

粉煤灰和偏高岭土的溶解动力学研究进展

黄宗贤, 王 强

(清华大学土木工程系, 北京 100084)

摘 要: 碱激发材料和矿物掺合料是 2 种重要的替代硅酸盐水泥的胶凝材料。由于这 2 种胶凝材料的原材料前驱体一般来自于工业固废, 因此被认为是低碳环保的新型绿色胶凝材料。这 2 种胶凝材料的性能往往取决于其前驱体的溶解活性。本文首先从基础的矿物溶解动力学基本理论出发, 综述了硅铝酸盐溶解的理论。其中, 反应级数和活化能是表征材料溶解性能最重要的 2 个参数。此外, 还综述了温度、碱度和机械研磨对粉煤灰和偏高岭土的溶解动力学的研究进展。

关键词: 溶解动力学; 粉煤灰; 偏高岭土; 缩核模型

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2507-10

网络出版时间: 2023-07-31



Research Development on Dissolution Kinetics of Fly Ash and Metakaolin

HUANG Zongxian, WANG Qiang

(Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Alkali-activated materials (ACMs) and supplementary cementitious materials (SCMs) are two important alternative binders to reduce cement consumption. The dissolution reactivity of the precursors of ACMs and SCMs, such as fly ash, is an important property to further understand the performance of both materials. This review represented the existing knowledge of the aluminosilicate dissolution theory in geology, mineralogy and zeolite material. The reaction order and activation energy are two important parameters used to characterize the reactivity of a material. In addition, the influences of temperature, alkali concentration and milling on the dissolution kinetics of fly ash and metakaolin were also reviewed.

Keywords: dissolution kinetics; fly ash; metakaolin; shrinking core model

在建筑材料领域, 发展绿色低碳的胶凝材料日益受到科研人员和工程界的关注。过去 20 年, 不同的新型低碳胶凝材料被研究者所提出^[1-2]。其中, 碱激发材料^[3-5]和矿物掺合料水泥^[6-8]是 2 种重要的降低水泥用量的方式, 这 2 种胶凝材料的前驱体或原材料主要是含有硅铝酸盐玻璃体的工业固体废弃物, 如粉煤灰和高炉矿渣。因此, 使用上述 2 种胶凝材料不仅可以减少行业水泥熟料的消耗从而实现绿色低碳, 同时还能够消纳固废, 减少环保压力。

碱激发材料和矿物掺合料能够提供胶凝材料强度的微观机理主要为: 1) 碱性条件下玻璃体的破坏和溶解; 2) 胶凝材料浆体中的离子发生聚合反应形成高比表面的凝胶提供强度。碱激发材料的这 2 个过程被称为解聚-缩聚过程^[9]。由于强碱性条件下前驱体的溶解速率较快, 而实际工程中固液比较低, 导致早期的浆体孔隙液便达到饱和, 开始发生缩聚反应, 因此无法将解聚-缩聚 2 个过程分开研究。目前大部分关于碱激发反应机理的研究主要集中在缩聚过程^[10-24]。此外, 也有学者研究了硅铝酸盐矿物

收稿日期: 2023-07-19。 修订日期: 2023-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52178225)。

第一作者: 黄宗贤(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王 强(1983—), 男, 副教授。

Received date: 2023-07-19. Revised date: 2023-08-05.

First author: HUANG Zongxian (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: huang-zx18@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: WANG Qiang (1983—), male, Associate Professor.

E-mail: w-qiang@tsinghua.edu.cn

的溶解^[25–32], 但是这些研究主要研究的溶解后期平衡状态下的溶液状态。此时溶液已经达到了溶解沉淀的平衡。此时溶液的状态只能表征凝胶产物或晶体产物的沉淀平衡常数, 而不能表征前驱体的溶解活性。

本文首先综述了地球化学和矿物学领域的溶解动力学基础理论, 重点综述了硅铝酸盐矿物和人工合成非晶体的溶解动力学研究, 其中, OH⁻反应级数和活化能(E_a)是最重要的 2 个参数。前者表征着碱度(OH⁻浓度)对材料溶解活性的影响; 后者则表征着温度对材料的溶解活性影响。在这些理论基础之上, 综述了粉煤灰和偏高岭土的溶解动力学的相关研究进展, 总结了 2 种材料的反应级数和活化能, 最后, 总结了目前这 2 种前驱体与溶解相关的尚未解决的问题, 为后续进一步研究提供了参考。

1 硅铝酸盐矿物溶解动力学

化学反应动力学理论中反应级数通常用来表述化学反应速率和反应物浓度之间的关系。已经有大

量学者对硅铝酸盐矿物溶解的反应级数进行了研究, 并提出了不同的动力学模型^[33–38]。对于 1 个基元反应, 其反应速率的公式通常如下:

$$r = k \cdot c^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

其中: r 为反应速率; k 为反应的速率常数; c 为溶剂反应物的浓度; n 为该反应关于溶剂反应物的反应级数; E_a 为该反应的活化能; R 为理想气体常数。式(1)结果表明, 影响化学反应速率最重要的 2 个参数是活化能 E_a 和反应级数 n 。活化能 E_a 可以表征反应速率受温度的影响程度。活化能的绝对值越大, 反应速率受温度影响的变化就越大。反应级数 n 的大小则可以表征反应速率受反应物浓度的影响程度。反应级数越大, 反应物浓度变化对反应速率影响越大。通常自然界中的矿物主要在酸性或碱性条件下发生溶解, 因此溶液中反应物主要是质子或者氢氧根。研究表明, 硅铝酸盐矿物的反应级数通常在 0.45±0.12 范围内^[34], 部分矿物的反应级数见表 1 中。

表 1 不同硅铝酸盐矿物在酸性和碱性条件下的溶解反应级数

Table 1 Reaction orders of different aluminosilicate minerals dissolved in acidic and alkaline solutions

Mineral	Chemical formula	Reaction order with H ⁺	Reaction order with OH ⁻	Reference
Quartz	SiO ₂	0.31	0.41	[39]
K-feldspar	KAlSi ₃ O ₈	0.50	0.82	[39–40]
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	0.40–0.46	0.38–0.57	[39–40]
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.13	1.02	[39]

1.1 碱性条件下硅铝酸盐反应机理和活化能

碱性条件下天然沸石、合成沸石以及人工合成的类沸石硅铝酸盐玻璃体的溶解规律已经被众多学者所研究^[41–56]。由于这些硅铝酸盐矿物中往往也含有 Ca, 在碱性条件下溶解的 Si 和 Al 会和 Ca 离子反应生成沉淀, 导致溶液中的 Si 和 Al 浓度不能客观表征 Si 和 Al 的溶解。通过大固液比溶解实验(固液比大于 100)可以降低甚至排除沉淀反应对溶液中 Si 和 Al 浓度的影响。为了描述反应机理和反应速率, 研究者提出了不同模型, 由 Nernst 提出的膜—控制理论被大家所广泛接受^[51]。该理论的公式表达如下^[57]:

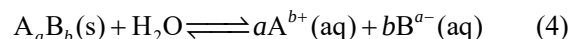
$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot S \cdot \delta}{V} (C_{eq} - C) = k \cdot S \cdot (C_{eq} - C) \quad (2)$$

其中: C 为溶液中溶解的离子浓度; t 为溶解的时间; D 为溶解离子扩散系数; S 为比表面积; δ 为流体边界层厚度; C_{eq} 为溶解的离子的平衡浓度。该理论能够计算并拟合大部分矿物的溶解速率^[58–62], 但该方

程并不能解释所有化合物的溶解规律。为了将该模型应用于其他实验, 研究者提出了 1 个经验方程^[63], 该方程能较好地解释矿物的溶解, 尤其是离子型矿物的研究^[64–69]。该方程式表达如下:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot S \cdot (C_{eq} - C)^n \quad (3)$$

其中: n 是化学式为 A_aB_b 化合物的化学计量数 a 和 b 之和。但式(3)仅仅只是 1 个实验总结的经验方程。Nancollas 等^[70]通过晶格 A_aB_b 溶解化学平衡的正向反应和逆向反应方程式(3)中的指数 n :



根据 Nancollas 等^[70], 反应式(4)的速率方程为:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot S - k \cdot S \cdot C^n \quad (5)$$

其中: $k_1 \cdot S$ 和 $k \cdot S \cdot C^n$ 分别为反应方程式(4)中的正向反应和逆向反应的反应速率。当溶解反应方程式(4)达到反应的平衡时, 其表观溶解速率(dC/dt)应等于零; 因此有:

$$k_1 \cdot S = k \cdot S \cdot C_{eq}^n \quad (6)$$

代入(5)后可得:

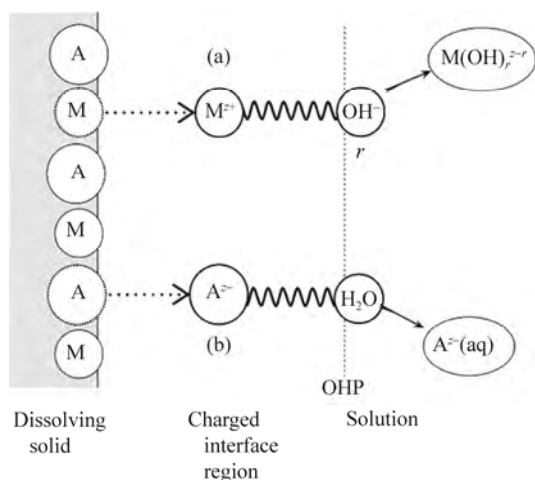
$$\frac{dC}{dt} = k \cdot S (C_{eq}^n - C^n) \quad (7)$$

基于方程(7), 可以通过溶解实验获得不同离子的溶解曲线, 从而计算该离子化学反应速率常数 k [56]。化学反应的速率常数 k 对温度和活化能(E_a)的依赖性由 Arrhenius 方程给出 [71]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (8)$$

1.2 碱性条件下硅铝酸盐反应级数

对于硅铝酸盐矿物的溶解的反应级数, Crundwell 综述了不同矿物的溶解研究, 并发现很多矿物呈现关于 H^+ 或 OH^- 的半阶反应级数(0.5 级) [33]。因此 Crundwell 提出了 1 个基于离子迁移的溶解模型 [33], 以此来解释反应级数中出现的半阶反应。根据 Crundwell, 矿物中离子的溶解可以分为 3 个步骤: 1) 最表层离子与固体表面之间的化学键断裂; 2) 离子从固体表面迁移至溶液; 3) 离子的溶剂化, 如图 1 所示。



(a) Breaking of a chemical bond between cation M^{2+} and solid surface, and the transfer of cation M^{2+} from the surface and formed complexes with OH^- ; (b) breaking of a chemical bond between anion A^{2-} and solid surface, as well as the transfer of cation anion A^{2-} and the solvation with water molecules.

图 1 碱性条件下矿物的溶解机理 [33]

Fig. 1 Dissolution mechanism in alkaline solution proposed by Crundwell [33]

该模型假设离子迁移速率决定溶解速率 [72-74], 阳离子和阴离子的 3 步溶解相互独立。但是由于溶液的电荷平衡, 因此阳离子和阴离子的迁移速率受到了电荷平衡的限制, 阴离子和阳离子的转移速率则必须保持一致。根据双电层理论 [33], 从固体表面到溶液可划分为 2 个电层: Helmholtz 层和 Gouy-

Chapman 层, 如图 2 所示。2 层之间的交界面为外 Helmholtz 层平面。Helmholtz 层($3 \times 10^{-10} m$)的厚度约为 3 至 5 个离子的半径, 是电势差变化最大的区域, 而该区域的电势差($\Delta\phi$)决定了离子迁移的速率 [33,75]。

M^{2+} 和 A^{2-} 的迁移速率可由下式给出:

$$r_M = k_+ \cdot [OH^-]^r \cdot e^{\frac{\alpha_+ F \Delta\phi}{RT}} \quad (9)$$

$$r_A = k_- \cdot e^{\frac{-\alpha_- F \Delta\phi}{RT}} \quad (10)$$

其中: k_+ 和 k_- 分别为阳离子和阴离子的速率常数; α_+ 和 α_- 分别为阳离子和阴离子的传递系数。阳离子和阴离子的迁移速率相等可知 $r_M = r_A$, 由上述方程可得式(11~12):

$$r = k_{OH} [OH^-]^{r(1-x_{OH})} \quad (11)$$

$$x_{OH} = \frac{\alpha_+}{\alpha_+ + \alpha_-} \quad (12)$$

由于大部分时候阳离子和阴离子的传递系数大致相等, 这导致 x_{OH} 约为 0.5。如果只有 1 个羟基离子与 $M^{2+}(r=1)$ 反应, 则在碱性溶液中的溶解级数为 0.5, 这与实验数据一致。该模型还可以解释其他 0.5 倍数的反应级数(0.5、1.0、1.5)。

1.3 固体颗粒的缩核模型

考虑到溶解过程中固体表面的变化, 研究者提出了缩核模型 [76]。该模型假定固体的颗粒为理想的球体。初始反应发生在粒子表面, 随着反应的进行, 反应生成的产物会沉积在颗粒表面上并形成反应壳。反应壳和未反应核之间的界面则是反应发生的地方, 如图 3 所示。

该模型描述了固体颗粒在 3 个步骤中的溶解:

1) 反应物从溶液扩散到颗粒表面; 2) 反应物通过产物壳扩散到未反应核的表面; 3) 在未反应的核表面上的反应。根据反应速率决定步骤的不同, 可以分为以下 3 种情况: 1) 溶解控制; 2) 溶液扩散控制; 3) 产物层扩散控制。这 3 种控制的方程式如下:

化学反应控制:

$$k_a t = 1 - \frac{R_c}{R} = 1 - (1 - \alpha_B)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

溶液扩散控制:

$$k_a t = 1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^2 = 1 - (1 - \alpha_B)^{\frac{2}{3}} \quad (14)$$

产物层扩散控制:

$$k_a t = 1 - 3 \left(\frac{R_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 = 1 - 3(1 - \alpha_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha_B) \quad (15)$$

其中： R_c 为未反应核的半径； R 为原反应颗粒的半径； α_B 为溶解颗粒的反应程度。通过缩核模型计

算的表观反应常数 k_a ，可以计算溶解反应的表观活化能^[27, 77–79]。

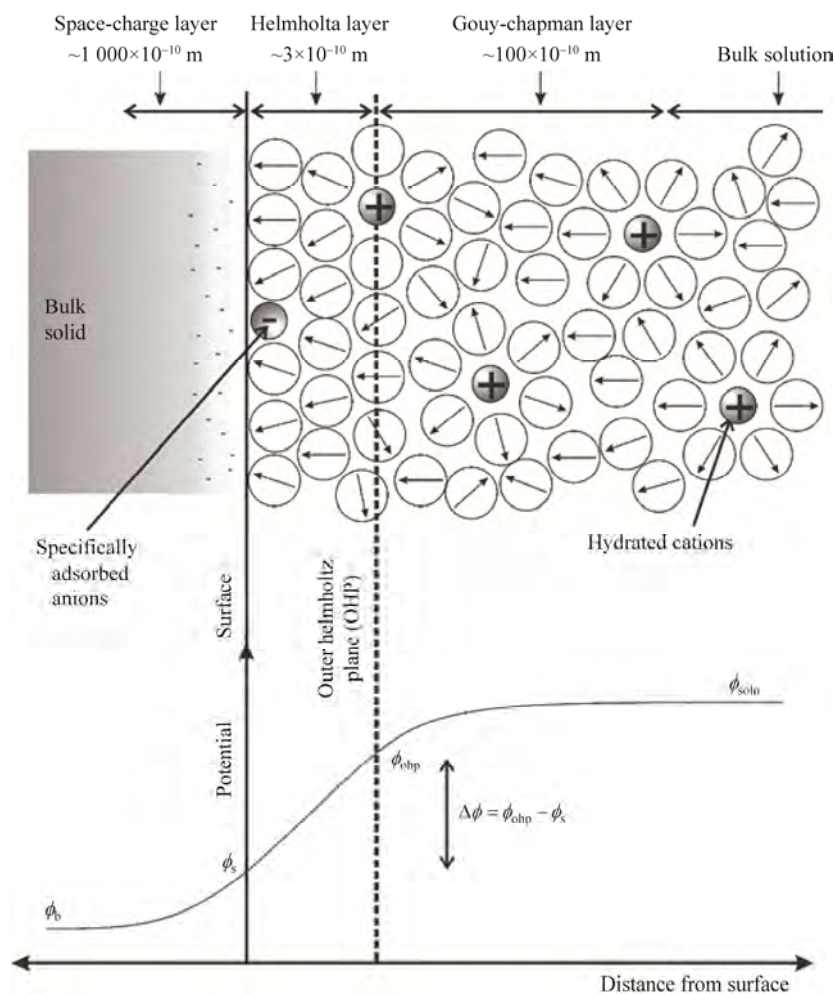


图2 固体表面和溶液之间电荷分布以及电势差^[33]

Fig. 2 Structure of charge and the potential difference between bulk solid and bulk solution^[33]

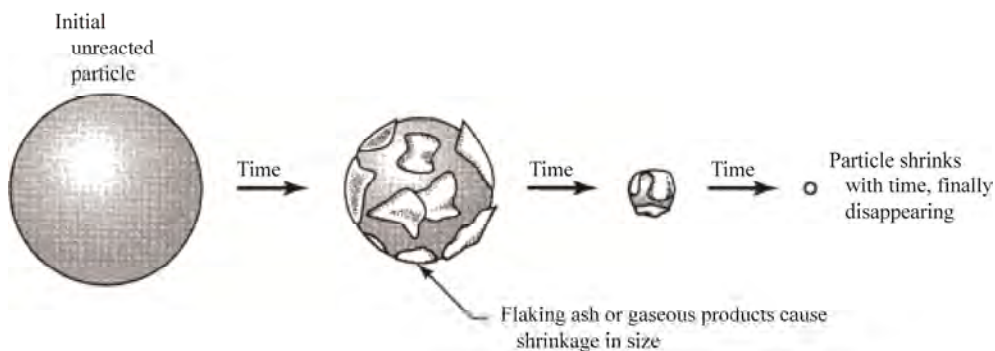


图3 缩核模型示意图^[76]

Fig. 3 Descriptive model of reacting solid particle^[76]

2 粉煤灰和偏高岭土的溶解活性

2.1 粉煤灰的溶解活性

研究人员对粉煤灰溶解规律进行了大量研究^[26–32]。

在粉煤灰化学组分中，Si 和 Al 的溶解是研究者主要研究的元素，研究表明了粉煤灰中 Si 和 Al 的同步溶解^[27, 80–82]，这一结果表明，粉煤灰的溶解是整体溶解，其玻璃体是均匀的；然而，也有研究表明，

粉煤灰玻璃体分为外部玻璃体和内部玻璃体^[27, 83], 这 2 种玻璃体的溶解活性不同^[27]。其中, 内部的玻璃体表现出比外部更高的溶解活性。外部玻璃体的溶解速率与 OH⁻ 浓度的 0.9~1.0 次方成正比, 而对于内部玻璃体, 溶解速率与 OH⁻ 浓度的 1.4 次方成正比^[27]。

OH⁻ 浓度是影响粉煤灰溶解行为的关键因素之一。反应物浓度和溶解速率之间的关系可以用第 1.2 节所述的反应级数定量表示。尽管多数研究表明, 较高浓度的 OH⁻ 会加速粉煤灰的溶解^[27, 32, 81-82], 但是很少有人定量研究考虑粉煤灰的反应级数。此外, 研究还表明, Si 和 Al 的反应级数不同。随着碱度的增加, Si 的溶解速率的增加明显高于 Al^[32, 81-82]。Li 等^[81]发现, 当 NaOH 浓度从 5 mol/L 增加到 10 mol/L 时, Si 溶解速率的提高程度低于 Al。然而, 当浓度增加到 15 mol/L 时, Si 的溶解速率提高程度则高于 Al。Li 等^[81]认为, 这是由于 Al(IV)—O—Si 的键比 Si—O—Si 弱, 当碱度低于 10 mol/L 时, 溶解状态是平衡的。而当碱度高于 10 mol/L 时, 这种平衡就会打破, 因为 Si—O—Si 键在更高的碱度下变得容易断裂。Jiang 等^[82]还发现, 提高 NaOH 浓度时, 粉煤灰溶解的 Si/Al 比率先降低, 然后随着浓度的增加而降低。

Brouwers 等^[27]计算了粉煤灰整体溶解的反应级数, 发现粉煤灰溶解关于 OH⁻ 的反应级数为 0.9~1.6。根据第 1.2 节中描述的 Crundwell 模型, 这可以通过 OH⁻ 的不同配位数 (2 或 3) 来解释。Hajimohammadi^[32]则认为, 较高浓度的 OH⁻ 会影响溶液中硅烷醇基团的比例, 从而影响 Si 的溶解速率。在高 pH 下, 体积较小的硅烷醇单体占主导地位并有助于溶解。而在低 pH 值下, 容易形成较大的硅酸盐并阻碍溶解或反应。但是这套理论仍然需要进一步研究和证实, 因为多聚硅酸根对溶解的阻碍作用缺乏明确的化学机理。

除了碱度, 温度对溶解的动力学和平衡也有相当大的影响。温度和溶解速率之间的关系可以用 1.1 节中描述的 Arrhenius 公式来表示。Mikuni 等^[29]发现在 25 °C 条件下, 无论采用多少碱度的溶液, 溶解都很缓慢。然而, 当温度提高到 80 °C, 即使是活性最低的粉煤灰, 也表现出很高溶解活性。Oey 等^[84]计算了粉煤灰的表现活化能约为 75 kJ/mol。Oey 等^[84]认为硅铝酸盐的活化能和其内部的平均化学键约束数量相关。对于粉煤灰, 打破 1 个原子化学键约束的平均能量约为 25 kJ/mol, 这与铝硅酸盐

和硅酸盐固体的一致^[85], 这一结果表明, 对于粉煤灰和其他硅酸盐, 打破 1 个原子的化学键约束所需的平均能量是相似的, 说明铝硅酸盐非晶相具有与硅铝酸盐晶体相似的化学环境。

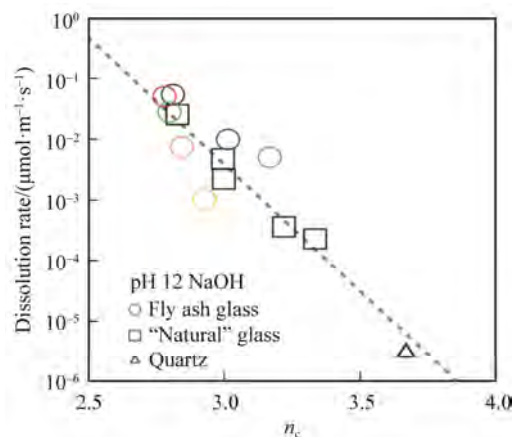


图 4 溶解速率(K)与 n_c 的函数, $K = K_0 \exp(-n_c E_a / k_B T)$ ^[85]
Fig. 4 Function of dissolution rate (K) vs. n_c , $K = K_0 \exp(-n_c E_a / k_B T)$ ^[85]

研磨是提高粉煤灰或其他固体废物反应活性的有效方法。研究表明, 磨细的超细粉煤灰相对于筛选的超细粉煤灰具有更高的活性^[86]。这是因为机械粉磨让粉煤灰出现了更多的“微结构破坏”^[86]。此外, 研究者还观察到机械粉磨对 Si 的溶解速率的提高要大于 Al^[32], 这有可能是机械粉磨在非晶相中引起的结构缺陷主要削弱 Si—O—Si 键, 使其更容易被破坏。如果只考虑表面积的增加, 无法解释 Si 溶解速率的增加高于 Al 的结论。关于 Si 和 Al 溶解活性的差异还需要进一步进行定量分析以确定活化能和反应速率。表 2 总结不同文献定量研究粉煤灰溶解动力学的模型以及计算得到的活化能和反应级数。

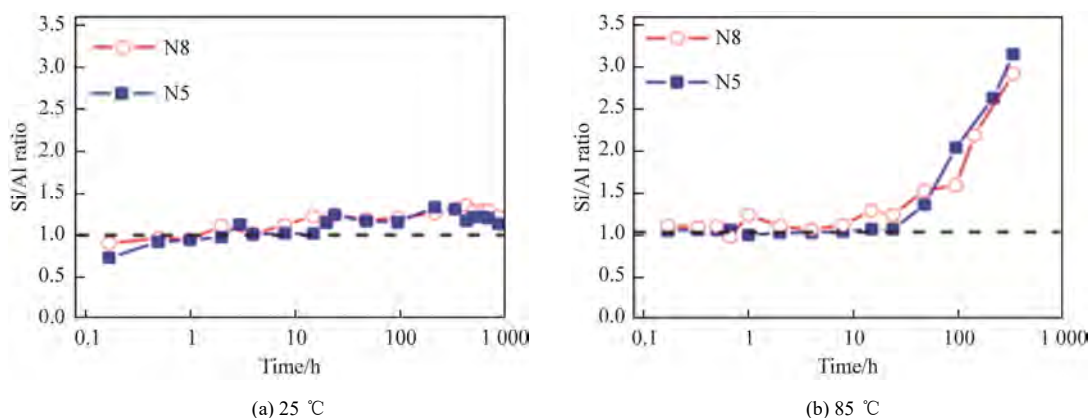
2.2 偏高岭土的溶解活性

偏高岭土的溶解机理比粉煤灰的溶解机理研究得相对更少。大多数研究都集中在地质聚合的解聚—缩聚的整体过程上, 而不是单一的溶解环节^[9-22]。在碱激发材料的早期反应中, Al 的溶解更快, 因为 Al—O—Si 键比 Si—O—Si 键弱^[23-24]。然而, Granizo 等^[88]研究表明, 在 25 °C 时, Si 和 Al 表现出同步溶解, Si/Al 在溶解过程中几乎没有变化, 见图 5a。但当溶解温度提高至 85 °C, 溶解的 Si/Al 在溶解后期迅速增加, 见图 5b, 这说明当温度提升的时候, 硅和铝的溶解一致性可能会被打破, 提高温度对硅溶解的促进作用要大于铝。

表 2 粉煤灰在碱性溶液中溶解的动力学模型、活化能和反应级数

Table 2 Kinetic model and parameters of a previous study on the dissolution of fly ash in alkaline solution

Dissolution model	Ratio	Solution	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Dissolution order	Reference
Modified shrinking core model: 1. Two regions, 2. Hollow sphere	100 mL/0.1 g	NaOH		0.97–1.60	[27]
Modified shrinking core model with grade N (chemical reaction control)	100 mL/2.5 g	KOH	102		[31]
Modified shrinking core model with grade N (chemical reaction control)	0.35 mL/1 g	KOH			[80]
Shrinking core model	100 mL/2.5 g				[81]
Shrinking core model under finite solution volume condition	100 mL/5 g	NaOH			[87]

图 5 偏高岭土在 5 mol/L 和 8 mol/L NaOH 溶液中在 25 °C 和 85 °C 条件下的溶解 Si/Al 比^[88]Fig. 5 Dissolved Si/Al ratio of metakaolin in 5 mol/L and 8 mol/L NaOH solutions at 25 °C and 85 °C^[88]

关于偏高岭土在碱性溶液中的溶解速率或溶解机理模型的研究较少, 大部分实验仅仅只是定性研究。仅有的模型定量研究主要集中在偏高岭土在酸性溶液中的溶解动力学^[89–96]。酸性和碱性条件下虽然溶解机理不同, 但是采用的溶解实验方法和动力学模型是相似的, 因此酸性条件下的溶解实验可以为后续碱性条件下的溶解动力学研究提供参考。文献中采用了不同的动力学模型来研究溶解的浓度曲线。其中, Hulbert 等^[89]和 Gajam 等^[90]使用了传统的成核方程^[97]来研究反应级数:

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha_{\text{Al}}} = kt^m \quad (16)$$

其中: 反应级数 m 通常在 1.10 至 1.55 的范围内。

Lima 等^[95–96]则采用改进了的缩核模型偏高岭土在 H_2SO_4 和 HCl 溶液中的溶解。改进的缩核模型假设了 2 种粒子形状: 球形和平板状。除了缩核模型外, Lima 还用了 3 个均相反应的模型作为与缩核模型的比较, 如表 3 所示。由表 3 可知, 从不同的模型导出的反应级数和活化能 E_a 是相似的, E_a 结果总结在表 4 中。

表 3 文献[96]中采用的溶解模型和公式

Table 3 Dissolution methods and equations used in Ref. [96]

Dissolution model	Method	Equation
Homogeneous reaction	Integral method	$\frac{1}{n-1} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}) = kt$
Homogeneous reaction	Method of half-lives	$\ln t_{0.5} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} + (1-n) \ln C_{A0}$
Homogeneous reaction	Method of initial rates	$\alpha = \frac{\ln(r_0 / r'_0)}{\ln(C_{A0} / C_{A0'})}$
Heterogeneous reaction	Shrinking core model	$\frac{t}{t_d} = kt = 1 - (1 - \alpha_B)^{\frac{1}{3}}$
	Chemical reaction control (Sphere)	$t_d = \frac{\rho_B R_s}{bkC_A}$
Heterogeneous reaction	Shrinking core model	$\frac{t}{t_d} = kt = \alpha_B$
	Chemical reaction control (Flat Plate)	$t_d = \frac{\rho_B L}{bkC_A}$

表 4 偏高岭土在酸性溶液中溶解的动力学模型和参数

Table 4 Kinetic model and parameters of a previous study on the dissolution of metakaolin in acidic solution

Dissolution model	Equation	Ratio	Solution	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1})$	Dissolution order	Reference
Nucleation equation	Eq. (49)	1 000 mL/153 g	H ₂ SO ₄	29	1.00	[89]
Nucleation equation	Eq. (49)	1 000 mL/153 g	HCl	25	1.00	[89]
Nucleation equation	Eq. (49)	1 000 mL/153 g	HNO ₃	26	1.00	[89]
Nucleation equation	Eq. (49)	1 000 mL/40 g	HCl	71		[90]
Shrinking core model: Chemical reaction control	Eq. (32)	100 mL/1 g	HCl	79		[93]
Shrinking core model: Chemical reaction control	Eq. (32)	100 mL/1 g	H ₂ SO ₄	98	0.75	[94]
Different model	Table 3		H ₂ SO ₄	96	0.90–1.00	[95]
Shrinking core model:	Eq. (32)		HCl	91	1.00	[95–96]
Sphere and flat plate	Eq. (55)					

3 结论

本文综述了硅铝酸盐的溶解动力学理论以及粉煤灰和偏高岭土溶解活性研究现状。其中,反应级数和活化能 E_a 是描述固体材料动力学性质的 2 个基本参数。反应级数揭示了溶解活性与 OH⁻ 浓度之间的定量关系。活化能 E_a 表征了温度对溶解活性的影响。对于近似球体的颗粒,可以采用缩核模型来研究颗粒的溶解。该模型可分为 3 个步骤: 1) 反应物从本体溶液扩散到固体颗粒表面; 2) 反应物通过反应的壳扩散到未反应的核的表面; 3) 固体表面的反应。

对于粉煤灰和偏高岭土的溶解,研究发现了 Si 和 Al 的同步溶解,这表明颗粒的玻璃体可能是均匀的。与提高 OH⁻ 浓度相比,提高温度对粉煤灰和偏高岭土的溶解有更好的促进作用。但是,提高温度或碱度对 Si 和 Al 溶解的促进作用是不同的。Si 反应速率的要增加大于 Al。此外,机械研磨也能促进溶解。也有研究表明,机械研磨对 Si 溶解活性的增加要远远大于 Al。这表明研磨可能不仅增加了比表面,也有可能改变了非晶相的活性,其背后的机理还有待进一步研究。

目前对于工业固体废物的溶解动力学尚不成熟,还有待进一步研究。其中,不同元素(Si 和 Al)在不同工业固体废物中的溶解参数(反应级数和 E_a)仍不确定。温度和碱度的变化以及机械研磨对 Si 和 Al 溶解速率的影响的不同也尚不清楚。此外,机械研磨是否产生“微结构破坏”尚不清楚,需要进一步研究。

参考文献:

- [1] GARTNER E, SUI T B. Alternative cement clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 27–39.
- [2] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in

alternative cementitious binders[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1232–1243.

- [3] PROVIS J L. Alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 40–48.
- [4] PROVIS J L, PALOMO A, SHI C J. Advances in understanding alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 110–125.
- [5] PROVIS J L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?[J]. *Mater Struct*, 2014, 47(1/2): 11–25.
- [6] JUENGER M C G, SNEELLINGS R, BERNAL S A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122: 257–273.
- [7] JUENGER M C G, SIDDIQUE R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 71–80.
- [8] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1244–1256.
- [9] PROVIS J L, VAN DEVENTER J S J. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling[J]. *Chem Eng Sci*, 2007, 62(9): 2318–2329.
- [10] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PUERTAS F. Alkali-activated slag cements: kinetic studies[J]. *Cem Concr Res*, 1997, 27(3): 359–368.
- [11] ZHOU H H, WU X Q, XU Z Z, et al. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(6): 1253–1258.
- [12] BEN HAH M, LE SAOUT G, WINNEFELD F, et al. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 301–310.
- [13] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PUERTAS F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements[J]. *Adv Cem Res*, 2003, 15(3): 129–136.
- [14] REES C A, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. *In situ* ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation[J]. *Langmuir*, 2007, 23(17): 9076–9082.
- [15] REES C A, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2008, 318(1–3): 97–105.
- [16] PULIGILLA S, MONDAL P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 43: 70–80.
- [17] RUIZ-SANTAQUITERIA C, SKIBSTED J, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, et al. Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the

- alkaline activation of aluminosilicates[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(9): 1242–1251.
- [18] DE SILVA P, SAGOE-CRENSIL K, SIRIVIVATNANON V. Kinetics of geopolymerization: role of Al_2O_3 and SiO_2 [J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(4): 512–518.
- [19] SAGOE-CRENSIL K, WENG L. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: part II. High Si/Al ratio systems[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(9): 3007–3014.
- [20] WENG L Q, SAGOE-CRENSIL K, BROWN T, et al. Effects of aluminates on the formation of geopolymers[J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, 117(2): 163–168.
- [21] HANZLÍČEK T, STEINEROVA-VONDRAKOVA M. Investigation of dissolution of aluminosilicates in aqueous alkaline solution under laboratory conditions[J]. *Ceram-Silik*, 2002, 46(3): 97–103.
- [22] DUXSON P, LUKEY G C, SEPAROVIC F, et al. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(4): 832–839.
- [23] REES C A, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging[J]. *Langmuir*, 2007, 23(15): 8170–8179.
- [24] PRAHARAJ T, POWELL M A, HART B R, et al. Leachability of elements from sub-bituminous coal fly ash from India[J]. *Environ Int*, 2002, 27(8): 609–615.
- [25] PHAIR J W, VAN DEVENTER J S J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers[J]. *Miner Eng*, 2001, 14(3): 289–304.
- [26] BROUWERS H J H, VAN EIJK R J. Fly ash reactivity: extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(10): 2129–2141.
- [27] JANKOWSKI J, WARD C R, FRENCH D, et al. Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems[J]. *Fuel*, 2006, 85(2): 243–256.
- [28] MIKUNI A, KOMATSU R, IKEDA K. Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(9): 2953–2957.
- [29] BEN HABA M, DE WEERDT K, LOTHENBACH B. Quantification of the degree of reaction of fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(11): 1620–1629.
- [30] CHEN C, GONG W L, LUTZE W, et al. Kinetics of fly ash leaching in strongly alkaline solutions[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(3): 590–597.
- [31] HAJIMOHAMMADI A, VAN DEVENTER J S J. Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: a kinetic approach[J]. *Int J Miner Process*, 2016, 153: 80–86.
- [32] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: part I—a new theory of non-oxidation dissolution[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 252–264.
- [33] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 265–275.
- [34] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: part III. Application to oxide, hydroxide and sulfide minerals[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 71–81.
- [35] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: part IV equilibrium and near-equilibrium behaviour[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 46–57.
- [36] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: part V surface charge and zeta potential[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 174–184.
- [37] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: part VI a molecular viewpoint[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 34–44.
- [38] BANDSTRA JZ, BRANTLEY SL. Data fitting techniques with applications to mineral dissolution kinetics In: Brantley Susan Kubicki James White Art Eds *Kinetics of Water–Rock Interaction*[M]. New York: Springer, 2008.
- [39] PALANDRI J L, KHARAKA Y K. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling[R]. USGS Open File Report, 2004, (1068):71.
- [40] DENT GLASSER LS. Sodium silicates[J]. *Chem Br*, 1982, (18): 33–39.
- [41] GLASSER L S D, HARVEY G. The unexpected behaviour of potassium aluminosilicate solutions[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1984(10): 664.
- [42] GLASSER L S D, HARVEY G. The gelation behaviour of aluminosilicate solutions containing Na^+ , K^+ , Cs^+ , and Me_4N^+ [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1984(19): 1250.
- [43] MCCORMICK A V, BELL A T, RADKE C J. Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(5): 1733–1737.
- [44] MCCORMICK A V, BELL A T, RADKE C J. Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(5): 1737–1741.
- [45] MCCORMICK A V, BELL A T, RADKE C J. Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(5): 1741–1744.
- [46] HENDRICKS W M, BELL A T, RADKE C J. Effects of organic and alkali metal cations on the distribution of silicate anions in aqueous solutions[J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(23): 9513–9518.
- [47] GASTEIGER H A, FREDERICK W J, STREISEL R C. Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(4): 1183–1190.
- [48] DEVIDAL J L. Solubility of kaolinite in alkaline solutions at hydrothermal conditions[J]. *Mineral Mag*, 1994, 58A(1): 223–224.
- [49] SWADDLE T W, SALERNO J, TREGLOAN P A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates[J]. *Chem Soc Rev*, 1994, 23(5): 319–325.
- [50] ČIMEK A, KOMUNJER L, SUBOTIĆ B, et al. Kinetics of zeolite dissolution: part 1. Dissolution of zeolite A in hot sodium hydroxide[J]. *Zeolites*, 1991, 11(3): 258–264.
- [51] ČIZMEK A, KOMUNJER L, SUBOTIĆ B, et al. Kinetics of zeolite dissolution. Part 2. Dissolution of zeolite X in hot sodium hydroxide solutions[J]. *Zeolites*, 1991, 11(8): 810–815.
- [52] ČIZMEK A, KOMUNJER L, SUBOTIĆ B, et al. Kinetics of zeolite dissolution: part 3. Dissolution of synthetic mordenite in hot sodium hydroxide solutions[J]. *Zeolites*, 1992, 12(2): 190–196.

- [53] ANTONIĆ T, ČIŽMEK A, SUBOTIĆ B. Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. Part 3.—influence of temperature on the dissolution process[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, 90(24): 3725–3728.
- [54] NERNST W. Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen[J]. *Z Für Phys Chem*, 1904, 47U(1): 52–55.
- [55] KARPIŃSKI P H, LARSON M A. Kinetics of dissolution of potassium alum crystals in a flow cell in the presence of Fe^{++} cations[J]. *Cryst Res Technol*, 1985, 20(7): 951–956.
- [56] GOHAR P, COUNIL M. Experimental study of dissolution kinetics of divided non-uniform grained solids[J]. *Mater Chem Phys*, 1986, 14(5): 427–442.
- [57] LIU J C, TAN E L, CHIEN Y W. Dissolution kinetics and rate-controlling mechanisms[J]. *Drug Dev Ind Pharm*, 1986, 12(8–9): 1357–1370.
- [58] SUNADA H, SHINOHARA I, OTSUKA A, et al. Changes of surface area in the dissolution process of crystalline substances. IV. Dissolution and simulation curves estimated from changes of surface area and cube root law[J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(7): 1889–1894.
- [59] ELENKOV D, VLAEV S V, NIKOV I, et al. The granulometry of a polydisperse solid phase during dissolution[J]. *Chem Eng J*, 1989, 41(2): 75–79.
- [60] DAVIES C W, NANCOLLAS G H. The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part 4.—the influence of foreign ions[J]. *Trans Faraday Soc*, 1955, 51(0): 823–829.
- [61] JONES A L. Tracer study of the kinetics of dissolution of silver chloride[J]. *Trans Faraday Soc*, 1963, 59(0): 2355–2361.
- [62] CAMPBELL J R, NANCOLLAS G H. Crystallization and dissolution of strontium sulfate in aqueous solution[J]. *J Phys Chem*, 1969, 73(6): 1735–1740.
- [63] BOVINGTON C H, JONES A L. Tracer study of the kinetics of dissolution of Barium sulphate[J]. *Trans Faraday Soc*, 1970, 66: 764.
- [64] LITTLE D M S, NANCOLLAS G H. Kinetics of crystallization and dissolution of lead sulphate in aqueous solution[J]. *Trans Faraday Soc*, 1970, 66(0): 3103–3112.
- [65] JONES A L, MADIGAN G A, WILSON I R. The dissolution and growth of Barium Iodate crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1973, 20(2): 93–98.
- [66] MYDLARZ J, JONES A G. Growth and dissolution kinetics of potassium sulphate crystals in aqueous 2-propanol solutions[J]. *Chem Eng Sci*, 1989, 44(6): 1391–1402.
- [67] NANCOLLAS G H, PURDIE N. The kinetics of crystal growth[J]. *Q Rev Chem Soc*, 1964, 18(1): 1–20.
- [68] CAPELLOS C, BIELSKI B H J. Kinetic systems: mathematical description of chemical kinetics in solution[M]. New York: Wiley-Interscience, 1972.
- [69] ENGELL HJ. Dissolution of oxides in dilute acids A contribution to the electrochemistry of ionic solids[J]. *Z Phys Chem NF*, 1956, (7): 158.
- [70] VERMILYEA DA. The dissolution of ionic compounds in aqueous media[J]. *J Electrochem Soc*, 1966, (113): 1067–1070.
- [71] DIGGLE JW. Dissolution of oxide phases In: *Oxides and Oxide Films 2*[M]. New York: Marcell Dekker, 1973: 281–387.
- [72] AHMAD Z. Corrosion kinetics//*Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2006: 57–119.
- [73] LEVENSPIEL O. Chemical reaction engineering[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1999.
- [74] ISLAS H, FLORES M U, REYES I A, et al. Determination of the dissolution rate of hazardous jarosites in different conditions using the shrinking core kinetic model[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 386: 121664.
- [75] REYES I A, PATIÑO F, FLORES M U, et al. Dissolution rates of jarosite-type compounds in H_2SO_4 medium: a kinetic analysis and its importance on the recovery of metal values from hydrometallurgical wastes[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 167: 16–29.
- [76] CAO R L, JIA Z J, ZHANG Z H, et al. Leaching kinetics and reactivity evaluation of ferronickel slag in alkaline conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 137: 106202.
- [77] CHEN C, GONG W L, LUTZE W, et al. Kinetics of fly ash geopolymerization[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(9): 3073–3083.
- [78] LI C, LI Y, SUN H H, et al. The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(6): 1773–1778.
- [79] JIANG Z Q, YANG J, MA H W, et al. Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2015, 25(6): 2065–2072.
- [80] BERRY E E, HEMMINGS R T, CORNELIUS B J. Speciation in size and density fractionated fly ash III. the influence of HCL leaching on the glassy constituents of a high-Ca fly ash[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1987, 113(1): 55–63.
- [81] OEY T, KUMAR A, PIGNATELLI I, et al. Topological controls on the dissolution kinetics of glassy aluminosilicates[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(12): 5521–5527.
- [82] PIGNATELLI I, KUMAR A, BAUCHY M, et al. Topological control on silicates' dissolution kinetics[J]. *Langmuir*, 2016, 32(18): 4434–4439.
- [83] KUMAR S, KUMAR R, ALEX T C, et al. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation[J]. *Adv Appl Ceram*, 2007, 106(3): 120–127.
- [84] RAJAK D K, GURIA C, GHOSH R, et al. Alkali assisted dissolution of fly ash: a shrinking core model under finite solution volume condition[J]. *Int J Miner Process*, 2016, 155: 106–117.
- [85] GRANIZO N, PALOMO A, FERNANDEZ-JIMÉNEZ A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(7): 8975–8985.
- [86] HULBERT S F, HUFF D E. Kinetics of alumina removal from a calcined Kaolin with nitric, sulphuric and hydrochloric acids[J]. *Clay Miner*, 1970, 8(3): 337–345.
- [87] GAJAM S Y, RAGHAVAN S. A kinetic model for the hydrochloric acid leaching of kaolinite clay in the presence of fluoride ions[J]. *Hydrometallurgy*, 1985, 15(2): 143–158.
- [88] FORD K J R. Leaching of fine and pelletised Natal Kaolin using sulphuric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 29(1–3): 109–130.
- [89] BELVER C, BAÑARES MUÑOZ M A, VICENTE M A. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions[J]. *Chem Mater*, 2002, 14(5): 2033–2043.
- [90] ALTIOKKA M R, HOŞGÜN H L. Investigation of the dissolution

- kinetics of Kaolin in HCl solution[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1–3): 77–81.
- [91] RIZA ALTÖKKA M, AKALIN H, MELEK N, et al. Investigation of the dissolution kinetics of meta-Kaolin in H₂SO₄ solution[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(24): 12379–12382.
- [92] LIMA P E A, ANGÉLICA R S, NEVES R F. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods[J]. Appl Clay Sci, 2014, 88–89: 159–162.
- [93] LIMA P E A, ANGÉLICA R S, NEVES R F. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid[J]. Clay Miner, 2017, 52(1): 75–82.
- [94] CHRISTIAN JW. The Theory of Transformation in Metals and Alloys[M]. Pergamon, 1965: 471.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王强，清华大学长聘副教授、博士生导师。主持国家自然科学基金优秀青年基金等 5 项国家基金和工程应用的横向课题 30 多项。兼任全国混凝土标准化技术委员会委员、中国混凝土与水泥制品协会岩土稳定与固化技术分会副理事长、中国硅酸盐学会固废分会常务理事兼冶金渣专业委员会主任、Cement and Concrete Composites 编委、Journal of Sustainable Cement-based Materials 副主编。主要研究方向为低碳建材、工业固废综合利用。获中国硅酸盐学会青年科技奖、华夏建设科技奖一等奖、华夏建设科技奖二等奖、中国百篇最具影响国内学术论文。发表 SCI 论文 70 多篇。



黄宗贤，清华大学土木工程系在读博士研究生，主要从事碱激发材料反应机理研究。