

# 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系水化特征

王 营<sup>1,2,3</sup>, 顾晓薇<sup>1,2,3</sup>, 胥孝川<sup>1,2,3</sup>, 王 青<sup>1,2,3</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 辽宁省固废产业技术创新研究院, 辽宁 沈阳 110819;

3. 东北大学 智慧水利与资源环境科技创新中心, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为解决碱激发矿渣-粉煤灰胶凝体系中使用氢氧化钠等强碱激发剂导致的凝结时间快、安全性差等问题,将石灰与硫酸钠以物质的量之比1:1组成复合激发剂对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行激发,分析激发剂掺量、粉煤灰掺量对该体系性能的影响,并采用XRD等检测手段探究胶凝体系的水化产物以及水化过程. 研究表明:石灰-硫酸钠组成的复合激发剂可替代氢氧化钠对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行激发,该体系的流动性能和凝结时间可控,胶凝体系中复合激发剂最佳掺量为10%,当粉煤灰掺量在50%以内时,胶凝体系28 d抗压强度均在36 MPa以上;石灰-硫酸钠复合激发剂能有效破坏粉煤灰外壳,促使粉煤灰参与水化反应,提高胶凝体系的后期抗压强度;C-(A)-S-H凝胶、钙矾石胶结不同反应程度和粒径的矿渣、粉煤灰形成致密的基体结构,为胶凝体系提供主要抗压强度. 本研究可为新型低碳胶凝材料的制备提供参考.

**关键词:** 石灰-硫酸钠;矿渣-粉煤灰胶凝体系;抗压强度;水化特征

中图分类号: TU 526 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)04-0087-10

## Hydration Characteristics of Slag-Fly Ash Cementitious System Activated by Lime-Sodium Sulfate Composite

WANG Ying<sup>1,2,3</sup>, GU Xiao-wei<sup>1,2,3</sup>, XU Xiao-chuan<sup>1,2,3</sup>, WANG Qing<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Liaoning Institute of Technological Innovation in Solid Waste Utilization, Shenyang 110819, China; 3. Science and Technology Innovation Center of Smart Water and Resource Environment, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: GU Xiao-wei, E-mail: guxiaowei@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** In order to solve the problems of quick setting time and poor safety when using strong alkali activator such as sodium hydroxide in alkali-activated slag-fly ash cementitious system, a compound activator with the amount of substance ratio of lime to sodium sulfate of 1:1 was used to activate the slag-fly ash cementitious system. The effects of activator dosage and fly ash content on the properties of lime-sodium sulfate compound-activated slag-fly ash cementitious system were analyzed. The hydration products and hydration process of the cementitious system were explored by XRD and other detection methods. The results show that the composite activator composed of lime and sodium sulfate can replace sodium hydroxide to activate the cementitious system of slag-fly ash, and the fluidity and setting time of the cementitious system can be controlled. The optimal dosage of the composite activator in the cementitious system is 10%, and when the fly ash content is less than 50%, the 28 d compressive strength of the cementitious system is above 36MPa. Lime-sodium sulfate compound activator can effectively destroy the shell of fly ash, promote fly ash to participate in the hydration reaction of cementitious system, and enhance the later compressive strength of cementitious system. C-(A)-S-H gel and ettringite cement slag and fly ash with different reaction degrees and particle sizes to

收稿日期: 2023-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52234004); 沈阳市科技计划项目(22-322-3-02).

作者简介: 王 营(1995—),男,辽宁北票人,东北大学博士研究生;顾晓薇(1971—),女,辽宁凤城人,东北大学教授,博士生导师;王 青(1962—),男,内蒙古兴和人,东北大学教授,博士生导师.

form a compact matrix structure, which provides the main compressive strength for the cementitious system. This study provides a reference for the preparation of novel low-carbon cementitious materials.

**Key words:** lime-sodium sulfate; slag-fly ash cementitious system; compressive strength; hydration characteristics

硅酸盐水泥是当今世界上使用范围最广的胶凝材料,但其“两磨一烧”的生产工艺具有高污染、高能耗等缺点,且水泥生产会大量消耗石灰石、黏土等自然资源,研究表明,每生产 1 t 硅酸盐水泥将会释放 0.8 t  $\text{CO}_2$ ,硅酸盐水泥生产产生的  $\text{CO}_2$  约占全球  $\text{CO}_2$  排放量的 8%~9%,能源消耗占总消耗的 2%~3%<sup>[1]</sup>.与硅酸盐水泥相比,碱激发胶凝材料碳排放量可以减少 55%~75%,而且原料来源广泛,近年来受到研究者的广泛关注<sup>[2-3]</sup>.

针对碱激发胶凝材料中的矿渣-粉煤灰二元胶凝体系,郑燕陈等<sup>[4]</sup>采用氢氧化钠和硅酸钠分别激发矿渣-粉煤灰胶凝体系,并认为碱激发矿渣-粉煤灰体系中粉煤灰的掺入并未明显起到缓凝作用,反而会使整体抗压强度急剧下降,仅通过掺入粉煤灰的方式无法改善碱激发材料速凝问题.杨达等<sup>[5]</sup>采用氢氧化钠对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行激发,结果表明碱激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的最大抗压强度为 37.1 MPa,粉煤灰与矿渣具有良好的协同效应,随粉煤灰掺量减少,抗压强度呈现先上升后下降的趋势. Tran 等<sup>[6-7]</sup>采用氢氧化钠等强碱对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行激发,结果表明  $\text{Na}_2\text{O}$  含量对胶凝体系的流动度、凝结时间以及抗压强度均有较大影响.另一方面,目前对于碱激发胶凝材料的制备,氢氧化钠等强碱仍然是最主要的碱性激发剂.然而,氢氧化钠等强碱存在生产成本高、碳排放量大、运输安全性差、激发胶凝材料凝结时间过快(一般在 30 min 左右)等问题<sup>[8]</sup>.因此,许多研究者针对石灰等碱性较弱的激发剂展开研究,弱碱激发剂具有相对较低的价格、更长的凝结时间,但弱碱激发剂较低的 pH 导致胶凝体系早期强度较低,降低了胶凝材料的使用性能<sup>[9-10]</sup>.因此,近年来使用复合激发剂进行碱激发胶凝材料制备的研究受到越来越多的关注. Ma 等<sup>[11]</sup>采用碳酸钠替代部分硅酸钠,系统研究了含复合激发剂的单组分地质聚合物的性能,试验结果表明,碳酸钠取代量对流动性影响不大,但显著增加了终凝时间,复合激发剂激发的单组分地质聚合物较单一硅酸钠激发的地质聚合物更加低碳.李肽脂等<sup>[12]</sup>采用石灰、硅酸钠以及高盐废水组成的复合激发剂制

备煤气化渣胶凝材料,试验结果表明,复合激发剂中石灰掺量、水玻璃掺量以及高盐废水掺量对煤气化渣胶凝材料的抗压强度均有一定的影响. Yang 等<sup>[13-14]</sup>采用电石渣、碳酸钠组成的复合激发剂对矿渣进行激发,胶凝材料表现出较高的抗压强度以及耐久性. Wu 等<sup>[15]</sup>使用质量分数为 3% 的硫酸钠和 2% 的氢氧化钠组成复合激发剂对石灰基低碳胶凝材料进行激发,石灰基低碳胶凝材料中的钙矾石生成量增加,90 d 抗压强度提高了 31%.

综上所述,国内外研究者对矿渣-粉煤灰胶凝体系的研究主要集中在氢氧化钠等强碱激发剂,并通过改变粉煤灰掺量等方式调节胶凝体系的性能.相比之下,石灰、硫酸钠具有更低的成本和碳排放量等优势,但国内外学者对石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系性能及水化过程的研究相对匮乏,关注度较低.因此,本文将石灰与硫酸钠组成复合激发剂对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行激发活化,探究不同复合激发剂掺量、粉煤灰掺量对胶凝体系抗压强度、工作性能以及水化特征的影响,以期为新型低碳胶凝材料的制备提供参考.

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

石灰:天津致远生产的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  分析纯试剂;硫酸钠:天津致远生产的无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  分析纯试剂;矿渣:S95 级,取自河北省石家庄市,比表面积 429  $\text{m}^2/\text{kg}$ ;粉煤灰:一级低钙( $\text{CaO}$  质量分数不足 5%)粉煤灰,取自河北省石家庄市,比表面积 352  $\text{m}^2/\text{kg}$ .矿渣、粉煤灰具体成分见表 1、粒径分布见图 1、XRD 见图 2.

本次试验采用的矿渣  $D_{50}=8.74 \mu\text{m}$ ,是由炼铁高炉矿渣经水淬成粒并粉磨而成.粉煤灰  $D_{50}=1.90 \mu\text{m}$ ,主要成分是莫来石以及少量石英.矿渣和粉煤灰的 XRD 在 30°左右均存在明显的“驼峰”,表明两种材料均有大量的潜在水硬性物相.

表 1 原材料化学组成成分(质量分数)  
Table 1 Chemical composition of raw materials (mass fraction) %

原材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
粉煤灰	54.94	34.86	5.52	0.81	0.63
矿渣	34.50	17.70	0.03	7.01	34.00

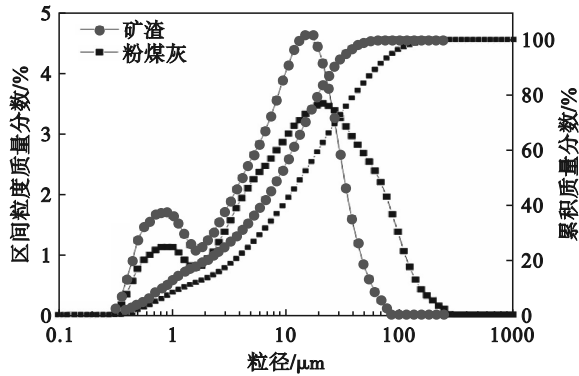


图 1 原材料粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of raw materials

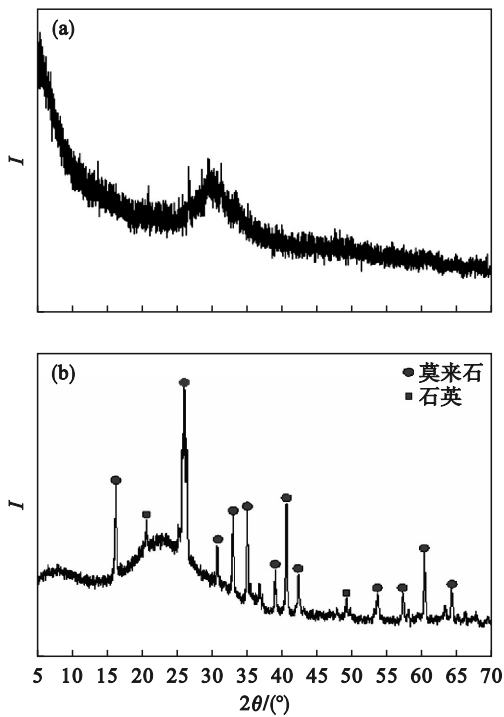


图 2 原材料物相组成

Fig. 2 Phase composition of raw materials

(a)—矿渣; (b)—粉煤灰.

1.2 试验方法与仪器

抗压强度:经过前期大量的预试验,选取石灰/硫酸钠物质的量比 1:1 组成复合激发剂,参考水泥净浆试验操作流程,激发剂为外掺,将石灰、硫酸钠、矿渣、粉煤灰按设计配比装入搅拌机中慢搅 3 min.搅拌均匀后加入水,加水慢搅 5 min 后注入 40 mm×40 mm×40 mm 的三联模具

成型,试验具体配比见表 2,操作流程见图 3.制备完成试件放入温度 20±2 °C 的养护箱中养护 24 h 脱模.试件脱模后继续在养护箱中进行养护,养护至指定龄期 3, 28 d 进行抗压强度测试,每组 3 块试件,抗压强度值取 3 块试件平均值.

表 2 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系试验配比

Table 2 Test proportions of slag-fly ash cementitious system activated by lime-sodium sulfate composite g

序号	石灰	硫酸钠	粉煤灰	矿渣	水
T0	12.4	23.6	36	324	144
T1	12.4	23.6	72	288	144
T2	12.4	23.6	108	252	144
T3	12.4	23.6	144	216	144
T4	12.4	23.6	180	180	144
T5	6.2	11.8	108	252	144
T6	18.5	35.5	108	252	144
T7	24.7	47.3	108	252	144

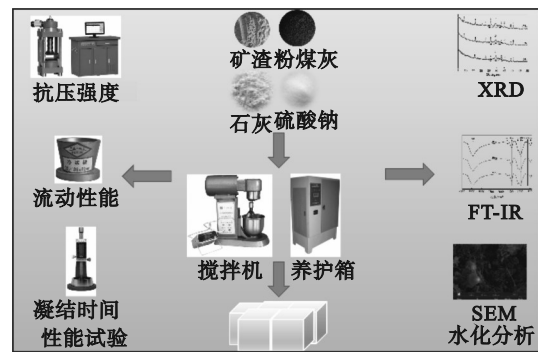


图 3 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系试验流程

Fig. 3 Experimental process of slag-fly ash cementitious system activated by lime-sodium sulfate composite

新拌净浆流动度:参照水泥净浆扩展度测试方法,采用上口直径 36 mm、下口直径 60 mm、高度 60 mm 的截锥圆模,用胶凝材料净浆在玻璃平面上自由流淌的最大直径表示.

新拌净浆凝结时间:参照维卡仪的使用方法测定胶凝材料的凝结时间.

测试采用的主要仪器: X 射线衍射仪 (XRD), 所用型号为日本 Rigaku Dmax Ultima+, 2θ 扫描范围为 5° ~ 70°, 扫描速率为 5(°)/min; 水化产物化学键特征分析采用傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR), 所用型号为美国 Thermo Scientific Nicolet iS20, 波数范围是 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>; 微观形貌分析采用扫描电子显微镜 (SEM), 所用型号

为捷克 TESCAN MIRA LMS.

微观测试:采用石灰-硫酸钠复合激发剂掺量 10%,粉煤灰掺量分别为 10%,30%,50% 的试件进行微观测试.具体操作为:养护 3,28 d 的试块敲碎,选取中心部位碎块置于无水乙醇中 24 h 终止水化;测试前,取出碎块置于 40 °C 烘干箱中烘干 24 h,选取上下表面平整的小块用于 SEM 分析观察,其余碎块用玛瑙研钵磨细至 0.075 mm 以下后进行 XRD,FT-IR 分析.

## 2 试验结果与分析

### 2.1 胶凝体系抗压强度

抗压强度是评价胶凝材料最重要的指标之一.在石灰-硫酸钠复合激发剂作用下,矿渣-粉煤灰胶凝体系的抗压强度随激发剂掺量、粉煤灰掺量的变化分别如图 4 和图 5 所示.由图 4 可知,随着石灰-硫酸钠复合激发剂掺量的逐渐增加,在 28 d 养护龄期下,矿渣-粉煤灰胶凝体系的抗压强度呈现出先增大后减小的趋势.当激发剂掺量为 10% 时,胶凝体系 3 d 抗压强度达到最大值 31.8 MPa,较激发剂掺量 5% 时提高 33.1%;28 d 抗压强度为 38.4 MPa,较激发剂掺量 5% 时提高 20.3%.但当激发剂掺量达到 15%~20% 时,胶凝体系的抗压强度呈现下降趋势,且在激发剂掺量 20% 时,胶凝体系的 28 d 抗压强度较 3 d 抗压强度没有提升,甚至有下降趋势.矿渣-粉煤灰胶凝体系抗压强度发生这种变化主要是由于激发剂掺量的变化会显著影响胶凝体系的碱度.矿渣、粉煤灰中的活性硅氧四面体和铝氧四面体在碱性水环境中发生解聚,再通过水溶液发生缩聚生成大量的水化产物,为矿渣-粉煤灰胶凝体系提供抗压强度,因此,适当提高碱性环境有助于提高胶凝体系中水化产物的生成,进而提升胶凝体系的抗压强度.另一方面,过量激发剂的掺入会导致胶凝体系碱性过高,大量的水化产物在短时间内形成,附着在矿渣、粉煤灰表面,阻碍胶凝体系中水化反应的进一步进行,碱性过高还会破坏胶凝体系的内部结构,因此激发剂掺量过高时胶凝体系 28 d 抗压强度不会提高,甚至有下降趋势.

随着粉煤灰掺量的增加,3,28 d 养护龄期下矿渣-粉煤灰胶凝体系的抗压强度均呈现出逐渐减小的趋势.当粉煤灰掺量达到 50% 时,3 d 抗压强度为 24.4 MPa,较粉煤灰掺量 10% 下降 27.8%;

28 d 抗压强度为 36.8 MPa,较粉煤灰掺量 10% 下降 7.3%.从图中可以发现,在养护龄期 3 d 时,随着粉煤灰掺量的不断增大,胶凝体系的抗压强度下降幅度较大,而在养护龄期 28 d 时,粉煤灰掺量较大的胶凝体系强度得到较大幅度的提高.当粉煤灰掺量 10% 时,3,28 d 抗压强度分别为 20.8,39.7 MPa,28 d 抗压强度较 3 d 提高 17.5%;粉煤灰掺量 50% 时,3,28 d 抗压强度分别为 24.4,36.8 MPa,28 d 抗压强度较 3 d 提高 50.8%,粉煤灰的掺入有助于胶凝体系后期的强度提高.当粉煤灰掺量较大时,胶凝体系后期抗压强度提高幅度较大的主要原因是粉煤灰早期活性较低,随着养护龄期的延长,在碱性环境中逐渐被侵蚀,粉煤灰中的活性硅氧四面体和铝氧四面体逐渐参与到水化反应中,生成的水化产物为胶凝体系提供抗压强度.

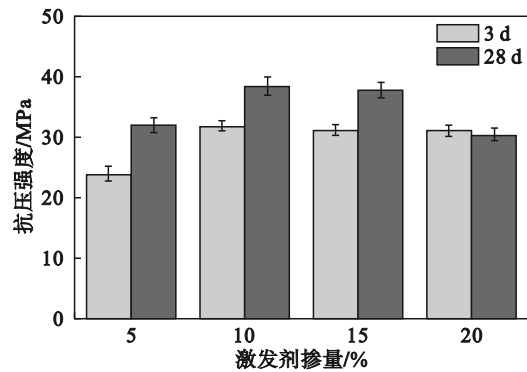


图 4 矿渣-粉煤灰胶凝体系抗压强度随激发剂掺量变化  
Fig. 4 Compressive strength of slag-fly ash cementitious system with varying content of activator

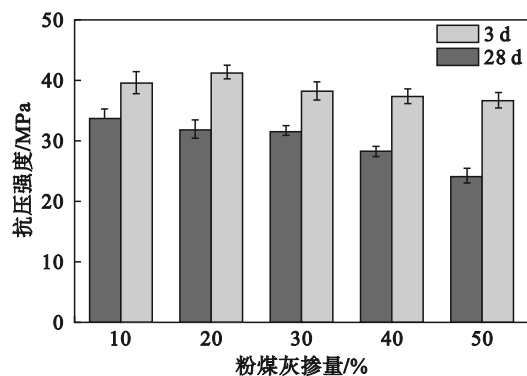


图 5 矿渣-粉煤灰胶凝体系抗压强度随粉煤灰掺量变化  
Fig. 5 Compressive strength of slag-fly ash cementitious system with varying fly ash content

文献[5]中采用氢氧化钠对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行了激发,分析了粉煤灰掺量对该体系在氢氧化钠激发下抗压强度的影响.矿渣-粉煤

灰胶凝体系在氢氧化钠掺量3%、水胶比0.4、粉煤灰掺量20%时,其抗压强度达到最大值37.1 MPa.文献[5]中采用的水胶比、激发剂添加方式等均与本研究一致;本文在激发剂掺量为10%、粉煤灰掺量为40%条件下测得的28 d抗压强度与此相近,说明采用石灰-硫酸钠复合激发剂代替氢氧化钠对矿渣-粉煤灰胶凝体系进行激发是可行的,不会降低其抗压强度.

### 2.2 胶凝体系流动性

图6是石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系在不同粉煤灰掺量、激发剂掺量下流动性能的变化结果.从图6可以看到,随着粉煤灰掺量的逐渐增加,胶凝体系的流动度呈现增大趋势.当粉煤灰掺量为50%时,胶凝体系的流动度达到148 mm,较粉煤灰掺量10%提升了70.1%,这主要是由于粉煤灰的微观结构为球体,会在胶凝体系中起到“滚珠效应”,提升胶凝体系的流动性能.随着激发剂掺量的逐渐增加,胶凝体系的流动度呈现逐渐下降趋势.当激发剂掺量为20%时,胶凝体系的流动度为95 mm,较激发剂掺量5%时下降了28%,这主要是由于激发剂中的石灰具有疏松的晶体结构,以及静电作用容易生成孔、坑等微观结构,形成的胶体结构吸收新拌浆体中的水,导致需水量增多,进而降低了胶凝体系的流动性能.

### 2.3 胶凝体系凝结时间

图7是石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系在不同粉煤灰掺量、激发剂掺量下的凝结时间变化趋势.

由图可知,使用石灰-硫酸钠复合激发剂激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的凝结时间较氢氧化钠等强碱激发剂作用下的凝结时间得到延长,粉煤灰掺量对胶凝体系的凝结时间影响较大,当粉煤灰掺量为50%时,胶凝体系初凝时间、终凝时间分别为570,650 min,较粉煤灰掺量10%时分别延长了65.2%,49.4%.胶凝体系中粉煤灰掺量的提高会延长凝结时间的主要原因是粉煤灰早期活性较低,无法提供充足的活性硅铝材料以缩聚成C-(A)-S-H凝胶等水化产物,使胶凝体系的凝结时间显著延长.随着激发剂掺量的逐渐增加,胶凝体系的凝结时间呈现减小趋势,当激发剂掺量20%时,相较于5%时,其初凝时间和终凝时间可缩短约200 min,主要原因是激发剂掺量增加提升了胶凝体系的碱性,使得胶凝体系的解聚-缩聚过程加快,生成水化产物的速度更

快,因此胶凝体系凝结时间缩短.

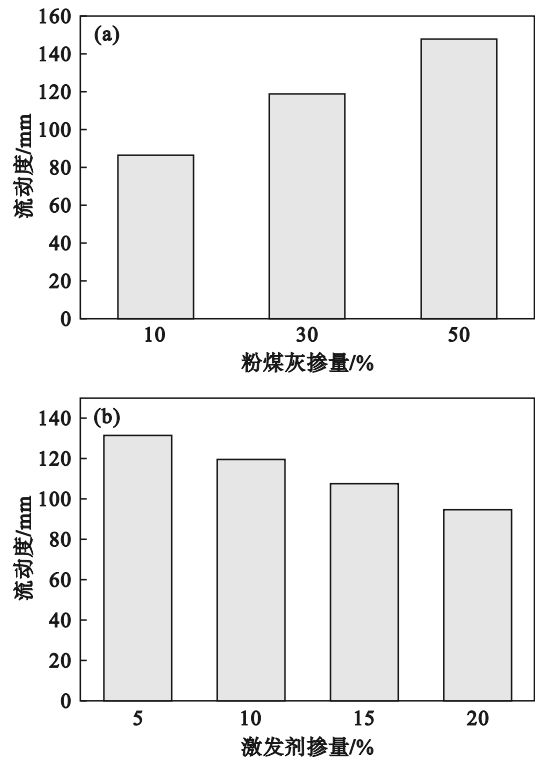


图6 胶凝体系流动性

Fig. 6 Flowability of cementitious system

(a)—粉煤灰掺量; (b)—激发剂掺量.

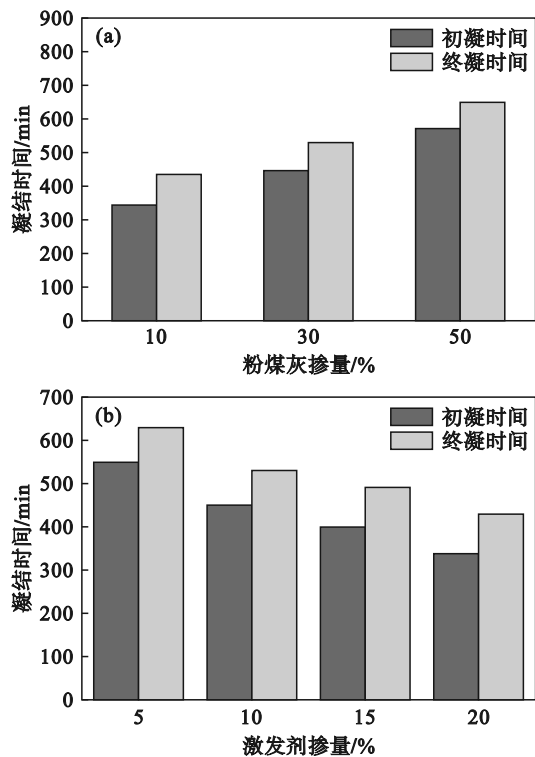


图7 胶凝体系凝结时间

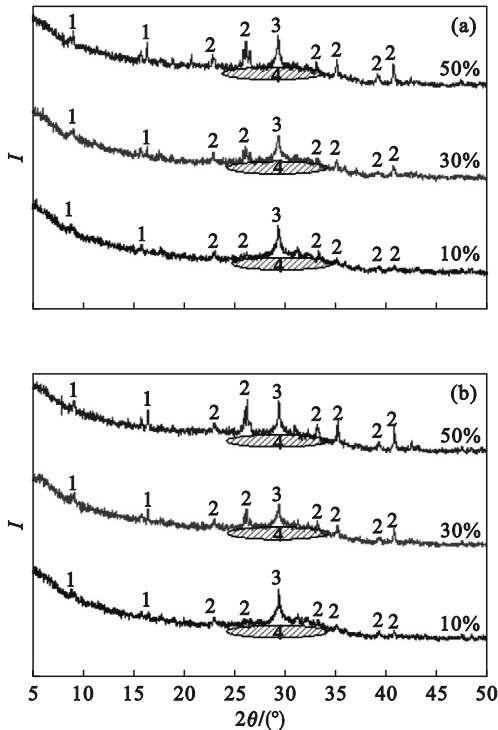
Fig. 7 Setting time of cementitious system

(a)—粉煤灰掺量; (b)—激发剂掺量.

### 3 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系水化特征

#### 3.1 胶凝体系水化产物

图 8 是石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系在 3, 28 d 养护龄期下的 XRD 检测结果。



1—钙矾石; 2—莫来石; 3—方解石; 4—C-(A)-S-H凝胶。

图 8 矿渣-粉煤灰胶凝体系水化产物

Fig. 8 Hydration products of slag-fly ash cementitious system

(a)—3 d; (b)—28 d.

从图 8 可以看出,在不同的养护龄期下石灰-硫酸钠激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的水化产物相同,均为 C-(A)-S-H 凝胶、钙矾石、方解石.除此之外,XRD 还检测到胶凝体系中存在原料残留的莫来石.已有研究表明,碱激发胶凝材料水化产物很大一部分是无定形凝胶,在 XRD 中没有明显的衍射峰,而是广泛的漫射峰<sup>[16-17]</sup>,在不同养护龄期下的矿渣-粉煤灰胶凝体系 XRD 图中 25°~35°存在的“驼峰”主要由无定形产物 C-(A)-S-H 凝胶构成,这是为胶凝体系提供主要抗压强度的水化产物之一.随着粉煤灰掺量的逐渐增加,在不同养护龄期下,胶凝体系中的钙矾石衍射峰逐渐增强,表明矿渣-粉煤灰胶凝体系中生成了更多的钙矾石.这主要是由于粉煤灰中铝相含量较高,大量粉煤灰的加入促进了钙矾石的生成;

且在相同粉煤灰掺量下,3, 28 d 的 XRD 中未见钙矾石衍射峰明显增强,表明钙矾石的生成主要集中在胶凝体系水化早期,在水化后期生成量较少.胶凝体系中的方解石主要是由于胶凝材料在制样以及养护过程中氢氧化钙与空气中的二氧化碳发生碳化反应生成.石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系中,在不同养护龄期以及粉煤灰掺量下均存在大量未反应的莫来石衍射峰,说明粉煤灰中的莫来石难以在石灰-硫酸钠激发下参与胶凝体系的水化反应。

#### 3.2 胶凝体系化学结构

图 9 是石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系在养护龄期 3, 28 d 时不同粉煤灰掺量下的 FT-IR 检测结果.从图中可以看到,3 440, 1 640  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰主要是—OH 键的拉伸振动和弯曲振动,主要由矿渣-粉煤灰胶凝体系中 C-(A)-S-H 凝胶中的羟基引起<sup>[18]</sup>.在不同粉煤灰掺量下养护 3, 28 d,在 3440  $\text{cm}^{-1}$ 处的振动峰由尖锐变得平缓、强度逐渐减弱;且 28 d 的振动强度较 3 d 呈增大趋势,表明在同一养护龄期下,随着粉煤灰掺量的增加,胶凝体系中 C-(A)-S-H 凝胶生成量逐渐减小,抗压强度下降;随着养护龄期的延长,胶凝体系中生成了更多的 C-(A)-S-H 凝胶,提升了矿渣-粉煤灰胶凝体系的抗压强度.1 440  $\text{cm}^{-1}$ 附近的谱带是方解石中 C—O 键振动引起的,主要是由于制作样品时  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与空气发生碳化反应生成<sup>[18]</sup>,这与 XRD 分析一致;石灰-硫酸钠激发矿渣-粉煤灰胶凝体系在 1 110, 610  $\text{cm}^{-1}$ 处的振动分别与钙矾石、硫酸钠结构中 S—O 键的弯曲振动和伸缩振动有关<sup>[10]</sup>,表明在石灰-硫酸钠激发的胶凝体系中生成了钙矾石以及原料中残留了少量的硫酸钠,这与 XRD 分析一致;870  $\text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰是 Al—O—H 基团拉伸振动引起的<sup>[19]</sup>,表明胶凝体系中矿渣、粉煤灰中的铝相被大量消耗,参与反应生成了钙矾石等水化产物.随着粉煤灰掺量的增加,870  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动强度增强,说明钙矾石等水化产物生成量增加,这与 XRD 分析一致;960, 450  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的宽吸收谱带为 Si—O, Si—O—Si 面内弯曲振动引起的<sup>[20]</sup>,出现的吸收谱带为 C-(A)-S-H 凝胶的特征谱带.在不同养护龄期下,粉煤灰掺量 50% 时胶凝体系在 960  $\text{cm}^{-1}$ 处的振动明显变缓,说明大掺量粉煤灰会减少胶凝体系中的 C-(A)-S-H 凝胶,降低胶凝体系的抗压强度。

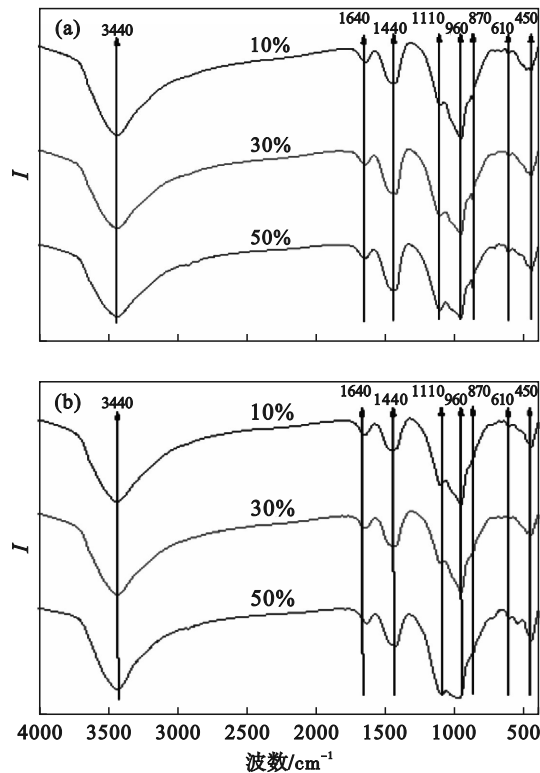


图 9 矿渣-粉煤灰胶凝体系化学结构  
 Fig. 9 Chemical structure of slag-fly ash cementitious system  
 (a)—3 d; (b)—28 d.

### 3.3 胶凝体系微观形貌

图 10 是石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系在养护龄期 28 d 时的基体微观形貌. 由图中可以看出, 在不同粉煤灰掺量下的石灰-硫酸钠激发矿渣-粉煤灰胶凝体系微观形貌相近, 胶凝体系基体上均存在微观裂缝, 这些裂缝是由碱激发胶凝材料在养护过程中收缩变形导致的<sup>[21]</sup>. 胶凝体系中蜂窝状的 C-(A)-S-H 凝胶以及针棒状的钙矾石填充了基体孔隙、微小裂缝, 与不同反应程度的矿渣、粉煤灰颗粒相互搭接、连结形成致密的网状结构, 为胶凝体系提供主要的抗压强度. 由图 11 中可以看出, 胶凝体系中仍存在残留的氢氧化钙, 镶嵌在基体中, 继续缓慢水化, 维持胶凝体系的碱性环境.

图 12 是对胶凝体系中水化产物进行 EDS 分析的结果. 发现该点主要包含 Ca, Si, Al 和 O 元素, 结合 XRD 结果可确定水化产物为 C-(A)-S-H 凝胶. 图 13 是原材料中未经激发剂激发的粉煤灰和石灰-硫酸钠复合激发胶凝体系中粉煤灰的微观图像. 由图 13 可以看出, 经过石灰-硫酸钠激发后的粉煤灰与激发前的粉煤灰微观形貌差别较大; 粉煤灰经石灰-硫酸钠激发后, 其外壳会被

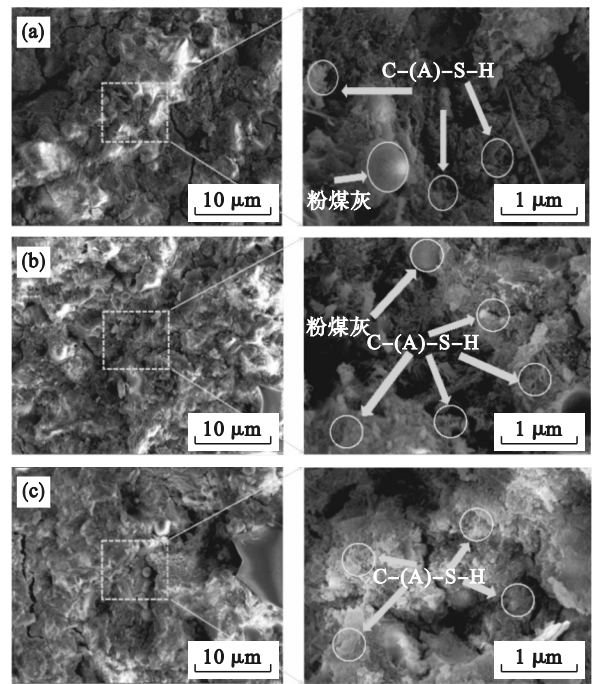


图 10 不同粉煤灰掺量下矿渣-粉煤灰胶凝体系微观形貌  
 Fig. 10 Micro-morphology of slag-fly ash cementitious system under different fly ash contents  
 (a)—粉煤灰掺量 10%; (b)—粉煤灰掺量 30%;  
 (c)—粉煤灰掺量 50%.

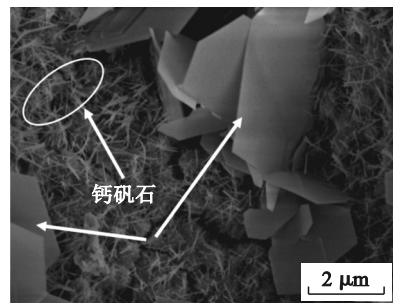


图 11 矿渣-粉煤灰胶凝体系中的氢氧化钙与钙矾石  
 Fig. 11 Calcium hydroxide and ettringite in slag-fly ash cementitious system

石灰-硫酸钠复合激发剂侵蚀破坏, 周围逐渐生成大量的 C-(A)-S-H 凝胶等水化产物. 粉煤灰的激发活化与碱激发剂的类型、掺量以及养护龄期均有较大关系. 从图 10 可以观察到, 在石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系养护 28 d 时仍有大量肉眼可见的粉煤灰颗粒未被活化, 镶嵌在胶凝体系的基体上, 这导致粉煤灰强度贡献较低但具有潜在活性. 短时间内未被活化的粉煤灰长期处于碱性环境中, 粉煤灰的外壳会受到不断地侵蚀进而破碎, 不同尺寸与反应程度的粉煤灰持续进行水化反应, 提高胶凝体系后期抗压强度. 因此, 随着石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系中粉煤灰掺量的逐渐增大, 抗压强度

的发展随养护龄期呈现延长趋势,后期抗压强度增幅较大,与宏观抗压强度分析结果一致。

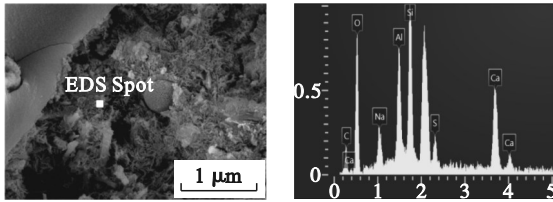


图 12 胶凝体系中 C-(A)-S-H 凝胶的 EDS  
Fig. 12 EDS of C-(A)-S-H gel in gelling system

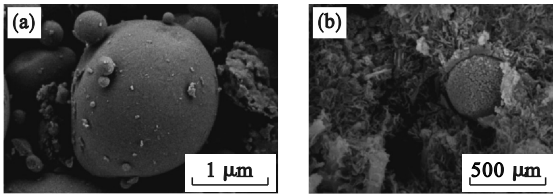
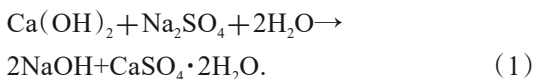


图 13 矿渣-粉煤灰胶凝体系中的粉煤灰  
Fig. 13 Fly ash in slag-fly ash cementitious system  
(a)—原料; (b)—石灰-硫酸钠激发后。

#### 4 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的系水化机理

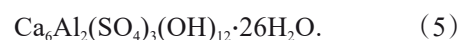
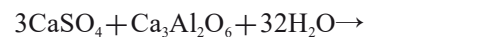
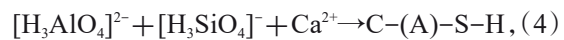
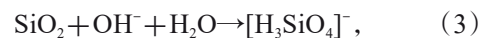
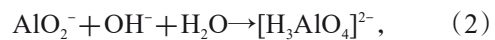
矿渣、粉煤灰均具有火山灰活性,矿渣和粉煤灰在水溶液 pH 为中性时,仅可在材料表面发生微弱的水化反应。而在氢氧化钠等强碱的 OH<sup>-</sup>作用下,矿渣溶解释放出 Ca<sup>2+</sup>,与玻璃体中释放出的 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [AlO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 等离子迅速缩聚,形成具有强度的 C-(A)-S-H 凝胶,导致胶凝体系迅速凝结。当采用石灰-硫酸钠复合激发剂时,石灰、硫酸钠作为复合碱激发剂在水溶液中会发生平衡反应:



石灰和硫酸钠生成易溶于水的氢氧化钠和微溶于水的硫酸钙,氢氧化钠的生成可以提高矿渣-粉煤灰胶凝体系水化环境的碱性,促使矿渣和粉煤灰玻璃体颗粒活化分解并发生解聚反应。另一方面,式(1)的化学反应无法反应完全,由 SEM 分析可知,即使在养护 28 d 时的胶凝体系中仍残留部分氢氧化钙。但矿渣-粉煤灰胶凝体系会逐渐消耗氢氧化钠,促使式(1)进行正向反应,进而消耗胶凝体系中的氢氧化钙、硫酸钠生成 C-(A)-S-H 凝胶等水化产物,这就造成了胶凝体系的碱性环境达不到氢氧化钠等强碱水溶液的 pH 值,无法使玻璃体迅速完成解聚-缩聚过程,延长

了胶凝体系的凝结时间,但持续进行的化学反应会为胶凝体系维持碱性环境,促进胶凝体系中的水化反应,使胶凝体系的抗压强度不会低于采用氢氧化钠作为激发剂的情况。

在石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系中,矿渣首先发生水化反应,其次胶凝体系中的粉煤灰发生火山灰反应。由 XRD, FT-IR, SEM 检测确定了该体系的物相组成,石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的水化产物与氢氧化钠等强碱激发生成的水化产物相似<sup>[22-23]</sup>,但由于硫酸钠的存在,为胶凝体系提供了充足的硫酸根离子,促使胶凝体系中含硫水化产物(钙矾石等)的生成,而在没有充足硫酸根的情况下,胶凝体系中铝相更倾向于生成类水滑石相。矿渣-粉煤灰胶凝体系在石灰-硫酸钠激发下生成水化产物的主要过程为:矿渣、粉煤灰中含有大量的钙相、硅相以及铝相,在石灰-硫酸钠的活化下,矿渣与粉煤灰中的 Ca—O 键、Si—O 键、Al—O 键相继发生断裂,与胶凝体系中的 OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O 发生水化反应生成 [H<sub>3</sub>AlO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 以及 [H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[24]</sup>; 此时,矿渣-粉煤灰胶凝体系中含有大量的 Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>, [H<sub>3</sub>AlO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 以及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 经过不同程度的聚合后, Ca<sup>2+</sup> 与 [H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 生成 C-S-H 凝胶; 当 w(Ca)/w(Si) 比增大时, Ca<sup>2+</sup> 与 [H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [H<sub>3</sub>AlO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 生成 C-A-S-H 凝胶; Ca<sup>2+</sup> 与 [H<sub>3</sub>AlO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成钙矾石。C-(A)-S-H 凝胶以及钙矾石胶结不同反应程度的矿渣、粉煤灰,为胶凝材料提供主要抗压强度。随着养护龄期的增加,水化反应持续进行,石灰-硫酸钠复合激发剂不断被消耗,钙矾石主要在早期生成,促进胶凝体系早期抗压强度的发展; 而 C-(A)-S-H 凝胶生成量随着养护龄期增加逐渐增多,为胶凝体系提供较高的后期抗压强度。矿渣-粉煤灰胶凝体系在石灰-硫酸钠复合激发下的相关化学反应方程式<sup>[16-17]</sup>为



在石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系中,由于粉煤灰早期活性较低,导致矿渣-粉煤灰胶凝体系随着粉煤灰掺量的增加,其抗压强度逐渐降低。由 SEM 图像可以看出,随着养护龄期的延长,粉煤灰外壳在石灰-硫酸钠复合激发

剂的作用下逐渐被侵蚀破坏,说明虽然石灰-硫酸钠组成的复合激发剂无法达到氢氧化钠等强碱的pH,但仍可以使粉煤灰参与水化反应.粉煤灰中的Si—O键、Al—O键断裂,C-(A)-S-H凝胶生成量增加并依附在粉煤灰四周,粉煤灰为胶凝体系提供了更多的成核位点.由胶凝体系的宏观抗压强度与微观检测结果可知,矿渣可以为胶凝体系提供较高的早期抗压强度保障,而粉煤灰会使胶凝体系后期抗压强度具有较大提升,粉煤灰的加入还对胶凝体系的流动性能、凝结时间起到调节作用.除此之外,粉煤灰富含铝相,胶凝体系中铝相增加会促使钙矾石生成量在碱性条件下增加.钙矾石为纳米级的针棒状晶体,容度积常数为 $10^{-111.6}$ ,具有极低的溶解度且化学性质稳定,对胶凝体系力学性能,尤其是早期力学性能有较大的提升效果<sup>[25]</sup>.矿渣、粉煤灰两种材料相辅相成,使胶凝体系在石灰-硫酸钠激发下表现出良好的抗压强度以及工作性能.结合上述石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系水化机理的讨论,模拟出矿渣-粉煤灰胶凝体系在石灰-硫酸钠复合激发作用下的主要水化机理,如图14所示.

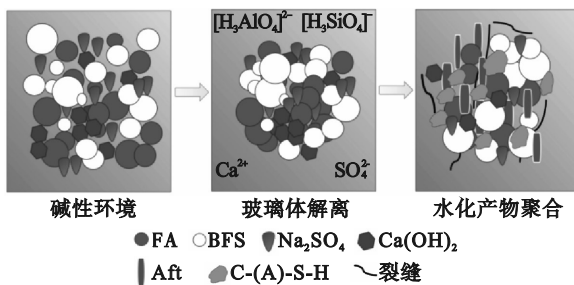


图14 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系水化机理

Fig. 14 Hydration mechanism of slag-fly ash cementitious system activated by lime-sodium sulfate composite

## 5 结 论

1) 石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的抗压强度随着激发剂掺量的提高先上升后下降,随着粉煤灰掺量逐渐增加呈下降趋势.相较于氢氧化钠,由石灰-硫酸钠组成的复合激发剂会持续促进胶凝体系进行水化反应,不会降低胶凝体系的抗压强度,可替代氢氧化钠作为矿渣-粉煤灰胶凝体系的碱性激发剂使用.胶凝体系中复合激发剂的最佳掺量为10%,当粉煤灰掺量

为20%时,胶凝体系28 d抗压强度达到41.4 MPa.

2) 石灰-硫酸钠组成的复合激发剂相对较低的碱度延缓了胶凝体系早期的水化速率,解决了氢氧化钠等强碱激发矿渣-粉煤灰胶凝体系凝结时间过快的问题.随着复合激发剂掺量的逐渐增加,胶凝体系水溶液碱性和需水量不断增大,导致胶凝体系水化效率提高,凝结时间缩短,流动性降低.粉煤灰早期活性较低,能延长胶凝体系的凝结时间,而且可以产生“滚珠效应”改善胶凝体系的流动性能,改变粉煤灰的掺量可有效调节石灰-硫酸钠复合激发矿渣-粉煤灰胶凝体系的工作性能.

3) 石灰-硫酸钠复合激发剂可以有效侵蚀并破坏粉煤灰壳体,使粉煤灰参与胶凝体系后期水化反应.粉煤灰特殊的球体结构在外壳被破坏后可以为胶凝体系中水化产物提供更多的成核位点,加之复合激发剂提供的硫酸根,促进胶凝体系在水化后期更多的钙矾石和C-(A)-S-H凝胶,使胶凝体系后期抗压强度显著提高.胶凝体系中蜂窝状的C-(A)-S-H凝胶、针棒状的钙矾石与不同反应程度和粒径的矿渣、粉煤灰颗粒相互搭接、胶结,形成致密的基体结构,为胶凝体系提供主要的抗压强度.

## 参考文献:

- [1] Yang K H, Song J K, Song K I. Assessment of CO<sub>2</sub> reduction of alkali-activated concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 39: 265-27.
- [2] Gao X, Yu Q L, Brouwers H J H. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 80: 105-115.
- [3] Wang J, Wang J X, Huang Y, et al. Preparation of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin hydroceramics for immobilizing simulated sodium-bearing waste[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(5): 1393-1399.
- [4] 郑蕻陈, 刘琳. 碱激发体系凝结时间和早期抗压强度变化规律[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(11): 1214-1219. (Zheng Hong-chen, Liu Lin. Variation of setting time and early compressive strength of alkali-activated system [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(11): 1214-1219.)
- [5] 杨达, 庞来学, 宋迪, 等. 粉煤灰对碱激发矿渣/粉煤灰体系的作用机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(9): 3005-3011. (Yang Da, Pang Lai-xue, Song Di, et al. Reaction mechanism of fly ash in alkali-activated slag/fly ash system [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(9): 3005-3011.)
- [6] Tran V A, Nguyen H A. Evaluation on comprehensive properties and bonding performance of practical slag-fly ash blending based alkali-activated material[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62: 105350.
- [7] 詹疆淮, 李宏波, 傅博, 等. 不同碱当量、粉煤灰和矿渣掺

- 量对碱激发粉煤灰-矿渣地聚物力学性能及微观结构的影响[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(28): 12218-12224.  
(Zhan Jiang-huai, Li Hong-bo, Fu Bo, et al. Effect of different alkali equivalent, fly ash and slag content on the mechanical properties and microstructure of alkali-activated fly ash-slag geopolymer [J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(28): 12218-12224.)
- [ 8 ] Zhu Y C, Longhi M A, Wang A G, et al. Alkali leaching features of 3-year-old alkali activated fly ash-slag-silica fume: for a better understanding of stability[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230: 109469.
- [ 9 ] Abdalqader A F, Jin F, Al-Tabbaa A. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113: 66-75.
- [10] Mugahed Amran Y H, Alyousef R, Alabduljabbar H, et al. Clean production and properties of geopolymer concrete: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119679.
- [11] Ma C, Zhao B, Guo S L, et al. Properties and characterization of green one-part geopolymer activated by composite activators [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 188-199.
- [12] 李肽脂, 吴锋, 李辉, 等. 复合激发煤气化渣基胶凝材料的制备[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2356-2364.  
(Li Tai-zhi, Wu Feng, Li Hui, et al. Preparation of composite activated coal gasification slag-based cementitious materials [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(7): 2356-2364.)
- [13] Yang T, Gao X, Zhang J J, et al. Sulphate resistance of one-part geopolymer synthesized by calcium carbide residue-sodium carbonate-activation of slag[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110024.
- [14] Gao X, Yao X, Yang T, et al. Calcium carbide residue as auxiliary activator for one-part sodium carbonate-activated slag cements: compressive strength, phase assemblage and environmental benefits [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 308: 125015.
- [15] Wu M, Zhang Y S, Jia Y T, et al. The influence of chemical admixtures on the strength and hydration behavior of lime-based composite cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 353-364.
- [16] Zhang W, Liu X M, Zhang Z Q, et al. Synergic effects of circulating fluidized bed fly ash-red mud-blast furnace slag in green cementitious materials: hydration products and environmental performance [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 58: 105007.
- [17] Zhang W, Hao X S, Wei C, et al. Synergistic enhancement of converter steelmaking slag, blast furnace slag, Bayer red mud in cementitious materials: strength, phase composition, and microstructure [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 60: 105177.
- [18] Guo W C, Zhao Q X, Sun Y J, et al. Effects of various curing methods on the compressive strength and microstructure of blast furnace slag-fly ash-based cementitious material activated by alkaline solid wastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 357: 129397.
- [19] Wu M, Zhang Y S, Jia Y T, et al. Influence of sodium hydroxide on the performance and hydration of lime-based low carbon cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 200: 604-615.
- [20] 刘文欢, 胡静, 赵忠忠, 等. 铅冶炼渣基生态胶凝材料的研发及其重金属固化[J]. 材料导报, 2024, 38(6): 22120057.  
(Liu Wen-huan, Hu Jing, Zhao Zhong-zhong, et al. Research and development of lead smelting slag-based ecological cementing material and its heavy metal solidification [J]. *Materials Guide*, 2024, 38(6): 22120057.)
- [21] 徐阳晨, 邢国华, 赵嘉华. 碱矿渣水泥基材料的干燥收缩及减缩技术研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(7): 21060180.  
(Xu Yang-chen, Xing Guo-hua, Zhao Jia-hua. Research progress of drying shrinkage and shrinkage reduction technology of alkali slag cement-based materials [J], *Materials Guide*, 2023, 37(7): 21060180.)
- [22] Luo L, Yao W, Liang G W, et al. Workability, autogenous shrinkage and microstructure of alkali-activated slag/fly ash slurries: effect of precursor composition and sodium silicate modulus [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 73: 10671.
- [23] Ye H L, Radlińska A. Fly ash-slag interaction during alkaline activation: influence of activators on phase assemblage and microstructure formation [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 122: 594-606.
- [24] Zhao Y H, Yao J, Zhang S Q, et al. Properties and hydration mechanism of eco-friendly binder from circulating fluidized bed bottom ash, carbide slag, and desulfurization gypsum [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 457: 139411.
- [25] Zhou Z L, Li H, Liu N, et al. Development and property optimization of a sustainable phosphogypsum-based cementitious system with ground-granulated blast furnace slag and carbide slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 449: 138498.