铸造除尘灰基地质聚合物制备及性能

张宇航¹,樊 索¹,龚小龙²,冯广海¹

(1. 武汉工程大学机电工程学院,湖北武汉 430073;2. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北武汉 430074)

摘要: 以铸造除尘灰、水玻璃为原料,采用压制成形法制备除尘灰基地质聚合物。通过单因 素试验和正交试验,研究铸造除尘灰比例、水灰比、水玻璃浓度和模数、成形压力等因素对 地质聚合物抗压强度的影响,采用扫描电镜和能谱分析对地质聚合物的微观形貌和成分进行 了表征。结果表明:除尘灰基地质聚合物抗压强度随成形压力增加而上升,随水灰比、水玻 璃浓度和模数的增加先上升后下降;各因素影响大小依次为水玻璃模数 > 成形压力 > 水灰比 > 水玻璃浓度,最优参数为水灰比17%,水玻璃浓度38%,模数1.3,成形压力60 MPa,28天 抗压强度可达19.46 MPa;低模数水玻璃促进了凝胶相的产生,高成形压力使试样内部结构更 致密,提高了铸造除尘灰基地质聚合物的抗压强度。

关键词: 固废利用; 铸造除尘灰; 压制成形; 地质聚合物; 水玻璃

我国双碳目标的大背景下,绿色铸造的重要性日益凸显^[1-2]。铸造工业生产过程 中产生的污染不容忽视,如何有效减少污染、实现绿色铸造成为了当务之急^[3]。

在砂型铸造生产的各个环节(如混砂、造型和落砂等),会产生大量固体废弃物。其中,粒径在100 μm的粉状固体废弃物,经布袋除尘器收集后被称为铸造除尘灰。因除尘灰是固体废物,粉尘颗粒细小,较难处理,目前多数处理方法为丢弃或填埋^[4-7]。而除尘灰中含硅铝氧化物,可通过水玻璃溶液碱激发形成地质聚合物。地质聚合物是一种由硅氧四面体和铝氧四面体组成的具有三维网络结构的无机凝胶材料,其凭借高强度,耐高温,低渗透率等特点被广泛应用在建筑材料和耐火材料领域。近年来,诸多学者提出地质聚合物在固废回收方向的可行性^[8-10],其优势在于养护期间的低碳排放量和优越的力学性能^[6],而地质聚合物的制备方式以往多采用蒸养^[11],粉料活性提升的方式则常采用煅烧。这两种方法均存在高消耗和环境二次污染等缺点^[12]。相比之下,压制成形制备地质聚合物具有精密高效和可塑性好的优点,并且大大减少了能源消耗和物料损失^[13]。

本研究采用压制成形的方法制备铸造除尘灰基地质聚合物,重点是除尘灰基 地聚合物的性能优化和成形机制分析,以实现低成本高效制备性能优异的除尘灰基 地质聚合物,促进铸造除尘灰的资源化利用。通过进行单因素试验和正交试验,探 究铸造除尘灰比例、水灰比、水玻璃浓度和模数,成形压力等因素对抗压强度的影 响,采用扫描电镜和能谱分析对地质聚合物的微观形貌和成分进行了表征。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验采用某铸造企业的两种铸造除尘灰(除尘灰A和除尘灰B),粒径低于 100 μm;除尘灰A指在砂型铸造造型过程中,经过除尘设备收集的灰尘,以下简称 FDA;除尘灰B是在旧砂热法再生过程中经除尘设备收集的灰尘,以下简称FDB;表 1为除尘灰的XRF分析结果;水玻璃模数为2.29,并采用氢氧化钠调整水玻璃的模数^[14];

作者简介:

张 宇 航(1999-), 男,
硕士生,研究方向绿色铸
造材料综合利用。电话:
15549404205, E-mail:
279810874@qq.com
通讯作者:
樊索,男,博士,讲师。
电话: 13667247246, E-mail:
fan_suo@wit.edu.cn

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2024) 11-1569-07

收稿日期: 2023-11-23 收到初稿, 2023-12-06 收到修订稿。

表1 两种除尘灰成分 Table 1 Two types of foundry dust compositions w_B/%

类型	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LOI
除尘灰A	44.12	11.13	3.42	4.12	3.11	30.0
除尘灰B	67.53	14.28	5.13	3.23	2.89	

1.2 试验方法

将FDA与FDB,水玻璃溶液按照一定比例混合搅 拌10 min,然后将混合物填入Φ20 mm×30 mm的圆柱 体模具中,将模具置于立式油压千斤顶上,对模具施 加压力(30 MPa、45 MPa、60 MPa、75 MPa),保持 成形压力1 min后脱模,将聚合物试样放置在室温下养 护,养护龄期28天。参照水泥净浆试验的养护要求, 分别测试试样3天、14天和28天的抗压强度^[15]。

2 试验结果与讨论

2.1 铸造除尘灰比例对抗压强度影响

两种不同铸造除尘灰比例对抗压强度的影响如图 1所示。最优铸造除尘灰比例为30:70,其3天抗压强 度为10.21 MPa,28天抗压强度17.31 MPa,次之为比 例40:60,其3天抗压强度为8.91 MPa,28天抗压强度 为15.19 MPa。铸造除尘灰比例30:70较40:60,28天 抗压强度提升仅13.95%,而FDA中含有较多煤粉,灼 烧减量达到30%,较难利用,为进一步提高FDA的利 用率,故后续试验选择FDA与FDB比例40:60。试验 表明:随着FDB掺量增加,聚合物的抗压强度逐步增 加。这是因为,一方面FDA中的煤粉不参与碱激发反 应,影响试样的致密度,另一方面除尘灰粉末中的SiO₂ 和Al₂O₃在碱激发作用下生成的产物主要以凝胶相的形 式分布在粉料的表面周围,从而在粉料的颗粒间形成



了"桥接"的作用,使试样具有强度表现^[16]。而FDB较 FDA有更高比例的SiO₂和Al₂O₃含量,抗压强度表现更 优异。

2.2 水灰比对抗压强度影响

水灰比对除尘灰基地质聚合物的抗压强度的影响 如图2所示。水灰比从15%上升到20%,聚合物抗压强 度呈现先上升后下降趋势,3天抗压强度上升7.6%,28 天抗压强度下降31.5%。水灰比从20%上升到30%,聚 合物抗压强度呈现上升趋势,3天抗压强度上升7.9%, 28天抗压强度下降30.68%。宏观角度分析:水灰比为 15%时,试样可成形,但粉料干燥,脱模时模具内壁阻 力过大,易损伤模具;水灰比为20%时,试样可成形目 易脱模;水灰比为25%时,试样虽可脱模,但整体湿 润,脱模时易附着在模具上;水灰比为30%时,试样含 水量偏高,在成形压力超过45 MPa时出现胶体挤出现 象,脱模时会导致棱角处断裂,影响强度测量。微观 角度分析:水参与原料分解,反应过程如图3所示。除 尘灰粉末中的Si-O和Al-O在碱激发作用下断裂,并 释放出硅铝四面体、硅氧四面体和铝氧四面体,通过 聚合形成不定形的—Si—O—Al—O—结构,随后发生 脱水反应,形成地质聚合物。20%水灰比的情况下, 大部分除尘灰粉末颗粒被破坏,再给予成形压力,使 得OH 离子与颗粒之间充分接触,利于粉末中Si⁴⁺和Al³⁺ 的链接反应,所以抗压强度表现更优异。反观水灰比 较高的情况,一方面过多的水会阻碍成形过程中的脱 水反应,从而影响缩聚反应的整体进程;另一方面高 含水量会导致地质聚合物内部湿度与空气湿度存在差 异,使内部游离水移动到低湿度的聚合物表面,未反 应的Na⁺离子与空气中的CO₂结合生成碳酸盐,引发泛 碱现象,影响试样养护。综合各种因素,故选择水灰 比20%。



Fig. 2 Effects of water-to-ash ratios on the compressive strengths



图3 地质聚合物反应原理 Fig. 3 Geopolymer reaction principle

2.3 水玻璃浓度对抗压强度影响

水玻璃浓度对除尘灰基地质聚合物的抗压强度的 影响如图4所示,当水玻璃浓度从25%上升至35%, 聚合物抗压强度呈现上升趋势,3天抗压强度上升 82.88%,28天抗压强度上升90.43%。当水玻璃浓度 35%上升至40%,聚合物抗压强度呈现下降趋势,3 天抗压强度下降10.68%,28天抗压强度下降23.80%。 水玻璃浓度决定了溶液中SiO₂和Na₂O的浓度。试验表 明:水玻璃浓度的增加,溶液表现则更粘稠,同时溶 液中SiO₂和Na₂O的浓度增加,从而加速碱激发反应速



度。当水玻璃浓度为25%时,SiO₂和Na₂O浓度较低,聚 合物成形过程中所生成水化硅酸钠(Na₂SiO₃·nH₂O) 和水化硅酸铝钠(Na₂Al₂Si₂O₈·nH₂O)较少,导致抗 压强度较低。当水玻璃浓度增加到35%时,参与碱激发 反应的除尘灰粉末比例提高,生成更多的凝胶产物, 因此试样抗压强度更高。当水玻璃浓度上升到40%时, 虽溶液中过高含量的SiO₂和Na₂O会提高激发速度,但 同时会加快生成水化产物的速度,这些水化产物由硅 氧四面体和碱金属离子形成的网络结构组成,具有凝 胶性质,其覆盖在除尘灰粉末表面,阻碍除尘灰表面 Al³⁺、Si⁴⁺和Ca²⁺的进一步溶出,从而阻碍整体反应进 程,并且,高浓度水玻璃溶液因为碱含量过高会引起 泛碱现象,不利于地质聚合物养护阶段成形。

2.4 水玻璃模数对抗压强度影响

水玻璃模数对除尘灰基地质聚合物的抗压强度的 影响如图5所示。当模数从1.0上升至2.2时,聚合物抗 压强度呈现下降趋势,3天抗压强度下降37.36%,28天 抗压强度下降33.06%,当模数从0.7上升至1.0时,聚合 物抗压强度呈现上升趋势,3天强度上升29.91%,28天 抗压强度上升17.57%。水玻璃模数决定了聚合物形成 和硬化过程的速率和程度,其存在最佳模数。当水玻 璃模数大于1时,高模数水玻璃溶液不仅粘度较大,并 且NaOH浓度更低,碱性相对较弱。碱激发过程中,生 成的游离态低聚铝硅配合物含量较低,降低了聚合反 应的速度,使得脱水速率减缓,导致成形过程中缩聚 反应生成的水过多,阻碍缩聚反应,因此聚合物凝胶 结构不致密且无连续,抗压强度较低。另一方面,高 模数水玻璃中存在过量游离Na₂O,与空气中的CO₂或溶 解在水中的CO2反应,形成碳酸盐析出,延迟聚合反应 的固化时间,对试样内部结构密度有较大影响,抗压 强度较低。当水玻璃模数小于1.0时,虽然溶液碱性增



Fig. 5 Effects of water glass moduli on the compressive strengths

强并且对硅铝组分从原料中溶出有利,但可溶性硅数 量少对溶出硅铝组分的再聚合不利,从而阻碍了碱激 发的效果。综上所述,只有在水玻璃模数适当时,除 尘灰中的活性成分才能充分激发,强度表现更优秀。

2.5 成形压力对抗压强度的影响

成形压力对除尘灰基地质聚合物的抗压强度的影 响如图6所示。随着成形压力的增加,聚合物的抗压强 度呈现上升趋势并在75 MPa时出现拐点。成形压力是 压制成形地质聚合物制备过程中施加在试样上的力, 通过调节成形压力,可以控制地质聚合物的致密度, 从而实现材料性能的优化。当成形压力为30 MPa时, 3 天抗压强度10.59 MPa, 28天抗压强度13.88 MPa, 抗压 强度上升31.06%。由于成形时施加的压力较低,导致 除尘灰粉末中活性成分接触结合不够紧密,不利于粉 末中物化反应进行,所以聚合物前期抗压强度较低, 随养护时间推移,粉末间充分反应,所以聚合物28天 强度上升幅度更高。当成形压力为60 MPa, 3天抗压强 度15.08 MPa, 28天抗压强度16.72 MPa, 抗压强度提 高10.21%。由此表明,高成形压力下,一方面活性成 分间接触更紧密,改善了聚合物的颗粒排列和结构形 态,抗压强度随之提高,另一方面,高成形压力进一 步提升粉末中的SiO₂和Al₂O₃在成形过程中反应程度, 大大缩短养护时间,因此,试样3天强度更高,28天 抗压强度上升幅度较小。当成形压力上升至75 MPa, 3天抗压强度15.41 MPa, 28天抗压强度16.94 MPa, 提 高9.92%,过高的成形压力可能导致剪切破坏或应力集 中,由于分子间的相互作用力,试样会产生"弹性后 效",不利于试样成形,本试验75 MPa成形压力下制 备试样,试样脱模较为困难,且对模具有损害,会出 现别弯现象。故试样最优成形压力为60 MPa。





3 正交优化试验

正交试验的直观分析是首先计算每个因素水平 的均值,从而得到各个因子的极差,利用极差的大小 来确定因子对性能的影响,极差大的因子影响性能较 大。为确定水灰比,水玻璃浓度,水玻璃模数,成形 压力对压制成形制备除尘灰基聚合物抗压强度影响的 大小,进行了四因素三水平的正交试验。各因素水平 的取值如表2所示,试验结果如表3所示。

表2 正交试验表 Table 2 Orthogonal test table

水平	A水灰比	B浓度	C模数	D成形压力	
1	17	32	0.7	30	_
2	20	35	1.0	45	
3	23	38	1.3	60	

表3 正交试验结果及分析 Table 3 Orthogonal test results and analysis

编号	A水灰比	B浓度	C模数	D压力	28天强度
1	1	1	1	1	8.95
2	1	2	2	2	14.64
3	1	3	3	3	19.46
4	2	1	2	3	16.37
5	2	2	3	1	15.83
6	2	3	1	2	9.93
7	3	1	3	2	15.35
8	3	2	1	3	16.34
9	3	3	2	1	16.94
均值1	14.35	13.56	11.74	13.91	
均值2	14.04	15.60	15.98	13.31	C>D>A> B
均值3	16.21	15.44	16.88	17.39	
极差	2.17	0.16	5.14	4.08	

从表3可以看出,各影响因素对地质聚合物抗压强 度的影响由大到小依次是水玻璃模数,成形压力,水 灰比,水玻璃浓度,最优试验方案为:水灰比17%,水 玻璃浓度38%,水玻璃模数1.3,成形压力60 MPa;其 28天抗压强度为19.46 MPa。次优选方案为:水灰比为 23%,水玻璃浓度38%,模数1.0,成形压力30 MPa; 其28天抗压强度为16.94 MPa。

从图7可以看出,影响除尘灰基地质聚合物抗压 强度的关键在于水玻璃模数的高低,其直接影响激发 剂中Na₂O和SiO₂的含量;成形压力更有助于加快反应 的进行程度;选择合适的工艺参数,可进一步提高除 尘灰粉末中SiO₂和Al₂O₃之间的反应比例。成形压力



图7 水灰比、水玻璃浓度、水玻璃模数、成形压力参数对抗压强 度的影响

Fig. 7 Effects of water-to-ash ratio, water glass concentration, water glass modulus, and molding pressure parameters on the compressive strengths



(a) 30 MPa聚合物试样 图8 成形压力试验组微观形貌 Fig. 8 Microscopic morphologies of the molding pressure test group

且表面裂缝较浅,因为高成形压力大大缩短粉末中的 SiO₂和Al₂O₃在成形过程中反应时间,从而减少干湿循 环造成的水分损失,所以抗压强度表现更优异。

图9a与图9b相比较,可观察到图9a中除尘灰基体

决定除尘灰粉末之间的结合程度,而水玻璃浓度则决 定了激发剂的含量,水灰比决定了聚合物试样内部的 流动性。综合考虑以上四个因素,我们得出最优方案 $A_1B_3C_3D_3$

微观形貌和能谱分析 4

分别对成形压力试验组和水玻璃模数试验组试样 的微观形貌进行了表征,从图8和图9中我们可以看出 试样表面存在裂缝,因为室温养护的条件下,聚合物 内部的水发生干湿循环,由外向内的物质转化速度不 均匀导致凝胶重组与坍塌发生,使得外部表皮有碎块 状试样剥落。

图8a与图8b中可观察到成形压力60 MPa较30 MPa 制备的试样有害孔的数量明显减少,整体更致密。并



(b) 60 MPa聚合物试样

与地质聚合物凝胶组织的结合更加紧密,基体组织中 裂纹的数量较少,这是因为低模数水玻璃作为碱激发 剂,可为聚合反应提供高碱和可溶性Si元素环境,快速 破坏Si-O和Al-O而形成-Si-O-Al-O-结构,所



(a) M=1.0的地质聚合物试样



(b) M=2.2的地质聚合物试样

图9 水玻璃模数试验组微观形貌 Fig. 9 Microscopic morphologies of the water glass modulus test group

以产生凝胶组织量较多。模数为2.2的水玻璃作为碱激 发剂较低模数水玻璃碱性偏低,又因除尘灰中的SiO2和 Al₂O₃活性较低,图9b中可看到生成凝胶量较少,以及 部分未反应的除尘灰颗粒只能作为填充料镶嵌在凝胶 体中,凝胶组织无连续性,无法紧密结合,导致抗压 强度较低。另外可观察到,除尘灰基地质聚合物微观 形貌表现为无序混乱的特点,球形除尘灰与无定形凝 胶相共存,断面被不规则的无定形物质所包裹,表4是 其组织的凝胶成分,主要为碱激发除尘灰形成的N-A-S-H凝胶(钠铝硅酸盐水化物)和引入除尘灰中Ca²⁺形 成的C-A-S-H凝胶(钙硅铝酸盐水化物),能谱分析同 时检测到两者为混合物,判断为C-N-A-S-H凝胶产物,

表4 除尘灰基地质聚合物凝胶能谱分析 Table 4 Energy spectroscopy analysis of foundry dust base geopolymer gels

元素	A/wt%	B/wt%
С	26.18	29.18
0	33.02	34.41
Na	3.54	5.70
Al	5.67	10.10
Si	20.37	42.28
Ca	11.22	3.24

其中C-A-S-H凝胶和C-N-A-S-H凝胶的强度表现更为优 异^[17],随着养护时间推移,聚合物表面的Na⁺和除尘灰 內部分解的Ca²⁺相互发生置换反应,所以N-A-S-H凝胶 逐步向C-N-A-S-H凝胶转变,这也是养护期间强度提升 的主要原因,但由于干湿循环的水分损失和养护期间 与空气中CO₂反应导致Na⁺的损失,会严重阻碍凝胶组 织的生成,这是聚合物养护期间强度上升逐渐平缓的 主要原因。

5 结论

(1)通过压制成形方法研究了铸造除尘灰制备高强度地质聚合物的可行性,地质聚合物抗压强度随着铸造除尘灰成形压力增加呈现上升趋势,随着水灰比、水玻璃模数和浓度等因素的上升,呈现先上升后下降的趋势。

(2)地质聚合物强度影响因素从大到小分依次为 水玻璃模数>成形压力>水灰比>水玻璃浓度。正交优选 参数为:水灰比为17%,水玻璃浓度38%,模数1.3,成 形压力60 MPa,其28 天抗压强度19.46 MPa。

(3)地质聚合物随养护时间推移,低模数水玻璃 作为碱激发剂可使地质聚合物内部生成更多连续相的 凝胶;高成形压力下制备的地质聚合物内部结构更为 致密,进而显示出更高的抗压强度。

参考文献:

- PAPA E, MEDRI V, PAILLARD C, et al. Geopolymer-hydrotalcite composites for CO₂ capture [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 237: 117738.
- [2] ZHANG Z, ZHU Y, YANG T, et al. Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: a case study of high-magnesium nickel slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 141: 463–471.
- [3] 龚小龙,樊自田,刘富初,等.少耗水量滚筒式水玻璃旧砂湿法再生方法 [J].华中科技大学学报(自然科学版),2018,46 (11):116-120.
- [4] 杨致远,龚小龙,胡胜利,等.粘土砂铸造中除尘灰的浮选分离煤粉的研究 [J].铸造,2021,70(2):214-218.
- [5] 李倩倩,龚小龙,胡胜利,等.粘土砂铸造除尘灰改性热硬化水玻璃砂 [J].铸造,2022,71 (11):1403-1406.
- [6] 许泽胜,王森彪,舒元锋,等. 铸造除尘灰的特性及回收煤炭资源的研究 [J]. 铸造,2021,70(12): 1440-1446.
- [7] 林鹏飞. 湿型砂造型主要材料特性及配比工艺方案 [J]. 铸造, 2021, 70(7): 839-843.
- [8] 郭连杰,吴勇生,李如燕,等.铸造旧砂热法再生粉尘-粉煤灰基地质聚合物材料性能研究 [J].铸造,2013,62 (9):905-909.
- [9] ZHANG Z, PROVIS J L, REID A, et al. Fly ash-based geopolymers: the relationship between composition, pore structure and efflorescence [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 64: 30–41.
- [10] BAJPAI R, CHOUDHARY K, SRIVASTAVA A, et al. Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254: 120–147.
- [11] HEATH A, PAINE K, MCMANUS M. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 78: 75–83.
- [12] ZHANG Z, PROVIS J L, REID A, et al. Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction [J]. Construction and Building Materials, 2014, 56: 113–127.
- [13] SALEHPOUR S, RAFIEIAN F, JONOOBI M, et al. Effects of molding temperature, pressure and time on polyvinyl alcohol nanocomposites properties produced by freeze drying technique [J]. Industrial Crops and Products, 2018, 121: 1–9.

- [14] 樊自田,朱以松,董选普,等.水玻璃砂工艺原理及应用技术 [M]. 2版.北京:机械工业出版社, 2016.
- [15] ZHUANG X Y, CHEN L, KOMARNENI S, et al. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 125: 253–267.
- [16] PANDA B, PAUL S C, MOHAMED N A N, et al. Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar [J]. Measurement, 2018, 113: 108–116.
- [17] 王晴,康升荣,吴丽梅,等.地聚合物凝胶体系中N-A-S-H和C-A-S-H结构的分子模拟 [J]. 建筑材料学报,2020,23 (1):184-191.

Preparation and Properties of Foundry Dust Based Geopolymer

ZHANG Yu-hang¹, FAN Suo¹, GONG Xiao-long², FENG Guang-hai¹

(1. School of Mechanical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

Geopolymer was prepared by the compression molding method using foundry dust and water glass as raw materials. The effects of foundry dust ratio, water-to-ash ratio, water glass concentration and modulus, and molding pressure on the compressive strength of foundry dust based geopolymer are studied through single-factor experiments and orthogonal experiments. Scanning electron microscopy and energy spectrum analysis are conducted to characterize the microscopic morphology and composition of the geopolymer. The study shows that the compressive strength of foundry dust based geopolymer increases with the increase of molding pressure, and initially increases and then decreases with the increase of water-to-ash ratio, water glass concentration, and modulus. The magnitude of the influence of each factor is as follows: water glass modulus >molding pressure>water-to-ash ratio>water glass concentration. The optimal parameters are water-to-ash ratio of 17%, water glass concentration of 38%, modulus of 1.3, molding pressure of 60 MPa, and compressive strength of 19.46 MPa after 28 days. The low modulus of water glass promoted the formation of gel phase, and the high molding pressure made the internal structure of the sample more compact, thus improving the compressive strength of the foundry dust based geopolymer.

Key words:

solid waste utilization; foundry dust; press forming; geopolymers; water glass