

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230410001

文章编号: 1672-9331(2023)05-0025-16

引用格式: 武亚磊, 杨俊杰. 一种全固废碱激发胶凝材料设计方法[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5): 25-40.

Citation: Wu Yalei, YANG Junjie. A design method of alkali-activated binder based on all-solid-waste [J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(5): 25-40.

一种全固废碱激发胶凝材料设计方法

武亚磊^{1,2}, 杨俊杰^{1,2}

(1. 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2. 中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要:【目的】利用固废设计胶凝材料替代水泥,能够减少能源和资源消耗与环境污染,并实现固废资源化利用。基于碱激发胶凝材料的反应机理及其原材料组分的作用机制,提出一种全固废碱激发胶凝材料设计方法。【方法】设计了组分为电石渣(CCR)、高炉矿渣(GGBS)、粉煤灰(FA)、磷石膏(PG)的CGF+P系列胶凝材料,并利用净浆宏观试验验证该设计方法。【结果】碱激发剂和高反应活性火山灰质材料对凝结时间影响显著,其含量越高,初凝时间和终凝时间越短;强度受碱激发剂与火山灰质材料的相对含量支配,高反应活性火山灰质材料含量越高早期强度越高,反之亦然。【结论】本文提出的全固废碱激发胶凝材料设计方法包括组分分类方法、组分筛选方法和组分配比设计方法,具有一定的实用价值。

关键词: 碱激发胶凝材料; 固废; 设计方法; 净浆; 组分配比设计; 反应过程

中图分类号: TU526

文献标志码: A

0 引言

水泥是建筑工程中应用范围最广泛、使用量最大的传统胶凝材料^[1]。但水泥生产所带来的资源和能源消耗及环境污染问题日益突出^[2-7],尤其是CO₂排放问题^[8-10]:每生产1 t水泥约排放1 t CO₂^[11-12]。另一方面,固废是污染环境的主要原因之一^[1,13],根据2021年中华人民共和国工业和信息化部节能与综合利用司公布的数据,中国固废年产生量约为33亿t,历史累计堆存量已达600亿t,占地超过200万hm²。固废堆存或弃置不仅占用大量土地,增加企业处置成本,造成周边土壤、水体和空气污染^[14-15],而且存在决堤、危害人体健康等安全隐患^[1,9]。研制替代水泥的固废基胶凝材料可以降低废减碳,具有显著的经济效益和环境效益。

近几十年来,学者们致力于研制部分替代或全替代水泥的各种固废基胶凝材料。其中,碱激发胶凝材料因其具有能耗低、强度高、耐久性好等

特点,被认为是最有可能全替代水泥的胶凝材料^[16-17]。与水泥产品化学组成稳定不同,用作碱激发胶凝材料组分的固废性能差异大、化学成分波动大^[1,10,18],且不同组分的反应机理、反应产物不同。这导致碱激发胶凝材料力学性能难以准确控制^[1,10],往往需要通过大量室内配比试验研制胶凝材料^[1]。目前,已有众多学者提出了不同适用性的固废基胶凝材料设计方法,主要包括胶凝材料净浆,以及胶凝材料用于制备砂浆、混凝土和固化土的设计方法。胶凝材料净浆是强度的来源,也是研究砂浆、混凝土和固化土的基础。

针对固废基胶凝材料净浆,仅有少数研究利用经验配比法研究了净浆的宏观特性,例如, SUN等^[18]基于矿渣-粉煤灰-NaOH-Na₂SiO₄净浆流动性、凝结时间和强度的配比试验结果,采用多因素经验配比设计方法,得到了胶凝材料组分的最优配比。SOMNA等^[19]利用经验配比法研究了不同水灰比的电石渣-粉煤灰净浆宏观演变规律。

针对固废基胶凝材料砂浆, ZHANG等^[6]通过

收稿日期: 2023-04-10; 修回日期: 2023-06-10; 接受日期: 2023-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52078474, 51779235)

通信作者: 杨俊杰(1962—)(ORCID: 0000-0001-5427-7994), 男, 教授, 主要从事岩土工程方面的研究。

E-mail: jjyang@ouc.edu.cn

试配法研究湿磨电石渣-湿磨高炉矿渣胶凝材料砂浆的反应机理和强度特性。YANG等^[7]利用文献[6]的经验配比法,通过部分替代水泥研究了电石渣-矿渣-磷石膏胶凝材料各组分对砂浆性能的影响规律。DOUGLAS等^[20]和WANG等^[21]均利用单纯型重心设计法研制水泥-矿渣-粉煤灰胶凝材料砂浆,并建立最佳组分设计和砂浆强度预测方法。HE等^[22]在单纯型重心设计法^[20,21]的基础上,结合经验配比法,利用三角坐标组分设计方法研制钠钙玻璃粉-矿渣-铝酸盐水泥胶凝材料,并基于残余强度、干燥收缩和90 d强度结果确定出最优配比范围。KHAN等^[23]利用三因素田口法,通过砂浆的流动性、强度等试验结果确定最优配比。

针对固废基胶凝材料混凝土,JIAO等^[24]利用单纯型重心设计法,结合混凝土的坍落度、黏度、强度等试验得到水泥-粉煤灰-矿渣胶凝材料的最优配比范围。NG等^[25]建立了基于水膜厚度、净浆膜厚度和砂浆膜厚度的混凝土设计方法,构建高性能混凝土的净浆、砂浆和混凝土三梯度配合比设计新体系。SUN等^[26]基于骨料裹净浆厚度净浆和紧密堆积理论,提出了混凝土配比设计方法,并结合试验结果确定最优胶凝材料配比。此外,还有基于规范配比设计法、性能要求、影响因素或析因设计法、固废组分协同设计等,利用人工神经网络、正交设计法、响应面法和田口法等试验设计和统计分析方法用于混凝土中胶凝材料设计方法。

针对固废基胶凝材料固化土,HUANG等^[27]将固废成分与固化土结构模型相结合,提出考虑胶结性组分、膨胀性组分和碱性组分的固废基胶凝材料设计方法。邓永锋^[28]、WU等^[29]引入水泥三率值和固废活性指数双参数控制胶凝材料强度、膨胀性产物控制固化土密度这一思路,提出多源固废常温重组制备软基加固复合基材的设计方法。除了上述基于固化土结构模型及作用机理的研究外,也有学者通过部分替代法^[30]、多因素配比法^[31]、经验配比法^[32]、正交设计法^[33]、响应面法^[34]、田口法^[35]和人工神经网络^[36]等试验设计和统计分析方法。

综上所述,当前设计方法基于考虑胶凝材料净浆胶结作用影响因素,以及固废基胶凝材料砂浆、混凝土和固化土的流动性、凝结时间、强度,通

过降低孔隙率,提高致密性,改善均质性,提高硬度等方式满足硬化体特定性能要求。然而,胶凝材料净浆能够真实地反映出胶凝材料各组分在反应过程的作用机制,该特性未得到有效重视。受限于固废化学性质差异大,胶凝材料相同组分的最佳配比也不尽相同,其主要原因归结于固废的来源和化学性质没有得到统一的认识。目前,没有针对碱激发胶凝材料原材料组分的统一分类方法,缺少针对不同来源原材料配制出相对稳定的胶凝材料组分筛选方法和组分设计方法。基于净浆的设计方法不仅能够明确胶凝材料组分在各个反应阶段的作用效果,结合砂浆、混凝土和固化土配比设计方法,也可快速确定满足使用性能要求的胶凝材料组分配比。

综上所述,本文提出一种易于应用的碱激发胶凝材料设计方法,并设计以电石渣(CCR)、高炉矿渣(GGBS)、粉煤灰(FA)和磷石膏(PG)为组分的CGF+P系列全固废胶凝材料,利用宏微观试验研究净浆的凝结时间、强度特性和反应过程,并验证该设计方法的实用性。

1 碱激发胶凝材料设计方法

1.1 组分分类方法

基于现有研究中不同种类碱激发胶凝材料的碱激发机理及调节胶凝材料性能相关研究^[1,4,16,37-41],将碱激发胶凝材料组分分为碱激发剂(alkali activators, AAs)、火山灰质材料(pozzolanic materials, PMs)和辅助材料(supplementary materials, SMs)。碱激发胶凝材料各组分之间的反应机理,如图1所示。

如图1左端,加水后原材料之间发生碱激发反应。其中,碱激发剂的作用是提供 OH^- 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 AlO_2^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等,火山灰质材料的作用是提供 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{MgO}_4]^{6-}$ 、 $[\text{FeO}_4]^{5-}$ 等网络形成体结构和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等网络改性体离子,辅助材料的作用是提供 SO_4^{2-} 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 等。这些离子或结构通过碱激发反应可生成N-A-S-H、C-(N-)S-H、C-(N-)A-H、C-(N-)A-S-H、AFm-SO₄、AFt-SO₄、AFm-CO₃、AFt-CO₃、M-S-H等具有胶凝性或填充性或微膨胀性的碱激发产物(图1右端)。原材

料各组分通过水解、电离或溶解解聚等反应,分解出大量能够参与碱激发反应的离子与结构,这些离子与结构在火山灰质材料、辅助材料表面发生碱激发反应,生成碱激发产物。

基于碱激发胶凝材料反应机理(图1)及其组分的化学性质和作用机制,本文提出了碱激发胶凝材料组分分类及各组分作用,如图2所示。

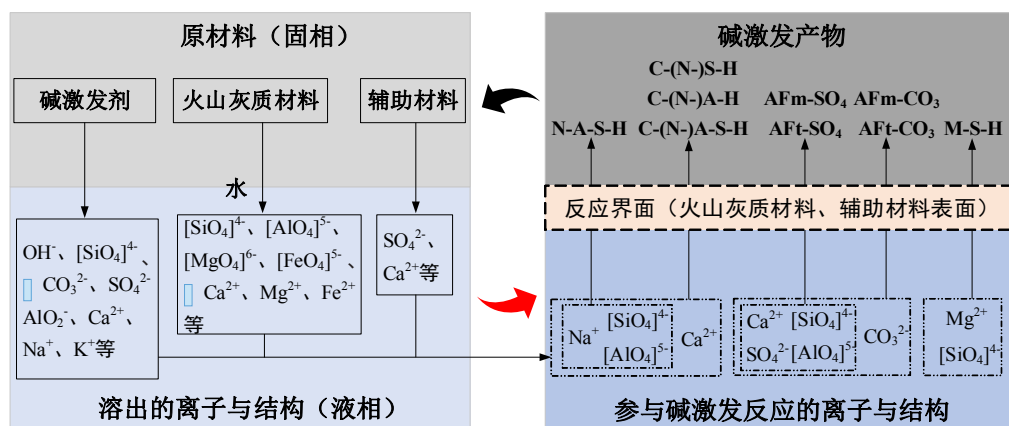


图1 碱激发胶凝材料反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism of alkali activated binders

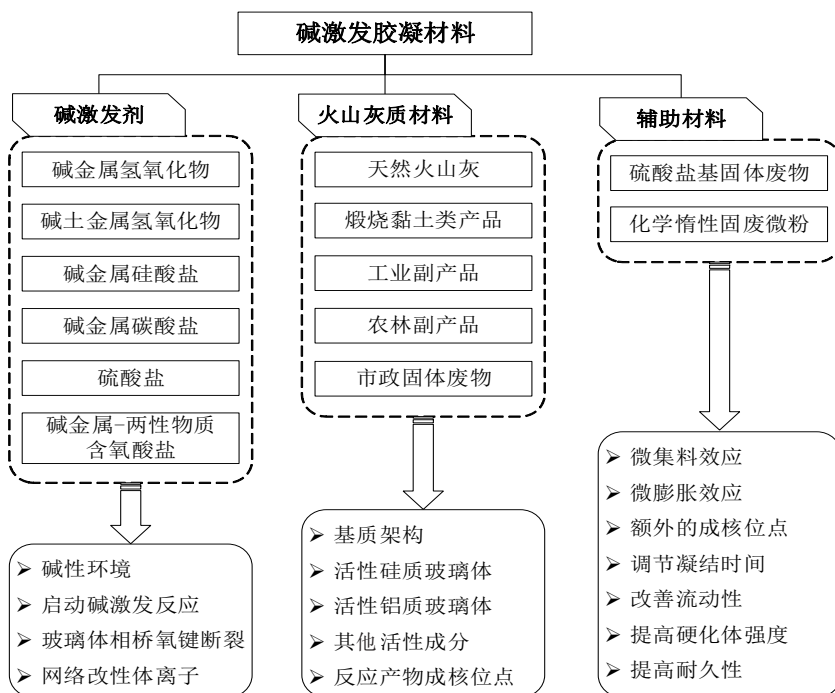


图2 碱激发胶凝材料组分分类及各组分作用

Fig. 2 Components and functions of alkali activated binders

1.2 组分筛选方法

基于图2中碱激发胶凝材料组分分类及各组分作用,将其各组分进行筛选分类(图3)。碱激发剂分为工业产品、工业副产品和固废制备碱激发剂;火山灰质材料分为天然火山灰、煅烧黏土类产品、工业副产品、农林副产品、市政固体废物;辅助材料分为硫酸盐基固体废物、化学惰性固体废物

微粉。利用图3可分别从碱激发剂、火山灰质材料中筛选相应的组分形成碱激发胶凝材料,如果添加辅助材料,也可从图3中选取相应的组分。

该碱激发胶凝材料组分筛选图是基于各组分的作用及其原材料的来源进行划分的,具有上述性质的固废具有潜在应用价值,方便用于全固废凝材料组分的筛选。

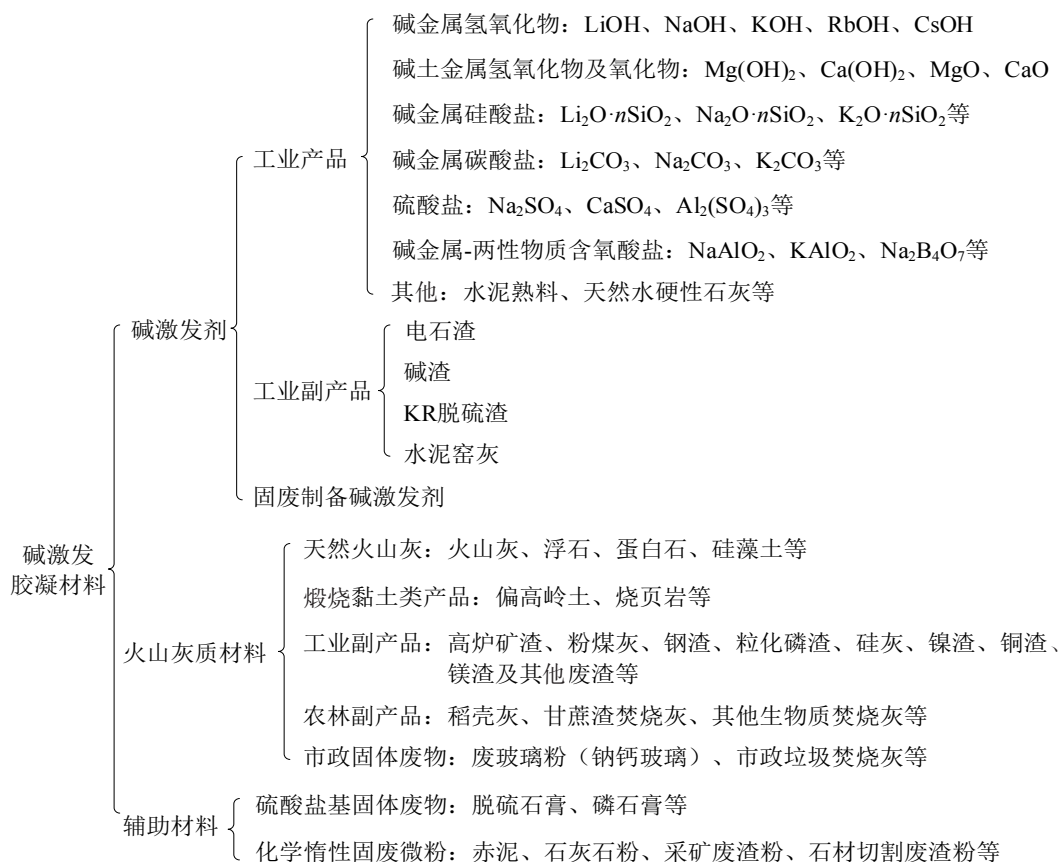


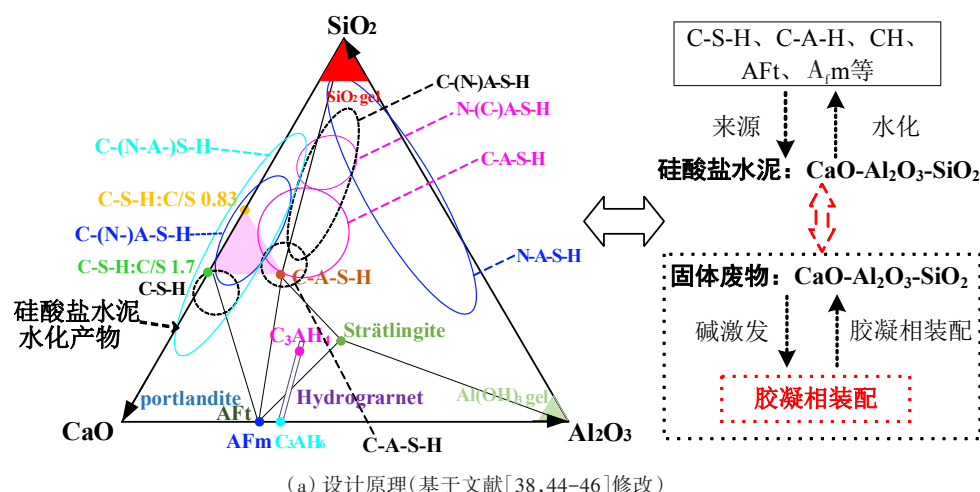
图3 碱激发胶凝材料组分筛选图

Fig. 3 Component screening diagram of alkali activated binders

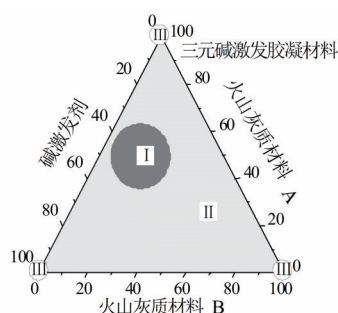
1.3 组分配比设计方法

图4给出了基于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系反应产物的碱激发胶凝材料组分配比的设计原理及组分配比的设计方法。如图4(a)所示, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系反应产物以C-S-H系胶凝为主,低钙火山灰质材料得到的胶凝产物大多位于上端(靠近 SiO_2 区域)和右端(靠近 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 轴),主要为N-A-S-H、N-(C-)A-S-H(其中,N为NaOH,代表碱金属离子 M^+);高钙火山灰质材料得到的胶凝产物则位于左端(靠近 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 轴)和下端(靠近 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 轴),主要为C-S-H、C-A-S-H、C-(N-)A-S-H、C-(N-A-)S-H系产物。随着玻璃体相中CaO含量的增加,C-S-H中Ca与Si的含量比逐渐增加,对应的火山灰质材料更易发生水化或碱激发反应,所需碱激发剂碱性逐渐降低,N-A-S-H、N-(C-)A-S-H等产物逐渐转变为C-S-H、C-A-S-H,这与高钙火山灰质材料不需强碱性碱激发剂有关,即高钙火山灰质材料优先与活性氧化钙生成C-S-H系胶凝产物,而碱金属离子不参与碱激发反应,主要起电荷平衡的作用^[42-43];

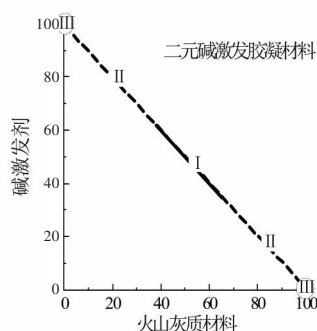
随着玻璃体相中 Al_2O_3 含量的增加,水化或碱激发反应产物由最初的C-S-H逐渐转变为C-A-S-H,反应产物中 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体逐渐置换 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体,得到以C-A-S-H为主的反应产物;随着 SiO_2 含量的增加,火山灰质材料玻璃体相中Ca与Si含量比逐渐减小,火山灰反应活性逐渐降低,在碱性更强的环境下才能发生水化或碱激发反应,且反应过程首先得到C-A-H, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体再逐步取代 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体得到C-A-S-H、C-S-H,随着 SiO_2 含量的继续增加,在适宜的钙含量和pH值条件下,碱金属离子可以嵌入胶凝结构形成钠沸石。其中,因水钙铝榴石(C_3AH_6 , Katoite)矿物相组成中不含硅且 $m(\text{Ca})/m(\text{Al})=3.0$,在硅减少的区域才能够生成该物质;而其他水化铝酸钙系产物(C-A-H系)在硫酸盐、碳酸盐等存在的情况下会生成低硫型水化硫铝酸钙系(AFM- CO_3 或AFM- SO_4)或多硫型水化硫铝酸钙系产物(AFT- CO_3 或AFT- SO_4),但 C_3AH_6 可以不受硫酸盐或碳酸盐侵蚀,即在其侵蚀环境下不会发生相转变。



(a) 设计原理(基于文献[38,44-46]修改)



(b) 组分配比设计方法1



(c) 组分配比设计方法2

图4 碱激发胶凝材料组分设计原理及组分配比设计方法

Fig. 4 Component design principle and component distribution ratio design method of alkali activated binders

硅酸盐水泥和固体废物均是以 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系为主,因此,根据该体系中实际参与反应的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 配比,确定碱激发胶凝材料组分的配比范围原则上是可行的,如图4(b)所示。

图4(b)为基于单纯型重心设计方法并参照相关胶凝材料设计方法^[24,38,44,47]和各组分的作用机理,提出的全固废胶凝材料的组分配比设计方法。其中,三元全固废胶凝材料的设计图是针对碱激发剂与两类反应活性高低不同的火山灰反应活性火山灰质材料组成的胶凝材料,二元碱激发胶凝材料的设计图是针对碱激发剂与一类火山灰质材料组成的胶凝材料。由于火山灰反应活性高低决定了火山灰质材料的作用效果,因此,当采用两种或两种以上火山灰质材料作为胶凝材料组分时,应该按火山灰反应活性高低合并成一类或两类火山灰质材料,然后按二元或三元进行胶凝材料设计。如图4(b)所示,将组分配比分为I、II和III区域,分别对应的胶凝材料性能为高、中、低。

区域I中的胶凝材料:理论上碱激发剂与火山灰质材料接近完全反应,此时,碱激发剂提供的碱度适宜;一般高反应活性火山灰质材料含量应高于低反应活性火山灰质材料。因此,早期和后期性能均较高。区域II中的胶凝材料:理论上碱激发剂含量过剩或不足,此时,碱激发剂提供的碱度过高或过低。胶凝材料的早期或后期性能较差。区域III中的胶凝材料:理论上碱激发剂含量严重过剩或严重不足,此时,碱激发剂与火山灰质材料几乎不发生碱激发反应,不能用作胶凝材料。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

试验材料的选取需结合碱激发反应动力学和热力学原理,考虑碱激发剂的碱性和细度等、火山灰质材料的反应活性和具有反应活性的 $\text{CaO}(\text{MgO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 含量与细度等,以及辅助材料的

化学组成和细度等。

基于图2和图3所示的碱激发胶凝材料组分分类和组分筛选方法,本文从图3中分别选取具有代表性的固废作为全固废碱激发胶凝材料组分。原状电石渣(CCR)是电石水解制取乙烯的副产物,pH超过12.0,可提供碱性环境,作为碱激发剂;高炉矿渣(GGBS)是炼铁过程中产生的废渣,属于高反应活性的火山灰质材料;粉煤灰(FA)是燃煤电厂袋式收尘器收集的飞灰,属于低反应活性火山灰质材料;磷石膏(PG)是磷酸生产过程中磷矿石与硫酸反应得到的以 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的工业副产物石膏,作为辅助材料。

全固废碱激发胶凝材料命名方式采用 $\text{AP}_\text{H}\text{P}_\text{L}+\text{S}$ 形式,A、 P_H 、 P_L 分别表示所用碱激发剂、高反应活性的火山灰质材料、低反应活性的火山灰质材料,S表示所用辅助材料,辅助材料不影响反应过程,可不添加;二元胶凝材料以 $\text{AP}+\text{S}$ 表示。根据本文采用的组分,设计的胶凝材料可命名为CGF+P系列胶凝材料。CGF+P系列胶凝材料各组分原状照片见图5。

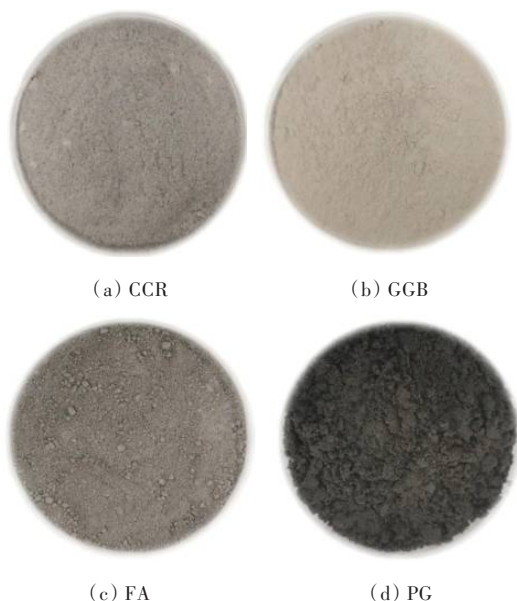


图5 CGF+P系列胶凝材料组分照片

Fig. 5 Images of components in CGF+P series binder

CGF+P系列胶凝材料各组分及水泥(P·O 42.5)的颗粒粒径级配累积曲线如图6所示。CCR和FA颗粒粒径最小,主要集中在 $0.8\sim 5.0\ \mu\text{m}$,远小于水泥颗粒;GGBS和PG颗粒粒径均小于 $100\ \mu\text{m}$,且分布均与水泥接近。

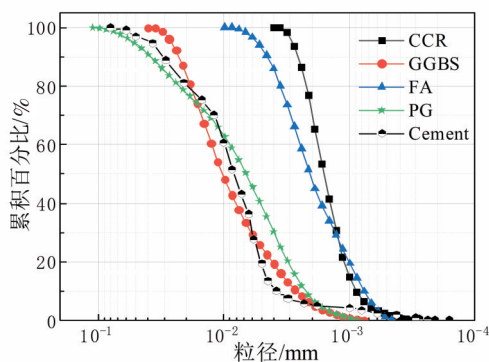
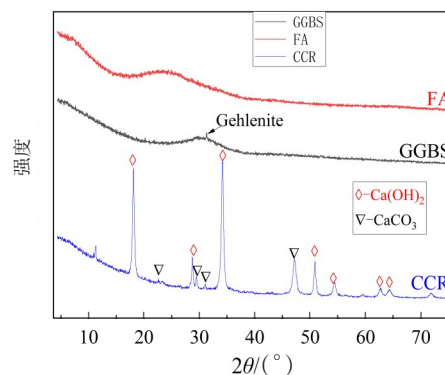


图6 CGF+P系列胶凝材料各组分及水泥的颗粒粒径级配累积曲线

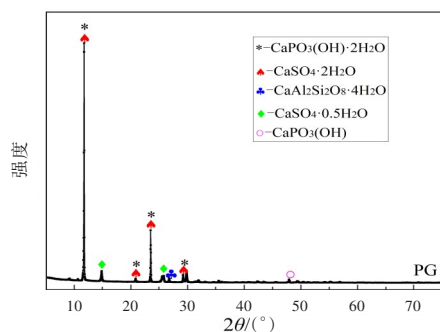
Fig. 6 Grain size distribution curves of components in CGF+P series binder and Cement

CGF+P系列胶凝材料各组分及水泥的化学成分见表1。用作碱激发剂的CCR的主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以 CaO 计);用作火山灰质材料的GGBS和FA中的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 含量均超过80%,FA的 CaO 含量低于10%属于F级粉煤灰;PG中硫酸盐(以 SO_3 计)含量达到47.23%,还含有一定的磷酸盐(以 P_2O_5 计)。水泥的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 含量为90.26%。值得注意的是,CGF+P系列胶凝材料各组分重金属含量均小于0.003%且均以化合物形态存在,而非以离子形态存在,因此不会对试验结果产生干扰。

CGF+P系列胶凝材料各组分的XRD图谱见图7。CCR的主要矿物相为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ,属于碱土金属氢氧化物类激发剂;GGBS和FA主要为无定形玻璃体相,GGBS中除了钙铝黄长石几乎没有晶体矿物相,FA中无晶体矿物相;PG主要矿物相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ 及 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。



(a) 各组分的XRD图谱



(b) 各组分的XRD图谱

图7 CGF+P系列胶凝材料各组分的XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of component in CGF+P series binder

2.2 配比设计

结合CCR、GGBS和FA各组分的机理及碱土金属氢氧化物基碱激发剂的碱激发反应机

理^[7,19,48-52],利用组分配比设计方法(图4(b)),可得到CGF+P系列胶凝材料配比,即CGF胶凝材料①~⑫,具体组分配比见图8和表2。在CGF胶凝材料中添加辅助材料PG,得到CGFP胶凝材料,其中CGF442P10、CGF541P10表示PG质量占比为10%。

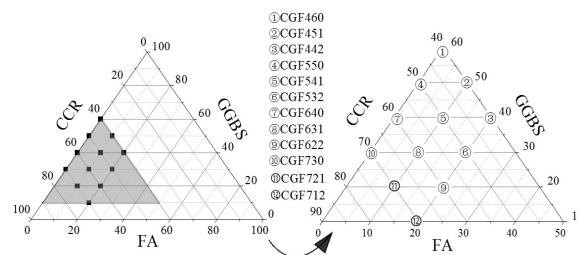


图8 本文提出的CGF+P系列胶凝材料设计图

Fig. 8 The design drawing of CGF+P series binder proposed in this paper

表1 CGF+P系列胶凝材料各组分及水泥的化学成分

材料	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
CCR	68.800	1.560	3.590	1.210	0.090		0.028	0.750	
GGBS	41.170	13.610	29.470	8.040	0.425	0.676	0.354	4.900	0.030
FA	6.600	12.660	61.290	0.020	4.480	3.750	1.320	0.660	0.010
PG	33.730	1.620	13.150	0.263	0.742	0.151	0.310	47.230	1.820
P·O 42.5	64.100	4.310	21.850	1.870	2.690	0.290		2.340	

表2 CGF+P系列胶凝材料的配合比设计

Table 2 The component distribution ratio of CGF+P series binder

编号	胶凝材料名称	质量占比/%			
		CCR	GGBS	FA	PG
①	CGF460	40	60	0	0
②	CGF451	40	50	10	0
③	CGF442	40	40	20	0
④	CGF550	50	50	0	0
⑤	CGF541	50	40	10	0
⑥	CGF532	50	30	20	0
⑦	CGF640	60	40	0	0
⑧	CGF631	60	30	10	0
⑨	CGF622	60	20	20	0
⑩	CGF730	70	30	0	0
⑪	CGF721	70	20	10	0
⑫	CGF712	70	10	20	0
⑬	CGF442P10	36	36	18	10
⑭	CGF541P10	45	36	9	10

2.3 测试与表征方法

净浆的凝结时间采用标准法维卡仪,按照《水

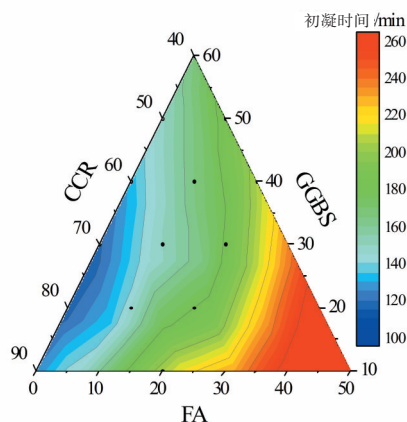
泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)^[53]规定的试验方法,通过调整添加水量,先确定出标准稠度用水量,并以此测定净浆初凝时间和终凝时间。

无侧限抗压强度试验在300 kN压力试验机上进行,应变控制加载至试样破坏,设备自动记录最大荷载值。破坏后的试样取新鲜断面,分别通过XRD、FTIR和SEM-EDX等表征净浆的微观矿物相组成、化学结构和微观形貌。其中,XRD试验采用型号为X'PERT POWDER的X射线衍射仪。X射线发生器设置为光管电压40 kV,光管电流40 mA,Cu旋转阳极靶;扫描方式为2θ测角仪,精度为0.002°;扫描角度为5~75°。FTIR试验采用美国Thermo公司生产的Thermo Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪。测试波数范围为600~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。SEM-EDX试验采用德国FEI公司生产的Phenom ProX内置能谱仪的台式扫描电子显微镜,分辨率小于25 nm,可实现倍数为20~45 000的连续放大。

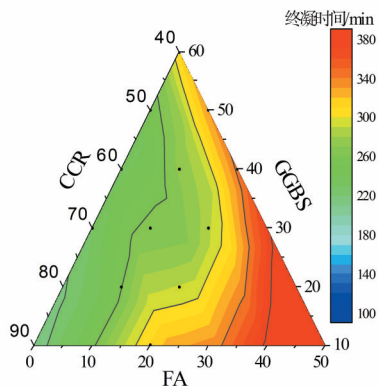
3 结果与讨论

3.1 凝结时间

CGF胶凝材料净浆的初凝时间和终凝时间的等高线图如图9所示,初凝时间的范围在100~260 min,终凝时间范围在220~380 min,满足不低于45 min,不超过600 min限值要求^[54]。



(a) 初凝时间



(b) 终凝时间

图9 CGF胶凝材料净浆的凝结时间等高线

Fig. 9 Setting time contours of CGF binders paste

CGF胶凝材料组分分配比对净浆初凝时间和终凝时间呈现出相似的影响规律。CCR和GGBS对凝结时间影响显著,随着CCR或GGBS含量的增大,初凝时间和终凝时间均缩短。当CCR含量从40%(CGF460)增加至70%(CGF730)时,初凝时间从165 min缩短至118 min,终凝时间由316 min缩短至231 min。CCR含量增大,分解出的 OH^- 离子含量升高,净浆的pH升高,表明碱激发剂的碱度

(pH)有利于促进碱激发反应的进行,加速碱激发产物的生成,从而加快净浆的凝结。

当CCR含量为40%时,GGBS含量从40%(CGF442)增加至60%(CGF460),初凝时间从206 min缩短至165 min,终凝时间由347 min缩短至316 min;当CCR含量为50%、60%和70%时,随着GGBS含量的增加,初终凝时间也均缩短。这一现象与GGBS火山灰反应活性高有关,GGBS玻璃体相中的Ca、Al等在碱性环境能够快速溶解,并促进碱激发产物的生成^[55],因此GGBS含量越高,相应的净浆凝结时间越短。

FA对凝结作用的贡献不显著,能够明显延缓碱激发反应的进行。随着FA含量的增加,初终凝时间均大幅增加。究其原因,FA玻璃体相中 SiO_2 含量达到61.29%(表1), Si-O 存在形式以 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体为主,自身反应活性较低,在凝结时间测试期间基本不参与碱激发反应,因此FA含量越高,相应的净浆凝结时间越长,这一结果与DEHGHANI等^[56]的研究结果一致。

3.2 无侧限抗压强度

CGF胶凝材料净浆的无侧限抗压强度 q_u 等高线图如图10所示。养护7 d时,净浆的强度受CCR和GGBS的相对含量影响显著;随着CCR含量的增加,净浆的强度降低,过量的CCR降低净浆的早期强度;随着GGBS相对含量的增加,净浆的强度增加,高火山灰反应活性的GGBS在CCR提供的碱性环境下能够快速发生碱激发反应,因此净浆强度随GGBS相对含量的增加而增加;含有FA的胶凝材料净浆强度增长不明显,FA相对含量增加方向与等高线增长方向近乎垂直,究其原因,与FA玻璃体相反反应活性低,几乎不参与前期碱激发反应有关,这一结果与净浆凝结时间随FA含量增加而增加的趋势相吻合。

随着养护龄期的增加(28 d和90 d时),净浆的强度受CCR、GGBS和FA的相对含量影响显著;当CCR相对含量增加时,净浆强度逐渐降低,CCR相对含量的最佳范围在40%~50%之间。随着GGBS相对含量的增加,强度增长较为缓慢,GGBS相对含量增加方向与强度等高线增长方向近乎垂直,这与GGBS反应活性高、主要参与前期碱激发反应有关。

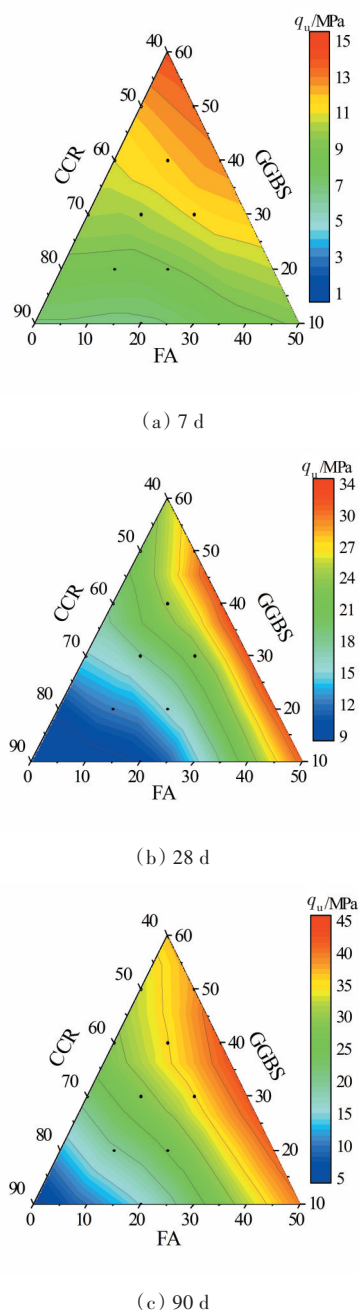


图10 CGF胶凝材料净浆无侧限抗压强度等高线图

Fig. 10 Unconfined compressive strength contours of CGF binders paste

3.3 XRD 分析

结合CGF胶凝材料7、28、90 d无侧限抗压强度试验结果,同时含有CCR、GGBS和FA的胶凝材料中,净浆强度在7 d时最高的是CGF541,在28和90 d强度最高的是CGF442,因此选取CGF442、CGF45及其添加PG的CGF442P10和CGF541P10作为微观试验的研究对象,从微观层面揭示各组分对强度发展的影响机制,并研究净浆中CCR、

GGBS、FA和PG的反应过程。CGF胶凝材料净浆、CGFP胶凝材料净浆与水泥净浆养护7 d的XRD图谱对比结果如图11所示。

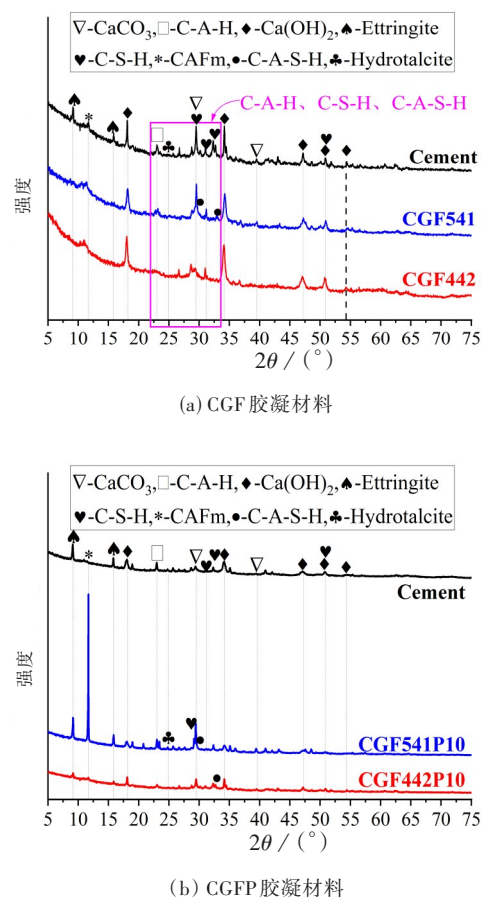
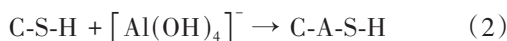
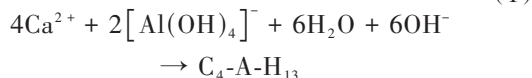
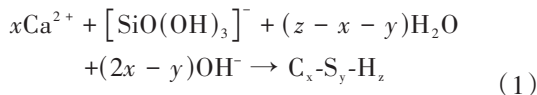


图11 CGF胶凝材料净浆、CGFP胶凝材料净浆与水泥净浆的XRD图谱对比结果

Fig. 11 Comparison results of XRD patterns between CGF binders paste, CGFP binders paste, and cement paste

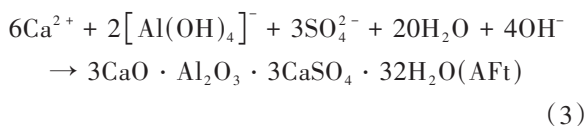
CGF胶凝材料(图11(a)),CGF442和CGF541净浆的矿物相组成相同,均为碳酸钙(CaCO_3)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、水化铝酸钙(calcium aluminate hydrate, C-A-H)、水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C-S-H)、水化硅铝酸钙(calcium silicate aluminate hydrate, C-A-S-H)、水滑石或类水滑石矿物相(hydrotalcite, HT)和单碳水化铝酸钙(monocarboaluminate, CAFm),表明CGF胶凝材料净浆发生式(1)所示的碱激发化学反应,即碱激发剂溶解得到的 Ca^{2+} 和 OH^- ,同 OH^- 侵蚀火山灰质材料解聚得到的活性 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体发生碱激发反应,生成C-S-H和C-A-H,该结果与SOMNA等^[19]、YU等^[48]、GUO等^[49]学者的研究结果

相同;此外,未完全参与反应的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体嵌入C-S-H桥氧键之间生成C-A-S-H凝胶,见式(2)。



相较于CGF胶凝材料,水泥净浆中同样含有 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H、C-A-H等矿物相,不同的是,水泥净浆还生成多硫型水化硫铝酸钙(钙矾石Ettringite, AFt),但水泥水化反应机理与碱激发机理存在显著差异^[57]。

添加PG后,CGFP胶凝材料(图11(b)),CGF442P10和CGF541P10净浆的矿物相组成大体相同,表明净浆也发生了式(1)、式(2)所示的碱激发反应,但是,CGFP净浆还生成了微膨胀性的碱激发产物AFt(式(3));此外,CGF541P10净浆中含有大量未参与碱激发反应的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,表明其反应程度不如CGF442P10净浆。



3.4 FTIR 分析

图12为CGF442净浆、CGF442P10净浆与水泥净浆养护28 d的FTIR图谱。3 640 cm^{-1} 处的振动峰由CH中的-OH键引起,3 435 cm^{-1} 和1 638 cm^{-1} 处的弯曲振动分别对应于碱激发产物中结合水的氢键和H—O—H^[52],1 420 cm^{-1} 和870 cm^{-1} 处分别对应HT和 CaCO_3 中C—O键的吸收峰;1 300~850 cm^{-1} 之间典型的吸收峰对应于硅铝酸盐结构,为Si—O—Si键和Si—O—Al键中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 引起的不对称伸缩振动^[58];1 110 cm^{-1} 处的弯曲振动是由AFt中的S—O所致,CGF442P10净浆和水泥净浆中均含有AFt,而CGF442净浆中则不含AFt;967 cm^{-1} 处的伸缩振动由C-S-H或C-A-S-H中的Si—O—T(T为Si或Al)引起;670 cm^{-1} 处的振动峰与Mg-Al HT中的Al—O或Mg—O有关,水泥净浆中不含该结构,CGF442净浆和CGF442P10净浆则含有该结构。上述试验结果与XRD试验结果相互验证,即CGF胶凝材料净浆的主要碱激发产物为C-S-H、C-A-S-H、HT,CGFP胶凝材料

净浆还生成了AFt。

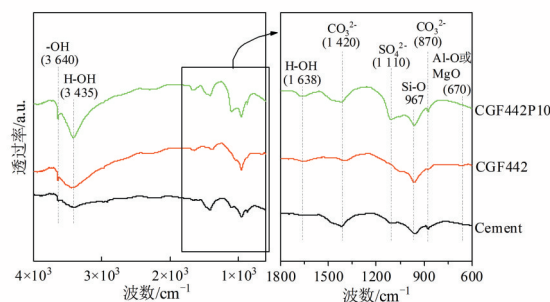


图12 CGF442净浆、CGF442P10净浆与水泥净浆的FTIR图谱

Fig. 12 FTIR spectra of CGF442 binder paste, CGF442P10 binder paste, and cement paste

3.5 SEM-EDX 分析

图13为CGF+P系列胶凝材料净浆养护7和28 d的SEM-EDX图。

CGF胶凝材料净浆养护7 d(图13(a)),净浆中无定形的絮凝物质部分覆盖在碎散态玻璃体相表面,部分在球状玻璃体相表面,还有未参与反应的碎散态玻璃体相GGBS和球状玻璃体相FA;结合EDX分析,点位1为CaO-Al₂O₃-SiO₂体系玻璃体相(简称CAS玻璃体相),点位2的为镁铝水滑石相(Mg-Al HT),点位3、4分别为C-A-S-H和C-S-H。但是,净浆仍有大量的未参与反应的火山灰质材料,表明CGF净浆在养护龄期7 d的反应程度较低。养护至28 d(图13(b)),碱激发产物明显增多,净浆硬化体结构更为致密且整体性更好。

CGFP胶凝材料净浆养护7 d(图13(c)),除了无定形絮凝状物质外,还有大量针状晶体穿插其中,未参与反应的GGBS、FA,片状、短柱状CH晶体和平行四边形板状 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。EDX证实针状晶体为AFt。养护至28 d(图13(d)),无定形絮凝物质进一步生长,但是硬化体仍有未参与反应的GGBS、FA颗粒,以及CH晶体,表明CGFP胶凝材料净浆中仍有部分材料未参与反应。

上述结果与XRD、FTIR碱激发反应产物结果相吻合。此外,火山灰质材料在碱激发反应过程不仅提供活性CAS玻璃体相,还能作为碱激发产物的成核点位,使碱激发产物在其表面生成胶凝性产物并结晶生长,最终使胶凝材料净浆形成致密的硬化体结构。添加辅助材料PG后,CGFP胶凝材料生成大量具有微膨胀作用的AFt,证实了辅

助材料用于微膨胀效应和提供额外的成核点位等作用(图2)。

综上所述,基于本文提出的碱激发胶凝材料组分分类方法、组分筛选方法和组分配比设计方

法,设计出的CGF+P系列全固废胶凝材料净浆的凝结时间满足《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)[[54]]限值要求,部分净浆的28、90 d强度不低于相同条件水泥净浆强度。

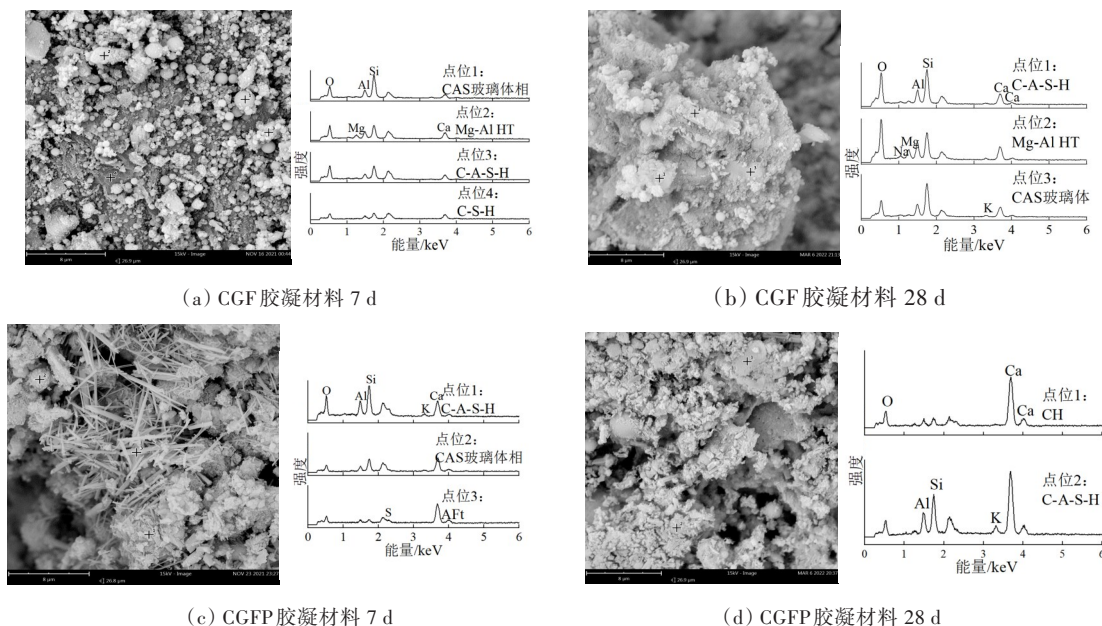


图13 CGF+P系列胶凝材料净浆的SEM-EDX图

Fig. 13 SEM-EDX images of CGF+P series binder paste

3.6 CGF+P系列胶凝材料反应过程

CGF+P系列胶凝材料各组分在碱激发反应过程的形貌变化见图14。对于CGF胶凝材料,加水养护7 d的净浆微观形貌含絮凝状C-S-H凝胶和薄片状C-A-H晶体等碱激发产物、CCR中未完全参与碱激发反应的短柱状CH晶体、FA中未参与碱激发反应的球状颗粒;GGBS典型的碎散态非晶相物质表面覆盖着无定形的C-S-H凝胶,表明GGBS参与碱激发反应,且碱激发产物在其表面成核生长;而FA球状颗粒表面光滑且周围有大量CH晶体,说明低火山灰反应活性的FA尚未参与碱激发反应。养护28 d后,原本未参与碱激发反应的FA表面生成大量无定形的絮凝物,周边小型球状颗粒表面也被无定形胶凝物质包裹,即在FA球状颗粒表面生成了碱激发产物。上述现象表明,火山灰质材料的活性决定了碱激发产物生成过程,高反应活性的GGBS最先参与碱激发反应,低反应活性的FA参与后期的碱激发反应,同时证实了火山灰质材料在碱激发胶凝材料中的主要作用为提供基质架构、活性玻璃体相和反应产物成核生长的位点(图2),并从微观角度上解释了基于高低不同的

火山灰反应活性的三元碱激发胶凝材料的设计原理(图4(b)),这一结果与宏观特性结果相互验证。

对于CGFP胶凝材料,养护7 d的净浆微观形貌含絮凝状C-S-H凝胶和针状AFt晶体等碱激发产物;GGBS表面覆盖着无定形的C-S-H凝胶,但FA球状颗粒表面光滑。养护28 d后,大量的FA球状颗粒表面生成无定形的絮凝物。上述现象表明,加入辅助材料PG后,不改变碱激发反应过程,碱激发产物的生成过程主要由火山灰质材料的活性决定。

4 结论

基于碱激发胶凝材料的反应机理和组分作用机理,提出了一种全固废碱激发胶凝材料设计方法,设计了CGF+P系列全固废胶凝材料,并利用净浆的宏微观试验进行验证。

1) 净浆凝结时间受组分的碱度和玻璃体矿物相的溶解速率控制,其初凝时间大于45 min,终凝时间小于600 min。与低反应活性火山灰质材料相比,碱激发剂和高反应活性火山灰质材料对凝

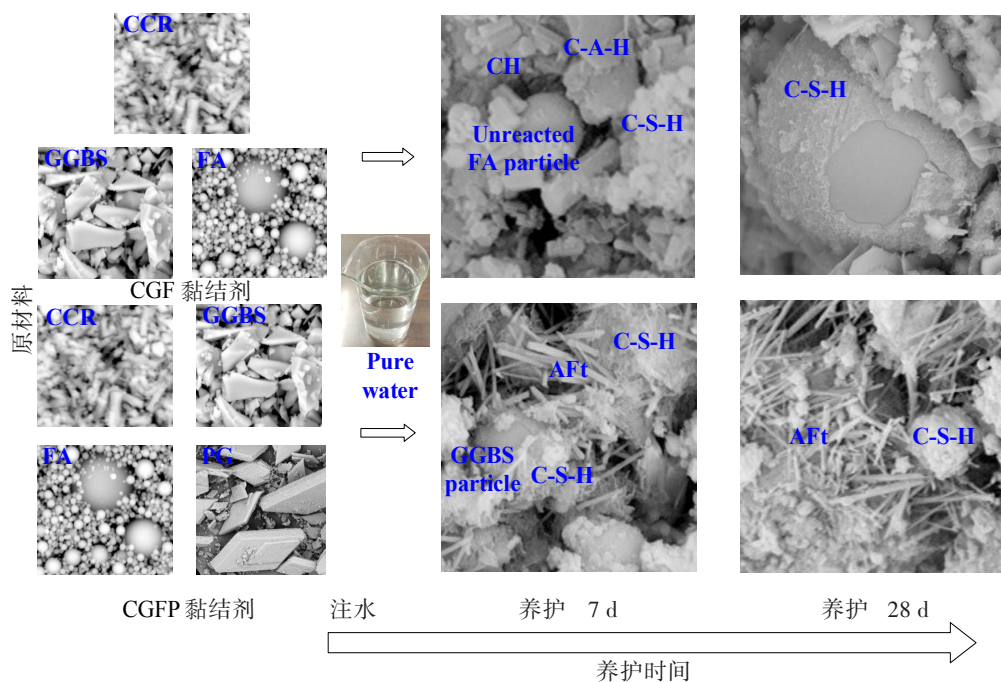


图 14 CGF+P 系列胶凝材料反应过程及其形貌变化

Fig. 14 Reaction process and microstructure development of CGF+P series binder

结时间影响显著,碱激发剂或高反应活性火山灰质材料含量越高,初凝时间和终凝时间越短。

2) 净浆强度受组分的相对含量支配。随着 CCR 含量的增加,净浆强度先增大后减小,存在最佳含量。在本文试验条件下 CCR 的最佳含量为 40%~50%;当 CCR、GGBS、FA 质量比为 4:4:2 和 4:5:1 时,净浆强度不亚于同条件的 P·O 42.5。

3) GGBS 含量越高,净浆的早期强度越高;FA 含量越高,早期强度低而后期强度增长明显。该结果表明,高反应活性火山灰质材料主要参与早期碱激发反应,是早期强度的主要来源;低反应活性火山灰质材料主要参与后期碱激发反应,可提高后期强度。此外,辅助材料 PG 不改变碱激发反应进程,且 AFt 在早期即可生成。

4) CGF 胶凝材料净浆的碱激发产物主要为 C-A-H、C-S-H、C-A-S-H、HT、和 CAFm;CGFP 胶凝材料净浆的碱激发产物主要为 C-A-H、C-S-H、C-A-S-H、HT、HT-like、CAFm 和 AFt,且碱激发产物在火山灰质材料表面生成,并成核生长。

全固废碱激发胶凝材料设计方法包括组分分类方法、组分筛选方法和组分配比设计方法,具有一定的实用价值。

[参考文献]

[1] 武亚磊,杨俊杰.土体固化剂:材料·作用机理·应用

[M].北京:化学工业出版社,2022.

WU Yalei, YANG Junjie. Soil stabilizer: Materials, Mechanism and Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2022.

[2] WU Y L, YANG J J, LI S C, et al. Experimental study on mechanical properties and micro-mechanism of all-solid-waste alkali activated binders solidified marine soft soil [J]. Materials Science Forum, 2021, 1036: 327-336. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.1036.327.

[3] 张吉庆,武亚磊,杨俊杰,等.全固废胶凝材料在基坑支护中的应用研究[J].工程勘察,2022,50(8):7-12. DOI: 10.11838/sfsc.1673-6257.18339.

ZHANG Jiqing, WU Yalei, YANG Junjie, et al. Application study on all-solid-waste cementitious material in foundation pit support [J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 2022, 50(8): 7-12. DOI: 10.11838/sfsc.1673-6257.18339.

[4] 武亚磊.全固废固化剂固化/稳定化重金属污染土机理与工程应用[D].青岛:中国海洋大学,2022.

WU Yalei. Mechanism and engineering application of All-solid-waste binders solidified/stabilized heavy metal contaminated soil [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2022.

[5] 张军辉,李海,杨豪,等.盾构渣土资源化再利用技术研究综述[J].中外公路,2022,42(6):1-11. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2022.06.001.

ZHANG Junhui, LI Hai, YANG Hao, et al. An overview on the "reuse potential" for managing shield tunnel spoils as resources [J]. Journal of China & Foreign

- Highway, 2022, 42(6): 1–11. DOI: 10.14048/j.issn.1671-2579.2022.06.001
- [6] ZHANG J J, TAN H B, HE X Y, et al. Utilization of carbide slag-granulated blast furnace slag system by wet grinding as low carbon cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 249: 118763. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118763.
- [7] YANG J, ZENG J Y, HE X Y, et al. Sustainable clinker-free solid waste binder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag [J]. Construction and Building Materials, 2022, 330: 127218. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127218.
- [8] MOHAMED R, ABD RAZAK R, AL BAKRI ABDULLAH M M, et al. Heat evolution of alkali-activated materials: a review on influence factors [J]. Construction and Building Materials, 2022, 314: 125651. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125651.
- [9] BASHAR I I, ALENGARAM U J, JUMAAT M Z, et al. Development of sustainable geopolymer mortar using industrial waste materials [J]. Materials Today: Proceedings, 2016, 3(2): 125–129. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.038.
- [10] WANG A G, ZHENG Y, ZHANG Z H, et al. The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary Portland cements and concretes: a review [J]. Engineering, 2020, 6(6): 695–706. DOI: 10.1016/j.eng.2019.08.019.
- [11] HADI M N, ZHANG H Q, PARKINSON S. Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability [J]. Journal of Building Engineering, 2019, 23: 301–313. DOI: 10.1016/j.job.2019.02.006.
- [12] GHAFARI E, COSTA H, JÚLIO E. Statistical mixture design approach for eco-efficient UHPC [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55: 17–25. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.016.
- [13] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展 [J]. 土木工程学报, 2016, 49(3): 6–30. DOI: 10.15951/j.tmgcxb.2016.03.002.
- LIU Songyu, ZHAN Liangtong, HU Liming, et al. Environmental geotechnics: state-of-the-art of theory, testing and application to practice [J]. China Civil Engineering Journal, 2016, 49(3): 6–30. DOI: 10.15951/j.tmgcxb.2016.03.002.
- [14] SINGH J, SINGH S P. Geopolymerization of solid waste of non-ferrous metallurgy: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 251: 109571. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109571.
- [15] GUERRERO L A, MAAS G, HOGLAND W. Solid waste management challenges for cities in developing countries [J]. Waste Management, 2013, 33(1): 220–232. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.09.008.
- [16] SHI C J, KRIVENKO P V, ROY D. Alkali-activated cements and concretes [M]. Abingdon, UK: Taylor & Francis, 2006.
- [17] PROVIS J L. Alkali-activated materials [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 114: 40–48. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [18] SUN B B, SUN Y B, YE G, et al. A mix design methodology of slag and fly ash-based alkali-activated paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 126: 104368. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104368.
- [19] SOMNA K, JATURAPITAKKUL C, KAJITVICHYANUKUL P. Microstructure of calcium carbide residue-ground fly ash paste [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(3): 298–304. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000167.
- [20] DOUGLAS E, POUSKOULELI G. Prediction of compressive strength of mortars made with Portland cement-blast-furnace slag-fly ash blends [J]. Cement and Concrete Research, 1991, 21(4): 523–534. DOI: 10.1016/0008-8846(91)90102-N.
- [21] WANG D H, CHEN Z Y. On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(4): 487–493. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00039-2.
- [22] HE P P, ZHANG B Y, LU J X, et al. A ternary optimization of alkali-activated cement mortars incorporating glass powder, slag and calcium aluminate cement [J]. Construction and Building Materials, 2020, 240: 117983. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117983.
- [23] KHAN K A, RAUT A, CHANDRUDU C R, et al. Design and development of sustainable geopolymer using industrial copper byproduct [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278: 123565. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123565.
- [24] JIAO D, SHI C, YUAN Q, et al. Mixture design of concrete using simplex centroid design method [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 89: 76–88. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.03.001.
- [25] NG P L, KWAN A K H, LI L G. Packing and film thickness theories for the mix design of high-performance concrete [J]. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 2016, 17(10): 759–781. DOI: 10.1631/jzus.a1600439.
- [26] SUN K K, PENG X Q, WANG S P, et al. Design method for the mix proportion of geopolymer concrete based on the paste thickness of coated aggregate [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232: 508–517. DOI: 10.1016/

- j.jclepro.2019.05.254.
- [27] HUANG X, LI Z G, NING J G, et al. Principle and method of optimization design for soft soil stabilizer[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Mater Sci Ed, 2009, 24(1): 154–160. DOI: 10.1007/s11595-009-1154-0.
- [28] 邓永锋. 固废在软土固化利用中的理论探讨[EB/OL]. (2022-02-11) [2023-07-04]. http://mp.weixin.qq.com/s/gi_T9nPZDy9aLkpNqJiqHg. DENG Yongfeng. Theoretical exploration of solid waste utilization in soft soil solidification[EB/OL]. (2022-02-11) [2023-07-04]. http://mp.weixin.qq.com/s/gi_T9nPZDy9aLkpNqJiqHg.
- [29] WU J, DENG Y F, ZHANG G P, et al. A generic framework of unifying industrial by-products for soil stabilization[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 321: 128920. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128920.
- [30] KOU H L, JING H, WU C Z, et al. Microstructural and mechanical properties of marine clay cemented with industrial waste residue-based binder (IWRB)[J]. Acta Geotechnica, 2022, 17(5): 1859–1877. DOI: 10.1007/s11440-021-01332-4.
- [31] FASHNIKOUTALAB M H, POURAKBAR S, BALL R J, et al. Sustainable soil stabilisation with ground granulated blast-furnace slag activated by olivine and sodium hydroxide[J]. Acta Geotechnica, 2020, 15(7): 1981–1991. DOI: 10.1007/s11440-019-00884-w.
- [32] ABDULLAH H H, SHAHIN M A, WALSKE M L. Geomechanical behavior of clay soils stabilized at ambient temperature with fly-ash geopolymer-incorporated granulated slag[J]. Soils and Foundations, 2019, 59(6): 1906–1920. DOI: 10.1016/j.sandf.2019.08.005.
- [33] LIU S T, LI Z Z, LI Y Y, et al. Strength properties of Bayer red mud stabilized by lime-fly ash using orthogonal experiments[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 554–563. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.186.
- [34] CHEN K Y, WU D Z, ZHANG Z L, et al. Modeling and optimization of fly ash-slag-based geopolymer using response surface method and its application in soft soil stabilization[J]. Construction and Building Materials, 2022, 315: 125723. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125723.
- [35] SHEIKHHOSSEINI LORI I, TOUFIGH M M, TOUFIGH V. Improvement of poorly graded sandy soil by using copper mine tailing dam sediments-based geopolymer and silica fume[J]. Construction and Building Materials, 2021, 281: 122591. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122591.
- [36] WANG X F, ZHANG Z C, SONG Z H, et al. Engineering properties of marine soft clay stabilized by alkali residue and steel slag: an experimental study and ANN model[J]. Acta Geotechnica, 2022, 17(11): 5089–5112. DOI: 10.1007/s11440-022-01498-5.
- [37] GLUKHOVSKY V D, ROSTOVSKAJA G S, RUMYNA G V. High strength slag - alkaline cements [C]// Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement. Paris: Editions Septima, 1980, 3: 164–168.
- [38] XIAO R, JIANG X, ZHANG M M, et al. Analytical investigation of phase assemblages of alkali-activated materials in CaO-SiO₂-Al₂O₃ systems: the management of reaction products and designing of precursors[J]. Materials & Design, 2020, 194: 108975. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108975.
- [39] PACHECO-TORGAL F, LABRINCHA J A, LEONELLI C, et al. Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.
- [40] DAVIDOVITS J G. Geopolymer chemistry and applications[M]. Saint-Quentin: Institute Geopolymer, 2020.
- [41] PROVIS J L, PALOMO A, SHI C J. Advances in understanding alkali-activated materials[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78: 110–125. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.04.013.
- [42] KADUK J A, PEI S Y. The crystal structure of hydrated sodium aluminate, NaAlO₂·5/4H₂O, and its dehydration product[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 115(1): 126–139. DOI: 10.1006/jssc.1995.1111.
- [43] MANGAT P, LAMBERT P. Sustainability of alkali-activated cementitious materials and geopolymers[M]// Sustainability of Construction Materials. Amsterdam: Elsevier, 2016: 459–476. DOI: 10.1016/b978-0-08-100370-1.00018-4.
- [44] XIE T Y, MOHAMAD ALI M S, ELCHALAKANI M, et al. Modelling fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing supplementary cementitious materials using reactive moduli[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121954. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121954.
- [45] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 45: 125–135. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006.
- [46] WALKLEY B, SAN NICOLAS R, SANI M A, et al. Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 89: 120–135. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.08.010.

- [47] CAI R J, WU T, FU C Q, et al. Thermal degradation of potassium - activated ternary slag - fly ash - silica fume binders[J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126304. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126304.
- [48] YU H, YI Y L, UNLUER C. Heat of hydration, bleeding, viscosity, setting of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -GGBS and MgO -GGBS grouts[J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121839. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121839.
- [49] GUO W C, ZHANG Z Y, ZHAO Q X, et al. Mechanical properties and microstructure of binding material using slag-fly ash synergistically activated by wet-basis soda residue - carbide slag[J]. Construction and Building Materials, 2021, 269: 121301. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121301.
- [50] AN Q, PAN H M, ZHAO Q X, et al. Strength development and microstructure of sustainable geopolymers made from alkali - activated ground granulated blast-furnace slag, calcium carbide residue, and red mud[J]. Construction and Building Materials, 2022, 356: 129279. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129279.
- [51] CONG P L, MEI L N. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum[J]. Construction and Building Materials, 2021, 275: 122171. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122171.
- [52] LI W T, YI Y L. Use of carbide slag from acetylene industry for activation of ground granulated blast - furnace slag[J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: 117713. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117713.
- [53] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法: GB/T 1346—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for water requirement of normal consistency, setting time and soundness of the Portland cement: GB/T 1346—2011 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [54] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 通用硅酸盐水泥: GB 175—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Common Portland cement: GB 175—2007 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [55] KUMAR S, KUMAR R, MEHROTRA S P. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45 (3) : 607–615. DOI: 10.1007/s10853-009-3934-5.
- [56] DEGHANI A, ASLANI F, GHAEBI PANAH N. Effects of initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio and slag on fly ash - based ambient cured geopolymer properties[J]. Construction and Building Materials, 2021, 293: 123527. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123527.
- [57] GRUSKOVNJAK A, LOTHENBACH B, HOLZER L, et al. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement[J]. Advances in Cement Research, 2006, 18 (3) : 119–128. DOI: 10.1680/adcr.2006.18.3.119.
- [58] KAPELUSZNA E, KOTWICA Ł, RÓŻYCKA A, et al. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis[J]. Construction and Building Materials, 2017, 155: 643–653. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091.

A design method of alkali-activated binder based on all-solid-waste

WU Yalei^{1,2}, YANG Junjie^{1,2}

(1 The Key Laboratory of Marine Environment and Ecology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2 College of Environment Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: [Purposes] The design of cementitious materials utilizing solid waste to replace cement, which reduces energy and resource consumption and environmental pollution, as well as realizes the resource utilization of solid waste. Based on the reaction mechanism of alkali-activated binder and the action mechanism of their raw material components, this paper proposes a design method of all-solid-waste-based alkali-activated binders. [Methods] The CGF+P series cementitious materials comprising calcium carbide slag (CCR), ground granulated blast furnace slag (GGBS), fly ash (FA), and phosphogypsum (PG) are designed, and the design method is verified by using macro and micro tests of paste. [Findings] The alkali activator and pozzolanic materials with highly activity have a significant effect on the setting time of paste, the higher its content, the shorter the initial and final setting time; The strength of paste is governed by the relative content of alkali activator and pozzolanic materials, the higher the content of pozzolanic materials with highly activity the higher the early strength, and vice versa. [Conclusions] The design method of all-solid-waste-based alkali-activated binders includes component classification method, component screening method, and component distribution ratio design method, which has a practical value.

Key words: alkali-activated binder; solid waste; design method; paste; component distribution ratio; reaction process

Manuscript received: 2023-04-10; **revised:** 2023-06-10; **accepted:** 2023-06-12

Foundation item: Projects (52078474, 51779235) supported by the National Natural Science Foundation of China

Corresponding author: YANG Junjie (1962—) (ORCID: 0000-0001-5427-7994), male, professor, research interest: geotechnical engineering. E-mail: jjyang@ouc.edu.cn

(责任编辑:赵冰;校对:刘平;英文编辑:李岳林)