

矿渣、电石渣协同制备赤泥-Ⅱ级粉煤灰地聚物力学与微观特性

聂庆科^{1,2}, 李华伟^{1,3}, 杨海朋^{1,2}, 张日华^{1,3}, 孔德朋⁴, 张海清^{1,5}

(1. 中冀建勘集团有限公司, 石家庄 050227; 2. 河北省岩土技术创新中心, 石家庄 050227;

3. 河北省工业固体废弃物综合利用重点实验室, 石家庄 050227; 4. 北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044;

5. 河北大学建筑工程学院, 河北 保定 071002)

摘 要: 赤泥(RM)、粉煤灰(FA)、矿渣(GGBS)和电石渣(CS)是造成严重环境问题的工业废物, 制备地质聚合物新型胶凝材料是实现其资源化综合利用的有效途径之一。通过抗压强度试验、X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)研究了 GGBS 和 CS 复掺条件下赤泥-Ⅱ级粉煤灰地聚物(RFG)强度形成与微观反应机理。结果表明: 1) 单掺 GGBS 相比单掺 CS 更有利于 RFG 的强度形成。2) 复掺 GGBS 和 CS 条件下, 主要生成了水化铝酸钙(C-A-H)、水化硅酸钙(C-S-H)、水化硅酸铝钙(C-A-S-H)单聚体胶凝, 以及钙矾石、聚铝硅酸盐硅氧体 $[(\text{—Si—O—Al—Si—O—})_n]$ 和水铝钙石, 是构成 RFG 强度的主要成分。3) Ca、Si 或 Al 的含量对地聚物强度形成具有重要影响, Ca 含量偏高时, 主要产物为 C-S-H; Si 或 Al 含量较高时, Si、Al 等成分首先在碱性环境中溶解, 形成 C-S-H、C-A-H、C-A-S-H 等凝胶, 凝胶在强碱环境下再进行溶解和缩聚形成 Si—O—Al—O 和 Si—O—Al—Si—O 等长链多聚体, 随时间排除水分, 凝结聚合生成地质聚合物。

关键词: 地质聚合物; 强度; 反应机理; 赤泥; 粉煤灰

中图分类号: TU443 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1524-12

网络出版时间: 2025-08-12



赤泥(RM)是氧化铝生产时排放的高碱性固废, 年产量及堆存量巨大, 但其综合利用率仍然偏低^[1]。粉煤灰(FA)是火力发电产生的固废, 中国年产量达 6.8 亿 t, 同样存在占用土地、污染环境等问题^[2]。赤泥和粉煤灰中富含硅铝组分, 可用于制备地聚物类胶凝材料, 已有大量试验研究证实了其可行性^[3-5]。地质聚合物是由富含硅铝酸盐的固废或矿物在碱激发作用下发生解离、聚合、缩聚、硬化等化学反应, 形成的以硅氧四面体和铝氧四面体为主的三维立体网状结构的无机胶凝材料^[6], 具有早期强度高、耐久性好、耐火性强、热传导率低、温度膨胀系数小、低碳环保等优点^[7-11]。但是, 拜耳法赤泥的硅铝物质的量比(Si/Al)较低, 活性差, 难以形成强度稳定的硅铝聚合物结构, 赤泥颗粒在形成的地聚物中主要起物理填充作用, 导致地聚物强度较低^[12-13]。赤泥基地聚物大多需要通过机械/热活化预处理或高温养护等方式来提高早期强度^[14-15]。

将矿渣、粉煤灰等高活性硅铝原料与赤泥复配组成复合体系后, 可以调节体系的 Si/Al 比至 1.5~2.5 的最佳范围, 进而改善地聚物的微观结构与力学性能^[16-18]。例如, 矿渣与赤泥复合体系, 可在水化早期形成无定形类沸石凝胶结构, 并与水化后期形成的水化硅酸铝钙(C-A-S-H)胶凝性水化产物共同胶结原料中的钙霞石、方解石等矿物, 形成高强度地聚物结构^[19]。矿渣可促进粉煤灰基地聚物中含钠水化硅酸铝钙[C(N)-A-S-H]凝胶化学结合水的生成, 提高微观结构的致密性^[20]。矿渣-电石渣体系可发生协同水化反应生成水化硅酸钙(C-S-H)、水化铝酸钙(C-A-H)及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 可起到胶凝团聚、充填孔隙和骨架支撑作用, 促进聚合物结构的致密性^[21]。此外, 在赤泥-粉煤灰体系中引入矿渣、电石渣等原料后, 可以提高体系内的钙含量, 促进地聚物凝胶形成和强度发展^[22]。矿渣掺量增加可促进赤泥-粉煤灰-矿渣复合体系中 C-A-S-H 的形成, 进而提高抗压性能^[23]。

收稿日期: 2025-02-20。 修订日期: 2025-03-14。

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(246Z3804G); 河北省重点研发计划项目(19211505D); 河北省博士后科研项目择优资助计划(B2020005008)。

第一作者: 聂庆科(1965—), 男, 教授级高级工程师。

通信作者: 张海清(1984—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-02-20. Revised date: 2025-03-14.

First author: NIE Qingke (1965—), male, Professor.

E-mail: nieqingke@126.com

Correspondent author: ZHANG Haiqing (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: haiqzhang@hbu.edu.cn

电石渣则可为赤泥-粉煤灰-电石渣体系提供大量的 Ca, 与粉煤灰中的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 发生反应, 生成 C-S-H 和 C-A-H, 并与赤泥颗粒物理结合, 共同构成地聚物的强度来源^[24]。在赤泥-电石渣-矿渣-粉煤灰体系中, 利用矿渣替代部分粉煤灰后, 会提高体系内的钙含量及活性氧化硅、氧化铝的含量, 加快地质聚合反应, 提高地聚物体系的抗压强度^[25]。

上述研究表明, 在赤泥-粉煤灰地聚物体系中加入高钙固废有望改善其在常温养护下的力学性能。但在现有研究中, 赤泥质量掺量通常较低, 或者在赤泥高掺量时地聚物强度较低。低掺量高钙固废对拜耳法赤泥-低钙粉煤灰地聚物体系强度与微观结构的改善效果及复合体系反应机理尚不够清晰。

本工作在前期研究的基础上, 基于多源固废协同作用理念, 在赤泥-II 级粉煤灰地聚物中引入活性

较高的高炉矿渣粉(GGBS)和含钙量高的电石渣(CS), 研究 GGBS 和 CS 复合掺量对赤泥-II 级粉煤灰地聚物力学性能的影响, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR), 从不同微观角度对地聚物的微观结构进行分析, 探讨 GGBS 和 CS 复掺条件下赤泥-II 级粉煤灰地聚物的协同反应机理及强度形成机制。

1 实验

1.1 材料

试验所用拜耳法赤泥-II 级粉煤灰取自山东信发集团有限公司, S95 级粒化高炉矿渣购自石家庄灵寿县德航矿产品有限公司, 电石渣购自湖南省桃源电石乙炔气厂, 采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测得原材料的化学组成如表 1 所示。

表 1 原材料的主要化学成分
Table 1 Chemical composition of raw materials

Raw material	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	TiO_2	CaO	SO_3	K_2O	MgO
RM	46.44	22.55	13.76	9.57	5.53	0.62	0.57	0.16	0.12
FA	7.67	35.93	46.63	0.47	1.24	4.12	1.94	0.96	0.47
GGBS	0.37	16.14	28.61	0.49	1.44	40.99	2.51	0.40	8.19
CS	0.66	2.03	3.27	0.22	0.11	92.43	0.94	0.04	0.19

w is mass fraction. RM is red mud. FA is fly ash. GGBS is ground granulated blast furnace slag. CS is carbide slag.

从表 1 可知, RM、FA 和 GGBS 富含 Al_2O_3 和 SiO_2 , 二者总和的质量分数为 36.31%、82.56%、44.75%; RM 中含有 46.44%的 Fe_2O_3 , GGBS 中含有 40.99%的 CaO, CS 中含有 92.43%的 CaO。富含的 Al_2O_3 和 SiO_2 为赤泥-粉煤灰地质聚合物反应提供了原材料, 并在碱性条件下溶解形成硅酸钠和偏铝酸钠, 进一步与 GGBS、CS 中的 CaO 反应形成硅酸钙和铝酸钙矿物。

通过 SEM 对原料的微观结构进行了表征, 利用 XRD 对原料中的矿物组成进行了鉴定, 结果如图 1 所示。RM 为团簇状结构, 矿物成分主要为赤铁矿、纤铁矿、钠长石和石英; FA 由不规则的球形颗粒组成, 矿物成分主要为莫来石和石英; GGBS 的颗粒呈无定形状态, 矿物成分主要为石英; CS 为混合片状、块状结构, 主要化学成分为氢氧化钙和方解石。

1.2 试验流程及试验方案

RM-FA-GGBS-CS 地质聚合物试件的配合比见表 2。根据研究, 本工作使用 RM、FA、GGBS、CS 作为原材料, RM/FA 的质量比为 1.0/1.0; 以 NaOH 溶液(NH)和水玻璃(WG)的混合溶液作为碱性活化剂, NH/WG 的质量比为 1.0/2.5, NaOH 溶液

的物质的量浓度为 10 mol/L, 液固比(L/S)为 0.65; 试验变量为不同掺量的 GGBS 和 CS。

表 2 地质聚合物试件的配合比
Table 2 Mixing ratio of geopolymer specimens

Sample	m/g						$c(\text{NH})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	L/S
	RM	FA	GGBS	CS	NH	WG		
RFGC-1	592	592	0	100	238	596	10	0.65
RFGC-2	592	592	25	75	238	596	10	0.65
RFGC-3	592	592	50	50	238	596	10	0.65
RFGC-4	592	592	75	25	238	596	10	0.65
RFGC-5	592	592	100	0	238	596	10	0.65

m is mass. c is concentration. L/S is liquid-solid ratio. NH is NaOH solution. WG is sodium silicate.

原料的制备、混合和固化过程如图 2 所示。将 RM、FA、GGBS 和 CS 手动混合 30 s, 混合后的固体粉末及碱激发剂在水泥净浆搅拌机中搅拌 3 min, 然后倒入内壁的长宽高均为 70.7 mm 的三联模具中。在温度为 20 ℃, 相对湿度为 95%的标准养护环境下养护 24 h, 然后脱模, 在标准养护环境中继续养护。制备的试样分别在龄期为 7、14、28、45 d 和

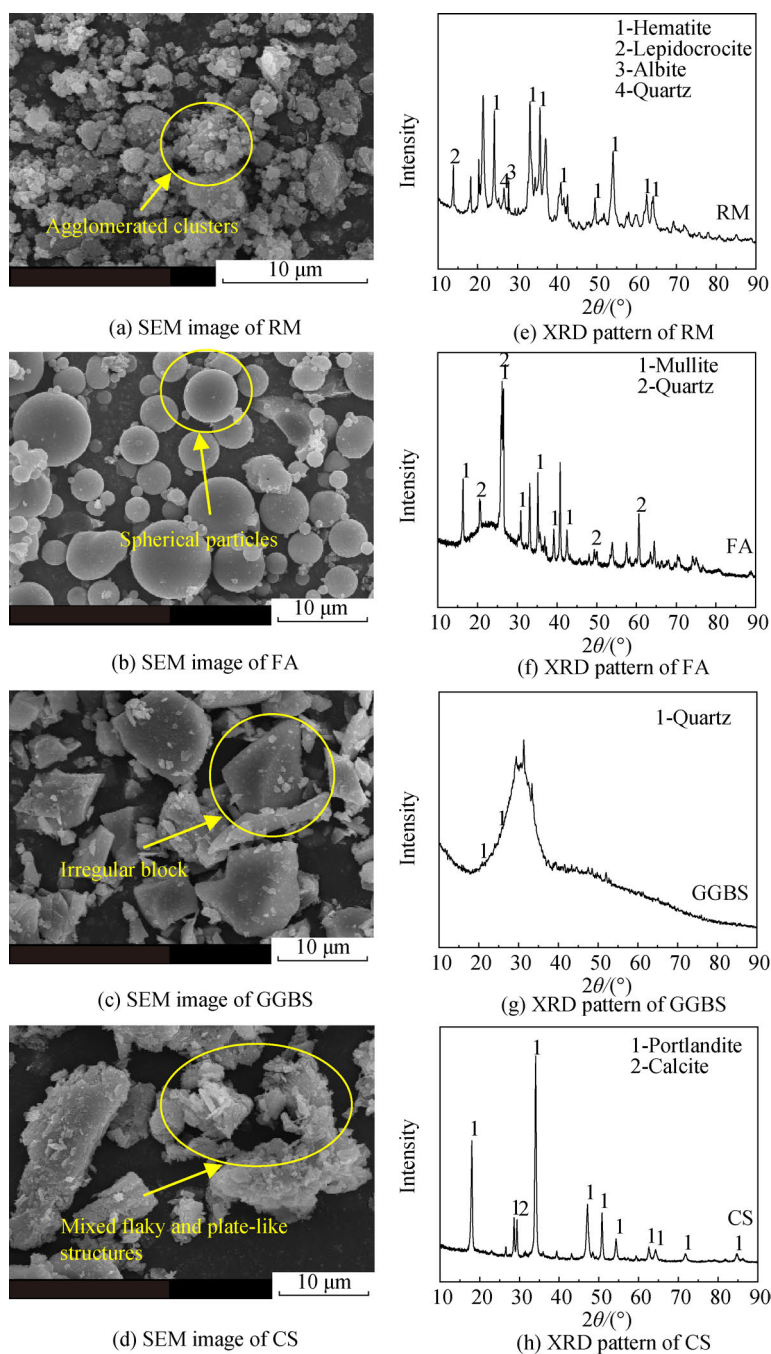


图1 原材料的SEM照片和XRD谱

Fig. 1 SEM images and XRD patterns of raw materials

60 d 进行抗压强度测试, 取试样中心的样品, 收集到小瓶子里, 用无水乙醇浸泡, 阻止其继续发生反应。为了研究地聚物的化学成分、微观结构和矿物组成对其强度的影响, 对样品进行 XRD、FTIR 和 SEM-EDS 测试。在测试前 60 °C 干燥处理 24 h, 研磨后进行分析。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

图 3 为样品 RFGC-1、RFGC-2、RFGC-3、

RFGC-4 和 RFGC-5 固化 7、14、28、45、60 d 的抗压强度发展情况。5 个样品中 RM 和 FA 的使用量相同, 固体活化剂(GGBS+CS)的总用量相同, 但是 GGBS、CS 的质量掺量不同。样品 RFGC-1 中掺加的固体活化剂为 100%CS, 样品 RFGC-2 的固体活化剂(75%CS、25%GGBS)、样品 RFGC-3 的固体活化剂(50%CS、50%GGBS)、样品 RFGC-4 的固体活化剂(25%CS、75%GGBS)、样品 RFGC-5 的固体活化剂为 100%GGBS。

由图 3 可见, 随着龄期的增加, 各样品的强度

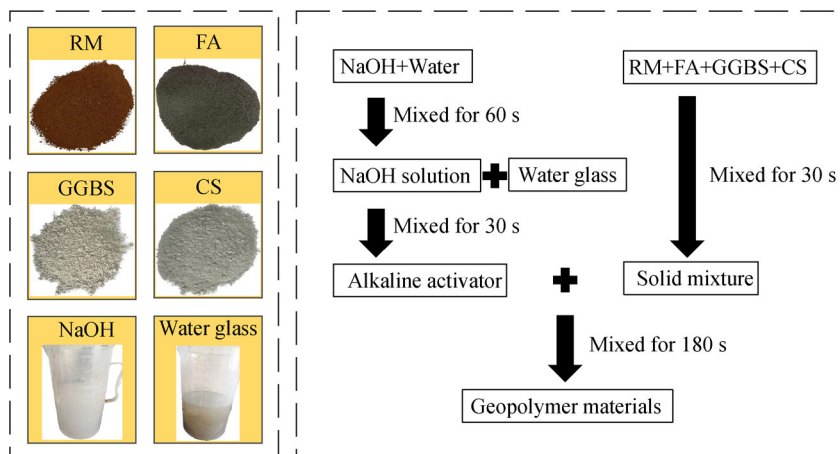


图 2 原材料及拌合流程

Fig. 2 Raw materials and mixing process

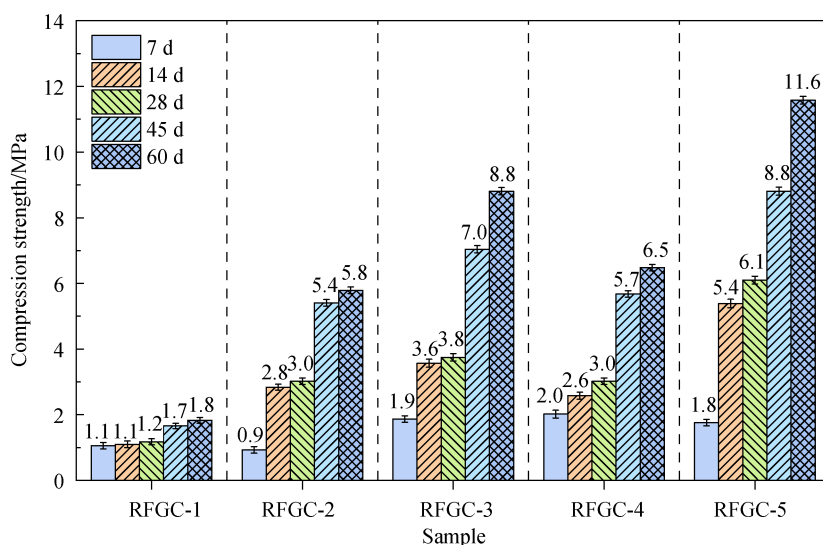


图 3 不同 GGBS 和 CS 掺量下的地聚物抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of the geopolymers with different contents of GGBS and CS

都呈现了提高的趋势, 其中, 样品 RFGC-1 添加 100% 的 CS, 其强度最小, 仅为 1.0~1.8 MPa; 样品 RFGC-5 添加 100% 的 GGBS, 其强度表现在 5 种配比中为最优, 在 60 d 时达到了 11.6 MPa; 表明 GGBS 比 CS 更能激发赤泥-粉煤灰地质聚合物的形成。样品 RFGC-2、RFGC-3 和 RFGC-4 为同时掺加 GGBS 和 CS, 在龄期为 60 d 时的强度分别为 5.8、8.8 MPa 和 6.5 MPa, 即随着 GGBS 掺量增加、CS 掺量减小, 样品的强度呈现先增大后减小的变化, 说明双掺 GGBS 和 CS 时需注意二者的相对比例对地聚物强度的影响。总体来看, 在总掺量 12% 以内的条件下, 单掺 GGBS 的赤泥-粉煤灰基地聚物强度要优于单掺 CS 和复掺 GGBS/CS。

2.2 反应产物

样品 RFGC-1、RFGC-2、RFGC-3、RFGC-4 和

RFGC-5 龄期 14 d 的 XRD 谱如图 4 所示。

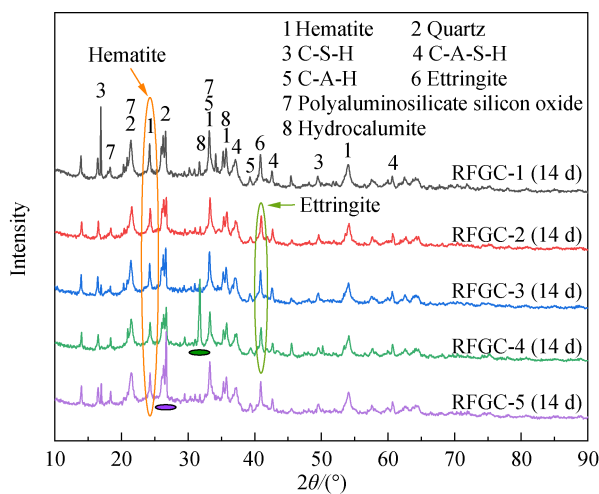


图 4 地聚物 14 d 龄期 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of geopolymer at 14 d age

从样品的 XRD 峰值可以看出, RFGC 的矿物成分主要在 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 之间, 除原相矿物成分赤铁矿(Fe_2O_3)和石英(SiO_2)外, 主要胶凝物质包括 C-A-H、C-S-H、C-A-S-H、钙矾石($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt)、聚铝硅酸盐硅氧体($(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-)_n$)和水铝钙石($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

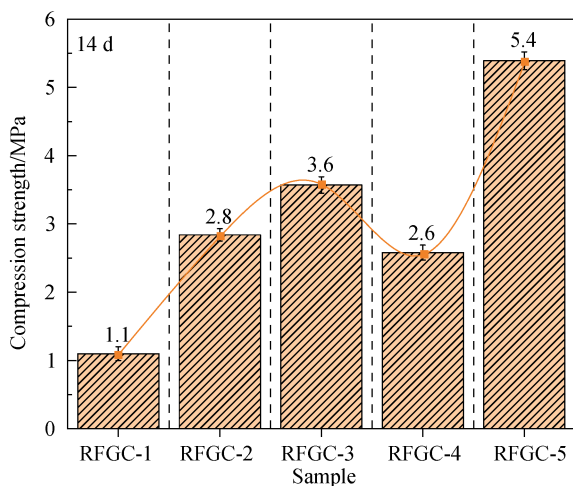


图5 地聚物 14 d 龄期抗压强度

Fig. 5 Compressive strength of geopolymer at 14 d age

结合样品 RFGC-1、RFGC-2、RFGC-3、RFGC-4 和 RFGC-5 龄期 14 d 的 XRD 谱和强度图, 其 RFGC-1 的龄期 14 d 的 XRD 谱在 $2\theta = 15^{\circ}$ 附近出现了尖峰, 即 RFGC-1 在 14 d 生成了大量的 C-S-H。CS 中 CaO 占比为 92.43%, 可提供大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 碱溶液状态下大量的 Ca^{2+} 、 OH^- 使得体系在强碱环境下生成大量无定形 C-S-H^[26], 这些 C-S-H 凝胶在富钙环境下无法进一步转化为 C-A-S-H、 $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-)_n$ 等产物, 因此 RFGC-1 的 14 d 强度为 1.1 MPa。

样品 RFGC-3 (14 d) 与 RFGC-5 (14 d) 的 XRD 谱(见图 4)、强度图(见图 5) 相比, RFGC-5 (14 d) 抗压强度 (5.4 MPa) 高于 RFGC-3 (14 d) 抗压强度 (3.6 MPa); RFGC-5 (14 d) 在 $2\theta = 17^{\circ}$ 、 19° 时的特定波峰高于 RFGC-3 (14 d), 表明随着 GGBS 掺量增加、CS 掺量减小, C-S-H 等中间产物增多, 并推动中间产物进一步缩聚生成 $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-)_n$, 地聚物强度升高。样品 RFGC-4 掺入了 25% CS、75% GGBS, 其龄期 14 d 的 XRD 谱在 $2\theta = 33^{\circ}$ 附近出现了尖峰, 表明生成了过多的水铝钙石, 其对应 RFGC-4 (14 d) 抗压强度为 2.6 MPa, 反而低于 RFGC-3 (14 d) 和 RFGC-5 (14 d) 的抗压强度。这个现象说明, RM-FA-GGBS-CS 地聚物的强度可能是

多种反应共同作用的结果, 包含水化反应、碱激发反应和地质聚合反应, GGBS 和 CS 的加入, 会影响赤泥-Ⅱ级粉煤灰地质聚合物中的各种化学反应, 地聚物的各种产物的产量也会发生改变, 从而影响其抗压强度。

样品 RFGC-3 和 RFGC-5 固化 7、14 d 和 28 d 的 XRD 谱如图 6 所示、强度图如图 7 所示。

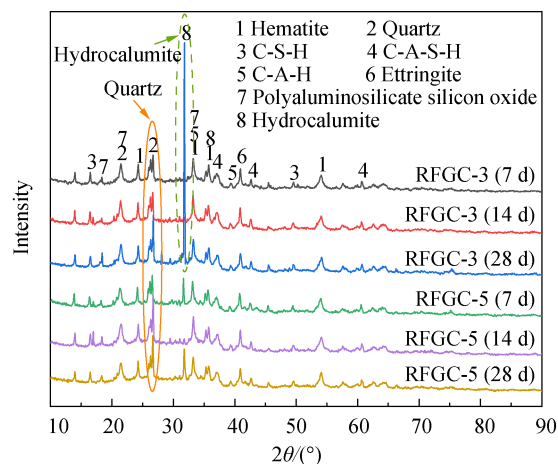


图6 不同养护龄期与配比下反应产物的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of reaction products at different curing ages and ratios

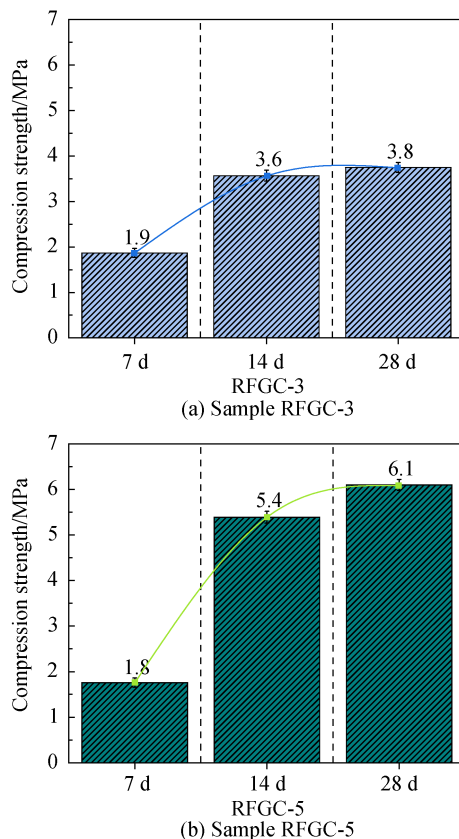


图7 不同配比地聚物随养护龄期的强度发展

Fig. 7 Strength development of geopolymers with different mix ratios over curing age

由图6中RFGC-3固化7、14、28d的XRD谱,结合图7a中RFGC-3的7、14、28d强度趋势图,可以发现,RFGC-3随着龄期的增长,在28d XRD谱在 $2\theta = 33^\circ$ 附近出现了长尖峰,即RFGC-3在28d生成了大量的水铝钙石,其28d强度(3.8 MPa)与14d强度(3.6 MPa)却相近,同样证明了偏多的水铝钙石不利于地聚物的强度发展。RFGC-5(14d)在 $2\theta = 33^\circ$ 没有出现水铝钙石,RFGC-5(28d)在 $2\theta = 33^\circ$ 出现水铝钙石,强度为5.4 MPa(14d)、6.1 MPa(28d),同样也说明了偏多的水铝钙石会影响地聚物的强度。

2.3 化学键分析

图8为样品RFGC-1、RFGC-2、RFGC-3、RFGC-4和RFGC-5固化14d的FTIR光谱。

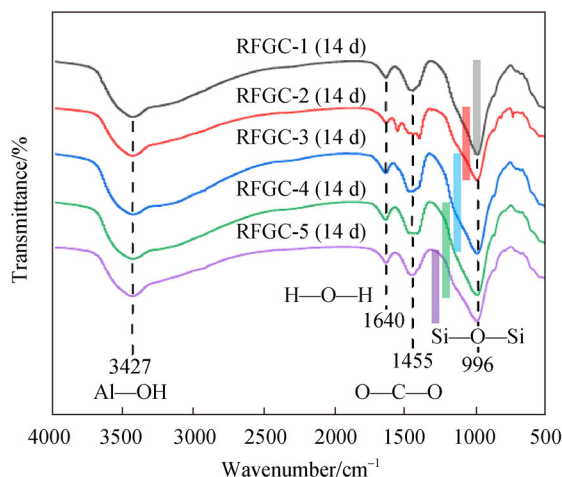


图8 地聚物14d龄期FTIR图谱

Fig. 8 FTIR spectra of geopolymer at 14 d age

由图8可见, RM-FA-GGBS-CS地聚物的FTIR光谱大致相同,有4个主要的特征峰。 996 cm^{-1} 处的吸收峰为Si—O—Si的不对称拉伸振动,这是C-S-H凝胶特征带^[16]。在图8中对各样品的Si—O—Si吸收峰高度进行对比标记,可以看到RFGC-1的Si—O—Si吸收峰高度与RFGC-3和RFGC-4相近,要明显大于RFGC-2和RFGC-5,RFGC-1的Si—O—Si吸收峰透射率相对最低,表明RFGC-1对该波长的光吸收较多,C-S-H含量较高,与图4中RFGC-1(14d)的XRD谱在 $2\theta = 15^\circ$ 出现尖峰相一致。

1455 cm^{-1} 处的吸收峰对应为 CO_3^{2-} 中O—C—O键的不对称拉伸结构^[27],是部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在有水存在的条件下与空气中的 CO_2 反应,生成了 CaCO_3 ^[16]。 1640 cm^{-1} 处的吸收峰对应为水分子中

H—O—H的弯曲振动^[28]。 3427 cm^{-1} 处的吸收峰是由钙矾石中 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体结构的Al—OH拉伸振动引起的^[29]。

图9为样品RFGC-3和RFGC-5固化7、14d和28d的FTIR光谱。样品RFGC-3和样品RFGC-5的FTIR光谱大致相同,有4个主要的特征峰,分别对应为H—O—H、O—C—O、Al—OH和Si—O—Si,在不同龄期下的形态基本相似。 1640 cm^{-1} 处对应的H—O—H的吸收峰主要与材料中的水分有关,包括游离水和吸附水中的羟基(—OH),其透射率在不同龄期下的变化相对较小。 $1402\sim 1562\text{ cm}^{-1}$ 处对应O—C—O吸收峰,随着龄期增长,2个吸收峰逐渐向中间移动,最终合成一个吸收峰,表明随龄期的增长, CO_3^{2-} 参与反应,对应的产物为水铝钙石。对于Al—OH(3425 cm^{-1})和Si—O—Si(991 cm^{-1})吸收峰,RFGC-3(28d)的Al—OH和Si—O—Si特征峰透射率略低于RFGC-3(14d),从强度上反映出RFGC-3(14d)强度3.6 MPa与RFGC-3(28d)强度3.8 MPa(见图7a);RFGC-5(28d)的Al—OH和Si—O—Si特征峰透射率和抗压强度(见图7b)均高于RFGC-3(28d)和RFGC-5(14d),表明随着GGBS掺量的增加,材料中的铝硅酸盐网络结构和硅氧四面体网络结构增多,这些结构是地质聚合物形成三维网络结构的关键部分,有利于提高材料的强度和稳定性。

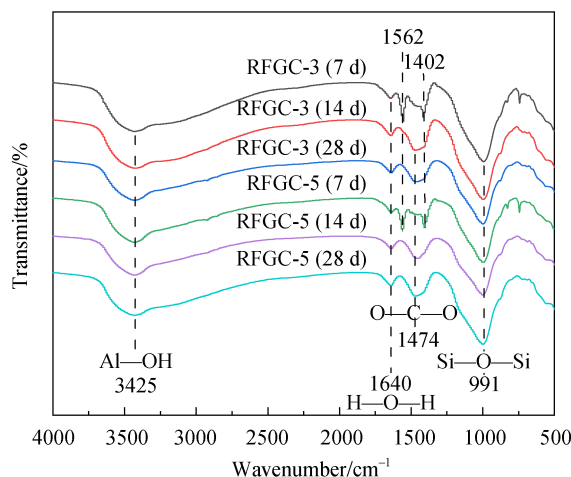


图9 养护龄期与配比对化学键的影响

Fig. 9 Effect of curing age and mixing ratio on chemical bonds

2.4 微观结构和化学成分分析

为了更直观地观察反应产物的微观形貌并进行化学成分分析,对固化14d的样品RFGC-1、RFGC-2、RFGC-3、RFGC-4和RFGC-5进行了

SEM-EDS 分析。

SEM-EDS 分析图如图 10 所示, RFGC-1 (14 d)

的 SEM 照片中原材料表面已经被溶解侵蚀, 生成无定形、团簇、棉絮状的 C-S-H 凝胶, 其结构较为疏

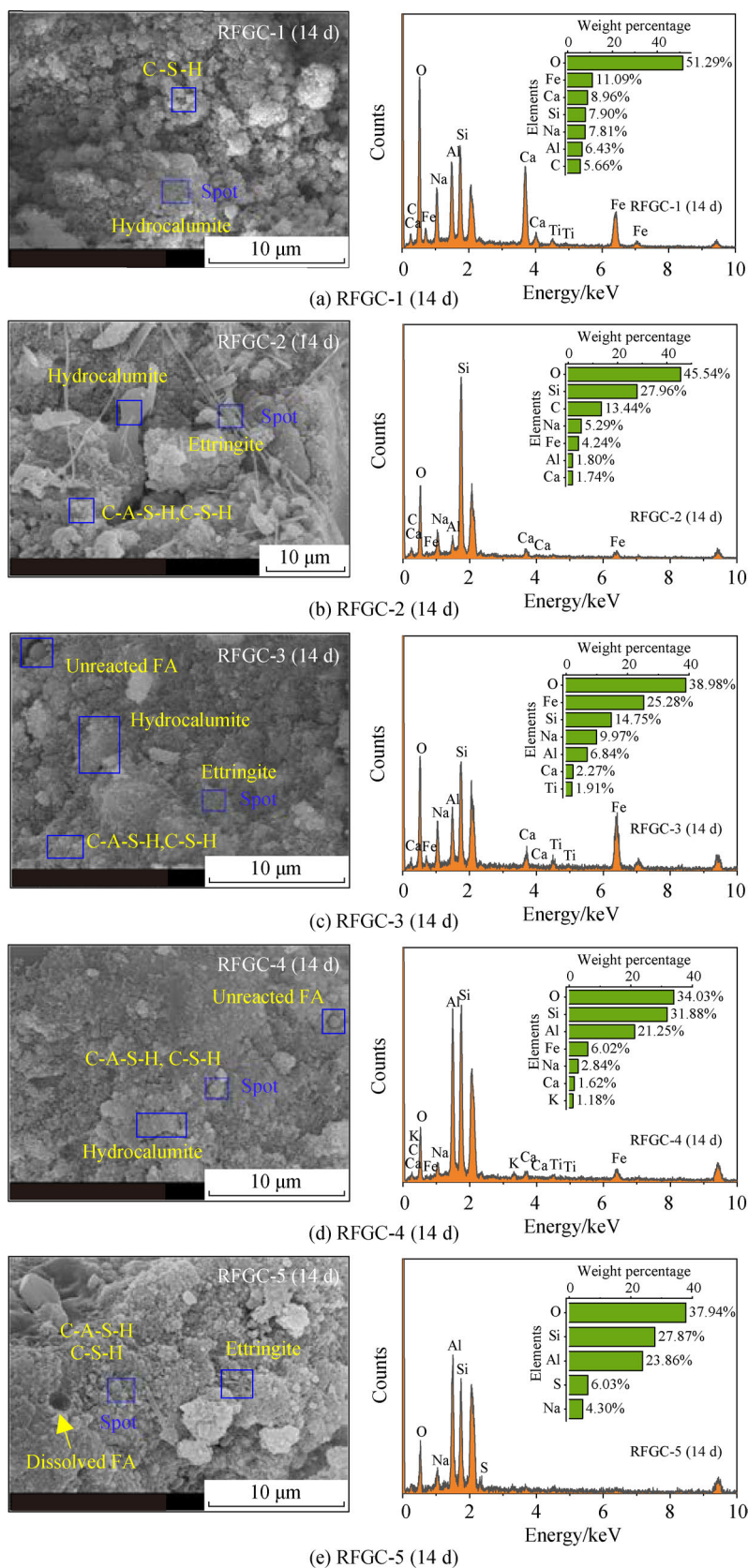


图 10 地聚物样品 14 d 龄期 SEM 照片及 EDS 谱

Fig. 10 SEM images and EDS spectra of the geopolymer sample at 14 d age

松; RFGC-1 为 100% 掺量的 CS, CS 中 CaO 占比为 92.43%, 在高钙强碱环境下, 无定形 C-S-H 反应程度较低, 无法进一步转化为 C-A-S-H、 $(\text{—Si—O—Al—Si—O—})_n$ 等产物^[30]。

RFGC-2 (14 d) 的 SEM 照片在 8.3 mm×3.00 k 视野范围内可以看到明显的层状双氢氧化物—水铝钙石, 并发现长杆状钙矾石, 水铝钙石、钙矾石等反应产物晶体相互搭接形成骨架结构, 成为胶凝材料强度的主要来源。

RFGC-3 (14 d) 的 SEM 照片样品表面变得相对密实, 由于适量水铝钙石因其层状结构具有较大的表面积使其具有良好的吸附性和阴离子交换性, 发生聚合反应时, 水铝钙石可以吸附地聚物中的某些成分, 如未反应的胶凝材料颗粒或水分^[31]。这种吸附作用可以减少地聚物中的孔隙率, 提高地聚物的密实度, 从而增强地聚物的强度。此外, 水铝钙石表面的羟基和羧基等活性官能团也可能与地聚物中的成分发生配位反应, 进一步增强地聚物的强度。

RFGC-4 (14 d) 的 SEM 照片如图 10d 所示, 结合图 4 的 XRD 谱, 样品 RFGC-4 的水铝钙石含量比 RFGC-3、RFGC-5 高, 但对应的 RFGC-4 (14 d) 抗压强度 2.6 MPa 小于 RFGC-3 (14 d) 抗压强度 3.6 MPa 和 RFGC-5 (14 d) 抗压强度 5.4 MPa。这是由于过量的水铝钙石会因其表面电荷的静电斥力不足以克服范德华引力, 从而发生团聚, 这种团聚现象会导致地聚物材料内部形成疏松的团聚体结构, 从而降低材料的密实度和强度。

RFGC-5 (14 d) 的 SEM 照片如图 10e 所示, 随着 GGBS 掺量的增加, C-S-H、C-A-H 等中间反应产物进一步生成 C-A-S-H、钙矾石、 $(\text{—Si—O—Al—Si—O—})_n$, 反应生成的凝胶物质包裹相邻团粒, 产生一定的覆盖层并相互连接起来, 形成稳定的骨架结构^[32]。

为了观察地聚物在不同龄期的反应产物和微观形貌, 对固化 7、14 d 和 28 d 的样品 RFGC-3、RFGC-3 和 RFGC-5 进行了 SEM 分析, SEM 照片如图 11 所示。

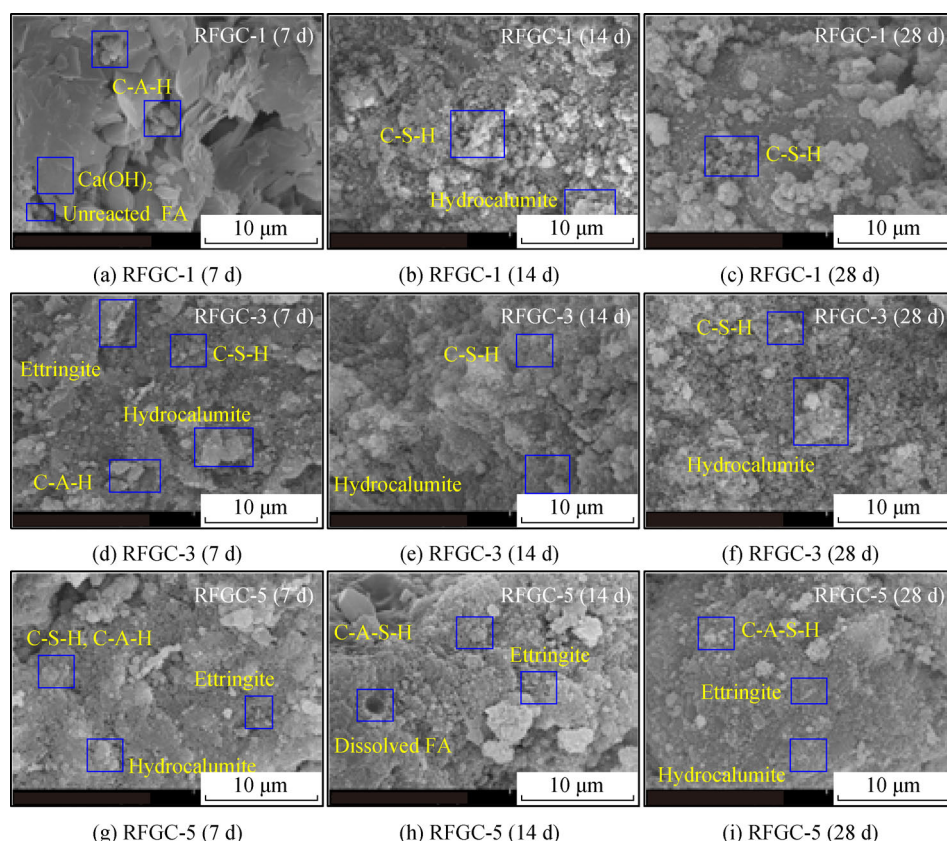


图 11 养护龄期与对比对微观结构的影响

Fig. 11 Effect of curing age and mix ratio on microstructure

由图 11a~图 11c 可见, 样品 RFGC-1 在龄期 7 d 时, CS 在碱性条件下生成了大量氢氧化钙晶体, 呈

六方体层状堆叠结构; 氢氧化钙与溶解的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 SiO_4^{4-} 反应生成不规则的片状、板状的 C-A-H 和纤

维状、絮状的 C-S-H，分散在未反应的颗粒表面^[33]。随着龄期的增长，结合图 4 的 XRD 谱可见，C-S-H 的特征峰突出，生成了大量的 C-S-H。龄期为 28 d 时，由于反应生成大量的中间产物，孔隙明显减少。但在高钙强碱环境下，C-S-H 大多仍保持在中间介稳态，整体结构较疏松，60 d 强度为 1.8 MPa。

由图 11d~图 11f，结合图 6 中样品 RFGC-3 固化 7、14、28 d 的 XRD 谱，可以发现，RFGC-3(28 d) 生成了大量的水铝钙石，过量的水铝钙石会发生团聚现象，在材料内部形成更多的孔隙，这些孔隙会成为应力集中的区域^[31]，导致材料在受到外力作用时更容易发生破坏，从而降低强度。其 RFGC-3(28 d) 抗压强度为 3.8 MPa，与 RFGC-3(14 d) 抗压强度 3.6 MPa 相仿。

由图 11g~图 11i，结合图 6 中样品 RFGC-5 固化 7、14、28 d 的 XRD 谱，可知反应产物有 C-A-H、C-S-H、C-A-S-H、AFt、聚铝硅酸盐硅氧体和水铝钙石。从 7 d 龄期 SEM 照片中可以看出，样品中的绝大部分原材料已经溶解水化生成 C-S-H、C-A-H 等凝胶^[32]，并伴随有层状双金属氧化物结构的水铝钙石、细长棒状的钙矾石；随着龄期的进一步增长，形貌较 7 d 更为密实，反应产物明显增多，C-S-H、C-A-H 等凝胶在高碱性环境下进一步溶解，Si—O—Si、Al—O—Al 键断裂，Al³⁺ 吸附生成 C-A-S-H，在高碱性环境进一步缩聚形成(—Si—O—Al—Si—O—)_n，颗粒之间有针状的钙矾石晶体相连，穿插在凝胶之间，使得结构致密、孔隙少，并且在界面上反应产物交织在一起^[32]，形成网络，对胶结体内部连接起到了增强作用，其在 28 d 强度达到 6.1 MPa。

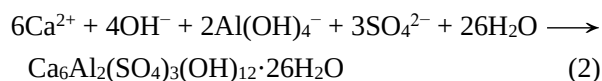
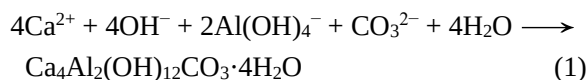
RFGC-1、RFGC-3 和 RFGC-5 代表了 3 种不同的地聚物，RFGC-1 为掺加 CS 的赤泥-粉煤灰地聚物，RFGC-3 为双掺 GGBS 和 CS 的赤泥-粉煤灰地聚物，RFGC-5 为掺加 GGBS 的赤泥-粉煤灰地聚物，虽然都发生地质聚合反应并且生成类似的产物，但是相同产物的产量不同，在微观形貌上表现出巨大差异，这也是导致强度差异的主要原因。

2.5 反应机理分析

地质聚合物的反应实质是硅铝质原料在碱激发作用下，发生硅氧、铝氧键的断裂形成硅氧四面体和铝氧四面体，进而聚合形成三维立体网状结构的过程。

在碱激发 RM-FA-GGBS-CS 体系中，NaOH 和 Na₂SiO₃ 复合溶液与电石渣共同为水化反应提供充

足的碱性物质，溶解 FA 和 GGBS 中的活性硅铝组分，释放出 Al³⁺、Si⁴⁺，生成[H₃SiO₄]⁻、[H₃AlO₄]²⁻和[Al(OH)₄]⁻；这些物质与 CS 和 GGBS 提供的 Ca²⁺ 反应形成 C-S-H、C-A-H 凝胶，[H₃AlO₄]²⁻可促进形成铝取代的 C-A-S-H 凝胶^[24-25]。凝胶网络中存在 Si—O—Al—O 和 Si—O—Al—Si—O 等长链多聚体。Ca²⁺还可与游离碱 OH⁻、Al(OH)₄⁻和 CO₃²⁻发生反应生成水铝钙石^[34]，反应方程见式(1)。此外，原材料中存在少量的 SO₃，在溶液中与 Ca²⁺结合形成 CaSO₄，再与生成物 C-A-H 可以进一步反应生成钙矾石^[35]，反应方程见式(2)。



通过抗压强度方面的分析可以发现，GGBS 比 CS 更能激发赤泥-粉煤灰地聚物的强度，表明高碱环境中原材料富含的 Si、Al 组分可促进 Si—O—Al 和 Si—O—Si—O—Al 等地聚体的形成，加快了浆体聚合态的转变，从而提高地质聚合物的强度。

通过反应产物、化学键、微观样貌和元素分析等方面的分析，中间产物为 C-S-H、C-A-H、C-A-S-H 等单聚体产物凝胶；进一步形成的钙矾石、水铝钙石和(—Si—O—Al—Si—O—)_n等促进了强度的发展。

3 结论

本工作考察了 GGBS 和 CS 的掺量对 RM-FA-GGBS-CS 地聚合物抗压强度和微观结构特征的影响。将 RM/FA 按 1.0/1.0 的质量比混合，用液固比为 0.65 的 NaOH 溶液和水玻璃复合碱性溶液进行激发。可以得出以下结论：

1) 单掺 GGBS 的赤泥-II 级粉煤灰地聚物 60 d 强度为 11.6 MPa，而单掺 CS 的赤泥-II 级粉煤灰地聚物 60 d 强度为 1.8 MPa，显示 GGBS 对赤泥-II 级粉煤灰地聚物强度的提升效果优于 CS。

2) 在 GGBS 和 CS 协同下，地聚物形成过程中主要生成了 C-A-H、C-S-H、C-A-S-H 单聚体胶凝，以及钙矾石、(—Si—O—Al—Si—O—)_n 和水铝钙石等，构成地聚物的强度来源。

3) RFGC-1、RFGC-3 和 RFGC-5 的微观分析表明，在不同掺量条件下，虽然都发生地质聚合反应并且生成类似的产物，但由于反应进程不同，相同产物的产量不同，在微观形貌上表现出巨大差异，这是导致强度差异的主要原因。

4) Ca、Si 或 Al 的含量对地聚物强度形成具有重要影响, 含量不同, 可导致地聚物中各反应的进程不同; Ca 含量偏高时, 在高碱高钙环境下, 主要产物为水合硅酸钙; Si 或 Al 含量较高时, 硅、铝等成分在碱性环境中溶解, 形成水合硅酸钙、水合铝酸钙、水合硅酸铝钙等凝胶, 凝胶在强碱环境下进行溶解和缩聚形成 Si—O—Al—O 和 Si—O—Al—Si—O 等长链多聚体。随时间排除水分, 凝结聚合生成地质聚合物。

参考文献:

- [1] 刘晓明, 张增起, 李宇, 等. 赤泥在建筑材料和复合高分子材料中的利用研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(10): 15–28.
LIU Xiaoming, ZHANG Zengqi, LI Yu, et al. Mater Rep, 2023, 37(10): 15–28.
- [2] 金会心, 王尚杰夫, 肖媛丹, 等. 赤泥与粉煤灰资源特性及其协同利用现状研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2022, 39(2): 18–26.
JIN Huixin, WANG Shangjie, XIAO Yuandan, et al. J Guizhou Univ Nat Sci, 2022, 39(2): 18–26.
- [3] NIE Q K, HU W, HUANG B S, et al. Synergistic utilization of red mud for flue-gas desulfurization and fly ash-based geopolymer preparation[J]. J Hazard Mater, 2019, 369: 503–511.
- [4] SHAO Y, MA S L, LI S Y, et al. Low carbon research in precast concrete based on the synergistic mechanism of red mud-ground granulated blast furnace slag powder[J]. J Clean Prod, 2024, 439: 140882.
- [5] UYSAL M, DILBAS H, ÇOŞGUN T, et al. Red-mud additive geopolymer composites with eco-friendly aggregates[J]. Constr Build Mater, 2024, 425: 135915.
- [6] 林俊华, 左义兵, 郑志善, 等. 考虑材料非均质与初始微孔洞的地聚物混凝土力学性能数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(1): 71–83.
LIN Junhua, ZUO Yibing, ZHENG Zhishan, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(1): 71–83.
- [7] HU W, NIE Q K, HUANG B S, et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes[J]. J Clean Prod, 2018, 186: 799–806.
- [8] 刘翼玮, 张祖华, 史才军, 等. 硅灰对高强地聚物胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1689–1699.
LIU Yiwei, ZHANG Zuhua, SHI Caijun, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1689–1699.
- [9] 田中男, 张争奇, 何勇海, 等. 全固废地聚物稳定钢渣基层的性能及微观特性分析[J]. 中国公路学报, 2023, 36(12): 131–142.
TIAN Zhongnan, ZHANG Zhengqi, HE Yonghai, et al. China J Highw Transp, 2023, 36(12): 131–142.
- [10] HU W, NIE Q K, HUANG B S, et al. Mechanical property and microstructure characteristics of geopolymer stabilized aggregate base[J]. Constr Build Mater, 2018, 191: 1120–1127.
- [11] 贺俊玺, 肖睿, 聂庆科, 等. 煤气化灰渣在水泥与熟石灰中的应用[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2024, 52(11): 1768–1775.
HE Junxi, XIAO Rui, NIE Qingke, et al. J Tongji Univ Nat Sci, 2024, 52(11): 1768–1775.
- [12] 李克亮, 宋子明. 基于正交试验的拜耳法赤泥活化机理及性能分析[J]. 材料导报, 2022, 36(16): 172–178.
LI Keliang, SONG Ziming. Mater Rep, 2022, 36(16): 172–178.
- [13] NIE Q K, HU W, AI T, et al. Strength properties of geopolymers derived from original and desulfurized red mud cured at ambient temperature[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 905–911.
- [14] BAI B, BAI F, NIE Q K, et al. A high-strength red mud-fly ash geopolymer and the implications of curing temperature[J]. Powder Technol, 2023, 416: 118242.
- [15] HU W, NIE Q K, HUANG B S, et al. Investigation of the strength development of cast-in-place geopolymer piles with heating systems[J]. J Clean Prod, 2019, 215: 1481–1489.
- [16] LI Z F, LIU X L, GAO Y F, et al. Study on the hardening mechanism of Bayer red mud-based geopolymer engineered cementitious composites[J]. Constr Build Mater, 2023, 392: 131669.
- [17] 王永宝, 原元, 赵人达, 等. 赤泥地聚物混凝土力学性能研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15102–15109.
WANG Yongbao, YUAN Yuan, ZHAO Renda, et al. Mater Rep, 2020, 34(15): 15102–15109.
- [18] LIU J R, DOH J H, ONG D E L, et al. Investigation on red mud and fly ash-based geopolymer: Quantification of reactive aluminosilicate and derivation of effective Si/Al molar ratio[J]. J Build Eng, 2023, 71: 106559.
- [19] 刘俊霞, 李忠育, 张茂亮, 等. 赤泥地聚物水泥力学性能和聚合机理[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2): 178–183.
LIU Junxia, LI Zhongyu, ZHANG Maoliang, et al. J Build Mater, 2022, 25(2): 178–183.
- [20] 郭红丽, 白鹏翔, 洪淼, 等. 矿渣掺量对热养护粉煤灰基地聚物收缩和抗压强度的影响及机理分析[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(12): 4389–4398.
GUO Hongli, BAI Pengxiang, HONG Miao, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(12): 4389–4398.
- [21] 黎宇, 胡明鉴, 郑思维, 等. 电石渣-矿渣固化膨胀土强度及微观机制研究[J]. 岩土力学, 2024, 45(S1): 461–470.
LI Yu, HU Mingjian, ZHENG Siwei, et al. Rock Soil Mech, 2024, 45(S1): 461–470.
- [22] 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.
WANG Qing, KANG Shengrong, WU Limei, et al. J Build Mater, 2020, 23(1): 184–191.
- [23] LI Z P, GAO M S, LEI Z X, et al. Ternary cementless composite based on red mud, ultra-fine fly ash, and ggbs: synergistic utilization and geopolymerization mechanism[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 19: E02410.
- [24] 安强, 潘慧敏, 赵庆新, 等. 碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料性能研究[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(1): 14–20.
AN Qiang, PAN Huimin, ZHAO Qingxin, et al. J Build Mater, 2023, 26(1): 14–20.
- [25] SHI Y X, ZHAO Q X, XUE C H, et al. Preparation and curing method of red mud-calcium carbide slag synergistically activated fly ash-ground granulated blast furnace slag based eco-friendly geopolymer[J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 104999.
- [26] 安赛, 王宝民, 陈文秀, 等. 矿渣-电石渣基地质聚合物的性能及作用机制[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(11): 3996–4005.
AN Sai, WANG Baomin, CHEN Wenxiu, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(11): 3996–4005.
- [27] GUO W C, WANG S, XU Z H, et al. Mechanical performance and microstructure improvement of soda residue-carbide slag-ground

- granulated blast furnace slag binder by optimizing its preparation process and curing method[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 302: 124403.
- [28] EDUARDO MEJIA-BALLESTEROS J, RODIER L, FILOMENO R, et al. Effect of activated coal waste and treated pinus fibers on the physico-mechanical properties and durability of fibercement composites[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 392: 132038.
- [29] MAHMOODI O, SIAD H, LACHEMI M, et al. Development and characterization of binary recycled ceramic tile and brick wastes-based geopolymers at ambient and high temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 301: 124138.
- [30] 杨敬斌, 方媛, 李东旭. 碱胶凝材料水化产物 C-A-S-H 与 N-A-S-H 的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(10): 3292–3297.
YANG Jingbin, FANG Yuan, LI Dongxu. *Bull Chin Ceram Soc*, 2017, 36(10): 3292–3297.
- [31] JIMÉNEZ A, TRUJILLANO R, GIL A, et al. Hydrocalumite and hydrocalumite-type compounds: A special type of layered double hydroxides[J]. *Appl Clay Sci*, 2025, 267: 107707.
- [32] 张发文, 杨建涛, 刘文霞, 等. 矿渣胶凝材料固结尾砂的微观实验[J]. *北京科技大学学报*, 2012, 34(7): 738–743.
ZHANG Fawen, YANG Jiantao, LIU Wenxia, et al. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2012, 34(7): 738–743.
- [33] 王健. 有机外加剂对合成钙矾石、氢氧化钙和 C-S-H 的影响机理[D]. 北京: 清华大学, 2021.
WANG Jian. Effect of chemical additives on formation and structures of synthetic ettringite, portlandite and C-S-H[D]. Beijing: Tsinghua University, 2021.
- [34] KONG X F, GUO Y, XUE S G, et al. Natural evolution of alkaline characteristics in bauxite residue[J]. *J Clean Prod*, 2017, 143: 224–230.
- [35] 吴伟军, 张鲲鹏, 张宁, 等. 赤泥复合固化剂固化粉土路用性能及机理分析[J]. *建筑材料学报*, 2025, 28(3): 227–235.
WU Weijun, ZHANG Kunpeng, ZHANG Ning, et al. *J Build Mater*, 2025, 28(3): 227–235.

作者贡献声明:

聂庆科: 提出研究方向、设计论文框架、资源协调、学术督导、初稿撰写、稿件审阅与编辑

李华伟: 提出研究方向、设计论文框架、资源协调、学术督导

杨海朋: 实验设计、资源协调、学术督导

张日华: 实验测试、数据分析、参与绘制图表与初稿撰写及论文修订

孔德朋: 实验测试、参与数据分析

张海清: 设计论文框架、实验设计、数据分析、绘制图表、撰写初稿、修订论文

Mechanical and Microstructural Characteristics of Red Mud-class II Fly Ash Based Geopolymer Synergistically Prepared with Ground Granulated Blast Furnace Slag and Calcium Carbide Slag

NIE Qingke^{1,2}, LI Huawei^{1,3}, YANG Haipeng^{1,2}, ZHANG Rihua^{1,3}, KONG Depeng⁴, ZHANG Haiqing^{1,5}

(1. China Hebei Construction & Geotechnical Investigation Group Ltd., Shijiazhuang 050227, China; 2. Geotechnical Engineering Technology Research Center of Hebei Province, Shijiazhuang 050227, China; 3. Key Laboratory for Industrial Solid Waste Comprehensive Utilization of Hebei Province, Shijiazhuang 050227, China; 4. School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 5. College of Civil Engineering and Architecture, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China)

Extended Abstract

Introduction Red mud (RM) as a highly alkaline solid waste generated during alumina production presents significant environmental challenges due to its massive annual output and stockpiling, including land occupation and pollution. The utilization of RM in combination with other solid wastes or minerals to produce geopolymer cementitious materials becomes one of the effective approaches for its resource recovery. However, Bayer-processed RM exhibits a low Si/Al molar ratio and a poor reactivity, making it difficult to form a stable aluminosilicate polymer structure. Most RM-based geopolymers require mechanical/thermal activation pretreatment or high-temperature curing to enhance early strength. The existing studies typically involve either low RM incorporation ratios or result in a low geopolymer strength at high RM dosages. Based on previous research and the concept of multi-source solid waste synergy, this study was to introduce highly reactive ground granulated blast-furnace slag (GGBS) and calcium-rich carbide slag (CS) into an RM-Class II fly ash (FA) geopolymer system. The influence of GGBS and CS composite dosages on the mechanical properties of the geopolymer was investigated. Furthermore, the microstructure of the geopolymer was analyzed from multiple perspectives to elucidate the synergistic reaction mechanism and strength development under the co-incorporation of GGBS and CS.

Methods In this study, RM, FA, GGBS, and CS were used as raw materials at a RM/FA mass ratio of 1.0/1.0. A mixed alkaline activator solution consisting of NaOH solution (NH) and water glass (WG) was used at an NH/WG mass ratio of 1.0/2.5. The NaOH solution had a molarity of 10 mol/L, and the liquid-to-solid ratio (L/S) was 0.65. Different dosages of GGBS and CS were used as the experimental variables.

The RM, FA, GGBS, and CS were manually mixed for 30 s, followed by blending the solid powder mixture with alkaline activator in a cement paste mixer for 3 min. The resulting slurry was then cast into triple molds with internal dimensions of 70.7 mm × 70.7 mm × 70.7 mm. The specimens were cured at 20 °C and 95% relative humidity for 24 h before demolding, after they continued to cure under standard conditions.

The compressive strength tests were conducted at different curing ages of 7, 14, 28, 45 d, and 60 d. The collected fragments taken from the center of the specimens were stored in vials and immersed in anhydrous ethanol to halt further reaction. The chemical composition, microstructure, and mineral phases on the geopolymer's strength were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). Prior to testing, the samples were dried at 60 °C for 24 h and ground for subsequent characterization.

Results and discussion All the specimens exhibit a strength development trend with increasing curing age. Among them, the geopolymer RFGC-1 with CS as sole additive shows the lowest strength, reaching only 1.8 MPa at 60 d. In contrast, RFGC-5 with GGBS as sole additive demonstrates the highest strength among the five formulations, achieving 11.6 MPa at 60 d, indicating that GGBS is more effective than CS in enhancing the strength of RM-Class II FA-based geopolymers.

For the samples RFGC-2, RFGC-3, and RFGC-4 incorporated both GGBS and CS, the 60-d compressive strengths are 5.8, 8.8 MPa, and 6.5 MPa, respectively. The strength initially increases and then decreases with increasing GGBS content and decreasing CS content, indicating that the relative proportions of GGBS and CS must be carefully controlled to optimize the geopolymer strength. At a total additive content of $\leq 12\%$, the RM-FA geopolymer with GGBS alone exhibits a superior strength, compared to those with CS alone or GGBS/CS combinations.

The microstructural characterization reveals that, in addition to the original mineral phases (*i.e.*, hematite (Fe_2O_3) and quartz (SiO_2)), the primary cementitious products in the geopolymers include calcium aluminate hydrate (C-A-H), calcium silicate hydrate (C-S-H), calcium aluminosilicate hydrate (C-A-S-H), ettringite (Aft), aluminosilicate oligomers ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-$)_n, and hydrotalcite. For RFGC-1 (CS only), the microstructure is relatively loose, with the limited formation of amorphous C-S-H and insufficient conversion into C-A-S-H or ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-$)_n, resulting in a low strength. As the GGBS content increases and CS decreases, intermediate products (C-S-H, C-A-H) further react to form C-A-S-H, Aft, and ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-$)_n. The gel phases envelop adjacent particles, forming interconnected coatings and enhancing the aluminosilicate and SiO_4 tetrahedral networks, thereby strengthening the geopolymer matrix.

Conclusions The incorporation of GGBS alone was more conducive to strength development in the RM-Class II FA based geopolymers, compared to CS alone. In the case of co-incorporating GGBS and CS, the primary cementitious products included C-A-H, C-S-H, C-A-S-H monomers, as well as ettringite, aluminosilicate oligomers ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-$)_n, and hydrotalcite, which collectively contributed to the strength of the geopolymers. The addition of GGBS and CS to the RM-Class II FA system modulated the contents of Ca, Si, and Al in the composite system, significantly influencing geopolymer strength development. At a higher content of Ca, C-S-H became the dominant product. Conversely, at a higher content of Si or Al, these components first dissolved in the alkaline environment to form gels such as C-S-H, C-A-H, and C-A-S-H. These gels subsequently underwent dissolution and polycondensation under strong alkaline conditions, forming long-chain polymers like $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ and $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}$. For overtime, water was expelled, leading to coagulation and polymerization, ultimately resulting in the formation of dense and stable geopolymer structures.

Keywords geopolymer; strength; reaction mechanism; red mud; fly ash