

超硫酸盐胶凝材料中拜耳法赤泥前驱体热活性评价方法新见解

刘文欢¹, 焦小玉¹, 常宁¹, 李辉^{1,2}, 王思莹¹, 郝毅¹, 吴优¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 生态水泥教育部工程研究中心, 西安 710055)

摘要: 超硫酸盐胶凝材料具有优异的力学性能和耐侵蚀性能等优点, 但尚缺少其硅铝质前驱体活性精确的评价方法, 从而限制了工程应用。本工作提出了用于评估超硫酸盐胶凝材料(SS-AABs)中拜耳法赤泥前驱体(BRMP)活性的新见解。采用X射线衍射-红外光谱(XRD-IR)联合表征法、火山灰活性表征法、化学滴定表征法和电感耦合等离子体(ICP)测离子溶出法, 对赤泥原材料和在300~800℃煅烧的热活化BRMP活性进行了综合评估。结果表明: 随着热活化温度的升高, BRMP中的加藤石逐渐分解为水钙铝榴石, 随后绿泥石和一水铝石也发生分解, 最终水钙铝榴石和钙霞石进一步分解。热活化后的BRMP的火山灰活性指数在52%~71%之间波动, 这与XRD-IR联合表征法分析的结果不完全一致。然而, 化学滴定表征法和ICP测离子溶出法的分析结果与XRD-IR联合表征法的一致, 这论证了火山灰活性指数结果的局限性。与此同时, 与化学滴定表征法和XRD-IR联合表征法相比, ICP测离子溶出法更能简洁且准确地反映BRMP的活性变化。

关键词: 拜耳法赤泥前驱体; 热活化温度; 火山灰活性表征法; 电感耦合等离子体法; 化学滴定法

中图分类号: TU526 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1593-18

网络出版时间: 2025-08-25



传统硅酸盐水泥生产所产生的高碳排放问题与全球可持续发展主题相悖^[1]。碱激发胶凝材料(AABs)作为一种具有发展潜力的水泥替代方案应运而生, 不仅能显著降低碳排放, 还能有效利用粉煤灰、矿渣、赤泥等工业副产品^[2]。

超硫酸盐水泥被公认为一种低碳环保胶凝材料, 其典型配比为: 粒化高炉矿渣(GGBFS)70%~90%(质量分数)、硫酸钙10%~20%及碱性激发剂(小于5%, 通常为普通硅酸盐水泥或熟料)^[3]。赤泥作为可替代GGBFS的优质铝前驱体材料, 可水化生成水化硫铝酸钙(Aft)晶体的胶凝材料备受关注^[4]。这种不完全由GGBFS作硅、铝质前驱体构成的超硫酸盐水泥体系, 被称为超硫酸盐胶凝材料(SS-AABs)。该材料凭借多种无定形凝胶与钙矾石水化产物的协同互锁效应, 展现出卓越的力学性能和耐久性, 因此引起了中国内外学者的广泛关注^[5]。

拜耳法赤泥(BRM)是从铝土矿提取氧化铝过程中产生的高碱性副产品, 全球年产量高达数百万吨^[6]。由于其强碱性和重金属含量, 赤泥长期被视

为难处理的工业固废, 其引发的土壤及地下水污染等环境问题日益严峻^[7]。因此, 铝工业与建筑业始终致力于开发赤泥资源化利用的有效途径。其中, 拜耳法赤泥的热活化处理技术已成为将该固废转化为SS-AABs(超硫酸盐胶凝材料)优质前驱体的关键方法。热活化能显著提升赤泥反应活性, 使其成为碱激发工艺的高效前驱体^[8]。

由于未经热活化的赤泥作为SS-AABs前驱体存在显著局限性——其晶体结构难以参与形成胶凝体系的碱激发反应^[9]。为使拜耳法赤泥克服原始状态下的低反应活性缺陷, 其在SS-AABs中的应用必须经过热活化处理。赤泥热活化工艺需将材料加热至特定温度, 以诱发其矿物相的转变。原始赤泥中含有的三水铝石、针铁矿和赤铁矿等晶相^[10]。在碱激发体系中反应活性较低。而通过热活化处理, 这些晶相可转化为更具活性的无定形铝硅酸盐。该转变过程至关重要, 因其能决定关键水化产物水化铝硅酸钙凝胶(C-A-S-H)与钙矾石(Aft)的形成^[11]。此活化手段通过热分解低活性晶相, 使拜耳法赤泥前

收稿日期: 2025-06-16。 修订日期: 2025-07-14。

基金项目: 国家自然科学基金(52472035); 陕西重点研发计划(2024GX-YBXM-373)。

第一作者: 刘文欢(1981—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 李辉(1971—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-16. Revised date: 2025-07-14.

First author: LIU Wenhuan (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lw2204485@163.com

Correspondent author: LI Hui (1971—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sunshine_lihui@126.com

驱体(BRMP)材料更适用于超硫酸盐碱激发体系的前驱体^[12]。相比之下,热活化赤泥的活性显著提升,与碱激发剂产生更强烈的解离和重新聚合反应,形成更稳固的水化产物^[13]。研究表明,在 500~800 °C 的最佳活化温度区间内,赤泥在 SS-AABs 中的性能可得到显著提升^[14]。

热活化的方法可精准调控赤泥前驱体的活性。从而优化铝硅酸钙盐类凝胶与钙矾石的形成效率,确保 SS-AABs 的力学性能和长期性^[15]。尤其是,钙矾石的形成对 SS-AABs 的强度和耐久性具有决定性作用。然而,活性铝的存在直接决定了 SS-AABs 中钙矾石的形成^[16]。现有研究充分证实了热活化赤泥在 SS-AABs 中应用的可行性,研究表明经热处理后的赤泥能够有效应用于 SS-AABs 体系^[17]。核心挑战在于 SS-AABs 体系中,热活化赤泥的活性检测方法。针对硅铝质固废的测试方法主要可分为化学溶出法^[18]、力学性能间接评估法(即火山灰活性指数法)^[19]和微观结构表征法[X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析等]^[20–21]3 类方法。化学滴定法可用来评估样品与氢氧化钙等碱性物质反应的能力,这与 Si、Al 的火山灰活性相关^[22]。X 射线衍射-红外光谱(XRD-IR)可以通过分析化学键和分子结构,进一步确定硅铝酸盐的种类和结构特征^[23]。然而,XRD-IR 对于非晶态物质的检测灵敏度较低,难以准确量化非晶态硅铝活性组分。活性指数法可间接测量 Si 和 Al 的活性,但测试结果可能会受到实验条件的限制。活性指数法可提供关于硅和铝在水泥基材料中性能影响的直接信息^[19]。但是,此方法的结果受到水泥类型和混合比例等多种因素的影响。与上述两者相比,活性指数法在实际工程中的应用更为广泛。然而,针对 SS-AABs 中硅、铝质前驱体的综合活性的检测方法的合理性尚缺乏探讨。

基于此,本工作将通过比较以上 3 类活性测试方法,系统考察活化温度在 400~900 °C 温度区间,赤泥作为前驱体的活性变化情况^[24]。通过比较分析,提出适用于 SS-AABs 制备的热活化赤泥硅铝活

性评价方法的新见解。

1 实验

1.1 原料

本工作所用的原材料的化学成分如表 1 所示,原始拜耳法赤泥(BRM)来自贵州西南水泥有限公司,主要包括 SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO,3 类元素占样品总质量的 69.88%;P·I 硅酸盐水泥(PC)的主要化学组成包括 SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO,3 类元素占样品总质量的 90.58%;电石渣(CS)的主要化学组成为 CaO,占样品总质量的 91.12%;脱硫石膏(DG)的主要化学组成为 SO₃ 和 CaO,占样品总质量的 94.82%。原材料的矿物组成如图 1a 所示,赤泥的主要矿物组成有绿泥石 [(Fe,Al,Mg)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₃]、加藤石 [Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈]、硬水铝石(AlOOH)、钙霞石 [Na₆Ca₂(AlSiO₄)₆(CO₃, SO₄)(OH)₂]、三羟铝石 [Al(OH)₃]、方解石[CaCO₃]、石英[SiO₂]和赤铁矿 [Fe₂O₃];水泥的主要矿物组成有硅酸三钙(C₃S)、铝酸三钙(C₃A)、铁铝酸四钙(C₄AF)、硅酸二钙(C₂S);电石渣的主要矿物组成包括方解石和氢氧钙石 [Ca(OH)₂];脱硫石膏的主要矿物组成为半水石膏 [CaSO₄·0.5H₂O]。

由图 1b 可见,赤泥的粒径分布在 0.01~31.00 μm,其中位径 D₅₀=8.97 μm;水泥的粒径分布在 1~100 μm 之间,其中位粒径 D₅₀=22.50 μm;电石渣的粒径分布在 0.3~1000.0 μm 之间,其中位粒径 D₅₀=17.81 μm;脱硫石膏的粒径分布在 0.3~1000.0 μm 之间,其中位粒径为 D₅₀=10.42 μm。

1.2 试验方法

1.2.1 BRM 的预处理与热活化方法 原始拜耳法赤泥被放入烘箱中在 105 °C 烘干,随后放入振动磨粉磨。将粉磨后的拜耳法赤泥喷入适量的水制成直径为 3 cm 左右的圆球。将拜耳法赤泥球放入烘箱中在 105 °C 烘干,之后放入马弗炉中进行煅烧热活化,煅烧温度分别设为 300、400、500、600、700、800 °C,升温速率为 10 °C/min,然后在每个煅烧

表 1 拜耳法赤泥化学组成
Table 1 Chemical composition of the BRM

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Others
BRM	18.62	25.09	6.36	0.91	26.17	4.76	2.92	2.10	0.27	3.63	9.17
PC	20.35	5.57	3.71	0.87	64.66	0.36	1.13	2.30	0.07		0.98
DG	2.26	0.50	0.42	0.12	42.80	0.42	0.13	52.02	1.02	0.08	0.23
CS	2.78	2.08	0.31	0.11	91.12	0.02	0.02	1.16	0.01	0.09	2.30

w is mass fraction. BRM is Bayer red mud. PC is Portland cement. DG is desulfurization gypsum. GS is carbide slag.

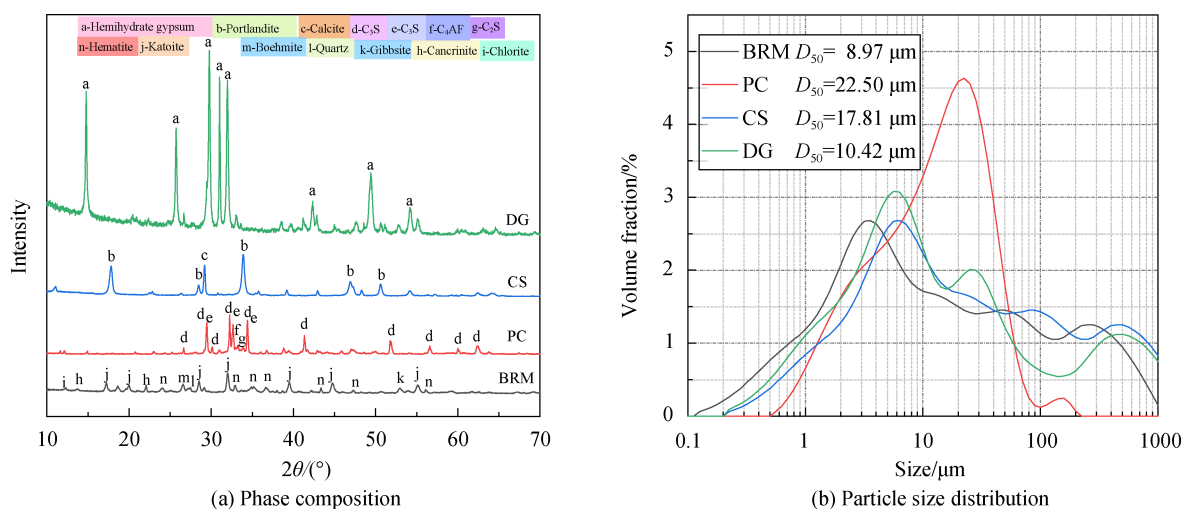


图 1 原料基础特性分析
Fig. 1 Basic properties of raw materials

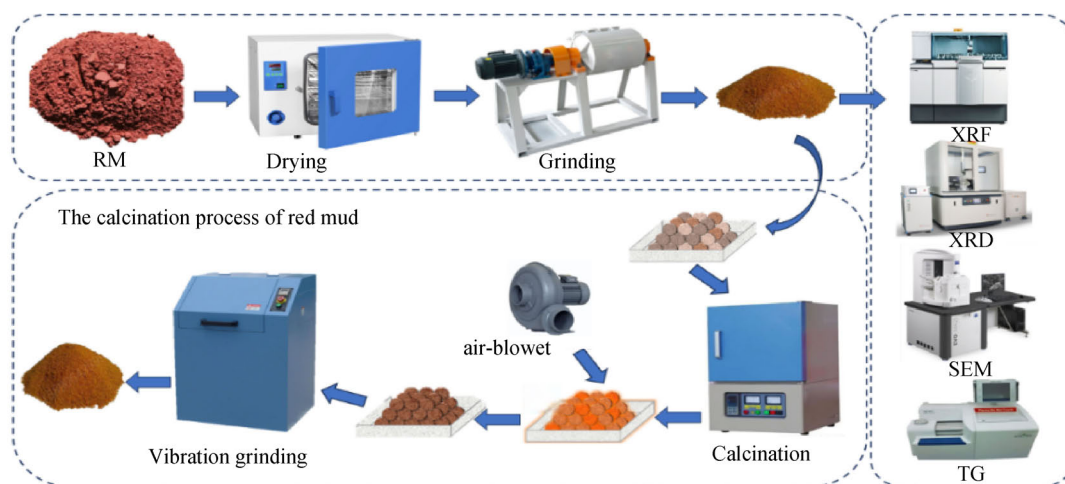


图 2 热活化拜耳法赤泥预处理工艺
Fig. 2 Pretreatment process of Bayer red mud precursor (BRMP)

温度下持续煅烧 2 h。煅烧完成后取出,采用鼓风机风冷快速冷却,用振动磨磨 15 s,过筛(粒度小于 0.075 mm)后得到热活化拜耳法赤泥(BRMP)待用,实验流程如图 2 所示。

1.2.2 微观结构表征 采用富瑞博国际有限公司 PANalytical-AxioS 仪器对样品进行化学元素成分的测试,其参数为:靶材(Rh)、60 kV(Max)、150 mA(Max)、元素范围(4Be-92U)、最大扫描速率[300 (°)/min]。利用德国卡尔蔡司公司生产的 SUPRA 55 型扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)对其显微结构、晶粒形状、晶粒大小、断口形貌和表面成分等进行观测对赤泥的微观形貌进行分析。利用德国耐驰仪器有限公司 STA 449 F3 同步热分析仪对拜耳法赤泥原料和不同温度下煅烧后的热活化赤泥进行热分析。测试条件为:氧化铝坩埚,空气

气氛,测试温度范围为 50~1000 °C,升温速率为 10 °C/min。采用德国 Bruker D8 Advance 型全自动射线衍射仪对原材料的矿物组成进行分析;具体扫描角度范围为 5°~90°,扫描速率为 10 (°)/min。采用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪对不同温度煅烧的拜耳法赤泥的化学键变化进行分析。

1.2.3 BRMP 活性指数测定方法 为确定拜耳法赤泥的活性指数及最佳热活化温度,对不同热活化温度下的 BRMP 进行活性指数测定,实验配比如表 2 所示。将配好的各原料充分混合均匀,在砂浆搅拌机中加入标准砂,并进行同样操作进行混合,混合均匀的浆体倒入 40 mm×40 mm×160 mm 模具中成型并振实。将成型的试块放入标准恒温恒湿养护箱中,其温度为(20±2) °C,空气湿度为 96%,养护

24 h。养护完成后脱模，再将试块继续放在养护箱中养护 3、7 d 和 28 d。按照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》分别对 3 个龄期的抗压强度进行测量，不同龄期每种配比制备 6 个试块，去除异常数据，取平均值作为试验所得抗压强度。活性指数为含热活化 BRMP 的水泥砂浆试件 28 d 抗压强度与纯水泥胶砂试件 28 d 抗压强度的比值。依据 GB/T 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》对 BRMP 的活性指数进行测定。

表 2 砂浆试验配比设计
Table 2 Mortar test ratio design

Samples	Mass/g			
	BRM	Cement	Sand	Water
PC	0	450	1350	225
T-100				
T-300				
T-400				
T-500	135	315		
T-600				
T-700				
T-800				

In the table, T-300 represents the test sample of BRM after thermal activation at 300 °C, T-500 represents the test sample of BRM after thermal activation at 500 °C, and so on.

为了进一步探究不同活化温度对拜耳法赤泥活性指数的影响，选取了纯水泥、未煅烧赤泥、在 400~800 °C 煅烧的 BRMP 按照表 3 的配比制备净浆试样。为分析各水化龄期水化产物的物相组成，将养护 7 d 和 28 d 的净浆试块，破碎成直径小于 5 mm 小块，并取内部核心位置放入聚乙烯瓶中，加入无水乙醇后终止水化过程。将终止水化后的试块取出并置于真空干燥箱内干燥 24 h。将干燥后的试块用玛瑙研钵人工磨细至颗粒小于 200 μm，对其进行 XRD、SEM、FTIR 等微观分析。

表 3 净浆实验配比
Table 3 Mix proportion of paste sample

Samples	Mass/g			Water-binder ratio
	BRM	Cement	Water	
PC	0	600	180	0.3
T-100				
T-400	180	420		
T-800				

1.2.4 BRMP 中活性硅和铝浸出的检测方法 1)电

感耦合等离子体(ICP)测离子浓度法。本工作采用美国 Agilent 5110(OES)对硅、铝离子浓度进行检测。浸出试验的固液比设定为 1 : 100(g/mL)，保证最大程度减少浸出过程中的沉淀物，确保浸出液中各种浸出元素浓度的测定精度。取一定量的不同温度下热活化 BRMP 试样(1.000 0 g，精确到 0.000 1 g)，置于装有 100 mL、固定浓度 0.1 mol/L 的 NaOH 碱性溶液的玻璃瓶中，充分搅拌后密封置于 20 °C 的养护箱中静置 7 d。过滤后滤液密封保存于玻璃瓶中，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Si⁴⁺和 Al³⁺溶出量。该方法通常采用溶出量与溶出率来表征活性的大小。

2) 化学滴定测离子浸出率法。采用氟硅酸钾容量法测定活性 Si 的浸出量。该方法的原理是在强酸性环境下，过量的 F⁻和 K⁺会与 H₂SiO₃ 发生反应先生成氟硅酸离子，再与 K⁺反应生成氟硅酸钾沉淀。这种沉淀可以通过烧热水进行水解而得到等量的 HF，因此可以用 NaOH 标准溶液与生成的 HF 进行中和反应，推算出溶液中活性 SiO₂ 的含量。

采用乙二胺四甲酸(EDTA)络合滴定法测定活性 Al 的浸出量。该方法的试验原理是 Al³⁺可与 EDTA 形成络合物。在溶液中预先加入过量的 EDTA 标准溶液，调节溶液的 pH 值为 4，为加快 Al³⁺与 EDTA 络合反应的速度需将溶液加热煮沸，使之完全络合。然后选用适当的金属指示剂，用金属离子的标准溶液反滴定溶液中剩余的 EDTA。根据实际与 Al³⁺络合的 EDTA 的量来计算试样中 Al₂O₃ 含量。本实验以二甲酚橙为指示剂，采用锌盐标准溶液反滴定的方法来求得样品中 Al₂O₃ 的含量。

采用氟硅酸钾容量法^[25]和 EDTA 滴定法来检测所制备拜耳法赤泥的活性硅铝溶出率，其检测过程如下：

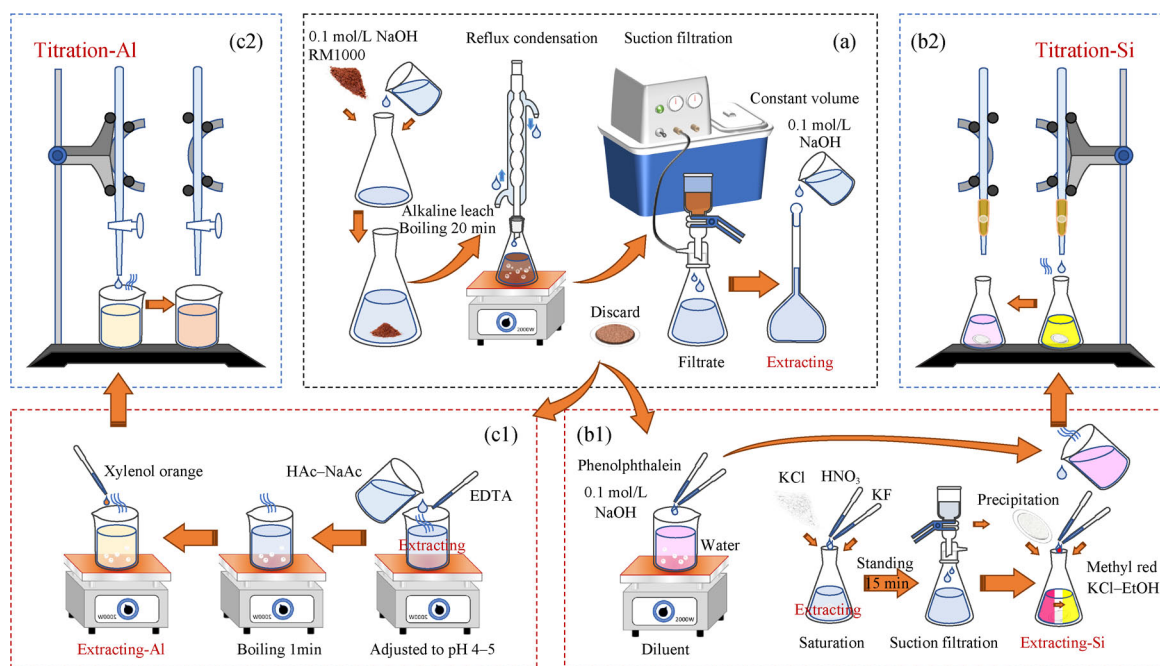
①待测溶液制备。准确称取 1 g 热活化 BRMP 样品，放入 250 mL 的锥形瓶中，同时加入 200 mL 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液，将锥形瓶放在磁力搅拌器上，采用冷凝回流方法加热并煮沸溶液 20 min。待溶液煮沸完毕，将其取下并静置待其冷却，用滤纸过滤，定容到 250 mL 容量瓶中，滤液作为待测试的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 溶液。

②活性硅溶出率检测。在测定活性硅的溶出率时，其操作步骤如下：首先用移液管吸取 50 mL 制备完成的待测溶液，为防止后续生成的氢氟酸腐蚀玻璃烧杯，需要把该溶液置入 300 mL 的塑料杯中。将 10 mL 的硝酸加到烧杯中，静置待其冷却。将 10 mL

150 g/L 的氯化钾溶液加入该溶液中, 搅拌均匀后将固体氯化钾加入烧杯中, 并用玻璃棒将该溶液搅拌至氯化钾不再溶解为止, 溶液达到饱和, 将溶液静置 15 min。之后将溶液抽滤, 待抽滤完成, 杯壁上的剩余沉淀用 50 g/L 的氯化钾溶液洗涤 2 次, 每次大约 10 mL。将滤纸置于原塑料杯内, 沿杯壁添加 10 mL 50 g/L 的氯化钾-乙醇溶液, 然后滴入 3 滴甲基红指示剂, 沿玻璃棒将 NaOH 标准溶液加入杯内, 用玻璃棒搅拌滤纸并擦拭杯壁, 直到溶液变成黄色, 保持 1 min 不变色。煮沸去离子水, 将 5 滴酚酞指示剂加到水里, 然后滴入 NaOH 溶液, 使

得沸水呈微红色。向烧杯中加入 200 mL 的沸水, 用 NaOH 标准溶液滴定, 直至溶液变成淡红色, 并在 30 s 内溶液不褪色。

③活性铝溶出率检测。采用液管准确吸取待测溶液 25 mL, 加入 250 mL 的烧杯中。将 25 mL EDTA 标准溶液用滴定管加到烧杯中, 并加去离子水稀释到 100 mL。将溶液加热到 70~80 °C, 加入 25 mL pH=4.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液。将该溶液煮沸, 保持 1 min, 取下烧杯并加入 5 滴二甲酚橙指示剂, 用标准硫酸锌溶液滴定, 直到颜色变红并保持溶液半分钟内不变色。具体实验步骤如图 3 所示。



(a) Preparation of alkali leaching solution to be tested; (b1, b2) Determination of active SiO₂; (c1, c2) Determination of active Al₂O₃.

图 3 滴定法实验流程图

Fig. 3 Experimental flow chart of titration method

1.2.5 活化 BRMP 制备超硫酸盐胶凝材料的配比 在胶凝材料的制备领域, 合理利用各类固废资源并精准确定其配合比至关重要。特别是热活化改性后的拜耳法赤泥与石膏、电石渣协同制备胶凝材料, 具有显著的研究价值。为了获得最佳的配合比, 需要深入分析各类固废中的元素含量, 因为不同的元素含量不仅决定了固废本身的特性, 还将在固废之间的协同反应中起到关键作用。例如, 拜耳法赤泥中硅、铝、铁等元素的含量会直接影响其在热活化改性后的活性表现; 石膏中的钙和硫元素含量则对胶凝材料的凝结时间和强度发展起着重要作用; 电石渣中的钙元素含量, 也会在与其它固废协同反应时, 改变胶凝材料的微观结构及宏观性能。

依据课题组前期的研究结果^[3], 结合各类固废中的元素含量, 最终确定了本工作热活化改性后拜耳法赤泥与石膏、电石渣协同制备胶凝材料的配合比, 具体配比如表 4 所示。

1.2.6 超硫酸盐胶凝材料的力学强度测定方法 试验中, 设置净浆水灰比, 将配好的各原料充分混合均匀, 在净浆搅拌桶中加入测量好的水再加入样品进行混合, 混合均匀的浆体倒入 40 mm×40 mm×40 mm 六联模具中并在振实机上成型。成型后的试块随即被放入标准恒温恒湿养护箱中进行养护, 养护箱内温度恒定为 21 °C, 空气湿度保持在 96%, 养护时长为 24 h。随后将试块脱模, 脱模后的试块继续放回养护箱中, 分别养护至 3、7 d 和 28 d。依

表 4 胶凝材料试样配合比

Table 4 Mix proportion of cementitious material specimens

Sample	BRM	m(DG)/g	m(CS)/g	Water-binder ratio	Mass ratio of Ca/Si	Mass ratio of Al/Si	Mass ratio of Al/S
B-100	58(100 ℃)	25	17	0.6	1.93	0.61	0.77
B-700	58(700 ℃)						
B-800	58(800 ℃)						
B-900	58(900 ℃)						
B-1000	58(1000 ℃)						

据 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》，对这 3 个不同龄期的试块进行抗压强度测量。针对每个龄期，每种配比均制备 6 个试块，在测量过程中，仔细甄别并去除异常数据，最后取剩余数据的平均值，作为该配比在相应龄期试验所得的抗压强度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD-IR 联合表征法

2.1.1 热活化 BRMP 的物相分析 不同温度热活化的 BRMP 的 XRD 谱如图 4 所示。随着热活化温度在 100~800 ℃ 范围内逐步升高，BRMP 的矿物相也发生了相应的变化。绿泥石、三水铝石、加藤石、方解石和硬水铝石的衍射峰逐渐减小直至完全分解，钙霞石的衍射峰也逐渐减小，石英的衍射峰几乎没有改变，赤铁矿的衍射峰逐渐增大。表 5 为 BRMP 中各个矿物相的出现及分解温度。同时可以看出热活化后，BRMP 的矿物相改变主要分布在 3

个温度点：400 ℃ 热活化的 BRMP 中，主要是加藤石和三水铝石的完全分解。500 ℃ 热活化的 BRMP 中，主要是绿泥石和硬水铝石的分解。800 ℃ 热活化的 BRMP 中，主要是水钙铝榴石和钙霞石的分解。

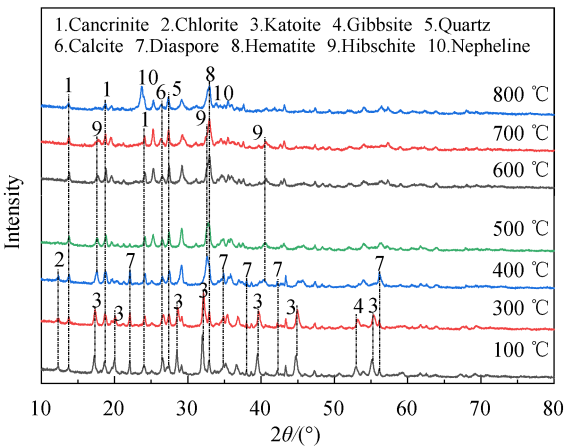


图 4 不同热活化温度下 BRMP 的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of BRMP at different thermal activation temperatures

表 5 热活化 BRMP 的矿物相出现及分解温度

Table 5 Mineral phase appearance and decomposition temperature of thermally activated BRMP

NO.	Mineral phase	Molecular formula	Appearance temperature/℃	Decomposition temperature/℃
1	Cancrinite	Na ₆ Ca ₂ (AlSiO ₄) ₆ (CO ₃ , SO ₄)(OH) ₂		800
2	Chlorite	(Fe,Al,Mg) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₃		500
3	Katoite	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈		400
4	Gibbsite	Al(OH) ₃		400
5	Quartz	SiO ₂		
6	Calcite	CaCO ₃		
7	Diaspore	AlOOH		500
8	Hematite	Fe ₂ O ₃		
9	Hibsichte	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₂ (OH) ₄	400	700
10	Nepheline	NaAlSiO ₄	800	

在 400 ℃ 热活化的 BRMP 中，加藤石的衍射峰完全消失不见，这是由于加藤石在热活化作用下脱去了其表面的部分羟基，进而形成了水钙铝榴石^[26]。同时，三水铝石的衍射峰也随着活化温度的升高降低，在 400 ℃ 热活化的赤泥中，它的衍射峰消失，

代表着三水铝石脱去—OH 生成了硬水铝石^[27]。而硬水铝石在 400 ℃ 热活化的 BRMP 中其衍射峰略有升高，但随着热活化温度进一步升高，直至 500 ℃ 热活化的 BRMP 中，其衍射峰消失，却没有出现 Al₂O₃ 对应的衍射峰，故硬水铝石分解可能是生成了

活性更高无定形态的氧化铝^[28]。在热活化的作用下, 绿泥石开始失去其原有的结晶结构, 在 500 °C 热活化的 BRMP 中, 其衍射峰完全消失, 分析其分解出活性 Al_2O_3 、 SiO_2 ^[29]。相比之下, 石英显示出更为稳定的化学性质, 随着活化温度的升高, 直至 800 °C 热活化的 BRMP 中的衍射峰也几乎没有变化。赤铁矿的衍射峰有所增强, 可能是由于高温条件下氧化反应的发生, 使得 BRMP 中的含铁矿物逐渐转变成更稳定的赤铁矿^[30]。随着热活化温度的升高, 方解石的衍射峰逐渐下降^[31]。在 800 °C 热活化的 BRMP 中, 其衍射峰几乎消失, 表明方解石的分解速率加快, 直至完全分解。在 800 °C 热活化的 BRMP 中, 水钙铝榴石的衍射峰也消失不见, 表明其彻底分解, 释放出活性的 Al_2O_3 、 SiO_2 ^[32]。钙霞石的衍射峰在升温过程中持续减弱, 在 800 °C 热活化的 BRMP 中其衍射峰几乎消失。表明在这一温度下, 钙霞石分解, 脱去结合水和碳酸根, 生成霞石 (NaAlSiO_4)^[33]。霞石在碱溶液中溶解会释放出活性的 Si^{4+} 、 Al^{3+} , 其中 Al^{3+} 的浸出量较多, 为 BRMP 的活性提供主要来源^[34]。以上结果表明, 热活化后的 BRMP 中硬水铝石、绿泥石会在 500 °C 时分解, 800 °C 热活化的 BRMP 其大部分矿物相消失, 非结晶相明显增加, 尤其水钙铝榴石和钙霞石会在此温度下分解, 这 2 种矿物的分解给 BRMP 提供主要的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 , 从而提高了赤泥的活性。

2.1.2 热活化 BRMP 的矿物化学键结构 FTIR 的方法可以分析材料中 Si—O—Si(Al) 的分子键的变化情况, 因此本工作采用 FTIR 检测了不同温度活化后 BRMP 的化学结构变化, 以便更好地分析不同温度活化后 BRMP 的活性。图 5 是不同温度热活

化处理 BRMP 的 FTIR 谱。由图 5 可见, 经不同温度活化后的 BRMP, 其 3655、1635、1385、1000、755、685 cm^{-1} 和 550 cm^{-1} 波数处的特征峰都发生了不同程度的变化, 其中 400、500 °C 和 800 °C 热活化的赤泥, 这些特征峰的变化最为明显。

图 5 中位于 3655 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处的特征峰源于矿物中化学结合水的 O—H 的伸缩振动^[35], 主要是由赤泥中加藤石、三水铝石、硬水铝石、绿泥石、水钙铝榴石、钙霞石的化学结合水的 O—H 的伸缩振动所引起。随着热活化温度的升高, 此处的特征峰逐渐减小偏移并在 800 °C 热活化的 BRMP 的 IR 曲线中消失。与 100 °C 烘干后的赤泥相比, 400 °C 热活化的 BRMP 在 3655 cm^{-1} 处的特征峰偏移至 3625 cm^{-1} , 而 1635 cm^{-1} 处峰强逐渐减弱。结合 XRD 分析可知, 一方面主要是因为加藤石在热活化的过程中生成结合水量更低的水钙铝榴石, 另一方面主要是因为三水铝石脱水生成硬水铝石, 这 2 种矿物的分解造成的结合水的 O—H 的变化。500 °C 热活化的 BRMP 在 3625 cm^{-1} 处的特征峰和 1635 cm^{-1} 处峰强有所减弱。结合 XRD 分析可知, 一方面主要是硬水铝石分解生成无定形 Al_2O_3 , 另一方面主要是绿泥石的脱水分解, 这 2 种矿物的分解造成的结合水的 —OH 的变化。800 °C 热活化的拜耳法赤泥的 IR 曲线中在 3625 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 波数处的峰消失, 这种现象的出现主要是水钙铝榴石及钙霞石完全脱水分解造成的。

1500 cm^{-1} 处的特征峰代表的是碳酸盐中 O—C—O 键的伸缩振动^[36]。特征峰随着热活化温度的上升逐渐减小, 在 800 °C 热活化 BRMP 的 IR 曲线中消失。结合 XRD 分析可知, 此特征峰的消失表明了 800 °C 热活化的赤泥中方解石中的 O—C—O 键完全断裂。

1385 cm^{-1} 处的特征峰是 Al—OH 的伸缩振动^[37], 此特征峰随着热活化温度的上升逐渐减小。500 °C 热活化的 BRMP 此特征峰消失。这表明 500 °C 的活化 BRMP 能使硬水铝石中的 Al—OH 的键完全发生断裂, 并释放出活性 Al^{3+} 。

550、685 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 处的特征峰对应的分别是绿泥石、水钙铝榴石和钙霞石 Si—O—Al 键的伸缩振动^[38]。特征峰随着热活化温度的上升逐渐减小并消失。500 °C 热活化的拜耳法赤泥 IR 曲线中 550 cm^{-1} 处的特征峰消失, 主要是因为绿泥石的分解^[39], 与 XRD 中绿泥石相的消失的结果相一致。685 cm^{-1} 处的特征峰消失代表的是水钙铝榴石中

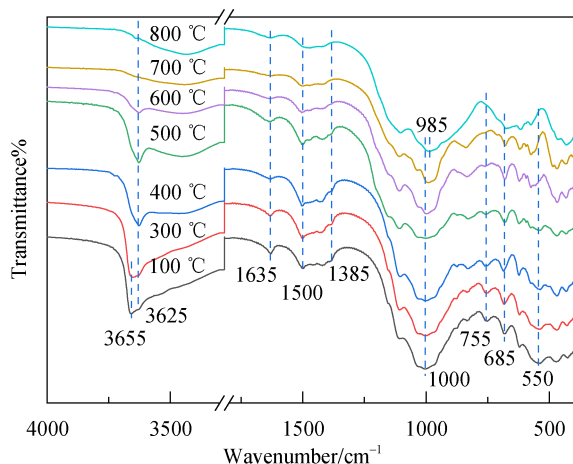


图 5 不同热活化温度下 BRMP 的 FTIR 光谱

Fig. 5 FTIR spectra of BRMP with different thermal activation temperatures

Si—O—Al 键的断裂, 表明了水钙铝榴石彻底分解。800 °C 热活化的 BRMP 的 IR 曲线中 1000 cm^{-1} 处特征峰减小并且向右偏移至 985 cm^{-1} , 代表的是钙霞石中 Si—O—Al 键的部分断裂。这个结果说明了 800 °C 热活化的 BRMP 中钙霞石部分分解。结合 XRD 分析可知, 钙霞石的部分分解产生了聚合度更低的矿物霞石。

755 cm^{-1} 处的特征峰代表的是 Si—O—Si 键的伸缩振动^[40]。800 °C 热活化的赤泥 IR 曲线中此特征峰彻底消失, 表明了水钙铝榴石中的 Si—O—Si 完全断裂分解。结合 XRD 分析结果可知, 水钙铝榴石分解后并无新的晶体相产生, 因此此处 Si—O—Si 断裂释放出的硅完全转换成了活性硅。

以上情况表明, BRMP 经热活化后在 500~4000 cm^{-1} 波数范围内峰的位置及其特征峰的高度均随热活化温度变化而出现不同程度的变化。O—H 的特征峰逐渐减小并且向右偏移, 主要是因为 BRMP 中加藤石、三水铝石、硬水铝石、绿泥石、水钙铝榴石、钙霞石的化学结合水的脱除引起的; 其中硬水铝石的 Al—OH 键在 500 °C 活化的 BRMP 中断裂, 释放出活性的 Al_2O_3 。绿泥石的 Si—O—Al 键也在 500 °C 活化的 BRMP 中断裂, 释放出活性的 Al_2O_3 。水钙铝榴石和钙霞石中的 Si—O—Al 键在 800 °C 活化的 BRMP 中断裂, 释放出活性的 Al_2O_3 和 SiO_2 。同时 800 °C 活化的 BRMP 中水钙铝榴石的 Si—O—Si 键发生断裂, 释放出更多的活性 SiO_2 。总的来看, 800 °C 活化的 BRMP, 其硅铝矿物的 Si—O—Al 键和 Si—O—Si 键完全断裂, 从而释放出更多的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 。XRD 和 IR 联合分析的方法科学的分析出了 BRMP 中矿物相及其矿物中键能变化, 从未定量的角度判定了热活化 BRMP 的活性状况。

2.2 火山灰活性表征方法

2.2.1 活性指数 图 6 为不同温度活化的 BRMP 的火山灰活性指数。从图 6 中可见, 不同温度下 BRMP 的火山灰活性指数呈现先增长后下降的趋势, T-400 的活性指数最高, 28 d 活性指数能达到 79%。此时活化赤泥的活性指数比未热活化的原始拜耳法赤泥提高了 9%, 说明热活化后的 BRMP 的活性有了提高。XRD 结果显示, 热活化后的 BRMP 中加藤石和三水铝石分解生成了有活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 。同时, 红外光谱结果显示, 热活化后 BRMP 中 Si—O 键和 Al—O 键发生断裂, 结构聚合度变低, 使得 BRMP 的反应活性提高^[41]。但是当热活化温度

达到 800 °C 时, BRMP 的活性指数却呈现出急剧降低, 其 28 d 火山灰活性比 T-400 的样品的 28 d 火山灰活性降低了 24%。这是由于当热活化温度为 800 °C 时, BRMP 中活性 Al_2O_3 较多, 在硅酸盐水泥体系中, 当有其他的活性 Al 存在时, 会与水化形成的氢氧钙石形成 C-A-H 或者置换水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶中的 Si, 形成 C(N)-A-S-H。由于水泥中的 SO_3 一般为 3%~5% (质量分数)^[42], 当硫含量较少时, 导致生成的钙矾石较少, 大部分生成 C-A-H^[40]。而 C-A-H 以六方片状的形态存在且不稳定, 容易转化成其他形态, 使得水泥-BRMP 试样容易胶凝化, 这种转变使得试样会存在较大的空隙, 从而导致其水泥-BRMP 试样强度较低, 影响了 800 °C 热活化后 BRMP 的活性^[43]。研究结果表明, Al^{3+} 的存在并不一定对活性指数起到正面作用。故活性指数法对于评价火山灰活性是合理的, 对于热活化拜耳法赤泥的这种人工的前驱体的活性评价是不全面的。

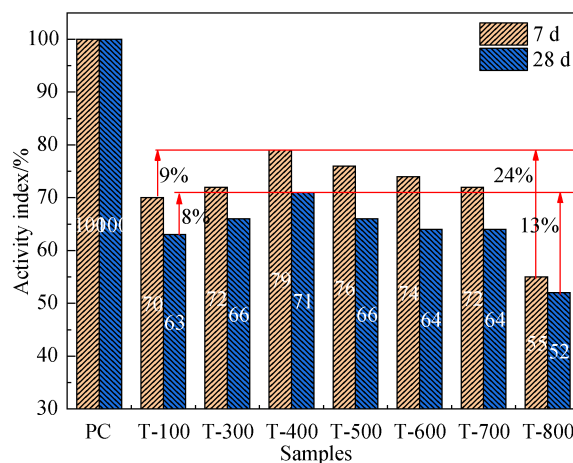


图 6 不同热活化温度下 BRMP 的活性指数

Fig. 6 BRMP activity index at different thermal activation temperatures

2.2.2 水泥-BRMP 体系水化产物微观分析 为了进一步探究不同热活化温度对 BRMP 活性指数的影响, 选取基准水泥和分别按照 2.1.1 中的在 100、400 °C 和 800 °C 热活化的 3 类 BRMP, 按照表 3 所示的水泥-赤泥胶凝材料的净浆配合比制备净浆试块, 养护至指定龄期并留样, 通过 XRD、IR、SEM 等方法分析不同龄期的净浆水化产物, 从而辅助分析赤泥的活性指数, 进一步表征赤泥的活性, 以说明热活化赤泥的活性状态。

1) 水泥净浆试样的水化产物。

如图 7 所示, 水泥-BRMP 净浆的水化产物主要衍射峰为氢氧钙石 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、 C_2S 、 C_3S 、AFt、单

硫型水化硫铝酸钙(AFm)、C-S-H、水化铝酸钙(C-A-H)、原赤泥中的一水铝石和少量方解石(CaCO_3)。其中方解石主要是因为养护过程中发生了碳化所致^[44]。氢氧钙石是水泥水化早期结晶相,它是 C_3S 和 C_2S 参与水反应的副产物。随着 BRMP 的热活化温度的提高,7 d 和 28 d 氢氧钙石衍射峰都呈现出逐渐下降并逐渐消失的趋势。这证明 BRMP 的热活化温度的升高可有效释放活性物质 Al_2O_3 、 SiO_2 ,从而发生了二次火山灰效应,消耗了氢氧钙石^[45]。值得注意的是,800 °C 热活化的 BRMP 释放的活性 Al_2O_3 、 SiO_2 最多,几乎完全消耗了水泥-BRMP 整个体系产生的氢氧钙石,生成了 C-A-H

或者水化硅铝酸钙凝胶(C-A-S-H)^[46]。

从图 7 可见,T-100、T-400 试样的水化产物中依然有一水铝石的衍射峰,在水泥提供的碱性环境中依然没有参与二次水化反应。而 T-800 试样,水化产物中一水铝石的尖锐峰完全消失,出现了类似于纯基准水泥的钙矾石的衍射峰。这表明 800 °C 热活化能使 BRMP 中的一水铝石分解,其释放的活性氧化铝可以与水泥中的石膏反应生成钙矾石。同时可以看到水泥水化后有部分 C-A-H 生成,其中 T-800 试样中 C-A-H 生成量较 400 °C 温度下活化的赤泥大,导致其试样活性比 400 °C 温度下活化的赤泥制备的试样低,这与赤泥的活性指数结果一致。

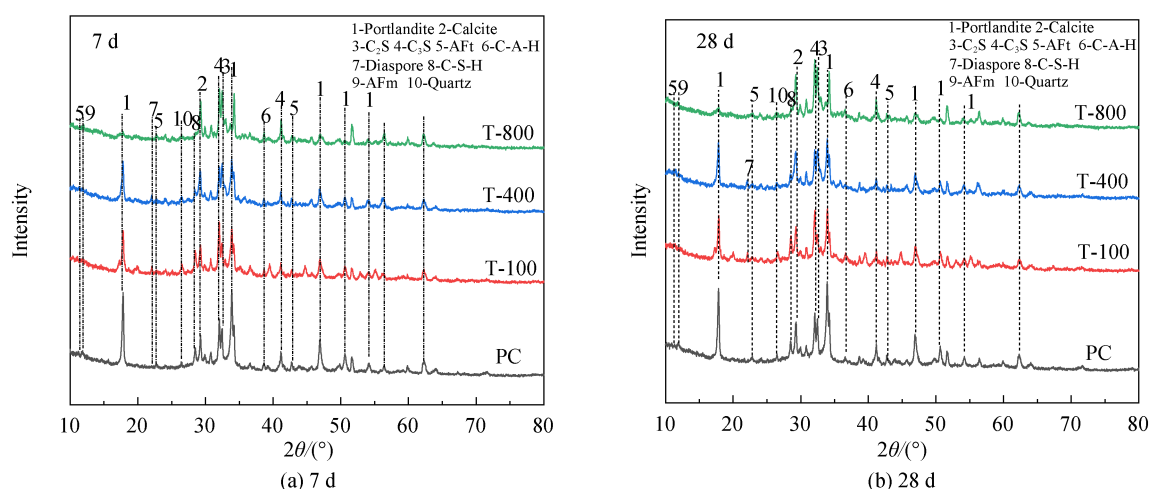


图 7 净浆试样水化产物的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of hydration products of paste samples

2) 净浆试样水化产物的化学键结构。

图 8 表征了净浆试样的 7 d 和 28 d 龄期的红外光谱。3645 cm^{-1} 波数附近的伸缩振动是氢氧钙石 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 中 O—H 基团引起的^[47]。随试样中的赤泥活化温度的升高,氢氧钙石的特征峰逐渐减弱。这表明随着活化温度的上升,试样中 BRMP 组分中活性的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 逐渐增多,从而不断与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,导致了试样中水泥组分中氢氧钙石特征峰的逐渐降低。由于水泥中的石膏含量有限,活化 BRMP 中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 只可能与氢氧钙石发生水化反应,生成 C-A-H 或者 C-A-S-H。在 870、1400 cm^{-1} 处的吸收带表示与水化产物碳化有关的 O—C—O 不对称拉伸振动^[48],属于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的中 C—O 键的非对称伸缩振动谱带,说明在养护过程中试样发生了碳化^[49]。1650 cm^{-1} 处显示出尖锐的吸收带源于 H—O—H 的弯曲振动,是水化产物中结合水的特征峰。这表明试样中的 BRMP 参与了水泥

的二次水化反应,导致水化产物的量增加^[50]。

427 cm^{-1} 代表了水化铝酸钙中 Al—O 键^[51]。随着试样中的 BRMP 的活化温度的逐渐增加,水化铝酸钙的特征峰逐渐尖锐。这表明,试样中不同活化温度 BRMP 的添加有效促进了水化铝酸钙的生长。水化铝酸钙呈现出层状的形态特征且极其不稳定,容易对胶凝材料的力学性能造成负面的影响。

980 cm^{-1} 附近的特征峰代表的是 C-A-S-H 中 Si—O—Al 键的特征峰^[52]。随着试样中 BRMP 的活化温度的升高,特征峰从 980 cm^{-1} 偏移到 960 cm^{-1} ,表明试样中 BRMP 中溶出的 Al 取代了 Si—O—Si 中的 Si,使得 C-S-H 凝胶的聚合度降低,转变成聚合度更低的 C-A-S-H 凝胶。凝胶聚合度的降低导致其动态性模量的降低,从而对其力学性能产生负面的影响。综上所述,活化后 BRMP 的添加导致了不利于活性指数增长的因素出现,致使参加 800 °C 活化后的 BRMP 的试样的活性指数呈现出低谷的反常

特征,从而阻碍了活性指数法对于活化后 BRMP 活

性的判断。

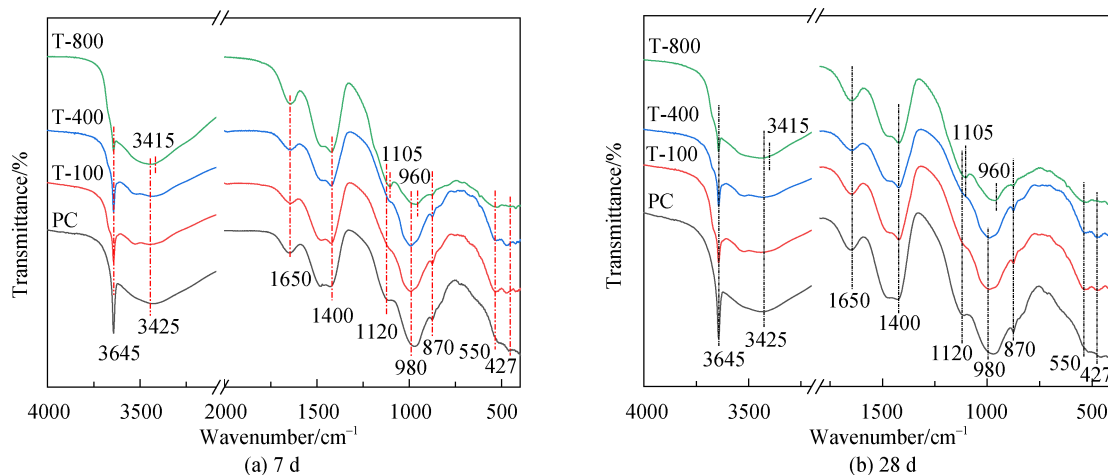


图 8 净浆试样水化产物的 FTIR 光谱

Fig. 8 FTIR spectra of hydration products of paste samples

在 1120 cm^{-1} 的特征峰代表的是钙矾石中的 S—O 键, 3425 cm^{-1} 的特征峰是钙矾石或者 C-S-H 中的结合水的 H—O 键。随着试样中 BRMP 的活化温度的升高, T-800 的试样中以上 2 个水化产物的特征峰向右偏移至 1105 cm^{-1} 和 3415 cm^{-1} , 说明试样中生成了聚合度更低的水化产物。这是由于随着试样中 BRMP 活化温度的升高, 水泥-BRMP 试样的 AFt 转变成了 AFm, 过多的 AFm 会导致试样孔隙度增加, 影响其密实性^[53], 或者是 C-S-H 转变成了聚合度更低的 C-A-S-H 凝胶, 从而导致 T-800 试样的活性指数较低。

3) 净浆试样水化产物的微观形貌。

图 9 是净浆试样水化 28 d 后放大 10 000 倍的微观分析图。由图 9a 可见, 水泥水化产物中类蜂窝状、絮凝状的 C-S-H 较多, 且分布有大量的六方片状的氢氧钙石。相比于水泥试样, 含有 BRMP 的净浆试样的水化产物明显减少。尤其片状的氢氧钙石的分布明显减小。孔隙结构变化明显, 孔的数量增加, 孔径增大。相比于 T-100 和 T-800 的试样, 活性指数较高的 T-400 试样水化产物分布较多, 整体孔结构分布更加致密。该结果与 BRMP 的活性指数分布规律一致。

由图 9b 可见, T-100 的试样虽然生成了一些水化产物, 但它们的结构并不够致密, 表现出较大的孔隙率, 这样的结构特点会影响到材料的强度和稳定性。由图 9c 可见, 相比于 T-100 试样, T-400 试样的水化产物的分布情况有着显著的不同。T-400 的试样, 其水化产物主要是钙矾石和纤维状的 C-S-H 凝胶, 形成了空间网状互锁结构, 使得试样

孔隙率较小, 结构更加致密, 有助于提高材料的密实性和强度。T-400 的试样中, 由于经过热活化后 BRMP 中会释放出活性 Al_2O_3 、 SiO_2 ^[54], 可以使试样的活性指数增大, 故 T-400 试样的活性指数大于 T-100 试样的活性指数。

图 9d 为 T-800 的试样的微观结构特征。相比于图 9c, 图 9d 几乎看不到钙矾石的形成, 氢氧钙石大量消失。这是因为热活化过程释放了大量的活性 Al_2O_3 、 SiO_2 消耗了大量的氢氧钙石, 生成了 C-S-H 凝胶、C-A-S-H 凝胶、AFt、AFm 等水化产物^[55]。

但是由于 800 °C 活化后的 BRMP, Al 溶出量较多, 在 T-800 的试样中, 多余的 Al 会与水泥中的石膏反应, C-S-H 凝胶转化成 C-A-S-H, 同时 AFt 还会转变成 AFm, 聚合度降低, 产物结构稳定变差, 导致微观结构疏松, 孔隙较多, 极大阻碍了对于热活化赤泥的准确判断。

2.3 化学滴定表征法

由图 10 可见, 随着 BRMP 热活化温度的升高, 300 °C 热活化的 BRMP 硅溶出率稍微降低, 400 °C 热活化的 BRMP 中硅溶出率开始缓慢上升, 800 °C 热活化的 BRMP, 硅溶出率达到了最高, 此时硅溶出率为 16.5%。然而 300 °C 热活化的 BRMP 中, 该离子的溶出率为 12.45%。这 2 个温度热活化的 BRMP 中硅溶出率的差异仅有 4.05%, 这个百分比的差异非常微小。铝的溶出率持续上升, 在 800 °C 热活化的 BRMP 中达到最高, 溶出率为 29.95%; 而在 300 °C 热活化的 BRMP 中, 溶出率只有 24.81%。同样地, 两者的溶出率的最大差值也仅有 5%, 数据之间的差距较小。结合 XRD 结果可知,

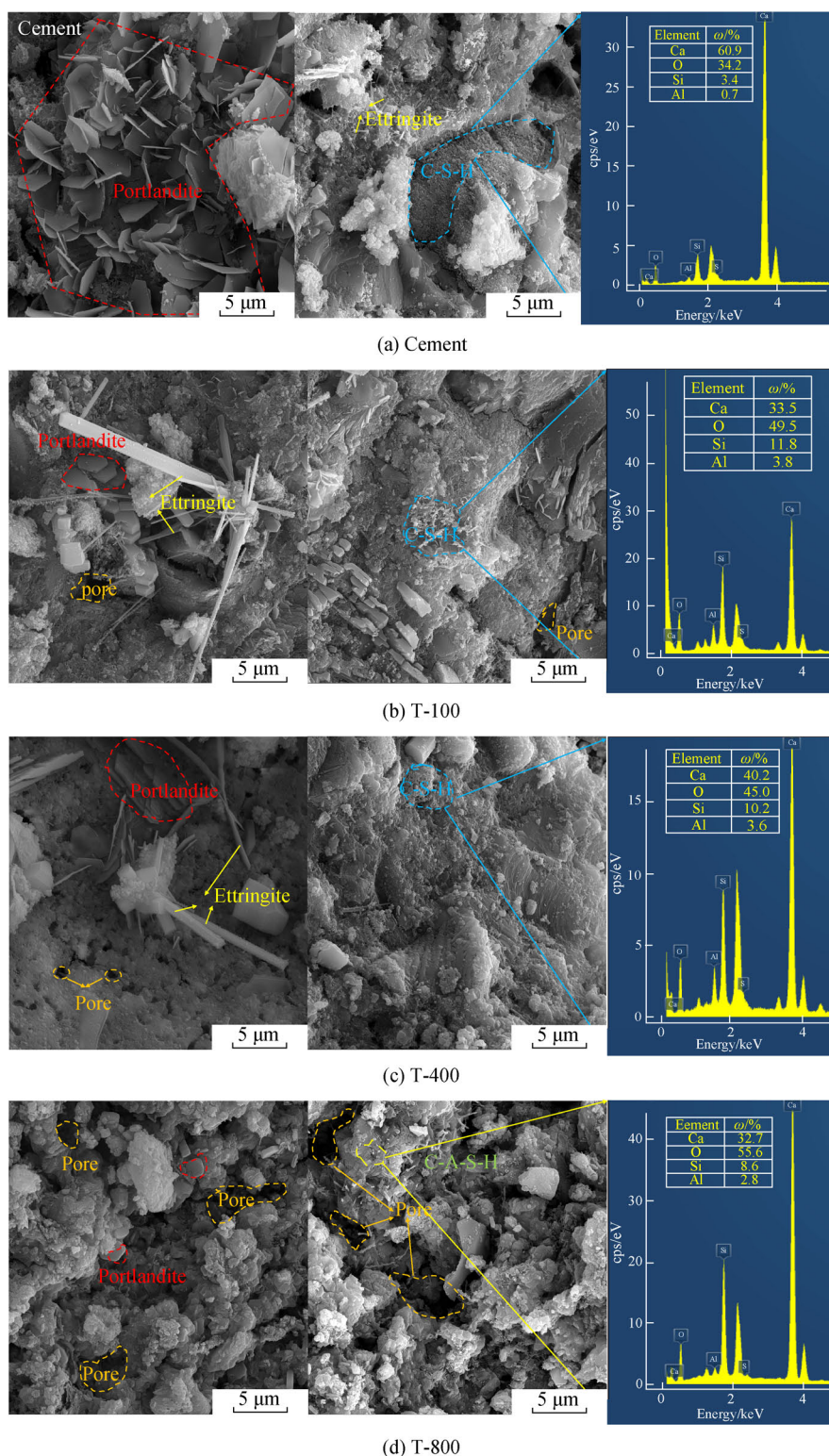


图 9 净浆试样水化产物的电子显微镜及能谱分析

Fig. 9 Electron microscope and energy spectrum of hydration products of paste samples

400 °C 热活化的 BRMP 中主要是加藤石的分解, 生成较多活性硅铝, 以及绿泥石分解产生的少量活性硅铝。接着 500 °C 热活化的 BRMP 中主要由于一水铝石的分解使得铝数量继续增长, 随后在 800 °C 热活化的 BRMP 中活性硅铝增长较多, 这主要是因为

水钙铝榴石的分解以及钙霞石分解生成霞石时所能溶出的活性硅铝增多。总体看来铝的溶出率整体高于硅, 这是因为矿物的硅溶出所需温度较高^[56], 800 °C 以内的活化温度难以彻底激发 BRMP 中含硅矿物的活性。

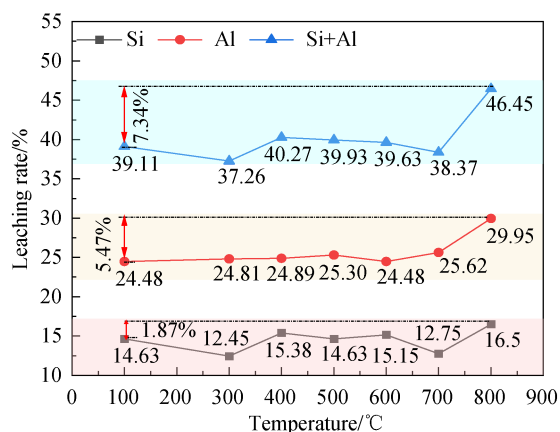


图 10 不同热活化温度下 BRMP 中 Si 和 Al 浸出率(化学滴定法)

Fig. 10 Leaching rates of Si and Al from red mud precursor at different thermal activation temperatures (chemical titration)

2.4 ICP 测离子溶出法

图 11 为采用 ICP 方法检测的不同热活化温度下 BRMP 中 Si、Al 离子浓度。由图 11 可见,随着热活化温度的升高,BRMP 的 Si、Al 离子溶出量先降低再升高,800 °C 热活化的 BRMP 的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的浓度均出现峰值。此时 Si^{4+} 溶出量为 96.37 mg/L, Al^{3+} 溶出量为 167.5 mg/L, 比其他温度热活化下 BRMP 的 Si、Al 离子溶出量大得多。800 °C 热活化 BRMP 的 Al^{3+} 浸出浓度是 100 °C 热活化的 BRMP 中 Al^{3+} 浸出浓度的 4.83 倍; 800 °C 热活化的 BRMP 中 Si^{4+} 是 100 °C 热活化 BRMP 中 Si^{4+} 浸出浓度的 2.90 倍。但是可以看到热活化 BRMP 中的 Si^{4+} 溶出量远远小于 Al^{3+} 溶出量,这可能是因为 Al—O 键比 Si—O 键更容易断裂[57]。这同时也与上述化学滴定法测离子浸出率相对应,均是 800 °C 热活化的 BRMP 硅铝

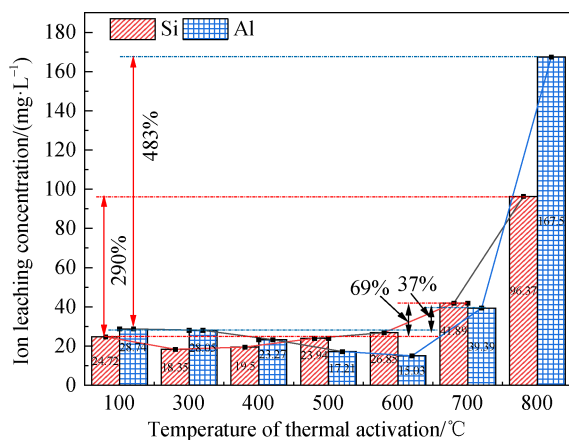


图 11 不同热活化温度下 BRMP 中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 浓度

Fig. 11 Concentrations of Si^{4+} and Al^{3+} in BRMP at different thermal activation temperatures

离子溶出量最大。然而这与活性指数的试验结果不符,但是活性指数中也分析了 Al^{3+} 的存在并不一定对活性指数起到正面作用。BRMP 中铝的含量较多,经热活化后其能够较好的溶出,为 BRMP 的利用提供活性来源。所以总的来说,800 °C 热活化的 BRMP 的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 的溶出量比其它温度煅烧的 BRMP 要大很多,说明此时 BRMP 的活性较高[58]。

2.5 超硫酸盐胶凝材料的制备和力学性能

根据表 4 的配比设计,采用热活化拜耳法赤泥、脱硫石膏、电石渣等工业固废,制备热活化拜耳法赤泥基超硫酸盐胶凝材料(用量为 58%),对制备的胶凝材料试块进行了系统的抗压强度测试。不同龄期(3、7、28 d)的抗压强度如图 12 所示。结果表明,热活化温度对胶凝材料的力学性能具有显著影响[59]。随着热活化温度逐步升高,胶凝材料的抗压强度呈现出先增加后降低的趋势。

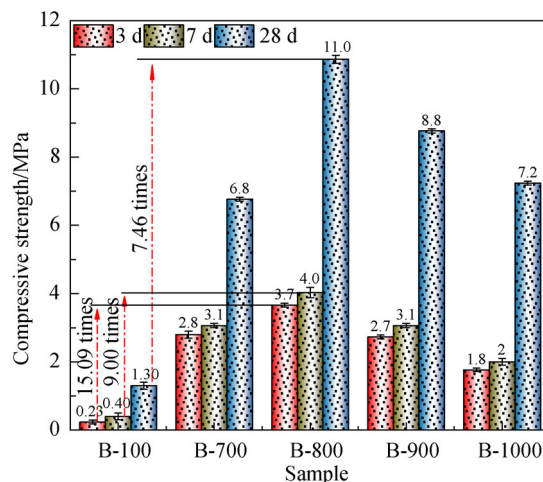


图 12 热活化温度对胶凝材料抗压强度的影响

Fig. 12 Effect of thermal activation temperature on compressive strength of cementitious materials

具体而言,未经过热活化处理的拜耳法赤泥所制备的胶凝材料(标记为 B-100),其力学强度较低,其 3、7、28 d 的抗压强度分别为 0.23、0.40、1.30 MPa。与此形成鲜明对比的是,经 800 °C 热活化处理的拜耳法赤泥所制备的试样(B-800),其强度显著提升,明显高于其他热活化温度下制备的试样,其 3、7、28 d 的抗压强度分别为 3.7、4.0、11.0 MPa,比 B-100 同龄期的抗压强度分别提升 15.09、9.00、7.46 倍。然而,当热活化温度继续升高至 900 °C 或 1000 °C 时,胶凝材料的强度出现明显下降。

活化温度的变化对拜耳法赤泥在多固废胶凝材料的应用产生了显著影响。首先,在对照组试样 B-100 中,未活化的拜耳法赤泥由于仍然保持较为

稳定的矿物相,如霞石、铁氧化物等,其活性较低,难以与脱硫石膏、电石渣发生有效的水化反应,导致抗压强度最低(3 d 0.23 MPa, 7 d 0.4 MPa, 28 d 1.3 MPa)。而经过 800 °C 热活化处理后,拜耳法赤泥中的某些矿物,如霞石和部分硅酸盐,会在高温下发生分解,形成高活性的无定形氧化铝(Al_2O_3)和氧化硅(SiO_2),这些活性氧化物能与脱硫石膏提供的硫酸根(SO_4^{2-})和电石渣提供的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生水化反应,促进水化产物如高硫型 AFt 和 C-S-H 凝胶的生成^[7],使得抗压强度大幅提高。特别是 800 °C 活化的拜耳法赤泥表现最佳,其对应的胶凝材料试件 B-800 的 3 d 抗压强度达到 3.7 MPa, 7 d 4.0 MPa, 28 d 11.0 MPa,表明此温度下生成的活性氧化物最有利于增强超硫碱激发胶凝材料的胶结能力。

然而,当拜耳法赤泥的活化温度继续升高至 900 °C 和 1000 °C 时,抗压强度出现下降趋势。样品 B-900 的 28 d 抗压强度下降至 8.8 MPa,样品 B-1000 的 28 d 抗压强度进一步降至 7.2 MPa。这是因为在 900 °C 及以上,部分活性氧化物(如无定形 Al_2O_3 和 SiO_2)可能发生结晶化,形成高温稳定的矿物相,这些矿物相化学稳定性高,反应活性低,从而减少了可参与水化反应的活性成分。此外,高温还可能导致部分水化产物分解或形成不利于强度发展的相,降低胶凝材料的水化潜力。因此,尽管高温活化仍可提高部分矿物相的反应性,但超过 800 °C 后,拜耳法赤泥的水化活性反而会降低,导致抗压强度的下降。

从组分协同作用的角度来看,脱硫石膏、电石渣和热活化拜耳法赤泥之间的相互作用对于材料的强度增加起到了关键作用。脱硫石膏提供的 SO_4^{2-} 能够与活化拜耳法赤泥中的 Al_2O_3 结合,生成 AFt 晶体,提升材料的早期强度;而电石渣的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SiO_2 、 Al_2O_3 的反应则有助于 C-S-H 凝胶的生成,提高后期强度。在 800 °C 的热活化条件下,拜耳法赤泥的活性氧化物含量达到最佳水平,使这些水化反应得以充分进行,从而在 3、7 d 和 28 d 龄期均表现出较高的抗压强度。在 900 °C 及以上时,由于活性氧化物减少,拜耳法赤泥的水化能力受到抑制,导致后期强度下降。因此,在多固废胶凝材料的配方优化过程中,控制拜耳法赤泥的活化温度在 800 °C 左右能够更好地发挥其活性,促进组分协同作用,提高材料的力学性能。

综上所述,拜耳法赤泥的热活化温度对超硫酸盐胶凝材料的抗压强度具有决定性影响。未活化拜

耳法赤泥的胶凝活性极低,难以形成有效的水化产物;800 °C 活化时,拜耳法赤泥的活性氧化铝和氧化硅含量较高,能与脱硫石膏和电石渣形成较多的水化产物,显著提高抗压强度,特别是在 800 °C 时达到最优(28 d 11.0 MPa);但 900 °C 及以上的高温可能导致部分活性矿物结晶化,降低水化反应能力,使抗压强度下降。

因此,合理测试和调控拜耳法赤泥的活性对于优化超硫酸盐胶凝材料的性能至关重要。一方面,800 °C 的热活化温度为制备高性能拜耳法赤泥-石膏-电石渣三元体系超硫酸盐胶凝材料提供了重要的工艺依据;另一方面,也结合超硫胶凝材料的力学性能的研究结果,验证了 ICP 法测试赤泥前驱体活性的有效性。

2.6 讨论

上述 4 种方法是测试用于制备超硫碱激发胶凝材料的 BRMP 活性的研究方法,从不同的维度反映了不同活化温度下 BRMP 的活性变化情况。然而,不同的测试方法反映活性的状态各有不同。XRD-IR 耦合分析法可以准确的观察 BRMP 含有的矿物分解变化情况。海然等^[4]通过 XRD 和 FTIR 分析了 BRMP 热活化前后矿物的组成变化和键能变化。从而判断热活化 BRMP 的活性变化情况。本工作表明 400 °C 的热活化温度可以加速 BRMP 中加藤石分解,其 O—H 键断裂,生成水钙铝榴石;500 °C 热活化的赤泥中绿泥石分解,同时一水铝石分解,其 Al—OH 键断裂;800 °C 热活化的 BRMP 中,水钙铝榴石分解,其 Si—O—Si 和 Si—O—Al 键断裂,钙霞石分解,其 Si—O—Al 键断裂,这些矿物的分解以及键能的断裂使其释放出活性 SiO_2 和 Al_2O_3 。

本工作发现随着活化温度的提高,BRMP 中的高活性物质呈现出不断增多的趋势。具体表现为活化温度的提高促进了矿物的分解以及加速了矿物中 Si—O 键和 Al—O 键的断裂。从而定性地判断 800 °C 的热活化可以极大地促进水钙铝榴石和钙霞石分解,造成 Si—O—Si 和 Si—O—Al 键断裂,表现出更大活性特性。然而 XRD-IR 联合表征法依然难以通过解离出 SiO_2 和 Al_2O_3 的量来定量判断 BRMP 的活性状况。这种方法缺少定量的数据支撑,从而阻碍了用于制备 SS-AABs 的 BRMP 的活性的准确判断。总之,虽然 XRD-IR 耦合分析法为研究 BRMP 的活性提供了一定的证据,但它并非能全方面快速的判断出 BRMP 的活性情况,对于全面深入地理解 BRMP 的反应机理和活性影响仍需进一步探索和完善。

火山灰活性表征法是最常见的判断用于水泥和混凝土中固废掺合料的活性的方法。佟钰等^[60]运用活性指数法判断出了添加质量分数为 3% 的氢氧化钙, 矿粉的活性指数最高可达 126%, 从而准确判定了矿渣的活性。但是, 活性指数法仅仅针对了应用在水泥和混凝土中固废中活性 SiO_2 的判断, 难以满足热活化的 BRMP 活性的判断要求。这主要是因为水泥中石膏含量有限, GB 175—2023《通用硅酸盐水泥》标准规定了水泥中石膏含量不得超过 5%, 从而难以与 BRMP 中活性的 Al_2O_3 一起生成具有一定结构强度和结构稳定的钙矾石。研究表明钙矾石的生成对于 SS-AABs 的力学强度具有一定的增强作用^[61]。本工作涉及的热活化的 BRMP 中的活性 Al_2O_3 只存在能与氢氧化钙发生水化反应, 生成 C-A-H 和 C-A-S-H 或者 AFt。与此同时, 活性指数法因水泥中缺少石膏, 不仅难以生成钙矾石, 而且还存在使试样中的 AFt 逐渐转变成 AFm 的情况。过多的 AFm 可能导致孔隙度增加, 影响水泥的密实性^[62]。

因此, 活性指数法难以判断 800 °C 热活化处理 BRMP 的活性 Al_2O_3 对于活性的贡献作用, 从而丧失了其对活性的判断的能力, 影响了 800 °C 活化后 BRMP 活性指数值的大小。因此, 水泥矿物掺合料活性指数的方法判定热活化 BRMP 的活性显然是不合理的。

化学滴定表征法是用来判断煤矸石、偏高岭土等硅铝含量较大的固体废弃物的硅铝溶出情况, 可以准确的计算出此类固废中可溶出的硅铝含量^[63]。Jiu 等^[64]通过此种方法计算出了煤矸石中活性 Al_2O_3 在煅烧煤矸石中的溶出率在 69.5%~76.3% 之间, 活性 SiO_2 的溶出率在 44.5%~52.3% 之间, 表征了煅烧煤矸石具有良好的胶凝活性。本研究可以看到随着活化温度的升高, BRMP 的活性硅铝质量百分数逐渐递增。尽管, 这种方法在判定活性领域具有一定的优势, 也一定程度上反应了 BRMP 中矿物活性的分布情况, 但是对于硅铝质量含量百分数变化并不够灵敏。本工作表明, 相较于 100 °C 烘干处理的 BRMP, 800 °C 热活化的 BRMP 化学滴定法测得活性 SiO_2 、 Al_2O_3 质量含量百分数变化量分别为 1.9%、5.5%。两者质量含量百分数总体的变化量也仅有 7.3%。硅铝溶出浓度的变化一定程度可以反映活性的硅铝离子浓度的变化情况, 但是 BRMP 活性 SiO_2 、 Al_2O_3 质量含量百分数微小的变化范围并不能排除在实际实验操作中可能会存在系统误差的可能性。

ICP 测离子溶出法是一种快速评定火山灰活性的方法, 采用这种方法可以快速分析火山灰质混合材中 Si^{4+} 、 Al^{3+} 溶出情况^[65]。刘鑫等^[66]运用 ICP 测离子浓度的方法, 测定粉煤灰中 Si 和 Al 的浸出含量, 发现粉煤灰中 Si 和 Al 的浸出含量随着温度的升高而增加, 100 °C 相对于 25 °C 时粉煤灰中 Si 和 Al 的浸出含量分别提高了 240.02% 和 199.71%。本工作结果表明, 相较于 100 °C 烘干处理的 BRMP, ICP 法测得 800 °C 热活化后的 BRMP 中 Si^{4+} 、 Al^{3+} 变化量分别提高了 289%、483%, 可以明显的反映 BRMP 中硅铝离子的变化趋势。以上 4 种测试方法相比, ICP 法可以量化评估 BRMP 活性, 从而适用于制备 SS-AABs 的活化 BRMP 的活性判断方法。

3 结论

本工作提出了一种关于测试超硫酸盐胶凝材料中赤泥前驱体活性测试方法的新观点。研究结果证明了, 采用 ICP 法定量分析与 XRD-IR 微观表征相结合的多尺度评价策略, 可以精准解析赤泥活性演变机制, 为其在超硫碱胶凝材料中的应用提供理论支撑。主要的结论如下。

1) 赤泥的矿物相变化规律极大受活化温度的制约。从 100 °C 升温至 400 °C 过程中, 赤泥的矿物相及其键合情况变化不大; 400 °C 时加藤石分解 (O—H 键断裂), 500 °C 时绿泥石和一水铝石分解 (Al—OH 键断裂), 800 °C 时水钙铝榴石和钙霞石分解 (Si—O—Si 和 Si—O—Al 键断裂)。这个分析结果与化学滴定法和 ICP 法测得硅铝溶出结果一致。

2) 火山灰活性表征法研究赤泥的活性具有一定的局限性。研究结果表明, 100~700 °C 热活化处理的 BRMP 在 28 d 时的活性指数分布在 63%~71% 范围内。800 °C 热活化处理的 BRMP 活性指数显著降低至 52%, 远低于 71%, 这一现象与赤泥矿物相在 800 °C 热活化后含铝的硅酸盐矿物分解特征不完全相符。

3) 化学滴定表征法反映赤泥的热活化后的矿物活性较 XRD-IR 分析具有一定的优势。XRD-IR 分析定性地验证了在 800 °C 范围内, 含硅矿物(如绿泥石、钙霞石等)难以被充分活化, 而含铝矿物(如一水铝石、水钙铝榴石)则更容易分解的特点。化学滴定法作为定量的分析方法再次验证了这个研究结果。化学滴定法的数据显示, 100~700 °C 热活化的 BRMP 中, SiO_2 总含量变化范围为 -2.2%~0.8%, Al_2O_3 总含量变化范围为 0~1.1%; 当温度升至

800 °C时, 活性 SiO₂ 含量仅提升 1.9%, Al₂O₃ 含量也仅增加 5.5%。

4) 相较于化学滴定表征法, ICP 测离子溶出法通过活性硅铝溶出率反映赤泥的热活化后的矿物活性具有显著的优势。结果表明, 热活化后的 BRMP 中 Al³⁺浸出量始终高于 Si⁴⁺, 这一趋势与化学滴定法测得的活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 浸出规律一致。在活化温度从 100 °C 提升至 700 °C 过程中, BRMP 中 Si⁴⁺ 浸出浓度提升 69%, Al³⁺浸出浓度增加 37%; 当温度升至 800 °C 时, 活化效果显著增强, Si⁴⁺浸出浓度达到 96.4 mg/L (增幅 290%), Al³⁺浸出浓度高达 167.5 mg/L (增幅 483%)。

参考文献:

- [1] ANDREW R M. Global CO₂ emissions from cement production[J]. *Earth Syst Sci Data*, 2018, 10(1): 195–217.
- [2] PROVIS J L, BERNAL S A. Geopolymers and related alkali-activated materials [J]. *Annu Rev Mater Res*, 2014, 44: 299–327.
- [3] GJIBELS K, PONTIKES Y, SAMYN P, et al. Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 132: 106054.
- [4] CHANG N, LI H, LIU W H, et al. Phase evolution and mechanical performance of red mud-gypsum waste derived activator composite cementitious materials exposed to various Ca/Si and Al/S ratios[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 412: 134807.
- [5] SHI C J, JIMÉNEZ A F, PALOMO A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 750–763.
- [6] XU H W, LI D Y, QIAN A L, et al. Red mud as the catalyst for energy and environmental catalysis: A review[J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(15): 13737–13759.
- [7] MI H C, YI L S, WU Q, et al. A review of comprehensive utilization of red mud[J]. *Waste Manag Res*, 2022, 40(11): 1594–1607.
- [8] HE J, JIE Y X, ZHANG J H, et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 37: 108–118.
- [9] DIMAS D D, GIANNPOULOU I P, PANIAS D. Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials[J]. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2009, 30(3): 211–239.
- [10] ZHU J G, YUE H Z, MA L J, et al. Study on hydration mechanism and environmental safety of thermal activated red mud-based cementitious materials[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(19): 55905–55921.
- [11] BEN HAHM M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag: Part II: Effect of Al₂O₃[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 74–83.
- [12] CAO Y J, MEI Y L, YAO H, et al. Mechanical and microstructural characterization of one-part binder incorporated with alkali-thermal activated red mud[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 21: e03634.
- [13] ZHANG Z H, PROVIS J L, REID A, et al. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 56: 113–127.
- [14] BERNAL S A, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R, PROVIS J L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 33: 99–108.
- [15] 张文生, 刘垒, 任雪红, 等. 煅烧制度对硫硅酸钙结构及水化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(10): 2712–2721.
ZHANG Wensheng, LIU Lei, REN Xuehong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(10): 2712–2721.
- [16] TURNER L K, COLLINS F G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 43: 125–130.
- [17] KRYVENKO P, RUDENKO I, SIKORA P, et al. Alkali-activated cements as sustainable materials for repairing building construction: A review[J]. *J Build Eng*, 2024, 90: 109399.
- [18] CARUSO F, MANTELLATO S, PALACIOS M, et al. ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 91: 52–60.
- [19] MEI F D, HOU J J, LIU Z D. Research on activity characteristics on composite cementitious materials based on phosphogypsum[J]. *Procedia Eng*, 2012, 43: 9–15.
- [20] PROVIS J L, HAJIMOHAMMADI A, WHITE C E, et al. Nanostructural characterization of geopolymers by advanced beamline techniques[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 36: 56–64.
- [21] ZHANG Z W, YU H Y, XU M X, et al. Preparation, characterization and application of geopolymer-based tubular inorganic membrane[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 203: 106001.
- [22] ABDELRAHMAN E A. Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media[J]. *J Mol Liq*, 2018, 253: 72–82.
- [23] YU K, KUMAR N, AHO A, et al. Determination of acid sites in porous aluminosilicate solid catalysts for aqueous phase reactions using potentiometric titration method[J]. *J Catal*, 2016, 335: 117–124.
- [24] BALO A M, RAHIER H, MOBILI A, et al. Metakaolin-based inorganic polymer synthesis using cotton shell ash as sole alkaline activator[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 191: 1011–1022.
- [25] 王磊, 邵少武, 成思萌, 等. 快速煅烧条件对煤系偏高岭土性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2022, 40(5): 791–795.
WANG Lei, JIU Shaowu, CHENG Simeng, et al. *J Mater Sci Eng*, 2022, 40(5): 791–795.
- [26] WANG Y G, LIU X M, XIE Z Q, et al. Rapid evaluation of the pozzolanic activity of bayer red mud by a polymerization degree method: Correlations with alkali dissolution of (Si+Al) and strength[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5546.
- [27] 郭威敏, 朱文凤, 王林江, 等. 平果铝拜耳法赤泥物相及热行为分析[J]. *武汉理工大学学报*, 2013, 35(1): 131–135.
GUO Weimin, ZHU Wenfeng, WANG Linjiang, et al. *J Wuhan Univ Technol*, 2013, 35(1): 131–135.
- [28] 王少娜, 郑诗礼, 张懿. 亚熔盐溶出一水硬铝石型铝土矿过程中赤泥的铝硅行为[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(5): 967–972.
WANG Shaona, ZHENG Shili, ZHANG Yi. *Chin J Process Eng*, 2007, 7(5): 967–972.
- [29] LIU X M, ZHANG N, SUN H H, et al. Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue: Red mud[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(8): 847–853.
- [30] 杨芳, 韩涛, 靳秀芝, 等. 热活化对赤泥物相及活性的影响[J]. *粉煤灰综合利用*, 2015, 29(2): 3–5.
YANG Fang, HAN Tao, JIN Xiuzhi, et al. *Fly Ash Compr Util*, 2015, 29(2): 3–5.

- [31] CHEN S L, RAZAQPUR A G, WANG T J. Effects of a red mud mineralogical composition versus calcination on its pozzolanicity[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 404: 133238.
- [32] XING L, LI X R, CAO P X, et al. Stepwise extraction and utilization of silica and alumina from coal fly ash by mild hydrothermal process[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2024, 182: 918–929.
- [33] 张彦娜, 潘志华, 李东旭, 等. 赤泥用作高性能水泥性能调节组分的研究[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2004, 26(5): 20–24.
ZHANG Yanna, PAN Zhihua, LI Dongxu, et al. *J Nanjing Univ Technol*, 2004, 26(5): 20–24.
- [34] MOHAMMADLOO K, BARAKAN S, SHAYANFAR S, et al. Kinetics studies of sintered nepheline syenite alkaline leaching under atmospheric pressure[J]. *Trans Indian Inst Met*, 2021, 74(8): 2105–2115.
- [35] 张娜, 刘晓明, 孙恒虎. 赤泥-煤矸石基中钙体系胶凝材料的水化特性[J]. *材料研究学报*, 2014, 28(5): 325–332.
ZHANG Na, LIU Xiaoming, SUN Henghu. *Chin J Mater Res*, 2014, 28(5): 325–332.
- [36] LIU Z Y, ZHANG S, HU D, et al. Paraffin/red mud phase change energy storage composite incorporated gypsum-based and cement-based materials: Microstructures, thermal and mechanical properties[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 364: 608–620.
- [37] YE N, YANG J K, KE X Y, et al. Synthesis and characterization of geopolymer from bayer red mud with thermal pretreatment[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(5): 1652–1660.
- [38] LU J, SHEN Y Y, WANG Y L, et al. *In-situ* wet carbonation activation of red mud waste for sustainable grout materials[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 136: 453–464.
- [39] ZHANG J, LI S C, LI Z F, et al. Properties of red mud blended with magnesium phosphate cement paste: Feasibility of grouting material preparation[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 260: 119704.
- [40] 张永娟, 吴蓉. SO_3 对脱硫石膏-偏高岭土-水泥复合胶凝体系性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(1): 24–29.
ZHANG Yongjuan, WU Rong. *J Build Mater*, 2017, 20(1): 24–29.
- [41] 海然, 王帅旗, 刘盼, 等. 热活化温度对氧化铝赤泥反应活性的影响及机理研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(9): 72–75.
HAI Ran, WANG Shuaiqi, LIU Pan, et al. *Inorg Chem Ind*, 2019, 51(9): 72–75.
- [42] MOHAMMED S, SAFIULLAH O. Optimization of the SO_3 content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 164: 362–370.
- [43] SUNG Y, SUH J I, JEON D, et al. Strength enhancement of CaO-activated slag system through addition of calcium formate as a new auxiliary activator[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 109: 103572.
- [44] KANG S P, KWON S J. Effects of red mud and Alkali-Activated Slag Cement on efflorescence in cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 133: 459–467.
- [45] MA F Y, CHEN L L, LIN Z W, et al. Microstructure and key properties of phosphogypsum-red mud-slag composite cementitious materials[J]. *Materials*, 2022, 15(17): 6096.
- [46] 欧孝夺, 曾昱楚, 江杰, 等. 赤泥-偏高岭土复掺对水泥胶砂力学性能及水化特性影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(5): 753–759.
OU Xiaoduo, ZENG Yuchu, JIANG Jie, et al. *J Mater Sci Eng*, 2023, 41(5): 753–759.
- [47] LI Z L, XU Y, WU C Z, et al. Preparation and research on mechanical properties of eco-friendly geopolymer grouting cementitious materials based on industrial solid wastes[J]. *Materials*, 2024, 17(15): 3874.
- [48] BRZEZIŃSKA-MIECZNIK J, JELEŃ P, HABERKO K, et al. The effect of NaOH and KOH treatment on the behavior of CO_3^{2-} and OH^- groups in natural origin hydroxyapatite[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(15): 12540–12545.
- [49] TREZZA M A. Hydration study of ordinary Portland cement in the presence of zinc ions[J]. *Mat Res*, 2007, 10(4): 331–334.
- [50] MA Z H, LIAO H Q, CHENG F Q. Synergistic mechanisms of steelmaking slag coupled with carbide slag for CO_2 mineralization[J]. *Int J Greenh Gas Control*, 2021, 105: 103229.
- [51] MADEJ D, SZCZERBA J, DUL K. Phase transformation during the decomposition of hydrated calcium zirconium aluminate ($\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$) paste subjected to various dehydration temperatures[J]. *Thermochim Acta*, 2014, 597: 27–34.
- [52] 朱效宏, 李青, 康晓娟, 等. 干湿循环硫酸盐环境下碱矿渣水泥 C(N)-A-S-H 凝胶结构演化规律[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(11): 2529–2537.
ZHU Xiaohong, LI Qing, KANG Xiaojuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(11): 2529–2537.
- [53] 刘东燕, 冯燕博, 黄伟, 等. 不同热处理条件下赤泥的新颖应用研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(15): 104–107.
LIU Dongyan, FENG Yanbo, HUANG Wei, et al. *Mater Rev*, 2014, 28(15): 104–107.
- [54] WANG S B, ANG H M, TADÉ M O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(11): 1621–1635.
- [55] 丁庆军, 石华, 杨军, 等. 卤水侵蚀对水泥粉煤灰浆体微结构影响[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(1): 17–24.
DING Qingjun, SHI Hua, YANG Jun, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, 37(1): 17–24.
- [56] KHALIL N M, ALGAMAL Y, SALEEM Q M. Exploitation of petroleum waste sludge with local bauxite raw material for producing high-quality refractory ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(15): 18516–18527.
- [57] LUO K, YE J Y, ZHANG W S, et al. Leaching kinetics and reactivity regulation of red mud in an NaOH solution[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 421: 135750.
- [58] 郭伟, 李东旭, 陈建华, 等. 煤矸石火山灰活性的快速评价方法[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(4): 489–494.
GUO Wei, LI Dongxu, CHEN Jianhua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(4): 489–494.
- [59] 李韶辉, 刘希武, 高建阳, 等. 利用海洋资源对赤泥进行生态化综合改良研究[J]. *有色冶金节能*, 2020, 36(2): 69–72.
LI Shaohui, LIU Xiwu, GAO Jianyang, et al. *Energy Sav Nonferrous Metall*, 2020, 36(2): 69–72.
- [60] 佟钰, 齐成成, 艾小玲, 等. 矿渣-石灰混合粉碎过程的机械力化学活化效应[J]. *中国粉体技术*, 2022, 28(6): 31–36.
TONG Yu, QI Chengcheng, AI Xiaoling, et al. *China Powder Sci Technol*, 2022, 28(6): 31–36.
- [61] CHANG N, LI H, LIU W H, et al. Mechanical strength, hydration products, and microstructure of waste-derived composite-activated cementitious materials by varying titanium gypsum phase composition[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 456: 139328.
- [62] NDIAYE K, CYR M, GINESTET S. Durability and stability of an ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 99: 106–115.
- [63] ZHANG K F, YANG Y X, LI H. Cementitious properties of coal-based metakaolin prepared from coal gangue via Fe_3O_4 -assisted microwave

activation[J]. J Clean Prod, 2024, 448: 141277.

- [64] JIU S W, WANG M M, CHEN Y X, et al. Synthesis and characterization of low-carbon cementitious materials from suspended calcined coal gangue[J]. Front Mater, 2022, 9: 982861.
- [65] 李永峰, 王万绪, 杨效益. 煤矸石热活化及影响因素[J]. 煤炭转化, 2007, 30(1): 52–56.
- LI Yongfeng, WANG Wanxu, YANG Xiaoyi. Coal Convers, 2007, 30(1): 52–56.
- [66] 刘鑫, 田轶轩, 黄金凤, 等. 用于地聚合物的粉煤灰活性评价研究[J]. 材料导报, 2022, 36(2): 102–108.
- LIU Xin, TIAN Yixuan, HUANG Jinfeng, et al. Mater Rep, 2022, 36(2):

102–108.

作者贡献声明:

刘文欢: 设计并修订论文框架、撰写论文
焦小玉: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写
常 宁: 修订论文
李 辉: 提出研究方向、论文审核
王思莹: 实验测试、参与数据分析
郝 毅: 实验测试
吴 优: 参与数据分析

Thermal Activity Detection Methods of Bayer Red Mud Precursors in Supersulfate Cementitious Materials

LIU Wenhuan¹, JIAO Xiaoyu¹, CHANG Ning¹, LI Hui^{1,2}, WANG Siying¹, HAO Yi¹, WU You¹

(1. college of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Ecological Cement Engineering Research Center of Ministry of Education, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Supersulfated alkali-activated binders (SS-AABs) have emerged as a superior alternative to Portland cement due to their extensive utilization of silicon-aluminum solid waste, sulfate solid waste, and alkaline solid waste, as well as their exceptional mechanical qualities and corrosion resistance. The primary precursors of silicon-aluminum components in SS-AABs are predominantly ground granulated blast furnace slag (GGBFS), comprising 70% to 90% of the composition. Identifying alternative industrial solid waste products that serve as superior precursors for silicon and aluminum can yield significant economic and environmental advantages. Bayer red mud (BRM) is a high-alkali, challenging silicon-aluminum by-product generated in the alumina industry. Nonetheless, the crystal structure of unactivated BRM has some challenges in engaging with the alkali-activated process of the gelling system, rendering it unsuitable as a precursor for SS-AABs. The BRM, following thermal activation treatment, can yield a more active amorphous structure, facilitating enhanced dissociation and repolymerization reactions with alkaline solid waste activators, resulting in the formation of more stable hydration products and establishing a high-quality silicon-aluminum component precursor. The rationale of the detection approach for the comprehensive activity of silicon and aluminum BRMP in SS-AABs is insufficient, hence constraining engineering applications. This paper was to examine the evolution of minerals during the thermal activation of BRM, systematically analyze the characteristics of three activity testing methodologies, *i.e.*, chemical dissolution methods (*e.g.*, inductively coupled plasma (ICP) or chemical titration), pozzolanic activity index methods, and microstructural characterization methods (such as X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)). In addition, this paper was also to investigate the changes in activity of BRM as a silicon-aluminum precursor at varying activation temperatures and propose some insights for assessing the silicon-aluminum activity of thermally activated Bayer red mud precursors (BRMP), tailored for the preparation of SS-AABs.

Methods The activity index of thermally activated red mud was analyzed in accordance with the standard GB/T 1596—2005. A specimen with the sizes of 40 mm × 40 mm × 160 mm was fabricated with thermally activated red mud, cement, standard sand, and water in accordance with the stated proportions. It was then cured under standard conditions (*i.e.*, (20 ± 2) °C, 96% RH) for 7 d and 28 d, respectively. The compressive strength of the specimens was evaluated at two ages in accordance with the standard GB/T 17671—2021. The activity index was the ratio of the 7-d and 28-d compressive strength of cement mortar specimens incorporating thermally activated red mud to the compressive strength of pure cement mortar specimens at the equivalent age. A specimen SS-AABs with the sizes of 40 mm × 40 mm × 40 mm was prepared with 58% heat-activated BRMP, 25% desulfurization gypsum, and 17% carbide slag at a water-cement ratio of 0.6. The standard curing was conducted at (20 ± 1) °C and 96% relative humidity for 3, 7 d, and 28 d, respectively. The compressive strength of the specimens was evaluated at three ages in accordance with the standard GB/T 17671—2021. The microstructure was examined by scanning electron microscopy (SEM), its mineral composition was assessed by X-ray diffraction (XRD), and the alterations in chemical bonds were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The solubility of Si⁴⁺ and Al³⁺ in thermally activated BRMP at various temperatures was assessed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The leaching quantity of active Si⁴⁺ was ascertained by a potassium fluosilicate volumetric method, and the leaching quantity of active Al³⁺ was evaluated by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) complexometric titration method.

Results and discussion The result indicates that the combined analysis of XRD-FTIR can proficiently characterize the mineral

composition and alterations in chemical structure of BRMP. The pozzolanic activity index approach yields quantitative data but limits to assessing pozzolanic activity in cement systems and cannot differentiate the contributions of silicon and aluminum. The chemical titration method can quantitatively assess the dissolution rates of silicon and aluminum. However, it lacks a sensitivity to variations in ion concentration, particularly within the activation temperature range of 300–700 °C, making it challenging to accurately represent changes in activity. Conversely, for precisely quantifying the dissolution concentrations of Si^{4+} and Al^{3+} , the ICP-AES method can quantitatively indicate the activity changes in BRMP at different activation temperatures and differentiate the dissolution behaviors of silicon and aluminum, thereby offering a more dependable foundation for the optimization of components in SS-AABs. The thermal activation at 800 °C significantly enhances the breakdown of silicon and aluminum components, compared to that of unactivated BRMP.

Conclusions The alteration of the mineral phase in red mud could be constrained by the activation temperature. Katoite decomposed at 400 °C, chlorite and diasporite decomposed at 500 °C, and grossular and nepheline decomposed at 800 °C. The testing methodology for volcanic ash activity possessed specific constraints when examining the activity of BRMP. The conventional activity index approach was constrained by the gypsum concentration (< 5%) in Portland cement (the standard GB 175—2023), making it challenging to precisely assess the contribution of active Al_2O_3 in BRMP. The chemical titration method possessed specific advantages in indicating the mineral activity of BRMP following thermal activation. The quantity of leached active aluminum in BRMP post-thermal activation could be greater than that of active silicon. The analysis by XRD-FTIR indicated that at 800 °C, silicon-containing minerals could fully activate, whereas aluminum-containing minerals could disintegrate more readily. The chemical titration method could partially indicate the activation impact of BRMP. However, the detected fluctuation in silicon and aluminum leaching was limited, leading to inadequate sensitivity to changes in ion concentration. The dissolution rate of active silicon and aluminum following BRMP activation by the ICP-AES method showed that the thermally activated BRMP had considerable benefits in terms of activity. The leaching quantity of Al^{3+} in BRMP post-thermal activation consistently exceeded that of Si^{4+} , aligning with the leaching patterns of active SiO_2 and Al_2O_3 determined using chemical titration. At 800 °C, the activation effect could be markedly intensified, with the leaching concentration of Si^{4+} attaining 96.4 mg/L, and the leaching concentration of Al^{3+} reaching 167.5 mg/L. Compared with the unactivated BRMP, the dissolution of silicon and aluminum elements of activated BRMP was greatly improved by thermal activation at 800 °C.

Keywords Bayer red mud precursor; thermal activation temperature; pozzolanic activity characterization method; inductively coupled plasma method; chemical titration method