.
- [5] Jueshi Qian. Characteristics of Fly Ash and Fly Ash Concrete (M). Beijing: Science Press, 2002, (Ch).
钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土. [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [6] Yuanhu Hu. Study on Mechano-Chemical Effect for Fly Ash and Setting Pearl. [D] Nanjing University of Technology, 2005, (Ch).
胡元虎. 粉煤灰、沉珠的机械力化学效应研究. [D]. 南京工业大学, 2005.
- [7] Xintao Zhou. Study on preparation of fly ash-based phosphate ceramic foam. [D]. Kunming University of Science and Technology, 2004 (Ch).
周新涛. 粉煤灰质磷酸盐泡沫陶瓷制备工艺研究. [D]. 昆明理工大学, 2004.