

碱激发矿渣 - 粉煤灰 - 污泥灰地聚合物基本性能研究

肖 惊, 唐旭光, 李灵杰, 贺成斌, 陈秋南

(湖南科技大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:为解决固体废弃物资源利用和城市低碳绿色发展问题,文章以矿渣(GGBS)和污泥灰(SSA)部分替代粉煤灰(FA)为主要原料,以水玻璃和 NaOH 溶液作为激发剂,在常温下制备碱激发胶凝材料(AACM),并采用正交试验分析水胶比(A)、水玻璃模数(B)及液固比(C)对地聚合物性能的影响规律。结果表明:当 SSA 掺量为 10% (质量分数)时,水胶比 0.5、水玻璃模数 1.1、液固比 0.4 为最优配比,制备的 AACM 净浆初、终凝时间分别延长 23.1%、62.3%,砂浆流动度降低 17.24%,28 d 抗压强度达 54.4 MPa,抗折强度达 7.75 MPa。三因素对工作性能的影响权重为 $A > B > C$,对抗压、抗折强度的影响权重为 $A > C > B$ 。

关键词:污泥灰; 碱激发胶凝材料; 工作性能; 力学性能; 正交试验

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

文章编号: 1673-8993(2025)10-0046-07

doi:10.13402/j.gcjs.2025.10.124

Fundamental performance investigation of alkali-activated slag-fly ash-sewage sludge ash geopolymer

XIAO Jing, TANG Xuguang, LI Lingjie, HE Chengbin, CHEN Qiunan

(College of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China)

Abstract: In order to address the challenges of solid waste resource utilization and low-carbon urban development, this study prepared alkali-activated cementitious materials (AACM) at ambient temperature using ground granulated blast-furnace slag (GGBS) and sewage sludge ash (SSA) as partial replacements for fly ash (FA), with sodium silicate and NaOH solutions as alkaline activators. The orthogonal experimental method was employed to investigate the effects of water-to-binder ratio (A), sodium silicate modulus (B), and liquid-to-solid ratio (C) on the performance of geopolymers. Results demonstrated that the optimal mix proportion included 10% SSA (mass fraction), water-to-binder ratio of 0.5, sodium silicate modulus of 1.1, and liquid-to-solid ratio of 0.4. This formulation extended the initial and final setting times of AACM paste by 23.1% and 62.3%, respectively, reduced mortar fluidity by 17.24%, while achieving 28-day compressive and flexural strengths of 54.4 MPa and 7.75 MPa. The order of influence significance was determined as $A > B > C$ for workability parameters, and $A > C > B$ for both compressive and flexural strength development.

Key words: sewage sludge ash; alkali-activated cementitious materials; workability; mechanical properties; orthogonal experiment

硅酸盐水泥在建筑领域长期占据主导地位,但其生产伴随着高能耗和高碳排放问题,每吨水泥约排放 0.6~0.9 t CO₂,贡献全球 7%~8% 的温室气体总量^[1-2]。与此同时,我国固体废弃物

年排放量已超 5 亿吨,其中矿渣(ground granulated blast furnace slag, GGBS)、粉煤灰(fly ash, FA)和水厂污泥灰(sewage sludge ash, SSA)的传统填埋处置易引发二次污染风险与土地占用问题^[3-5]。

收稿日期: 2025-04-24

作者简介: 肖 惊(2000—),男,硕士研究生,从事固体废弃物资源化利用、混凝土材料等方面的研究。

碱激发胶凝材料(alkali-activated cementitious materials, AACM)通过碱性激发剂与含硅铝质固废反应形成胶凝产物,其碳排放量较水泥降低约80%,兼有固废资源化优势,成为极具潜力的水泥代替材料^[6-7]。

近年来,已有越来越多的研究者开展了碱激发材料的研究。ZHOU等^[8]利用垃圾焚烧飞灰与偏高岭土制备了具有一定抗压强度的AACM。郭志坚等^[9]发现GGBS/FA基材料可改善混凝土耐久性。王海荣等^[10]研究了液固比和GGBS掺量对碱激发FA-GGBS固化镉污染土的强度影响,发现GGBS掺量对强度影响较小。CHEN等^[11]通过GGBS-SSA体系制备出28d抗压强度达32.8MPa的AACM。然而,现有研究多局限于GGBS、FA等传统的二元体系,对SSA等新兴固废的协同利用研究不足,难以满足多元固废协同处置需求。在“双碳”战略背景下,构建SSA-GGBS-FA三元体系,实现固废资源再利用与碳减排协同增效,已成为当前的研究热点。

基于此,本文以SSA、GGBS、FA这3种固废为研究对象,以水玻璃和NaOH溶液作为复合碱激发剂,研究污泥灰掺量、水胶比、水玻璃模数、液固比对AACM的基本性能影响规律,同时结合X射线粉末衍射仪(x-ray powder diffractometer, XRD)对其矿物组成进行分析,探究三元体系搭配的最优组合,以便为固废协同利用与低碳建材开发提供理论支撑。

1 试验原料与方案

1.1 原料

固体原料:SSA取自湖南怀化自来水厂脱水污泥,经粉碎机磨细备用。GGBS购自山东潍坊某公司。FA购于九七建材I级灰。原材料的主要氧化物组分利用X荧光光谱仪(XRF)分析,结果如表1所示。

细集料:采自湖南湘江湘潭段天然河砂,细度模数为2.3。

碱激发剂:水玻璃由浙江某公司提供,模数为3.3,波美度为38.5,Na₂O质量分数为8.53%,SiO₂质量分数为26.98%。NaOH为分析纯,购买自深圳某公司。通过向水玻璃溶液中添加NaOH调节模数至0.9~1.3,将所制碱激发剂溶液需在室温下陈化24h,以确保硅酸盐充分水解。

1.2 试验方案

设计单因素试验,探究SSA和FA的最佳掺量对地聚合物砂浆性能的影响。参考文献[12-13],假定水胶比为0.5,水玻璃模数为1.1,液固比为0.4,对照组:A0;实验组:A1~A4。为减少数据误差,每组设置3个试件。水胶比定义为碱激发剂溶液中的水和外加水与胶凝材料的质量比,液固比定义为碱激发剂溶液与胶凝材料质量比,SSA掺量定义为SSA取代FA的替代率。

表1 地聚合物原料化学组成和烧损(质量分数)

原材料	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧损	其他
SSA	5.57	7.66	0.49	21.43	2.92	38.34	—	0.88	0.90	12.70	4.80	4.39
GGBS	34.00	0.91	1.62	20.05	6.21	34.26	0.43	0.28	1.91	—	0.26	—
FA	5.50	11.85	0.82	34.20	0.95	41.21	1.11	0.41	0.82	—	3.00	0.13

表2 试验材料用量

编号	SSA	GGBS	FA	水玻璃	NaOH	水	砂
A0	0	225	225.00	146.18	33.82	130.73	1 350
A1	11.25	225	213.75	142.53	32.97	127.46	1 350
A2	22.50	225	202.50	138.88	32.13	124.19	1 350
A3	33.75	225	191.25	135.22	31.28	120.92	1 350
A4	45.00	225	180.00	131.57	30.44	117.65	1 350

为研究不同水胶比(A),水玻璃模数(B),液固比(C)对地聚合物砂浆力学性能的影响,基于单因素试验结果,采用 $L_9(3^3)$ 正交试验设计,因素水平如表3所示,各组试验配比及材料用量如表4所示。

表3 因素水平

水平	因素		
	A	B	C
1	0.45	0.9	0.3
2	0.50	1.1	0.4
3	0.55	1.3	0.5

1.3 试验方法

净浆凝结时间的测定参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)执行;净浆和砂浆流动度的测试依据《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419—2005)进行;力学性能测试遵循《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671—2021),采用规格为40 mm×40 mm×160 mm的砂浆试件,按每组3个试件进行,在标样室内养护至7、14、28 d,测试不同龄期的抗压

强度和抗折强度。微观表征采用D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪(XRD)分析矿物组成。

1.4 激发机理

地聚合反应是硅铝材料经碱激发快速形成三维网状聚合物的过程^[14]。目前普遍认为^[15-16],地聚合物的形成过程由硅铝单体溶出、单体重构、缩聚反应3个阶段构成。

硅铝质材料的Al-O键和Si-O键在复合激发剂溶液中断裂解聚,释放出活性硅铝单体。溶解后硅和铝单体通过脱羟基反应重组,并与溶液中的 Na^+ 反应生成富铝凝胶低聚体。随后,凝胶相包裹游离的 Na^+ ,在此过程中,富铝凝胶中的 AlO_4 四面体逐渐被 SiO_4 四面体取代,形成富硅凝胶低聚体。低聚体进一步聚合,最终形成三维网状结构的地聚合物材料。地聚合物的反应机理如式(1)~(4)及图1所示。

2 结果与讨论

2.1 污泥灰掺量对性能的影响

SSA掺量对工作性能的影响,如图2所示。

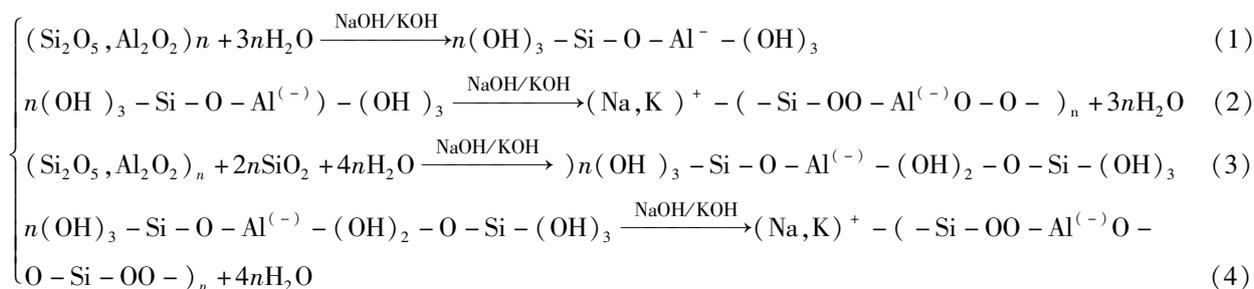


表4 正交试验配合比

kg/m³

编号	试验方案	A	B	C	试验材料用量						
					SSA	GGBS	FA	水玻璃	NaOH	水	砂
H1	A ₁ B ₁ C ₁	0.45	0.9	0.3	22.5	225	202.5	98.35	29.90	128.95	1350
H2	A ₁ B ₂ C ₂	0.45	1.1	0.4	22.5	225	202.5	138.88	32.13	102.81	1350
H3	A ₁ B ₃ C ₃	0.45	1.3	0.5	22.5	225	202.5	181.24	32.51	75.50	1350
H4	A ₂ B ₁ C ₂	0.50	0.9	0.4	22.5	225	202.5	131.13	39.87	129.18	1350
H5	A ₂ B ₂ C ₃	0.50	1.1	0.5	22.5	225	202.5	173.59	40.16	101.80	1350
H6	A ₂ B ₃ C ₁	0.50	1.3	0.3	22.5	225	202.5	108.74	19.51	143.62	1350
H7	A ₃ B ₁ C ₃	0.55	0.9	0.5	22.5	225	202.5	163.91	49.84	129.42	1350
H8	A ₃ B ₂ C ₁	0.55	1.1	0.3	22.5	225	202.5	104.16	24.10	167.95	1350
H9	A ₃ B ₃ C ₂	0.55	1.3	0.4	22.5	225	202.5	144.99	26.01	141.62	1350

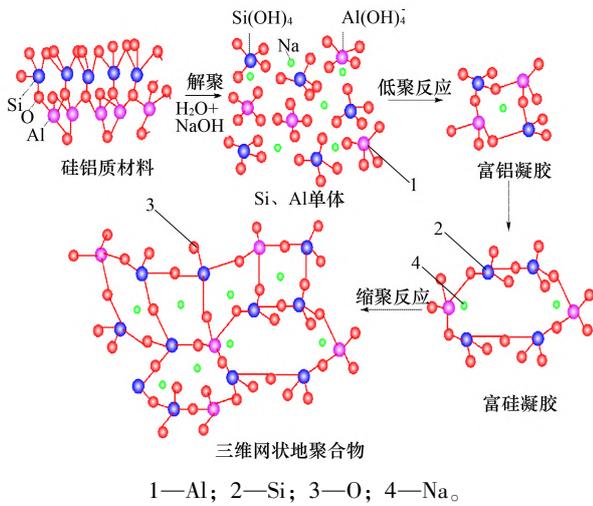
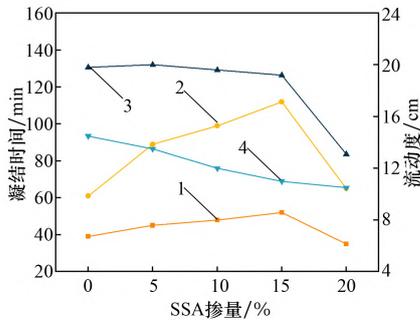


图 1 地聚合物反应机理



1—初凝时间; 2—终凝时间;
3—净浆流动度; 4—砂浆流动度。
图 2 SSA 掺量对工作性能的影响

由图 2 可知, 与未掺 SSA 组相比, 当 SSA 掺量为 5% ~ 15% 时, 净浆初凝时间延长 15.4% ~ 33.3%, 终凝时间延长 45.9% ~ 83.6%, 净浆流动度先增后减, 5% 掺量时流动度最佳达 20 cm。从图中可以看出, 随着 SSA 掺量的增加, 砂浆流

动度下降 27.59%。因为 SSA 在强碱环境解聚反应消耗 OH⁻ 致碱度降低阻碍早期水化使凝结时间滞后, 碱性水解时分子链展开且氢键成桥式结构阻碍水分子流动导致浆体黏度升高和流动度下降。

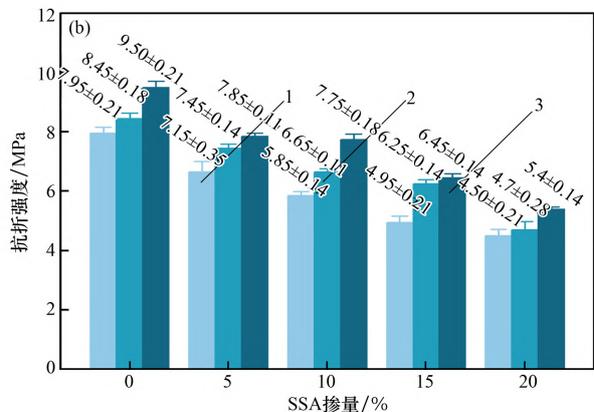
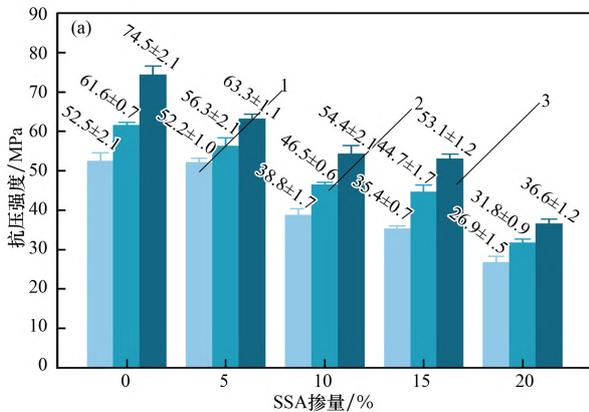
SSA 掺量对强度的影响, 如图 3 所示。由图 3 可知, 在相同的养护龄期下, 随着 SSA 掺量从 5% 增加到 20%, 地聚合物砂浆的力学性能呈现出递减的趋势, 28 d 抗压强度和抗折强度分别下降 8.92% ~ 47.34%、17.37% ~ 43.16%。由于 AACM 的强度主要来自于 FA 和 GGBS 中的高活性硅铝质量分数而 SSA 中的铝硅质量分数和活性远低于 FA, 导致体系中的硅铝质量分数明显不足, 从而影响了力学性能。

综合各因素的影响, 确定 SSA 掺量为 10% 时, 地聚合物砂浆终流动性为 12.0 cm 且早期强度高, 7 d 抗压强度和抗折强度分别达到 38.8、5.85 MPa。

2.2 正交试验结果分析

2.2.1 工作性能

正交试验的工作性能如图 4 所示。由图 4 可知, 随着水胶比从 0.55 降至 0.45, 新拌浆体的流动度下降了 27.14%。随着水玻璃模数的增加, 浆体黏度增加从而导致流动度不断减少。对 H3 组进行分析, 发现低水胶比与高模数的组合对流动度抑制作用最明显, 这是因为高水玻璃模数通过增加浆体黏度加剧了颗粒团聚。当液固比随水胶比的升高而增加时, 流动度呈先上升后下降的趋势, 在液固比为 0.4 时流动度最佳。对比 H3 与 H9 组



(a) 抗压强度; (b) 抗折强度
时间/d: 1—7; 2—14; 3—28。

图 3 SSA 掺量对强度的影响

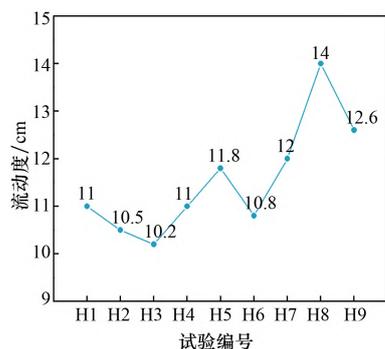


图 4 正交试验的工作性能

发现,在相同模数和不同水胶比下,液固比从 0.5 降到 0.4 反而使流动度从 10.2 cm 提升至 12.6 cm。这说明液固比对流动度的影响和水胶比有关,即当水胶比较低时,增加液固比可能因溶液过黏而适得其反;而高水胶比下,适度降低液固比可优化液相黏度与自由水的平衡。

2.2.2 力学性能

各因素水平效应图如图 5 所示。由图 5(a)可知。随着水胶比从 0.45 增至 0.55, AACM 的 7 d 抗压强度由 52.0 MPa 降至 40.9 MPa, 降低 21.35%, 抗折强度由 6.85 MPa 降至 5.05 MPa, 降低 26.28%; 28 d 抗压强度由 57.3 MPa 降至 47.0 MPa, 降低 17.98%, 抗折强度由 7.93 MPa 降至 6.75 MPa 降低 14.88%。表明水在地聚合物砂浆反应中有重要作用。水胶比过低,浆体流动性与工作性能差,影响原料溶解与离子运输。而水胶比过高,过多水分在凝胶中成孔隙,降低强度。

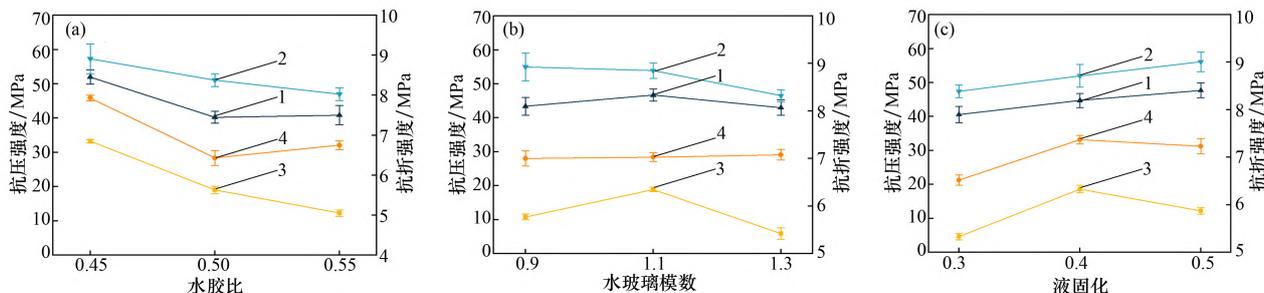
由图 5(b)可知,随着水玻璃模数增大, AACM 的 7 d 抗压、抗折强度先增加后减少,在模数 1.1 时,早期强度最大。28 d 抗压强度则持续

下降,28 d 抗折强度略微增加。当水玻璃模数较低时,在强碱性环境下会促进体系中的硅铝酸盐快速溶解,加快地聚合反应,但过量的 Na^+ 会抑制矿渣的水化反应。当水玻璃模数逐渐增加后, Na_2O 质量分数不断减少,在弱碱性环境下,此时矿渣中的 CaO 更易溶解,但地聚合反应的水平较低反而导致强度降低。需要平衡水化反应和地聚合反应,当水玻璃模数为中等时,在中等碱性环境下,不仅能促进 FA 和 SSA 的地聚合反应还能加速 GGBS 的水化反应,生成两种互相填充的 N-A-S-H 和 C-S(A)-H 凝胶^[17]。

由图 5(c)可知,随着液固比的增加 AACM 的抗压强度持续增加,而抗折强度先增加后减少,在液固比为 0.4 时,28 d 抗折强度达到 7.37 MPa。在低液固比条件下,体系中 Na_2O 质量分数不足,FA、SSA 和 GGBS 中的 Al-O、Si-O、Ca-O 键不能完全断裂解聚,且活性离子溶出量低,影响地聚合与水化反应,无法形成致密的凝胶网络结构。随着液固比的增加,液相中碱度和游离 SiO_2 质量分数不断增加,活性铝硅组分的解聚、缩聚反应速率加快,也在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 催化下游离 SiO_2 的水化反应活性增强,提高了地聚合物砂浆的力学性能^[18]。

2.3 极差分析

采用正交设计助手软件对正交试验工作性能和 28 d 强度测试结果进行极差分析,结果如表 5 所示。表 5 中: \bar{K}_j 表示第 i 因素第 j 水平的平均值, R_j 为极差。通过极差分析可知,各因素的最优水平取决于 \bar{K}_j (\bar{K}_j 越大,该水平越优),而 R_j 值越大,表明该因素对结果的影响越显著。



(a) 水胶比; (b) 水玻璃模数; (c) 液固比
时间/d: 1—7; 2—28; 3—7; 4—28。

图 5 各因素水平效应对地聚合物性的影响

表5 正交试验极差分析结果

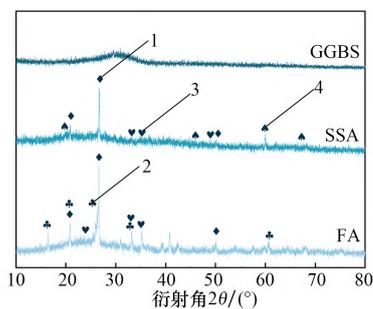
指标	极差	因素			最优水平	影响权重
		A	B	C		
工作性能	\bar{K}_{1j}	10.57	11.33	11.93	$A_3B_2C_1$	$A > B > C$
	\bar{K}_{2j}	11.20	12.10	11.37		
	\bar{K}_{3j}	12.87	11.20	11.33		
	R_j	2.30	0.90	0.60		
28 d 抗折强度	\bar{K}_{1j}	7.93	7.00	6.52	$A_1B_2C_2$	$A > C > B$
	\bar{K}_{2j}	6.43	7.03	7.37		
	\bar{K}_{3j}	6.75	7.08	7.23		
	R_j	1.50	0.08	0.85		
28 d 抗压强度	\bar{K}_{1j}	57.30	55.07	47.40	$A_1B_1C_3$	$A > C > B$
	\bar{K}_{2j}	51.17	53.93	52.00		
	\bar{K}_{3j}	47.00	46.47	56.07		
	R_j	10.30	8.60	8.67		

根据表5中 R_j 和 \bar{K}_{ij} 分析可知,在实验参数范围内,工作性能的影响权重为 $A > B > C$,最优配合比组合为 $A_3B_2C_1$,此时地聚合物砂浆的流动性最佳;28 d抗折和抗压强度的影响权重为 $A > C > B$,以抗折强度为主的最优配合比为 $A_1B_3C_2$,以抗压强度为主的最优配合比组合为 $A_1B_1C_3$ 。

综合平衡砂浆的工作性能和力学性能,最终确定最优配合比组合为 $A_2B_2C_2$,当水胶比0.5、水玻璃模数1.1、液固比0.4时,28 d抗压和抗折强度分别达到54.4 MPa和7.75 MPa。

2.4 XRD 分析

原材料XRD图谱,如图6所示。



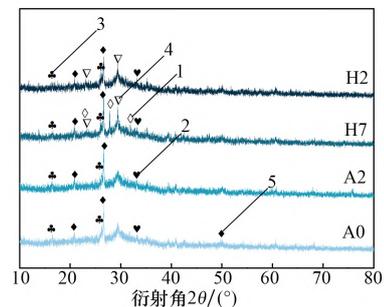
1—石英;2—莫来石;3—赤铁矿;4—氧化铝。

图6 原材料XRD图谱

由图6可知,GGBS的XRD图谱中在 $25^\circ \sim 35^\circ$ 范围出现宽缓的馒头峰,无明显结晶相,表明其物相组成主要为玻璃相,故具有较强的活性成分。SSA以硅酸盐和铝酸盐为主,在 26.6° 处对应石英特征峰,叠带着非晶态铝硅酸盐宽峰。FA在

16.4° 处尖锐的莫来石峰与 26.6° 石英峰、 33.2° 赤铁矿峰构成了稳定的三角峰群,结晶相较多导致活性较低。

28 d AACM净浆XRD图谱,如图7所示。



1—钙长石;2—赤铁矿;3—莫来石;
4—方解石;5—石英。

图7 28 d AACM净浆XRD图谱

由图7可知,在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 衍射角范围内,所有样品均呈现出宽缓的散射峰,表明有无定形凝胶生成。各配比样品的衍射峰形态整体较为接近,主要特征峰均来源于原料中未完全反应的结晶相。 16.4° 和 26.0° 位置的尖峰对应莫来石结构,而 26.6° 和 33.2° 的衍射信号分别来自石英和赤铁矿。其中,A2样品的衍射峰在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 区间表现出更为平滑的峰形特征,表明凝胶网络结构更加致密。A0样品中出现的 26.6° 石英峰和 16.4° 莫来石峰,反映出大量玻璃体未参与反应,导致凝胶结构的发育不够充分。此外,H2和H7样品在 29.4° 处对应方解石的形成,推测是矿渣中活性

Ca⁺ 在高碱环境下发生了表面碳化反应,不利于材料的长期耐久性,且 H7 样品在 27.9° 附近出现了钙长石的衍射信号,这种铝硅酸盐结晶相的形成可能会破坏凝胶连续性,增加孔隙率,导致力学性能下降。

3 结 论

(1) 当 SSA 掺量为 10% 时,地聚合物砂浆凝结时间快且流动性较好,早期强度高,7 d 抗压强度和抗折强度分别为 38.8、5.85 MPa。

(2) 确定最优配比(A₂B₂C₂)使地聚合物砂浆在保持良好流动性的同时,28 d 抗压和抗折强度分别达到 54.4、7.75 MPa。其中,3 个因素对强度的影响程度由大到小为:水胶比 > 液固比 > 水玻璃模数。

(3) A2 的凝胶化程度高于 H7,其宽缓散射峰(20°~40°)表明致密的 N-A-S-H/C-A-S-H 交联网络;而 H2 因水胶比更低,28 d 强度达 58.5 MPa。H7 中钙长石与方解石的共存导致凝胶连续性劣化,力学性能较 A2 下降。

参考文献:

- [1] 郭晓璐,李寅雪,袁淑婷. 水泥生命周期评价及其低环境负荷研究进展[J]. 建筑材料学报,2023,26(6): 660-669;677.
- [2] 吴跃. 欧洲碳中和路线图为水泥减碳提供借鉴[N]. 中国建材报,2021-12-15(001).
- [3] 再协. 2020 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[J]. 中国资源综合利用,2021,39(1):4.
- [4] AMANDEEP S S, RAFAT S, Gurpreet S. Review on the effect of sewage sludge ash on the properties of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2024, 449: 138296.
- [5] XU Y, GONG H, DAI X. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge: achievements and perspectives [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(4):230-247.
- [6] 王聪. 碱激发胶凝材料的性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006,5.
- [7] 刘旋,万明宇,施国栋,等. 木质纤维碱激发地聚合物胶凝材料的制备及力学性能研究[J]. 金属矿山, 2024(8):252-258.
- [8] ZHOU Y T, YU P, YANG H T, et al. Utilization of municipal solid waste incinerator fly ash under high temperature sintering and alkali excitation for use in cementitious material[J]. Journal of Building Engineering, 2024,94:110005.
- [9] 郭志坚,李文凯. 碱激发矿渣/粉煤灰复合混凝土性能研究[J]. 中外公路,2022,42(5):216-220.
- [10] 王海荣,朱志铎,浦少云,等. 碱激发粉煤灰-矿渣固化镉污染土的影响因素分析[J]. 东南大学学报(自然科学版),2021,51(6):1025-1032.
- [11] CHEN Z, LI J S, ZHAN B J, et al. Compressive strength and microstructural properties of dry-mixed geopolymer pastes synthesized from GGBS and sewage sludge ash[J]. Construction and Building Materials, 2018,182:597-607.
- [12] 丁琴,陶明,李响. 地聚合物混凝土配比及力学性能研究[J]. 黄金科学技术,2022,30(2):243-253.
- [13] 郭家玮. 给水厂污泥-地聚合物基免烧砖与透水混凝土的制备及其性能研究[D]. 广州:广东工业大学, 2021.
- [14] 章定文,王安辉. 地聚合物胶凝材料性能及工程应用研究综述[J]. 建筑科学与工程学报,2020,37(5):13-38.
- [15] SHUBBAR A A, SADIQUE M, KOT P, et al. Future of clay-based construction materials-a review [J]. Construction and Building Materials, 2019,210:172-187.
- [16] DAVIDOVITS J. Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement [J]. Journal Materials Education, 1994, 16(2&3):91-139.
- [17] 崔潮,彭晖,刘扬,等. 矿渣掺量及激发剂模数对偏高岭土基地聚合物常温固化的影响[J]. 建筑材料学报,2017,20(4):536-542.
- [18] 刘俊霞,李忠育,张茂亮,等. 赤泥地聚合物水泥力学性能和聚合机理[J]. 建筑材料学报,2022,25(2): 178-183.