

碱激发赤泥-矿渣人造骨料及其砂浆性能研究

田凯歌^{1,2}, 王恒岳², 王琰帅², 董必钦², 戴建国³, 邢 锋^{1,2}

(1. 中国地震局工程力学研究所, 中国地震局地震工程与工程振动重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 深圳大学 土木与交通工程学院, 广东 深圳 518060; 3. 香港理工大学 土木与环境工程系, 香港 999077)

摘要: 利用碱激发技术, 采用赤泥和矿渣作为先驱体, 以水玻璃为碱激发剂, 通过冷固结成球工艺制备碱激发赤泥-矿渣人造骨料。实验结果表明所制备的人造骨料的堆积密度低于 1 200 kg/m³, 平均单颗粒破碎强度可达 10.61 MPa, 筒压强度最高 21.17 MPa, 满足轻集料规范中对骨料的技术要求。人造骨料的水化产物主要为 C-(N)-A-S-H 凝胶、C-S-H 凝胶及少量钙矾石。经过 28 d 饱和 Ca(OH)₂ 溶液浸泡, 人造骨料的化学成分未发生明显变化, 表明在混凝土模拟孔溶液环境下其化学稳定性良好。进一步, 以水泥为胶凝材料制备人造骨料砂浆, 其 28 d 强度可达 54.2 MPa。利用赤泥-矿渣人造骨料部分替代自然骨料制备砂浆, 50% 替代率砂浆 28 d 平均强度提高 24.6%。综上所述, 碱激发赤泥-矿渣人造骨料不仅可以用于制备人造轻质骨料, 改善天然骨料供给不足的现状, 还可实现赤泥规模化回收利用。

关键词: 碱激发人造骨料; 赤泥; 化学稳定性; 人造骨料砂浆; 强度

中图分类号: TU526

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2023)04-0528-12

Study on alkali-activated red mud-slag artificial aggregate and its mortar performance

TIAN Kaige^{1,2}, WANG Hengyue², WANG Yanshuai², DONG Biqin², DAI Jianguo³, XING Feng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Earthquake Engineering and Engineering Vibration, Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration, Harbin 150080, China;

2. College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

3. Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hongkong 999077, China)

Abstract: In this study, alkali activated red mud-slag artificial aggregates were prepared by cold-bonded pelletization technology using red mud and granulated ground blast furnace slag (GGBS) as precursors and sodium silicate as the alkali activator. The experimental results show that bulk densities of the artificial aggregates are less than 1200kg/m³, the average single-particle crushing strength is up to 10.61 MPa and the cylinder compressive strength is up to 21.17 MPa, which meets the specification requirements for the lightweight aggregates. The hydration products of artificial aggregates are mainly the calcium-sodium-silicate-hydrate (C-(N)-A-S-H) gels, calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gels and a small amount of ettringites (AFts). After 28 days immersion in saturated Ca(OH)₂ solution, no obvious chemical change was detected in the artificial aggregates, indicating that their chemical stability was good in the simulated concrete pore solution. Furthermore, the 28-day compressive strength of cement mortars with the artificial aggregates can reach 54.2 MPa. The average 28-day compressive strength of mortar with 50% partially replaced artificial aggregates could increase by 24.6%. In total, red mud can be manufactured as alkali-activated artificial aggregates to address both the shortage of natural aggregates and the recycling of red mud.

Key words: alkali-activated artificial aggregates; red mud; chemical stability; mortar with artificial aggregates; strength

混凝土所具备的独特经济可行性、材料适用性、可塑性、力学性能、及耐久性, 使其成为应用最广泛的人工材料^[1]。仅 2016 年, 全球混凝土产量就大约有 250 亿 t^[2]。骨料作为混凝土的主要组成成分之

收稿日期: 2022-11-11

修回日期: 2023-07-16

基金项目: 国家基金委与香港研究资助局联合科研资助基金合作项目(NSFC-RGC, 52061160481)

第一作者: 田凯歌(1991—), 男, 硕士, 主要从事碱激发人造骨料研究。E-mail: tiankaige@outlook.com

通信作者: 邢 锋(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事混凝土耐久性研究。E-mail: xingf@szu.edu.cn

一,在混凝土中体积占比超过60%^[3]。据联合国统计,全球每年提取的骨料大约有320~500亿t^[4]。城市化发展需要大量骨料用于基础设施建设,然而由于对天然骨料的过度开采和其本身的不可再生特性,许多国家的骨料资源已濒临枯竭^[1,5]。目前,可供采用骨料来源,主要有机制砂、海砂、沙漠砂、再生砂等,然而由于其各自性能的局限^[6],尚不能完全满足现有建设需求,亟需开发新的骨料供应途径。另一方面,工业化发展产生的大量工业副产品及固体废弃物(如矿渣、粉煤灰、赤泥等)给社会经济和环境带来巨大的压力^[3,7-8]。对于大量堆放存储的固体废弃物,除了占用大量土地和污染地下水之外,还有可能发生围坝坍塌而造成的废弃物泄漏事故^[9]。近年来,研究者们不断开拓研究骨料供应途径,其中利用固体废弃物制备人造骨料不仅可以供混凝土生产的骨料,同时也可以回收利用固体废弃物,可谓一举两得^[3,6,10-13]。

目前人造骨料的制备工艺主要有压力成球法、搅拌成球法、挤出-滚圆成球法及高温熔融成球法^[14]。其中搅拌成球法是最常用的成球方法,一般通过成球圆盘的滚动来完成,可结合碱激发技术制备冷固结人造骨料^[14-16]。Dong等^[15]以锂渣为原材料,采用碱激发免烧结滚动成球法制备锂渣人造骨料,其骨料单颗粒平均破碎强度最高可达5.25 MPa。Dong等^[17]采用圆盘成球法,以粉煤灰为前驱体、硅酸钠和氢氧化钠混合液为激发剂制备出满足工程标准的人造骨料。Xu等^[18]以粉煤灰为前驱体制备地聚物人造骨料,并应用其调控高强度工程水泥基复合材料应力硬化性能,为人造骨料提供了一种新的应用途径。Xu等^[19]还发现可以应用地聚物人造骨料提高性能纤维增强水泥基复合材料(ECC)的长期抗拉性能。Tian等^[20]以搅拌成球法制备相变人造骨料,并通过研究发现该人造骨料有助于提高相变混凝土的抗冻融性。Tian等^[21]将废物能源转换场的底灰和飞灰用碱激发方法制备成人造骨料,并通过实验证明,合适底灰和飞灰替代比例的人造骨料可用作建筑材料。Fang等^[22]研制的地聚物人造骨料可实现高达10.5℃的热调节。Qian等^[23]对单组分和双组分地聚物人造骨料进行研究发现,双组分造粒工艺更适合地聚物人造骨料的制备。Qian等^[3]还对烧结碱激发人造骨料和冷固结碱激发人造骨料制备工艺和工程性能进行综述,同时提出人造骨料的未来发展方向,其中包括拓宽废弃材料的应用效果和范围、人造骨料的统一测试方法及推广工程应用等。

目前,以赤泥为原材料用于人造骨料制备的研究还比较少。前期本文作者曾以赤泥和粉煤灰为前驱体制备人造骨料,并对其基本性能和微观结构进行探究,发现该骨料在建筑领域具有应用前景^[6]。本文则采用赤泥和矿渣作为前驱体,利用碱激发技术,以水玻璃为碱激发剂,通过冷固结成球工艺制备碱激发赤泥-矿渣人造骨料,并通过实验对该骨料的基本性能、化学组成成分和微观形貌、化学稳定性能进行测试和分析,进一步,以水泥为胶凝材料制备人造骨料砂浆并对其力学性能进行测试。同时,还对人造骨料部分替代自然骨料砂浆的力学性能进行探索。

1 试验材料及方法

1.1 试验原料

赤泥取自河南省焦作市中国铝业股份有限公司中州分公司,矿渣取自江西省新余市新余钢铁有限公司。其化学组成见表1,由表可知,该赤泥为高铁拜耳法赤泥,活性较低,矿渣氧化钙和氧化硅含量较高,碱激发活性较好;其粒径分布见图1,由图可知,赤泥的颗粒中位径为1.309 μm,而矿渣的颗粒中位径为6.761 μm,矿渣颗粒粒径明显要大于赤泥颗粒粒径;XRD图谱见图2,据图可知,赤泥主要包含针铁矿($\text{FeO}(\text{OH})$)、赤铁矿(Fe_2O_3)、方石英(SiO_2)、三水铝矿($\text{Al}(\text{OH})_3$)和水软铝石($\text{AlO}(\text{OH})$),而矿渣的矿物相主要为非晶相,仅有部分方解石(CaCO_3)呈现晶体相。水玻璃购买于嘉善县优瑞耐火材料有限公司,其模数为3.3,组成成分为8.54% Na_2O , 27.3% SiO_2 和64.16%水。在使用前24 h,每100克水玻璃溶液添加13.25 g 固体氢氧化钠颗粒(分析纯,96%),将其模数调配为1.5,用作激发剂。骨料制备用水为自来水。

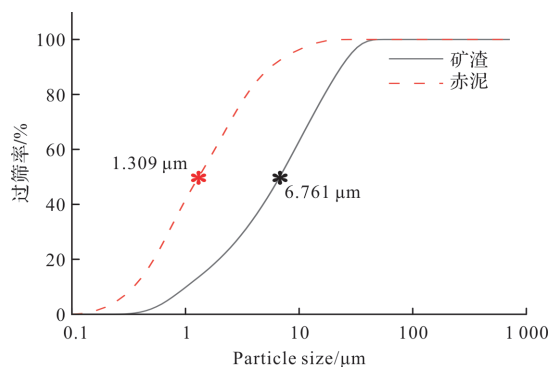


图1 原材料(赤泥和矿渣)粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of powdered raw materials (RM and GGBS)

本文采用圆盘造粒机,按照不同赤泥和矿渣质量配比制备人造骨料.骨料制备所用固体粉末总质量 500 g,具体配合比详见表 2.其中用水量与成球时间通过预实验进行确定,保证所有固体粉末成球.按照设计配合比称取赤泥和矿渣粉末,倒入圆盘造粒机成球盘中,以 15 r/min 的转速拌合 2 min.保持 15 r/min 的低档转速,然后用喷枪以喷洒方式加入提前配置好的 1.5M 水玻璃激发剂,以保证激发剂能与固体粉末混合均匀,有利

于骨料成球.添加完激发剂之后,将成球盘转速调节至 30 r/min,用喷枪以喷洒方式添加自来水.加完自来水之后,将成球盘转速调节至 55 r/min,成球 2 min 后停止成球.从加入固体粉末到停止成球,整个过程大约 12 min.然后将骨料取出并放置于标准养护室($20\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 >90)养护 28 d.人造骨料初始级配为粗砂,经级配调整至中砂备用.人造骨料的配合比设计如表 2 所示.

表 1 矿渣和赤泥的化学组成

Tab. 1 Chemical compositions of red mud (RM) and GGBS (mass fraction/%)

氧化物(wt%)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	SO ₃	烧失量	总计
赤泥	41.54	19.0	12.7	10.1	1.85	0.58	0.53	4.34	90.64
矿渣	0.47	12.9	26.6	0.37	40.1	0.40	2.02	7.77	90.63

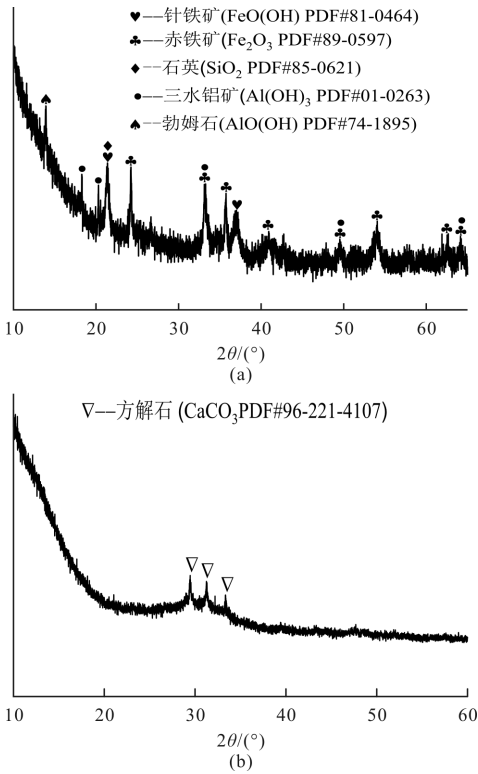


图 2 赤泥(a)和矿渣(b)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of RM (a) and GGBS (b)

1.2 试样制备

基于骨料性能,选取 R40S60 骨料制备人造骨料砂浆,并研究不同水灰比和不同砂率下砂浆的性能差异.骨料在使用之前用水浸泡 24 h,进行预饱和处理之后再用于试样制备.砂浆制备所用水泥为 42.5 普通硅酸盐水泥,采用高效固体聚羧酸减水剂来调整砂浆的和易性.设置自然骨料砂浆作为对照组,其砂率按照人造骨料等体积换算得出.本文所采用自然骨料堆积密度经测试为 $1\,602\text{ kg/m}^3$,人造骨料预饱和处理之后的堆积密

度为 $1\,283\text{ kg/m}^3$,经过等体积换算得出:当人造骨料砂浆砂率为 1.5 时,自然骨料砂浆砂率应设置为 1.87;当人造骨料砂浆砂率为 1 时,自然骨料砂浆砂率应设置为 1.25.人造骨料砂浆的配合比设计如表 3 所示.

表 2 人造骨料材料配比

Tab. 2 Mix proportions of artificial aggregates

试样编号	赤泥/g	矿渣/g	激发剂(水玻璃)/g	水/g
R80S20	400	100	90.3	50
R60S40	300	200	90.3	50
R40S60	200	300	90.3	50
R20S80	100	400	90.3	50

表 3 人造骨料砂浆配合比

Tab. 3 Mix proportions of artificial aggregate mortars

试样编号	人造骨料比例/%	水灰比	砂率	减水剂/%
A-1	0	0.3	1.87	--
A-1-1	100	0.25	1.5	0.27
A-1-2	100	0.3	1.5	0.18
A-1-3	100	0.35	1.5	0.08
A-2	0	0.3	1.25	--
A-2-1	100	0.25	1	0.28
A-2-2	100	0.3	1	0.07
A-2-3	100	0.35	1	--

注: A-1, A-2 为对照组; A-砂率编号-水灰比编号,砂率编号: 1-1.5, 2-1, 水灰比编号: 1-0.25, 2-0.3, 3-0.35.

基于人造骨料应用场景的考虑,本文对部分替代自然骨料砂浆也进行了研究.在 ISO 标准砂中,粒径处于 1.18~2.36 mm 范围内的骨料质量占比为 23%,占比最高.因此,本文以标准砂制备的砂浆作为基准,用 1.18~2.36 mm 粒径的人造骨料按不同体积比(25%, 50%, 75%, 100%)

替代标准砂中粒径处于 1.18~2.36 mm 范围内的
骨料来制备部分替代自然骨料砂浆。该组砂浆的
配合比设计如表 4 所示。

表 4 部分替代自然骨料砂浆配合比

Tab. 4 Mix proportions of mortars made from partial replacement of natural aggregates

试样编号	水灰比	砂率	水泥	砂子		1.18mm 公称粒径骨料 体积替代率/%
				自然骨料/g	人造骨料/g	
A-0	0.5	3	900	2 700	0	0
A-25		2.96	900	2 667	124	25
A-50		2.91	900	2 620	231	50
A-75		2.88	900	2 592	342	75
A-100		2.85	900	2 562	502	100

1.3 人造骨料性能表征

1.3.1 基本性能

(1)堆积密度和吸水率

所制备的人造骨料养护 14 d 后，参照规范^[24]
测试其堆积密度和吸水率。

(2)骨料强度

本文采用两种方法对骨料强度进行表征：颗
粒破碎仪测试法^[6]和承压筒测试法^[24]。第一种测
试方法可以获取单颗骨料破碎强度。骨料养护 3、
7、14、28 d 后，分别选取不少于 20 颗直径为 3~
6 mm 的未饱水骨料，以公式(1)计算骨料破碎强
度并取平均值，从而获得各组骨料的单颗破碎
强度。

$$\sigma=2.8F/\pi d^2 \tag{1}$$

式中： σ 为骨料破碎强度； F 为骨料压碎力值； d
为骨料直径。

骨料颗粒破碎强度测试方便且耗费骨料较少，
但承压筒测试法为我国规范规定的轻质骨料强度
测试方法，对工程实际有更好的指导意义。因此，
在骨料养护 28 d 后，亦采用承压筒法确定各组骨
料的 28 d 筒压强度。

(3)颗粒级配

对于强度最优骨料，在养护 14 d 后，参照规
范^[24]测试其颗粒级配。

1.3.2 骨料成分分析

为确定人造骨料的矿物相组成及变化，将养
护 28 d 骨料、浸泡饱和氢氧化钙溶液 7 d 骨料及浸
泡 28 d 骨料破碎磨粉并过 200 目筛，进行 X 射线
衍射测试(XRD)(德国 Bruker D8)，测试参数为电
压 40 kV、电流 40 mA、步长 0.02°、每步 10 s、
2 θ 测试范围为 5~75°。

1.3.3 微观形貌及铁元素分析

采用深圳奥斯维 AO-HK830-5870 电子显微照
相机对养护 28 d 的各组骨料剖面特征进行拍照。

通过场发射环境扫描电子显微镜环境扫描电
镜(Quanta FEG 250)对养护 28 d 的各组骨料、浸
泡饱和氢氧化钙溶液 7 d 骨料及浸泡 28 d 骨料进行
微观形貌表征。在测试前，将骨料从中间劈开并
磨平底部，在 60℃干燥箱中干燥 24 h，并对试样
进行镀金处理。

采用穆斯堡尔谱法对赤泥及赤泥人造骨料试
样中铁的形态变化进行测试和分析，研究铁对赤
泥碱激发反应的影响。穆斯堡尔谱数据采集在室
温下进行，使用穆斯堡尔谱测试仪(Fast Com Tec
PC-moss II, Germany)以恒加速模式获取，放射源
为 Co⁵⁷。穆斯堡尔谱数据拟合专用拟合软件(Moss
Winn 3.0i)。

1.3.4 化学稳定性

采用饱和氢氧化钙溶液作为混凝土模拟孔溶
液，以测试人造骨料的化学稳定性。在骨料养护
28d 之后，从每组骨料中选取粒径为 3~6 mm 的
骨料不少于 50 颗，浸泡于饱和氢氧化钙溶液中。
在浸泡 7 d 和 28 d，分别取出 20 颗骨料测试其单
颗破碎强度值，同时分别取出骨料制备样品用于
矿物相组成分析和微观形貌分析。

1.4 人造骨料砂浆性能表征

人造骨料砂浆试样及普通砂浆试样养护 3、7、
14、28 d 后，参照规范^[25]分别测试其各龄期抗压
强度。部分自然骨料替代砂浆，在养护 3、7、14、
28 d 后以同样方法测试其各龄期抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 人造骨料性能

2.1.1 基本性能

图 3 为制备的不同组分赤泥矿渣人造骨料。由
于赤泥本身颜色赤红，矿渣为灰白色，因此制备
的骨料呈现赤红色。随着赤泥含量的降低，骨料
红色逐渐变淡，但变化不明显。

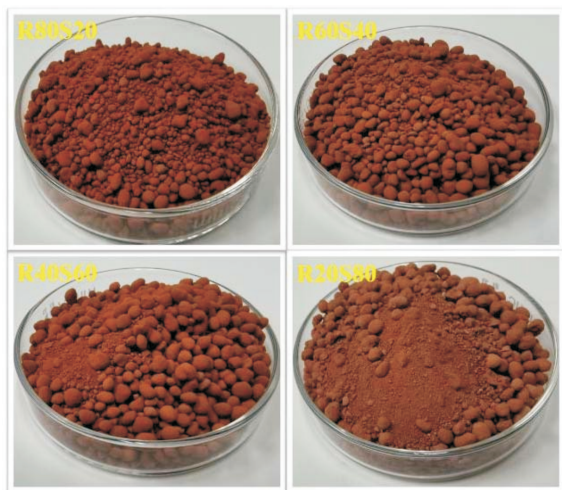


图3 碱激发赤泥矿渣人造骨料照片

Fig. 3 Photos of alkali-activated red mud-slag artificial aggregates

(1)堆积密度和吸水率

图4、图5分别为人造骨料的堆积密度和1小时吸水率。所测试骨料已调整级配至中砂，细度模数为2.7。按照我国规范要求^[26]，堆积密度不大于 $1\,200\text{ kg/m}^3$ 的骨料为轻集料。

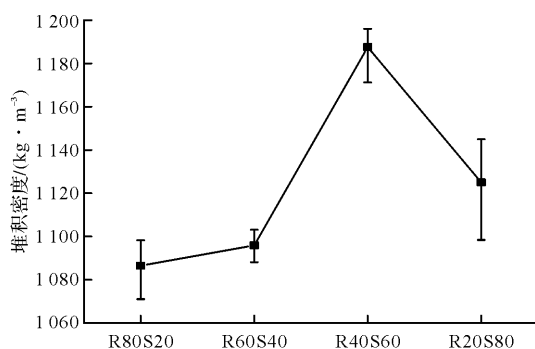


图4 人造骨料堆积密度

Fig. 4 Bulk densities of artificial aggregates

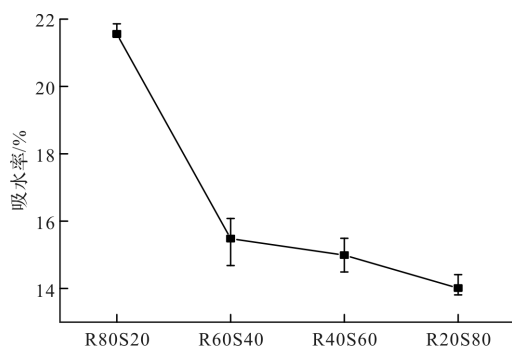


图5 人造骨料1小时吸水率

Fig. 5 1-h water absorptions of artificial aggregates

由图4可知，所制备人造骨料的堆积密度均小于 $1\,200\text{ kg/m}^3$ ，均为轻质骨料。骨料堆积密度随着赤泥含量的减少呈现不断增长的趋势，但当赤泥含量为40%时，骨料堆积密度最大，达到 $1\,187.54\text{ kg/m}^3$ 。由图5可知，骨料吸水率随着赤

泥含量的减少而降低，且当赤泥含量少于60%时，骨料吸水率明显降低(低于16%)。这是由于赤泥掺量降低之后，骨料中碱激发反应更加充分，形成较密实的微观结构所致。

(2)骨料强度

图6为不同养护龄期的人造骨料单颗粒平均破碎强度。从测试结果发现，当赤泥含量为40%，矿渣含量为60%时，即R40S60人造骨料的单颗粒平均破碎强度为最优，其28d龄期的单颗粒平均破碎强度可达到10.61 MPa。对于R20S80骨料，虽然其7d龄期的单颗粒平均破碎强度(7.48 MPa)稍强于R40S60骨料(6.93 MPa)，但之后其单颗粒平均破碎强度弱于R40S60骨料，且其28d龄期的骨料单颗粒平均破碎强度有回缩现象。对于R60S40和R80S20骨料，其单颗粒平均破碎强度随着养护龄期的增加逐渐增大，但都低于R40S60骨料。由此可见，适量矿渣的掺入对骨料单颗粒平均破碎强度的提高有积极作用，但当矿渣掺量超过40%后，会对骨料后期强度产生不利影响。

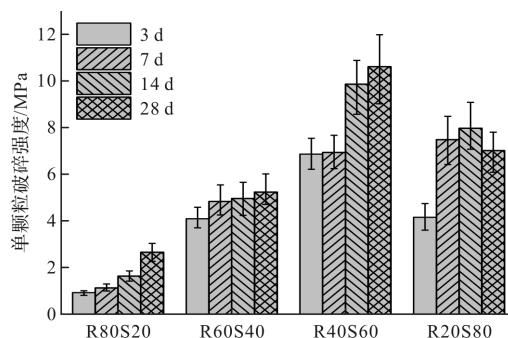


图6 不同养护龄期的人造骨料单颗粒平均破碎强度

Fig. 6 Single-particle average crushing strength of artificial aggregates at different curing ages

图7为人造骨料养护28d后测得的单颗粒平均破碎强度与筒压强度。从测试结果可以发现，骨料单颗粒平均破碎强度与筒压强度的变化趋势一致，但筒压强度要高于单颗骨料的平均破碎强度。R40S60骨料的筒压强度最高，其平均筒压强度达到21.17 MPa。其他各组骨料的筒压强度分别为： 12.77 MPa (R80S20)、 15.63 MPa (R60S40)、 16.93 MPa (R20S80)。各组骨料的筒压强度均高于规范规定的人造骨料筒压强度(5 MPa)，满足规范要求。

相较于骨料承压筒强度测试法，骨料单颗粒平均破碎强度的测试更加便捷且需要的骨料试样更少。通过对两者测试结果进行相关性分析(如图8所示)，发现两种方法测试结果线性拟合相关系数为0.993，具有很好的相关性。因此，可以采用

骨料单颗粒平均破碎强度测试来表征骨料的强度变化,并且可以据此推算骨料筒压强度。

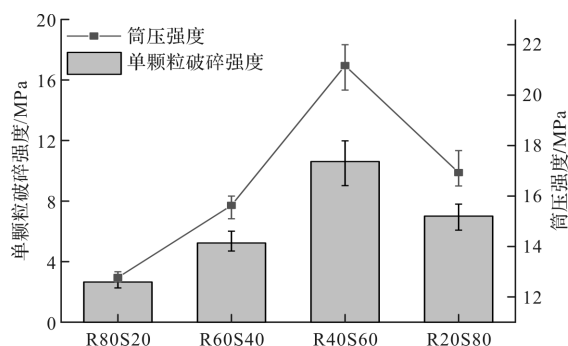


图7 人造骨料 28 d 养护龄期的单颗粒平均破碎强度与筒压强度

Fig. 7 Single-particle average crushing strength and cylinder compressive strength of artificial aggregates at 28 d curing age

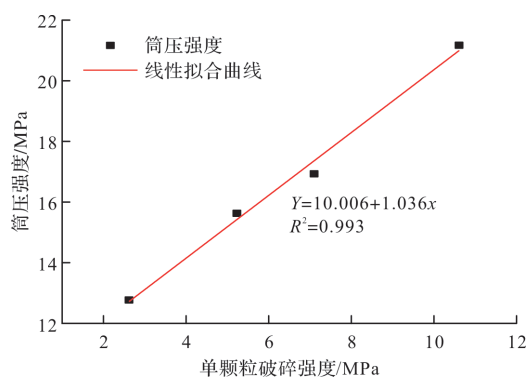


图8 人造骨料筒压强度与单颗粒平均破碎强度拟合曲线

Fig. 8 Fitting curve of cylinder compressive strength and single-particle average crushing strength of artificial aggregates

(3) 颗粒级配

本文仅对强度最优骨料(R40S60)的颗粒级配进行测试,测试结果如图9所示。制备砂浆或混凝土时宜优先选用II区砂,即中砂;当采用I区砂时,应提高砂率,并保持足够的水泥用量,以满足混凝土的和易性要求;当采用III区砂时,宜适当降低砂率,以保证混凝土的强度^[27]。由图9可知,该人造骨料级配处于III区,骨料级配曲线处在过粗区,在配置混凝土之前宜调配级配曲线。通过骨料筛分将骨料级配进行调整后,骨料颗粒级配处于II区(如图9所示:R40S60-A),可直接用于制备混凝土。

2.1.2 人造骨料化学组成

图10为人造骨料28 d养护龄期的XRD图谱。在该图中,人造骨料R60S40、R40S60和R20S80的XRD图谱中均有明显的C-S-H驼峰,表明在人造骨料中有一定的C-S-H生成。对比图2(a)和2(b),可以发现所有骨料的XRD图谱包含有赤泥和矿渣两种原材的矿物相,同时有一定C-S-H凝

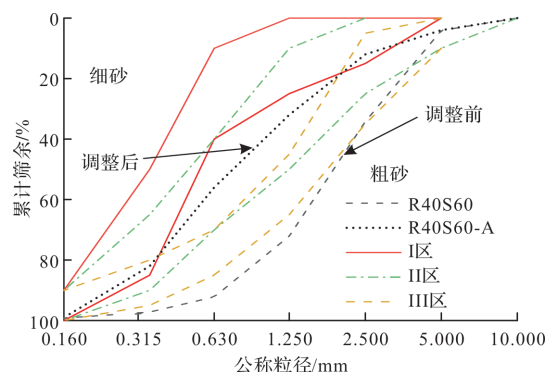


图9 R40S60 人造骨料级配曲线

Fig. 9 Grading curve of artificial aggregates (R40S60) 胶生成,这与赤泥-矿渣碱激发胶凝材料的水化产物类似^[9]。

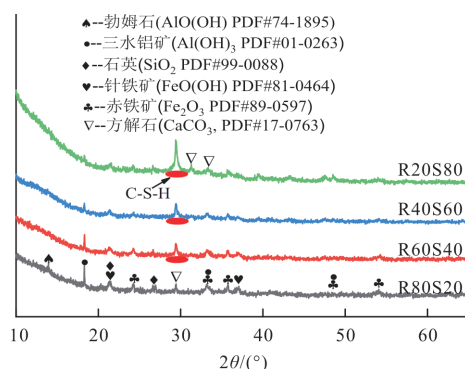


图10 人造骨料 28 d 养护龄期的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of artificial aggregates at 28 d curing age

2.1.3 人造骨料微观形貌及铁元素分析

图11为人造骨料剖面电子显微镜照片。从骨料的剖面照片可以发现,所制备的人造骨料是一种中空的球壳结构。随着矿渣掺量的增加,矿渣颗粒在骨料内部的分布明显增多,且骨料内部结构逐渐变得致密。但当矿渣掺量达到20%时,骨料内部会出现较大孔隙和裂缝,这可能是矿渣碱激发材料收缩所致。

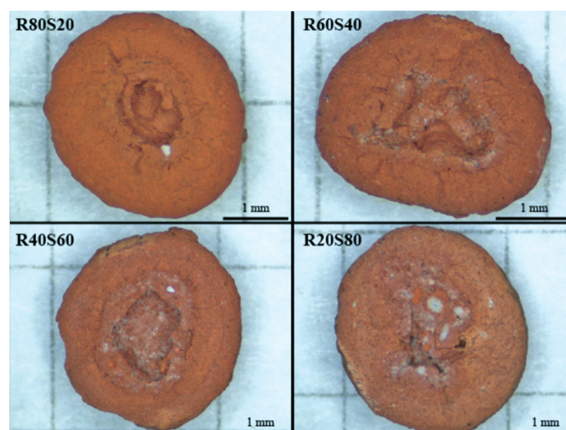


图11 人造骨料剖面电子显微照片

Fig. 11 Profile electron micrographs of artificial aggregates

图 12 和图 13 分别为人造骨料微观形貌扫描电子显微镜照片与面扫元素分布图。结合图 12 和图 13 以及图 10 测试结果, 可以对人造骨料的微观组成做进一步分析。从面扫结果可以明显发现, 随着赤泥掺量的减少, 人造骨料中的钙元素、硅元素和铝元素明显增多。通过对比人造骨料元素分布图与微观形貌图, 可以发现人造骨料的碱激发产物主要为水合硅酸钙(Calcium silicate hydrate, C-S-H), 水合硅酸铝钙(Aluminum calcium silicate hydrate, C-A-S-H), 水合硅酸铝钠(Sodium aluminum silicate hydrate, N-A-S-H)以及少量钙矾石。在 R80S20 人造骨料中, 由于钙元素较少, 其碱激发产物主要为 N-A-S-H, 同时存在少量的 C-A-S-H 和钙矾石, 且钙矾石与碱激发产物融合在

一起。在 R60S40 人造骨料中, C-A-S-H 明显增多, 而 N-A-S-H 逐渐减少, 同时可以发现明显的针状钙矾石形态。在 R40S60 人造骨料中, 有明显的 C-S-H 形貌, 且 C-A-S-H 数量也进一步增加, 而 N-A-S-H 则进一步减少, 少量钙矾石则与 N-A-S-H 凝胶相融合。在 R20S80 人造骨料中, 由于大量钙元素的存在, 其碱激发产物主要为 C-A-S-H, 且有大量 C-S-H 水化产物以及少量 N-A-S-H 存在。B. Walkley 等^[28]曾通过计量化学分析得出如下结论: 在碱激发材料体系中, 钙元素增加可以促进 C-(N)-(A)-S-H 的形成, 而钙元素的降低、铝元素和硅元素的增加则会促进 N-A-S-H 的形成。这与本文得出的结论一致。

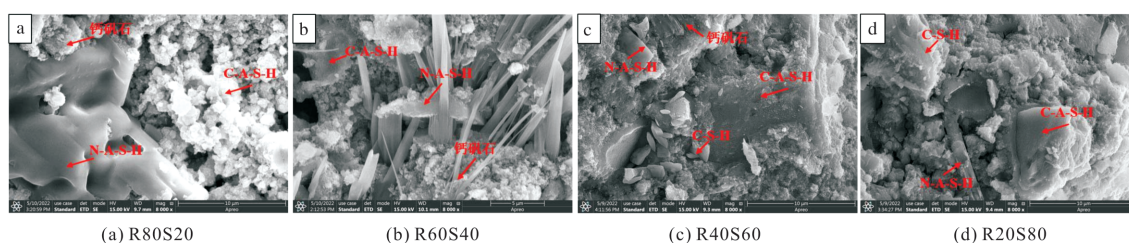


图 12 人造骨料 SEM 微观形貌照片 (a: R80S20; b: R60S40; c: R40S60; d: R20S80)

Fig. 12 SEM micrographs of artificial aggregates (a: R80S20; b: R60S40; c: R40S60; d: R20S80)

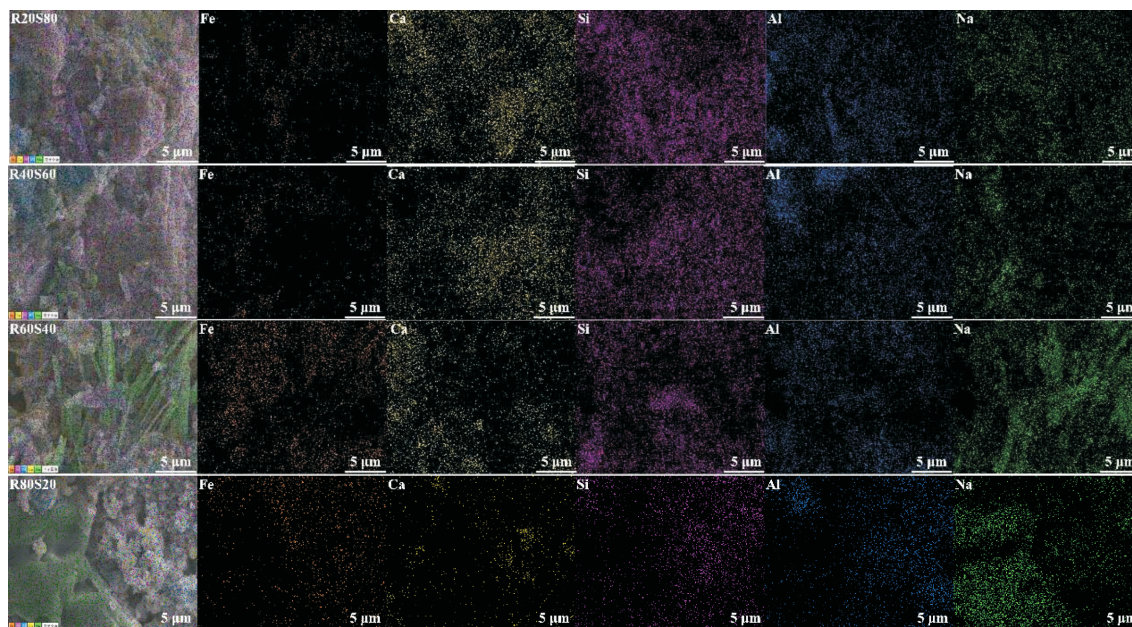


图 13 人造骨料 SEM 面扫元素分布图

Fig. 13 SEM elements maps of artificial aggregates

另外, 所研究赤泥氧化铁含量为 41.54%, 属于高铁赤泥。在分析人造骨料化学组成时, 需要分析赤泥中铁在碱激发反应中的变化。赤泥和赤泥人造骨料的穆斯堡尔谱及拟合数据如图 14 所示, 亚谱的超精细参数如表 5 所示。由图 14 可知, 试

样中的铁主要以两种形式存在: 一种在图中表现为双吸收亚谱, 该种铁只有电四极相互作用, 没有磁相互作用; 另一种则在图中表现为六峰亚谱, 该种铁不仅有电四极相互作用, 也有磁相互作用。第一种形式的铁嵌合在其它矿物相中, 以类质同

象形式存在, 比如一些铝被铁替代的铝硅酸盐矿物, 第二种形式的铁则为赤铁矿^[29]。根据文献中给出的化合物中铁的不同价态和同质异能移位的近似范围^[30], 结合表 5 中参数可以确定赤泥及骨料试样中的铁均为三价铁。赤泥原材料中以赤铁矿形式存在的铁元素占比为 52.3%, 以类质同象形式存在的铁元素占比 47.7%; 在人造骨料试样中(R80S20、R60S40、R40S60), 赤铁矿形式存在的铁元素略有降低, 分布降低至 46.4%、46.3%、49%, 而以类质同象形式存在的铁元素占比则增

加至 53.6%、53.7%、51%。在 R20S80 骨料试样中, 则是赤铁矿形式存在的铁元素略有增加, 增加至 54.4%, 而以类质同象形式存在的铁元素占比则降低至 45.6%。这表明赤泥中仅有少量铁取代铝硅酸盐矿物中的铝而参与形成八面体结构, 但大部分铁元素依然以赤铁矿和针铁矿形式存在。正如文献中分析, 对碱激发反应产生不利影响的主要是可溶于碱性环境的活性铁, 赤铁矿和针铁矿等惰性铁氧化物对碱激发反应的影响很小, 赤泥中的铁主要起到填充作用^[31,32]。

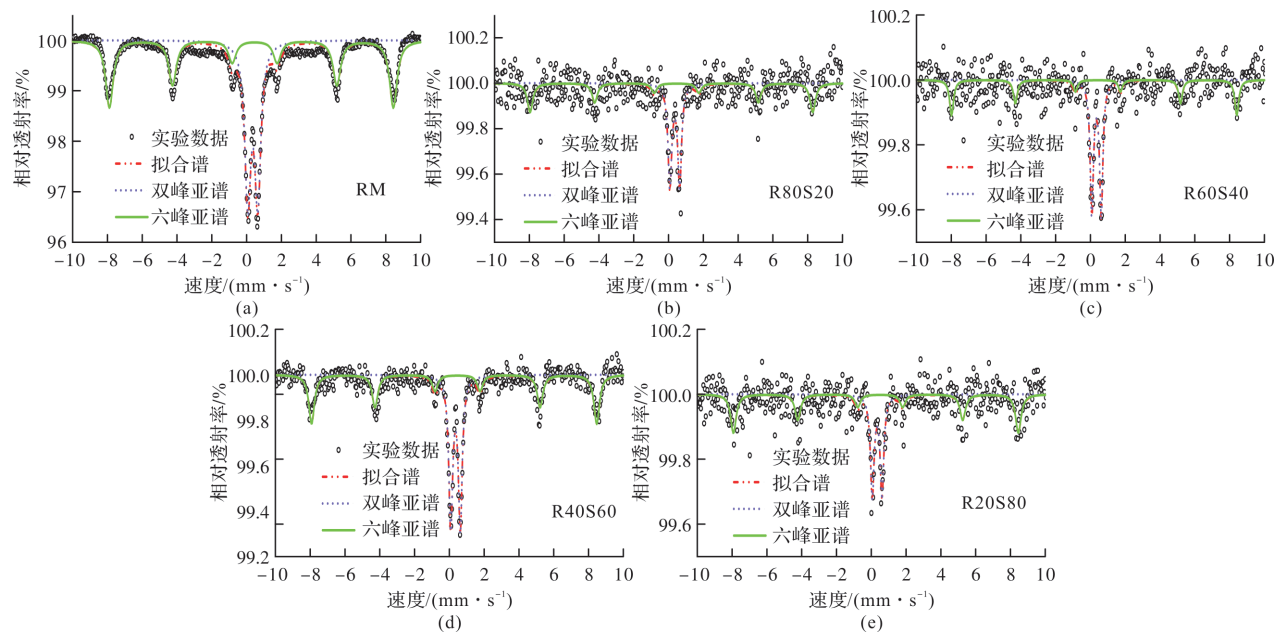


图 14 赤泥和人造骨料穆斯堡尔谱

Fig. 14 Mossbauer spectrums of red mud and artificial aggregates

表 5 人造骨料穆斯堡尔谱参数

Tab. 5 Mossbauer spectrum parameters of artificial aggregates

试样	双峰亚谱				六峰亚谱				
	IS/ (mm·s ⁻¹)	QS/ (mm·s ⁻¹)	LW/ (mm·s ⁻¹)	RA/%	IS/ (mm·s ⁻¹)	QS/ (mm·s ⁻¹)	MF/T	LW/ (mm·s ⁻¹)	RA/%
RM	0.36	0.57	0.41	47.7	0.37	-0.19	50.62	0.52	52.3
R80S20	0.36	0.56	0.25	53.6	0.31	-0.29	50.40	0.37	46.4
R60S40	0.35	0.54	0.23	53.7	0.37	-0.24	50.92	0.29	46.3
R40S60	0.35	0.55	0.26	51.0	0.37	-0.19	50.84	0.39	49.0
R20S80	0.34	0.56	0.24	45.6	0.39	-0.25	50.80	0.38	54.4

注: IS 为同质异能移位; QS 为四极分裂; LW 为谱线宽度; RA 为相对谱面积; MF 为磁场。

2.1.4 人造骨料化学稳定性

(1) 强度变化

将养护 28 d 后的人造骨料浸泡于饱和氢氧化钙溶液中, 在骨料浸泡 7 d 和 28 d 之后, 分别取出并测试骨料的单颗粒平均破碎强度。未浸泡骨料、浸泡 7 d 骨料及浸泡 28 d 骨料的单颗粒平均破碎强度测试结果如图 15 所示。

各组人造骨料浸泡 7 d 后的单颗粒平均破碎强度降低比例分别为: 41.89% (R80S20), 33.65% (R60S40), 2.92% (R40S60), 18.97% (R20S80)。各组人造骨料浸泡 28 d 后单颗粒平均破碎强度降低比例分别为: 41.89% (R80S20), 33.65% (R60S40), 2.92% (R40S60), 18.97% (R20S80)。实验数据表明, R40S60 骨料化学稳定性最好。这与该组骨

料微观结构比较密实有关。

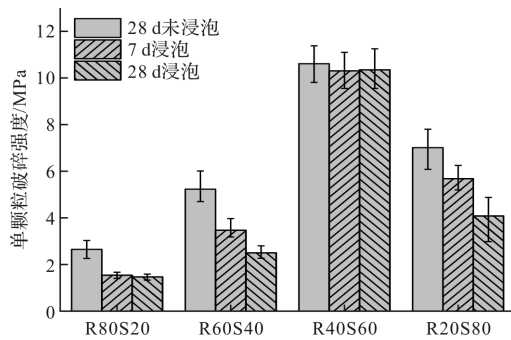


图 15 饱和氢氧化钙溶液浸泡前后人造骨料的单颗粒平均破碎强度

Fig. 15 Single-particle average crushing strength of artificial aggregates before and after soaking in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

(2) 化学组成成分变化

图 16、图 17 为饱和氢氧化钙溶液浸泡 7 d 前后、28 d 前后人造骨料的 XRD 图谱。人造骨料在浸泡 7 d 后, R20S80 骨料的 C-S-H 衍射驼峰变小, 其他骨料的 XRD 图谱未发生明显变化。R20S80 人造骨料 C-S-H 衍射驼峰的降低, 可能与 C-N-S-H 中碱离子的溶出有关^[33], 从而引发其骨料强度的衰退。在人造骨料浸泡 28 d 后, R80S20 和 R60S40 骨料的 XRD 图谱中的三水铝矿衍射峰强度明显减弱甚至消失。这表明在饱和氢氧化钙浸泡过程中, 人造骨料 R80S20 和 R60S40 中的三水铝矿发生了溶解。而 R40S60 骨料在浸泡过程中, 其 XRD 衍射峰强度一直未有明显变化, 这也印证其化学稳定性最佳。

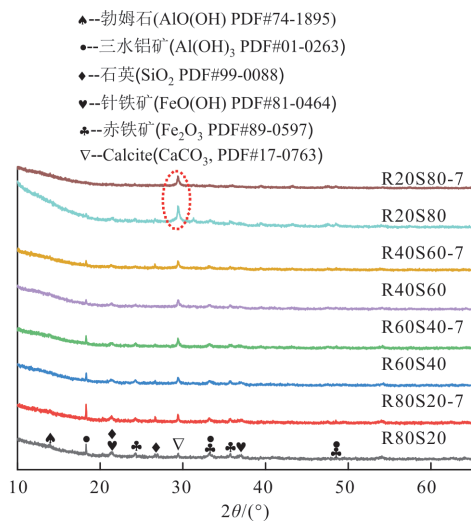


图 16 饱和氢氧化钙溶液浸泡 7 d 前后人造骨料的 XRD 图谱

Fig. 16 XRD patterns of the artificial aggregates before and after soaking in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution for 7 days

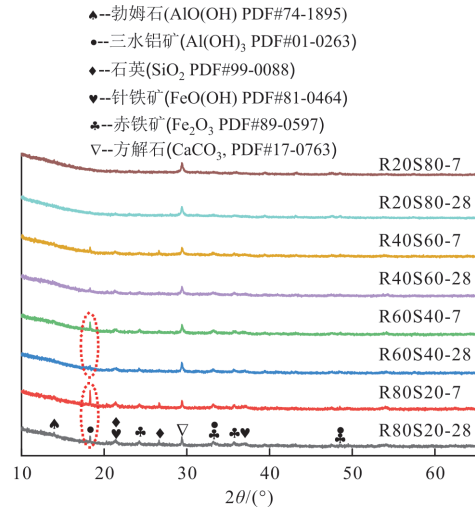


图 17 饱和氢氧化钙溶液浸泡 28 d 前后人造骨料的 XRD 图谱

Fig. 17 XRD patterns of the artificial aggregates before and after soaking in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution for 28 days

图 18 为人造骨料 28 d 龄期与饱和氢氧化钙溶液浸泡 28 d 后微观形貌对比图。

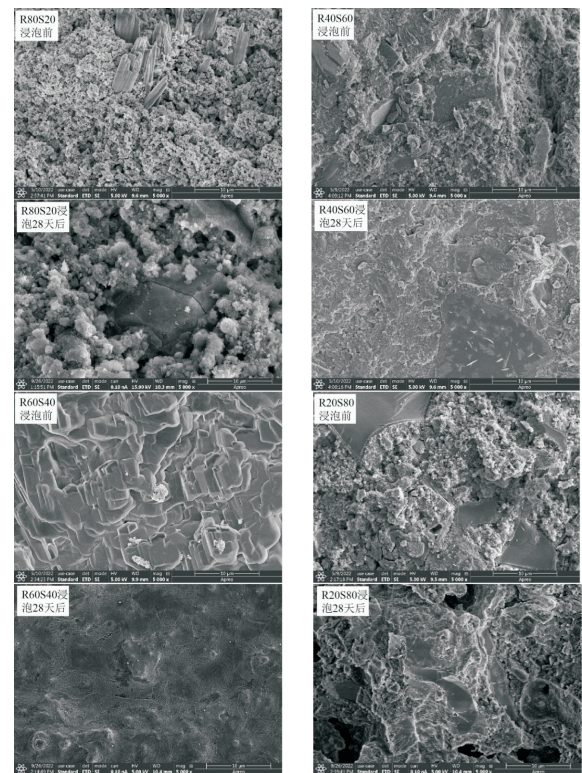


图 18 人造骨料 28 d 龄期与饱和氢氧化钙溶液浸泡 28 d 后微观形貌对比图

Fig. 18 Comparison of micro-morphology between artificial aggregates at 28 d age and saturated calcium hydroxide solution after 28 d immersion

通过前后微观形貌对比, 可以发现 R80S20 和 R20S80 骨料在饱和氢氧化钙溶液浸泡之后, 均发生严重侵蚀现象, 微观形貌由致密变为疏松

多孔。R60S40 骨料虽然未有侵蚀现象发生,但骨料微结构也遭到破坏。R40S60 骨料微观形貌变化较小,且原有微结构未发生破坏。结合前文分析,我们可以认为碱激发反应的充分发生,会形成更加稳定的骨料结构,且未有多余的碱溶性成分残留,可以形成化学稳定性良好的人造骨料结构。

2.2 人造骨料砂浆性能

人造骨料砂浆各龄期抗压强度如图 19 所示。由图 19 可发现,砂率为 1 的人造骨料砂浆强度普遍高于砂率为 1.5 的人造骨料砂浆强度。当水灰比较低,砂率较低时,人造骨料砂浆强度最高。当水灰比为 0.25,砂率为 1 时,人造骨料砂浆 28 d 强度最高可达 54.2 MPa (A-2-1)。自然骨料本身强度较高,其砂浆 28 d 强度最高可达 65.1 MPa。这里分析,由于人造骨料吸水性较高,减水剂会导致砂浆孔隙过多,对人造骨料砂浆的性能可能有负面影响。另一方面,人造骨料较大的吸水率有助于促进水泥水化,可提高自然骨料砂浆的强度。因此,本文对部分替代自然骨料砂浆的性能也进行了研究。

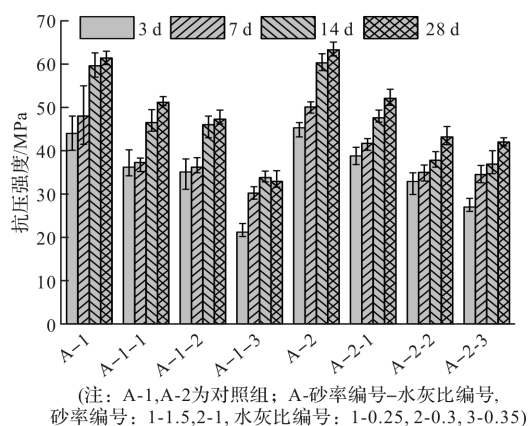


图 19 不同养护龄期的人造骨料砂浆抗压强度

Fig. 19 Compressive strength of artificial aggregate mortars at different curing ages

部分替代自然骨料砂浆的各龄期抗压强度如图 20 所示。由图 20 可发现,当人造骨料替代 50% 粒径在 1.18~2.36 mm 范围内的自然骨料时,所制备的砂浆强度比全自然骨料砂浆高出 24.6%,其 28 d 平均抗压强度可达到 44.4 MPa。由此可见,人造骨料较大的吸水率的确可以促进水泥水化,增强骨料与水泥浆体界面过渡区的强度,对自然骨料砂浆的性能提升有一定作用。

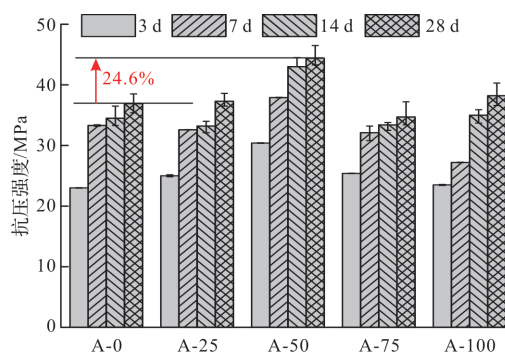


图 20 不同养护龄期的部分替代自然骨料砂浆抗压强度

Fig. 20 Compressive strength of mortars with partial substitution of natural aggregates at different curing ages

3 结论

采用碱激发技术,以赤泥和矿渣作为前驱体,以水玻璃为碱激发剂,通过冷固结成球工艺制备碱激发赤泥-矿渣人造骨料,并对该人造骨料性能及其砂浆性能展开研究,可以得到以下结论:

(1)人造骨料为轻质人造骨料,其单颗粒平均破碎强度可达 10.61 MPa,筒压强度最高可达 21.17 MPa,满足规范中对骨料强度的要求;

(2)人造骨料碱激发产物主要为 C-(N)-A-S-H 凝胶。当赤泥掺量较少时,其碱激发产物主要为 C-A-S-H 及 C-S-H 凝胶;当赤泥掺量较多时,其碱激发产物除少量 C-A-S-H 凝胶外,还有较多 N-A-S-H 凝胶。赤泥中铁对碱激发反应影响很小,主要起到填充作用;

(3)R40S60 人造骨料的化学稳定性良好。经过 28 d 混凝土模拟孔溶液浸泡实验,并对浸泡前后骨料组成成分及微观结构变化进行分析发现,充分的碱激发反应有助于提高骨料的化学稳定性;

(4)人造骨料砂浆的 28 d 抗压强度最高可达 54.2 MPa,能够满足一定工程需求。同时,利用人造骨料替代部分自然骨料制备砂浆,可使砂浆的 28 d 平均抗压强度提高 24.6%。

参考文献 References

- [1] SHEN Weiguo, WU Jiale, DU Xuejian, et al. Cleaner production of high-quality manufactured sand and ecological utilization of recycled stone powder in concrete [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 375: 134146.
- [2] XIAO Jianzhuang, QIANG Chengbing, NANNI Antonio, et al. Use of sea-sand and seawater in concrete construction: Current status and future opportunities

- [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 155: 1101-1111.
- [3] QIAN Lanping, XU Lingyu, ALREFAEI Yazan, et al. Artificial alkali-activated aggregates developed from wastes and by-products: A state-of-the-art review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 177: 105971.
- [4] KOEHNKEN Lois, RINTOUL Max S., GOICHOT Marc, et al. Impacts of riverine sand mining on freshwater ecosystems: A review of the scientific evidence and guidance for future research[J]. *River Research and Applications*, 2020, 36: 362-370.
- [5] HUYNH Trong-Phuoc, HO Lanh Si, HO Quan Van. Experimental investigation on the performance of concrete incorporating fine dune sand and ground granulated blast-furnace slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 347: 128512.
- [6] TIAN Kaige, WANG Yanshuai, HONG Shuxian, et al. Alkali-activated artificial aggregates fabricated by red mud and fly ash: Performance and microstructure[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 281: 122552.
- [7] BALAPOUR Mohammad, ZHAO Weijin, GARBOCZI E J, et al. Potential use of lightweight aggregate (LWA) produced from bottom coal ash for internal curing of concrete systems[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 105: 103428.
- [8] KADHIM Sarah, ÇEVİK Abdulkadir, NIS Anıl, et al. Mechanical behavior of fiber reinforced slag-based geopolymer mortars incorporating artificial lightweight aggregate exposed to elevated temperatures[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 315: 125766.
- [9] TIAN Kaige, WANG Yanshuai, DONG Biqin, et al. Engineering and micro-properties of alkali-activated slag pastes with Bayer red mud[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 351: 128869.
- [10] XU Lingyu, QIAN Lanping, HUANG Botao, et al. Development of artificial one-part geopolymer lightweight aggregates by crushing technique[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 128200.
- [11] REN Pengfei, LING Tungchai, MO Kimhung. Recent advances in artificial aggregate production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291: 125215.
- [12] MERMERDAS Kasım, IPEK Süleyman, ALGIN Zeynep, et al. Combined effects of microsilica, steel fibre and artificial lightweight aggregate on the shrinkage and mechanical performance of high strength cementitious composite[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120048.
- [13] SHI Minjiao, LING Tungchai, GAN Binlin, et al. Turning concrete waste powder into carbonated artificial aggregates[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 199: 178-184.
- [14] 施敏蛟, 林忠财. 人造骨料制造与养护工艺研究概述[J]. *混凝土*, 2019, 9: 56-61.
- SHI Minjiao, LING Tung-Chai. Review on the manufacturing and curing process of artificial aggregate[J]. *Concrete*, 2019, 9: 56-61.
- [15] 董必钦, 罗小龙, 田凯歌, 等. 碱激发锂渣人造骨料的制备和性能表征[J]. *材料导报*, 2021, 35(15): 15011-15016.
- DONG Biqin, LUO Xiaolong, TIAN Kaige, et al. Preparation and Characterization of Alkali-activated Lithium Slag-based Artificial Aggregates[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(15): 15011-15016.
- [16] THEIR Jumah Musdif, ÖZAKCA Mustafa. Developing geopolymer concrete by using cold-bonded fly ash aggregate, nano-silica, and steel fiber[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 180, 12-22.
- [17] DONG Biqin, CHEN Chufa, WEI Guanqi, et al. Fly ash-based artificial aggregates synthesized through alkali-activated cold-bonded pelletization technology[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 344, 128268.
- [18] XU Lingyu, HUANG Botao, LAO Jiancong, et al. Tailoring strain-hardening behavior of high-strength engineered cementitious composites using hybrid silica sand and artificial geopolymer aggregates[J]. *Materials & Design*, 2022, 220: 110876.
- [19] XU Lingyu, HUANG Botao, QIAN Lanping, et al. Enhancing long-term tensile performance of engineered cementitious composites using sustainable artificial geopolymer aggregates[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 133, 104676.
- [20] TIAN Yan, LAI Yuanming, PEI Wansheng, et al. Study on the physical mechanical properties and freeze-thaw resistance of artificial phase change aggregates[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 329, 127225.
- [21] TIAN Yixi, BOURTSALAS A C Thanos, KAWASHIMA Shiho, et al. Performance of Waste-to-Energy fine combined ash/filter cake ash-metakaolin based artificial aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 327, 127011.
- [22] FANG Yi, AHMAD Riaz M, LAO J. C, et al. Devel-

- opment of artificial geopolymer aggregates with thermal energy storage capacity[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 135, 104834.
- [23] QIAN Lanping, XU Lingyu, HUANG Botao, et al. Pelletization and properties of artificial lightweight geopolymer aggregates (GPA): One-part vs. two-part geopolymer techniques[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 374, 133933.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 轻集料及其试验方法 第2部分:轻集料试验方法:GB/T17431.2-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Lightweight aggregates and its test methods-Part 2: Test methods for lightweight aggregates: GB/T17431.2-2010[S]. Beijing: China Standards Press, 2010.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T17671-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Test method of cement mortar strength (ISO method:GB/T17671-2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 轻集料及其试验方法 第1部分:轻集料(GB/T17431.1-2010)[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Lightweight aggregates and its test methods-Part 1: Lightweight Aggregate(GB/T17431.1-2010)[S]. Beijing: China Standards Press, 2010.
- [27] 天津大学. 土木工程材料[M]. 第2版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014.
- Tianjin University. *Civil Engineering Materials*[M]. 2nd ed. Beijing:China Construction Industry Press, 2014.
- [28] WALKLEY B, PROVIS J L, NICOLAS R SAN, et al. Stoichiometrically controlled C-(A)-S-H/N-A-S-H gel blends via alkali-activation of synthetic precursors[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2015, 114: 372-377.
- [29] YE Nan, CHEN Ye, YANG Jiakuang, et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 101:123-130.
- [30] 马如璋,徐英庭. 穆斯堡尔谱学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- MA Ruzhang, XU Yingting. *Mossbauer spectroscopy* [M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [31] 胡勇. 拜耳法赤泥地聚物合成及铁对地聚物影响的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- HU Yong. Study on the synthesis of geopolymer from bayer Red mud and the effect of Fe species on this geopolymer[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [32] 叶楠. 拜耳法赤泥活化预处理制备地聚物及形成强度机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- YE Nan. Study on the preparation of geopolymer from pretreated bayer Red mud and mechanism of the strength formation[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [33] 史才军, 巴维尔·克里文科, 黛拉·罗伊. 碱-激发水泥和混凝土[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- SHI Caijun, KRIVENKO P V, ROY Della. *Alkali-activated cements and concretes*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.

(编辑 郑晓龙 沈 波)