

## 盐耦合侵蚀下碱矿渣水泥相演变的热力学模拟

Zuo, Yibing; Liao, Yishun; Ye, Guang

**DOI**

[10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.002)

**Publication date**

2023

**Document Version**

Final published version

**Published in**

Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials

**Citation (APA)**

Zuo, Y., Liao, Y., & Ye, G. (2023). 盐耦合侵蚀下碱矿渣水泥相演变的热力学模拟. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*, 26(1), 7-13. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.002>

**Important note**

To cite this publication, please use the final published version (if applicable).  
Please check the document version above.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download, forward or distribute the text or part of it, without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license such as Creative Commons.

**Takedown policy**

Please contact us and provide details if you believe this document breaches copyrights.  
We will remove access to the work immediately and investigate your claim.

***Green Open Access added to TU Delft Institutional Repository***

***'You share, we take care!' - Taverne project***

**<https://www.openaccess.nl/en/you-share-we-take-care>**

Otherwise as indicated in the copyright section: the publisher is the copyright holder of this work and the author uses the Dutch legislation to make this work public.

文章编号:1007-9629(2023)01-0007-07

# 盐耦合侵蚀下碱矿渣水泥相演变的热力学模拟

左义兵<sup>1\*</sup>, 廖宜顺<sup>2</sup>, 叶光<sup>3</sup>

(1. 华中科技大学 土木与水利工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉科技大学 城市建设学院, 湖北 武汉 430065; 3. 代尔夫特理工大学 土木与地球科学学院, 代尔夫特 2628 CN)

**摘要:**推导了分别含氯离子和硫酸根的水滑石热力学参数,并采用热力学模拟研究了单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀,以及二者耦合侵蚀下碱矿渣水泥的相演变过程.结果表明:碱矿渣水泥在单一氯化钠侵蚀下生成Friedel盐,在单一硫酸镁侵蚀下生成单硫酸型水化硫铝酸钙(AFm)、钙矾石(Aft)、石膏、水化硅酸镁和含硫酸根水滑石;氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀不仅具有单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀的特点,还显示出耦合效应,促使含氯离子水滑石生成,抑制Friedel盐和水化硅酸镁的生成;提高硫酸镁耦合比例会降低碱矿渣水泥固化氯离子的能力.

**关键词:**碱矿渣水泥;氯化钠;硫酸镁;耦合侵蚀;相演变;热力学模拟

中图分类号:TQ172

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.002

## Thermodynamic Modelling of Phase Evolution in Alkali-Activated Slag Cement upon Combined Attack of Salts

ZUO Yibing<sup>1\*</sup>, LIAO Yishun<sup>2</sup>, YE Guang<sup>3</sup>

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 3. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, Delft 2628 CN, Netherlands)

**Abstract:** Thermodynamic parameters of chloride and sulfate intercalated hydrotalcites were deduced. The phase evolutions in alkali-activated slag cement upon only sodium chloride or only magnesium sulfate attack and combined attack of those two salts were investigated via thermodynamic modelling. Friedel's salt was predicted to form under sodium chloride attack, while monosulfate, ettringite, gypsum, magnesium silicate hydrate and sulfate intercalated hydrotalcite were predicted to form upon magnesium sulfate attack. The combined attack of sodium chloride and magnesium sulfate exhibited not only characteristics by single attack of those two salts but also coupling effects which promoted the formation of chloride intercalated hydrotalcite and inhibited the formation of Friedel's salt and magnesium silicate hydrate. An increase of the magnesium sulfate proportion led to lower capacity of chemically binding chloride.

**Key words:** alkali-activated slag cement; sodium chloride; magnesium sulfate; combined attack; phase evolution; thermodynamic modelling

碱矿渣水泥作为一种新型低能耗、高环保胶凝材料,对于促进中国实现“碳中和、碳达峰”目标具有明显优势.然而,碱矿渣水泥仍面临诸多挑战,如收缩大<sup>[1]</sup>及易化学腐蚀<sup>[2]</sup>等,其在氯盐和硫酸盐环境下

的耐腐蚀性能引起广泛关注<sup>[3-5]</sup>.

Zhang等<sup>[6]</sup>在氯化钠侵蚀的碱矿渣水泥净浆和砂浆中均发现了Friedel盐.通过生成Friedel盐而被固化的氯离子含量占碱矿渣水泥固化氯离子总含量

收稿日期:2021-10-11; 修订日期:2021-12-22

基金项目:中央高校基本科研业务专项资金资助项目(HUST:2020kfyXJJS038);国家自然科学基金资助项目(51608402)

第一作者(通讯作者):左义兵(1986—),男,湖北孝感人,华中科技大学讲师,硕士生导师,博士.E-mail: zuoyibing@hust.edu.cn

的24%~62%<sup>[7]</sup>。除Friedel盐外,氯离子还可能与水化产物水滑石的层间OH<sup>-</sup>进行离子交换,生成含氯离子水滑石<sup>[8]</sup>。虽然碱矿渣水泥具有较好的抗硫酸钠侵蚀能力<sup>[9]</sup>,但是研究发现硫酸镁侵蚀会改变碱矿渣水泥相组成,导致水化硅铝酸钙(钠)(C-(N)-A-S-H)凝胶脱钙和脱铝,甚至分解<sup>[10]</sup>。因此,研究者们一致认为碱矿渣水泥抗硫酸镁的侵蚀能力弱于抗硫酸钠的侵蚀能力<sup>[10-11]</sup>。

虽然已有研究对单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀碱矿渣水泥进行过报道,但不同含量下氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀碱矿渣水泥的相演变规律尚不明确,特别是耦合侵蚀下是否存在耦合效应尚不清楚。热力学模拟能够通过计算给定温度和压强下系统处于平衡状态时各相的组成,研究化学反应引起的相变。因此,本文将对氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀碱矿渣水泥所引起的相演变过程进行热力学模拟研究,以探讨单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀,以及氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀对碱矿渣水泥相演变的影响规律。

## 1 热力学模型与模拟方法

### 1.1 模型软件和数据库

热力学模拟软件为GEM-Selektor v.3 (<http://gems.web.psi.ch/>),数据库为2018年发布的Cemdata18<sup>[12]</sup>。该数据库采用热力学模型CNASH<sub>ss</sub>和MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>分别描述碱矿渣水泥水化产物C-(N)-A-S-H凝胶和含氢氧根水滑石。CNASH<sub>ss</sub>和MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型的热力学参数见文献[13-14]。其中,MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型由3个固相组成,分别为Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>、Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>和Mg<sub>8</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>22</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>。

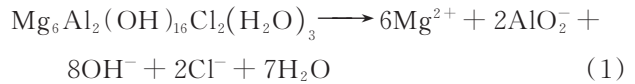
在氯盐和硫酸盐侵蚀下,含氢氧根水滑石的层间OH<sup>-</sup>可能与Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>进行交换,生成含氯离子水滑石和含硫酸根水滑石<sup>[8]</sup>。然而,Cemdata18数据库中还没有描述这2种水滑石的热力学模型。因此,本研究将建立含氯离子水滑石和含硫酸根水滑石的热力学模型。

### 1.2 含氯离子水滑石的热力学模型

基于MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型,经过阴离子交换所形成的含氯离子水滑石的化学式可表示为Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>、Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>和Mg<sub>8</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>。由此构成含氯离子水滑石的热力学模型,记为MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型。下面将依次确定MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的热力学参数,包括溶度积常数(K<sub>s</sub>)、热容量(C<sub>p</sub><sup>⊖</sup>)、熵(S<sup>⊖</sup>)、吉布斯自由能变(Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>)、焓变(Δ<sub>r</sub>H<sup>⊖</sup>)和摩尔体积(V<sub>m</sub><sup>⊖</sup>)。

### 1.2.1 MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的K<sub>s</sub>

Rozov等<sup>[15]</sup>研究发现含氯离子水滑石Mg<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>Cl的Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>为-3 619.04 kJ/mol。将此化学式转换为Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>,其Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>为-7 238.08 kJ/mol。通过基团加和法<sup>[16]</sup>,得到MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中第二固相的Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>为-7 949.63 kJ/mol,其溶解反应式为:



由式(1)计算得到Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>=389.65 kJ/mol。

式(2)为反应吉布斯自由能变(Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>)与K<sub>s</sub>的关系式,由式(2)得到MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中第二固相的lg K<sub>s</sub>=-68.26。

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_s = -2.303RT \lg K_s \quad (2)$$

式中:R为理想气体常数,8.314 J/(mol·K);T为热力学温度,K。

研究发现:对于结构相似的水滑石,其lg K<sub>s</sub>之差相同,如MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型中Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(lg K<sub>s</sub>=-49.70)与Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(lg K<sub>s</sub>=-72.02)、Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(lg K<sub>s</sub>=-72.02)与Mg<sub>8</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>22</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(lg K<sub>s</sub>=-94.34)的lg K<sub>s</sub>之差均为-22.32<sup>[14]</sup>;含碳酸根水滑石,如Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(lg K<sub>s</sub>=-44.19)<sup>[17]</sup>和Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(lg K<sub>s</sub>=-66.58)<sup>[18]</sup>的lg K<sub>s</sub>之差也近似为-22.32。据此,可计算得到MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中第一和第三固相的lg K<sub>s</sub>分别为-45.94、-90.58。

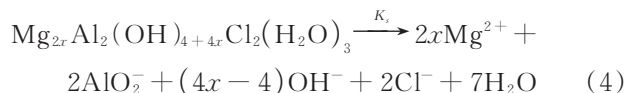
### 1.2.2 MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的C<sub>p</sub><sup>⊖</sup>、S<sup>⊖</sup>、Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>和Δ<sub>r</sub>H<sup>⊖</sup>

在基团加和法计算C<sub>p</sub><sup>⊖</sup>和S<sup>⊖</sup>的过程中,若各成分选择合适,则计算结果具有较高的准确度<sup>[19]</sup>。利用基团加和法<sup>[16]</sup>(式(3)),得到MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的C<sub>p</sub><sup>⊖</sup>和S<sup>⊖</sup>。

$$\Phi_{\text{Mg}_{2x}\text{Al}_2(\text{OH})_{4+4x}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3}^\ominus = \Phi_{\text{Mg}_{2x}\text{Al}_2(\text{OH})_{4+4x}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3}^\ominus - 2\Phi_{\text{OH}(\text{aq})}^\ominus + 2\Phi_{\text{Cl}(\text{aq})}^\ominus \quad (3)$$

式中:Φ<sup>⊖</sup>表示C<sub>p</sub><sup>⊖</sup>或S<sup>⊖</sup>;x表示水滑石中Mg与Al的摩尔比。

MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的溶解反应式如下:



利用GEM-Selektor v.3中的ReacDC模块,设置式(4)中的K<sub>s</sub>、C<sub>p</sub><sup>⊖</sup>和S<sup>⊖</sup>,通过模块计算,可得到固相的Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>和Δ<sub>r</sub>H<sup>⊖</sup>。

MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的热力学参数见表1.其中,MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的 $V_m^\ominus$ 与MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型中对应固相的 $V_m^\ominus$ 相同,是因为 $Cl^-$ 与水滑石层间的 $OH^-$ 交换不会对水滑石体积产生较大影响.

### 1.3 含硫酸根水滑石的热力学模型

基于MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型,经过阴离子交换

$$\lg K_{ex[OH-SO_4]} = \lg \left( \frac{\left\{ Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(OH)_{0.3} \cdot nH_2O \right\} \{ OH^- \}^{0.3}}{\left\{ Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(SO_4)_{0.15} \cdot nH_2O \right\} \{ SO_4^{2-} \}^{0.15}} \right) = 0.03 \quad (5)$$

式中,每0.15 mol  $SO_4^{2-}$ 置换0.30 mol  $OH^-$ ,因此 $\lg K_{ex[OH-SO_4]} = 0.2$ .结合MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>模型中3个固相的 $K_s$ ,可得到MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>模型中对应固相的 $\lg K_s$ ,分别为-49.50、-71.82和-94.14.

所生成的含硫酸根水滑石的化学式可表示为 $Mg_4Al_2(OH)_{12}SO_4(H_2O)_3$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}SO_4(H_2O)_3$ 和 $Mg_8Al_2(OH)_{20}SO_4(H_2O)_3$ .由此构成含硫酸根水滑石的热力学模型记为MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>模型.该模型中固相的 $K_s$ 可根据 $SO_4^{2-}$ 与 $OH^-$ 之间的交换常数( $K_{ex[OH-SO_4]}$ )计算得到, $K_{ex[OH-SO_4]}$ 计算表达式如式(5)所示<sup>[20]</sup>.

按照确定MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的热力学参数的方法(见1.2.2),同理可得到MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的热力学参数,其值也列入表1.

表1 MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>模型和MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>模型中固相的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of solid solution members in MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub> and MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>

Model	$V_m^\ominus / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_p^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2(H_2O)_3$	219	-7 012.89	-6 285.07	683.90	675.70
$Mg_6Al_2(OH)_{16}Cl_2(H_2O)_3$	305	-8 859.49	-7 949.63	809.90	830.70
$Mg_8Al_2(OH)_{20}Cl_2(H_2O)_3$	392	-10 706.10	-9 613.97	935.90	985.70
$Mg_4Al_2(OH)_{12}SO_4(H_2O)_3$	219	-7 608.68	-6 787.27	589.22	654.58
$Mg_6Al_2(OH)_{16}SO_4(H_2O)_3$	305	-9 455.29	-8 451.72	715.22	809.58
$Mg_8Al_2(OH)_{20}SO_4(H_2O)_3$	392	-11 301.90	-10 116.20	841.22	964.58

### 1.4 热力学模拟方法

设矿渣质量为100 g,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、掺量等除特别说明外均为质量分数)为40.6% CaO、35.4% SiO<sub>2</sub>、12.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、7.3% MgO、0.2% Na<sub>2</sub>O、0.5% K<sub>2</sub>O和1.7% SO<sub>3</sub>,密度为2.9 g/cm<sup>3</sup><sup>[21]</sup>.采用硅酸钠来激发矿渣,其中的Na<sub>2</sub>O和SiO<sub>2</sub>相对矿渣的质量分数分别为4.0%、5.4%,水与矿渣的质量比为0.4,温度为25 °C.根据碱矿渣水泥28 d反应度57%~68%<sup>[22]</sup>,本试验将矿渣的反应度选为60%.

利用GEM-Selektor v.3模拟氯化钠和硫酸镁侵蚀下碱矿渣水泥的相演变过程.根据实际侵蚀过程中可能参入反应的盐量,结合盐侵蚀下相的变化特点,选取氯化钠和硫酸镁相对矿渣质量分数为0%~30%.为验证热力学模拟的准确性,先模拟单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀下碱矿渣水泥的相演变过程,并与文献中的试验结果进行对比分析;再模拟氯化钠与硫酸镁以3种质量比(3:1、1:1和1:3)进行耦合侵蚀时的相演变过程.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一氯化钠侵蚀的热力学模拟及其试验对比分析

图1为单一氯化钠侵蚀下碱矿渣水泥相演变及

氯离子固化过程.其中,氯离子固化是指由于生成Friedel盐、Kuzel盐或含氯离子水滑石而引起的化学固化.由图1可见:当氯化钠掺量为0%时,水化产物为C-(N-)A-S-H凝胶(CNASH<sub>ss</sub>)、含氢氧根水滑石(MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>)、钠沸石(natrolite)和水化钙铝黄长石(strätlingite),与已有研究结果一致<sup>[14]</sup>;当氯化钠掺量高于0.6%且逐渐增加时,Friedel盐开始生成且逐渐增多,与试验结果吻合<sup>[6]</sup>;随着Friedel盐的生成,strätlingite逐渐分解,说明氯化钠侵蚀导致strätlingite转变为Friedel盐,与已有文献报道一致<sup>[23]</sup>;当氯化钠掺量超过5.2%时,MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub>开始分解,分解出来的Mg<sup>2+</sup>在碱性环境下生成水镁石(brucite),而分解出来的Al<sup>3+</sup>促进Friedel盐的生成;当氯化钠掺量超过8.7%时,过量的氯化钠不再参与反应,而在溶液中析出.由图1还可见:氯离子固化量随着Friedel盐的生成而逐渐增加,直至氯化钠析出而达到最大值.在整个相演变过程中,未生成含氯离子水滑石,与已有文献报道一致.说明在氯化钠侵蚀下, $Cl^-$ 与含氢氧根水滑石的相互作用主要是表面物理吸附,阴离子交换较弱<sup>[24]</sup>,因为水滑石对 $Cl^-$ 的吸附能力小于对 $OH^-$ 的吸附能力<sup>[25]</sup>.



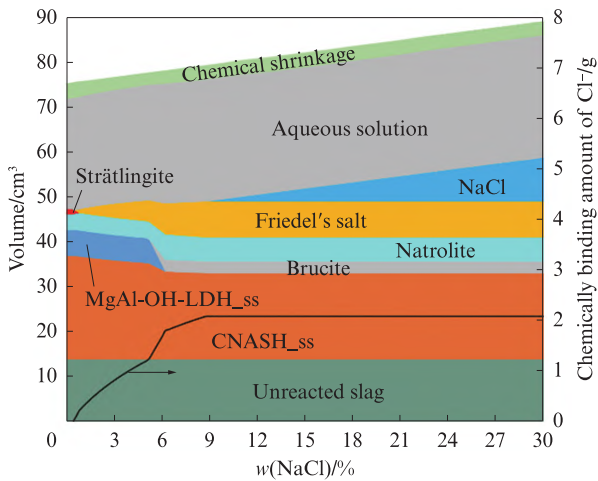


图1 单一氯化钠侵蚀下碱矿渣水泥浆体相演变及氯离子固化过程

Fig. 1 Phase evolution and chemically binding amount of  $Cl^-$  of alkali-activated slag paste upon sodium chloride attack

2.2 单一硫酸镁侵蚀的热力学模拟及其试验对比分析

单一硫酸镁侵蚀下碱矿渣水泥相演变过程如图2所示. 由图2可见: 随着硫酸镁的掺入, strätlingite开始分解, 生成少量 AFm; 当硫酸镁掺量超过 0.6% 时, AFt 开始生成且逐渐增多, 说明硫酸镁侵蚀导致 AFt 生成, 与已有试验结果一致<sup>[10, 26]</sup>; 当硫酸镁掺量超过 4.6% 时, MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub> 开始转化为含硫酸根水滑石 (MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>), 然而 X 射线衍射 (XRD) 图谱显示, 并无 MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub> 生成<sup>[27]</sup>, 可能是 MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub> 的 XRD 特征峰与 AFt 重叠所致<sup>[28]</sup>. Ye 等<sup>[10]</sup> 基于热重/微商热重 (TG/DTG) 分

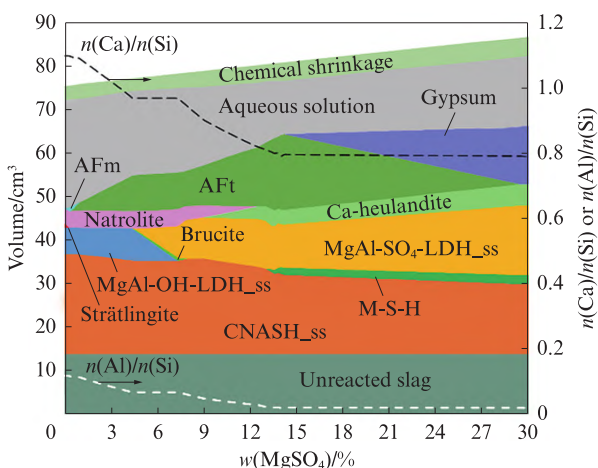


图2 单一硫酸镁侵蚀下碱矿渣水泥浆体相演变过程和 C-(N-)A-S-H 凝胶中  $n(Ca)/n(Si)$ ,  $n(Al)/n(Si)$

Fig. 2 Phase evolution of alkali-activated slag paste upon magnesium sulfate attack and  $n(Ca)/n(Si)$ ,  $n(Al)/n(Si)$  in C-(N-)A-S-H

析指出, MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub> 可能在硫酸镁侵蚀的碱矿渣水泥中生成. 由图2还可见: 当硫酸镁掺量超过 13.0% 时, 水化硅酸镁 (M-S-H) 开始生成, 与试验结果一致<sup>[10, 26]</sup>; 当硫酸镁掺量超过 14.2% 时, AFt 开始逐渐分解, 转化为石膏, 与 XRD 测试结果相吻合<sup>[11, 27]</sup>.

通过热力学计算得到 CNASH<sub>ss</sub> 模型中 8 个固相的生成量, 同时计算这些固相中总的 Ca、Al 和 Si 的物质的量, 进而得到 C-(N-)A-S-H 凝胶的  $n(Ca)/n(Si)$  和  $n(Al)/n(Si)$ , 结果也绘于图 2. 图 2 显示: C-(N-)A-S-H 凝胶中  $n(Ca)/n(Si)$  和  $n(Al)/n(Si)$  均随着硫酸镁掺量的增加而逐渐降低, 表明硫酸镁侵蚀导致 C-(N-)A-S-H 凝胶脱钙和脱铝, 与试验研究结果相符<sup>[10, 26]</sup>; 当硫酸镁掺量超过 14.2% 时,  $n(Ca)/n(Si)$  和  $n(Al)/n(Si)$  不再降低, 这是因为此时 AFt 开始分解, 提供了 Ca<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>, 避免 C-(N-)A-S-H 凝胶进一步脱钙和脱铝.

2.3 氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀的热力学模拟

图3为氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀下碱矿渣水泥浆体的相演变及氯离子固化过程.

由图3(a)可见: (1) 当氯化钠与硫酸镁以质量比 3:1 进行耦合侵蚀时, 首先生成 Kuzel 盐, 而非 Friedel 盐, 是因为耦合侵蚀同时引入了 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. (2) 当氯化钠和硫酸镁总掺量达到 1.6% 和 2.4% 时, Friedel 盐和 AFt 开始生成并逐渐增多, 而 Kuzel 盐在氯化钠与硫酸镁总掺量为 2.2% 时最多, 随后逐渐分解直至消失; 当氯化钠与硫酸镁掺量超过 5.8% 时, MgAl-OH-LDH<sub>ss</sub> 开始逐渐分解, 生成水镁石, 促进 Friedel 盐和 AFt 的生成, Friedel 盐的生成量在氯化钠与硫酸镁总掺量为 9.8% 时达到最大值, 此时氯化钠开始析出; 当氯化钠与硫酸镁总掺量达到 11.0% 时, 含氯离子水滑石 (MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>) 开始逐渐生成, 而水镁石开始逐渐分解. (3) 随着 Kuzel 盐和 Friedel 盐的生成, 氯离子固化量逐渐增多, 在 Friedel 盐生成最多时达到最大值; 随后, 氯离子固化量随着 Friedel 盐的分解而逐渐降低, 在 Friedel 盐完全分解时达到最小值; 最后, 由于 MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub> 的进一步生成, 氯离子固化量有所增加.

由图3(b)可见: (1) 当氯化钠与硫酸镁以质量比 1:1 进行耦合侵蚀时, 在生成 Kuzel 盐之前, 就有少量 AFm 生成, 是因为硫酸镁的耦合比例由 25% 提高到 50% 后, 较高浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 促使 AFm 的生成. (2) 随着氯化钠与硫酸镁总掺量的增大, AFt 和 Friedel 盐开始逐渐生成, 当总掺量超过 16% 时, MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub> 开始生成, 且其中一部分由 MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub> 通过阴

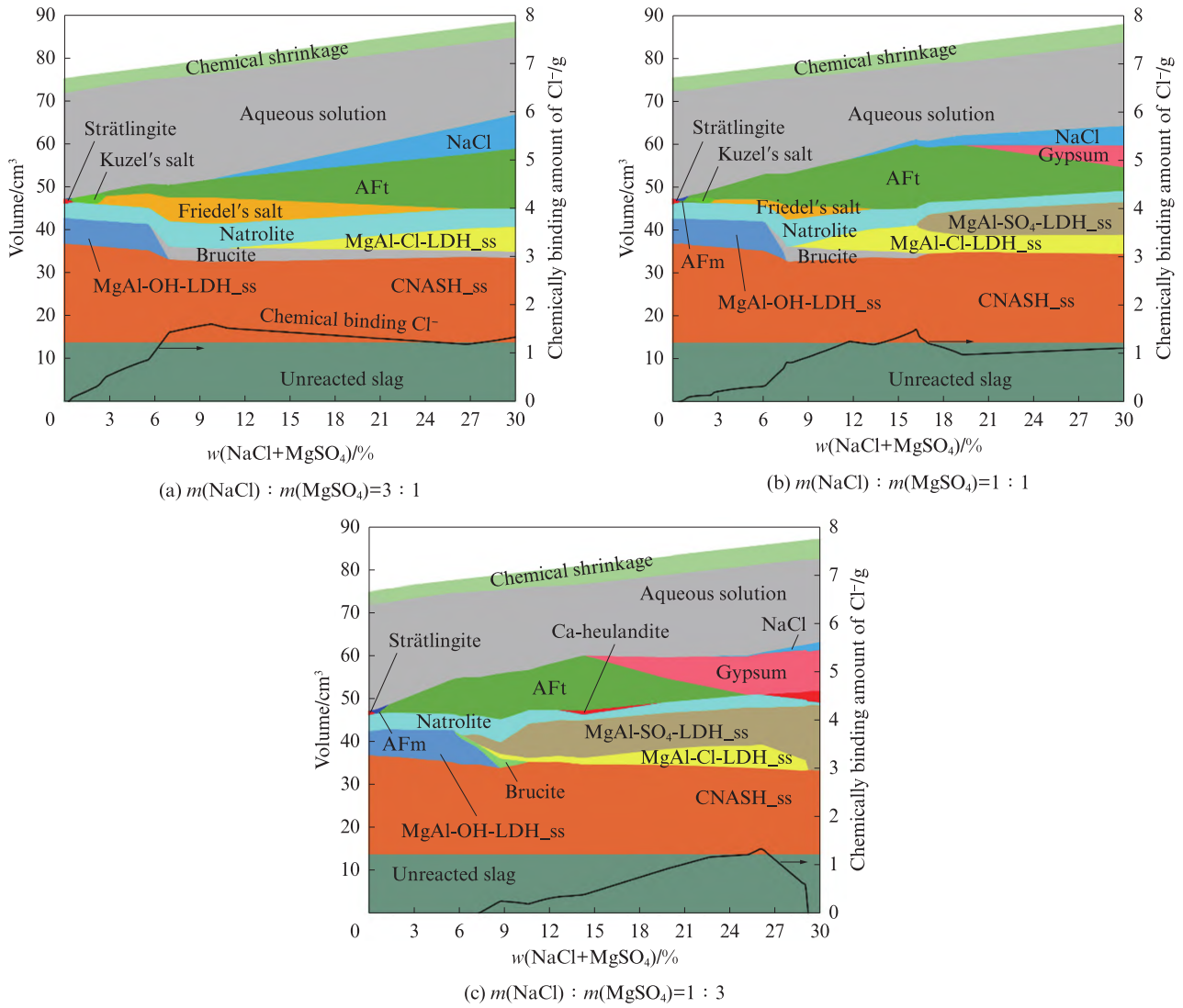


图3 氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀下碱矿渣水泥的相演变及固化氯离子过程

Fig. 3 Phase evolution and chemically binding amount of Cl<sup>-</sup> of alkali-activated slag paste upon combined attack of sodium chloride and magnesium sulfate

离子交换转化而来,这是因为水滑石对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的吸附能力大于对Cl<sup>-</sup>的吸附能力<sup>[25]</sup>;相比于MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>,MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>优先生成,这是因为当氯化钠与硫酸镁总掺量小于16%时,AFt消耗了大量SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,降低了溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量,从而减弱了生成MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>的热力学基础;当氯化钠与硫酸镁总掺量超过19.4%时,AFt开始逐渐分解,生成石膏。(3)随着Kuzel盐、Friedel盐和MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>的生成,氯离子固化量逐渐增多,在MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>生成量最多时达到最大值;随后,氯离子固化量随着MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>部分转化为MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>而逐渐降低,在转化停止时达到最小值;最后,由于MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>的进一步生成,氯离子固化量略有增加。

由图3(c)可见:(1)当氯化钠与硫酸镁以质量比

1:3进行耦合侵蚀时,有少量AFm生成,而Kuzel盐和Friedel盐均未生成。(2)随着氯化钠与硫酸镁总掺量的增加,AFm开始分解,AFt开始逐渐生成且快速增长,在氯化钠与硫酸镁总掺量为14.2%时达到最大值,随后开始逐渐分解,生成石膏;由于硫酸镁耦合比例远高于氯化钠耦合比例,MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>比MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>先生成,且前者生成量远多于后者生成量;当氯化钠与硫酸镁总掺量达到26.0%时,MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>生成量达到最大值,随后逐渐转化为MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>。MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>转化为MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>时会释放出Cl<sup>-</sup>,使溶液中Cl<sup>-</sup>含量升高,最终导致氯化钠析出。(3)由于Kuzel盐和Friedel盐均未生成,在氯化钠与硫酸镁总掺量小于7.4%时,氯离子固化量为0;随后,氯离子固化量随着MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>的生成而逐渐增大,随着

MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>转化为MgAl-SO<sub>4</sub>-LDH<sub>ss</sub>而逐渐减小。

与单一氯化钠侵蚀相比,氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀下生成了MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>。这说明在耦合侵蚀下,硫酸镁对氯化钠侵蚀存在影响,一方面硫酸镁侵蚀降低了孔溶液碱度<sup>[26]</sup>,有利于Cl<sup>-</sup>与水滑石层间OH<sup>-</sup>进行交换,另一方面为生成MgAl-Cl-LDH<sub>ss</sub>提供了Mg<sup>2+</sup>。此外,Friedel盐随着硫酸镁耦合比例的增大而逐渐减少,当氯化钠与硫酸镁质量比为1:3时不再生成Friedel盐,说明硫酸镁对氯化钠侵蚀下Friedel盐的生成存在抑制作用。与单一硫酸镁侵蚀相比,氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀时没有生成水化硅酸镁,表明氯化钠对硫酸镁侵蚀也存在影响,抑制了水化硅酸镁的生成。

在实际侵蚀过程中,由于碱矿渣水泥对盐侵入材料内部的抵抗作用,参与反应的盐量由表及里逐渐降低。越靠近表面,参与反应的盐越多,对应热力学模拟中侵蚀盐的掺量就越高。从热力学模拟结果可预测出,在实际侵蚀过程中,盐侵蚀程度随侵蚀深度而变化,越靠近表面,盐侵蚀导致相改变越明显,侵蚀破坏也越严重。

### 3 结论

(1)建立了含氯离子水滑石和含硫酸根水滑石的热力学模型,较好地描述了氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀下碱矿渣水泥中含氯离子水滑石和含硫酸根水滑石的生成与演变规律。

(2)单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀均会影响碱矿渣水泥的相组成及其演变。氯化钠侵蚀下生成Friedel盐,硫酸镁侵蚀下生成AFm、AFt、石膏、水化硅酸镁和含硫酸根水滑石。

(3)氯化钠与硫酸镁耦合侵蚀不仅具有单一氯化钠或单一硫酸镁侵蚀的特点,还显示出耦合效应,促使含氯离子水滑石的生成,抑制Friedel盐和水化硅酸镁的生成。

(4)增大硫酸镁耦合比例会降低碱矿渣水泥固化氯离子的能力。

#### 参考文献:

[1] YE H L, CARTWRIGHT C, RAJABIPOUR F, et al. Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 76: 13-24.

[2] SHI J J, MING J, SUN W. Electrochemical performance of

reinforcing steel in alkali-activated slag extract in the presence of chlorides [J]. *Corrosion Science*, 2018, 133:288-299.

- [3] 万小梅,韩笑,于琦,等.碱激发矿渣净浆对氯离子的固化作用[J].*建筑材料学报*,2021,24(5):952-960.  
WAN Xiaomei, HAN Xiao, YU Qi, et al. Solidification of chloride ions in alkali-activated slag paste [J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(5):952-960. (in Chinese)
- [4] ARBI K, NEDELJKOVIĆ M, ZUO Y B, et al. A review on the durability of alkali-activated fly ash/slag systems: Advances, issues, and perspectives [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(19):5439-5453.
- [5] 杨长辉,刘本万,向晓斌,等.碱矿渣水泥石抗碳硫钙石型硫酸盐腐蚀性能[J].*建筑材料学报*,2015,18(1):44-48.  
YANG Changhui, LIU Benwan, XIANG Xiaobin, et al. Resistance of alkali-activated slag cement to thaumasite sulfate attack [J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(1):44-48. (in Chinese)
- [6] ZHANG J, SHI C J, ZHANG Z H. Chloride binding of alkali-activated slag/fly ash cements [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 226:21-31.
- [7] YE H L, HUANG L, CHEN Z J. Influence of activator composition on the chloride binding capacity of alkali-activated slag [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104:103368.
- [8] LI G L, ZHANG X B, SUN J Q, et al. Effective removal of bisphenols from aqueous solution with magnetic hierarchical rattle-like Co/Ni-based LDH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381:120985.
- [9] LIU L P, XIE M J, HE Y, et al. Expansion behavior and microstructure change of alkali-activated slag grouting material in sulfate environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 260:119909.
- [10] YE H L, CHEN Z J, HUANG L. Mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag: The role of activator composition [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 125:105868.
- [11] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure [J]. *Materials and Structures*, 2013, 46(3):361-373.
- [12] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115:472-506.
- [13] MYERS R J, BERNAL S A, PROVIS J L. A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH<sub>ss</sub>. Derivation and validation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 66:27-47.
- [14] MYERS R J, LOTHENBACH B, BERNAL S A, et al. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 61:233-247.
- [15] ROZOV K, CURTIUS H, NEUMANN A, et al. Synthesis, characterization and stability properties of Cl-bearing hydroxalite-pyroaurite solids [J]. *Radiochimica Acta*, 2013, 101(2):101-109.
- [16] MOSTAFA A G, EAKMAN J M, YARBRO S L. Prediction of standard heats and Gibbs free energies of formation of solid



- inorganic salts from group contributions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(12):4577-4582.
- [17] ROZOV K B, BERNER U, KULIK D A, et al. Solubility and thermodynamic properties of carbonate-bearing hydrotalcite—Pyroaurite solid solutions with a 3:1 Mg/(Al+Fe) mole ratio [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2011, 59(3):215-232.
- [18] ROZOV K. Stability and solubility of hydrotalcite-pyroaurite solid solutions: Synthesis, characterization and thermodynamic modelling [D]. Bern:University of Bern, 2010.
- [19] ANDERSON G M, CRERAR D A. Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model [M]. Oxford: Oxford University Press, 1993:125-138.
- [20] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31(4):305-311.
- [21] ZUO Y B. Effect of chloride salt on the phase evolution in alkali-activated slag cements through thermodynamic modelling [J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 136:105169.
- [22] ZUO Y B. Experimental study and numerical simulation of the reaction process and microstructure formation of alkali-activated materials [D]. Delft:Delft University of Technology, 2019: 64-69.
- [23] BIRNIN-YAURI U A, GLASSER F P. Friedel's salt,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Its solid solutions and their role in chloride binding [J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(12):1713-1723.
- [24] KE X Y, BERNAL S A, PROVVIS J L. Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100:1-13.
- [25] 段平, 严春杰, 陈伟, 等. 层状双氢氧化物对混凝土抗碳化性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(8):1037-1041.
- DUAN Ping, YAN Chunjie, CHEN Wei, et al. Influence of layered double hydroxides on carbonation resistance of concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(8): 1037-1041. (in Chinese)
- [26] GONG K, WHITE C E. Nanoscale chemical degradation mechanisms of sulfate attack in alkali-activated slag [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(11):5992-6004.
- [27] BELTRAME N A M, ANGULSKI DA LUZ C, PERARDT M, et al. Alkali activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal: Resistance to attack by sodium and magnesium sulfates [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 238:117710.
- [28] MOBASHER N, BERNAL S A, PROVVIS J L. Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 468:97-104.