化学元素对碱激发胶凝材料性能及微观结构影响的研究进展*

陈越,唐诗洋,丁会敏,张玥

(黑龙江省能源环境研究院 黑龙江省燃油燃煤清洁能源重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:为充分发挥工业固废原料的碱激发反应活性,确定反应程度和形成的凝胶类型,优化提升碱激发胶凝材料的力学性能和耐久性,概述了Ca、Fe、S、Cl、Mg等元素对工业固废基碱激发胶凝材料的力学性能、耐侵蚀性能及微观结构的影响。结果表明,Ca、S在AACMs体系中的协同作用使反应过程复杂化,无钙/低钙AACMs的抗酸性能良好,而富钙AACMs容易在酸攻击下发生脱钙反应使得结构强度变弱;与富含硅铝钙元素的材料相比,较高的铁含量对AACMs的抗压强度和耐侵蚀性具有不利影响;ACCMs的抗氯离子渗透能力与其骨架的氯离子结合能力、体系内是否含有氯以及孔隙结构有关,同时碱性阳离子对ACCMs的氯离子结合能力和抗氯离子渗透能力也有显著影响。最后,探讨了碱激发胶凝材料所面临的问题及未来发展方向,可为进一步开展工业固废基碱激发胶凝材料的相关研究提供借鉴和参考。

关键词:碱激发胶凝材料;化学元素;工业固废;材料性能;微观结构

中图分类号:TD98 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)12-0294-09

Research Progress on the Influence of Chemical Elements on Properties and Mcrostructure of Alkali-Activated Cementitious Materials

CHEN Yue, TANG Shiyang, DING Huimin, ZHANG Yue

(Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Fuel Oil and Coal Clean Energy, Heilongjiang Institute of Energy and Environment, Harbin, Heilongjiang 150090, China)

Abstract: In order to give full play to the alkali-activated reactivity of industrial solid waste raw materials, determine the degree of reaction and the type of gel formed, and optimize the mechanical properties and durability of alkali-activated cementitious materials, the effects of Ca, Fe, S, Cl, Mg and other elements on the mechanical properties, corrosion resistance and microstructure of industrial solid waste-based alkali-activated cementitious materials were summarized. The results show that the synergistic effect of Ca and S in the AACMs system complicates the reaction process. Calcium-free and low-calcium AACMs have good acid resistance, while calcium-rich AACMs are prone to decalcification under acid attack, which weakens the structural strength. Compared with the materials rich in silicon, chloride and calcium, the higher iron content has an adverse effect on the compressive strength and corrosion resistance of AACMs. The resistance to chloride ion penetration of ACCMs is related to the chloride ion binding capacity of its skeleton, the presence or absence of chlorine in the system and the pore structure. At the same time, alkaline cations also have a significant effect on the chloride ion binding capacity and resistance to chloride ion penetration of ACCMs. Finally, the problems and future development directions of alkali-activated cementitious materials were discussed, which can provide reference for further research on industrial solid waste-based alkali-activated cementitious materials.

Key words: Alkali-activated cementitious material, Chemical elements, Industrial solid waste, Material properties, Microstructure

0 引言

随着我国能源、钢铁、电解铝等行业的快速发展,资源开采利用过程中产生大量成分复杂、处理难度大的工业固废,包括煤基固废、尾矿、冶炼渣等。据统计,2023年全国一般工业固废产生量约为

* **收稿日期**:2025-01-07

基金项目:黑龙江省科学院科学研究基金项目(KY2023NY01);黑龙江省省属科研院所科研业务费项目(CZKYF2023-1-C036)

作者简介:陈越(1996—),女,黑龙江齐齐哈尔人,硕士,研究实习员,主要从事固体废弃物资源化综合利用方面的研究工作。E-mail:cheny_0831@163.com

通信作者:张玥(1984—),女,黑龙江哈尔滨人,硕士,副研究员,主要从事固体废弃物资源化综合利用方面的研究工作。E-mail:zy_nyy@163.com

42.34 亿 t，其中粉煤灰产生量约为 8.99 亿 t，煤矸石产生量约为 8.29 亿 t，尾矿产生量约为 13.57 亿 t，冶炼渣产生量约为 1.28 亿 t。具有腐蚀性和污染性的工业固废对土壤、水体及人体健康造成严重威胁，现阶段，我国正大力推进大宗工业固废综合利用。

碱激发胶凝材料(Alkali-Activated Cementitious Materials，AACMs)是由富含活性硅、铝的工业固废作为前驱体，以 NaOH、固体 Na_2SiO_3 或水玻璃等为碱性激发剂，于室温或较低温度下经过溶解、重排、凝结、再凝固等一系列反应固化合成的新型绿色胶凝材料[1-2]。AACMs 在性能方面具有早期强度高、凝固时间短等特点；在生产工艺方面，具有能耗低、产废量少的优点[3-4]。与烧制水泥熟料相比，生产 AACMs 的 CO_2 排放量可减少 50%～80%[5]。在高性能建筑材料[6]、基础设施建设[7]、纳米复合材料[8]、废水治理[9]、矿山充填[10]等领域具有广阔的应用前景。目前，研究和发展 AACMs 已成为工业固废综合利用的热点方向，是实现我国“双碳”目标的重要途径之一。

目前关于 AACMs 的综述文章大多讨论 AACMs 的制备方法、性能及应用领域。但围绕几类重要化学元素及其相互作用对工业固废基 AACMs 的反应过程、宏观性能和微观结构的影响机理(见图 1)鲜有总结。

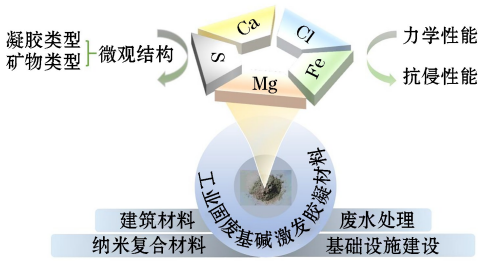


图 1 重要化学元素对工业固废基 AACMs 的影响

Fig.1 The effect of important chemical elements on AACMs based on industrial solid wastes

工业固废化学组成较复杂，除富含 Si、Al 外，还有 Ca、S、Fe、Mg 等成分。几种常见工业固废的化学成分及含量见表 1。

表 1 几种常见工业固废的主要化学成分对比[11-17]

Table 1 Composition of main chemical components of several common industrial solid wastes[11-17] %

工业固废	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	MgO
高炉矿渣(GBFS)	28～40	10～20	30～45	0.3～1.0	0.35～0.70	1.8～2.5	5～12
粉煤灰(FA)	16～62	8～33	1～20	0～1.8	3～26	0.62～1.10	0.47～5
煤矸石(CG)	47～64	22～45	0.17～8	0.68～3	0.45～8	0.16～3.50	0.11～2.10
赤泥(RM)	5～30	10～35	1～15	0～3	30～60	0～12	0～0.32
电石渣(CCR)	3～7	1～3	68～90	0.02～8	0.49～4	0.41～0.70	0.17～0.70
电弧炉渣(EAFS)	12～17	4.2～11	33～46	0.03～1.60	19～50	0.28～1.64	1.3～7.6

从表 1 可以看出，虽然几类工业固废的化学组分大致相同，但不同来源的工业固废在成分含量占比上具有显著差异，如高炉矿渣(GBFS)中 CaO 和 SiO_2 占比较高，煤矸石(CG)、粉煤灰(FA)中 SiO_2 和 Al_2O_3 占比较高，赤泥(RM)和电弧炉渣(EAFS)中 Fe_2O_3 占比较高，电石渣(CCR)和 EAFS 的化学成分则主要以 CaO 为主。在建筑与道路工程、矿山回填等领域的基础应用研究中，这些化学成分对 AACMs 的聚合过程及力学性能会产生显著影响。此外，AACMs 作为一种新型建筑材料，在诸如海水、盐碱地、污水等富含硫酸盐、Cl^-、Mg^{2+} 的环境下应用时，其抗离子污染能力也是影响使用寿命的重要因素。该性能主要受到表面保护层结构、水化产物解聚以及基体渗透性的影响，而且与体系中钙含量及化学状态、矿物学性质、硫酸盐环境、氯化物侵蚀等因素密切相关。目前，针对工业固废基 AACMs 开展不同盐溶液条件下的耐侵蚀机理研究已逐渐成为热点。因此，归纳分析元素物相结构及化学状态对 AACMs 宏观性能和微观结构的影响规律，对于后续改进工业固废基 AACMs 的生产工艺、提升其综合性能、推进其在工程领域的应用具有重要意义。

1 钙对工业固废基 AACMs 的影响

钙在 AACMs 体系中的掺入使反应过程复杂化，活性钙含量及钙-硫协同作用对 AACMs 的力学性能具有显著影响，钙含量、Ca/Si 及(Na+Ca)/(Si+Al)决定了其抗侵蚀性能和产物微观结构。

1.1 力学性能

邱继生等[18]为了降低矿山充填材料的成本，以 CG 替代粉煤灰，研究了 CG 掺量对绿色胶结充填体性能的影响。研究结果表明，充填体的抗压强度与

CG 掺量及胶凝材料水泥中的 CaO 含量有很大关系。在 CG 掺量过高、水泥用量不变的情况下,CaO 总量不足以与 CG 中的 SiO_2 和 Al_2O_3 充分反应,导致生成的水化硅酸钙和水化铝酸钙胶凝体无法满足强度需要,此时充填体的抗压强度呈现迅速下降的趋势。HUANG 等[19]研究发现,虽然活性钙含量高的 CG-GBFS-熟石灰复合 AACMs 抗压强度高于活性钙含量低的单组分 CG-AACMs,但是 GBFS 及熟石灰添加量并不是越高越好。由于原料中活性钙的溶解量有限,当添加过量 GBFS 和熟石灰时,体系中存在过量脱离于网状结构的沉积钙,对复合 AACMs 抗压强度会产生不利影响。利用富钙 CCR 替代碱激活剂制备 AACMs 的研究表明,添加适量的 CCR 能显著提高 AACMs 抗压强度。一方面这是由于添加 CCR 后体系内形成碱性环境,为聚合反应提供了更多的 Al^{3+} 和 Si^{4+};另一方面,向体系内提供了活性钙和新的成核位点,有助于提高聚合反应程度。然而,当 CCR 过量时,碱性溶液的黏度增加,阻碍 Al_2O_3 和 SiO_2 向 Al^{3+}、Si^{4+} 转化,同时体系内 CG 占比降低,导致前驱体含量下降,会对 AACMs 抗压强度产生负面影响[20-21]。上述研究表明,体系中活性钙溶解量及碱度协同会影响 AACMs 的力学性能。

同时,Ca、S 协同作用也会对 AACMs 的力学性能产生显著影响。CHEN 等[22]研究了 CaO 和 SO_3 含量对 FA-AACMs 抗弯强度、抗压强度和干燥收缩率的影响,发现随着 CaO 和 SO_3 含量的增加,FA-AACMs 力学性能呈先升高后降低的趋势,最佳 CaO 和 SO_3 含量分别为 11% 和 4%。ZHANG 等[23]以硫铝低碳胶凝材料(LCM)作为硫酸盐源、RM 作为碱源,与 GBFS 混合制备了一种新型的硫酸盐和碱共活化的三元胶凝材料。结果表明,硫酸盐活化 GBFS 形成的钙矾石以及碱活化 GBFS 生成的 C(N)-A-S-H 共同影响三元胶凝材料的早期和长期抗压强度,GBFS 的最佳添加量为 20%。WEI 等[24]利用半干法脱硫残渣(DR)和 RM 混合制备 AACMs,前驱体中硫铝酸钙溶解释放的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 反应形成石膏颗粒,石膏与凝胶基质相互填充覆盖,使得 AACMs 具有致密的结构,其 28 d 抗压强度为 30~59 MPa。

1.2 耐侵蚀性

工业固废基 AACMs 的耐侵蚀性与基体的渗透性和孔隙率密切相关。体系内钙的含量及活性决定了基体的微观孔隙结构和渗透性。研究表明,当富钙 AACMs 混凝土处于 H_2SO_4 环境中时,钙离子会从基体中迁移出来,与硫酸根阴离子相互作用,产生沉积在固液界面的酸性石膏,影响基体周围的 pH,诱导硫氧化微生物的聚集,在温度为 20~30 ℃时会产生更多的硫酸对基体内层产生破坏[25]。ZENG 等[26]研究了无钙偏高岭土基 AACMs(MK-AACM)、低钙 FA-AACM 和富钙 GBFS-AACM 在模拟污水环境下的微生物诱导酸腐蚀劣化行为。结果表明,MK-AACM 和 FA-AACM 对微生物引起的酸腐蚀抗性更强。这是因为在 MK-AACM 基体中,N-A-S-H 不与 SO_4^{2-} 发生反应,只是基体碱度下降导致结构稳定性有所降低。FA-AACM 基体中存在少量 C-(A)-S-H 与 SO_4^{2-} 发生反应,导致结构轻微断裂。ARIYADASA 等[27]对低钙 FA 基地聚合物砂浆在硫酸腐蚀作用下的宏观和微观结构演变的研究结论也验证了这一观点。而对于 GBFS-AACM,C-(A)-S-H 中大量的钙离子与 SO_4^{2-} 反应,产生大量的石膏导致结构膨胀而受到严重破坏。ASAAD 等[28]研究了 MK 对 GBFS-AACMs 砂浆抗 H_2SO_4 侵蚀性能的影响,发现以 25% MK 替代 GBFS 时,砂浆的耐酸性最强。这是由于掺入 MK 提高了 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量,限制了石膏的形成,减少了基体内部的裂缝。上述研究表明,向 FA、GBFS 等原料中掺入 MK 可以增加体系中的 N-A-S-H 凝胶,有助于提高工业固废基 AACMs 的抗酸腐蚀能力。

综上所述,工业固废基 AACMs 的耐酸侵蚀性与前驱体的钙含量或 Ca/Si 密切相关。无钙/低钙前驱体的水化产物主要为 N-A-S-H 凝胶,其抗酸性能良好。富钙前驱体的水化产物 C-S-H 和 C-A-S-H 凝胶虽能提高材料的力学性能,但在酸攻击下容易发生脱钙反应生成可溶性钙盐($CaSO_4$ 或 $CaCl_2$),使得基体的结构变弱,抗酸侵蚀能力下降。上述 3 种凝胶的耐酸腐蚀能力排序为:C-S-H<C-A-S-H<N-A-S-H。

1.3 微观结构

有关 ACCMs 微观结构的研究主要聚焦于反应产物的凝胶结构和矿物结构。研究发现,利用不同化学组成的工业固废作为前驱体制备的 AACMs,在不同的环境下,由于体系中钙含量、Ca/Si 或碱激发剂中碱金属 Na 的作用,会形成不同微观结构的反应产物,如 C-S-H、C-A-S-H、N-A-S-H、

C(N)-A-S-H 等凝胶相,以及铝硅酸盐沸石类晶体、钙矾石、石膏等矿物相[29]。这些凝胶结构和矿物结构对工业固废基碱激发胶凝材料的力学性能具有重要的影响。

在强碱性环境下,富钙原料(如 GBFS)溶解产生的活性 Ca^{2+} 与活性 Si、Al 反应,生成结构致密、孔隙率低、Ca/Si 比高的 C-S-H 和 C-A-S-H 凝胶层[30],可防止 OH^- 和碱离子的渗透、攻击。而在低 Ca 含量的体系内,形成 Ca/Si 比或聚合度较低的多孔性凝胶产物,导致基体的抗压强度较低。一些学者的研究表明,低 Ca 前驱体在钠系碱性溶液中的产物主要为 N-A-S-H 凝胶[31]。随着 CaO 含量的提高以及 Ca^{2+} 的溶解和释放,Ca^{2+} 通过离子交换取代 Na^+ 形成 C(N)-A-S-H 凝胶。随着反应的继续推进,$[Al(OH)_4]^-$ 四面体取代 C-S-H 凝胶中的 $Si(OH)_4$ 四面体,C(N)-A-S-H 凝胶中的 Si—O—Al 键在 Ca^{2+} 的作用下断裂,促进了 C-A-S-H 凝胶的产生。此时,N-A-S-H、C-S-H、C-A-S-H 3 种凝胶共存并相互缠绕,形成致密的微观结构。然而,当体系中 Ca^{2+} 过量时,Ca^{2+} 与 OH^- 结合形成 $Ca(OH)_2$ 沉淀并覆盖在原料表面,阻止了原料的溶解和聚合,故 Ca^{2+} 过量时产物抗压强度降低[32]。LUO 等[33]指出,C-A-S-H 凝胶具有致密结构,而 N-A-S-H 凝胶具有类似沸石的多孔结构,其密度低于 C-A-S-H 凝胶。因此,水化产物中 N-A-S-H 比例越高,基体力学强度越低,C-A-S-H 凝胶则更有利于增强基体的力学强度。

ZHANG 等[34]揭示了(Na+Ca)/(Si+Al)与产物微观结构的联系。当(Na+Ca)/(Si+Al)≤0.6 时,Na^+ 和 Ca^{2+} 协同平衡了 Al^{3+} 和 Si^{4+} 四面体配位时产生的多余负电荷,此时水化产物主要为 N-A-S-H 和针状 C-S-H 凝胶,抗压强度较低。而当 0.6<(Na+Ca)/(Si+Al)≤0.95 时,随着 Ca^{2+} 含量的增加,Si—O—Si 键和 O—Si—O 键的聚合程度增加,Ca^{2+} 取代花瓣状 C(N)-A-S-H 凝胶中的 Na^+ 形成片状 C-A-S-H,此时水化产物变为 C-S-H 和 C-A-S-H 凝胶,AACMs 的力学性能提高。CHEN 等[22]认为,增加 CaO 和 SO_3 含量均有利于形成针状钙矾石(AFt),FA-AACMs 产物中 AFt 和 C-S-H 凝胶的微观形貌如图 2 所示。AFt 相互重叠且与周围的 C-S-H 凝胶紧密连接,填充了毛细孔,增加了结构密度,提高了产物的早期强度。此外,适量的 CaO 使得体系内产生少量能够填充基体孔隙的 C-S-H 凝胶,干燥收缩率降低。但是当 CaO 和 SO_3 含量过高时,针状 AFt 晶体在基体中形成空腔,内部膨胀应力加剧,导致 AACMs 强度降低。

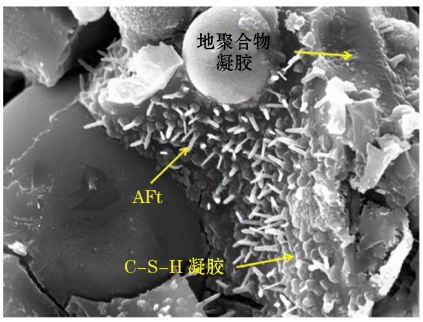


图 2 FA-AACMs 产物中 AFt 和 C-S-H 凝胶的微观形貌

Fig.2 The microstructure of AFt and C-S-H gel in FA-AACMs products

2 铁对工业固废基 AACMs 的影响

2.1 力学性能

铁(Fe)原子可以取代部分铝(Al)原子形成硅铁酸盐结构。RM、EAFS、冶炼渣(FS)等工业固废中存在较高含量的铁元素,对 AACMs 的聚合过程及力学性能产生影响。NIKOLIĆ等[35]利用电弧炉粉尘(EAFD,Ca 含量 2.3%)替代部分 EAFS(Ca 含量 45.9%)制备 AACMs。结果表明,纯 EAFS-AACMs 的抗压强度为 21.04 MPa,掺入 7%EAFD 后抗压强度下降到 8.4 MPa,这主要是因为 EAFD 取代了部分 EAFS 后样品的孔隙率增加。CRISTELO 等[36]将 EAFS(Fe_2O_3 含量 32.33%,CaO 含量 27%)作为前驱体,在 NaOH 溶液活化作用下制备 AACMs。研究发现,EAFS 与 FA(CaO 含量较低,为 1.84%)以 50∶50 比例混合时,试样抗压强度达到最大值 27 MPa,而单独使用 EAFS 或单独使用 FA 时,试样抗压强度均较低,分别为 15 MPa 和 19 MPa。这是因为 EAFS 颗粒与 FA 混合,弥补了 EAFS 原料硅铝含量低及 FA 原料钙含量低的不足,两种原料在碱激发剂作用下发生反应,形成了聚合程度良好的 C-A-S-H 或 C(N)-A-S-H 凝胶。KENNE 等[37]研究发现,适量的 Fe_2O_3 有助于产生额外的成核位点,从而促进缩聚反应,提高材料的抗压强度。然而,过量的 Fe_2O_3 可能会导致聚合物基体内由于分布不均匀和潜在的微结构缺陷而形成较弱的区域。

上述研究表明,与富含硅铝钙元素的材料相比,较高的铁含量对 AACMs 的抗压强度具有不利影响。这与聚合过程中活性硅铝成分、铁的化学状态、相转变以及凝胶结构类型有关。后续章节将围绕微观结构变化进行深入分析。

2.2 耐侵蚀性

YOU 等[38]验证了利用高氧化铁含量(48.84%)和 FA 合成 AACMs 的技术可行性,发现由于氧化铁易溶于酸性环境,尽管高氧化铁含量的 AACMs 耐热性优于普通硅酸盐水泥(OPC),但耐酸性能不如 OPC。HU 等[39]、KE 等[40]以碱热预处理后的富铁 RM 和 FA 为原料制备 AACMs。研究发现,部分配位 Fe^{3+} 转化为赤铁矿,且赤铁矿不参与聚合反应。同时,在聚合反应中,部分 Fe^{3+} 取代了铝硅酸盐中的 Al^{3+},Fe—O 的键能小于 Al—O,因此 Fe—O 键取代 Al—O 键的反应对 RM-AACMs 的长期耐侵蚀性产生负面影响。由此可知,高铁元素含量会对 AACMs 的耐侵蚀性产生不利影响,在对建筑材料耐酸侵蚀性要求较高的应用场景下,不建议使用富铁工业固废原料或大比例掺混无钙/低钙原料改善 AACMs 的耐酸侵蚀性能。

2.3 微观结构

溶解在孔隙溶液中的 Fe 离子会在水化反应过程中进入 C(A)-S-H 凝胶,改变初始水化产物的层结构[41]。随着铁硅比(Fe/Si)的增加,层状结构的形成受到抑制。例如,在钛铁尾矿和偏高岭土形成的 AACM 体系中,当铁硅比在 0.05~0.31 范围时,尾矿的掺入可能促进 C-A-S-H 层状结构向 Mg-F-A-S-H 三维网状结构转变[42]。SIRAMANONT 等[43]分析了铁在 C-S-H 产物中的分布情况,认为体系内主要存在两种形态的铁,即顺磁 Fe^{3+} 和聚集态的铁。当存在 Fe^{3+} 时,Fe^{3+} 取代了 C-S-H 链或层间的 Ca^{2+},导致合成 C-S-H 的钙硅比略有下降,进而影响 C-S-H 结构的密实度。ADEDIRAN 等[44]的研究也印证了这一观点,指出单一炉渣基 AACMs 体系中,主要形成的是硅酸铁钠(N-F-S)凝胶,这种凝胶的密度小于钢仓渣-高炉渣(LS-BFS)复合材料中的 C-A-S-H 和 C(N)-A-S-H 凝胶,因此,单一炉渣基 AACMs 的微观孔隙更大。

此外,体系内还可能产生含铁二次相(如含铁硅质水榴石,$Ca_3Fe(SiO_4)_{0.84}(OH)_{4.32}$),其产生主要取决于 Fe^{3+} 的浓度和溶液的 pH。这一研究结论为进一步探讨工业固废中铁对 C-S-H 凝胶结构及产物早期性能的影响提供了理论依据。YU 等[45]向 MK-AACMs 体系中加入氯化铁溶液作为铁源,发现 2.0%铁含量是孔隙变化的一个阈值,铁含量低于 2.0%时,碱度变化对缩合反应和孔隙大小的影响不明显。而当铁含量大于 2.0%时,在高碱性环境中,体系内产生水合氧化铁等含铁氢氧化物,该反应消耗了大量 OH^-,导致体系的碱度及聚合反应物的浓度降低,缩合反应时间延长,聚合反应程度下降,从而导致基体孔隙增大。

3 氯对工业固废基 AACMs 的影响

3.1 耐侵蚀性

抗氯离子侵蚀性是将 ACCMs 应用于建筑、桥梁领域时必须要考虑的一项性能,特别是在沿海区域和重度盐碱地带。工业固废基 AACMs 在 Cl^- 环境中的抗侵蚀性能因 Cl^- 加入体系的过程不同而有所差异。一些学者选择将试样浸泡于 NaCl 溶液中。例如,SUKONTASUKKUL 等[46]利用高钙 FA 制备 AACMs,将样品浸泡在 5% NaCl 溶液中 120 d,结果发现样品的质量和抗压强度均无影响。JIAO 等[47]研究了 C 级和 F 级 FA-AACMs 的抗氯离子腐蚀性能,发现低强度的 C 级 FA-AACMs 试样的抗氯离子性能最好,另外一种氯离子侵入途径是通过被污染的水、骨料和含氯外加剂进入 AACMs 混凝土结构。PRUSTY 等[48]研究了 NaCl 添加量及浓度对 100% FA 和 FA/GBFS(85%/15%)共混的 AACM 混凝土短期和长期抗压强度的影响。结果表明,当混合料中含有 NaCl 时,FA/GBFS-AACM 混凝土抗氯离子的侵蚀性能优于 FA-AACM。

此外,FU 等[49]研究了不同碱性阳离子(Na^+ 和 K^+)对 FA-AACM 与 MK-AACM 氯离子结合能力和抗氯离子渗透性能的影响,结果表明,Na 基激发剂的强度发展更高、氯离子结合能力更强、抗氯离子渗透能力更好。这可能是因为(N)-A-S-H 结构中有高比例的羟基可与氯离子交换。

ACCMs 的抗氯离子渗透能力受其骨架的氯离子结合能力和孔隙结构的影响,此外,碱性阳离子的类型对 ACCMs 的氯离子结合能力和抗氯离子渗透能力也有显著影响。

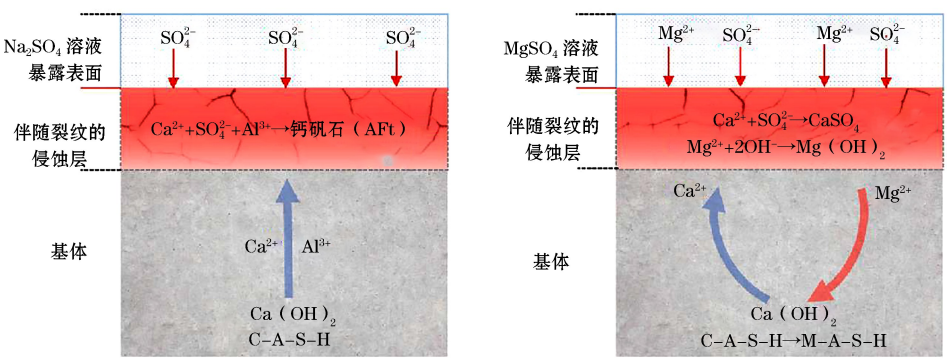
3.2 微观结构

JIAO 等[47]发现 FA-ACCMs 砂浆浸泡于 NaCl

溶液后，体系内形成了方解石，方解石的形成有利于改善孔隙结构，使得孔隙结构被水化产物填充，无害孔隙率增加，有害孔隙率减少，从而有效阻挡了 Cl^- 的侵入。MAYHOUB 等[50]发现 FA-AACMs 内同时存在 C-S-H 和 N-A-S-H 凝胶，在持续凝胶化的过程中，基体结构逐渐致密化，减少了孔隙空间，降低了 Cl^- 的扩散率，进而有效防止了 Cl^- 侵入。而体系内添加了 NaCl 的 AACMs 的耐侵蚀性能不佳，这是因为 AACMs 中的地聚合反应受到了 Cl^- 结晶的抑制作用，抗压强度随着 NaCl 浓度的增加而降低。REN 等[51]使用海水制备矿渣基 AACMs，通过 SEM 观测到微观结构中存在结晶类沉淀物和未水化的矿渣颗粒，推测是由于海水中含有 Mg^{2+}、Na^+、Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子，使体系内新产生了水镁石、岩盐、石膏等结晶相以及 Cl^- 水铝钙石和 Cl^- 水滑石的结合相，这些物质会阻碍矿渣颗粒的水化过程，延长固化时间，导致产物凝胶结构的致密程度较低，进而对基体的长期抗侵蚀性产生不利影响。

4 镁对工业固废基 AACMs 的影响

硫酸镁($MgSO_4$)是海水中的一种重要成分，来源于陆地岩石风化和河流夹带，在一些特殊海洋环境中，硫酸镁的浓度较高。硫酸钠(Na_2SO_4)也是海水中的重要成分之一，主要来源于盐湖、地下岩层、火山喷发等。研究表明，AACMs 在含有 SO_4^{2-} 离子的溶液中发生降解反应的机理与阳离子种类有关。YANG 等[52]研究发现，与 Na_2SO_4 相比，AACMs 更容易受到 $MgSO_4$ 的侵蚀。在 Na_2SO_4 溶液中，AACMs 基体仅受到 SO_4^{2-} 离子的侵蚀而产生钙矾石(AFt)产物，但是在 $MgSO_4$ 溶液中，Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 都能引起 AACMs 的结构损伤，一方面 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应形成膨胀石膏，引起结构退化，另一方面，C-A-S-H 凝胶中的钙被镁所取代，形成了具有纤维性和非胶凝性的镁铝硅酸盐水合物(M-A-S-H)，降低了产物刚度和强度，降解机制如图 3 所示。由图 3 可知，AACMs 浸泡在 $MgSO_4$ 溶液中时，C-A-S-H 凝胶结构会转变为 M-A-S-H 凝胶结构，而在 Na_2SO_4 溶液中则不发生这个反应。此外，FA-AACMs 浸没在 $MgSO_4$ 溶液中 120 d 后，质量降低了约 0.83%～0.98%，抗压强度降低了约 12.1%～15.8%，且样品表面产生了 $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22\ H_2O$ 白色晶体沉积[53]。



（a）Na_2SO_4 溶液侵蚀　　（b）$MgSO_4$ 溶液侵蚀

图 3 AACMs 被 Na_2SO_4 和 $MgSO_4$ 溶液侵蚀时的降解机制示意[52]

Fig.3 Schematic diagrams of degradation mechanisms of AACMs when eroded by Na_2SO_4 and $MgSO_4$ solutions[52]

5 结论与展望

5.1 结论

本文重点概述了 Ca、S、Fe、Cl、Mg 等元素对工业固废基 AACMs 力学性能、耐侵蚀性能及微观结构的影响，得到以下主要研究结论。

(1) Ca、S 在 AACMs 体系中的协同作用使反应过程复杂化；无钙/低钙 AACMs 的抗酸性能良好，而富钙 AACMs 容易在酸攻击下发生脱钙反应使得结构强度变弱；当 CaO 和 SO_3 含量过高时，体系内部膨胀应力加剧，AACMs 强度降低。

(2) Fe 离子的存在会改变初始水化产物的层结构，与富含硅铝钙元素的材料相比，较高的铁含量对 AACMs 的抗压强度和耐侵蚀性具有不利影响。这与聚合过程中活性硅铝成分、铁的化学状态及键能、相转变及凝胶结构类型有关。

(3) ACCMs 的抗氯离子渗透能力与其骨架的氯离子结合能力、体系内是否含有氯以及孔隙结构有关，同时碱性阳离子类型决定了 ACCMs 的凝胶结构类型，进而对其耐侵蚀性能产生影响。

5.2 展望

由于不同来源的工业固废成分差别较大,在工业化应用方向上仍然面临成分的活性激发不彻底、复杂应用环境下多元素作用机制不清楚等问题,因此需要从以下几方面继续开展深入探究。

(1) 探索 Si/Al 与铁元素的相互作用机理,深入探究不同体系内化学元素的存在形态、矿物学性质对 AACMs 水化过程及各项性能的影响机制。

(2) 在氯化物、硫酸盐致腐蚀方面,深入开展 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在 AACMs 混凝土中的长期扩散试验研究,深入分析 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在 AACMs 混凝土与 OPC 混凝土基体中的相互作用机制。

(3) 借助分子动力学模拟和统计学相结合的方法,洞察不同相界面区的分子结构和动力学特征,从纳米尺度进一步探究铝硅酸盐聚合物的聚合机理,推断微观结构与宏观性能之间的关系。从多尺度探究反应单体的聚合行为,获取反应热力学及动力学信息,建立合理、准确、全面的分子动力学模型,为开发性能优异的工业固废基 AACMs 提供理论指导。

(4) 固废基 AACMs 由于原料类型的差异,其微观结构、聚合物成分和宏观性能有所不同。未来应以提高其工程应用性能为目标,充分评估各类 AACMs 应用于不同场景下的潜质。在建筑与道路工程、矿山充填、废水治理等领域因地制宜地开发固废基 AACMs 是今后的研究重点。同时,通过不断改进合成工艺和固化条件,寻求性能缺陷最小化和工业固废资源化利用率最大化的最佳解决方案。

参考文献(References):

[1] YANG Zhijie, TANG Wenhao, ZHANG De, et al. Hydration mechanism of alkali-activated cementitious materials entirely prepared by solid wastes[J]. Journal of Building Engineering,2024,97:110921.

[2] YU Xiaoxiu, SHI Jinyan, HE Zhihai, et al. Review of the materials composition and performance evolution of green alkali-activated cementitious materials [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2023, 25: 1439-1459.

[3] ZHONG Weiliang, SUN Yuhang, ZHAO Xinyan, et al. Study on synthesis and water stability of geopolymer pavement base material using waste sludge[J]. Journal of Cleaner Production,2024,445:141331.

[4] HAGER I, SITARZ M, MRÓZ K. Fly-ash based geopolymer mortar for high-temperature application-effect of slag addition[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316:128168.

[5] CHENG Lili, ZHOU Daiyu, ZHANG Qiwan, et al. Mechanism and CO_2 emissions analysis of multi-solid-waste synergistic red mud-based composite cementitious materials under orthogonal tests[J]. Scientific Reports,2025,15:3097.

[6] QAIDI S M A, ATRUSHI D S, MOHAMMED A S, et al. Ultra-high-performance geopolymer concrete: a review[J]. Construction and Building Materials,2022,346:128495.

[7] IKOTUN J O, ADERINTO G E, MADIRISHA M M, et al. Geopolymer cement in pavement applications: bridging sustainability and performance[J]. Sustainability, 2024, 16 (13):5417.

[8] DRABCZYK A, KUDŁACIK-KRAMARCZYK S, KORNIEJENKO K, et al. Review of geopolymer nanocomposites: novel materials for sustainable development [J]. Materials,2023,16(9):3478.

[9] NURLINA N, JEESICA H P, AGUNG B P, et al. A review of geopolymer membrane for water treatment[J]. Applied Clay Science,2024,251:107301.

[10] 万小梅,李辉,朱亚光,等.基于工业固废进行矿山胶结充填的应用研究进展[J/OL].矿产综合利用:1-13[2025-01-05]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231107.1718.027.html.
WAN Xiaomei, LI Hui, ZHU Yaguang, et al. Application and research progress of cementitious filling with industrial solid wastes in mine[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource: 1-13[2025-01-05]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231107.1718.027.html.

[11] YANG Xinkui, WU Shaopeng, XU Shi, et al. Effects of GBFS content and curing methods on the working performance and microstructure of ternary geopolymers based on high-content steel slag [J]. Construction and Building Materials,2024,410:134128.

[12] LIU Jiajiang, LIU Kun, HE Bin, et al. Mechanical properties and solidification mechanism of coal gangue-granulated blast furnace slag geopolymer stabilized engineering slurry [J]. Case Studies in Construction Materials,2024,21:e03660.

[13] GUO Lingzhi, ZHOU Mei, WANG Xinyi, et al. Preparation of coal gangue-slag-fly ash geopolymer grouting materials [J]. Construction and Building Materials,2022,328:126997.

[14] LI Jianfeng, SHAN Yi, NI Pengpeng, et al. Mechanics, durability, and microstructure analysis of marine soil stabilized by an eco-friendly calcium carbide residue-activated coal gangue geopolymer [J]. Case Studies in Construction Materials,2024,20:e02687.

[15] PRANEEDPOLKRANG P, CHAIWASEE N, KOEDMONTREE P, et al. Effects of elevated temperature on mechanical properties and microstructures of alkali-activated mortar made from low calcium fly ash-calcium carbide residue mixture[J]. Case Studies in Construction Materials,2024,21:e03520.

[16] LIU J R, DOH J H, ONG D E L, et al. Effect of thermal pretreatment on the reactivity of red mud valorized as aluminosilicate precursor for geopolymer production [J]. Construction and Building Materials,2024,445:137943.

[17] XUE J C, WANG W C, WU C H, et al. Deterioration analysis and expansion behavior prediction of electric arc furnace slag as fine aggregate in mortar[J]. Journal of Building Engineering,2024,85:108717.

[18] 邱继生,程坤,张如意,等.煤矸石粉对矸石基绿色胶结充填体性能的影响[J].矿业研究与开发,2022,42(3):60-65.
QIU Jisheng, CHENG Kun, ZHANG Ruyi, et al. Influence of coal gangue powder on properties of gangue-based green cemented backfill[J]. Mining Research and Development, 2022,42(3):60-65.

[19] HUANG Guodong, JI Yongsheng, LI Jun, et al. Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content[J]. Construction and Building Materials,2018,166:760-768.

[20] LI Yadong, LI Jianfeng, CUI Jie, et al. Experimental study on calcium carbide residue as a combined activator for coal gangue geopolymer and feasibility for soil stabilization[J]. Construction and Building Materials,2021,312:125465.

[21] OBENG J, ANDREWS A, ADOM-ASAMOAH M, et al. Effect of calcium carbide residue on the sulphate resistance of metakaolin-based geopolymer mortars[J]. Cleaner Materials,2023,7:100177.

[22] CHEN Xiao, ZHANG Jiachen, LU Mingyu, et al. Study on the effect of calcium and sulfur content on the properties of fly ash based geopolymer[J]. Construction and Building Materials,2022,314:125650.

[23] ZHANG Chao, WU Changliang, JIANG Wen, et al. Preparation and properties of alkali and sulfate coactivated ternary cementitious matrix and its application in high-strength cold bonded lightweight aggregates[J]. Construction and Building Materials,2022,346:128430.

[24] WEI Zhibo, LIU Qingsong, SUN Zengqing, et al. Co-disposal of semi-dry desulfurization residue and red mud into high performance alkali activated material[J]. Construction and Building Materials,2022,350:128776.

[25] PRAMANIK S K, BHUIYAN M, ROBERT D, et al. Bio-corrosion in concrete sewer systems: mechanisms and mitigation strategies[J]. Science of The Total Environment, 2024,921:171231.

[26] ZENG Youxu, CHEN Xinjie, CHU Hongqiang, et al. Deterioration of alkali-activated and Portland cement-based mortars under sulfur oxidizing bacteria corrosion[J]. Journal of Building Engineering,2023,70:106418.

[27] ARIYADASA P W, MANALO A C, LOKUGE W, et al. Macro and microstructural evolution of low-calcium fly ash-based geopolymer mortar exposed to sulphuric acid corrosion [J]. Cement and Concrete Research,2024,178:107436.

[28] ASAAD M A, HUSEIEN G F, MEMON R P, et al. Enduring performance of alkali-activated mortars with metakaolin as granulated blast furnace slag replacement[J]. Case Studies in Construction Materials,2022,16:e00845.

[29] HUANG Chengbin, WANG Qiao, ZHAO Cheng, et al. Nanoscale insight into the effect of calcium on early-age polymerization of CNASH gels[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2023,127(19):4338-4350.

[30] DINH H L, LIU J, DOH J H, et al. Influence of Si/Al molar ratio and ca content on the performance of fly ash-based geopolymer incorporating waste glass and GGBFS[J]. Construction and Building Materials,2024,411:134741.

[31] LI Xiaojiao, JIN Sai, YAN Tong, et al. Unraveling the interactive effects of Na_2O/Al_2O_3, SiO_2/Al_2O_3 and calcium on the properties of geopolymers from circulating fluidized bed fly ashes[J]. Case Studies in Construction Materials, 2024,21:e03798.

[32] LI Jianfeng, SUN Quansheng, ZU Yucong. Influence of steel slag doping on the mechanical properties and microstructural characterization of coal gangue based geopolymer[J]. Materials Chemistry and Physics,2025,333:130251.

[33] LUO Qi, LIU Yuantao, DONG Biqin, et al. Lithium slag-based geopolymer synthesized with hybrid solid activators [J]. Construction and Building Materials,2023,365:130070.

[34] ZHANG De, YANG Zhijie, KANG Dong, et al. Study on the mechanism of Ca^{2+} and Na^{+} interaction during the hydration of multi-source solid waste geopolymers[J]. Journal of Building Engineering,2023,69:106177.

[35] NIKOLIĆ I, ĐUROVIĆ D, MARKOVIĆ S, et al. Alkali activated slag cement doped with Zn-rich electric arc furnace dust[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020,9(6):12783-12794.

[36] CRISTELO N, COELHO J, MIRANDA T, et al. Alkali activated composites: an innovative concept using iron and steel slag as both precursor and aggregate[J]. Cement and Concrete Composites,2019,103:11-21.

[37] KENNE T F, KOUAMO T H, HENNING R C, et al. Effects of Fe_2O_3/SiO_2 molar ratios in the Fe-silica on the compressive strengths and microstructural properties of geopolymer materials derived from waste fired clay brick and metakaolin[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,2023,34(4):1725-1737.

[38] YOU S, HO W S, LI T T, et al. Techno-economic analysis of geopolymer production from the coal fly ashwith high iron oxide and calcium oxide contents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,361:237-244.

[39] HU Yong, LIANG Sha, YANG Jiakuan, et al. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud[J]. Construction and Building Materials,2019,200:398-407.

[40] KE Yan, LIANG Sha, HOU Huijie, et al. A zero-waste strategy to synthesize geopolymer from iron-recovered bayer red mud combined with fly ash: roles of Fe, Al and Si[J]. Construction and Building Materials,2022,322:126176.

[41] ZHANG Hao, MU Song, CAI Jingshun, et al. The role of iron in cement hydration process: from perspective of chemical admixture[J]. Thermochimica Acta,2023,722:179457.

[42] ZENG Jingqiu, ZHANG Kaiqian, SUN Weiming, et al. Mechanics and microstructure analysis of geopolymer utilizing ilmenite tailing and metakaolin powder asalkali-activated materials [J]. Case Studies in Construction Materials,2024,21:e03567.

[43] SIRAMANONT J, WALDER B J, EMSLEY L, et al. Iron incorporation in synthetic precipitated calcium silicate hydrates [J]. Cement and Concrete Research,2021,142:106365.

[44] ADEDIRAN A, YLINIEMI J, CARVELLI V, et al. Durability of alkali-activated Fe-rich fayalite slag-based mortars subjected to different environmental conditions [J]. Cement and Concrete Research,2022,162:106984.

[45] YU Z Y, OLIVEIRA-SILVA R, PONTIKES Y, et al. Low-field 1H NMR study on geopolymers: the effect of paramagnetic Fe(Ⅲ)[J]. Cement and Concrete Research, 2023,166:107116.

[46] SUKONTASUKKUL P, INTARABUT D, PHOO-NGERNKHAM T, et al. Self-compacting steel fibers reinforced geopolymer: study on mechanical properties and durability against acid and chloride attacks[J]. Case Studies in Construction Materials,2023,19:e02298.

[47] JIAO Zhenzhen, LI Xueying, YU Qinglin, et al. Chloride resistance of class C/class F fly ash-based geopolymer mortars with different strength grades[J]. Case Studies in Construction Materials,2023,18:e01811.

[48] PRUSTY J K, PRADHAN B. Influence of chloride ions on strength and microstructure of geopolymer concrete containing fly ash, and blend of fly ash-GGBS[J]. Materials Today:Proceedings,2022,65:925-932.

[49] FU Chuanqing, YE Hailong, ZHU Kaiqi, et al. Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers [J]. Cement and Concrete Composites,2020,114:103721.

[50] MAYHOUB O A, MOHSEN A, ALHARBI Y R, et al. Effect of curing regimes on chloride binding capacity of geopolymer[J]. Ain Shams Engineering Journal, 2021, 12 (4):3659-3668.

[51] REN Jie, SUN Hongfang, CAO Kun, et al. Effects of natural seawater mixing on the properties of alkali-activated slag binders[J]. Construction and Building Materials,2021, 294:123601.

[52] YANG Tao, GAO Xuan, ZHANG Jiajia, et al. Sulphate resistance of one-part geopolymer synthesized by calcium carbide residue-sodium carbonate-activation of slag [J]. Composites Part B:Engineering,2022,242:110024.

[53] LI Qing, LI Xinyuan, YANG Kai, et al. The long-term failure mechanisms of alkali-activated slag mortar exposed to wet-dry cycles of sodium sulphate[J]. Cement and Concrete Composites,2021,116:103893.