

脱硫灰和赤泥对碱激发循环流化床灰体系调控的差异性分析

冯肖阳¹, 李晓姣^{1,2*}, 陈传龙¹, 袁进^{1,2}

(1. 太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600;

2. 太原理工大学环保产业创新研究院, 山西 晋中 030600)

摘要:以循环流化床灰(CFB-FA)、脱硫灰(SDA)和赤泥(RM)作为硅铝质固废、硫酸盐固废和碱性固废,研究了 SDA 和 RM 对碱激发 CFB-FA 体系调控的差异性,主要涉及凝结时间和抗压强度的影响。结果表明:碱激发 CFB-FA 体系最佳 Na/Al 和 Si/Al 配比分别为 1.0 和 4.8,对应初终凝时间分别是 80 min 和 300 min,28 d 抗压强度为 17.4 MPa。总体来看,SDA 使碱激发 CFB-FA 体系促凝, RM 则缓凝;掺 SDA 和 RM 均加速了 I 型 C-S-H 和文石的生成,而掺 SDA 实验会更明显。掺 SDA 和 RM 后,由于 I 型 C-S-H 和文石的出现与消亡和强度息息相关,印证了实验前期强度发展而后后期强度倒缩的现象。均出现了硅酸三钙,没有出现钠长石。随 SDA 掺量增加,硅酸三钙和碳酸钙含量减小, C-S-H 凝胶含量增加,随 RM 掺量增加,硅酸三钙和碳酸钙含量无明显变化,但 C-S-H 凝胶含量减少。

关键词:循环流化床灰;脱硫灰;拜耳法赤泥;碱激发材料;微观结构;调控

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0198-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.036

Analysis on differences in regulating alkali-activated circulating fluidized bed fly ash system by desulfurization ash and red mud

FENG Xiao-yang¹, LI Xiao-jiao^{1,2*}, CHEN Chuan-long¹, YUAN Jin^{1,2}

(1. College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2. Innovation Institute of Environmental Industry, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Circulating fluidized bed fly ash (CFB-FA), desulfurization ash (SDA), and red mud (RM) are used as siliceous-aluminous solid waste, sulfate solid waste, and alkaline solid waste, respectively, the differences in regulating alkali-activated CFB-FA system by SDA and RM are studied, mainly focusing on the impact on setting time and compressive strength. Study results show that the optimal Na/Al and Si/Al ratios for the alkali-activated CFB-FA system are 1.0 and 4.8, respectively, presenting an initial time of 80 min, a final setting time of 300 min, and a 28-day compressive strength of 17.4 MPa. Generally, SDA promotes the setting of the alkali-activated CFB-FA system, while RM retards it. Both SDA and RM accelerates the formation of type I C-S-H and aragonite, but the effect is more pronounced in SDA experiment. The appearance and disappearance of type I C-S-H and aragonite are closely related to the strength after doping with SDA or RM, which confirms the phenomenon of strength development in the early stage and strength reduction in the later stage. Tricalcium silicate is observed in both cases, but no sodium feldspar is found. With the increasing SDA dosage, the contents of tricalcium silicate and calcium carbonate decrease, while the content of C-S-H gel increases. With the increase of RM dosage, the contents of tricalcium silicate and calcium carbonate remain unchanged, but the content of C-S-H gel decreases.

Key words: circulating fluidized bed fly ash; desulfurization ash; Bayer method red mud; alkali-activated material; microstructure; regulation

在全球生态环境日益严峻的大环境下,如何减少碳排放已成为一个全球性的问题^[1]。根据相关数据,2024 年全球排放 412 亿 t CO₂,比 2023 年增加了 0.8%^[2]。水泥是影响碳排放的重要因素。据统计,每生产 1 t 水泥,将向外部环境排放约 1 t 二氧化碳^[3-4]。工业固废的资源化利用成为替代传统水

泥的关键途径,因此迫切需要开发和探索新的建筑材料,作为现有水泥的补充或替代品,以减少二氧化碳排放^[5]。我国工业固体废弃物的未利用率已达 40%以上,尚未实现高效回收和综合利用,制备固废基胶凝材料是其资源化的重要途径之一。

目前碱激发材料由于凝结时间短、强度高等优

收稿日期:2025-04-07;修回日期:2025-07-22

基金项目:中央引导地方科技发展专项资金项目任务书(YDZX20191400002883);山西省重点研发计划项目(201903D321073)

作者简介:冯肖阳(1999-),男,硕士生,研究方向为固废资源化利用,1970026636@163.com;李晓姣(1984-),女,硕士,副研究员,研究方向为固废污染防治与资源化利用,通讯联系人,lixiaojiao@tyut.edu.cn。

点对于固废资源化利用至关重要,碱激发材料因高碱含量时凝结硬化过快、收缩大等一系列问题制约了其在工程中的广泛应用^[6]。因此国内外许多学者探究不同因素对碱激发胶凝材料的调控研究,本文主要探究固废对碱激发胶凝材料的调控作用。倪振坤等^[7]探索脱硫石膏对碱激发胶凝材料的作用机理。结果表明:掺入脱硫石膏延长碱激发胶凝材料的初终凝时间、强度、水化速率和累积放热量均降低。由于存在较疏松的微观结构,导致材料强度降低。Sun等^[8]探究高炉矿渣(GBFS)含量对碱激发钢渣胶凝材料的影响。干燥收缩随GBFS含量的增加而降低,结晶产物的类型不受GBFS含量变化的影响,Ca(OH)₂仍是主要的结晶产物,更高的GBFS含量有助于细化孔隙结构,促进了凝胶产物更加致密。Zhang等^[9]探究再生碳纤维(rCF)对碱活化粒化高炉矿渣(GBFS)胶凝材料力学性能及环境影响,发现增加rCF的用量可以降低砂浆的流动性,rCF显著增强了抗弯强度和早期抗压强度,7 d抗压强度增加了29.47%。Zhu等^[10]探究电石渣掺量对地聚合物填充胶凝材料可加工性和力学性能的影响,随着电石渣掺量的增加,早期强度有所改善,凝结时间和流动性降低。但当电石渣掺量超过5%时,会降低后期强度。电石渣的掺入加速了聚合反应,并形成了额外的C-A-S-H和N-A-S-H凝胶。电石渣的掺入显著降低了材料的孔隙率。现有研究大多为单一固废对碱激发材料的调控影响,此文将对比SDA与RM的碱激发材料对调控作用的差异化分析。

循环流化床灰(CFB-FA)是煤炭、中煤、煤泥等燃料在循环流化床锅炉850~900℃燃烧后产生的固体废物,是典型的硅铝质固废^[11]。脱硫灰(SDA)是以Ca(OH)₂为脱硫剂,在焦炉烟气脱硫过程中产生的固体废物,属于硫酸盐固废^[12]。赤泥(RM)是湿法制取氧化铝生产过程中排放的强碱性固废^[13-14]。由于碱激发胶凝材料性能有限性及不可控等问题,此文在碱激发体系的基础上,探究SDA和RM分别作为硫酸盐和碱性固废对于碱激发硅铝质固废CFB-FA的调控作用。通过合理选择和搭配固废,可以有效改善碱激发材料的性能,拓展其在工程中的应用范围。

1 材料与试剂

1.1 材料

实验材料及相关化学组分见表1。

表1 CFB-FA、SDA和RM化学组分

成分	CFB/%	SDA/%	RM/%
SiO ₂	49.61	0.72	19.77
Al ₂ O ₃	26.83	0.47	24.04
CaO	8.91	52.98	14.73
Fe ₂ O ₃	5.85	0.36	10.72
MgO	2.79	1.89	0.51
Na ₂ O	0.25	5.18	9.42
K ₂ O	0.97	0.94	0.89
TiO ₂	0	0	7.15
SO ₃	4.82	17.17	2.02
Cl ⁻	0.12	0.14	0.04
烧失量	3.08	20.00	9.78

1.2 仪器及试剂

实验试剂及设备分别见表2和表3。

表2 实验所用化学试剂

试剂	规格	生产厂家
氢氧化钠	分析级	天津市永大化学试剂有限公司
速溶粉状硅酸钠	工业级	河南铂润铸造材料有限公司
水	实验室自来水	
无水乙醇	分析级	天津市永大化学试剂有限公司

表3 实验所用仪器和设备信息

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电脑全自动水泥抗折抗压试验机	NELD-FC300	北京耐尔得智能科技有限公司
恒温恒湿标准养护箱	HBV-40A	无锡建仪仪器机械有限公司
水泥胶砂搅拌机	NRJ-411A	无锡建仪仪器机械有限公司
水泥胶砂振动台	GZ-75	无锡建仪仪器机械有限公司
维卡仪		无锡建仪仪器机械有限公司
圆形试模	Φ25 mm×50 mm	自制
真空干燥箱	DZ-1BC1V	天津泰斯特
X射线衍射仪	Aeris	马尔文帕纳科(Panalytical)
傅里叶变换红外光谱		铂金埃尔默
扫描电子显微镜	SU8010	日立公司

2 实验方法

2.1 碱激发剂的配制

将NaOH与Na₂SiO₃按不同的比例调整碱激发胶凝材料体系的Na₂O/Al₂O₃(Na/Al)和SiO₂/Al₂O₃(Si/Al)摩尔比,溶于水后持续搅拌至溶液澄清,于室温下密封保存陈化约24 h。

2.2 碱激发胶凝材料的制备

将样品按比例混合后放入搅拌锅混合搅拌均匀,加入碱激发剂,然后加入自来水,再次搅拌均匀。搅拌结束后将净浆倒入圆锥标准试模测试凝结时间,另一部分倒入圆柱形模具中,圆柱形模具放至振动台上振动至不再有气泡冒出,保持试样平整,然后放入温度为 (20 ± 2) ℃、相对湿度 $\geq 90\%$ 的标准养护箱中养护,养护 1 d 后拆模继续养护,检测样品 1、3、7 d 和 28 d 的抗压强度。将测完抗压强度后的样品用无水乙醇浸泡,终止水化。后续将无水乙醇中浸泡的样品碎片在真空干燥箱中用 45℃ 烘干 24 h 进行表征分析。

2.3 碱激发胶凝材料的表征分析

凝结时间参照标准 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》;抗压强度测试方法参照标准 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》,利用电脑全自动水泥抗折抗压试验机测试,加载速度为 500 N/s;X 射线衍射测试(XRD)工作参数为工作电压 40 kV,工作管

电流 200 mA,Cu 靶,角度范围 $5\sim 70^\circ(2\theta)$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$,步长为 0.01° ;傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ;扫描电子显微镜分析(SEM)加速电压为 10 kV,放大倍数为 1 000~5 000 倍。

2.4 终止水化

测试完抗压强度后的样品装入密封袋,加入无水乙醇浸没,防止水化反应的持续进行,后续在表征之前需将样品置于真空干燥箱中,45℃ 烘干 24 h。

3 结果与分析

3.1 实验方案

实验方案见表 4,实验设计分为两组:固定 Na/Al 比探究 Si/Al 影响(C1~C5),固定 Si/Al 比优化 Na/Al(C6~C9),C10 为通过 C1~C9 优化得到的最佳 Na/Al 和 Si/Al 配比的样品,记作 DZ 组,在此基础上引入 SDA 和 RM 进行掺量梯度分析(S-C1~S-C4,R-C1~R-C4)。通过预实验部分,为了保证体系和易性,固定水灰比为 0.64。

表 4 SDA 和 RM 对碱激发 CFB-FA 体系的调控影响实验配比

样品	掺 SDA/%	掺 RM/%	质量分数/%						Na/Al	Si/Al
			CFB-FA	SDA	RM	Na ₂ SiO ₃	NaOH	H ₂ O		
C1			48.27			15.29	5.55	30.89	0.90	4.40
C2			47.36			17.44	4.89	30.31	0.90	4.60
C3			46.51			19.46	4.26	29.77	0.90	4.80
C4			45.70			21.40	3.66	29.25	0.90	5.00
C5			44.94			23.30	3.00	28.76	0.90	5.20
C6			47.85			17.62	3.91	30.62	0.80	4.60
C7			47.36			17.44	4.89	30.31	0.90	4.60
C8			46.88			17.27	5.86	30.00	1.00	4.60
C9			46.44			17.11	6.73	29.72	1.10	4.60
C10			45.80			19.16	5.73	29.31	1.00	4.80
S-C1	4		44.40	1.85		18.58	5.55	29.61	1.00	4.80
S-C2	8		42.99	3.74		17.99	5.37	29.91	1.00	4.80
S-C3	12		41.54	5.66		17.39	5.19	30.21	1.00	4.80
S-C4	16		39.78	7.67		16.85	5.03	30.67	1.00	4.80
R-C1		4	44.40		1.85	18.58	5.55	29.61	1.02	4.68
R-C2		8	42.99		3.74	17.99	5.37	29.91	1.00	4.56
R-C3		12	41.54		5.66	17.39	5.19	30.21	0.98	4.44
R-C4		16	39.78		7.67	16.85	5.03	30.67	0.96	4.24

3.2 凝结时间分析

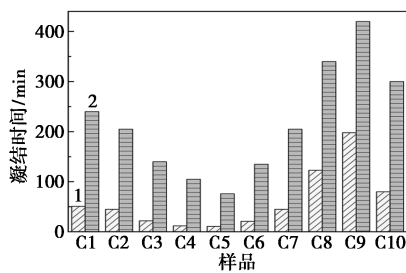
图 1 为各实验凝结时间,碱激发 CFB-FA 体系表示实验 C1~C10,S-C 体系表示实验 S-C1~S-

C4,R-C 体系表示实验 R-C1~R-C4,其中 DZ 表示第 C10 组样品。按照强度发展来讲,碱激发 CFB-FA 体系下,最佳 Na/Al 和 Si/Al 配比(即 C10 组)分

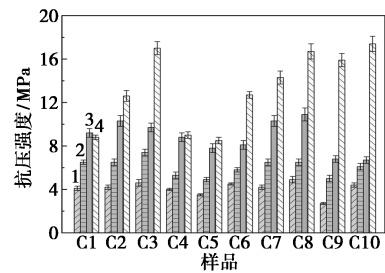
别为 1.0 和 4.8,其对应初终凝时间分别为 80 min 和 300 min。S-C2 和 S-C3 组初凝时间分别缩短 17.5% 和 40.0%,终凝时间分别缩短 82.5% 和 70.0%。掺 4% SDA 的 S-C1 组初凝时间延长,这是由于掺加的 SDA 存在 CaSO_4 ,其对碱激发胶凝材料的地质聚合反应有一定阻碍作用^[15]。掺 SDA 的量越多,初终凝时间均有缩短趋势,这是由于 SDA 原料存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 ,水解产生大量 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 及 OH^- ,促进 C/N-A-S-H 凝胶和 C-S-H 凝胶的形成,迅速使材料硬化。相比于 DZ 组,R-C1、R-C2、R-C3 和 R-C4 初凝时间分别延长 162.5%、262.5%、350% 和 400%,终凝时间分别延长 80%、100%、120% 和 140%。RM 虽然存在大量硅铝组分,但是其组分大多为惰性组分,很难被碱激发出来^[16]。经过 SEM 分析,随着 RM 掺量增多,前期形貌变化的趋势是由致密变疏松多孔,是由于 RM 中未反应颗粒增加了水化产物结合间距,导致凝结时间延长^[17]。

3.3 抗压强度分析

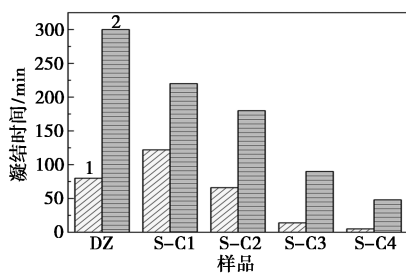
图 2 为各实验抗压强度。碱激发 CFB-FA 的 28 d 最佳抗压强度(第 C10 组)为 17.4 MPa。相比于 DZ 组,掺量大于 12% 时第 S-C4 组破裂,7 d 时掺 4% 和 8% 的 SDA 强度分别提升了 123.88%、65.67%,其他情况则均为降低状态。随着 SDA 的掺入增多,前期强先急速上升,后期逐渐降低,是因为 SDA 的掺入使材料迅速形成大量 C-S-H 凝胶;且由于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的增加,加速了 I 型 C-S-H 和文石的形成。C-S-H 拥有不同的形态,本文中针状称 I 型 C-S-H,网状称 C-S-H,文石则呈现柱状针状斜方晶体。通过 FT-IR 和 SEM 分析,发现 SDA 的掺入量与 C-S-H 凝胶的量呈正比关系,出现了 C-S-H 凝胶的脱钙反应,使水化产物数量减少。掺入的 SDA 增多,即 SO_4^{2-} 逐渐增多,硫酸盐侵蚀导致 C-S-H 凝胶脱钙,石膏的不断形成使体系 pH 降低,而低 pH 环境对 C-S-H 凝胶的稳定存在不利,使其发生脱钙反应^[18],石膏会有膨胀性,导致材料强度



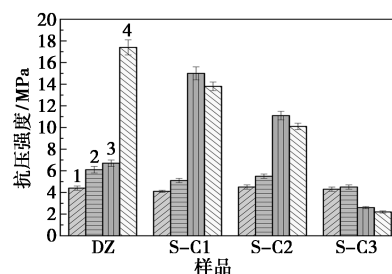
(a) 碱激发 CFB-FA 体系凝结时间



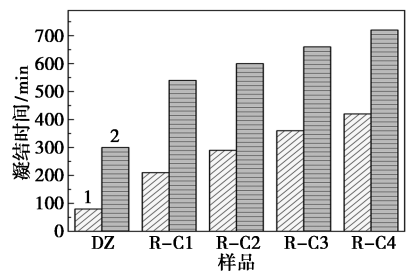
(a) 碱激发 CFB-FA 体系抗压强度



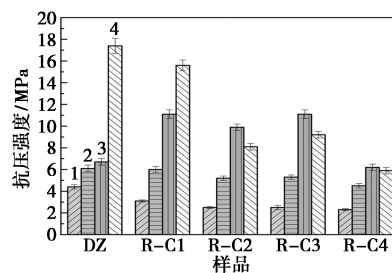
(b) S-C 体系凝结时间



(b) S-C 体系抗压强度



(c) R-C 体系凝结时间



(c) R-C 体系抗压强度

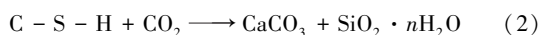
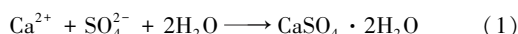
1—初凝时间;2—终凝时间

1—1 d;2—3 d;3—7 d;4—28 d

图 1 各实验样品初终凝时间

图 2 样品抗压强度

倒缩,相关反应见式(1)。随着养护龄期的发展,碳化反应程度加深,环境中的 CO₂ 与孔隙中的 Ca(OH)₂ 反应生成 CaCO₃,使体系 pH 值下降^[19],导致 C-S-H 凝胶脱钙分解。相关反应见式(2)。



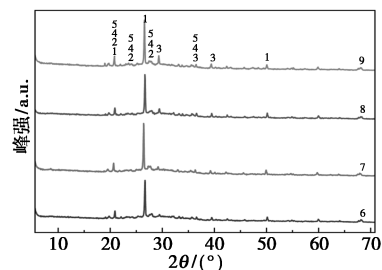
该实验 28 d 强度倒缩还有一个原因是前期会生成少量文石,文石的增韧作用有助于支撑强度,但文石在常温下不稳定,后期会转变为方解石^[20]。

相比于 DZ 组,R-C 组实验 7 d 由于生成大量 I 型 C-S-H 及文石,强度均高于 DZ 组,7 d 时 R-C1 组、R-C2 和 R-C3 组强度分别提升了 65.67%、47.76%和 64.18%,28 d 时 R-C1 组、R-C2 和 R-C3 分别下降 10.34%、53.45%和 47.13%。也说明了强度与 I 型 C-S-H 与文石的生成与分解息息相关,由于 I 型 C-S-H 与文石的分解和 C-S-H 凝胶脱钙分解,后期强度倒缩。而 R-C1 组相较于前期强度 28 d 强度未倒缩的原因为碱激发剂对 CFB-FA 的激发反应起到主导作用,且 RM 存在游离碱可作用于固废中的硅铝溶出,RM 掺量较低时,其惰性硅铝组分的填充作用较弱,未显著干扰碱激发反应。

3.4 物相组成分析

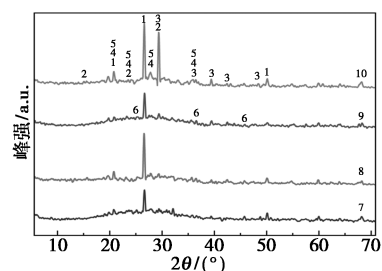
图 3 为 C10、S-C1 和 R-C1 在不同养护龄期的 XRD 图谱,图 4 为 S-C 和 R-C 体系在 3、28 d 的 XRD 图谱。掺入 SDA 与 RM 后,未出现钠长石,但新出现了硅酸三钙与文石。由图 3 可知,随着养护龄期的发展,各实验样品中石英峰均呈现出 1 d 降低、3 d 升高、7 d 降低、28 d 升高的规律,1、7 d 降低是由于新生成物质的包裹作用。石英峰在碱性环境中溶解,迅速参与 C/N-A-S-H 凝胶的生成,无定形凝胶包裹部分石英晶体,生成的晶相结构、I 型 C-S-H、文石和 C-S-H 凝胶包裹石英颗粒,降低 XRD 的衍射峰信号,而后 I 型 C-S-H 和文石转变为碳酸钙,使 28 d 时石英的衍射峰出现升高的现象。3 d 升高是因为开始出现晶相结构和 I 型 C-S-H,突破了较为平整的 C/N-A-S-H 凝胶表面,导致部分石英晶体短暂“释放”,28 d 升高可能是因为 C-S-H 转化为碳酸钙,被包裹的石英晶相“释放”。通过观察 SEM,发现实验样品均在 1 d 和 7 d 时表面较为平整,表示其包裹住部分石英晶体,而 3 d 和 28 d 样品表面则较为粗糙不规则。S-C1 和 R-C1 硅酸三钙和方解石逐渐增多,出现了文石的衍射峰,28 d 消失,这是由于文石不稳定,会转变为方解石^[20]。纤维状文石对材料存在增韧作用,这也是

7 d 时强度高于 28 d 的原因之一^[21]。



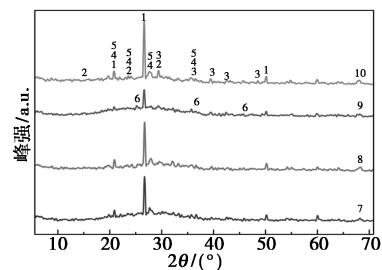
1—石英;2—钠长石;3—方解石;4—培长石;5—钙长石;
6—C10-1 d;7—C10-3 d;8—C10-7 d;9—C10-28 d

(a)碱激发 CFB-FA 体系第 C10 组 XRD 分析



1—石英;2—硅酸三钙;3—方解石;4—培长石;5—钙长石;
6—文石;7—S-C1-1 d;8—S-C1-3 d;9—S-C1-7 d;
10—S-C1-28 d

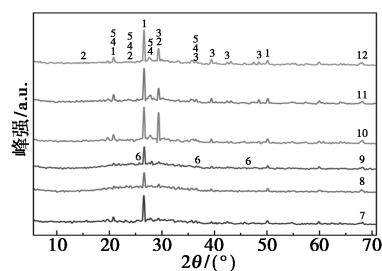
(b)S-C1 组在不同养护龄期 XRD 分析



1—石英;2—硅酸三钙;3—方解石;4—培长石;5—钙长石;
6—文石;7—R-C1-1 d;8—R-C1-3 d;9—R-C1-7 d;
10—R-C1-28 d

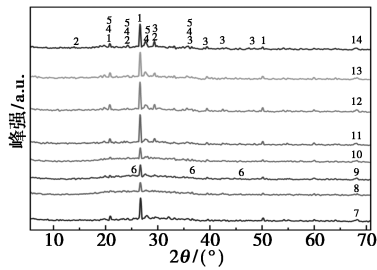
(c)R-C1 不同养护龄期 XRD 分析

图 3 C10、S-C1 和 R-C1 在不同养护龄期的 XRD 分析



1—石英;2—硅酸三钙;3—方解石;4—培长石;5—钙长石;
6—文石;7—S-C1-3 d;8—S-C2-3 d;9—S-C3-3 d;
10—S-C1-28 d;11—S-C2-28 d;12—S-C3-28 d

(a)S-C 体系样品在 3 d、28 d 的 XRD 分析



1—石英;2—硅酸三钙;3—方解石;4—培长石;5—钙长石;
6—文石;7—R-C1-3 d;8—R-C2-3 d;9—R-C3-3 d;
10—R-C4-3 d;11—R-C1-28 d;12—R-C2-28 d;
13—R-C3-28 d;14—R-C4-28 d

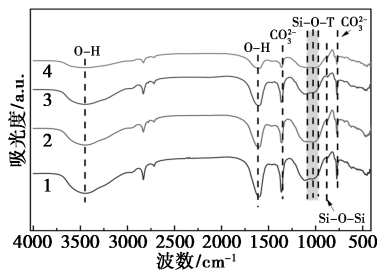
(b) R-C 体系样品在 3、28 d 的 XRD 分析

图 4 S-C 和 R-C 体系在 3、28 d 的 XRD 分析

由图 4 可知,随着 SDA 掺加增多,硅酸三钙和碳酸钙峰的衍射强度呈减小趋势,而 RM 则无明显变化,表明掺加 SDA 对硅酸三钙和碳酸钙形成的抑制作用。

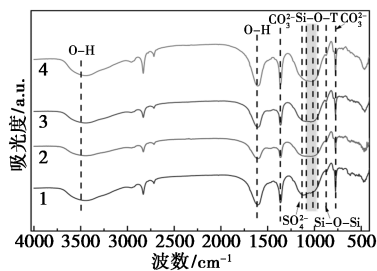
3.5 FT-IR 分析

图 5 为 C10、S-C1 和 R-C1 在不同养护龄期的 FT-IR 结果,图 6 为 S-C 和 R-C 体系在 3、28 d 的 FT-IR 结果。样品主要吸收峰位置 3 440、1 600、1 357、1 123、1 119、1 010、997、873 cm^{-1} 和 773 cm^{-1} 。3 440 cm^{-1} 处振动峰为—OH 的伸缩振动,主要来自 C-(A)-S-H 凝胶的 OH 基团^[22]。1 600 cm^{-1} 处的吸收峰表示自由水中 H-O-H^[23],表明样品存在水化产物。3 440 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 表示样品中水化产物的生成。1 357、773 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 吸收峰^[24],



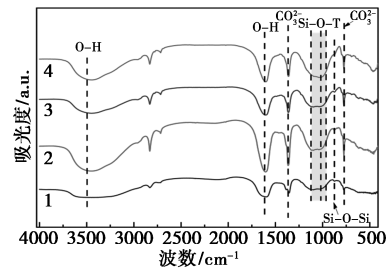
1—C10-1 d;2—C10-3 d;3—C10-7 d;4—C10-28 d

(a) 碱激发 CFB-FA 体系 FT-IR 分析



1—S-C1-1 d;2—S-C1-3 d;3—S-C1-7 d;4—S-C1-28 d

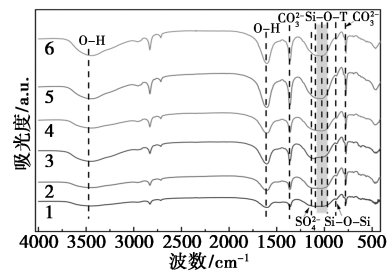
(b) S-C1 不同养护龄期 FT-IR 分析



1—R-C1-1 d;2—R-C1-3 d;3—R-C1-7 d;4—R-C1-28 d

(c) R-C1 不同养护龄期 FT-IR 分析

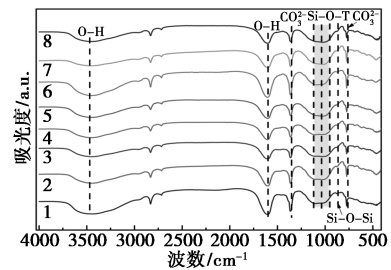
图 5 C10、S-C1 和 R-C1 在不同养护龄期的 FT-IR 分析



1—S-C1-3 d;2—S-C2-3 d;3—S-C3-3 d;4—S-C1-28 d;

5—S-C2-28 d;6—S-C3-28 d

(a) S-C 体系 3、28 d 的 FT-IR 分析



1—R-C1-3 d;2—R-C2-3 d;3—R-C3-3 d;4—R-C4-3 d;

5—R-C1-28 d;6—R-C2-28 d;7—R-C3-28 d;8—R-C4-28 d

(b) R-C 体系 3、28 d 的 FT-IR 分析

图 6 S-C 和 R-C 体系在 3、28 d 的 FT-IR 分析

表明样品与空气中 CO_2 参与反应。1 123 cm^{-1} 表示硫酸钙中的 SO_4^{2-} ^[25]。1 119、1 010、997 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 或 Si-O-Al 与 $[\text{SiO}_4]$ 或 $[\text{AlO}_4]$ 四面体连接的不对称伸缩振动^[26],此处表示发生了地聚反应。873 cm^{-1} 吸收峰对应的是 $[\text{SiO}_4]$ 或 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中 Si-O-(Si,Al) 之间的对称拉伸振动^[27]。

总体来看,由图 5 可知,和 DZ 组相比,28 d 时 S-C1 组和 R-C1 组在 3 440 cm^{-1} 峰强更强,表明掺入 SDA 和 RM 后生成更多的 C-S-H 凝胶。由图 5 可知,随着养护龄期发展,S-C1 组 CO_3^{2-} 峰强逐渐升高,表明生成越来越多的方解石,R-C1 则变化不明显。S-C1 组在 1 123 cm^{-1} 处峰强逐渐减弱,表明

SDA 中的 SO_4^{2-} 在 1 d 时还尚未完全参与反应,而 3 d 后则逐渐参与水化反应与硫酸盐的侵蚀作用。

由图 6 可知,综合材料前后期对比来看,28 d 时 $-\text{OH}$ 、 CO_3^{2-} 振动峰相比于前期 3 d 时均有所增强,表明样品随时间的发展出现更多 C-S-H 凝胶,碳化程度加深。随着 SDA 掺入越多, $-\text{OH}$ 振动峰逐渐增强,表明 C-S-H 凝胶的增多,其次碳酸钙的生成也越来越多,还出现了 SO_4^{2-} 振动峰。随着 RM 掺量增加,在前后期 3440 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 振动峰均逐渐减少,由 SEM 分析也可看出 C-S-H 产物的减少。 1119 、 1010 cm^{-1} 和 997 cm^{-1} 处的 Si-O-T 键随着 RM 掺量增加,振动峰逐渐减少,表明生成越来越少的地聚产物。

3.6 微观形貌分析

图 7 为样品放大 5 000 倍的 SEM 图。珊瑚状、花絮状、许多粒子构成的网络状为 C-S-H 凝胶^[28],簇状、絮凝状的致密结构为 C/N-A-S-H 凝胶^[29]。碳酸钙主要以方解石和文石的形式存在,其中方解石通常为立方体形态,文石为针状或纤维状形态^[30-31]。其中针状称 I 型 C-S-H (SEM 图中标记为 I 型 C-S-H),网状称 C-S-H (SEM 图中标记为 C-S-H),文石则呈现柱状、针状斜方晶体,C-S-H 凝胶相比文石更呈现纤维状特征。

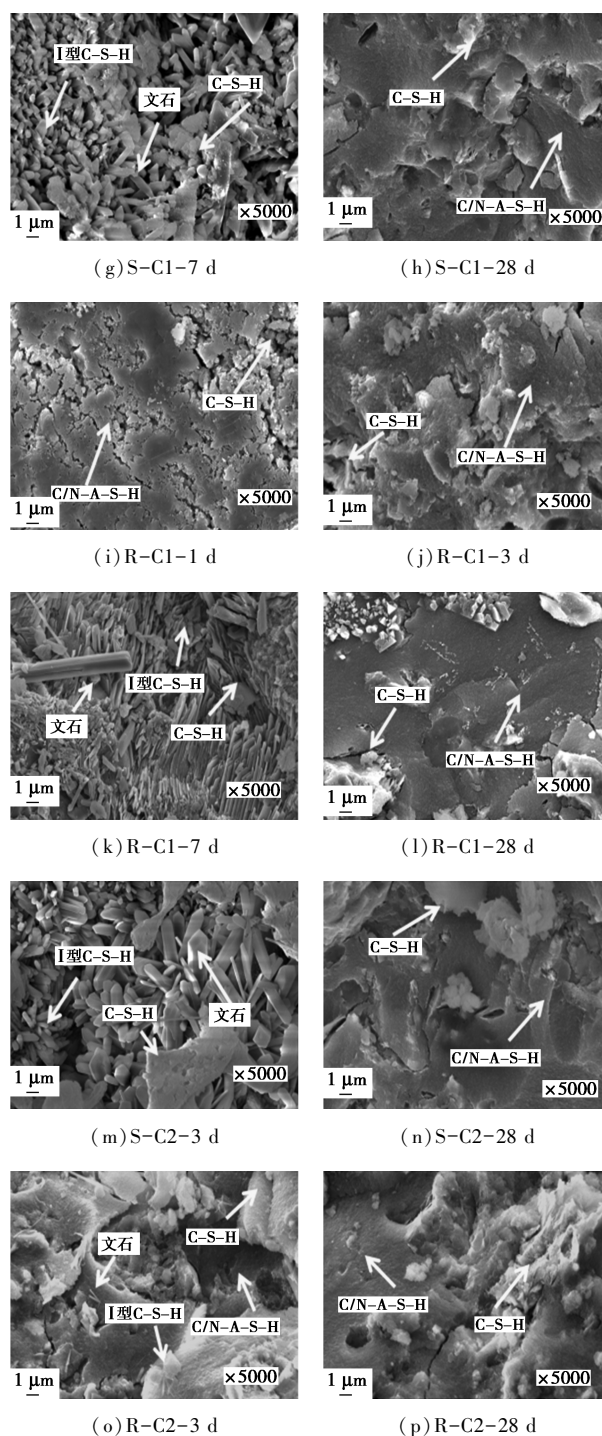
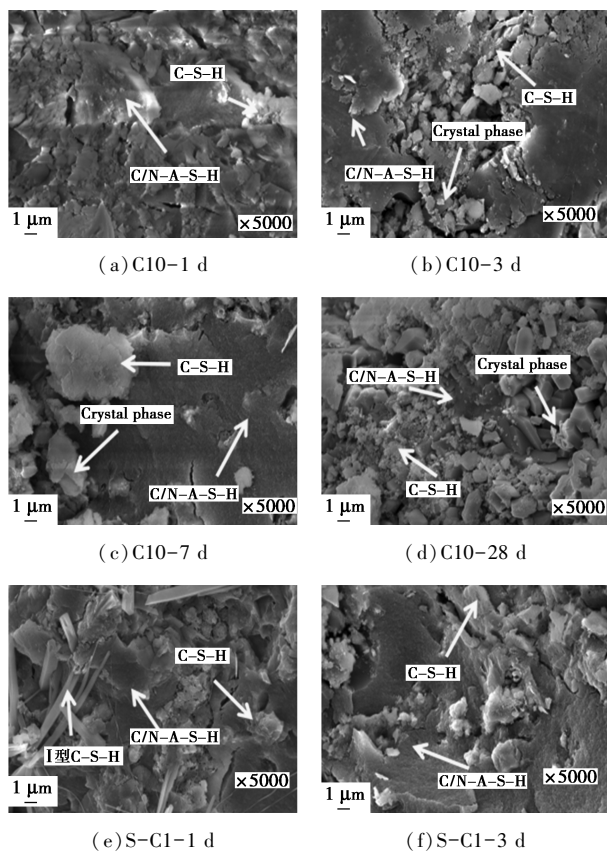


图 7 样品的 SEM 图谱

图 7(a) ~ (d) 表示 C10 组在不同养护龄期的 SEM 图谱,随养护龄期发展,1 d 和 7 d 时表面较为平整,3 d 和 28 d 时则较为粗糙。28 d 时出现大量晶相结构,通过 XRD 分析得知该晶型可能为培长石和钙长石,且在 3 d 时开始出现方解石,28 d 时方解石大量出现,并且此现象在 XRD 与 FT-IR 分析中也有体现。

通过与 DZ 组 C10 组对比,发现掺加 SDA 和

RM 后会出现 I 型 C-S-H 和文石,而钠长石、培长石和钙长石晶相则大量减少。S-C1 和 R-C1 样品随养护龄期发展,1 d 时表面较为平整,7 d 时表面出现大量致密的结构,3 d 和 28 d 时则较为粗糙,这些现象均可说明样品石英峰的变化规律。随着 SDA 和 RM 掺量的增加,加速了 I 型 C-S-H 和文石的生成,S-C1 组在 7 d 时大量生成,而 S-C2 组在 3 d 时就已大量生成。掺入 SDA 和 RM 越多,对应了前期强度的升高趋势,I 型 C-S-H 和文石后期的分解与转化,基体裂隙增多,力学性能上表现为抗压强度下降。随着 RM 的增加,28 d 微观形貌由平整光滑变成不规则粗糙的趋势,说明了地聚反应的持续减弱。

4 结论

(1)此文探究了 SDA 和 RM 对碱激发 CFB-FA 体系的调控作用,结果表明 SDA 和 RM 对碱激发 CFB-FA 体系凝结时间和抗压强度调控的差异性,SDA 通过 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 促凝,RM 因惰性硅铝占比高而缓凝。

(2)掺 SDA 和 RM 均加速了 I 型 C-S-H 和文石的生成,而掺 SDA 实验会更明显,I 型 C-S-H 和文石的出现与消亡与强度息息相关,使其前期强度高,后期强度倒缩。掺 SDA 后硅酸三钙和碳酸钙含量减小,C-S-H 凝胶增加,掺 RM 后硅酸三钙和碳酸钙含量无明显变化,但 C-S-H 凝胶减少。

(3)通过合理选择和搭配固废配比,可以有效改善碱激发材料的性能,此文详细量化了 SDA 和 RM 的掺量,可以自由进行凝结时间调控,可以在前期获得较高的强度发展。拓展了其在工程中的应用范围,研究成果将为工业固体废弃物的资源化利用提供理论基础和技术途径。

(4)在进行 SDA 和 RM 对碱激发 CFB-FA 体系调控时,建议 SDA 掺量控制在 8% 以内以平衡促凝与强度发展,RM 掺量 4% 时既可缓凝且后期强度未出现倒缩的现象,此时对比碱激发 CFB-FA 体系 28 d 强度仅降低了 10.34%。

参考文献

- [1] Tong Y, Wang K, Liu J, *et al.* Refined assessment and decomposition analysis of carbon emissions in high-energy intensive industrial sectors in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 872: 162161.
- [2] Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones M W, *et al.* Global carbon budget 2024 [J]. *Earth System Science Data*, 2025, 17: 965-1039.
- [3] Chen P, Shi Z, Cao S, *et al.* Mechanical properties of alkali-activated slag lightweight aggregate concrete [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 359: 132136.
- [4] Sun Y, Zhang S, Rahul A V, *et al.* Rheology of alkali-activated slag pastes: New insight from microstructural investigations by cryo-SEM [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 157: 106806.
- [5] Gholampour A, Danish A, Ozbakkaloglu T, *et al.* Mechanical and durability properties of natural fiber-reinforced geopolymers containing lead smelter slag and waste glass sand [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 352: 129043.
- [6] El-Yamany H E, El-Salamawy M A, El-Assal N T. Microstructure and mechanical properties of alkali-activated slag mortar modified with latex [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 191: 32-38.
- [7] 倪振坤, 薛力梨, 丁艳玲, 等. 脱硫石膏对碱激发胶凝材料性能及微观结构的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2024, (8): 2933-2940, 2951.
- [8] Sun J, Guo Y, Meng Y, *et al.* Effects of silicate modulus and GBFS content on shrinkage of alkali-activated steel slag cementitious material [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2025, 91: 103015.
- [9] Zhang W, Yu H, Yin B, *et al.* Effects of recycled carbon fibers on mechanical and piezoresistive properties and environmental impact in alkali-activated cementitious materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 450: 141902.
- [10] Zhu H, Yang S, Wu C, *et al.* Effect of calcium carbide residue dosage on the workability and mechanical properties of geopolymer filling cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 470: 140649.
- [11] Zhou M, Chen P, Chen X, *et al.* Study on hydration characteristics of circulating fluidized bed combustion fly ash (CFBCA) [J]. *Construction & Building Materials*, 2020, 251: 118993.
- [12] Fang D, Liao X, Zhang X, *et al.* A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 436-445.
- [13] Wang Y, Liu X, Tang B, *et al.* Effect of Ca/(Si+Al) on red mud based eco-friendly revetment block: Microstructure, durability and environmental performance [J]. *Construction & Building Materials*, 2021, 304: 124618.
- [14] Zhang W, Liu X, Wang Y, *et al.* Binary reaction behaviors of red mud based cementitious material: Hydration characteristics and Na⁺ utilization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124592.
- [15] Wang S, Wu K, Yang Z, *et al.* Long-term (2 years) drying shrinkage evaluation of alkali-activated slag mortar: Experiments and partial factor analysis [J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2023, 18: e01956.
- [16] Giannopoulou I, Dimas D, Maragkos I, *et al.* Utilization of metallurgical solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials [J]. *Global Nest*, 2009, 11(2): 127-136.

(下转第 210 页)

接合成中间体 3,产率可达 75.6%。

(3)合成中间体 5 时最佳物料摩尔比是 1:1.5,反应时间 15 h。

(4)最后生成目标产物步骤的最佳物料摩尔比是 1:1.5、反应温度 60℃、反应时间为 15 h。

优化后的合成路线操作简单,无需使用剧毒、高危险试剂,反应条件温和,不需色谱纯化,成本低,收率较高,适合工业化放大生产。

参考文献

- [1] 罗欣,成鹏,陆茵,等.丁氨酸调控胆汁酸代谢和肠道屏障改善胆汁淤积肝病的研究[J].南京中医药大学学报,2024,40(4):350-358.
- [2] Rahman A A S, Brogi S, Gabr T M. Lithocholic acid derivatives as potent modulators of the nuclear receptor ROR γ t [J]. RSC Advances, 2024, 14(5):2918-2928.
- [3] 王伟,王湘钧,杨传鑫,等.胆囊癌病人血清胆汁酸浓度变化及其预警价值[J].腹部外科,2023,36(4):261-268.
- [4] Jasso M E M, Villanueva P J, Rodríguez A G J, et al. 3-Benzylamino-methyl lithocholic acid derivatives exhibited potent and selective uncompetitive inhibitory activity against protein tyrosine phosphatase 1B (PTP1B) [J]. ACS Omega, 2024, 9(30):33224-33238.
- [5] 章林聪,吴家胜,田甜,等.基于网络药理学的茵陈术附汤抗石胆酸诱导的胆汁淤积性肝损伤作用机制研究[J].药学报,2023,58(11):3366-3378.
- [6] 唐世珍,郭志梅,聂开立,等.阿苯达唑-胆酸衍生物的制备、表征、跨膜转运及降解评价[J].药物评价研究,2024,47(8):1860-1868.
- [7] Chen H Q, Liu Z K, Gao L X, et al. Synthesis and biological evaluation of 3-amino-4,4-dimethyl lithocholic acid derivatives as novel, selective, and cellularly active allosteric SHP1 activators [J]. Molecules, 2023, 28(6):2488.
- [8] González C M, Gaikwad S, Lasanta G, et al. Design, synthesis and evaluation of side-chain hydroxylated derivatives of lithocholic acid as potent agonists of the vitamin D receptor (VDR) [J]. Bioorganic Chemistry, 2021, 115:105202.
- [9] 张倚鸣,冉启军,程敏,等.熊去氧胆酸有关物质的合成[J].中国医药工业杂志,2023,54(4):533-539.
- [10] 郑苗,常超,苏琪,等.功能性胆汁酸生物合成及应用研究进展[J].食品科学,2025,46(1):255-265.
- [11] Namegawa K, Iida K, Omura K, et al. Chemical synthesis of rare natural bile acids: 11 α -Hydroxy derivatives of lithocholic and chenodeoxycholic acids [J]. Lipids, 2018, 53(4):403-411.
- [12] 纪敏,林柏良,邓生菊,等.正交设计优化胆膏中胆汁酸的提取工艺[J].湖北农业科学,2021,60(1):104-107,113.
- [13] 卢茂芳,尹伟成,王福东,等.熊去氧胆酸的合成工艺改进[J].中国医药工业杂志,2015,46(10):1058-1059.
- [14] 魏霞,文小清,母慧聪,等.奥贝胆酸关键中间体杂质的设计与合成[J].合成化学,2021,29(9):753-758.
- [15] 何海兵,戴红,高立信,等.石胆酸类似物的设计、合成及其蛋白酪氨酸磷酸酯酶 1B 抑制活性[J].有机化学,2016,36(11):2670-2676.
- [16] 李永威,刘建伟,李玉波,等.金属掺杂 TiO₂ 催化剂制备及其催化合成 N-甲基氧化吗啉[J].精细化工,2022,39(2):337-344. ■
- [17] Liu J, Yan Y, Li Z, et al. Investigation on the potassium magnesium phosphate cement modified by pretreated red mud: Basic properties, water resistance and hydration heat [J]. Construction and Building Materials, 2023, 368:130456.
- [18] Chen J, Qian C, Song H. A new chemo-mechanical model of damage in concrete under sulfate attack [J]. Construction and Building Materials, 2016, 115:536-543.
- [19] 王爱国,郑毅,张祖华,等.碱激发材料与普通硅酸盐水泥和混凝土的耐久性能比较[J].工程,2020,(6):237-261.
- [20] El-Hassan H, Shao Y, Ghoulh Z. Reaction products in carbonation-cured lightweight concrete [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25(6):799-809.
- [21] 杨慧慧,张健,汪越,等.不同晶型碳酸钙对水泥浆体微观结构和性能演变的影响[J].硅酸盐学报,2025,53(2):349-366.
- [22] Lin Y, Xu D, Zhao X. Properties and hydration mechanism of soda residue-activated ground granulated blast furnace slag cementitious materials [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2021, 14(11):2883.
- [23] Jose A, Nivitha M R, Krishnan J M, et al. Characterization of cement stabilized pond ash using FT-IR spectroscopy [J]. Construction and Building Materials, 2020, 263(6):120136.
- [24] Shi Z, Shi C, Wan S, et al. Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 11(113):55-64.
- [25] Zhang W, Gu J, Zhou X, et al. Circulating fluidized bed fly ash based multi-solid wastes road base materials: Hydration characteristics and utilization of SO₃ and f-CaO [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316:128355.
- [26] Feng Y, Yang Q, Chen Q, et al. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of granulated copper slag modified with CaO [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 9(232):1112-1120.
- [27] Donatello S, Kuenzel C, Palomo A, et al. High temperature resistance of a very high volume fly ash cement paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 1(45):234-242.
- [28] Ke G, Li Z, Jiang H. Study on long-term solidification of all-solid waste cementitious materials based on circulating fluidized bed fly ash, red mud, carbide slag, and fly ash [J]. Construction and Building Materials, 2024, 427:136284.
- [29] Li Z, Ke G, Jiang H, et al. Optimization of proportions and solidification mechanism of all-solid waste cementitious materials based on circulating fluidized bed fly ash, calcium carbide slag, and red mud [J]. Case Studies in Construction Materials, 2024, 7(20):e03333.
- [30] Ashraf W, Olek J. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 93:85-98.
- [31] Silva P D, Bucea L, Moorehead D R, et al. Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28:613-620. ■

(上接第 205 页)