

文章编号:1674-599X(2022)04-0041-05

基于碱熔法的玄武岩活性影响因素研究

毛强¹, 苏振宏¹, 周晨林¹, 彭晖^{1,2}

(1.长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410114;

2.长沙理工大学 南方地区桥梁长期性能提升技术国家地方联合工程实验室, 湖南 长沙 410114)

摘要:为研究硅酸盐骨料在胶凝材料中的化学反应能力,通过正交试验分析玄武岩碱熔的最佳参数,采用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析玄武岩的碱熔产物,并研究碱熔过程及其参数对玄武岩中玻璃体及活性氧化铝含量的影响。试验结果表明:碱熔能有效提升玄武岩反应活性,使玄武岩中玻璃体质量分数由5.60%提高至45.32%,活性氧化铝质量分数由3.73%提高至12.33%;NaOH掺量是影响碱熔效果的最主要因素,碱熔玄武岩活性随NaOH掺量的增加而升高;玄武岩活性的提升与碱熔期间Si—O—Si和Al—O—Si键断裂及 $[\text{SiO}_4]^-$ 和 $[\text{AlO}_4]^-$ 单体的形成有关。

关键词:玄武岩;碱熔法;正交试验;反应活性

中图分类号:TU258 文献标志码:A

Research on factors affecting the reactivity of basalt based on alkali fusion method

MAO Qiang¹, SU Zhenhong¹, ZHOU Chenlin¹, PENG Hui^{1,2}

(1.School of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2.National Local Joint Engineering Laboratory of Technology for Long-term Performance Enhancement of Bridges in Southern District, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: To determine the reaction ability of silicate aggregate in cementitious material, the optimum parameters of alkali-fusion of basalt were obtained by the orthogonal experiment. XRD and FTIR analysis were conducted to analyze the basalt of alkali fusion products, and the effect of the process and parameters of alkali fusion on the activated alumina content of basalt vitreous was researched. The results showed that the alkali fusion process could effectively improve the reactivity of basalt. The reactive phase content increased from 5.60% to 45.32%, and the content of reactive aluminum increased from 3.73% to 12.33% at most; The content of NaOH was a significant factor affecting the effect of alkali fusion; The activity of alkali fusion basalt increased with the increase of NaOH content. Chemical analysis for basalt activity improvement was related to the fracture of Si—O—Si and Al—O—Si bonds and the formation of $[\text{SiO}_4]^-$ and $[\text{AlO}_4]^-$ monomers during alkali fusion.

Key words: basalt; alkali fusion method; orthogonal experiment; reactivity

岩石骨料作为混凝土的重要原材料,其化学组成与性质会影响混凝土的性能。部分含有较多活性相的岩石可能与碱性溶液发生反应,即骨料中活性硅或白云石与水泥浆体中碱性氧化物所发生的

反应,该反应使混凝土被胀裂^[1]。骨料中的活性成分能促进胶凝材料的水化,使混凝土的浆骨界面区更加致密且具有较好的力学性能。玄武岩是一种富含硅元素的基性火山岩^[2],在玄武岩对胶凝材料

收稿日期:2021-04-19

基金项目:湖南省研究生创新项目(CX20200845)

作者简介:毛强(1996—),男,长沙理工大学博士生。

的影响机理方面,许多学者开展了研究。LIU等人^[3]认为玄武岩粉具有与粉煤灰类似的火山灰反应活性,但由于其反应活性较低,对水泥水化的前期反应会产生一定的阻滞作用。TASONG等人^[4]认为尽管含硅、铝元素的物质在碱性介质中的溶解度较低,但二氧化硅和氧化铝的反应活性可能直接影响骨料与浆体间的化学反应。天然玄武岩骨料大多由化学结构十分稳定的晶体矿物组成,其具有碱活性的成分含量较低且难以稳定控制,这导致该类化学反应在与胶凝材料本身的水化反应共同作用时极易被忽略。

碱熔法是一种有效提高矿物中可溶性硅、铝元素物质含量的方法。通过碱熔,一些具有较低反应活性的硅铝酸盐矿物在碱性环境下仍可通过化学反应生成具有较高力学性能的产物^[5-6]。TCHADJIE等人^[7]在研究中采用碱熔法提升了花岗岩废料的碱活性,证明了硅酸盐骨料的活性与其碱反应能力直接相关。作者在已有研究成果的基础上,拟采用碱熔活化的方法对玄武岩进行试验,通过正交试验确定玄武岩碱熔的最佳参数,用X射线衍射仪(X-Ray diffractometer, 简称为XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(fourier transformation infrared spectroscopy, 简称为FTIR)分析玄武岩的碱熔产物,并对其玻璃体及活性氧化铝含量进行测定,研究不同NaOH掺量对玄武岩碱熔的影响。

1 试验方案

1.1 试验原料

本试验选用的玄武岩产自内蒙古,试验前将其冲洗烘干,并破碎研磨成粒径小于74 μm的玄武岩粉,其成分及质量分数见表1。NaOH溶液由纯片状NaOH(纯度为99.99%)与去离子水按一定比例混合而成。

表1 玄武岩成分及质量分数

原料	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(CaO)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)	其他
玄武岩	53.38	17.95	6.48	10.72	6.38	5.09

1.2 玄武岩碱熔活化处理

本试验采用碱熔活化的方式对玄武岩进行处理。首先,将片状NaOH在研磨器中研磨至一定细

度,按比例将其与玄武岩粉进行混合后置于行星式球磨机中球磨5 min;然后将混合料置于马弗炉中煅烧一定时间,冷却至室温后再次将其置于球磨机中球磨5 min,得到碱熔玄武岩粉末。为确定碱熔活化玄武岩的最佳参数,本研究采用L₁₆(4⁴)的正交试验分析不同因素对玄武岩粉末碱熔效果的影响。4个试验因素分别为:NaOH掺量(A)、碱熔煅烧温度(B)、煅烧时间(C)和升温速率(D),正交阵列因素和水平见表2。

表2 碱熔法正交试验变量因素及水平

Table 2 Orthogonal array for alkali fusion process

水平	因素			
	A/%	B/°C	C/h	D/(°C·min ⁻¹)
1	20	450	1.5	5
2	30	550	2.0	10
3	40	650	2.5	15
4	50	750	3.0	20

1.3 玄武岩碱熔效果评估

本试验通过分析碱熔玄武岩中无定形物质的含量(可溶于高碱性溶液的固体含量)来反映碱熔效果。首先,称取采用不同碱熔工艺制得的碱熔玄武岩粉各3 g,分别与NaOH溶液(30 g, 8 mol/L)在烧杯中混合,在60 °C的温度下水浴加热1 h,水浴加热期间充分搅拌;然后,将烧杯内的混合物冷却至室温后,在离心机上以3 700×g的相对离心力转动5 min,以分离固体残余物;最后,将分离的残余物用蒸馏水冲洗至呈中性后,在105 °C的烘箱内烘烤24 h后称其质量,记为m。每组试验进行3次,取平均值作为试验结果。碱熔玄武岩中无定形物质的质量分数η的计算公式为:

$$\eta = \frac{3 - m}{3} \times 100\% \quad (1)$$

式中:m为玄武岩在高碱性溶液中不溶物的质量。

本试验用CD/max2200vpc型X射线衍射仪和IRPrestige-21型傅里叶变换红外光谱仪对碱熔产物进行分析。

1.4 玄武岩中活性氧化铝质量分数测定

采用改进后的络和滴定法分别对玄武岩及碱熔玄武岩中活性氧化铝的含量进行测定^[8]。试验步骤为:①将60 mL浓度为6 mol/L的盐酸倒入250 mL的锥形瓶中,放入恒温磁力搅拌器中加热至80 °C;②称取1 g玄武岩粉倒入锥形瓶中,恒温搅拌3 h后

过滤,并将滤液倒入100 mL的容量瓶中摇匀;
 ③用移液管取10 mL稀释液,置于250 mL的锥形瓶中,并加10 mL硝酸溶液,煮沸1 min,再冷却至室温后加20 mL 乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid,简称为EDTA)溶液,滴加百里酚蓝溶液3滴,用氨水溶液中和至试液由红变黄;
 ④将溶液煮沸2 min,趁热加入10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液和3滴二甲酚橙指示溶液,用氯化锌标准滴定溶液进行滴定,直至滴定后的溶液由黄色变为亮黄色再突变为微红色时停止,同时做空白试验。

玄武岩中活性氧化铝质量分数的计算式为:

$$w = \frac{\left[(V_{\text{空白}} - V) / 1000 \right] \cdot CM/2}{10 \cdot m/100} \times 100\% \\ = (V_{\text{空白}} - V) \times 1.0196 \quad (2)$$

式中: $V_{\text{空白}}$ 为空白试验消耗的氯化锌标准滴定溶液的体积,mL; V 为测定试样消耗的氯化锌标准滴定溶液的体积,mL; C 为氯化锌标准滴定溶液的实际浓度, $C=0.02$ mol/L; m 为玄武岩粉的质量, $m=1.00$ g; M 为氧化铝的摩尔质量, $M=101.96$ g/mol。

2 试验结果及分析

2.1 碱熔参数对碱熔玄武岩中玻璃体含量的影响与极差分析

在正交试验条件下,碱熔玄武岩中玻璃体的质量分数与极差分析试验结果分别见表3和表4。由表3可知,本试验所选天然玄武岩经不同条件碱熔后,其玻璃体质量分数最低为8.58%,最高为40.14%。表明:碱熔法对玄武岩碱反应活性的提升具有显著效果,在本试验条件下,该方法可使其活性提高367.80%。

由表4可知,不同影响因素对玄武岩碱熔过程的影响由强到弱依次为:A、B、D、C。其中,NaOH掺量(A)为主导因素,其极差值 R 为27.728;其余三个因素的极差值相对较低,这表明B、C、D三种因素对玄武岩活性的提升无显著影响。试验结果还表明B、C、D三种因素的最佳组合为 $B_1C_3D_4$,即采用较低煅烧温度与较高的升温速率对玄武岩进行碱熔,可以提高其玻璃体含量。

表3 正交试验条件下碱熔玄武岩中玻璃体的质量分数
 Table 3 Amount of reactive phase in alkali fused basalt from orthogonal test

试验编号	因素				$\eta/\%$
	A/%	B/ $^{\circ}\text{C}$	C/h	D/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	
1	1(20)	1(450)	1(1.5)	1(5)	10.314
2	1(20)	2(550)	2(2.0)	2(10)	8.582
3	1(20)	3(650)	3(2.5)	3(15)	9.451
4	1(20)	4(750)	4(3.0)	4(20)	10.400
5	2(30)	1(450)	2(2.0)	3(15)	23.754
6	2(30)	2(550)	1(1.5)	4(20)	21.126
7	2(30)	3(650)	4(3.0)	1(5)	17.459
8	2(30)	4(750)	3(2.5)	2(10)	22.912
9	3(40)	1(450)	3(2.5)	4(20)	30.214
10	3(40)	2(550)	4(3.0)	3(15)	26.226
11	3(40)	3(650)	1(1.5)	2(10)	24.147
12	3(40)	4(750)	2(2.0)	1(5)	23.552
13	4(50)	1(450)	4(3.0)	2(10)	40.142
14	4(50)	2(550)	3(2.5)	1(5)	36.662
15	4(50)	3(650)	2(2.0)	4(20)	37.369
16	4(50)	4(750)	1(1.5)	3(15)	35.485

表4 正交试验条件下极差分析结果

Table 4 Results of range analysis under orthogonal experimental conditions

	A/%	B/ $^{\circ}\text{C}$	C/h	D/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
K_{1j}	9.687	26.106	22.768	21.997
K_{2j}	21.313	23.149	23.314	23.946
K_{3j}	26.035	22.107	24.810	23.729
K_{4j}	37.415	23.087	23.557	24.777
R_j	27.728	4.000	2.042	2.781

注: $K_{1j}, K_{2j}, K_{3j}, K_{4j}$ 为每个因素下对应不同水平的试验结果的总和。

2.2 碱熔玄武岩中玻璃体及活性氧化铝含量

玄武岩中的铝,尤其是活性氧化铝的含量远低于一般的碱活性原料,如偏高岭土、粉煤灰等,因此,玄武岩中的活性氧化铝含量直接决定其在碱环境下的化学反应能力。根据本试验结果,为了节约试验资源,分别以20%、30%、40%和50%的NaOH掺量为四个水平,并将其作为碱熔参数,其他参数按正交试验所获得的最佳参数对玄武岩进行碱熔试验。

通过测定玄武岩碱熔前后玻璃体及活性氧化铝的含量定量评价碱熔效果。经不同条件碱熔后的玄武岩中玻璃体及活性氧化铝的质量分数如图1所示。从图1可以看出,玄武岩自身玻璃体及活性氧化铝含量极低,其质量分数分别为5.60%和3.73%。碱熔玄武岩的玻璃体含量随NaOH掺量的增加而增加,其质量分数最高可达到45.32%;活性

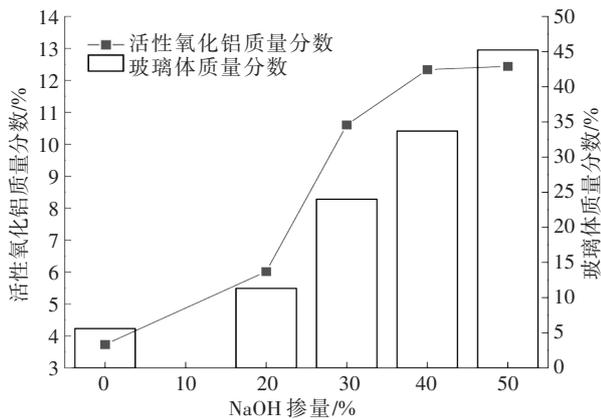


图1 玄武岩及碱熔玄武岩中活性物质质量分数

Fig. 1 Content of reactive phase in basalt and fused basalt

氧化铝含量具有类似的变化趋势,当NaOH的掺量为40%时,其质量分数为12.33%,约占碱熔玄武岩中总氧化铝的70%。当NaOH的掺量大于40%后,随着NaOH掺量的增加,碱熔玄武岩中氧化铝的含量基本不变。活性氧化铝含量的提升可能是玻璃体含量增加的原因之一。所以,碱熔并不能将岩石中氧化铝全部转变为活性成分,岩石中仍有少部分氧化铝存在于化学键相对稳定的矿物晶体中。活性氧化铝含量达到阈值后,玻璃体含量仍继续增加,这可能是由于玄武岩中其余晶体所占比重较大,其内部化学键不断断裂,使除铝之外的活性成分含量持续增加。

2.3 碱熔玄武岩产物化学分析

玄武岩及碱熔玄武岩XRD图谱如图2所示。从图2可以看出,碱熔改变了玄武岩的矿物组成,玄武岩中以斜长石为代表的特征峰强度均显著降低,并产生了新的硅铝酸钠及硅酸钠的特征峰。这是由于NaOH达到熔点并进入熔融状态后部分电离,形成一定的碱环境,使矿物中由铝氧四面体及硅氧四面体共同构成的框架结构逐步分解,释放出 $[\text{SiO}_4]^-$ 及 $[\text{AlO}_4]^-$ 单体,并与其中游离的 Na^+ 结合,形成硅铝酸钠结晶^[9]。同时,由于矿物内 Al_2O_3 含量有限,无充足的 $[\text{AlO}_4]^-$ 单体与 Na^+ 结合,富余的 Na^+ 与 $[\text{SiO}_4]^-$ 单独配位,形成硅酸钠结晶。此外,在 $25^\circ \sim 40^\circ$ 内出现了一定弥散状的宽峰,这表明玄武岩中部分晶体转化为无定形物质。

玄武岩及碱熔玄武岩FTIR图谱如图3所示。从图3可以看出,碱熔玄武岩中T—O—Si(T=Si, Al)的非对称振动峰由 1021.10 cm^{-1} 移至 991.02 cm^{-1} ,该变化表明玄武岩中晶体含量减少,非晶体含量增加。这是由于碱熔使玄武岩中聚合程度较高的四

面体框架逐步解聚,其中, Si—O—Si 和 Al—O—Si 键断裂增加了系统中非桥氧原子的数量,非桥氧原子数量的增加使地质聚合反应的前驱体数量增多,从而使原料反应活性得到了提升^[10]。 1449.55 cm^{-1} 附近的振动峰表示C—O—C的伸缩振动,该峰的形成是由于部分NaOH与空气中的 CO_2 反应,生成了 Na_2CO_3 。同时,这也表明碱熔过程中的NaOH并未全部参与反应,其可能以可溶性物质的形式存在于玄武岩之中。

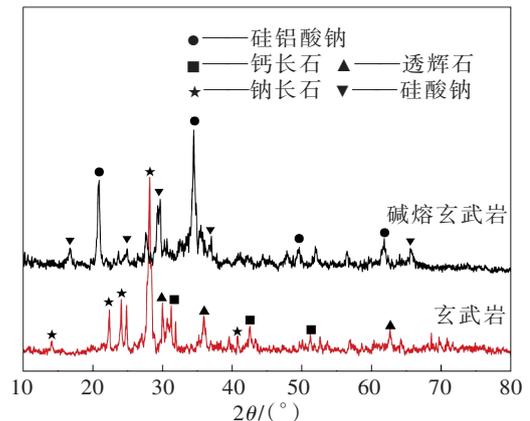


图2 玄武岩及碱熔玄武岩XRD图谱

Fig. 2 X-Ray diffraction pattern of basalt and fused basalt

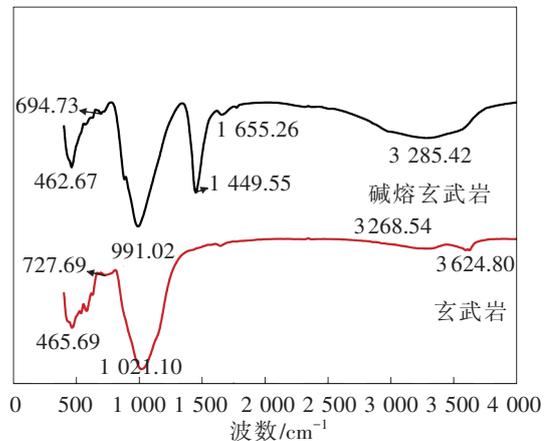


图3 玄武岩及碱熔玄武岩FTIR图谱

Fig. 3 FTIR spectra of basalt and fused basalt

3 结论

通过正交试验确定了碱熔法提升玄武岩反应活性的最佳参数,采用XRD、FTIR分析了玄武岩的碱熔产物,并对其玻璃体及活性氧化铝含量进行测定,分析了不同NaOH掺量对玄武岩碱熔的影响,得到结论为:

1) 不同影响因素对玄武岩碱熔的影响由强到弱依次为:NaOH掺量、煅烧温度、升温速率、煅烧时

间。其中,NaOH掺量为最主要因素,其极差值 R 为27.728。

2) 碱熔玄武岩的活性随NaOH掺量的增大而提升,其活性成分玻璃体的质量分数由5.60%提高至45.32%,活性氧化铝的质量分数由3.73%提高至12.33%。

3) 碱熔玄武岩活性的提升与碱熔过程中玄武岩四面体框架的解聚, Si—O—Si 和 Al—O—Si 键断裂及 $[\text{SiO}_4]^-$ 和 $[\text{AlO}_4]^-$ 单体的形成有关。

参考文献(Reference):

- [1] 姜德民,张敏强.有关碱—骨料反应问题的综述[J].工业建筑,2001,31(7):45-47,57.(JIANG Demin,ZHANG Minqiang. Summarize problems about alkali-aggregate reaction in concrete[J].Industrial Construction,2001,31(7):45-47,57.(in Chinese))
- [2] 王丽,张健,薛冰.玄武岩纤维沥青混合料路用性能研究[J].公路与汽运,2019(1):75-77,151.(WANG Li,ZHANG Jian,XUE Bing. Study on road performance of basalt fiber asphalt mixture[J]. Highways & Automotive Applications,2019(1):75-77,151. (in Chinese))
- [3] LIU L B,ZHANG Y S,ZHANG W H, et al. Investigating the influence of basalt as mineral admixture on hydration and microstructure formation mechanism of cement [J] Construction and Building Materials,2013,48:434-440.
- [4] TASONG W A, CRIPPS J C, LYNSDALE C J. Aggregate-cement chemical interactions [J]. Cement and Concrete Research,1998,28(7):1037-1048.
- [5] KOUAMO TCHAKOUTE H, ELIMBI A, DIFFO KENNE B B, et al. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of soda-volcanic ash [J]. Ceramics International,2013,39(1):269-276.
- [6] LI Q, XU H, LI F, et al. Synthesis of geopolymer composites from blends of CFBC fly and bottom ashes [J]. Fuel,2012(97):366-372.
- [7] TCHADJÉ L N, DJOBO J N Y, RANJBAR N, et al. Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis [J]. Ceramics International, 2016, 42(2):3046-3055.
- [8] 彭晖,崔潮,蔡春声,等.偏高岭土活性的煅烧温度影响及测定方法研究[J].硅酸盐通报,2014,33(8):2078-2084,2094. (PENG Hui, CUI Chao, CAI Chunsheng, et al. Research on influence of calcination temperature on metakaolin reactivity and its determination [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(8):2078-2084, 2094. (in Chinese))
- [9] TCHAKOUTE H K, ELIMBI A, YANNE E, et al. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature [J]. Cement and Concrete Composites,2013(38):75-81.
- [10] FENG D W, PROVIS J L, DEVENTER J S J. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers [J]. Journal of the American Ceramic Society,2012,95(2):565-572.

(责任编辑:刘平;校对:欧兆虎;英文编辑:田湘)