



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202303083 中图分类号 X705 文献标识码 A

陈烁宇, 杨静, 任昱杰, 等. 铝污泥灰改性混凝土水化及耐硫酸腐蚀特性[J]. 环境工程学报, 2023, 17(8): 2684-2694. [CHEN Shuoyu, YANG Jing, REN Yujie, et al. Hydration and sulfuric acid corrosion resistance of aluminum sludge ash modified concrete[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(8): 2684-2694.]

## 铝污泥灰改性混凝土水化及耐硫酸腐蚀特性

陈烁宇<sup>1,2</sup>, 杨静<sup>1,2</sup>, 任昱杰<sup>1,2</sup>, 张志强<sup>1,2</sup>, 卢金锁<sup>1,2</sup>,

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055

**摘要** 为探究铝污泥灰改性混凝土水化特性, 对煅烧后铝污泥灰按照不同掺量 (0%、10%、20%、30%) 制备试样并进行 XRD、TG、SEM 测试, 结合耐硫酸腐蚀实验分析其抗腐蚀特性。结果表明: 铝污泥灰掺量为 10%~20% 时, 可以提高混凝土的抗折抗压强度, 抗硫酸侵蚀性能在掺量为 20% 时最优。这是由于铝污泥灰的火山灰效应产生水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) 充填毛细孔隙所致, 微集料效应还可细化混凝土孔隙, 提高混凝土微观结构致密化水平; 另一方面, 铝污泥灰的掺入, 降低体系的 Ca/Si 比, 提高 Al/Si 比, 减少了水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub> 含量, 促进 C-A-H 等耐酸侵蚀物相的生成, 从而降低了侵蚀介质的侵入与腐蚀速度。本研究可为混凝土改性及耐蚀混凝土研发提供参考。

**关键词** 改性混凝土; 含铝污泥; 微结构; 耐蚀机理

近年来, 全球人口持续增长, 饮用水处理的需求随着人口增长而增加<sup>[1]</sup>, 给水处理所产生的污泥量也随之增长<sup>[2]</sup>。据调查, 一个常规水处理厂的给水污泥年产量能达到近  $1 \times 10^5$  t<sup>[3]</sup>, 中国每年产生超过  $2.6 \times 10^8$  t 的给水污泥<sup>[4]</sup>, 现阶段国内外对于污泥的处理方式有卫生填埋、直接排入自然水体、土地利用、建材资源化利用等<sup>[5]</sup>。在饮用水的处理过程中, 为了满足饮用水水质标准, 给水处理厂一般通过添加 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、聚合氯化铝 (PAC) 等常用混凝剂将原水中的悬浮物和胶凝物质从水中去除<sup>[6]</sup>, 从而产生大量含铝给水污泥<sup>[7]</sup>, 且通常情况下含铝给水污泥中铝含量约为  $(120 \pm 50)$  g·kg<sup>-1</sup><sup>[2]</sup>。传统给水污泥处置方法主要包括直接排入水体和作为城市垃圾焚烧减量化后填埋。给水污泥焚烧后有机质被碳化, 铝在污泥灰中被富集, 形成铝污泥灰 (铝含量 20%~40%), 铝污泥灰作为一种特殊的粘土, 其化学组分与传统火山灰材料如高炉矿渣粉、偏高岭土、粉煤灰相似<sup>[8]</sup>, 是一种关注度较低的补充胶凝材料, 具有潜在的应用价值<sup>[9]</sup>。

研究表明, 含铝地聚物及铝酸盐水泥等铝含量较高的材料可水化生成耐酸性较强的水化硅酸层<sup>[10]</sup>, 其具备较强酸中和能力、抑制产酸菌活性及高耐磨性等特点, 被证实可用于混凝土防腐<sup>[11]</sup>。使用铝含量较高的补充胶凝材料替代部分硅酸盐水泥也可达到类似铝酸盐水泥的耐蚀效果<sup>[12]</sup>, 这是因为掺和料经过高温预处理后存在活性 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 可参与到水化反应中提升胶凝体系致密度, 使过渡区致密化, 降低混凝土的孔隙率和渗透性<sup>[13]</sup>, 提高混凝土的抗压强度及耐久性<sup>[14-15]</sup>, 同时生成与铝酸盐水泥水化产物 C-(A)-S-H、C-A-H 等类似的水化产物, 呈现出抗腐蚀特性<sup>[16]</sup>。

本研究旨在探讨铝污泥灰改性混凝土水化特性及其在硫酸腐蚀环境下的微结构变化和耐腐蚀

收稿日期: 2023-03-14; 录用日期: 2023-05-30

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2022YFC3203203)

第一作者: 陈烁宇 (1999—), 女, 硕士研究生, 871027222@qq.com; 通信作者: 卢金锁 (1977—), 男, 博士, 教授, [lujinsuo@xauat.edu.cn](mailto:lujinsuo@xauat.edu.cn)

效果。基于对多地铝污泥灰物化特性研究,发现其主要成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,且氯离子含量低于 0.3%。本研究对铝污泥灰经煅烧预处理后,将掺量作为控制变量,以 0、10%、20%、30% 替代比与普通硅酸盐水泥混合,制备改性混凝土材料,对其宏观性能及微观变化等进行表征,讨论掺入铝污泥灰对混凝土材料力学性能和水化过程所产生的影响。并将改性混凝土试样浸泡在硫酸溶液(质量分数 1%)中,定期取出并进行表征,拟探究污泥掺量对改性混凝土耐硫酸腐蚀性能的影响规律及防腐机理,为在实际工程中的应用提供理论参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验原料

实验中采用符合《通用硅酸盐水泥》(GB175-2007)<sup>[17]</sup>标准的 P·O42.5 普通硅酸盐水泥,并通过 XRF 测试对比多地给水污泥主要成分,发现污泥主要组分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,结果如表 1 所示,最终选用西安曲江水厂给水污泥作为混凝土掺和料。为提高铝污泥灰的火山灰活性,将经过烘干、破碎、研磨后的污泥放置于马弗炉中在 800 °C 下煅烧 2 h,以降低其有机质含量,提高反应活性<sup>[18]</sup>。

表 1 给水污泥 XRF 测试结果

样品	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI	其它
曲江水厂污泥	1.59	35.58	32.26	6.25	0.42	1.36	1.59	0.28	0.92	19.04	0.71
南郊水厂污泥	4.01	34.16	30.76	6.98	0.45	1.02	1.44	0.56	1.18	18.87	0.57
南澳水厂污泥1	1.39	35.83	31.60	5.79	0.47	0.99	1.62	0.29	0.77	19.78	1.47
南澳水厂污泥2	3.98	33.94	29.54	5.31	0.51	0.98	0.87	0.38	1.65	20.09	2.75
水泥	56.12	19.84	9.63	5.67	0.68	2.37	1.95	0.17	1.44	1.58	0.55

### 1.2 实验配比

材料的配合比设计参考《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ55-2011)<sup>[19]</sup>,为比较研究不同铝污泥灰掺量对混凝土性能的影响,设置污泥代替比为 10%、20% 和 30%,制备水泥净浆(P)及砂浆(M)试样,净浆和砂浆试样的水灰比分别为 0.33 和 0.47,使用高效减水剂将浆体的流动度控制在参照组的±5 以内,配合比设计如表 2 所示。

### 1.3 实验方法

1) 水泥基复合材料制备方法。按照 4 种不同配合比,先将铝污泥灰与水泥(骨料)混合并搅拌 2 min 左右,然后加入高效减水剂继续搅拌 2 min,将混合均匀的净浆倒入 20 mm×20 mm×20 mm 的模具、混合均匀的砂浆倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中振实以去除气泡,放入恒温恒湿((25±0.5) °C, 96%)养护箱里养护至 7、28 d,分别编号标记。

2) 改性材料水化特性研究方法。参照《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081-2002)<sup>[20]</sup>中的相关标准进行混凝土抗折抗压强度测试。使用 X 射线衍射仪(Ultima

表 2 材料配合比设计

样品名称	水	砂子	水泥	污泥	减水剂	总质量	
砂浆	M-0	280	1 500	600	0	12	2 392
	M-10	280	1 500	540	60	12	2 392
	M-20	280	1 500	480	120	12	2 392
	M-30	280	1 500	420	180	12	2 392
净浆	P-0	26	0	80	0	1.6	107.6
	P-10	26	0	72	8	1.6	107.6
	P-20	26	0	64	16	1.6	107.6
	P-30	26	0	56	24	1.6	107.6

IV型), 扫描范围  $2\theta=5^{\circ}\sim 70^{\circ}$ ; 扫描电子显微镜 (Zeiss Sigma 300型); 热重分析仪 (STA2500型), 测试气氛为  $N_2$ , 升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  分析添加铝污泥灰后混凝土材料微观组成、结构变化及水化产物变化。

3) 腐蚀试验设计。试验所用硫酸的质量分数为 98%, 密度为  $1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 硫酸溶液按照《工业建筑防腐蚀设计标准》(GB/T50046-2018)<sup>[21]</sup> 配制质量浓度为 1% 的  $H_2SO_4$  溶液。将 4 种不同配比的试样浸泡在腐蚀溶液中 (试样与浸泡溶液体积比为 1:5)。

浸泡过程中用 pH 计 (pHS-25 型) 监测溶液 pH, 当酸溶液 pH 上升到 4 时更换新的腐蚀溶液。以 1 个月为周期取出试样, 观察外观形貌变化, 记录质量损失并在 3 个月腐蚀后通过 XRD、TG、SEM 探究混凝土材料内部的微观组成和结构的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水泥基复合材料性能分析

#### 1) 铝污泥灰对标准稠度需水量及凝结时间的影响。

水泥的标准稠度需水量及凝结时间是关系水泥砂浆和易性的重要指标, 当污泥掺入胶凝体系后可能会对其造成影响<sup>[22]</sup>。将 10%、20%、30% 的污泥掺入水泥净浆中, 按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T1346-2011)<sup>[23]</sup> 进行标准稠度需水量和凝结时间试验, 结果如表 3 所示: 在水泥中掺加铝污泥灰会增加水泥净浆的标准稠度需水量, 并且随着掺量的增加, 水泥标准稠度需水量也不断增加, 这是由于经过热处理后污泥脱水成为一种多孔的材料, 比表面积为  $55.154\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附水分子能力强, 使水泥标准稠度需水量上升。

表 3 显示标准水泥试样的初凝时间为 200 min, 终凝时间为 305 min。当掺入铝污泥灰后, P10、P20、P30 的初凝及终凝时间均有所降低, 且随着掺量的增加凝结时间呈降低趋势。这样的结果主要是因为在富含铝的胶凝体系中, 活性  $Al_2O_3$  的存在可以加速水泥浆体凝结, 表现出快速凝结及早期强度发展较快的现象<sup>[24-25]</sup>, 活性  $Al_2O_3$  与水泥水化产物  $Ca(OH)_2$  和石膏发生二次水化生成钙矾石。钙矾石是一种在水化早期出现的代表性产物, 经过热处理后的铝污泥灰中含有大量活性  $Al_2O_3$ , 从而缩短了铝污泥灰-水泥胶凝体系的凝结时间。

2) 铝污泥灰对混凝土力学性能的影响。不同掺量的铝污泥灰对混凝土抗折强度和抗压强度的影响如图 1 所示。

铝污泥灰的掺入明显提高了混凝土 7 和 28 d 龄期时的抗折和抗压强度。就不同掺量而言, 混凝土的抗折抗压强度随掺量增加而增大, 当掺量为 20% 以内时, 混凝土 7 d 抗折强度分别提高了 7.99% 和 11.11%, 抗压强度分别提高了 28.48% 和 25.82%。这是由于煅烧

表 3 污泥掺入量对标准稠度需水量及凝结时间的影响  
Table 3 Influence of sludge addition on water demand and setting time

编号	铝污泥灰掺量/%	标准稠度需水量/%	初凝时间/min	终凝时间/min
P-0	0	31.3	200	305
P-10	10	32.2	190	290
P-20	20	34.6	185	275
P-30	30	36.1	170	255

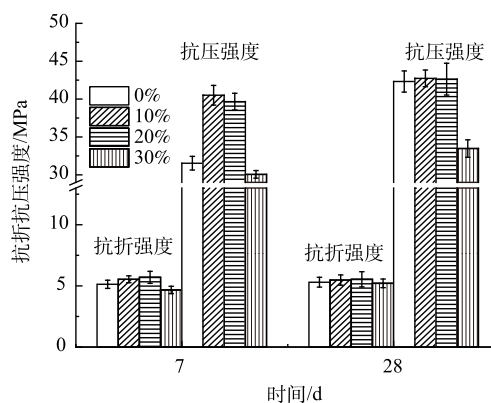


图 1 污泥掺入量对抗折抗压强度的影响  
Fig. 1 Effect of sludge addition on flexural compressive strength

后的铝污泥灰火山灰活性较高, 在水化初期就能发挥火山灰效应使水化凝胶的含量增加, 同时铝污泥灰在体系中能发挥良好的尺寸效应和填充作用, 使硬化后混凝土抗折及抗压强度得到进一步提升<sup>[26-27]</sup>。当掺量超过 20% 时, 混凝土抗折抗压强度明显下降, 这是因为当铝污泥灰的掺量较高时, 水泥的稀释作用更加明显, 填充作用并不能弥补稀释效应对试件抗压强度造成的负面影响, 因此 30% 铝污泥灰掺量的试样抗折抗压强度反而下降。相较于 28 d, 铝污泥灰对混凝土早期抗折抗压强度的促进作用更加明显, 这与铝酸盐水泥早期水化速率较快、强度提升较快相似, 可能是由于铝污泥灰中 Al 元素在胶凝体系中的溶解及参与水化反应而加快砂浆试样早期强度上升。

### 3) 改性混凝土材料微观性能分析。

图 2(a) 和图 2(b) 分别为不同铝污泥灰掺量的改性材料在 7 和 28 d 时的 XRD 整体衍射图谱和局部细节, 其中 P 表示铝污泥灰掺量。如图 2(a) 所示, 试样中水化产物晶体成分主要有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和 AFt 等物质, 也包含硅酸二钙 (Belite) 和硅酸三钙 (Alite) 等未完全水化的硅酸盐水泥原始组分。综合对比 XRD 测试结果, 掺入铝污泥灰将加快胶凝体系水化进程。首先, 在水化早期 (7 d), 在图 2(b) 中  $2\theta=29.5^\circ$ 、 $2\theta=32.3^\circ$ 、 $2\theta=32.7^\circ$  和  $2\theta=34.5^\circ$  处, 随污泥掺量增加  $\text{C}_3\text{S}$  及  $\text{C}_2\text{S}$  的尖锐衍射峰逐渐转变为弥散峰, 其次, 在水化中期 (28d) 也呈现了相同的趋势, 尤其是在  $2\theta=29.5^\circ$  处  $\text{C}_3\text{S}$  明显由尖锐的衍射峰转变为了水化引起的弥散峰。弥散峰的出现是由于水化引起结晶向非晶凝胶转变, 这个现象侧面反映  $\text{C}_3\text{S}$  及  $\text{C}_2\text{S}$  的水化速率随污泥掺量增多而加快, 这样的结果似乎与胶凝体系中铝含量的增加有关, 与抗压强度测试中掺入给水污泥实验组呈现出早强的趋势相一致。

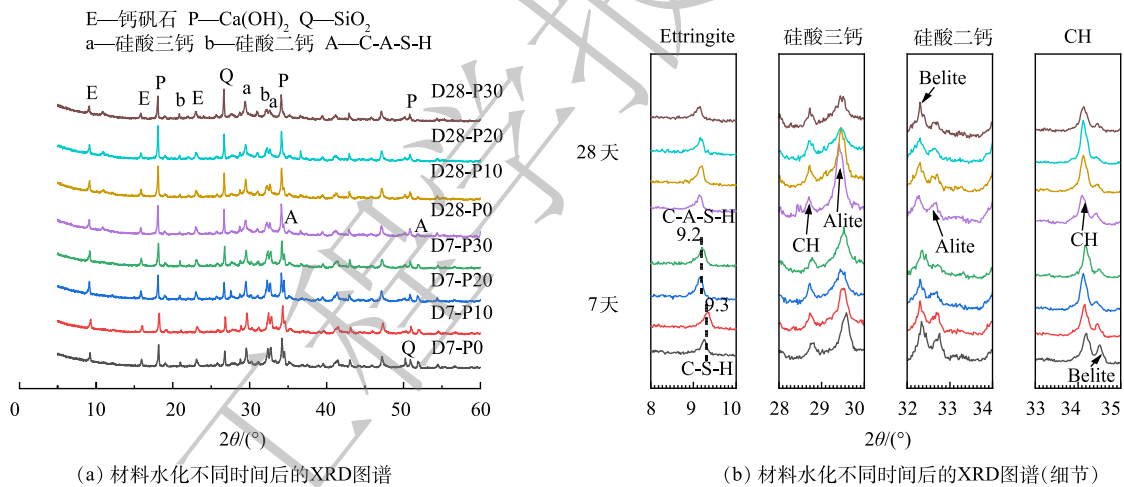


图 2 材料水化不同时间后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of materials after hydration for different time

借助 XRD-Rietveld 对材料结晶度进行分析, 水化 7 d 的材料结晶度分别为 35.28%、36.22%、30.85% 和 28.95%; 水化 28 d 的材料结晶度分别为 30.92%、28.18%、27.49% 和 27.24%。这种下降趋势可能是由于 2 方面原因: 首先, 煅烧后低结晶度铝污泥灰的掺入稀释体系结晶度; 其次, 污泥掺入加快水化进程, 降低体系结晶度。

值得注意的是, 加入铝污泥灰对材料水化产物的类型也造成了一定影响。正如图 2(b) 中  $2\theta=9.3^\circ$  所示, 较低掺量时材料主要水化产物为 Thaumascite (C-S-H), 污泥掺量增多后, 主要水化产物转变为  $2\theta=9.2^\circ$  处所示的 AFt (C-A-S-H)。这主要是由于污泥中的非晶态  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  参与水化, 生成产物 C-A-S-H, 证明污泥中铝元素的确参与水化反应, 促进体系中含铝水化产物生成。

本研究采用 TG 定量分析加入铝污泥灰对体系中水化产物含量的影响, 在特定温度段内吸/放热特性, 可明确水化产物的种类。试样在标准条件下养护 7 和 28 d 龄期的 TG-DTG 图谱如图 3(a)

所示, 试样在标准条件养护下水化 7 d 龄期、28 d 龄期的 DTG 图谱分别如图 3(b)、图 3(c) 所示。

如图 3(a) 所示: TG-DTG 曲线上有 3 个明显的失重阶段: 第一个阶段为 C-(A)-S-H 脱水, 在 110 °C 左右; 第二个阶段为氢氧化钙脱水, 在 400~550 °C 左右; 第三个阶段为碳酸钙的分解反应, 在 550~750 °C 左右。如图 3(b) 所示, 水化 7 d 龄期时, 掺入铝污泥灰的试样水化产物 C-S-H 的量减少, 一方面是由于掺入污泥稀释水泥的质量分数, 从而生成的 C-S-H 质量分数低于对照组; 另一方面是由于煅烧后铝污泥灰中活化的铝参与水化反应, 生成其它含铝水化产物, 例如包括  $C_2AH_6$  在内的 C-A-H 凝胶, 导致 C-S-H 质量分数降低。图 3(b) DTG 曲线在 300 °C 处 C-A-H 的脱水曲线呈现随铝污泥灰掺量增加, C-A-H 质量分数升高, 也验证了上述推测。

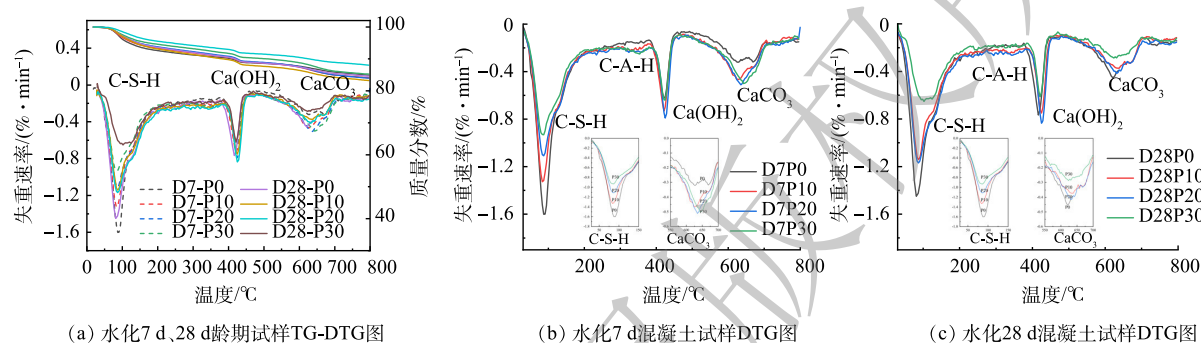


图 3 水化 7 d、28 d 龄期混凝土试样 TG-DTG 图

Fig. 3 TG-DTG diagram of concrete samples aged 7d and 28d after hydration

对不同铝污泥灰掺量试样中的  $Ca(OH)_2$  进行定量分析, 结果如表 4 所示。在养护 7 d 龄期时, P10 和 P20 试样中  $Ca(OH)_2$  的质量分数分别比对照组高 0.83% 和 0.59%, 结合 XRD 结果分析, 推测可能是因为加入污泥后早期胶凝体系的水化进程加快,  $C_3S$  及  $C_2S$  的水化速率提高, 从而生成  $Ca(OH)_2$  的质量分数略高于对照组。而养护 7 d 龄期时 P30 组和养护 28 d 龄期时 P10、P20、P30 试样组中  $Ca(OH)_2$  的质量分数均低于对照组, 可能是由于 2 方面原因: 首先,  $Ca(OH)_2$  主要是由普通硅酸盐水泥中的  $C_3S$  和  $C_2S$  水化生成, 加入铝污泥灰后稀释效应降低了  $C_3S$  和  $C_2S$  的占比, 因此生成  $Ca(OH)_2$  的质量分数也随之减少; 其次, 铝污泥灰中活化的  $Al_2O_3$  通过二次水化反应消耗一定量氢氧化钙。

铝污泥灰的掺入同样会对胶凝体系碳化程度产生影响。如图 3(c) 所示, 发现水化 28 d 龄期时掺入污泥试样中  $CaCO_3$  质量分数明显低于对照组。这可能是由于掺入铝污泥灰后, 其中尺寸较小的污泥颗粒参与水化生成小尺寸的凝胶类物质, 从而在水化中期改变了材料的孔隙结构, 使试样更加致密,  $CO_2$  不易进入材料内部, 从而生成的  $CaCO_3$  减少。

图 4 为 10 000 倍下拍摄的养护 28 d 龄期试样的扫描电镜结果。其中图 (a) 和图 (b) 能明显观察到六方板状和层状晶体物质, 为水泥水化产生的  $Ca(OH)_2$ 。在图 4(b) 中, 能观察到一些絮状 C-S-H 凝胶附着在  $Ca(OH)_2$  晶体上, 还有少量针棒状钙矾石。图 4(c) 中, 内部结构由水化硅酸钙凝胶体粘结针柱状的钙矾石晶体组成, 结构较为紧密。图 4(d) 中基本观察不到六方板状的  $Ca(OH)_2$  和针棒状钙矾石, 而是被大面积的成团絮体覆盖, 结合 XRD 分析, 这些絮体为铝污泥灰中的  $Al_2O_3$  与水泥

表 4  $Ca(OH)_2$  质量分数随污泥掺量变化结果

Table 4 The change result of the amount of  $Ca(OH)_2$  with the amount of sludge

样品	$Ca(OH)_2$ 质量分数	
	7 d	28 d
P0	6.52%	7.87%
P10	7.35%	6.99%
P20	7.11%	7.43%
P30	6.26%	5.35%

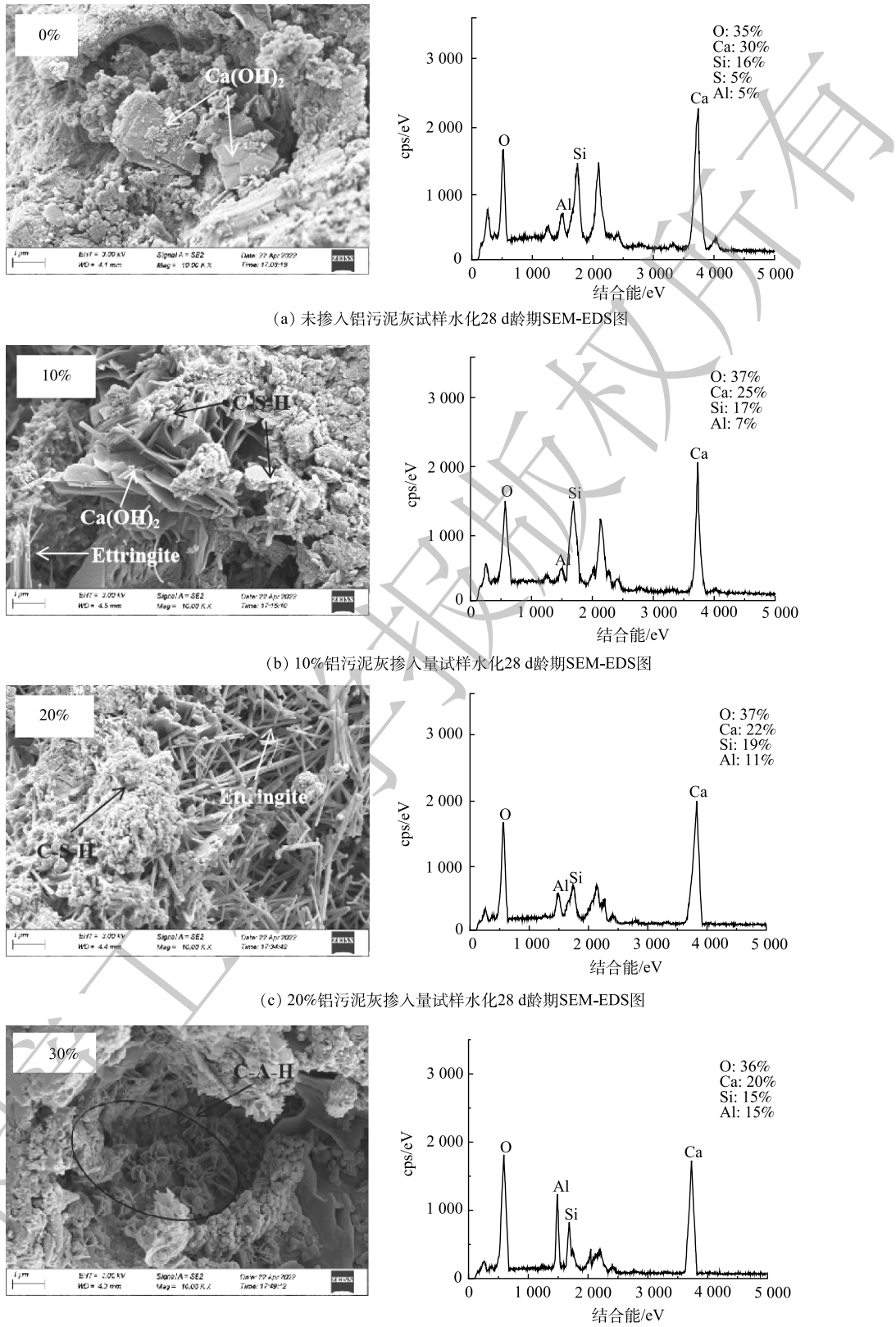


图 4 不同掺量试样水化 28 d 龄期 SEM-EDS 图

Fig. 4 SEM-EDS diagram of 28d hydration age of test blocks with different dosage

水化生成的 C-A-H 凝胶。

结合 EDS 对水化产物进行分析, 掺入铝污泥灰后体系的 Ca/Si 比减小 (由 1.88 减至 1.33), Al/Si 比增大 (由 0.31 增至 0.67), 这是由于铝污泥灰发生火山灰反应导致大量低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶生成。且有研究表明, 当 C-S-H 的 Al/Si 比 > 0.1 时, 会生成含铝相水化钙黄长石 ( $C_2ASH_8$ )、六水铝酸三钙 ( $C_3AH_6$ ) 及氢氧化铝 ( $AH_3$ )<sup>[28]</sup>。不含铝污泥灰的对照组的 Al/Ca 比约为 0.17, 当掺入铝污泥灰后更多的 Al 进入到 C-S-H 结构中生成 C-A-S-H, 从而导致 Al/Ca 比提高至 0.50, Al/Si 比提高至 0.67, 与图 4(c、d) 中所拍摄出大量 C-A-S-H 晶体及 C-A-H 凝胶的结果相对应。

尽管这四组材料的水化产物种类基本相同, 但其微观形貌具有较大差异。低污泥掺量 (P0、P10) 的试样产生的钙矾石较少, 且为细短的针棒状。而加入 20% 铝污泥灰的试样内部不但水化产生了大量的钙矾石, 钙矾石形貌变为更加匀称的针柱状, 而且钙矾石与 C-S-H 凝胶之间连结的更加紧密, 相互填充使材料内部结构更加致密, 这似乎是铝污泥灰掺入提升材料抗折抗压强度的原因。

## 2.2 水泥基复合材料腐蚀结果

### 1) 硫酸腐蚀后试样外观形貌。

试样经过 90 d 硫酸腐蚀后外观形貌变化如图 5 所示。腐蚀 30 d 时 P0 和 P10 组试件表面有少量孔洞生成, P20 和 P30 组试样表面平整, 无明显变化; 腐蚀 60 d 时, 低污泥掺量 (P0、P10) 的试样边缘开裂, 有明显分层和剥落, P20 组无边缘剥落, 表面有轻微凸起, 而 P30 组仅有少量孔洞生成; 腐蚀 90 d 时, P0 组边缘明显钝化, 有白色固体状物质生成, 推测为硫酸腐蚀的产物  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。P10 组与 60 d 相比表面凸起变多, 生成少量  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , 而高污泥掺量 (P20、P30) 组试样外观形貌与 60 d 相比变化不大。仅从腐蚀后外观形貌变化来看, 掺入铝污泥灰的试样受到硫酸溶液破坏程度较轻, 分层和剥落情况相较于对照组更加缓和。

### 2) 硫酸腐蚀后试样质量损失。

试样经过 90 d 的硫酸腐蚀后的质量变化情况如图 6 所示, 以质量损失率表示, 由式 (1) 计算得到。

$$M_s = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $M_s$  为试样的质量损失率, %;  $m_0$  为试样腐蚀前初始质量, g;  $m_n$  为试样腐蚀后质量, g。

经过硫酸腐蚀后试样的质量变化率如图 6 所示, 在硫酸侵蚀过程中, 氢氧化钙与硫酸生成可溶性钙盐, 发生脱钙反应, 从而导致

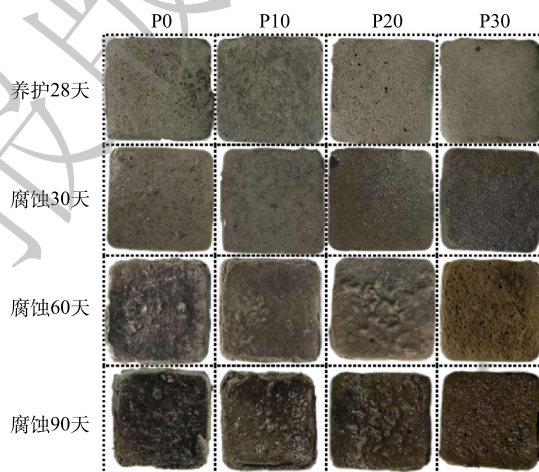


图 5 硫酸溶液中浸泡后试样外观形貌变化

Fig. 5 Appearance and morphology change of test block after immersion in sulfuric acid solution

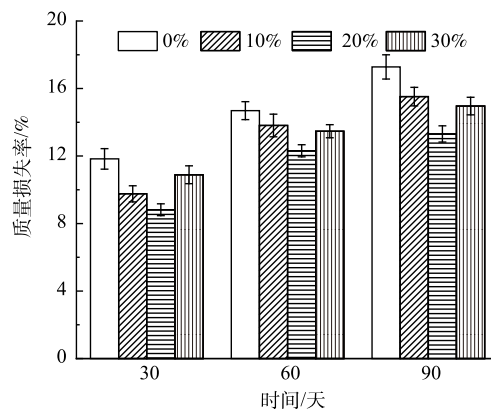


图 6 硫酸溶液浸泡后试样的质量变化

Fig. 6 Mass change of test block after soaking in sulfuric acid solution

试样质量减少。在腐蚀的前 30 d 试样质量损失比较严重，达到整个阶段质量损失的 70% 及以上，这是因为前期  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量分数高，随着反应的不进行， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  被消耗，腐蚀反应速率逐渐降低。

浸泡在硫酸中的试样 P0 组、P10 组、P20 组和 P30 组的质量损失率在 30 d 时分别为 11.83%、9.76%、8.82% 和 10.89%；在 60 d 时分别为 14.69%、13.81%、12.31% 和 13.47%；在 90 d 时分别为 17.28%、15.52%、13.31% 和 14.96%。与不添加铝污泥灰的对照组相比，中等污泥掺量 (P10、P20) 样品的性能更好，尤其是经过 90 d 腐蚀后，P20 组与 P0 组质量损失率差值达到 3.97%。质量变化结果表明与普通硅酸盐水泥砂浆相比，掺入铝污泥灰的改性混凝土材料在酸性环境下的长期耐久性更好，且最佳铝污泥灰添加量为 20%。

3) 硫酸腐蚀后试样微观分析。

为了探究铝污泥灰改性混凝土的抗硫酸腐蚀机理，取腐蚀 90 d 后的净浆试样表面，通过 XRD、SEM 和 TG 方法进行分析。腐蚀产物的 XRD 衍射图谱如图 7 所示。腐蚀后 C-(A)-S-H 和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的峰基本消失，出现明显的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的衍射峰，发生明显脱钙反应。在  $2\theta=26.8^\circ$  处存在 C-S-H 的衍射峰，且随污泥掺量增多，该衍射峰的强度增大。这说明与对照组相比，硫酸对改性后的试样破坏较弱，C-S-H 等水化产物受到的影响相对较小。这是因为加入铝污泥灰后，污泥的填充作用和二次水化作用优化了混凝土微观结构，变得较为致密，不易被侵蚀。

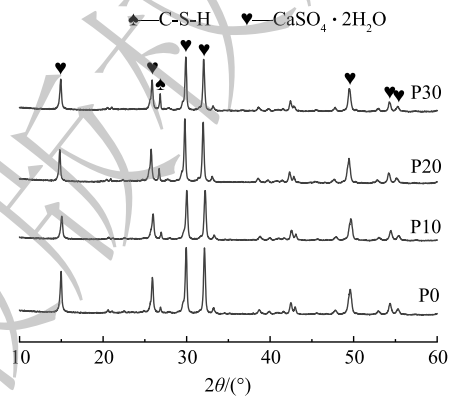


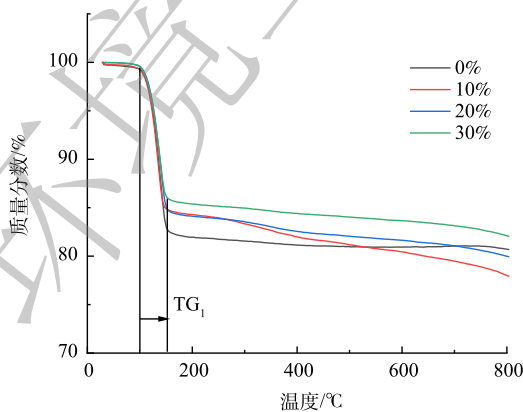
图 7 硫酸溶液中浸泡 90 d 龄期后试样 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of test block after soaking in sulfuric acid solution for 90 days

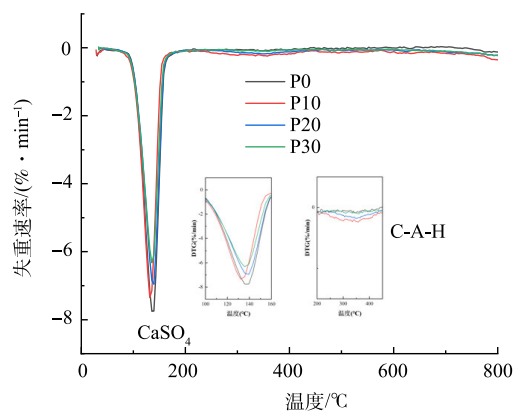
腐蚀产物的 TG 和 DTG 图谱分别如图 8(a) 和 (b) 所示。对腐蚀产物  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  进行定量分析，结果如表 5 所示。在 100~150 °C 时出现明显吸热峰，对应为水化产物  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱水，重量损失记作  $\text{TG}_1$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  定量分析由式 (2) 计算得到。

$$M_1 = \frac{\text{TG}_1}{36} \times 136 \tag{2}$$

式中： $M_1$  为水泥试样中  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量分数，%。



(a) 硫酸溶液中浸泡 90 d 龄期后试样 TG 图谱



(b) 硫酸溶液中浸泡 90 d 龄期后试样 DTG 图谱

图 8 硫酸溶液中浸泡 90 d 龄期后试样 TG-DTG 图谱

Fig. 8 TG-DTG pattern of test block after soaking in sulfuric acid solution for 90 days



通过表5的计算结果可知,随着铝污泥灰的添加,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的量比对照组分别减少了7.58%、7.5%、11.17%,这再次印证,在相同条件下,未添加铝污泥灰的对照组受到的硫酸腐蚀更严重。

分析图8(b)的DTG图谱,发现在200~400 °C时出现C-A-H的吸热峰,且中等掺量(P10、P20)的试样中C-A-H量更多。在硫酸腐蚀过程中,当  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  减少到一定程度时,水化铝酸钙(C-A-H)凝胶会在酸溶液中发生分解,从而在试样表面形成一个缺钙富铝层,该层可为水泥试样提供一定保护,从而起到一定的防腐效果<sup>[29]</sup>。

表5  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量分数随污泥掺量变化

Table 5 The amount of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  changes with the amount of sludge %

给水污泥掺量	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数
0%	61.47
10%	53.89
20%	53.81
30%	50.3

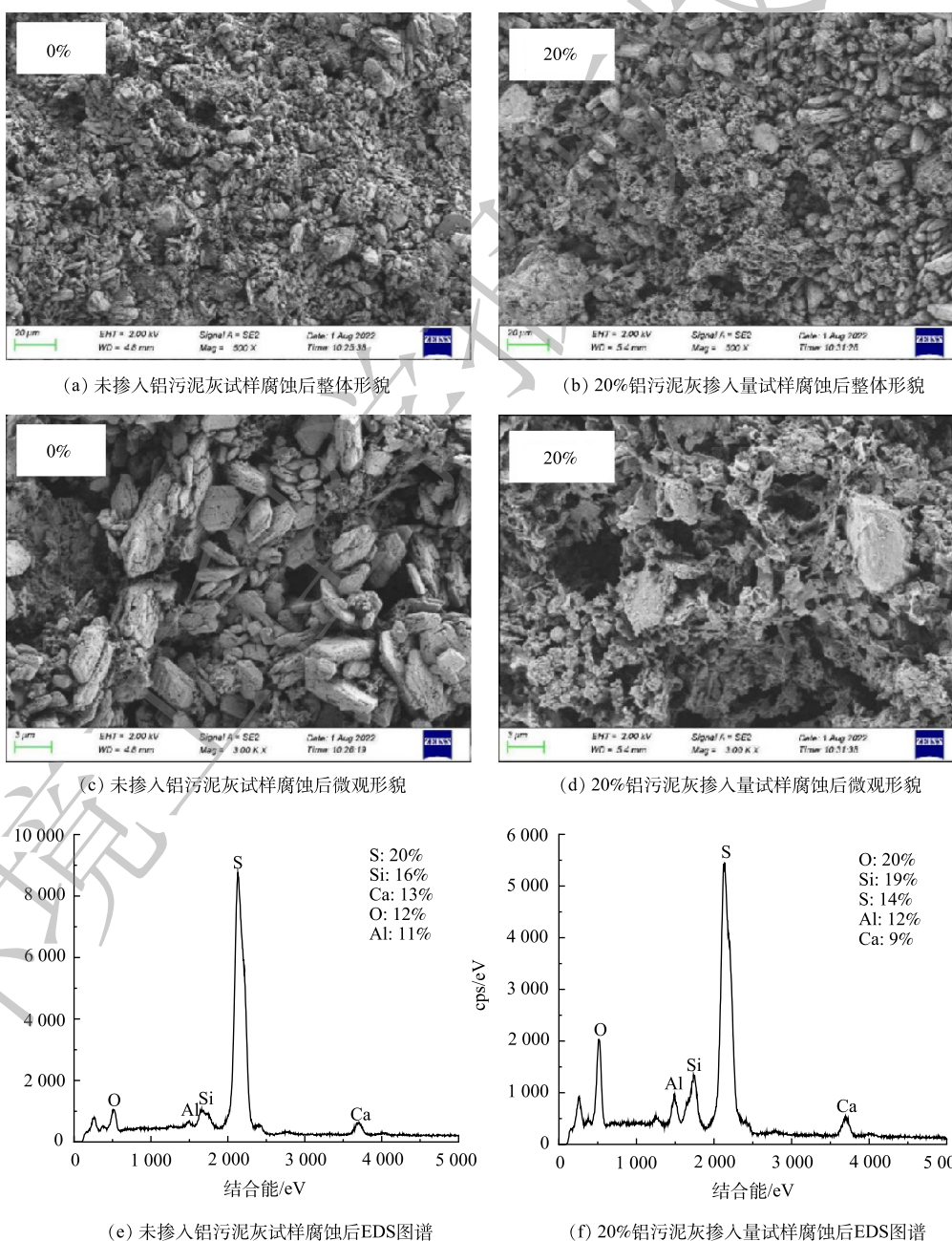


图9 不同掺量试样腐蚀90 d龄期SEM-EDS图

Fig. 9 SEM-EDS diagram of 90 day corrosion age of samples with different dosages

腐蚀后试样的微观形貌如图 9 所示。选取 0% 为对照组, 20% 为代表性改性组, 对比试样整体形貌发现, 对照组较为凹凸不平, 呈明显颗粒状, 而改性组孔隙率较小, 更加平整。对照组内部由大量板状多边形  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  组成, 且板状物质表面裂缝明显且较疏松, 只有少量的絮状凝胶类物质填充, 大部分凝胶类物质与硫酸反应被消耗, 试样内部结构破坏并遗留大量孔洞, 导致性能劣化。而改性组内部无明显疏松, 仍有许多絮状凝胶类物质 (C-S-H 及 C-A-H) 相互搭接填充在孔隙中, 内部结构较为紧密。

EDS 测试结果表明, 腐蚀后对照组和改性组所含的 Ca 元素相对于未腐蚀时的 Ca 元素分别减少了 17% 和 7%; S 元素分别增加了 15% 和 7%; Si 元素分别增加了 7% 和 2%。Al 元素分别增加了 1% 和 2%。这是由于混凝土在酸侵蚀作用下, Ca-O 键、Si-O 键和 Al-O 键均被严重破坏, Ca、Si 及 Al 溶解, 且由于  $\text{Ca}^{2+}$  更易溶解至腐蚀溶液中而浓度降低, 导致 Si、Al 的相对元素质量比增加。Ca、S、Al 元素含量变化可以推断出硫酸对对照组的溶解作用大于其对改性组的溶解作用, 这与腐蚀产物定量分析的 TG 测试结果相对应, 进一步印证掺入铝污泥灰后提升了材料的抗硫酸侵蚀能力。

### 2.3 耐硫酸腐蚀机理

铝污泥灰的稀释效应降低了胶凝体系中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量分数, 并且具有火山灰活性的铝污泥灰促进水化硅酸钙 (C-S-H) 及水化铝酸钙 (C-A-H) 凝胶生成并充填毛细孔隙, 使混凝土微观结构更加致密, 减缓腐蚀速度。然而, 当掺量 > 20% 后, 铝污泥灰对混凝土抗蚀性能呈现出负面效应, 主要是因为铝污泥灰自身不具有水硬性, 掺量过高时体系内存在未反应的多孔污泥颗粒, 体系凝结性能较差。且污泥掺量过高会导致胶凝体系中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量分数较低, 腐蚀过程中硫酸溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等消耗  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 当  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量分数降低到一定水平后, 水化硅酸钙 (C-S-H) 和水化铝酸钙 (C-A-H) 等逐渐分解, 导致混凝土性能下降。

## 3 结论

1) 铝污泥灰的火山灰效应、尺寸效应和稀释作用共同影响材料的力学性能, 对早期抗折抗压强度的促进作用更加明显。2) 铝污泥灰的掺入会提高材料早期水化速率, 主要是由于污泥中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  参与水化过程, 生成 C-A-S-H 及 C-A-H。3) 掺入铝污泥灰后, 其中尺寸较小的污泥颗粒参与水化生成颗粒尺寸更小的凝胶类物质, 从而在水化中期改变了材料的孔隙结构, 使试样更加致密, 且水化铝酸钙 (C-A-H) 在试样表面形成一个缺钙富铝层, 该层可为水泥试样提供一定保护, 使之呈现出较优的抗硫酸腐蚀性能。4) 混凝土的抗硫酸腐蚀性能受到掺入其中铝污泥灰的量的影响, 20% 为最佳掺入量。

## 参考文献

- [1] XU G, YANG X, SPINOSA L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 221-232.
- [2] AHMAD T, AHMAD K, ALAM M. Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016: 1-13.
- [3] A. O., BABATUNDE, et al. Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management: An International Review of Beneficial Reuses [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2007.
- [4] WANG C, LIU X, WANG M, et al. Desorption of nitrogen from drinking water treatment residue: Implications for environmental recycling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 226: 96-105.
- [5] OOI T Y, YONG E L, DIN M F M, et al. Optimization of aluminium recovery from water treatment sludge using Response Surface Methodology[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 13-19.
- [6] 高礼雄, 丁汝茜, 姚燕, 等. 混凝土的微生物腐蚀: 机理, 影响因素, 评价指标及防护技术[J]. *材料导报*, 2018, 32(3): 7.
- [7] MUYNCK W D, BELIE N D, VERSTRAETE W. Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 31(3): 163-170.
- [8] OWAID H M, HAMID R, TAHA M R. Influence of thermally activated alum sludge ash on the engineering properties of multiple-blended binders concretes[J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 61: 216-229.
- [9] JIANG G, ZHOU M, CHIU T H, et al. Wastewater Enhanced Microbial Corrosion of Concrete Sewers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8084.
- [10] 张永涛, 邓成辉, 王家栋, 等. 高炉矿渣改性铝酸盐水泥的性能研究[J]. *重庆科技学院学报(自然科学版)*, 2022(3): 24.
- [11] WANG, LEI, ZOU, et al. A novel type of controlled low strength

- material derived from alum sludge and green materials [J]. *Construction & Building Materials*, 2018.
- [12] LIN C. Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash [J]. *Waste Management*, 2006.
- [13] MONZO J, PAYA J, BORRACHERO M V, et al. Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars[J]. *Waste Management*, 2003, 23(4): 373-381.
- [14] WOLFF E, SCHWABE W K, CONCEICAO S V. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 96: 282-289.
- [15] PAN S C, TSENG D H, LEE C C, et al. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties[J]. *Cement & Concrete Research*, 2003, 33(11): 1749-1754.
- [16] ZDEB T, TRACZ T, ADAMCZYK M. Characterisation of Basic Properties of Mineral Binders with Calcined Water Treatment Sludge [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019.
- [17] 中国建筑材料科学研究总院. 通用硅酸盐水泥GB175-2007[S]. 北京: 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. 2007: 12.
- [18] 贾琼. 基于铝污泥的水泥基材料开发及其耐生物腐蚀性性能研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
- [19] 中国建筑科学研究院, 北京建工集团有限责任公司, 中国建筑材料科学研究总院, 等. 普通混凝土配合比设计规程: JGJ55-2011[S]. 行业标准-建筑工业. 2011: 56P. ;B5.
- [20] 中国建筑科学研究院, 清华大学, 同济大学材料科学与工程学院, 等. 普通混凝土力学性能试验方法标准: GB/T 50081-2002[S]. 北京: 国家质检总局. 2003: 69P. ;A5.
- [21] 中国寰球工程有限公司, 中国石油和化工勘察设计协会. 工业建筑防腐蚀设计标准: GB/T50046-2018[S]. 北京: 中华人民共和国住房和城乡建设部;国家市场监督管理总局. 2018: 139.
- [22] 彭晖, 李树霖, 蔡春声, 等. 偏高岭土地质聚合物的配合比及养护条件对其力学性能及凝结时间的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(11): 10.
- [23] 中国建筑材料科学研究总院, 厦门艾思欧标准砂有限公司, 浙江中富建筑集团股份有限公司. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法: GB/T1346-2011[S]. 北京: 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. 2011: 12.
- [24] 简险峰, 王栋民, 黄天勇, 等. 普通硅酸盐水泥基矿物掺合料对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(4): 4.
- [25] 施惠生, 方泽锋. 粉煤灰对水泥浆体早期水化和孔结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(1): 4.
- [26] ZENG J, SHUI Z, WANG G. The early hydration and strength development of high-strength precast concrete with cement/metakaolin systems[J]. *武汉理工大学学报: 材料科学英文版*, 2010(4): 5.
- [27] 陈益兰, 赵亚妮, 李静, 等. 偏高岭土替代硅灰配制高性能混凝土[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(4): 6.
- [28] 严建华, 于子豪, 冷发光, 等. 玻璃粉对掺矿粉和粉煤灰混凝土抗氯离子渗透性能影响对比研究[J]. *混凝土*, 2019(7): 6.
- [29] Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings[J]. *Cement & Concrete Research*, 2016, 79: 409-418.
- (责任编辑: 金曙光)

## Hydration and sulfuric acid corrosion resistance of aluminum sludge ash modified concrete

CHEN Shuoyu<sup>1,2</sup>, YANG Jing<sup>1,2</sup>, REN Yujie<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhiqiang<sup>1,2</sup>, LU Jinsuo<sup>1,2,\*</sup>

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China

\*Corresponding author, E-mail: lujinsuo@xauat.edu.cn

**Abstract** In order to investigate the hydration characteristics of water supply aluminum sludge ash modified concrete, samples were prepared with different dosages (0%, 10%, 20%, 30%) of calcined water supply aluminum sludge ash and subjected to XRD, TG, SEM tests. Combined with sulfuric acid corrosion resistance experiments, their corrosion resistance characteristics were analyzed. The results show that when the amount of aluminum sludge ash added to the water supply is 10%~20%, the flexural and compressive strength of concrete can be improved, and the sulfuric acid corrosion resistance performance is optimal at the amount of 20%. This is due to the pozzolanic effect of water supply aluminum sludge ash, which produces hydrated calcium silicate gel (C-S-H) to fill capillary pores. The micro aggregate effect can also refine concrete pores and improve the densification level of concrete microstructure; On the other hand, the addition of aluminum sludge ash in water supply reduces the Ca/Si ratio of the system, increases the Al/Si ratio, reduces the content of hydration product Ca(OH)<sub>2</sub>, promotes the formation of acid resistant phases such as C-A-H, and thus reduces the invasion and corrosion rate of the corrosive medium. This study can provide reference for concrete modification and the development of corrosion-resistant concrete.

**Keywords** modified concrete; aluminum sludge; microstructure; corrosion resistance mechanism