

引文格式:王 营,顾晓薇,刘剑平,等. 硫酸钠调控石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系性能研究[J]. 建筑科学与工程学报, 2025, 42(2): 122-130.
WANG Ying, GU Xiaowei, LIU Jianping, et al. Study on performance of lime-activated slag-steel slag cementitious system regulated by sodium sulfate[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2025, 42(2): 122-130.

DOI:10.19815/j.jace.2023.02078

硫酸钠调控石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系性能研究

王 营¹, 顾晓薇¹, 刘剑平², 胥孝川¹, 王 青¹

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳工业大学 建筑与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110027)

摘要:为解决石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系工作性能较差、早期强度较低的问题,将石灰-硫酸钠按摩尔比 1:1 组成复合激发剂对矿渣-钢渣胶凝体系进行激发。对比分析在石灰、石灰-硫酸钠两种激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系抗压强度、工作性能的异同,并利用 X 射线衍射仪(XRD)等探究硫酸钠对石灰-矿渣-钢渣胶凝体系水化特征的影响。结果表明:用水胶比为 0.4、摩尔比为 1:1 的石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系的 3 d 和 28 d 抗压强度分别为 28.7 MPa 和 36.5 MPa,较石灰单独激发矿渣-钢渣胶凝体系分别提升 155.3%、14.8%,新拌浆体的流动度可提升 44.2%,硫酸钠的加入缩短了石灰-矿渣-钢渣胶凝体系的凝结时间;石灰-矿渣-钢渣胶凝体系的水化产物主要为 C—(A)—S—H 凝胶、方解石、水化碳铝酸钙以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;随着硫酸钠的加入,胶凝体系的傅里叶红外光谱中增加 S—O 振动谱带,水化碳铝酸钙生成量减少并向钙矾石转化,胶凝体系中水化产物明显增加且相互搭结交错,填充结石体孔洞,使结石体内部更加致密,进而提高矿渣-钢渣胶凝体系的抗压强度;研究成果可为新型低碳胶凝材料的制备以及钢渣的资源化利用提供参考。

关键词:硫酸钠;石灰-矿渣-钢渣胶凝体系;抗压强度;工作性能;水化反应特征

中图分类号: TU526

文献标志码: A

文章编号: 1673-2049(2025)02-0122-09

Study on performance of lime-activated slag-steel slag cementitious system regulated by sodium sulfate

WANG Ying¹, GU Xiaowei¹, LIU Jianping², XU Xiaochuan¹, WANG Qing¹

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China;

2. School of Architecture & Civil Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110027, Liaoning, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor working performance and low early strength of the lime-activated slag-steel slag cementitious system, the slag-steel slag cementitious system was activated with a composite exciter composed of lime to sodium sulfate with the molar ratio of 1:1. The similarities and differences of compressive strength and workability of slag-steel slag cementitious system under two activators of lime and lime-sodium sulfate were compared and analyzed. X-ray diffraction (XRD) and other testing methods were employed to investigate the influence of sodium sulfate on the hydration characteristics of the lime-slag-steel slag cementitious

收稿日期: 2023-02-05

投稿网址: <http://jace.chd.edu.cn>

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2019YFC1907202); 沈阳市科技局社会治理专项项目(22-322-3-02)

作者简介: 王 营(1995-), 男, 工学博士研究生, E-mail: 2394553658@qq.com.

通信作者: 顾晓薇(1971-), 女, 工学博士, 教授, 博士生导师, E-mail: guxiaowei@mail.neu.edu.cn.

system. The results show that the 3 d and 28 d compressive strengths of the lime-sodium sulfate activated slag-steel slag cementitious system with a water-binder ratio of 0.4 and a molar ratio of 1 : 1 are 28.7 MPa and 36.5 MPa respectively, which are 155.3% and 14.8% higher than those of lime-activated slag-steel slag cementitious system. The fluidity of the fresh slurry can be increased by 44.2%. The addition of sodium sulfate can shorten the setting time of lime-slag-steel slag cementitious system. The hydration products of lime-slag-steel slag cementitious system are mainly C—(A)—S—H gel, calcite, hydrated calcium aluminate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. With the addition of sodium sulfate, the S—O vibration band is increased in the Fourier infrared spectroscopy of the cementitious system, and the amount of hydrated calcium aluminate production decreases and transforms to calcium alumina. The hydration products in the cementitious system are significantly increased and interlocked with each other to fill the pores of the stone body and make the inside of the stone body denser, thus improving the compressive strength of the slag-steel slag cementitious system. The research findings can provide a reference for the preparation of new low carbon cementitious materials and the resource utilization of steel slag.

Key words: sodium sulfate; lime-slag-slag-steel cementitious system; compressive strength; working performance; hydration reaction mechanism

Author resumes: WANG Ying(1995-), male, doctoral student, E-mail: 2394553658@qq.com; GU Xiaowei(1971-), female, PhD, professor, E-mail: guxiaowei@mail.neu.edu.cn.

0 引言

波特兰水泥是当今世界上普及范围最广、使用范围最大的建筑材料,然而其生产过程中所使用的“两磨一烧”生产工艺具有高污染、高能耗的缺点且水泥生产会消耗大量石灰石等自然资源,因此开发绿色低碳的胶凝材料替代水泥是当今的研究热点。与普通硅酸盐水泥相比,碱激发胶凝材料具有原料来源广、环境污染小等优点,近年来得到广泛关注^[1-3]。中国2021年粗钢总产量达到1.2亿吨,但利用率不足30%,钢渣中主要矿物相包括 C_2S 、 C_3S 、 C_2F 、钙镁橄榄石等,在建材领域具有潜在应用价值^[4-6]。由于钢渣的活性较低,因此常将钢渣与矿渣进行复配制备矿渣-钢渣碱激发胶凝体系。在矿渣-钢渣胶凝体系中,钢渣的早期水化会提高孔溶液的pH值和电导率,促进矿渣火山灰反应中铝硅酸盐玻璃相的溶解,同时矿渣火山灰反应对氢氧化钙的消耗会促进钢渣的进一步水化,矿渣、钢渣具有一定的耦合作用^[7-8]。崔贺龙等^[9]的研究也表明,采用水玻璃对矿渣-钢渣胶凝体系进行激发时,矿粉掺量越高,对矿渣-钢渣胶凝体系的促进作用越强。

除此之外,目前对碱激发胶凝体系进行激发时多采用低模数的水玻璃溶液、氢氧化钠等强碱,但采用水玻璃和氢氧化钠等传统强碱作为碱性激发剂存在安全隐患大、胶凝材料凝结时间过短、成本昂贵等

问题^[10-11]。因此,以石灰为代表的碱土金属氧化物及氢氧化物作为碱性激发剂逐渐受到学者的重点关注^[12]。然而,石灰激发胶凝体系抗压强度较低,尤其是早期抗压强度过低,限制了石灰激发胶凝体系的实际应用,因此提高石灰激发胶凝体系的抗压强度至关重要^[13]。辛东升^[14]采用生/熟石灰+碳酸钠制备砂浆,结果表明采用生/熟石灰+碳酸钠可以获得力学性能较好的砂浆试件,且以生/熟石灰+碳酸钠为激发剂的价格低于氢氧化钠。Yang等^[15-16]采用石灰激发矿渣并分析了加入氢氧化钡、硅酸钠以及碳酸钠对试样水化过程的影响,发现三者的加入对试样抗压强度的发展起到了积极作用。Akturk等^[17]将石灰加入到碳酸钠中激发矿渣,发现石灰的加入可以改善胶凝材料的流变特征,有效地缩短凝结时间。Burciaga-Díaz等^[18-19]采用石灰与碳酸钠组成复合激发剂对矿渣进行激发,制备胶凝材料,胶凝材料表现出较高的力学强度和耐久性。Wu等^[20-22]制备了以石灰为激发剂、矿渣-粉煤灰为活性混合材的石灰基低碳胶凝材料,并分析硫酸钠、碳酸钠、氢氧化钠作为外加剂对石灰基低碳胶凝材料抗压强度的影响,发现三者在一一定的掺量下均可以提高石灰基低碳胶凝材料的抗压强度。

综上,目前大都采用碳酸钠作为外加剂提高石灰激发胶凝材料的力学性能,而硫酸钠同样具有碳排放量低、易于获得和运输储存安全等优势^[22],但

国内外使用硫酸钠提升石灰激发胶凝材料力学性能的研究相对较少。因此,本文将硫酸钠部分取代石灰,以硫酸钠-石灰摩尔比为1:1组成复合激发剂对矿渣-钢渣胶凝体系进行激发,并与石灰-矿渣-钢渣胶凝材料的性能进行对比,探究硫酸钠对石灰-矿渣-钢渣胶凝体系抗压强度、工作性能以及水化特征的影响。研究成果可为新型低碳胶凝材料的制备以及钢渣的资源化利用提供参考。

1 试验概况

1.1 试验材料

本文采用的原材料为石灰、硫酸钠、钢渣、矿渣以及水。其中,石灰是天津致远生产的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分析纯试剂;硫酸钠是天津致远生产的无水 Na_2SO_4 分析纯试剂;钢渣取自河南省郑州市;S95级矿渣取自河北省石家庄市;水为沈阳市自来水。钢渣、矿渣具体成分见表1,粒径分布见图1,X射线衍射(XRD)谱见图2,其中 2θ 为衍射角。

表1 原材料化学组成成分

材料	各成分含量/%				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
矿渣	34.50	17.70	1.03	6.01	34.00
钢渣	13.24	4.35	25.12	3.60	37.35

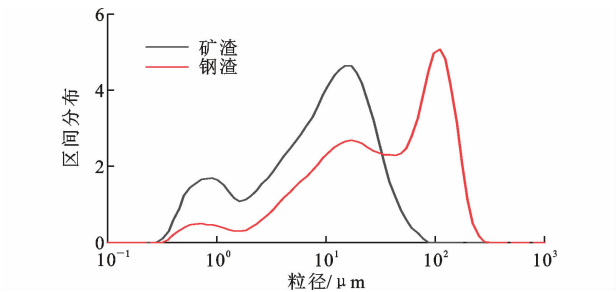


图1 原材料粒径分布

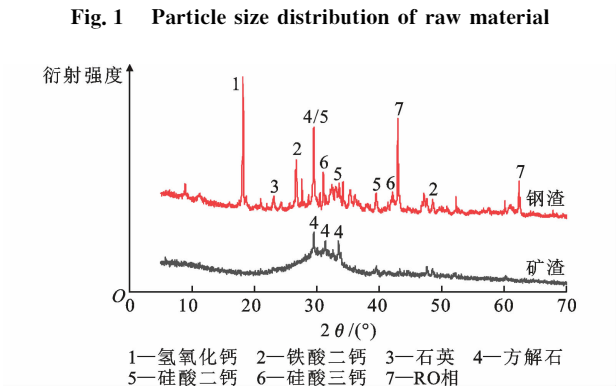


图2 原材料XRD谱

Fig. 2 XRD spectrum raw material

试验选用钢渣为灰黑色粉末,成分较为复杂,主要有硅酸二钙、硅酸三钙、氢氧化钙、铁酸二钙、石英以及RO相(FeO 、 MnO 等),钢渣质地坚硬,较为耐磨,本次试验所用钢渣粒径D50为33.58 mm;矿渣粉为乳白色粉末,是由炼铁高炉矿渣经水淬成粒粉磨而成,在矿渣XRD图 $2\theta=20^\circ\sim 40^\circ$ 时存在明显的“驼峰”,说明矿渣粉中含有大量潜在活性非晶体,本次试验所用矿渣粒径D50为10.37 mm。

1.2 试验方法与测试仪器

抗压强度测试操作流程为将石灰、硫酸钠、钢渣、矿渣、水按设计配比装入搅拌锅中慢搅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。制备完成后将试件放入养护条件为温度 $20\text{ }^\circ\text{C}\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度大于95%的标准养护箱养护24 h脱模。试件脱模后继续在标准养护箱中进行养护,养护至指定龄期1、3、7、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,并计算每组试件标准差。新拌净浆流动性能使用上口直径36 mm、下口直径60 mm、高度为60 mm的截锥圆模进行测量,通过净浆在玻璃板平面上自由流淌的最大直径表示。使用维卡仪测量新拌净浆的初凝时间和终凝结时间,当初凝试针沉至距离底板 $4\text{ mm}\pm 1\text{ mm}$ 时,为胶凝体系达到初凝状态,当终凝试针沉入试体0.5 mm时,即环形附件开始不能在试体上留下痕迹时,胶凝体系达到终凝状态。

微观测试是将养护28 d的试块进一步敲碎,选取中心部位碎块放置于无水乙醇中24 h后终止水化,测试前,取出碎块放置于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干箱中24 h进行烘干,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、FTIR分析。测试采用仪器为日本Rigaku Ultima IVX射线衍射仪,扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率为 $5\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;水化产物化学键特征分析采用美国Thermo Scientific Nicolet iS20的傅里叶红外光谱分析仪(FTIR),波数范围为 $400\sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$;微观形貌分析采用捷克TESCAN MIRA LMS的扫描电子显微镜(SEM)。

1.3 配合比设计

经过前期预试验,选择矿渣与钢渣的质量比为6:4,碱激发剂掺量为胶凝材料的质量10%,石灰-硫酸钠复合碱激发剂中石灰和硫酸钠的摩尔比采用1:1,水胶比为0.4,配合比设计如表2所示,试验具体流程如图3所示。

表 2 矿渣-钢渣胶凝体系试验配合比

Table 2 Slag-steel slag cementitious system test mix ratio					
组号	各成分含量/g				
	石灰(CH)	硫酸钠(NS)	矿渣(BFS)	钢渣(SS)	水
T0	36.00	0.00	216.00	144.00	144.00
T1	12.33	23.67	216.00	144.00	144.00

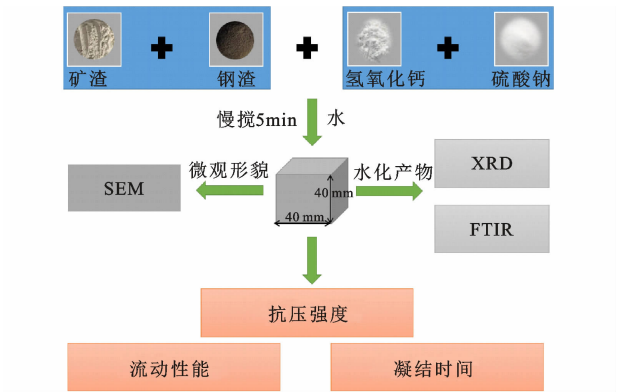


图 3 矿渣-钢渣胶凝体系试验流程图

Fig. 3 Flow chart of slag-steel slag cementitious system test

2 试验结果及分析

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，石灰、石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系各个龄期下的抗压强度如图 4 所示。由图 4 可知，硫酸钠的加入对石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系的早期及后期抗压强度均有影响。随着养护龄期的增加，在各个龄期下采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系抗压强度较石灰激发均有提高，尤其是早期(7 d 之内)抗压强度提升较大。当单独采用石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系时，3 d 和 28 d 抗压强度分别为 11.2、31.8 MPa，采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系时，3 d 和 28 d 抗压强度分别为 28.7、36.5 MPa。石灰-硫酸钠激发时 3 d 抗压强度已与石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系 28 d 抗压强度相近，石灰-硫酸钠激发胶凝体系 1 d 抗压强度是石灰激发时抗压强度的 4.1 倍，达到 9.1 MPa，3 d 和 28 d 抗压强度较石灰单独激发分别提升 155.3%、14.8%。石灰激发时 3 d 抗压强度仅仅达到 28 d 抗压强度的 35.2%，石灰-硫酸钠激发时 3 d 抗压强度达到了 28 d 抗压强度的 78.6%，表明硫酸钠的加入会使矿渣-钢渣胶凝体系抗压强度发展迅速，具有较高的早期强度。

2.2 胶凝体系工作性能

石灰、石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系流动度、凝结时间如图 5 所示。

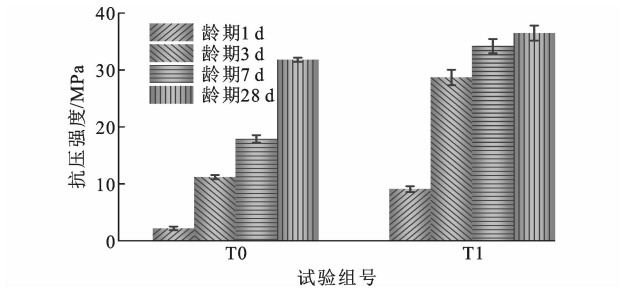


图 4 两种激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of slag-steel slag cementitious system under two kinds of activators

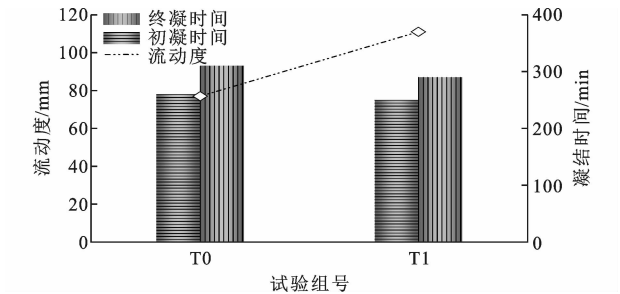


图 5 两种激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系工作性能

Fig. 5 Working performance of slag-steel slag cementitious system under two kinds of activators

由于石灰具有疏松的晶体结构及静电作用，容易生成孔、坑等微观结构，导致采用石灰激发的胶凝体系往往具有较差的流动性能。由图 5 可知，采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系的流动度较石灰单独激发时大幅度上升。胶凝体系中未掺入硫酸钠时，矿渣-钢渣胶凝体系的流动度仅为 77 mm，当采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系时流动度提升至 111 mm，与石灰单独激发时相比，矿渣-钢渣胶凝材料新拌浆体流动度可提升 44.2%。加入硫酸钠后石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系流动性能提高的原因一方面是减少了石灰用量，另一方面是硫酸钠与石灰反应生成了易溶于水的氢氧化钠。

由图 5 还可知，硫酸钠部分取代石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系的凝结时间略小于未添加硫酸钠的对照组。石灰、石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系的初凝时间分别为 260、250 min，终凝时间分别为 310、290 min，硫酸钠的加入会造成石灰激发矿渣-钢渣体系的凝结时间缩短，有助于提高矿渣-钢渣胶凝体系的可加工性。

3 硫酸钠-石灰-矿渣-钢渣胶凝体系水化特征

3.1 矿渣-钢渣胶凝体系水化产物与化学结构

石灰、石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系中

胶凝材料 28 d 的 XRD、FTIR 谱如图 6、7 所示。

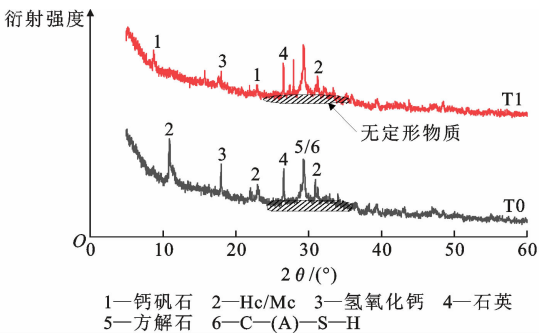


图 6 两种激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系 28 d 的 XRD 谱
Fig. 6 XRD spectrum of slag-steel slag cementitious system for 28 d under two activators

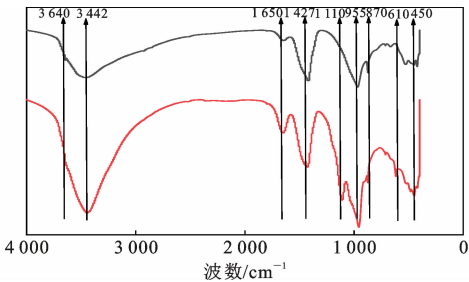


图 7 两种激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系 28 d FTIR 谱
Fig. 7 FTIR spectrum of slag-steel slag cementitious system for 28 d under two activators

从图 6 可以看出,采用不同激发剂激发矿渣-钢渣胶凝体系会在 2θ 为 $25^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 之间存在明显的“驼峰”,表明 28 d 龄期下胶凝材料中存在大量的非晶体,对应水化产物是 C—(A)—S—H 凝胶^[23]。使用石灰激发时的主要水化产物是 C—(A)—S—H 凝胶、方解石(CaCO_3)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及半碳型水化碳铝酸钙($\text{Hc}-(\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13}\cdot 5.5\text{H}_2\text{O})$)、单碳型水化碳铝酸钙($\text{Mc}-(\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O})$)。采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系的水化产物相较于石灰激发在 $2\theta=11^{\circ}$ 附近的 Hc/Mc 衍射峰消失, $2\theta=10^{\circ}$ 附近出现钙矾石($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)衍射峰。在胶凝材料的水化产物中 C—(A)—S—H 凝胶、钙矾石是主要的力学强度来源,方解石是由原材料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钢渣在制样以及养护时与空气中的 CO_2 发生碳化反应产生。除此之外,采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系中仍能观察到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在微弱的衍射峰,说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并未完全被消耗仍有存留,同时未检测到明显的硫酸盐衍射峰,表明石灰-硫酸钠激发剂中的硫酸盐绝大部分参与水化反应生成了钙矾石。

从图 7 可以看出,采用石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系时,在波数为 $3\,640\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个吸收峰,代表的是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 O—H 的伸缩振动^[21],但在石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系中并未观测到该处振动,结合 XRD 检测结果发现,石灰-硫酸钠激发胶凝体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被大量消耗,含量较低。在波数为 $3\,442$ 、 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰主要是 H—O—H 键拉伸振动和弯曲振动,主要由胶凝体系中 C—(A)—S—H 凝胶中的羟基引起^[24],采用石灰-硫酸钠激发时的吸收峰明显强于石灰单独激发,表明采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系时,胶凝材料中产生了更多的 C—(A)—S—H 凝胶,进而使胶凝材料养护 28 d 时有更高的抗压强度;波数为 $1\,427\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱带是方解石、Hc/Mc 中 C—O 键的振动引起的,主要是由于原料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钢渣与空气发生碳化反应生成^[25];波数为 870 cm^{-1} 附近吸收峰是 Al—O—H 基团拉伸振动引起的,表明胶凝材料中矿渣、钢渣中的铝相被大量消耗,参与反应生成了大量的钙矾石与 Hc/Mc。石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系在波数为 $1\,110$ 、 610 cm^{-1} 左右的振动与钙矾石结构中的 S—O 的弯曲振动和伸缩振动有关^[21],表明在石灰单独激发中矿渣-钢渣胶凝体系中缺少硫酸盐,而在加入硫酸钠后促进了钙矾石的生成。波数为 950 、 450 cm^{-1} 左右处出现的宽吸收谱带为 Si—O、Si—O—Si 面内弯曲振动,出现的吸收谱带为 C—(A)—S—H 凝胶的特征谱带^[25],采用石灰激发时的吸收峰要弱于采用石灰-硫酸钠激发,再次说明了使用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系会产生更多的 C—(A)—S—H 凝胶。

3.2 矿渣-钢渣胶凝体系微观形貌

图 8、9 分别为采用石灰、石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系的 SEM。从微观图像上可以发现,仅采用石灰激发的矿渣-钢渣胶凝体系总体上水化产物较少,结石体表面有较多孔洞、少量针叶状水化产物和一些细小的碳酸钙。未水化的石灰镶嵌于结石体表面孔洞之中,在结石体孔洞中没有明显的水化产物填充。当采用石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系时,从微观图像上可以看出,其胶凝体系水化产物较石灰单独激发时明显增多,未见明显的残留石灰,出现了大量的球状 C—(A)—S—H 凝胶,胶凝体系中结石体表面孔洞减少。在结石体表面孔洞中产生了大量的蜂窝状水化 C—(A)—S—H 凝胶以及针棒状的钙矾石,水化产物之间相互搭接交

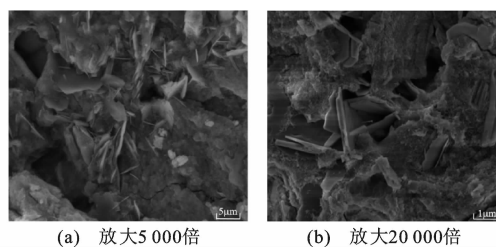


图 8 石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系 SEM
Fig. 8 SEM of lime activated slag-steel slag cementitious system

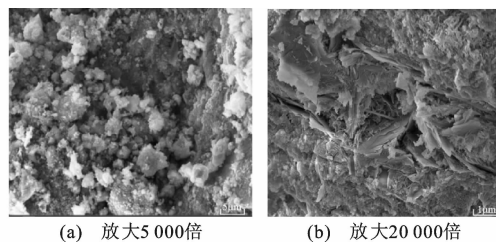


图 9 石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系 SEM
Fig. 9 SEM of lime-sulfuric acid activated slag-steel slag cementitious system

错形成网状结构,填充结石体表面的孔洞。

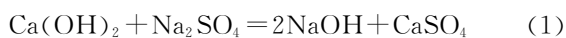
矿渣-钢渣胶凝体系中掺入硫酸钠后产生的水化产物更多,结石体更加致密主要原因是石灰和硫酸钠发生置换反应,生成了氢氧化钠以及硫酸钙,提升了胶凝体系中水化产物含量,大量的水化产物将结石体表面孔洞进行了填充,并与周围未水化产物相互连接,增加了结石体致密度,优化了胶凝体系结石体的孔隙结构,使矿渣-钢渣胶凝体系具有更高的抗压强度。

3.3 硫酸钠调控石灰-矿渣-钢渣胶凝体系水化特征

利用不同固体废弃物中不同组成成分之间的相互协同反应制备胶凝材料可发挥各种固废的最大优势,增加各种固废的利用率,当采用矿渣-钢渣胶凝体系作为碱激发先驱体时,在碱性环境下矿渣、钢渣具有相互水化耦合作用^[26]。硫酸钠-石灰-矿渣-钢渣胶凝体系的反应机理如图 10 所示。

硫酸钠加入后对石灰-矿渣-钢渣胶凝体系的水化特征的影响主要为:

(1)水化环境碱性增强。在石灰-矿渣-钢渣胶凝体系中掺入硫酸钠,硫酸钠会与石灰发生置换反应,如式(1)所示。



矿渣-钢渣胶凝体系中含有大量的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$,在 OH^- 存在的情况下,Si—O键和Al—O键发生解聚,与胶凝体系中的 Ca^{2+} 、 H_2O 重新缩

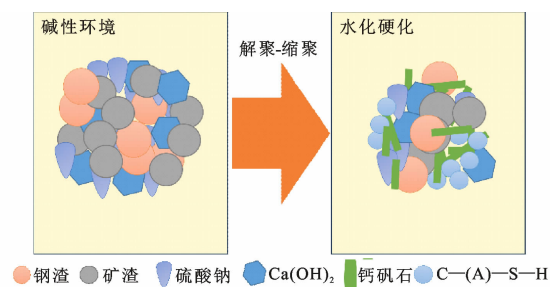


图 10 硫酸钠-石灰-矿渣-钢渣胶凝体系水化机理
Fig. 10 Hydration mechanism of sodium sulfate-lime-slag-steel slag cementitious system

聚,生成胶凝材料强度的主要来源 C—(A)—S—H 凝胶^[27]。在石灰-矿渣-钢渣胶凝体系中 OH^- 主要由石灰、钢渣中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中电离提供,但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中电离 OH^- 缓慢,致使提供的碱性环境 pH 较低,无法在短时间完全激发矿渣-钢渣胶凝体系中的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$,这也是造成石灰-矿渣-钢渣胶凝体系早期强度较低的原因。当在石灰-矿渣-钢渣胶凝体系中加入硫酸钠后,发生式(1)的置换反应降低了胶凝体系中的石灰含量,生成易溶于水的 NaOH 和微溶于水的 CaSO_4 ,提高了胶凝体系的流动性能。使用 pH 测试仪测量水溶液的 pH 值,得到石灰水溶液 pH 值为 12.6,石灰-硫酸钠水溶液 pH 值为 13.2。硫酸钠的加入使水溶液中的 OH^- 浓度增加,碱性增强促使矿渣-钢渣胶凝体系中的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 解聚速度更快、数量更多,提高了胶凝材料中 C—(A)—S—H 凝胶的生成量并缩短了胶凝体系的凝结时间,这是硫酸钠的加入使石灰-矿渣-钢渣胶凝体系工作性能改善以及抗压强度大幅度增长的主要原因。

图 11 为石灰、石灰-硫酸钠激发下矿渣-钢渣胶凝体系试件的外观以及断面。可以看出,石灰激发的胶凝体系外表和断面均呈现出浅灰色,而采用石灰-硫酸钠激发的胶凝体系外观和断面均呈现出墨绿色。造成在两种不同激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系颜色不同的主要原因是石灰的碱性较弱,无法在短时间内激发矿渣、钢渣,而石灰-硫酸钠激发剂的碱度更高,可以更加充分地对胶凝体系中的矿渣、钢渣进行激发,使矿渣-钢渣胶凝材料颜色由浅灰色向墨绿色转变。

(2)复盐效应。矿渣、钢渣在碱性环境中会产生 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$,在胶凝体系中 SO_4^{2-} 含量充足时, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 会与 SO_4^{2-} 反应生成多硫型钙矾石;当 SO_4^{2-} 不足量情况下, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 会与 SO_4^{2-} 反



(a) 石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系

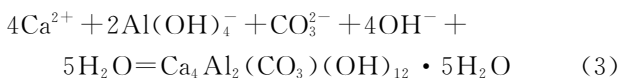
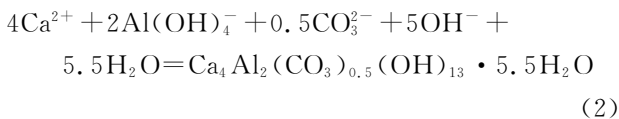


(b) 石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系

图 11 两种激发剂下矿渣-钢渣胶凝体系外观特性

Fig. 11 Appearance characteristics of slag-steel slag cementitious system under two activators

应生成单硫型钙矾石。单硫型钙矾石是一种类水滑石结构,当中的 SO_4^{2-} 会与环境中的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等离子发生置换反应,生成 $\text{AFm-X}^{[28-30]}$ 。在石灰-矿渣-钢渣胶凝体系中会由于原料中以及碳化反应生成大量的碳酸盐,存在大量的 CO_3^{2-} ,因此会生成 Hc/Mc,胶凝体系中生成 Hc/Mc 的化学反应方程式如式(2)、(3)所示。



由硫酸钠-石灰-矿渣-钢渣胶凝体系 XRD 图可以看出,在未加入硫酸钠时,矿渣-钢渣胶凝体系中的 SO_4^{2-} 含量较少,生成 Hc/Mc;当采用石灰-硫酸钠激发剂时,由于外部加入了充足的 SO_4^{2-} ,因此 Hc/Mc 生成量减少,钙矾石生成量提升。在碱性条件下,钙矾石为针棒状晶体,对胶凝体系力学性能尤其是早期力学性能有较大的提升^[30]。

4 结 语

(1)由于石灰用量的减少以及石灰与硫酸钠相互作用生成氢氧化钠,提升了胶凝体系的碱性,使硫酸钠的加入较大地提升了石灰-矿渣-钢渣胶凝体系新拌浆体流动度,缩短了胶凝体系的凝结时间。石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系的流动度仅为 77 mm,终凝时间为 310 min,石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系的流动度为 111 mm,终凝时间为 290 min,新

拌浆体流动度提升 44.2%,终凝时间缩短 20 min,硫酸钠的加入使石灰-矿渣-钢渣胶凝体系更加具有可加工性。

(2)硫酸钠的加入提高了水溶液中的 OH^- 的浓度,使矿渣-钢渣胶凝体系外观由浅灰色向墨绿色转变,促进矿渣、钢渣中大量的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 解聚,生成了更多的 C—(A)—S—H 凝胶,并使胶凝材料中 Hc/Mc 生成量减少,生成钙矾石。C—(A)—S—H 凝胶、钙矾石两者作用使矿渣-钢渣胶凝体系的抗压强度提高,尤其是早期抗压强度。采用石灰-硫酸钠摩尔比 1:1 组成的复合激发剂激发矿渣-钢渣胶凝体系的 3 d 和 28 d 抗压强度分别为 28.7、36.5 MPa,3 d 抗压强度达到 28 d 抗压强度的 78.6%,较同等掺量、水胶比下石灰激发矿渣-钢渣胶凝体系的 3 d 和 28 d 抗压强度分别提高 155.3%、14.8%。

(3)石灰-钢渣-矿渣胶凝体系的水化产物主要是 C—(A)—S—H 凝胶、方解石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 Hc/Mc。硫酸钠的加入为胶凝体系提供充足的 SO_4^{2-} ,抑制了单硫型钙矾石的生成,使 Hc/Mc 生成量减少并向钙矾石转化。石灰-硫酸钠激发矿渣-钢渣胶凝体系中大量的 C—(A)—S—H 凝胶及钙矾石等水化产物相互搭结交错,填充结石体孔洞,使结石体更加致密,对矿渣-钢渣胶凝体系抗压强度的提升具有积极作用。

参考文献:

References:

- [1] YANG K H, SONG J K, SONG K I. Assessment of CO_2 reduction of alkali-activated concrete[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 39: 265-272.
- [2] 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.
- [3] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35(2): 429-441.
- [4] O'CONNOR J, NGUYEN T B T, HONEYANDS T, et al. Production, characterisation, utilisation, and beneficial soil application of steel slag: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126478.
- [5] SHI C H, WANG X C, ZHOU S, et al. Mechanism, application, influencing factors and environmental benefit assessment of steel slag in removing pollutants from water: a review[J]. Journal of Water

- Process Engineering, 2022, 47: 102666.
- [6] HAN F H, ZHANG Z Q. Properties of 5-year-old concrete containing steel slag powder[J]. Powder Technology, 2018, 334: 27-35.
- [7] ZHAO J H, LI Z H, WANG D M, et al. Hydration superposition effect and mechanism of steel slag powder and granulated blast furnace slag powder[J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130101.
- [8] 南雪丽,杨 旭,张 宇,等.钢渣-矿渣基胶凝材料的协同水化机理[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(4): 366-374.
- NAN Xueli, YANG Xu, ZHANG Yu, et al. Synergistic hydration mechanism of steel slag-slag based cementitious material[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(4): 366-374.
- [9] 崔贺龙. 化学激发钢渣基胶凝材料的强度与体积稳定性[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2020.
- CUI Helong. Strength and volume stability of chemically activated steel slag-based cementitious materials [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [10] SANDANAYAKE M, GUNASEKARA C, LAW D, et al. Greenhouse gas emissions of different fly ash based geopolymer concretes in building construction [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 204: 399-408.
- [11] HABERT G, OUELLET-PLAMONDON C. Recent update on the environmental impact of geopolymers [J]. RILEM Technical Letters, 2016, 1: 17-23.
- [12] 吴 萌. 石灰基低碳胶凝材料的设计制备与水化机理研究[D]. 南京:东南大学, 2021.
- WU Meng. Study on design method and hydration mechanism of lime-based low carbon cementitious materials[D]. Nanjing: Southeast University, 2021.
- [13] KANG S H, KWON Y H, HONG S G, et al. Hydrated lime activation on byproducts for eco-friendly production of structural mortars [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231: 1389-1398.
- [14] 辛东升. 单组份生/熟石灰与碳酸钠激发矿渣胶凝材料的制备及其机理研究[D]. 福州:福州大学, 2018.
- XIN Dongsheng. Study on preparation and mechanism of one-part alkali-activated slag cementitious material with quicklime, slaked lime and sodium carbonate[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.
- [15] YANG K H, CHO A R, SONG J K, et al. Hydration products and strength development of calcium hydroxide-based alkali-activated slag mortars [J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 410-419.
- [16] YANG K H, SIM J K, NAM S M. Enhancement of reactivity of calcium hydroxide-activated slag mortars by the addition of barium hydroxide[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(3): 241-251.
- [17] AKTURK B, KIZILKANAT A B, KABAY N. Effect of calcium hydroxide on fresh state behavior of sodium carbonate activated blast furnace slag pastes [J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 388-399.
- [18] BURCIAGA-DÍAZ O, BETANCOURT-CASTILLO I E, MONTES-ESCOBEDO M E, et al. One-part pastes and mortars of $\text{CaO-Na}_2\text{CO}_3$ activated blast furnace slag: microstructural evolution, cost and CO_2 emissions[J]. Construction and Building Materials, 2023, 368: 130431.
- [19] 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.
- [20] WU M, ZHANG Y S, LIU G J, et al. Experimental study on the performance of lime-based low carbon cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2018, 168: 780-793.
- [21] WU M, ZHANG Y S, JIA Y T, et al. Effects of sodium sulfate on the hydration and properties of lime-based low carbon cementitious materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 220: 677-687.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 徐 东,倪 文,汪群慧,等.碱渣复合胶凝材料制备无熟料混凝土[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(8): 151-160.
- XU Dong, NI Wen, WANG Qunhui, et al. Preparation of clinker-free concrete by using soda residue composite cementitious material[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(8): 151-160.
- [25] 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.

[26] 崔孝伟,倪文,任超.钢渣矿渣基全固废胶凝材料的水化反应机理[J].材料研究学报,2017,31(9): 687-694.

CUI Xiaowei, NI Wen, REN Chao. Hydration mechanism of all solid waste cementitious materials based on steel slag and blast furnace slag[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(9): 687-694.

[27] 徐东,倪文,汪群慧,等.碱渣复合胶凝材料制备无熟料混凝土[J].哈尔滨工业大学学报,2020, 52(8):151-160.

XU Dong, NI Wen, WANG Qunhui, et al. Preparation of clinker-free concrete by using soda residue composite cementitious material[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(8): 151-160.

[28] 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 Laixue, 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.

[29] WANG X, NI W, JIN R Z, et al. Formation of Friedel's salt using steel slag and potash mine brine water[J]. Construction and Building Materials, 2019, 220: 119-127.

[30] 倪文,李颖,许成文,等.矿渣-电炉还原渣全固废胶凝材料的水化机理[J].中南大学学报(自然科学版),2019,50(10):2342-2351.

NI Wen, LI Ying, XU Chengwen, et al. Hydration mechanism of blast furnace slag-reduction slag based solid waste cementing materials[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(10): 2342-2351.