

文章编号:1007-9629(2023)07-0762-09

赤泥-粉煤灰稳定煤矸石基层强度特性及机理

马璐璐¹, 张 脩^{1*}, 刘 芳¹, 刘泽锋¹, 李 峰²

(1. 太原理工大学 土木工程学院, 山西 太原 030024;

2. 北京航空航天大学 交通科学与工程学院, 北京 100191)

摘要:以赤泥、粉煤灰、脱硫石膏及一种碱性固体废弃物外加剂为胶凝材料,煤矸石为骨料,制备得到环境友好型全工业固废路面基层混合料(RFDC)。研究了4个龄期(7、28、56、90 d)下,不同粉煤灰掺量RFDC无侧限抗压强度(f_{UCS})和劈裂抗拉强度(f_{STS})的发展规律,分析了抗压试件和劈裂抗拉试件的破坏形态,探讨了固废胶凝材料中3种氧化物摩尔比与RFDC 7 d f_{UCS} 的相关性,揭示了RFDC的强度形成机理。结果表明:当粉煤灰掺量为15%时,RFDC的力学性能最佳,抗压试件为典型的中心抗压破坏,劈裂抗拉试件为煤矸石粗集料破坏;固废胶凝材料的 $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 值与RFDC 7 d f_{UCS} 的相关性最高;钙矾石(Aft)、水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶及沸石类物质等水化产物是RFDC强度的主要来源。

关键词:道路工程;赤泥;粉煤灰;煤矸石;力学性能;微观机理

中图分类号:U414

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.07.009

Strength Characteristics and Mechanism of Red Mud-Fly Ash Stabilized Coal Gangue Base

MA Lulu¹, ZHANG Xia^{1*}, LIU Fang¹, LIU Zefeng¹, LI Feng²

(1. School of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Using red mud, fly ash, desulfurized gypsum and an alkaline solid waste admixture as cementitious materials and coal gangue as aggregate, an environmentally friendly all industrial solid waste pavement base mixture (RFDC) was prepared. The development laws of unconfined compressive strength(f_{UCS}) and splitting tensile strength(f_{STS}) of RFDC with different fly ash contents at 4 ages (7, 28, 56 and 90 d) were studied. Then the failure modes of the compressive and splitting tensile specimens were analyzed. The correlation between the molar ratio of three different oxides in solid waste cementitious materials and 7 d f_{UCS} of the RFDC was discussed. The formation mechanism of RFDC strength was revealed. The results show that when the content of fly ash is 15%, the mechanical properties of the RFDC are the best. The compressive specimen presents a typical central compressive failure, and the split tensile specimen is damaged by coarse aggregate of coal gangue. The $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ value of the solid waste cementitious material has the closest correlation with the 7 d f_{UCS} of the RFDC. Ettringite(Aft), aluminum-modified calcium silicate hydrate(C-(A)-S-H) gel and zeolite-like substances are the main hydration products that provide strength to the RFDC.

Key words: road engineering; red mud; fly ash; coal gangue; mechanical property; microscopic mechanism

收稿日期:2022-08-30; 修订日期:2022-10-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178431);山西省回国留学人员科研资助项目(HGKY2019031);山西省优秀人才科技创新项目(201705D211030)

第一作者:马璐璐(1997—),男,山西大同人,太原理工大学硕士生. E-mail: 528161451@qq.com

通讯作者:张 脩(1980—),男,山西神池人,太原理工大学教授,博士生导师,博士. E-mail: zhangxiao01@tyut.edu.cn

赤泥、粉煤灰、脱硫石膏和煤矸石等大宗工业固体废物的大量堆放,对生态环境造成了严重的危害,同时也威胁到周边居民的身体健^[1-3],如何资源化利用此类废弃物已经迫在眉睫.同时,随着中国公路里程的逐年增长,工业固体废物作为道路建筑材料的需求日益增加,相关研究方兴未艾.齐建召等^[4]将赤泥用于配制道路基层材料,发现合适配比的赤泥道路基层可满足高等级公路要求;Hu等^[5]将赤泥和粉煤灰合成的地聚物用于稳定骨料基层,采用氢氧化钠和硅酸钠混合液作为碱激发剂,该样品的7 d无侧限抗压强度(f_{UCS})与粉煤灰水泥稳定骨料样品相近,且微观结构更为致密;杨腾飞^[6]以赤泥、粉煤灰和石膏为原料制备胶凝材料,设计出了满足高等级路面底基层最小抗压强度要求的路面.由于赤泥、粉煤灰、脱硫石膏等固体废物中Ca、Si、Na、Al等元素的含量较高,当 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$ 、 $[n(\text{Na}_2\text{O})+n(\text{CaO})]/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 、 $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 值设计在一定范围内时,他们用作胶凝材料时具有较好的力学性能^[7-9].

本文以赤泥、粉煤灰、脱硫石膏及一种碱性固体废物外加剂为胶凝材料,煤矸石为骨料,制备环境友好型全工业固废路面基层混合料(RFDC),对其不同龄期试件的力学性能进行研究,同时采用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)和扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)等揭示其强度形成机理.

1 试验

1.1 试验材料

拜耳法赤泥(RM)取自山西某铝厂,比表面积为 $1\ 007.0\ \text{m}^2/\text{kg}$,试验前将其研磨成粒径小于 $0.3\ \text{mm}$ 的粉末;F类粉煤灰(FA)取自山西省某电厂,比表面积为 $450.1\ \text{m}^2/\text{kg}$,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 质量分数的总和大于70%;脱硫石膏(DG)取自山西朔州某电厂,比表面积为 $340.8\ \text{m}^2/\text{kg}$;煤矸石(CG)取自山西省某煤矿.

试验前将赤泥、粉煤灰、脱硫石膏和煤矸石置于 $50\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱内烘干,保证物料含水率(质量分数,文中涉及的组成、掺量、比值等除特别说明外均为质量分数或质量比)不大于1%后使用.采用X射线荧光光谱仪(XRF)对赤泥、粉煤灰、脱硫石膏和煤矸石的化学组成进行分析,结果见表1.由表1可见:赤泥的化学组成以 Al_2O_3 、 SiO_2 和 CaO 为主;粉煤灰和煤矸石的化学组成以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主;脱硫石膏的化学组成以 CaO 和 SO_3 为主.

图1为胶凝材料的XRD图谱.由图1可见:赤泥

表1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of raw materials

Materials	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	SO_3	TiO_2
RM	22.20	22.11	21.62	12.91	11.39	0.79	5.42
FA	21.64	48.11	2.66	4.43	0	0.65	1.66
DG	0.62	1.62	39.02	0.44	0	53.95	0
CG	21.64	48.11	9.62	7.15	0	8.27	1.31

1—Katoite 2—Hematite 3—Cancrinite 4—Calcite
5—Larnite 6—Mullite 7—Quartz 8—Gypsum

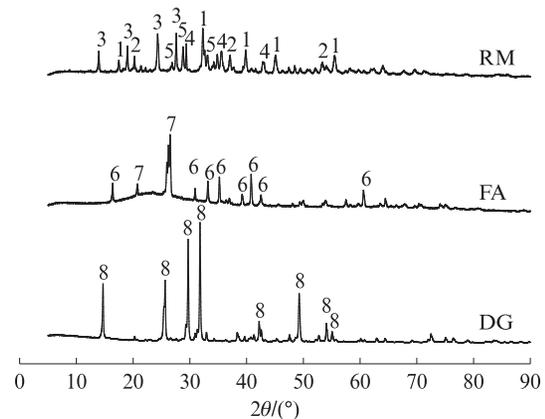


图1 胶凝材料的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of cementitious materials

的主要矿物相为水钙铝榴石(katoite)、赤铁矿(hematite)、钙霞石(cancrinite)、方解石(calcite)和硫酸二钙(larnite);粉煤灰的主要矿物相为莫来石(mullite)和石英(quartz),且在 $20^\circ\sim 40^\circ$ 范围内有1个较宽的无定形物质的弥散峰,表明有大量无定形非晶态物质存在,这些物质可为反应提供活性 SiO_2 和 Al_2O_3 ;脱硫石膏的主要矿物相为二水石膏(gypsum),是常用的硫酸盐激发剂.

根据JTG E42—2005《公路工程集料试验规程》和JTG E41—2017《公路工程岩石试验规程》对煤矸石的物理指标进行测定,结果如表2所示.由表2可见:针片状颗粒含量、粉尘含量均满足高速公路和一级公路在极重、特重交通荷载等级下的指标要求;压碎值满足二级及二级以下公路的指标要求;耐崩解性为“高”,符合公路工程集料耐崩解性能的要求.

表2 煤矸石的物理指标
Table 2 Physical indexes of coal gangue

Index	Result
Needle-like particle content	17.2
Dust content	0.4
Crush value	26.5
Disintegration resistance index	95.8

对煤矸石原有的3种粒径进行筛分试验,合成满足规范要求的C-B-2级配,煤矸石的骨料级配设计如表3所示.

1.2 试验概况

1.2.1 配合比设计

经过前期大量的预试验,首先确定了胶凝材料中各原材料的最佳掺量范围:赤泥60%~65%、粉煤灰20%~30%、脱硫石膏5%~10%、外加剂5%~

10%.由于山西地区产生的赤泥废弃物较多,根据赤泥优先使用原则,将胶凝材料、煤矸石骨料分别按质量比($m_c:m_{CG}$)5:5、6:4和7:3制备RFDC试件,每种配比制作3个平行试件,结果取其平均值.

图2为不同胶凝材料和煤矸石骨料质量比RFDC试件的7d f_{UCS} .由图3可见,当 $m_c:m_{CG}=6:4$ 时,RFDC试件的7d f_{UCS} 最大.因此,后续研究时,取 $m_c:m_{CG}=6:4$.

表3 煤矸石的骨料级配设计
Table 3 Design of coal gangue aggregate grading

Grading specification	Passing ratio (by mass) / %										
	19 mm	16 mm	13.2 mm	9.5 mm	4.75 mm	2.36 mm	1.18 mm	0.6 mm	0.3 mm	0.15 mm	0.075 mm
Upper limit of grading	86	79	72	62	45	31	22	15	10	7	5
Lower limit of grading	82	73	65	53	35	22	13	8	5	3	2
Design grading	84	76	68	58	40	27	18	12	7	5	3

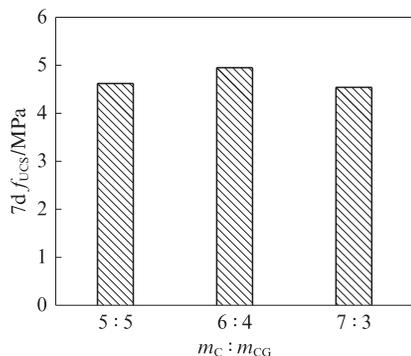


图2 不同胶凝材料和煤矸石骨料质量比RFDC试件的7d f_{UCS}

Fig. 2 7d f_{UCS} of RFDC specimens with different $m_c:m_{CG}$

在尽可能大量利用赤泥的前提下,结合道路基层材料力学性能的要求,将赤泥最大掺量固定为37%,外加剂掺量固定为3%,通过改变粉煤灰与脱硫石膏的配比,测试RFDC试件的 f_{UCS} ,以得到满足道路基层最小抗压强度的最佳配合比.RFDC的配合比如表4所示.

表4 RFDC的配合比
Table 4 Mix proportions of RFDC

Specimen	w / %				
	RM	FA	DG	Admixture	CG
RFDC-1	37	0	20	3	40
RFDC-2	37	4	16	3	40
RFDC-3	37	8	12	3	40
RFDC-4	37	12	8	3	40
RFDC-5	37	15	5	3	40
RFDC-6	37	18	2	3	40
RFDC-7	37	20	0	3	40

1.2.2 试件制备

根据JTG E51—2009《公路工程无机结合料稳定

材料试验规程》,对表4中的7组RFDC进行击实试验,结果如表5所示.由表5可见,随着粉煤灰掺量的增加,RFDC的最佳含水率和最大干密度呈递减趋势.

根据击实试验得到的最佳含水率加水,将赤泥、粉煤灰、脱硫石膏、外加剂和煤矸石骨料均匀搅拌后,放入密封袋中密封8~12 h,使RFDC与水混合均匀后制备压实度为98%、尺寸为 $\phi 100 \times 100$ mm的圆柱形试件,每个配比制作3个平行试件.为防止水的进入,将制备好的试件用保鲜膜密封,放入 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度95%的养护箱中分别养护7、28、56、90 d.

表5 击实试验结果
Table 5 Results of compaction test

Specimen	Optimum moisture content (by mass) / %	Maximum dry density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
RFDC-1	24.75	1.528
RFDC-2	23.92	1.501
RFDC-3	23.58	1.491
RFDC-4	23.44	1.480
RFDC-5	23.32	1.478
RFDC-6	23.11	1.461
RFDC-7	22.46	1.454

1.2.3 试验方法

力学试验采用Instron 5967/Z 100型万能材料试验机,将试件在标准养护条件下养护到预定龄期后,进行 f_{UCS} 和劈裂抗拉强度(f_{STS})试验,测试精度为 $\pm 1\%$,加载速率为1 mm/min.

水化7d的RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7样品的矿物组成采用日本理学MiniFlex600型XRD进行分析,Cu-K α 靶,电压40 kV,电流60 mA,扫描步长

0.02°, 2 θ 扫描范围5°~90°. 试验前先将样品磨细, 在无乙醇溶液中浸泡48 h以终止其水化, 然后放入60 °C烘箱内烘干, 通过75 μm 方孔筛后再进行测试.

水化7 d的RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7样品的官能团和化学键采用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20型 FTIR 进行分析, 测试波段为400~4 000 cm^{-1} , 样品的制备方式与 XRD 试验样品一致.

水化7 d的 RFDC-1、RFDC-5和 RFDC-7 样品

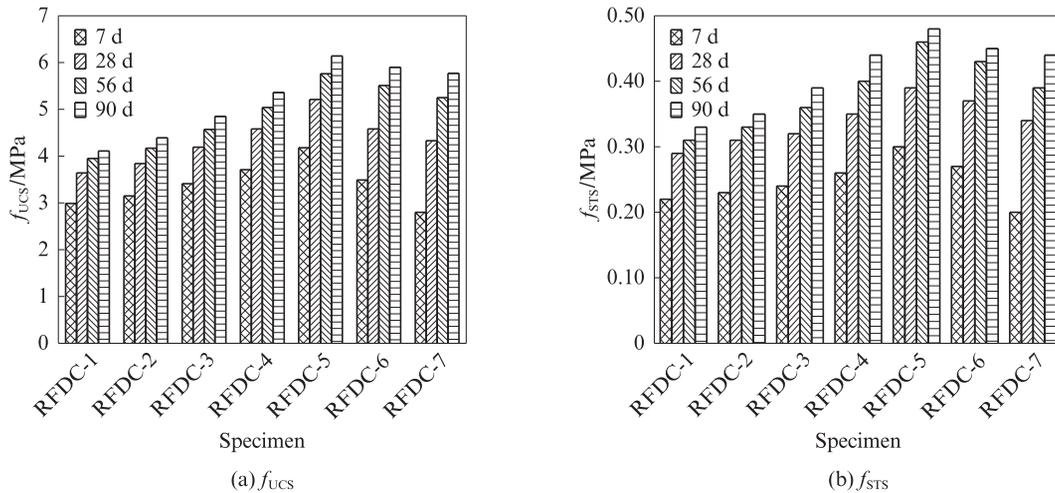


图3 粉煤灰掺量及养护龄期对RFDC力学性能的影响
Fig. 3 Effects of fly ash content and curing age on mechanical properties of RFDC

(1) 当粉煤灰掺量为15%时, RFDC的7 d f_{UCS} 达到最大值4.18 MPa, 满足JTG E51—2009中高速公路和一级公路在重交通荷载等级下最低抗压强度的要求; RFDC的7 d f_{UCS} 和7 d f_{STS} 变化规律一致, 均随着粉煤灰掺量的增大呈先增大后减小的趋势. 这主要是因为随着粉煤灰掺量的增大, 脱硫石膏和外加剂激发了更多粉煤灰的活性, 参与水化反应的铝硅酸盐增加, 水化产物增多, 填充了结构孔隙, 使得体系更加致密, 因此强度逐渐提高.

(2) 随着粉煤灰掺量的增大, 由于赤泥、外加剂和煤矸石的掺量不变, 此时脱硫石膏减少到一定量后, RFDC的7 d强度不升反降. 这主要是因为低掺量脱硫石膏参与激发粉煤灰活性的作用减小, 粉煤灰掺量高时其活性更难以被激发, 因此RFDC的强度降低.

2.2 养护龄期对RFDC力学性能的影响

由图3还可见:

(1) RFDC的 f_{UCS} 和 f_{STS} 均随着养护龄期的增加而增大, 但增长幅度不同.

(2) 当粉煤灰掺量为15%时, RFDC 7 d的 f_{UCS} 和 f_{STS} 分别已达到90 d的64%和62%, 表明RFDC的力

的微观形貌采用日本JEOL JSM-IT200型SEM进行观测, 电压15 kV; EDS测试时电压20 kV, 束斑4 mm; 试验前将块状样品喷金, 以增强其导电性.

2 结果与分析

2.1 粉煤灰掺量对RFDC力学性能的影响

粉煤灰掺量及养护龄期对RFDC力学性能的影响如图3所示. 由图3可见:

学强度早期发展较快, 后期减慢. 这是因为同时参加赤泥、粉煤灰和脱硫石膏且掺量最佳时, 赤泥和粉煤灰的活性在早期就可以得到有效激发, 溶出大量活性 SiO_2 和 Al_2O_3 参与水化反应, 并对强度增长有所贡献. 随着养护龄期的增加, 这些参与反应的活性组分被逐渐消耗, 因此RFDC的后期力学强度增幅较小.

(3) 当粉煤灰掺量为20%时, RFDC 90 d的 f_{UCS} 和 f_{STS} 较7 d分别提高106%和120%, 表明粉煤灰的早期活性并不高, 早期对强度有所贡献的主要是赤泥. 随着养护龄期的增加, 粉煤灰中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 逐渐溶出并参与水化反应, 因此RFDC的后期力学强度增长较快.

2.3 RFDC的破坏形态分析

2.3.1 RFDC试件的无侧限抗压破坏形态

加载过程中不同龄期、不同配比的RFDC试件的无侧限抗压破坏形态基本相同, 均为塑性破坏, 因此以7 d f_{UCS} 测试试件的破坏形态为典型代表进行分析. 图4为RFDC试件的无侧限抗压破坏形态, 图5为试件典型的破坏过程(以RFDC-7为例). 由图5可见:

(1) 在加载初期, 试件表面未出现裂纹. 随着荷

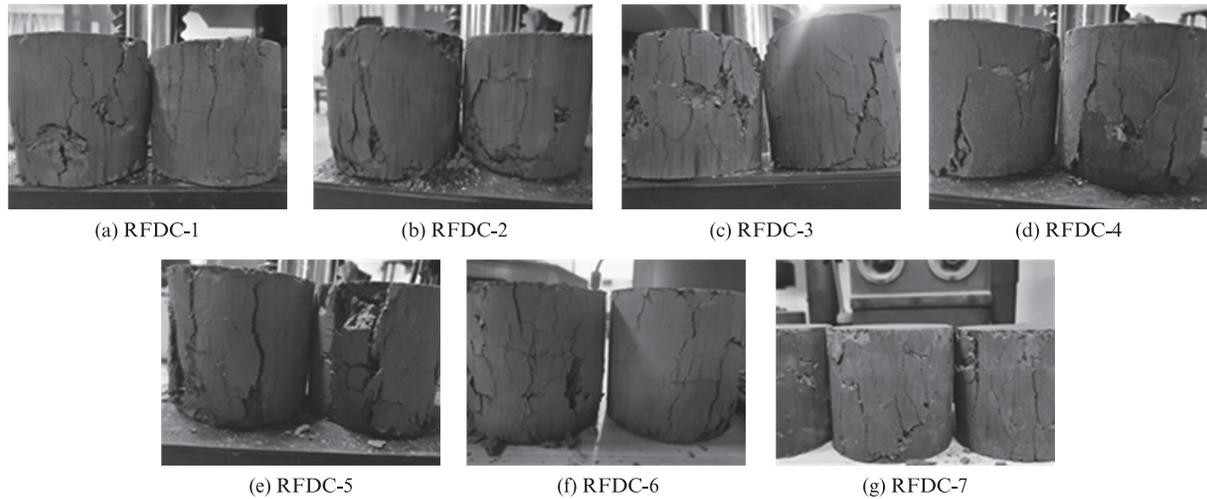


图4 RFDC试件的无侧限抗压破坏形态

Fig. 4 Unconfined compressive failure modes of RFDC specimens

载的增加,当外部荷载达到峰值荷载约20%时,试件内部压力逐渐增大,其表面出现少许微小的裂纹.当外部荷载达到峰值荷载80%左右时,试件表面出现了部分宏观可见的竖向微裂纹,同时也出现了斜向裂纹,表明试件在受压过程中受到竖向压力和剪力的共同作用.

(2)随着荷载的继续增加,由于没有侧向约束,试件会产生横向位移,其水平方向发生膨胀,中间部分外鼓较明显,最后表层压碎脱落,为典型的中心抗压破坏.这种破坏形态与其他学者的研究结果相似^[10].

2.3.2 RFDC试件的劈裂抗拉破坏形态

加载过程中不同龄期、不同配比的RFDC试件的劈裂抗拉破坏形态基本相同,但在破坏方式上与无侧限抗压破坏有所不同,以7d f_{STS} 测试试件的破坏形态为典型代表进行分析.图6为RFDC试件的劈裂抗拉破坏形态.将劈裂抗拉测试试件视为胶凝材料、煤矸石骨料和界面过渡区组成的复合材料,在压力作用下,劈裂抗拉测试试件内部界面过渡区逐步产生多条裂缝并扩展至胶凝材料中.当压力不断增大时,裂缝的数目越来越多,且

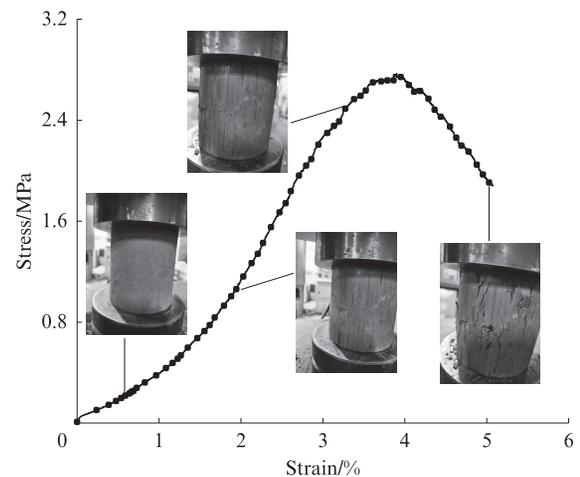


图5 试件典型的破坏过程

Fig. 5 Typical failure process of specimen

裂缝深度继续延伸扩展.当达到劈裂抗拉测试试件的极限抗拉强度时,裂缝逐渐向两侧扩展,在沿界面过渡区的相对薄弱面发生偏转,最终由多条裂缝形成一条贯通试件的主裂缝,导致劈裂抗拉测试试件发生破坏,且裂缝均出现在劈裂加载受力处(见图6(a)).劈裂抗拉测试试件的破坏面如图6(b)所示.此外,小部分煤矸石粗集料由于其

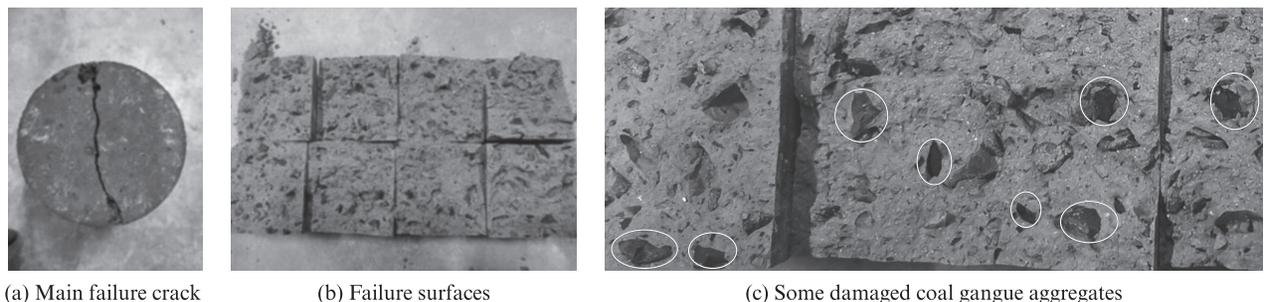


图6 RFDC试件的劈裂抗拉破坏形态

Fig. 6 Splitting tensile failure modes of RFDC specimens

存在不均匀性、个别压碎值偏低而在试件破坏过程中被压碎(见图6(c)).

2.4 胶凝材料中不同氧化物摩尔比与7 d f_{UCS} 的相关性

根据JTG/T F20—2015《公路路面基层施工技术细则》规定,采用7 d f_{UCS} 作为路面材料设计的主要指标.因此,本文基于RFDC的7组配合比及文献[7]、[8]和[11]中的13组配合比数据,研究 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$ 、 $[n(\text{Na}_2\text{O})+n(\text{CaO})]/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 、 $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 值与对应RFDC 7 d f_{UCS} 的相关性,并采用皮尔逊相关系数法进行分析.皮尔逊相关系数法是一种准确度量2个变量之间关系密切程度的统计学方法,因其可以准确地

反映2个变量间线性相关程度的强弱而被广泛使用.

表6为胶凝材料中不同氧化物摩尔比与RFDC 7 d f_{UCS} 的皮尔逊相关性系数(r).由表6可见: $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$ 、 $[n(\text{Na}_2\text{O})+n(\text{CaO})]/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 对RFDC 7 d f_{UCS} 无显著影响($p>0.05$, p 为显著性系数); $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 与RFDC 7 d f_{UCS} 达到了极显著的负相关($r=-0.610$, $p<0.01$),其中 $0.6\leq|r|<0.8$ 属于强相关^[12].表明胶凝材料中 $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 与RFDC的7 d f_{UCS} 相关程度较强,因此在一定范围内对胶凝材料中 $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 进行设计,可以有效调控RFDC的抗压强度.

表6 胶凝材料中不同氧化物摩尔比与RFDC 7 d f_{UCS} 的皮尔逊相关性系数

Table 6 Pearson correlation coefficients of different molar ratios of oxides in cementitious materials and 7 d f_{UCS} of RFDC

Index	$n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$	$[n(\text{Na}_2\text{O})+n(\text{CaO})]/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$	$n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$	7 d f_{UCS}
$n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$	1			
$[n(\text{Na}_2\text{O})+n(\text{CaO})]/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$	0.991**	1		
$n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$	0.456*	0.566**	1	
7 d f_{UCS}	-0.193	-0.263	-0.610**	1

Note: * and ** indicate significant correlation at $p<0.05$ level and extremely significant correlation at $p<0.01$ level, respectively.

2.5 RFDC的水化机理

2.5.1 RFDC水化产物的矿物组成分析

图7为RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7水化7 d后的XRD图谱及其与粉煤灰XRD图谱的对比.由图7可见:

- 1—AFt 2—Katoite 3—Calcite 4—Quartz
- 5—Gypsum 6—Cancrinite 7—Hematite
- 8—Zeolite-like($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$)
- 9—Larnite

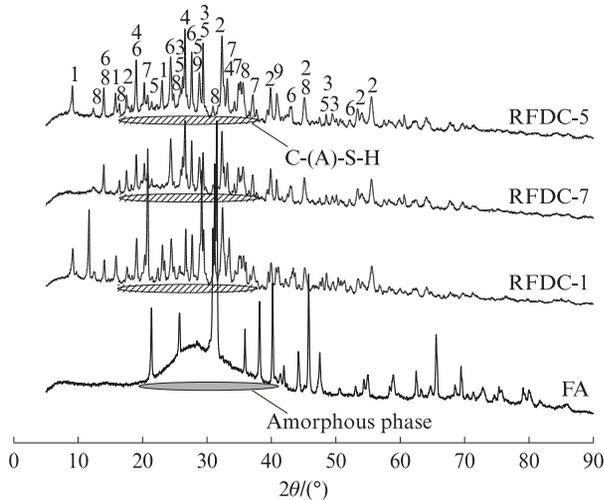


图7 RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7水化7 d后的XRD图谱及其与粉煤灰XRD图谱的对比

Fig. 7 XRD patterns of RFDC-1, RFDC-5 and RFDC-7 after hydration for 7 d, and their comparisons with XRD pattern of FA

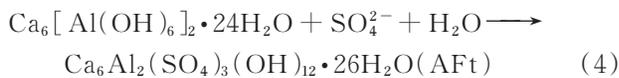
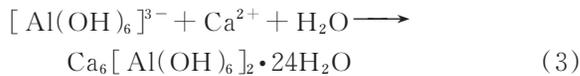
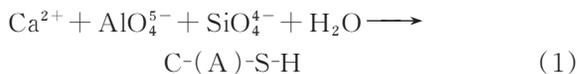
(1)样品的矿物组成较为复杂,均存在矿物相水钙铝榴石、赤铁矿、钙霞石、硅酸二钙、石英和方解石等,这些矿物相均存在于原材料中;RFDC-1、RFDC-5水化7 d后还有部分未参与水化反应的二水石膏,其中RFDC-1中二水石膏的特征峰较为显著,表明存在较多的未参与水化反应的二水石膏,石膏晶体较低的强度使得RFDC-1的整体强度有所降低,这与力学强度试验结果一致;值得注意的是,粉煤灰在 $20^\circ\sim 40^\circ$ 范围内有1个较宽的弥散峰,表明存在无定形物质,RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7在 $15^\circ\sim 35^\circ$ 范围内也存在弥散峰,其范围与原材料粉煤灰相比,明显向左偏移,表明有新的无定形凝胶生成^[13-16].

(2)水化产物中的凝胶为无定形物质,在XRD图谱中没有对应的衍射峰;RFDC-5和RFDC-7 XRD图谱中的弥散峰由粉煤灰中的无定形凝胶与水化反应过程中新生成的无定形凝胶共同组成,RFDC-1 XRD图谱中的弥散峰为新生成的凝胶;RFDC-1和RFDC-5的XRD图谱中有明显的新生成水化产物钙矾石(AFt)衍射峰,表明加入脱硫石膏有利于AFt的生成;RFDC-1和RFDC-5的7 d力学强度均大于RFDC-7,表明AFt的生成有利于RFDC强度的发展;RFDC-5的7 d力学强度大于RFDC-1,表明当赤泥、粉煤灰和脱硫石膏3种胶凝材料同时存在时,RFDC的强度较高.

赤泥和粉煤灰属于铝硅酸盐类矿物,外加剂的

加入使其Al—O—Si、Si—O—Si和Al—O—Al共价键被破坏,形成游离态的 SiO_4^{4-} 和 AlO_4^{5-} ,脱硫石膏的加入为体系提供了充足的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} ,游离态 SiO_4^{4-} 和 AlO_4^{5-} 与 Ca^{2+} 生成水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶,其反应如式(1)所示.

AFt的生成过程如式(2)~(4)所示. Al_2O_3 是赤泥活性的主要来源^[17],在外加剂提供的碱性环境下,四配位Al转变成六配位Al^[7,11],与 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 生成AFt晶体,从而降低了体系中Al的浓度,促进赤泥和粉煤灰中 Al_2O_3 的进一步溶解.



此外,在图7的XRD图谱中还发现了一些沸石类物质(如 $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$).通过对上述产物的分析可知,RFDC水化与凝结硬化的本质是强碱和硫酸盐共同激发赤泥和粉煤灰的活性,对RFDC强度起主要作用的水化产物是AFt、C-(A)-S-H凝胶和沸石类物质.

2.5.2 RFDC水化产物的红外光谱分析

图8为RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7水化7 d后的FTIR图谱.由图8可见:

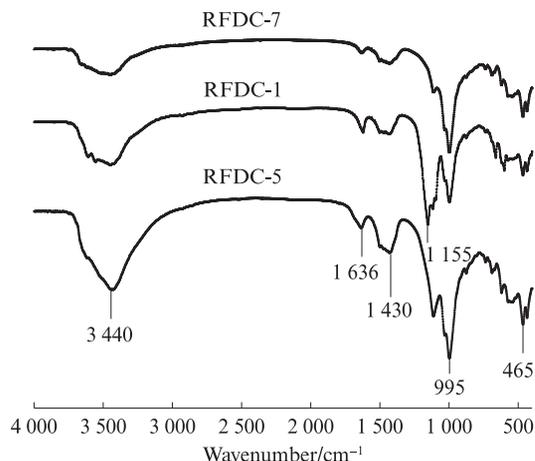


图8 RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7水化7 d后的FTIR图谱
Fig. 8 FTIR spectra of RFDC-1, RFDC-5 and RFDC-7 after hydration for 7 d

(1)RFDC-5和RFDC-7的峰形相似.RFDC-1在 1155 cm^{-1} 处较RFDC-5、RFDC-7多1条吸收带,推测为脱硫石膏中 SO_4^{2-} 的吸收峰^[7],表明RFDC-1在水化7 d后仍有较多的脱硫石膏未参与反应,这与

XRD的分析结果一致.其余峰形的不同只是由于透过率的不同造成的.

(2) 3440 cm^{-1} 处出现宽而尖的强吸收峰与Al—OH伸缩振动有关^[18].随着水化产物的增加,红外光的透过率会降低^[7],RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7在 3440 cm^{-1} 处Al—OH的透过率分别为66.74%、51.02%和74.11%,表明RFDC-5中Al—OH的数量最多,而该基团与AFt的生成有关,因此RFDC-5中AFt的数量最多,其强度在7组RFDC试件中最大.

(3) 1636 cm^{-1} 处出现的吸收峰与H—O—H弯曲振动有关^[17],透过率越高,表明随着水化反应的进行,体系中越来越多的自由水转化为结合水.由图7的XRD分析可知,生成的AFt及沸石类物质中均有结合水存在,与FTIR结果一致.RFDC-1、RFDC-5在此处的峰形较RFDC-7尖锐,表明水化7 d后RFDC-1、RFDC-5中有更多AFt及沸石类物质生成,因此其强度均大于RFDC-7.

(4) 1430 cm^{-1} 处的吸收峰为O—C—O非对称振动特征吸收峰^[19],此处出现的特征吸收峰与赤泥中方解石的 CO_3^{2-} 离子振动有关. 995 cm^{-1} 处出现的强吸收峰为非对称伸缩振动峰Si—O—T(T为Si, Al)^[20],对应于水化产物C-(A)-S-H凝胶的特征吸收带.3个样品在此处的峰形都较为尖锐,表明均有C-(A)-S-H凝胶生成. 465 cm^{-1} 处出现的吸收峰代表Si—O对称变角振动^[8],对应于粉煤灰和煤矸石中石英的特征吸收带.

2.5.3 RFDC水化产物的微观形貌分析

图9为RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7水化7 d后的SEM图像和C-(A)-S-H凝胶的EDS图谱.由图9可见:

(1)不同粉煤灰掺量RFDC的反应程度和结构特征不同.

(2)RFDC-5中有较多的针棒状AFt晶体被无定形絮状C-(A)-S-H凝胶包裹,这些都是对强度有所贡献的物质,使得RFDC结构更为致密、孔隙减少,因此RFDC-5在7组RFDC试件中强度最大.同时,RFDC-5中有部分未水化的粉煤灰颗粒,表明粉煤灰的早期活性低,水化7 d仍有少量未参与水化反应(见图9(c)).

(3)RFDC-1中也有AFt及C-(A)-S-H凝胶生成,但AFt较少且分布稀疏(见图9(a)).RFDC-7中大多都是未反应的原料,生成絮状C-(A)-S-H凝胶类物质较少(见图9(b)),因此RFDC-7水化7 d时强度低,与XRD和FTIR结果一致.

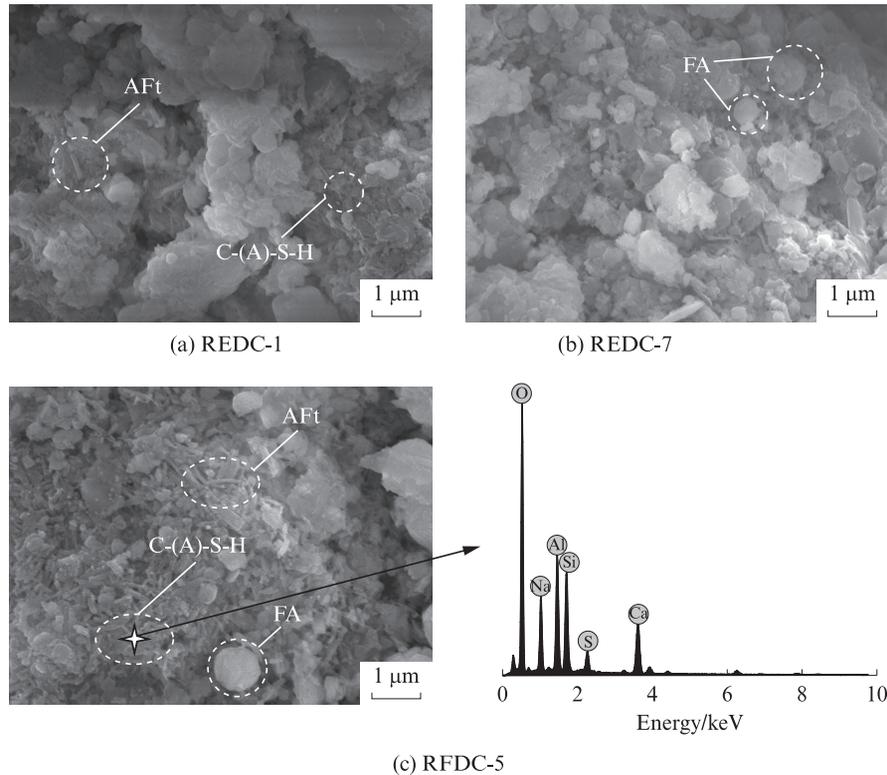


图9 RFDC-1、RFDC-5和RFDC-7水化7d后的SEM图像和C-(A)-S-H凝胶的EDS图谱
Fig. 9 SEM images of RFDC-1, RFDC-5 and RFDC-7 after hydration for 7 d and EDS spectrum of C-(A)-S-H gel

(4) RFDC-5在标记区域的絮状无定形凝胶 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 为0.83, C-S-H凝胶 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 通常为0.80~1.70^[21], 表明此处有无定形C-S-H凝胶生成。此外, 标记区域的Al含量较高, 而Al可以部分取代Si进入C-S-H凝胶形成C-(A)-S-H凝胶^[22], 表明此处有部分C-S-H凝胶转化为C-(A)-S-H凝胶, 与XRD分析结果一致。

3 结论

(1) RFDC的力学强度随着粉煤灰掺量的增大呈先增大后减小的趋势。当粉煤灰掺量为15%时, RFDC的力学性能最佳, 其7d无侧限抗压强度(f_{UCS})可达到4.18 MPa, 满足高速公路及一级公路在重交通荷载等级下最小抗压强度的要求, 且90d的 f_{UCS} 和劈裂抗拉强度(f_{STS})分别可以达到6.14、0.48 MPa。

(2) RFDC试件的抗压破坏形态为典型的中心抗压破坏, 劈裂抗拉试件中的煤矸石粗集料在加载过程中并没有起到阻碍裂缝发展的作用, 裂缝直接穿透煤矸石, 贯穿整个试件。

(3) 胶凝材料中 $n(\text{CaO})/[n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 值与RFDC 7d f_{UCS} 的相关性最高。

(4) RFDC水化与凝结硬化的本质是外加剂提供的强碱性环境和脱硫石膏提供的 SO_4^{2-} 共同激发

赤泥和粉煤灰的活性, 提供强度的主要水化产物是钙矾石(AFt)、水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶以及一些沸石类物质。

参考文献:

- [1] 刘俊霞, 李忠育, 张茂亮, 等. 赤泥地聚物水泥力学性能和聚合机理[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2): 178-183.
LIU Junxia, LI Zhongyu, ZHANG Maoliang, et al. Mechanical property and polymerization mechanism of red mud geopolymer cement[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2): 178-183. (in Chinese).
- [2] 曹立久, 靳焘, 邓素琴, 等. 密胺树脂强化“脱硫石膏-玻纤”的成型过程与机制[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1): 74-80.
CAO Lijiu, JIN Tao, DENG Suqin, et al. Molding process and mechanism of “desulfurized gypsum-glass fiber” reinforced with melamine resin[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1): 74-80. (in Chinese).
- [3] 王有志. 煤矸石-粉煤灰用作井下充填材料实验研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(11): 108-113.
WANG Youzhi. Experimental study on coal gangue-fly ash as underground filling material[J]. Nonferrous Metals, 2020, 10(11): 108-113. (in Chinese).
- [4] 齐建召, 杨家宽, 王梅, 等. 赤泥做道路基层材料的试验研究[J]. 公路交通科技, 2005, 22(6): 30-33.
QI Jianzhao, YANG Jiakuan, WANG Mei, et al. Experiment research on road base material of red mud[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2005, 22(6):

- 30-33. (in Chinese).
- [5] HU W, NIE Q K, HUANG B S, et al. Mechanical property and microstructure characteristics of geopolymer stabilized aggregate base [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 191: 1120-1127.
- [6] 杨腾飞. 赤泥激发胶凝材料设计及其用作道路基层的性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
YANG Tengfei. Design of red mud-based cementitious material and its performance research when used as road base material [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018. (in Chinese).
- [7] ZHANG Y L, LIU X M, XU Y T, et al. Preparation and characterization of cement treated road base material utilizing electrolytic manganese residue [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 980-992.
- [8] LI Y, LIU X M, LI Z P, et al. Preparation characterization and application of red mud, fly ash and desulfurized gypsum based eco-friendly road base material [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124777.
- [9] WANG Y G, LIU X M, TANG B W, et al. Effect of Ca/(Si+Al) on red mud based eco-friendly revetment block: Microstructure, durability and environmental performance [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 304: 124618.
- [10] 马静, 王振波. 再生混凝土的破坏形态研究 [J]. *混凝土*, 2012 (6): 43-45.
MA Jing, WANG Zhenbo. Research on the failure mode of recycled aggregate concrete [J]. *Concrete*, 2012(6): 43-45. (in Chinese).
- [11] MUKIZA E, LIU X M, ZHANG L L, et al. Preparation and characterization of a red mud-based road base material strength formation mechanism and leaching characteristics [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 297-307.
- [12] 肖勇, 赵云, 涂治东, 等. 基于改进的皮尔逊相关系数的低压配电网拓扑结构校验方法 [J]. *电力系统保护与控制*, 2019, 47 (11): 37-43.
XIAO Yong, ZHAO Yun, TU Zhidong, et al. Topology checking method for low voltage distribution network based on improved Pearson correlation coefficient [J]. *Power System Protection and Control*, 2019, 47(11): 37-43. (in Chinese)
- [13] WANG Y G, HAN F L, MU J Q. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160: 818-827.
- [14] WANG Y G, LIU X M, ZHANG W, et al. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118852.
- [15] 刘泽, 周瑜, 孔凡龙, 等. 碱激发矿渣地质聚合物微观结构与性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(6): 1830-1834.
LIU Ze, ZHOU Yu, KONG Fanlong, et al. Microstructure and properties of alkali-activated blast furnace slag based geopolymer [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(6): 1830-1834. (in Chinese)
- [16] 陈捷, 卢都友, 李款, 等. 氮气吸附法研究偏高岭土基地聚合物孔结构特征 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1121-1127.
CHEN Jie, LU Douyou, LI Kuan, et al. Pore structure characteristics of metakaolin-based geopolymers by nitrogen adsorption method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(8): 1121-1127. (in Chinese)
- [17] 刘英, 倪文, 黄晓燕, 等. 拜耳法低铁赤泥在电石渣-脱硫石膏体系中的水化硬化特性 [J]. *材料导报*, 2016, 30(14): 120-124.
LIU Ying, NI Wen, HUANG Xiaoyan, et al. Characteristics of hydration and hardening of red mud of Bayer process in carbide slag-flue gas desulfurization gypsum system [J]. *Materials Reports*, 2016, 30(14): 120-124. (in Chinese)
- [18] LIU X M, ZHAO X B, YIN H F, et al. Intermediate-calcium based cementitious materials prepared by MSWI fly ash and other solid wastes: Hydration characteristics and heavy metals solidification behavior [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 262-271.
- [19] ZHANG N, LIU X M, SUN H H, et al. Pozzolanic behaviour of compound-activated red mud-coal gangue mixture [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41: 270-278.
- [20] KUCHARCZYK S, SITARZ M, ZAJAC M, et al. The effect of CaO/SiO₂ molar ratio of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses on their structure and reactivity in alkali activated system [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 194: 163-171.
- [21] 韩方晖, 刘仍光, 阎培渝. 矿渣对复合胶凝材料硬化浆体微观结构的影响 [J]. *电子显微学报*, 2014, 33(1): 40-45.
HAN Fanghui, LIU Rengguang, YAN Peiyu. Influence of slag on microstructure of complex binder pastes [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2014, 33(1): 40-45. (in Chinese)
- [22] 李博. 聚合铝改性 C-A-S-H 凝胶结构特性及胶凝能力研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
LI Bo. Research on microstructure characterization and cementitious ability of C-A-S-H gel modified with polyaluminum chloride [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016. (in Chinese)