



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114276034 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 05

(21) 申请号 202210093077.2

(22) 申请日 2022.01.26

(71) 申请人 南京工业大学

地址 210000 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 王俊 郑楚继

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所  
(普通合伙) 32249

代理人 徐激波

(51) Int. Cl.

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 7/14 (2006.01)

C04B 28/00 (2006.01)

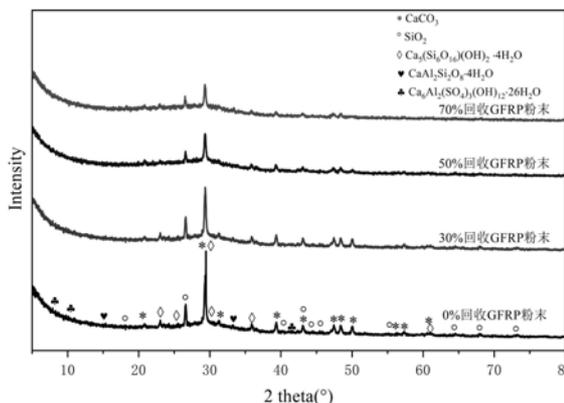
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比及制备方法,该胶凝材料包括以下重量百分比的组份:回收GFRP粉末为5%~42%,矿渣为17%~53%,碱激发溶液为40%~47%,其中碱激发溶液浓度为75%~85%;碱激发溶液模数为1.3~1.5;液固比为0.7~0.9。本发明以回收GFRP粉末和矿渣为地聚物的前驱物,通过合理的材料组合与配比,形成回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物,降低GFRP废弃物对环境的污染和资源浪费,改善矿渣地聚物在制备过程中的闪凝问题及养护时收缩性大的问题。既可用替代水泥胶凝材料制备地聚物混凝土也可直接当做粘结材料。



1. 一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比,其特征在于:包括以下重量百分比的组份:

回收GFRP粉末 5%~42%,

矿渣 17%~53%,

碱激发溶液 40%~47%,

其中碱激发溶液浓度为75%~85%;碱激发溶液模数为1.3~1.5;液固比为0.7~0.9。

2. 根据权利要求1所述的一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比,其特征在于:所述回收GFRP粉末的重量百分比为17.7%,矿渣的重量百分比为41.2%,碱激发溶液的重量百分比为41.1%,碱激发溶液浓度为80%;碱激发溶液模数为1.5;液固比为0.7。

3. 根据权利要求1所述的一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比,其特征在于:所述回收GFRP粉末的 $d_{50}$ 不超过14 $\mu\text{m}$ ,矿渣的 $d_{50}$ 不超过12 $\mu\text{m}$ ,其中 $d_{50}$ 为颗粒累积分布为50%的粒径。

4. 根据权利要求1所述的一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比,其特征在于:所述碱激发溶液为将氢氧化钠溶液加入硅酸钠溶液以调整到设计模数。

5. 上述权利要求1、2、3或4的回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 先在行星式水泥胶砂搅拌机倒入上述重量百分比的GFRP粉末及矿渣,低速干拌1min;

2) 然后将提前一天制备的碱激发溶液注入其中,低速搅拌2min;再高速搅拌3min;

3) 搅拌完成后立即进行成型,将40×40×160mm模具固定在振实台,把胶凝材料分两次装进模具;在水泥胶砂振动台上振实成型,刮平表面,并在表面覆盖保鲜膜,以免水分蒸发;

4) 室温下静置一天后脱模,放入标准养护室,分别养护至相应龄期。

## 一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域,具体涉及回收GFRP粉末的再利用方法,将回收GFRP粉末和矿渣作为碱激发活性材料,进行二元地聚物胶凝体系的配比设计、制备方法及其优化。

### 背景技术

[0002] 纤维增强树脂基复合材料(FRP)已广泛用于航空航天、能源和基础设施等领域。随着复合材料的快速发展,其废弃物的回收问题日渐突出。尤其是热固性树脂基复合材料具有不溶的特点,难以回收。目前热固性复合材料回收可分为三大类:机械回收法、热解回收法、化学回收法。机械回收法工艺简单,多用做填料或者生产低端复合材料。热解回收法需要在不低450℃炉中降解树脂,能耗很高。化学回收法使用的有机溶剂降解树脂,容易造成环境污染。因此开发经济、合理、绿色、环保的复合材料回收利用方法是目前亟待解决的问题。

[0003] 地聚物是以天然铝硅酸盐矿物或工业固体废弃物(如粉煤灰、矿渣、硅灰、偏高岭土等)为主要原料,在碱激发剂作用下形成由硅氧四面体与铝氧四面体聚合而成,结构上具有空间三维网络状键接结构的无定形非晶态的新型无机硅铝质胶凝材料。

[0004] 玻璃纤维复合材料(GFRP)是目前应用最广的复合材料之一,拉挤成型的GFRP制品主要含有约70%的玻璃纤维和30%的树脂(如环氧树脂,不饱和树脂等),其纤维最主要的成分为二氧化硅、氧化铝及氧化钙,虽然玻璃纤维(长纤维或短纤维)与碱溶液反应很慢,基本可以认为其没有碱激发活性,但玻璃纤维粉末或玻璃粉末粒径达到和粉煤灰差不多的范围时,则可以和碱溶液发生反应生成硅氧四面体和铝氧四面体,而根据(“A ternary optimization of alkali-activated cement mortars incorporating glass powder, slag and calcium aluminate cement”,He等,页码117983,Construction&Building Materials,2020年)树脂在地聚物中的含量不超过10%时,能够改善地聚物的微观结构,并能提高地聚物侵蚀性暴露环境中的耐久性。

[0005] 目前已有的GFRP粉末都将GFRP粉末作为细骨料替代河砂制备水泥砂浆, (“Assessment of glass fibre reinforced polymer waste reuse as filler in mortars”,Farinha等,第1579-1594页,Journal of Cleaner Production,2019年),但将碱激发回收GFRP粉末与矿渣协同制备地聚物的研究尚属空白。

[0006] 本专利相较于专利号202010625749.0,区别在于1)所用前驱物种类得到精简,专利号202010625749.0中所用前驱物包括回收GFRP粉末、回收BFRP粉末、偏高岭土、粉煤灰、矿渣、PVA纤维以及纳米粒子,制备繁琐,而本专利的前驱物仅有矿渣及回收GFRP粉末,易于施工;2)专利号202010625749.0中矿渣掺量不超过5%,否则胶凝材料将瞬凝,无法施工,而本专利大幅提高回收GFRP粉末及矿渣的用量,矿渣掺量达到70%时,流动度及凝结时间仍然符合GB175-2007《通用硅酸盐水泥》规范要求;3)按照本专利配比的地聚物胶凝材料比专

利号202010625749.0中地聚物强度大幅提高;4) 专利号202010625749.0主要制备碱激发地聚物混凝土,而本专利主要设计了碱激发地聚物胶凝材料,既可用于制备地聚物混凝土也可直接当做粘结材料。

[0007] 本专利将回收GFRP粉末与矿渣组合通过碱激发制备胶凝材料,不但有效解决了环境污染问题,还解决了地聚物收缩性大,易产生收缩裂缝的问题,为复合材料的回收再利用开拓便捷、绿色环保的新途径,具有较强经济效益。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的是针对GFRP废弃物回收利用难以及碱激发矿渣易闪凝的问题,以回收GFRP粉末和矿渣为地聚物的前驱物,通过合理的材料组合与配比,形成回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物,降低GFRP废弃物对环境的污染和资源浪费,改善矿渣地聚物在制备过程中的闪凝问题及养护时收缩性大的问题。

[0009] 本发明采用的技术方案为:

[0010] 一种回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料优化配比,包括以下重量百分比的组份:

[0011] 回收GFRP粉末 5%~42%,

[0012] 矿渣 17%~53%,

[0013] 碱激发溶液 40%~47%,

[0014] 其中碱激发溶液浓度为75%~85%;碱激发溶液模数为1.3~1.5;液固比为0.7~0.9。

[0015] 作为优选,所述回收GFRP粉末的重量百分比为17.7%,矿渣的重量百分比为41.2%,碱激发溶液的重量百分比为41.1%,碱激发溶液浓度为80%;碱激发溶液模数为1.5;液固比为0.7,28天抗压和抗折强度最高,且凝结时间和流动性满足GB175-2007《通用硅酸盐水泥》规范要求。

[0016] 作为优选,所述回收GFRP粉末的 $d_{50}$ 不超过14 $\mu\text{m}$ ,矿渣的 $d_{50}$ 不超过12 $\mu\text{m}$ ,其中 $d_{50}$ 为颗粒累积分布为50%的粒径。

[0017] 所述回收GFRP粉末及矿渣的主要化学成分如表1所示:

[0018] 表1回收GFRP粉末及矿渣的主要化学成分(%)

化学成分(%)	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Loss	Total
回收GFRP粉末	20.57	3.45	10.62	33.71	0.63	0.98	0.32	0.21	28.12	99.12
矿渣	34.15	6.04	17.78	34.46	1.03	1.65	0.27	0.39	0.84	96.61

[0020] 作为优选,所述碱激发溶液为将氢氧化钠溶液加入硅酸钠溶液以调整到设计模数。

[0021] 上述回收GFRP粉末与矿渣基地聚物胶凝材料的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 1) 先在行星式水泥胶砂搅拌机倒入上述重量百分比的GFRP粉末及矿渣,低速干拌1min。

[0023] 2) 然后将提前一天制备的碱激发剂溶液注入其中,低速搅拌2min;再高速搅拌3min。

[0024] 3) 搅拌完成后立即进行成型,将40×40×160mm模具固定在振实台,把胶凝材料分

两次装进模具。在水泥胶砂振动台上振实成型,刮平表面,并在表面覆盖保鲜膜,以免水分蒸发。

[0025] 4) 室温下静置一天后脱模,放入标准养护室(温度 $(20\pm 2)$ ℃,湿度 $>95\%$ )分别养护至相应龄期。

[0026] 本发明的地聚物胶凝材料具有较高强度的关键在于配合比设计。玻璃纤维复合材料(GFRP)中纤维最主要的组分为 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,当GFRP粉碎粒径到40~50微米,能在碱环境中能释放硅氧四面体与铝氧四面体,而适量的环氧树脂颗粒不仅可以填充胶凝材料中的空隙,而且能在地聚物产物之间形成聚合物桥,缓解荷载引起的内应力,发挥增韧作用;但是常温养护下单一碱激发回收GFRP粉末胶凝材料强度较低,同时纯矿渣地聚物胶凝材料由于其早期反应活性强,存在易闪凝影响施工,易收缩产生收缩裂缝,影响其实际工程应用,因此可以利用回收的GFRP粉末部分替代矿渣在碱激发作用下生成胶凝体,替代水泥类胶凝材料。

[0027] 回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料,可作为墙面修复材料,如有必要,未来可以将其运用在地聚物混凝土中,在工程应用中替代普通硅酸盐混凝土。

[0028] 本发明的有益效果:

[0029] 1) 可设计性强

[0030] 回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物能充分利用硅铝酸盐系纤维的碱激发活性,改善矿渣地聚物的闪凝特性,弥补回收GFRP粉末室温下反应慢的特点,形成两者协同工作、性能充分发挥的复合胶凝体系。

[0031] 2) 性能优化

[0032] 本发明获得了最优GFRP粉末/矿渣地聚物的配比。当30%回收GFRP粉末替代矿渣时,其胶凝材料流动度、初凝时间和终凝时间分别为202mm、148min及155min,符合GB175-2007《通用硅酸盐水泥》,解决了矿渣地聚物瞬凝问题,胶凝材料抗压强度及抗折强度比无GFRP粉末的矿渣地聚物均有一定程度的提高,其中抗折强度提高超过30%;

[0033] 3) 节能环保

[0034] 回收GFRP粉末无需进行纤维和树脂分离,在碱激发作用下生成胶凝体,替代水泥类胶凝材料,可有效解决GFRP回收利用难等问题,符合我国经济发展的“创新、协调、绿色”的理念。

## 附图说明

[0035] 图1为回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料GFRP含量变化的工作性能图;

[0036] 图2为回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料GFRP含量变化的力学性能图;

[0037] 图3为回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料GFRP含量变化的X射线衍射图。

## 具体实施方式

[0038] 下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细的说明。

[0039] 实施例1:回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料中,回收GFRP粉末的重量百分比为17.7%(与矿渣质量比为3:7),矿渣的重量百分比为41.2%,碱激发溶液的重量百分比为41.1%,碱激发溶液浓度为80%,碱激发溶液模数为1.5,液固比为0.7。

[0040] 如图1工作性能试验所示,与不含GFRP粉末的碱激发矿渣胶凝材料相比,GFRP粉末与矿渣质量比为3:7的碱激发胶凝材料的流动度提高10%;初凝结时间和终凝时间延长了30%,而碱激发单一GFRP粉末地聚物胶凝材料相较于含30%GFRP的碱激发胶凝材料,其流动度提高了35%,初凝结时间和终凝时间分别延长了22%及260%

[0041] 如图2养护龄期为28d的力学性能试验所示,随着GFRP粉末含量的增加,碱激发胶凝材料的抗压强度和抗折强度均先增后减。当GFRP粉末含量由0增至30%时,碱激发GFRP粉末-矿渣地聚物胶凝材料与单一矿渣地聚物胶凝材料相比,抗压强度上升了10%,抗折强度增加32%。

[0042] 实施例2:回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料中,回收GFRP粉末的重量百分比为29.41%(前驱材料质量的50%),矿渣的重量百分比为29.41%,碱激发溶液的重量百分比为41.1%,碱激发溶液浓度为80%,碱激发溶液模数为1.5,液固比为0.7。

[0043] 如图1工作性能试验所示,与不含GFRP的碱激发矿渣胶凝材料相比,含50%GFRP的碱激发胶凝材料的流动度提高21%;初凝结时间和终凝时间分别延长了31%,38%,

[0044] 如图2养护龄期为28d的力学性能试验所示,当GFRP粉末含量由30%增至50%时,抗压强度和抗折强度开始下降,分别下降了30%以及13%。

[0045] 实施例3:回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料中,回收GFRP粉末的重量百分比为41.18%(前驱材料质量的70%),矿渣的重量百分比为17.65%,碱激发溶液的重量百分比为41.1%,碱激发溶液浓度为80%,碱激发溶液模数为1.5,液固比为0.7。

[0046] 如图1工作性能试验所示,与不含GFRP的碱激发矿渣胶凝材料相比,含70%GFRP的碱激发胶凝材料的流动度提高29.8%;初凝结时间和终凝时间分别延长33.3%,38.7%,

[0047] 如图2养护龄期为28d的力学性能试验所示,当GFRP粉末含量由30%增至70%时,碱激发GFRP复合胶凝材料的抗压强度及抗折强度分别下降了40%及31%。

[0048] 如图3为不同GFRP含量(0%、30%、50%、70%)的回收GFRP粉末与矿渣二元地聚物胶凝材料的养护28天后的XRD图。从图中可以观测到,在20到35°范围内,碱激发GFRP-矿渣复合胶凝材料的反应体系中均存在有方解石( $\text{CaCO}_3$ )、水化硅酸钙( $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )以及少量未参与反应的 $\text{SiO}_2$ 。在30和50°附近, $\text{CaCO}_3$ 与 $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物的衍射峰存在较大部分的重叠。养护龄期为28d的纯矿渣地聚物胶凝材料的微裂纹较多,用30%回收GFRP粉末部分替代矿渣的地聚物胶凝材料微观形貌上相较于纯矿渣地聚物胶凝材料更为致密,地聚物基体表面被大量凝胶覆盖,而纯回收GFRP粉末胶凝材料微观结构较为松散,同时表面的粉状颗粒仍然较多。

[0049] 以上结合附图对本发明的实施方式做出详细说明,但本发明不局限于所描述的实施方式。对本领域的普通技术人员而言,在本发明的原理和技术思想的范围内,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变形仍落入本发明的保护范围内。

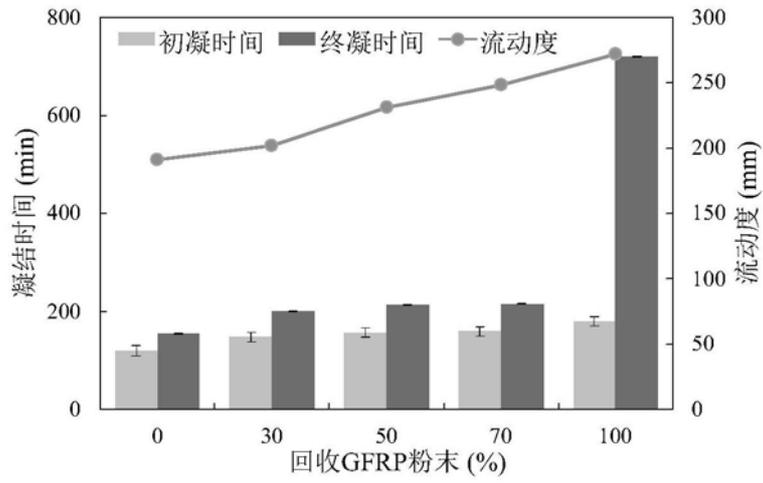


图1

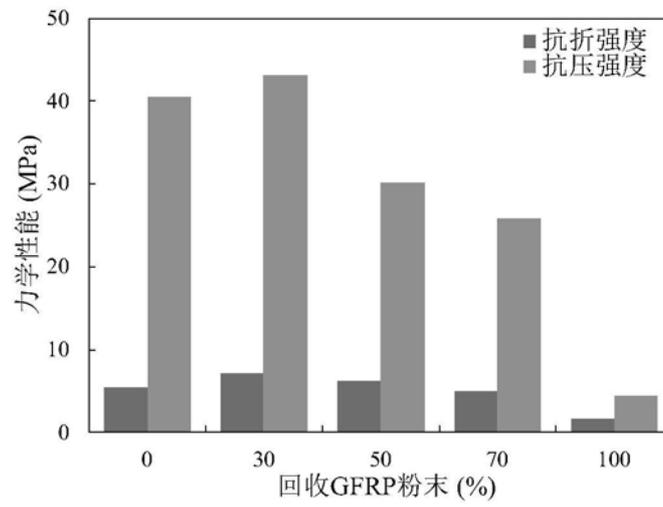


图2

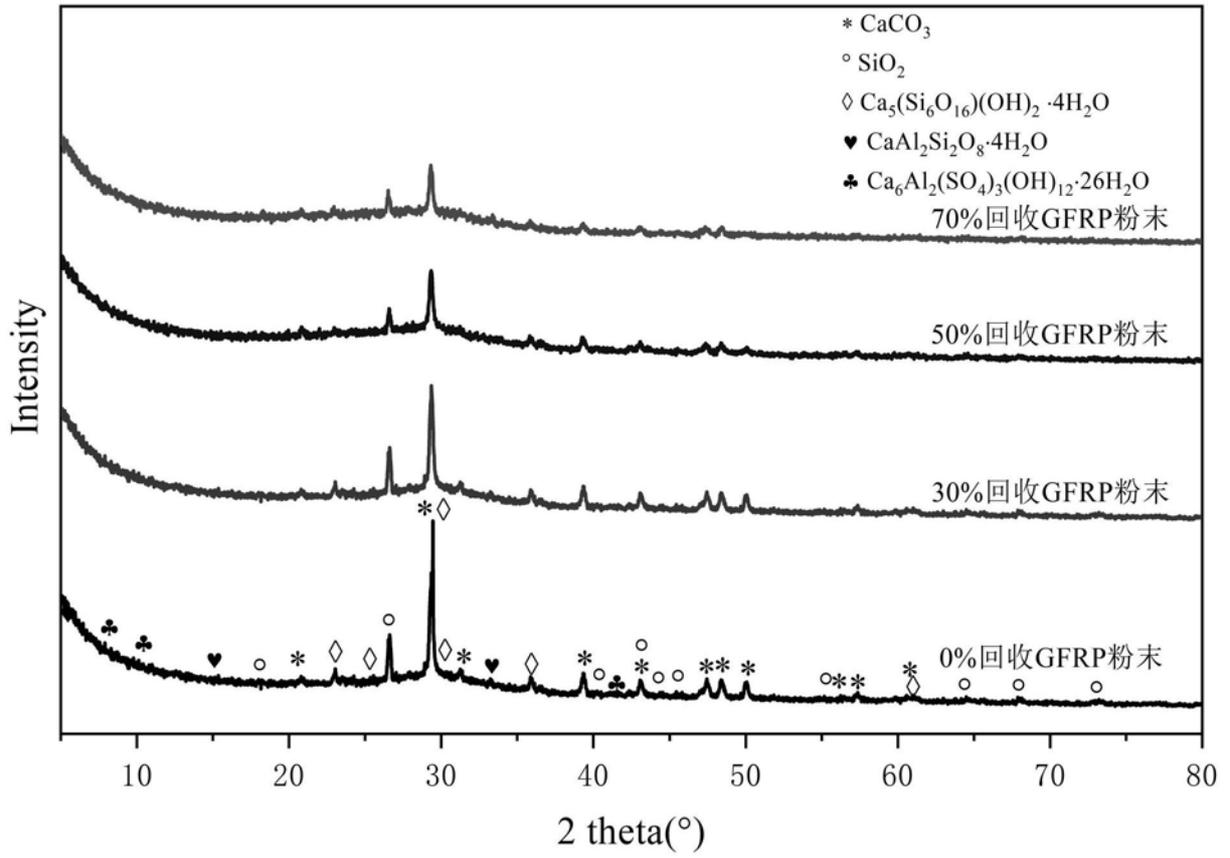


图3