

煅烧粘土作为补充胶凝材料

罗曼·涅兹维兹卡, 达里亚·约日维克-亚基梅奇科, 雅罗斯拉夫·雅斯库尔斯基
土木与环境工程学院, 波兰华沙理工大学

摘要: 通过减少混合水泥中的熟料含量或降低混凝土中的水泥含量, 煅烧粘土是唯一可以大量满足生态高效水泥基材料要求的潜在材料。提出并详细讨论了 200 多篇关于用大量煅烧粘土替代波特兰水泥的想法的最新研究论文。首先, 描述了有关粘土矿物的性质和结构的基本信息。然后, 讨论了粘土的活化和水化过程, 包括火山灰活性评估方法。此外, 还介绍了来自世界各地不同矿床的粘土的各种测试方法。接着介绍了煅烧粘土在水泥和混凝土技术中的应用。一个单独的章节专门讨论石灰煅烧粘土水泥。然后总结了煅烧粘土对混凝土耐久性的影响。最后, 得出结论。
关键词: 煅烧粘土; 粘合剂; 辅助胶凝材料; 水泥基材料

Calcined Clay as Supplementary Cementitious Material

Roman Niedźwiedzka, Daria Józwiak-Yakymchko and Yaroslav Jaskulski
Faculty of Civil and Environmental Engineering, Warsaw University of Technology, Poland

Abstract: Calcined clays are the only potential materials available in large quantities to meet the requirements of eco-efficient cement-based materials by reducing the clinker content in blended cements or reducing the cement content in concrete. More than 200 recent research papers on the idea of replacing Portland cement with large amounts of calcined clay are presented and discussed in detail. First, the fundamental information about the properties and structure of clay minerals is described. Then, the process of activation and hydration of clays is discussed, including the methods of pozzolanic activity assessment. Additionally, various testing methods of clays from different worldwide deposits are presented. The application of calcined clay in cement and concrete technology is then introduced. A separate chapter is devoted to lime calcined clay cement. Then an influence of calcined clay on durability of concrete is summarized. Finally, conclusions are formulated.

Keywords: calcined clay, binder, supplementary cementitious materials, cement-based materials

引言:

粘土通常根据其内部结构分为 1: 1 (例如高岭石; 埃洛石) 或 2: 1 (例如伊利石; 蒙脱石; 叶蜡石) 粘土矿物, 主要由粒径小于 20 μm 的矿物颗粒组成。粘土矿床以粘土和非粘土矿物 (例如石英、白云母、长石、碳酸盐、硫化铁) 的复杂混合物形式存在于自然界中。经济价值取决于主要的粘土矿物以及可被视为特定工业用途的杂质的其他矿物的类型和数量。根据其工业价值, 粘土矿床通常分为四大类。工业高岭土, 包括纯高岭土、耐火粘土和铝土矿高岭土等, 其特点是其高岭石族粘土矿物含量相对较高。含有大量来自蒙脱石组的粘土 (例如蒙脱石) 的膨润土粘土矿床因其高阳离子交换和体积膨胀能力而备受推崇。第三类是“坡缕石-海泡石粘土”, 与膨润土有许多相似之处, 因其表面性质和反应性而被专门使用。最后, 在众多工程应用中, 使用最多的

“普通”粘土包含不同粘土矿物的混合物, 例如伊利石/蒙脱石、高岭石、蒙脱石、云母和伴生矿物; 普通粘土是生产用作辅助胶凝材料 (SCM) 的煅烧粘土的主要研究对象。术语伊利石用于具有不可膨胀层的层间缺陷云母。

粘土资源丰富, 地理分布广泛, 足以满足全球水泥需求; 但是, 不同的地区和气候带会有不同类型和数量的粘土。煅烧粘土可以表现出火山灰性质, 并且它们在建筑行业的使用正在增加, 因为它们的数量充足, 并且可以提高混凝土的物理、化学、耐久性和可持续性性能。粘土在建筑业中的使用最初是用于制造烧制/煅烧粘土砖, 这是自古以来使用的最古老的建筑材料之一, 至今仍 是许多国家建筑工程的基本材料。自罗马时代以来, 粉碎的烧制粘土陶瓷也被用作砂浆和混凝土的成分。最近, 在过去的 200 年中, 粘土也用于水泥工业中, 用于

生产波特兰水泥熟料。虽然煅烧粘土砖也在高温（950–1200℃）下烧制，但本文讨论的煅烧粘土是用作 SCM 的材料；不同之处在于，与烧制砖不同，煅烧粘土在烧制前不成型/成型，并且煅烧温度通常较低。

虽然煅烧粘土（主要是偏高岭土）已在世界许多地方用作 SCM 并用于生产水泥，但外加剂技术的进步使人们对煅烧粘土重新产生了兴趣，因为在使用煅烧粘土时发现了一些挑战（例如可加工性降低、混凝土混合物中需水量高、强度发展延迟）现在可以通过使用现代高效减水剂来解决。近年来最显着的发展之一是在与石灰石结合的水泥系统中使用煅烧粘土，称为石灰石煅烧粘土水泥（LC3）。

煅烧粘土也可用作碱活化水泥和/或地质聚合物的前体，以及用于生产石灰–火山灰水泥，其中石灰源（CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）可以与具有足够反应性的煅烧粘土结合，以生产独立的水泥。煅烧粘土也可以与氧化镁源结合来生产硬化水泥，有些人已经将煅烧粘土与磷酸结合使用来生产“酸性地质聚合物”。使用煅烧粘土作为建筑材料的潜力是巨大的，一旦完全了解它们的相互作用、优化相关工艺并克服任何缺点，它们将具有更广泛的应用。

一、粘土矿物的特性

粘土矿物是本综述的主题，属于两个主要类别，在文献中通常称为 1: 1 和 2: 1 矿物。这两个术语源于它们的结构，它由重复的四面体（T）和八面体（O）层组成。T 层由角接触四面体 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 阳离子组成，而 O 层由边接触八面体 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 阳离子组成，它们以顺式和反式交替排列。

在 T 层和 O 层的接触处有一层氧原子（所谓的顶端氧）。此外，O 层包含形成 OH^- 基团的氧原子（非顶端氧）和其他阴离子（ F^- ， Cl^- ），它们位于八面体的角落，但不与 T 层共享。

矿物分为 1: 1（TO）或 2: 1（TOT）组是由一种或另一种类型的层的重复排列引起的。这种划分远不能涵盖粘土矿物的丰富多样性，至少因为 2: 1 矿物可能还含有无水夹层阳离子、水合夹层阳离子或八面体夹层片。此外，粘土还含有复杂的矿物，其中 TO 层和 TOT 层共存，可以规则或随机分布。

矿物质 1: 1 包括两组：高岭土组和蛇纹石组。第一组包括：高岭石、地开石、尼长石、埃洛石、黑锌矿。属于第二组的有蛭石、叶蛇纹石、温石棉、石竹、焦镁石、多边形蛇纹石和多面蛇纹石。

矿物 2: 1 形成一大类，其中应提及：叶蜡石和滑石，两者均具有理想的层状结构；云母，200 多种变体，

其中白云母和伊利石将进一步讨论；和蒙脱石，其中蒙脱石将进一步讨论。2: 1 结构也有蛭石、铬铁矿，最后还有混合层状结构的矿物，如伊利石–绿土、绿泥石–绿土或伊利石–绿泥石。除其他外，前者的煅烧专门用于 Garg 和 Skibsted 的出版物。

对粘土矿物的性质和结构的更详细讨论超出了本综述的范围。在下一节中，将更详细地讨论作为煅烧粘土的一部分并决定其性质的矿物。讨论集中在它们的性质上，这些性质在活化过程中很重要，并决定了它们作为火山灰材料的性质。本文还描述了影响激活过程优化的因素。

最重要的粘土矿物是高岭石和蒙脱石，它们会受到温度活化，因此在本文中进行了更详细的讨论，它们也以称为钙蒙脱石和钠蒙脱石的变体形式出现。此外，伊利石是一种结晶不良的云母，并且属于同一家族的白云母可以进行煅烧过程，尽管即使在热处理后两者都显示出低火山灰活性（然而，伊利石略高于白云母）。然而，这两者也都包含在粘土矿物的这篇综述中。火山灰活性研究中对海泡石、埃洛石和混层矿物关注较少，因发表文章较少，本文对这些矿物作了较为简要的讨论。

高岭石及其煅烧产物，即偏高岭石，是粘土矿物中经过最彻底测试的粘土矿物，它们是经过煅烧的粘土的一部分，以便将它们用作 SCM，因为它们具有火山灰活性。到目前为止，其他矿物不太受欢迎。Garg 和 Skibsted 介绍了对煅烧纯蒙脱石在加热下的结构变化引起的活性的调查结果。作者使用核磁共振技术追踪了加热到 1100℃ 的蒙脱石结构的变化。结果表明，蒙脱石在原始状态以及加热到上述研究中所经历的任何温度值时都表现出火山灰活性，尽管在高于 800℃ 时可以看到这种活性的明显下降。

不仅是蒙脱石在其原始状态下表现出火山灰活性。在这些矿物中，我们还可以包括伊利石、高岭石和白云母。然而，在原始状态下最活跃的是蒙脱石。其中最不活跃的是白云母，因为它含有少量的无定形相，另外还伴随着非常高的水含量。尽管如此，人们普遍认为火山灰中最活跃的矿物是偏高岭石。He 等人的研究表明，钙蒙脱石在煅烧后可能表现出更高的火山灰活性。它与高含量的无定形二氧化硅有关。此外，在两种类型的膨润土（主要含有蒙脱石）中进行了测试，并获得了比五种高岭石中的大多数更好的结果，尽管应该补充的是，这种结果仅在石灰消耗和电导率测试中获得。

对于高岭石组，即矿物 1: 1 属于埃洛石——一种鲜为人知的高岭石近亲“表亲”。这两种矿物具有相同的化学结构，唯一的区别是埃洛石在层间空间中可能含有两

个额外的水分子。因此，埃洛石有时被称为水合高岭石。这种微小的差异对这种矿物的结构产生了重大影响，形成了不同的形式，例如管状、球状和板条状。层间空间中的水可以很容易地通过热处理去除，这种脱水的埃洛石有时被称为偏埃洛石。Tironi 等人的论文中介绍了关于富含埃洛石粘土的火山灰活性的研究结果。获得的结果证实了含有埃洛石的煅烧粘土的高火山灰活性，证实了它们作为 SCM 生产原料的有用性。

二、粘土的活化和水化

激活过程及其条件

生粘土通常具有中等或低的火山灰活性。要增加它，它们需要被激活。作为活化的结果，粘土矿物经历脱羟基和非晶化过程以及伴随的 Al 离子配位变化。除其他外，这些过程导致 Al 和 Si 离子的更大溶解度及其更大的反应性，这是粘土矿物展示火山灰活性的基本条件。活化过程可以通过机械方式（通过研磨）或热方式进行，通过加热到足够高的温度以破坏粘土矿物的结构，但又足够低以避免重结晶和化学惰性相的形成。一些出版物指出，高岭土应在进行煅烧之前进行研磨，即它们的活化应具有机械和热成分。在热或机械活化过程中发生的过程也可以在一定程度上受到化学诱导。桑切斯等人。研究了由 1% ZnO 混合物形式的活化剂支持的高岭土的热活化效果。还研究了粘土煅烧前酸处理活化过程的功效。由于本文的主题，将仅更详细地描述热活化，即煅烧。

热活化过程的有效性以及由此获得的材料的火山灰活性取决于许多因素。其中包括：煅烧温度、粒度和形状、时间等。最受关注的是温度影响的分析。根据费尔南德斯等人的说法。粘土暴露在过低或过高的温度下都会显著影响活化过程。在前一种情况下，由于不完全脱羟基，在后一种情况下，由于矿物的熔化及其随后的重结晶导致形成不与水泥水化产物反应且不表现出任何火山灰活性的相。

脱羟基的过程，即撕下 OH- 基团，会导致粘土矿物的晶体结构受到严重破坏。结果，除其他外，它导致 Al 离子在矿物颗粒表面上的暴露增加和溶解度增加。这种效应在高岭石的情况下比在 2:1 族矿物的情况下更明显，这反映在粘土矿物的火山灰活性的分化上。矿物的结构也会影响脱羟基温度，脱羟基温度在 350 °C 至 900 °C 的范围内，并且在大多数情况下，要发挥其全部作用，必须将矿物加热到 600 至 800 °C 之间的温度。在低于 600 °C 的温度下，该反应仅与高岭石发生。蒙脱石在 550 - 850 °C 的温度下经历此过程。伊利石在 600 - 900 °C 的温度范围内脱羟基。NeiBer-Deiters 等人研究了温度

对由白云母和少量白云母混合物组成的煅烧云母性能的影响。研究的材料在 500 °C 至 950 °C 的不同温度下进行煅烧。由于未加工的白云母已经表现出火山灰性质，该研究的目的是确定煅烧是否以及如何影响其火山灰活性和需水量。结果表明，无论温度如何，煅烧过程都会导致上述参数发生轻微变化。

热激活过程中另一个重要的变量是时间。Chakchouk 等人已经研究了它的影响。他们使用煅烧粘土确定了砂浆的最佳参数。为此目的，开发了具有三个变量的模型。除了煅烧时间外，还考虑了煅烧温度和水泥与随后测试的混合粘合剂中煅烧粘土的交换率。在 23 个单独的实验中，时间从 1.32 小时到 4.68 小时不等。在大多数情况下，它是 3 小时。他们表明，如果温度低于 700 °C，则更长的煅烧时间有利于提高测试砂浆的强度，而高于该温度则效果相反。

当使用流化床反应器时，热活化过程的持续时间通常以小时或分钟计算。这种类型的煅烧被称为浸泡煅烧。这个过程是最常用的，大多数出版物都专门介绍它，但是，在这些出版物中，有时会给出整个过程的时间，有时只是将材料保持在最高温度的时间，有时是根本没有指定。这使得试图总结和提出明确的建议变得困难。特别是因为该时间还取决于材料破碎程度、其预处理（例如，干燥至恒定质量）或进行活化的设备类型（回转窑或流化床反应器）。

各种粘土和粘土矿物的活化

假设最大的火山灰活性是高岭石的特征，它也具有最低的活化温度范围。根据 He 等人的说法，即使在 450 °C 下也可以成功地进行这种矿物的煅烧，尽管完全完成脱羟基过程需要大约 650 °C 的温度。煅烧高岭石的高火山灰活性是由于羟基含量高及其位置，有利于脱羟基后 Al 基团暴露在材料颗粒表面。伊利石和蒙脱石在温度的影响下也会失去羟基，但铝原子留在这些矿物的结构中，在水泥水化产物较难进入的地方，可能与它们发生反应。因此，它们的火山灰活性低于煅烧高岭石。

偏高岭石是高岭石煅烧的产物，是高岭石热转化为莫来石过程中的过渡相，莫来石是一种惰性火山灰矿物。Sperinck 等人介绍了使用分子动力学（MD）模拟模拟的高岭石煅烧过程。模拟基于将矿物的模拟结构“加热”至 1000 K，去除 10% 的初始羟基数，然后将其快速“冷却”至 300 K，以分析获得的结果。进行下一步模拟，直到所有 OH- 基团都被去除。模拟结果表明，获得了无序的矿物结构，其中硅层几乎没有无序，而铝层明显无序，约 20% 的 Al 离子获得了 5 倍配位。它不如最初的六重配

位和四重配位，大多数Al离子在煅烧后采用。这导致更大的溶解度，因此也导致火山灰活性。有趣的是，Al离子仅在它们自己的层内移动，因为它们被受影响较小的硅层阻止进一步迁移。

2: 1 组的矿物质的特点是发生脱羟基的温度范围相当宽。就伊利石而言，此过程所需的温度为 650 °C，但可以进一步加热（高达 930 °C），这可能导致其火山灰活性增加，这可能是由于结构的逐渐非晶化。根据 He 等人的研究，Ca-蒙脱石和 Na-蒙脱石分别在 730 °C 和 740 °C 的温度下发生完全脱羟基。在这两种矿物的情况下，火山灰活性也在较高温度加热后增加，但不超过 930 °C。Drits 等人解释了 2: 1 组的单个矿物，甚至同一种矿物之间脱羟基温度的差异。他们指出了 cis-vacant (cv) 和 trans-vacant (tv) 修饰层在确定该温度中的作用。这两种层的变体在最近的羟基之间的距离上有所不同。在 tv 2: 1 层中，键长为 $2.45 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ ，而在 cv 2: 1 层中，键长相当长，为 2.85 - 2.88 Å。氢在脱羟基过程中从一个 OH⁻ 基团传递到另一个基团，形成水分子，在后一种情况下需要更多的能量。这很好地解释了 2: 1 族矿物之间完全羟基化所需的温度差异。

粘土活化程序的合格性测试

由于仅含有一种粘土矿物的纯粘土矿床不足以满足建筑行业对煅烧粘土作为补充胶凝材料不断增长的需求，因此评估现有矿床中的粘土是否有可能使用是很重要的。其资源作为生产单片机的原材料。粘土的火山灰活性不是其各个组成矿物活性的简单总和。其中一些同时出现可能会产生协同效应，但在其他配置中，任何组件的潜力都可能无法充分发挥。因此，需要开发一种评估特定矿床的方法，以评估其是否适合活化。

火山灰活性的评估方法

火山灰反应发生在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间，在混凝土的情况下来自水泥的水化。该反应还需要水的存在，因为反应产物是水合物。由于火山灰反应，生成了 CSH 凝胶 ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) 和水合铝酸钙（例如 C_4AH_3 、 C_2AH_8 、 C_3AH_6 ），以及水凝胶铝石型 C_2ASH 的水合铝硅酸钙和水石榴石 ($\text{C}_3\text{AS}_3\text{-C}_3\text{AH}_6$)。碳铝酸盐（例如氢氧化半碳铝酸钙 $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$ ，更详细的分子式为 $\text{C}_3\text{A}\cdot 0.5\text{CaCO}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ ）也可以在二氧化碳或石灰石填料的存在下形成。

有许多确定火山灰活性的不同方法。根据它们可以分为直接的和间接的。直接方法包括基于分析 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量及其反应产物以及这些化合物的含量随时间变化的方法。这些是使用 XRD、TGA 和 DTA 技术的方法，

以及基于溶液滴定的方法，即 Fratini 测试及其简化，也称为饱和石灰 (SL) 测试或石灰消耗 (LC) 测试。在间接方法中，作者包括那些允许在研究受该活动影响的特性的基础上确定材料的火山灰活性的方法。例如，这些特征可以是砂浆试样的抗压强度、放置被测材料的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液的电导率，或热量测试中释放热量的测定。

Tkaczewska 的论文对测试火山灰活性的方法进行了广泛的回顾。其中描述的方法分为化学和物理。尽管其中一些来自当前已撤回的标准，但值得在此处引用它们以显示该主题的方法的丰富性和多样性，即使进行了本次审查也不会穷尽。

其中一种方法是通过 SCM 使用热分析方法测量硅酸盐消耗量，即 TGA 与 DTA 相结合。在该方法中，火山灰性的量度是被测试材料结合的氢氧化钙的量。它被定义为初始 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量与剩余未结合质量之间的差异。后者是在热测试中根据 490 - 510 °C 温度范围内样品的质量损失确定的，这对应于硅酸盐的分解。这种方法有几个弱点，使用时必须考虑到这些弱点。首先，氢氧化钙分解的温度可能会因碱含量甚至晶粒大小而异。另一个因素是在与氢氧化钙相对应的温度范围内，由于碳酸化和其他水合产物的质量损失，样品中硅酸盐的损失的可能性。Kim 和 Olek 发现了这些问题，并提出了适当的测试程序。

三、来自世界各地不同矿床的粘土调查结果

Maier 等人研究了来自德国不同矿床的 11 种粘土。通过在脱羟基过程的主峰温度上增加 100 °C，从 DTG 结果确定每种粘土的煅烧温度。确定了原料的矿物组成和煅烧后非晶相的比例。根据 Al 和 Si 离子的溶解度，使用 R3 量热法研究反应性。结果表明，最后两次测试的结果高度一致。作者还得出结论，为了正确确定粘土作为 SCM 生产原料的适用性，仅了解化学成分是不够的，尤其是在高岭石含量低的粘土的情况下。在这些情况下，其他矿物起着重要作用，因此，有必要确定完整的矿物组成。R3 量热测试也可用于评估此类粘土。

Tironi 等人研究了来自阿根廷不同矿床的五种高岭石粘土，高岭石含量在 16% 到 94% 之间。这些粘土在活化前通过 X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行了测试。这些测试确定了粘土的相组成以及它们所含的高岭石的有序或无序。后一种测定是根据 Bich 提出的方法进行的，该方法包括计算 P_0 系数，这是在 FTIR 测试中获得的 3620 cm^{-1} 和 3700 cm^{-1} 处的强度带的商。如果 $P_0 > 1$ ，则据此，高岭土具有良好的组织结构，而 $P_0 < 1$ 表示无序结构。在三种具有中

等高岭石含量的粘土的情况下,这种矿物的结构是无序的。将粘土加热到 700 °C,并停留 5 分钟(整个加热过程需要 1 小时)。煅烧后的 XRD 研究表明,时间和温度足以将高岭石转化为偏高岭石。煅烧后,火山灰活性也通过 Fratini 测试和电导率测试(前面描述)来确定。还测试了用磨碎的煅烧粘土代替 30% 的水泥的砂浆的抗压强度。在后一个测试结果的基础上,提出了一个模型,其中 30% OPC 被磨碎的煅烧粘土代替,砂浆的强度(7、28 和 90 天后)取决于高岭石的含量在粘土中,在由 Blaine 方法定义的比表面和 PO 系数的倒数上。作者证明,应用所提出的模型得到的结果与测试结果高度一致。因此,他们表明煅烧粘土的火山灰活性不仅取决于高岭石含量,还取决于其结构的有序程度和煅烧和研磨后粘土的比表面。

Huenger 等人从 Lower Lusatia 矿床中选择了三种粘土,并在燃烧后测试了它们的火山灰活性。在所选粘土中,一种以石英含量高(约 60%)为特征,同时含有少量高岭石和伊利石,第二种主要由高岭石(约 60%)和石英组成,少量伊利石,在第三个中,超过一半的成分由石英组成,前面提到的其他粘土矿物以较小的相似量存在。每种粘土以及它们的混合物都单独煅烧。应用了三种热处理温度:600°C、650°C 和 700°C。对煅烧粘土矿物组成的研究表明,伊利石含量略有下降,而高岭石含量则显著下降,同时非晶相也相应增加。火山灰活性研究得出的结论是,富含高岭石的粘土与富含石英的粘土以 60:40 的比例混合可以获得具有令人满意的参数的材料。

四、水泥和混凝土技术中的煅烧粘土

煅烧粘土作为 SCM 的问题不能与在混合水泥和混凝土生产中使用这种活性火山灰材料相关的技术决定因素分开考虑。萨梅特等人应用响应面法(RSM)确定:煅烧温度,煅烧粘土的比表面及其在混合水泥中的份额,以获得混合水泥的最佳参数。考虑了煅烧粘土的正常稠度、凝结时间、膨胀稳定性、力学性能和比表面积。所提出的方法是通用的,可用于确定水泥混合物与不同类型的煅烧粘土的最佳组成。

Pierkes 等人也考虑了优化水泥混合物与煅烧粘土的组成问题。由于存在大量可变参数,他们计划使用 DOE(实验设计)和统计工具 MINITAB® 进行研究。研究中使用了四种波特兰熟料和三种粘土(伊利石、高岭石和绿泥石)。粘土以 20% 和 40% 的量添加到熟料中。此外,硬石膏以不同的量(2% 或 4%)添加。该研究包括 2、7 和 28 天后的抗压强度以及 3 小时和 2 天后的水合产品研究。作者得出的结论是,通过选择合适的原材料

化学和矿物组成并相应地调整硫酸盐的含量,可以提高煅烧粘土水泥的强度参数。

Siddique 和 Klaus 广泛查阅了关于偏高岭土对砂浆和混凝土性能影响的文献。分析包括新鲜特性、硬化材料特性和混凝土的耐久性特性。他们表示,偏高岭土的使用对水泥浆、砂浆水泥和混凝土的早期和长期强度性能都有积极影响。它还通过毛细吸力减少混凝土的吸水率(即其吸水性),以及由于孔隙结构的细化而可能降低材料耐久性的其他参数(例如,渗透性)。此外,使用 10% 和 15% 的偏高岭土替代水泥的砂浆和混凝土表现出非常好的耐化学性,包括硫酸盐腐蚀。

Paiva 等人研究了具有预设和易性的偏高岭土制备的新拌和硬化混凝土的性能。研究和讨论了水和聚羧酸基 HRWRA 实现偏高岭土颗粒分散对混凝土结构的影响。结果显然有利于使用 HRWRA 来控制具有偏高岭土等精细添加物的混合物的可加工性。单独使用水会导致孔隙率增加并形成煅烧高岭土附聚物,这对硬化材料的强度参数产生负面影响。

Zaribaf 等人对减水剂与含有偏高岭土和石灰石的水泥混合物的相容性进行了研究。他们使用符合 ASTM C595 的 IL 型水泥,含有石灰石和市售偏高岭土。四种具有不同化学基础的外加剂被用作超塑化剂。讨论的结果包括通过最小坍落度尺寸测量的流动性、抗压强度、在等温热量计中测量的水合热和凝固时间。基于所获得的结果,作者得出结论,基于聚羧酸醚(PCE)和聚三聚氰胺磺酸盐(PMS)的外加剂是最相容的。

Sposito 等人对取决于煅烧粘土的矿物组成和水泥类型(OPC 或 PLC)的减水剂效率进行了扩展分析。除了上述两种水泥外,他们在研究中还使用了四种煅烧粘土,一种是具有不同矿物成分的典型粘土,一种是市售偏高岭土,另外两种在其原始形态中含有 90 多种矿物的百分比:伊利石或白云母。石英粉也用于评估其对流变学的影响。三种不同的混合物被用作超增塑剂。测试是在粘土和水泥混合物以及无熟料悬浮液上进行的。结果及其分析得出结论,zeta 电位、总表面积和需水量是高效减水剂需求的可靠预测指标,但与煅烧白云母的混合物除外。然而,对于具有不同矿物成分的粘土,应减轻后一种保留,其中白云母含量是一种介质。该品种测试系统中石英粉的比例显著提高了可加工性。

五、石灰煅烧粘土水泥(LC3)

由波特兰熟料、煅烧粘土(最好富含高岭石)、碳酸钙和石膏组成的水泥在文献中被描述为 LC3。它是对更环保的水泥需求的解决方案,其生产过程中二氧化碳排

放量较低,同时不逊于熟料含量至少为 90 的普通波特兰水泥%。与优质粉煤灰资源不断减少甚至在某些国家无法获得形成鲜明对比的是,丰富的原粘土和石灰石也是发展 LC3 生产的一个重要因素。

LC3 最常见的成分是 50% 的磨碎波特兰熟料、30% 的磨碎煅烧粘土、15% 的磨碎石灰石和 5% 的磨碎石膏。这种混合物有时在文献中称为 LC3-50。其他比例的组分也是可能的,但众所周知,根据研究,根据上述组成制备的水泥在水化 7 天后已经达到对应于 OPC 的力学参数,前提是粘土含有至少 40% 的高岭土。

LC3 生产的一个重要方面是其成本和盈利能力。论文介绍了在印度生产此类三元混合物的经济分析结果。作者的结论是,如果满足以下条件,LC3 的生产在经济上是可行的:粉煤灰的成本会很高,粉煤灰的质量会很低,粉煤灰的获取将比粘土的获取需要更长的运输时间提取粘土的质量会降低水泥中熟料的含量。例如,在没有优质飞灰来源的国家,这些条件中的大部分已经得到满足。鉴于在能源生产中使用化石燃料的限制,这些条件可能很快就会自动满足。

除了经济方面,LC3 混凝土的耐久性和性能同样重要。有几本出版物专门讨论了这个问题。在论文中,作者评估了由三种水泥制成的混凝土的孔隙结构:OPC、含有 30% 的 F 级飞灰和 LC3 的波特兰火山灰水泥。研究表明,LC3 混凝土的孔隙结构要细得多,这在压汞法研究中得到了证明。此外,以这种方式获得的混凝土的电导率较低,这使得人们可以假设它对有害离子渗透到其结构中具有更高的抵抗力。简而言之,在工作中与其他混凝土系列相比,可以预见其耐久性显著高于其他混凝土系列。

Khan 等人讨论了 LC3 的碳化。该研究涵盖了对水泥混凝土的研究,其中 15%、30% 和 45% 的质量被煅烧粘土(含有约 50% 偏高岭土和 50% 石英)和石灰石以 2:1 的比例混合而成的混合物代替。为了比较,我们使用了两个系列的 OPC 混凝土。其中一种与 LC3 混凝土系列具有相同的骨料、水和粘合剂的比例,而其他的比例和数量则进行了修改。结果表明,具有 LC3 和 15% 水泥交换率的混凝土比具有 OPC 的混凝土具有更高的抗碳化能力。在 30% 时,含 OPC 的混凝土略有优势,在 45% 的水泥交换率与煅烧粘土和石灰石的混合物中,含 LC3 的混凝土表现出高碳化率。同一作者根据其新鲜性能、强度、孔隙率和干燥收缩率展示了相同混凝土的结果。他们表明,具有 LC3 的混凝土具有较差的可加工性。就强度而言,水泥交换率为 15% 的混凝土达到了最高强度,

其孔隙率也最低。就干缩而言,所有系列的 LC3 混凝土均低于 OPC 混凝土。

六、煅烧粘土对混凝土耐久性的影响

耐久性问题对于当今使用的每种水泥基材料都很重要。本章介绍了与用煅烧粘土制备的水泥基复合材料的耐久性相关的研究。

Trümer 和 Ludwig 提出的论点是,在水泥和混凝土技术中更广泛地使用煅烧粘土的障碍之一是缺乏关于混凝土长期性能的信息。他们使用各种矿物成分的粘土,经过热活化过程并用于混凝土混合物中,以替代 30% 的水泥。所研究的混凝土侧重于抗硫酸盐侵蚀、碱-二氧化硅反应、氯化物侵入以及抗冻融和碳化。他们发现,混凝土中的煅烧粘土的火山灰活性明显低于其他水泥体系,这对混凝土的耐久性有直接影响。就耐氯化物侵入而言,所有粘土都通过了测试。另一个极端是抗冻融性,只有偏高岭土的混凝土表现出令人满意的性能。由于在火山灰反应中消耗的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 减少,煅烧粘土对混凝土的碳化比使用 OPC 的混凝土进行得更快。确认火山灰活性不应等同于承认测试粘土适用于生产水泥或混凝土,因为其成分和质量,其对耐久性参数的影响可能完全不同。

Pierkes 等人对水泥与煅烧粘土混合的混凝土的耐久性提出了稍微乐观的结论。他们使用含有 20% (CEM III/A-Q) 和 40% (CEM IV/A-Q) 的各种煅烧粘土的水泥制备了一系列混凝土,并确定了它们的耐久性参数,即抗碳化、氯化物迁移、冻融和霜冻。- 除冰盐。前三个试验是在非加气混凝土上进行的,第四次是在加气混凝土上进行的。结果表明,添加煅烧粘土的混凝土能够达到与添加其他火山灰添加剂(如粉煤灰或硅灰)的混凝土相当的耐久性参数值。

Shah 等人编写了一篇关于低熟料含量混凝土耐久性的简短文献综述,该混凝土由各种矿物添加剂取代:粉煤灰、煅烧粘土、石灰石和矿渣。这篇综述涵盖了氯化物迁移/渗透、碳酸化、硫酸盐侵蚀和碱-二氧化硅反应。作者得出的结论是,通过使用矿物添加剂的组合可以实现显著的抗氯化物性,之后,抗性高于混合水泥。矿物添加对碳化的影响总结如下:在添加矿物的水泥的汇率阻力超过一定水平时,这种阻力开始下降。发现煅烧粘土会导致材料中更快的碳化前沿。SCMs 可以缓解 ASR (碱硅反应),其中偏高岭土是直接命名的。当谈到抵抗硫酸盐侵蚀时,作者认为煅烧粘土和石灰石的组合在硫酸盐环境中似乎会变质。

Castillo Lara 等人对微混凝土进行了物理机械和耐久性性能测试。从这项工作中,仅讨论了有关耐久性测试

的部分, 在这种情况下是吸水性和吸附性。测试是在定义为微混凝土的水泥系统上进行的, 其特征是最大骨料粒度为 5 毫米, 即大于砂浆, 小于普通混凝土。使用从生粘土中获得的两种煅烧粘土代替 30% 的水泥。结果表明, 与仅使用 OPC 的材料相比, 使用水泥混合物与煅烧粘土后测试的微混凝土的吸水性和吸水性均有所下降。

结论:

这篇评论文章提出了通过添加煅烧粘土来替代波特兰水泥的想法。这种火山灰材料的应用, 作为熟料/水泥替代品或作为补充胶凝材料, 可以是一种生态和经济合理的方式, 以满足全球在混凝土技术中减少二氧化碳排放的需求。尽管粘土是一种具有非常多样化的矿物成分的材料, 但其价格低廉、易于获得, 最重要的是, 其在全球范围内的分布使其成为混凝土技术中有价值的补充胶凝材料。

多项研究表明, 热处理对于活化粘土矿物或增加其火山灰活性是必要的。为了确定煅烧过程成功的条件, 研究了时间、温度和粒度的影响。

结果表明, 将各种粘土以适当的比例与水泥混合, 可以获得具有令人满意的力学参数的混凝土, 比没有煅烧粘土的参考混凝土好得多。据描述, 煅烧粘土的使用提高了水泥浆、砂浆和混凝土的早期和长期力学性能。此外, 发现用煅烧粘土替代水泥含量会影响泌水和收缩的减少。还显示了同时使用煅烧粘土作为粘合剂组分与其他类型的火山灰。

对新型粘结剂——石灰煅烧粘土水泥, LC3——的各个方面的研究进行了详尽的描述。介绍了其成分(波特兰熟料、煅烧粘土、碳酸钙和石膏)以及新鲜混合料性能和混凝土对腐蚀性液体和气体介质的抵抗力。

经证实, 含有煅烧粘土以及添加石灰石的水泥体系表现出更好的耐久性, 并提高了对混凝土暴露在其中的大多数侵蚀性作用的抵抗力。碳化是个例外, 但在这方面也取得了令人满意的结果。

大多数讨论的论文都是在砂浆或水泥浆上进行的, 而在混凝土上显然较少。煅烧粘土作为补充胶凝材料在混凝土技术中的应用似乎需要更多的研究, 因为并非所有在较小规模(即砂浆和水泥浆)上进行的研究结果都可以直接转化为混凝土的参数和性能。

未来的研究需要旨在提高含有煅烧粘土的水泥基复合材料的长期耐久性。建议通过选择合适的原料化学和矿物成分来优化煅烧粘土水泥的组成, 以获得所需的力学参数。此外, 还应就 2:1 组煅烧粘土在水泥和混凝土生产中的实际应用开展更多的研究。虽然有大量关于粘

土和矿物本身的基础研究, 但该领域的应用研究以主要含有高岭石的粘土为主。

参考文献:

[1]Damtoft J.S., Lukasiak J., Herfort D., Sorrentino D.M., Gartner E.M. Sustainable development and climate change initiatives. *Cem. Concr. Res.* 2008;38:115 – 127. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.008.

[2]ASTM . ASTM C125–20 Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates. ASTM International; West Conshohocken, PA, USA: 2020. p. 9. ASTM Standard.

[3]Emmanuel A.C., Parashar A., Bishnoi S. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer Science and Business Media LLC; Dordrecht, The Netherlands: 2015. *The Role of Calcined Clay Cement vis a vis Construction Practices in India and Their Effects on Sustainability*; pp. 411 – 417. RILEM Bookseries.

[4]WBCSD–IEA . *Low–Carbon Technology for the Indian Cement Industry*. OECD; Paris, France: 2013. IEA Technology Roadmaps.

[5]Kosior–Kazberuk M., J ó zwiak–Niedzwiedzka D. Influence of Fly Ash From Co–Combustion of Coal and Biomass on Scaling Resistance of Concrete. *Arch. Civ. Eng.* 2010;56:239 – 254. doi: 10.2478/v.10169–010–0013–x.

[6]Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Constr. Build. Mater.* 2012;28:276 – 281. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064.

[7]Brigatti M.F., Gal ú n E., Theng B.K.G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Bergaya F., Lagaly G., editors. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd.; Amsterdam, The Netherlands: 2013. pp. 21 – 81.

[8]Brigatti M.F., Guggenheim S. Mica Crystal Chemistry and the Influence of Pressure, Temperature, and Solid Solution on Atomistic Models. *Rev. Mineral. Geochem.* 2002;46:1 – 97. doi: 10.2138/rmg.2002.46.01.

[9]He C., Makovicky E., Øsbæck B. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed–layer mica/smectite. *Appl. Clay Sci.* 2000;17:141 – 161. doi: 10.1016/S0169–1317(00)00011–9.

[10]Garg N., Skibsted J. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. *Cem. Concr. Res.* 2016;79:101 – 111. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.08.006.