$Na_2SiO_3/NaAlO_2$协同电石渣激发矿渣的增强机理

高英力[1,2]，刘伟祥[1]，朱俊材[1]，祝张煌[2]，陈腾飞[2]，熊浩宇[2]

（1.长沙理工大学 交通学院，长沙 410114；2.长沙理工大学 湖南省碳中和道路新材料工程技术研究中心，长沙 410114）

摘 要：为解决工业固废电石渣制备碱激发矿渣胶凝材料时出现的强度低等问题，采用单纯形重心设计法探究硅酸钠/偏铝酸钠协同电石渣激发矿渣时流动度、凝结时间和抗压强度的变化规律，分析其增强机理。结果表明，优化后的激发剂最佳配比是硅酸钠含量为39%～59%，偏铝酸钠含量为5%～25%，电石渣含量大于26%且不超过47%。硅酸钠和偏铝酸钠均能增强体系碱度，加速硅铝质组分溶解，促进C-(A)-S-H等水化产物的生成。偏铝酸钠水解时的双重效应会加速铝氧四面体聚合，提高基体的早期强度；硅酸钠为体系提供了充足的硅氧四面体，保证了后期强度的持续发展；电石渣中的Ca^{2+}与溶液中的CO_3^{2-}和$[Al(OH)_4]^-$结合形成了碳酸钙和水化碳铝酸钙，使结构更加密实。硅酸钠/偏铝酸钠协同电石渣激发矿渣时体系活性较高，力学强度和工作性能较好，微观结构也趋于凝胶化和致密化。

关键词：道路工程；单纯形重心设计法；硅酸钠-偏铝酸钠-电石渣；碱激发矿渣；增强机理

中图分类号：TU526；U414 **文献标志码**：A **文章编号**：1671-5497(2026)07-1915-11

DOI：10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20241343

Strengthening mechanism of $Na_2SiO_3/NaAlO_2$ synergistic carbide slag to activate slag

GAO Ying-li[1,2], LIU Wei-xiang[1], ZHU Jun-cai[1], ZHU Zhang-huang[2],
CHEN Teng-fei[2], XIONG Hao-yu[2]

(1. *School of Transportation, Changsha University of Science & Technology, Changsha* 410114, *China*; 2. *Hunan Provincial Engineering Technology Research Center for Novel and Carbon Neutral Road Material, Changsha University of Science & Technology, Changsha* 410114, *China*)

Abstract: In order to solve the problem of low strength in the preparation of alkali-activated slag cementitious materials from industrial solid waste carbide slag, this study used the simplex center of gravity design method to explore the changes of fluidity, setting time and compressive strength when sodium silicate/sodium metaaluminate cooperated with carbide slag to activate slag, and analyzed its enhancement mechanism. The results show that the optimum ratio of the optimized activator is that the content of sodium

收稿日期：2024-11-23.

基金项目：国家自然科学基金项目(52278239, 52308234, 52209154)；湖南省自然科学基金项目(2022JJ30042, 2023JJ30040)

作者简介：高英力(1977-)，男，教授，博士. 研究方向：新型道路建筑材料. E-mail: yingligao509@126.com

silicate is 39%～59%, the content of sodium aluminate is 5%～25%, and the content of carbide slag is more than 26% and less than 47%. Both sodium silicate and sodium aluminate can enhance the alkalinity of the system, accelerate the dissolution of aluminosilicate components, and promote the formation of hydration products such as C-(A)-S-H. The double effect of sodium aluminate hydrolysis will accelerate the polymerization of aluminum oxide tetrahedron and improve the early strength of the matrix. Sodium silicate provides sufficient silicon oxygen tetrahedron for the system, which ensures the sustainable development of the later strength. After the hydrolysis of carbide slag, it combines with CO_3^{2-} and $[Al(OH)_4]^-$ in the solution to form calcium carbonate and hydrated calcium carbonate, which makes the structure more dense. When sodium silicate/sodium aluminate cooperates with carbide slag to activate slag, the system has higher activity, better mechanical strength and working performance, and the microstructure tends to be gelled and densified.

Key words: road engineering; simplex center of gravity design method; sodium silicate-sodium aluminate-carbide slag; alkali-activated slag; strengthening mechanism

0 引 言

硅酸盐水泥是全世界使用最多的建筑材料之一,然而水泥生产过程中不仅消耗大量资源,而且会排放大量CO_2,对生态环境造成严重影响,与我国"双碳"政策背道而驰[1,2]。碱激发矿渣(AAS)作为一种具有硅铝酸盐三维网状结构的新型绿色胶凝材料,与普通硅酸盐水泥相比,具有良好的力学性能和耐久性[3]。此外,AAS原料来源广泛,生产过程无需高温,因此其应用不仅有利于工业固体废物的资源化再利用,还可以大幅减少CO_2排放[4,5]。

现有强碱性激发剂溶液腐蚀性高、价格昂贵、不易运输,阻碍了AAS的大规模应用[6]。电石渣作为电石水解制备乙炔气的废渣,目前的处理方式大多为露天堆放或就地掩埋,这不仅占用了宝贵的土地资源,而且会造成巨大的环境问题,同时电石渣具有较强的碱性,具备作为碱激发剂的基本条件[7,8]。Cong等[8]采用电石渣激发粉煤灰和矿渣制备单组分碱激发胶凝材料,结果表明电石渣作为碱激发剂具有很高的应用潜力。罗晓洪等[9]以电石渣替代硅酸盐水泥制备过硫磷石膏胶凝材料,研究发现电石渣虽然能加速试件的凝结硬化,但降低了浆体的流动性,阻碍了后期抗折和抗压强度的发展。电石渣作为激发剂制备AAS时,激发效果有限,无法满足高强度需求,需要搭配其他激发剂一起使用,提高激发能力[10]。硅酸钠是一种最常用的激发剂,其水解会使前驱体中的Ca^{2+}溶出,促进Si-O-Si预聚体的形成,加快浆体聚合态的转变[11]。田威等[12]研究发现,降低水玻璃模数有助于提高地聚物固化土的抗压强度,但早期强度增长较慢。刘杨[13]等分析了碱激发剂对电石渣基复合胶凝材料力学性能的影响,结果表明材料抗压强度随水玻璃模数的增加而先升后降。偏铝酸钠作为常见的有碱速凝剂,易溶于水,碱性高,能有效促进基体凝结硬化,提高AAS的早期强度[14]。Chen等[15]探讨了硅酸钠和偏铝酸钠对AAS性能的影响,结果表明适量的偏铝酸钠使胶凝材料具有合适的凝结时间和较好的抗压强度,羟基离子的引入促进了水化反应的进行。

以上研究表明,硅酸钠和偏铝酸钠能激发矿物掺和料的活性,有效提高AAS的性能。然而,目前采用硅酸钠/偏铝酸钠协同电石渣激发矿渣的研究疑似尚未见报道。基于此,本研究利用单纯形重心设计法研究硅酸钠(Na_2SiO_3)、偏铝酸钠($NaAlO_2$)和电石渣(CS)对AAS凝结时间、流动度和抗压强度发展的单一和协同影响;并运用红外光谱(FT-IR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电镜及色散能谱(SEM-EDS)、热重(TG)分析AAS的物相组成与微观结构,探明Na_2SiO_3/$NaAlO_2$协同CS激发矿渣时的增强机理。

1 材料与方法

1.1 原材料

S95级高炉矿渣粉(GGBS)产自河北敬业钢铁有限公司,密度为3.10 g/cm^3,比表面积为430 m^2/kg;CS产自巩义市元亨净水材料厂,比表面积为225 m^2/kg。GGBS和CS的化学组成详见表1。Na_2SiO_3和$NaAlO_2$均为天津市众联化学试剂有限公司生产,分析纯(AR)等级。

表 1　原材料的化学组成（质量分数）

Table 1　Chemical composition of raw materials　%

材料	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	MgO
GGBS	34.00	34.20	17.60	1.62	1.01	6.21
CS	92.90	3.47	1.51	1.11	0.60	0.08

1.2　配合比设计和样品制备

单纯形重心设计方法是一种高效的多元材料优化方法，在硅酸盐水泥和地聚物混凝土的激发剂、骨料和胶凝材料组成设计中得到了广泛应用[16]。因此，为获得激发剂的最佳配比，本研究采用单纯形重心法设计三元激发剂，水胶比为0.45，激发剂质量占总质量的12%，激发剂比例如表2和图1所示。将原料按比例放入搅拌机内，慢速搅拌2 min，加水，快速搅拌2 min，搅拌均匀后倒入模具中，振动1 min去除气泡，室温养护1 d后脱模进行标准。

表 2　三元激发剂的比例（质量分数）

Table 2　Proportion of ternary activator　%

No.	CS	Na_2SiO_3	$NaAlO_2$
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	0	50
5	50	50	0
6	0	50	50
7	100/3	100/3	100/3

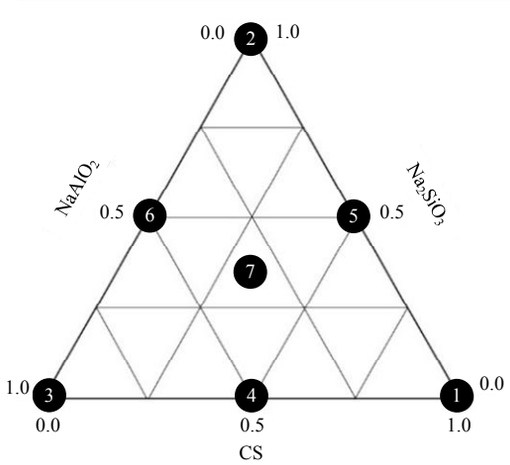

图 1　单纯形重心法设计三元激发剂

Fig. 1　Design of ternary activator by simplex barycenter method

1.3　试验方法

参照GB/T 8077－2023《混凝土外加剂匀质性试验方法》、GB/T 1346－2011《水泥标准用水量、凝结时间、安定性检验方法》和GB/T 17671－2021《水泥胶砂强度检验方法（ISO法）》确定AAS的流动度、凝结时间和抗压强度。采用FTIR、XRD、TG和SEM-EDS分析AAS的物相组成和微观结构，所用仪器为Nicolet iS20型红外光谱仪、D8-ADVANCE型XRD衍射仪、STA449F5型同步热分析仪和ZEISS EOS 18型扫描电镜。

2　结果与分析

2.1　配比设计结果分析

（1）三元激发矿渣流动度变化规律

图2为不同比例的激发剂对AAS流动度的影响结果。由1、3、4和1、2、5号试件的流动度可知，随着CS掺量的增加，浆体流动度总体呈减小趋势，在CS掺量为100%时到达最小值，此时的流动度为93 mm。这是由于CS疏松多孔，比表面积大，吸水性高，拌合过程中会吸收大量自由水，阻碍浆体流动[17]。对比1、4、5、7号试件的流动度可以发现，Na_2SiO_3或$NaAlO_2$的加入可以改善浆体的流动性能，这是因为Na_2SiO_3和$NaAlO_2$溶于水后快速释放$[SiO_4]^{4-}$、$[Al(OH)_4]^-$和OH^-等活性离子和大量的热，水溶液呈强碱性，热与碱的共同作用加速了矿渣中Si-O和Al-O键的断裂，降低了固体颗粒间的阻力，从而提高浆体流动度[18]。此外，6号试件的流动度明显低于2号和3号试件，产生这种现象的原因是$NaAlO_2$中铝酸盐和Na_2SiO_3中硅酸盐之间的快速凝胶作用，阻碍了浆体流动[19]。

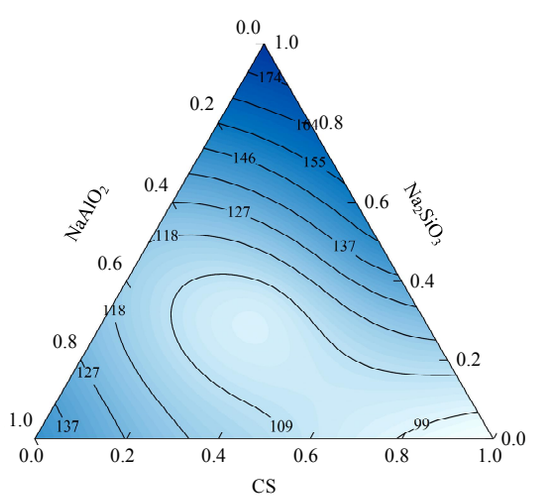

图 2　三元复合激发时AAS的流动度

Fig. 2　Fluidity of AAS under ternary composite activated

(2)三元激发矿渣凝结时间变化规律

三元激发矿渣的凝结时间曲线如图3所示。根据1、3、4、7号试件的试验结果可知,凝结时间随$NaAlO_2$含量的增加呈先降后升的趋势。这是因为AAS的凝结时间与原材料中Si-O和Al-O等共价键的断裂有很大关联,$NaAlO_2$可以加速矿渣水解和水化产物的生成,缩短凝结时间。当$NaAlO_2$含量继续增加时,$NaAlO_2$将吸附在矿渣表面产生负电荷位点,阻止促进前驱体溶解所需的羟基离子的接近,从而延长了AAS的凝结时间[19]。对比1、2、5、7号试件的凝结时间可知,随着Na_2SiO_3含量的增加,AAS的初终凝时间均呈减小趋势。产生这种现象的主要原因是Na_2SiO_3为矿渣的水解提供了更高的碱性环境和大量的活性离子,加快了矿渣中富钙相和富硅相的溶解速度[20]。值得注意的是,尽管7号试件中Na_2SiO_3和$NaAlO_2$的含量较低,但由于快速凝胶作用,其仍然能够迅速凝结硬化。

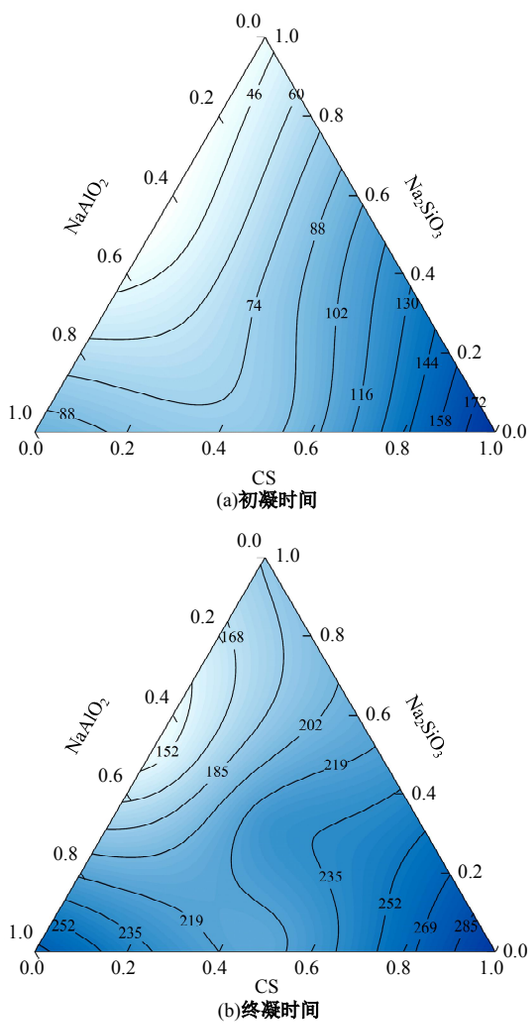

图3 三元复合激发时AAS的凝结时间

Fig. 3 Setting time of AAS under ternary composite activated

(3)三元激发矿渣抗压强度变化规律

$Na_2SiO_3/NaAlO_2$协同CS激发矿渣的抗压强度结果如图4所示。

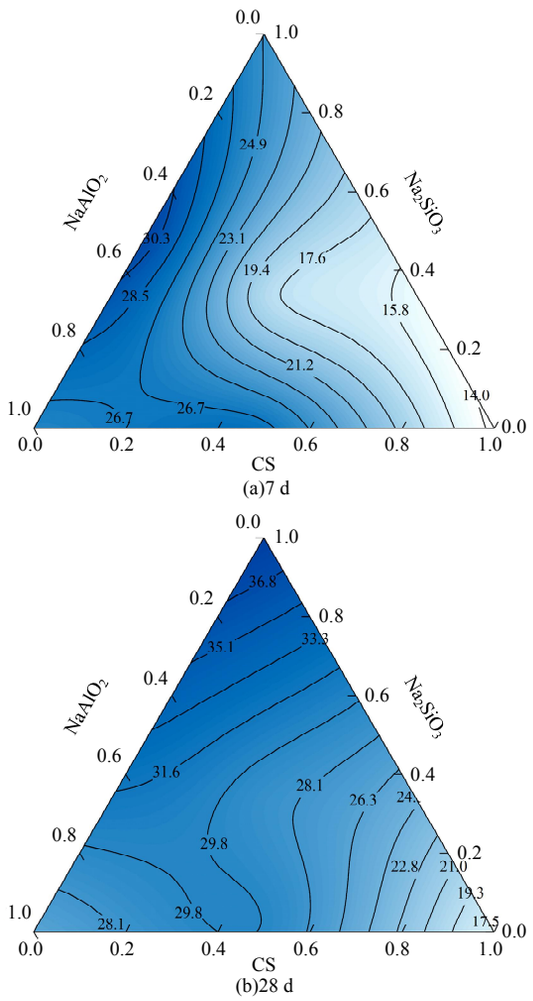

图4 三元复合激发时AAS的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of AAS under ternary composite activated

分析1、2、5、7号试件的抗压强度可知,随着Na_2SiO_3含量的增加,AAS的抗压强度呈增大趋势,2号试件28 d的抗压强度最大,其值为38.6 MPa。这是由于Na_2SiO_3取代CS时,将硅烷醇羧基引入到了体系中,硅烷醇羧基能加快聚合反应的进行,促进抗压强度的增长[21]。由1、3、4、7号试件的抗压强度结果可知,AAS的抗压强度随$NaAlO_2$含量的增加而先升后降,产生这种现象的原因是低浓度下的$NaAlO_2$通过热与碱的共同作用促进了Si-O和Al-O键的断裂,加速了水化产物的生成。而随着$NaAlO_2$含量进一步增加,在增

强碱环境的同时也提高了 Al 元素含量，富 Al 环境会抑制 Si-O 和 Al-O 键的断裂，延缓水化产物的生成，阻碍强度发展[15]。值得注意的是，当 $NaAlO_2$ 含量超过 50% 时，AAS 的 7 d 强度已超过 28 d 强度的 90%，这表明 $NaAlO_2$ 能促进 C-A-S-H 凝胶的生成，从而获得更高的早期强度。

2.2　配合比优化设计结果

根据上述试验结果，Na_2SiO_3/$NaAlO_2$ 协同 CS 激发矿渣满足 AAS 功能所需的临界值，如图 5 所示。图 5 中的灰色区域即为激发剂的最佳比例，在此配比下可以制备得到流动性良好、凝结时间合理、抗压强度高的 AAS。碱激发剂的最佳配比为：Na_2SiO_3 含量在 39%～59% 之间，$NaAlO_2$ 含量介于 5%～25% 以内，CS 含量大于 26% 且不超过 47%。此时 AAS 流动度为 120～146 mm，初凝时间大于 79 min，终凝时间小于 235 min，28 d 抗压强度可达 28 MPa。

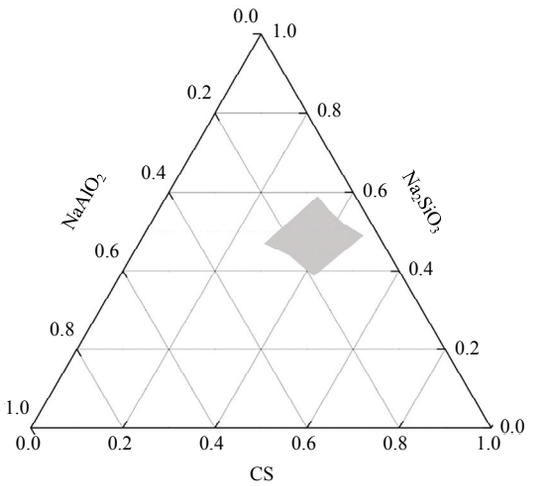

图 5　三元复合激发时 AAS 的最佳激发剂配比

Fig. 5　The best activator ratio of AAS in ternary composite activated

2.3　三元激发矿渣的物相组成及微观结构分析

(1)产物化学结构特性分析

图 6 为 AAS 养护 28 d 时的红外光谱，从图 6 中可以看出 C-O 键、Si-O-T（T=Si、Al）键和 Si-O 键的收缩振动和弯曲拉伸的最强吸收峰分别位于 1 407、957 和 873 cm^{-1} 附近。3 395 和 1 641 cm^{-1} 处的 O-H 键主要来源于 C-(A)-S-H 凝胶中的结合水[22]。1 号试件的 C-O 键的振动吸收峰吸收更加明显，这与电石渣含量密不可分，主要是由

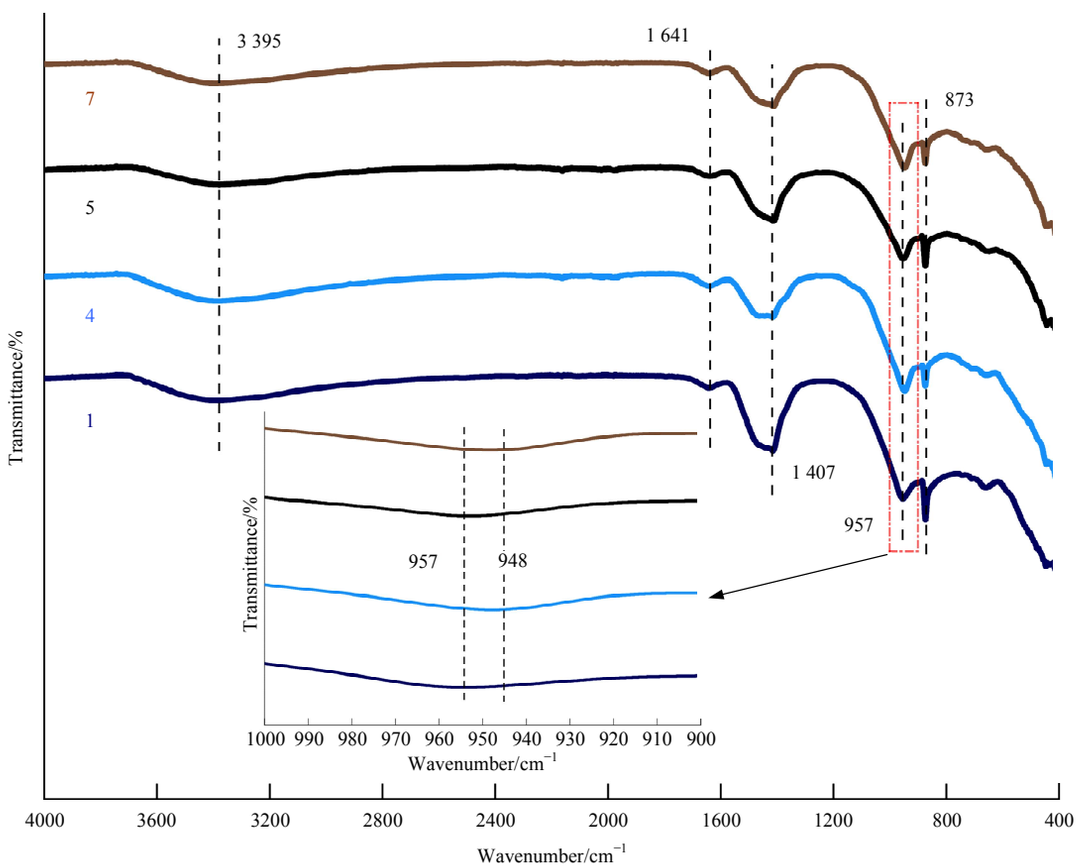

图 6　28 d 龄期时 AAS 的 FT-IR 曲线

Fig. 6　FT-IR curve of AAS at 28 d age

于体系中更多的$Ca(OH)_2$碳化生成了$CaCO_3$[23]。Si-O-T和Si-O键对应于碱激发反应中解聚和缩聚过程所必须的化学联系,是AAS水化反应的重要指标[24]。对比1、4和7号试件的红外光谱可以发现,随着$NaAlO_2$的加入,碱激发反应过程中Si被Al大量取代,Si-O-T键的聚合度升高,促进了C-A-S-H凝胶有序结构的发展,这对键能和分子间强度有积极作用[25,26]。此外,873 cm^{-1}处的峰值随着激发剂种类和掺量的变化而改变,但并未偏移,说明该峰是原料中的Si-O键,只存在量的变化[27]。

为定量表征C-(A)-S-H凝胶的化学结构,将750~1 100 cm^{-1}范围内Si-O键的红外光谱曲线以图7(a)的方式进行反卷积拟合,并得到各组分的相对面积如图7(b)所示[28]。838、948~957、1 030和893 cm^{-1}附近的条带分别对应于C-(A)-S-H凝胶中Q_1、Q_2、Q_3单元和$NaAlO_2$水化后$[SiO_4]^{4-}$中的Si-O键[29-31]。对比分析1、4和5号试件可知,Na_2SiO_3或$NaAlO_2$取代CS后,Q_1单元和矿渣中Si-O键的面积占比减小,Q_2和Q_3单元的面积占比增大,意味着Na_2SiO_3和$NaAlO_2$可以加速矿渣中Si-O键的断裂,提高Q_2和Q_3单元的聚合度,但会抑制Q_1单元的聚合。同时,7号试件Q_1、Q_2和Q_3单元的组合面积占比最大,说明激发剂三元复掺时体系水化反应最完全,矿渣峰面积百分比最小进一步说明了这个现象[27]。值得注意的是,在4和7号试件的893 cm^{-1}处可以观察到微量的Si-O单元,并随着$NaAlO_2$含量的增加而增大,这也印证了$NaAlO_2$能促进C-A-S-H凝胶形成。

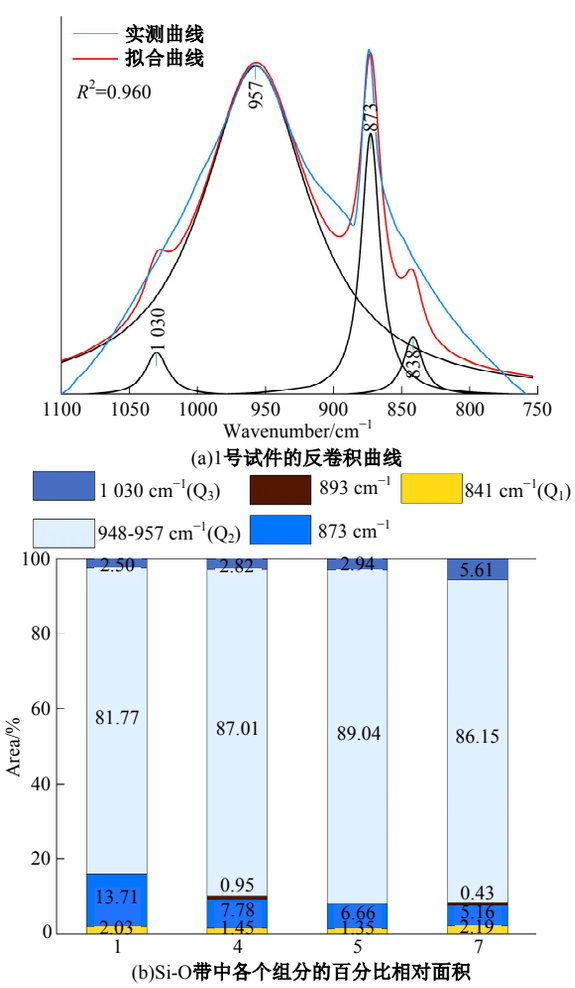

图7 FT-IR光谱中Si-O带的反卷积曲线及相对面积

Fig. 7 Deconvolution curve and relative area of Si-O band in FT-IR spectrum

(2)物相组成分析

图8为AAS养护28 d的XRD图。由图8可知,三元复合激发矿渣的主要水化产物有水化碳铝酸钙($Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$)、球霞石(Vaterite)、方解石(Calcite)、水化硅酸钙(C-S-H)以及水化硅铝酸钙(C-A-S-H)。矿渣中溶解的Ca^{2+}与溶液中的CO_3^{2-}存在相互作用关系,形成不同的$CaCO_3$晶体。与方解石相比,球霞石性质不太稳定,在外界条件下会逐渐转变为方解石[32]。现有研究表明,碱激发胶凝材料的水化产物C-(A)-S-H凝胶大多为无定形结构,在XRD图中对应于20°~40°范围内的漫射峰[33]。刘连利等[34]指出$Ca(OH)_2$水解后会先形成水合钙离子,并与$[Al(OH)_4]^-$反应生成层状水化铝酸钙(C_4AH_6),当溶液中的CO_3^{2-}达到一定浓度时,CO_3^{2-}将通过渗透作用进入到C_4AH_6的层间,并与部分OH^-发生置换反应生成$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$。

从图8可知,在4组试件中均含有$Ca(OH)_2$

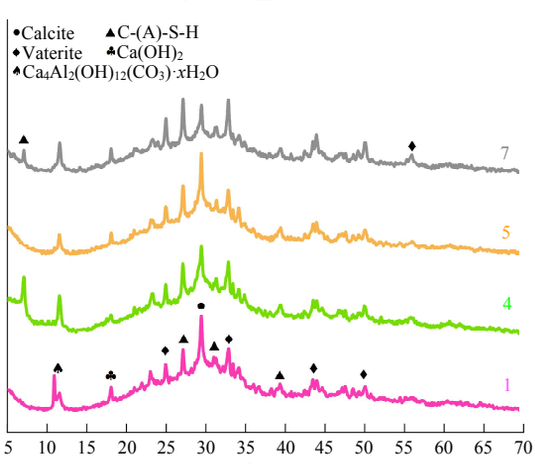

图8 28 d龄期时AAS的XRD物相分析

Fig. 8 XRD phase analysis of AAS at 28 d age

的特征峰，这意味着尚有残留的CS未参与反应，体系中的碱激发反应还能继续进行。对比1、4、5号试件的XRD图可知，随着Na_2SiO_3或$NaAlO_2$的加入，20°～40°范围内水化凝胶的漫射峰更明显，表明水化产物的结晶程度更高，这与强度发展规律一致。1、4、7号试件对比分析可知，随着$NaAlO_2$含量的增加，7°附近的C-A-S-H凝胶衍射峰更加明显，这意味着有更多的Al^{3+}进入到C-S-H层间，提高了硅氧四面体的聚合程度和AAS的早期强度，这与红外分析结果一致[35]。Na_2SiO_3和$NaAlO_2$不仅可以提高体系的碱度，还能促进矿渣中硅铝质和钙质组分的溶解，加快生成C-(A)-S-H凝胶等水化产物。

图9为28 d龄期时AAS的TG-DTG曲线。由图9中可知，试件中物相的分解主要分为3个阶段。在25～200 ℃存在第一处明显的峰值，这是C-(A)-S-H凝胶、$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$的分解以及体系中水蒸发导致的[36]。第二处分解峰位于380～480 ℃左右，主要是由$Ca(OH)_2$分解脱水产生的。第三处550～700 ℃附近的吸热峰是$CaCO_3$分解造成的，这证实了XRD观察到的矿物相[36,37]。Longhi等[38]研究指出，AAS的自由水在120 ℃左右蒸发，结晶水在120～200 ℃蒸发。从图9可以看出，在120 ℃左右时，4、5、7号试件的质量损失率非常接近，且均远大于1号试件的质量损失率，说明在CS中加入Na_2SiO_3或$NaAlO_2$后可以增加体系中游离水的含量，提高浆体的流动度。随着温度升高至200 ℃，4组试件的失重差值逐渐增大，这种差异是由结构中结晶水质量变化产生的。试验结果表明，在体系中加入Na_2SiO_3或$NaAlO_2$，增加了体系内C-(A)-S-H凝胶和$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$中结晶水的含量。此外，7号试件在25～200 ℃范围内的质量损失率更大，表明Na_2SiO_3/$NaAlO_2$协同CS激发矿渣时的水化反应更充分，水化凝胶数量更多，证实了FT-IR和XRD的分析结果。

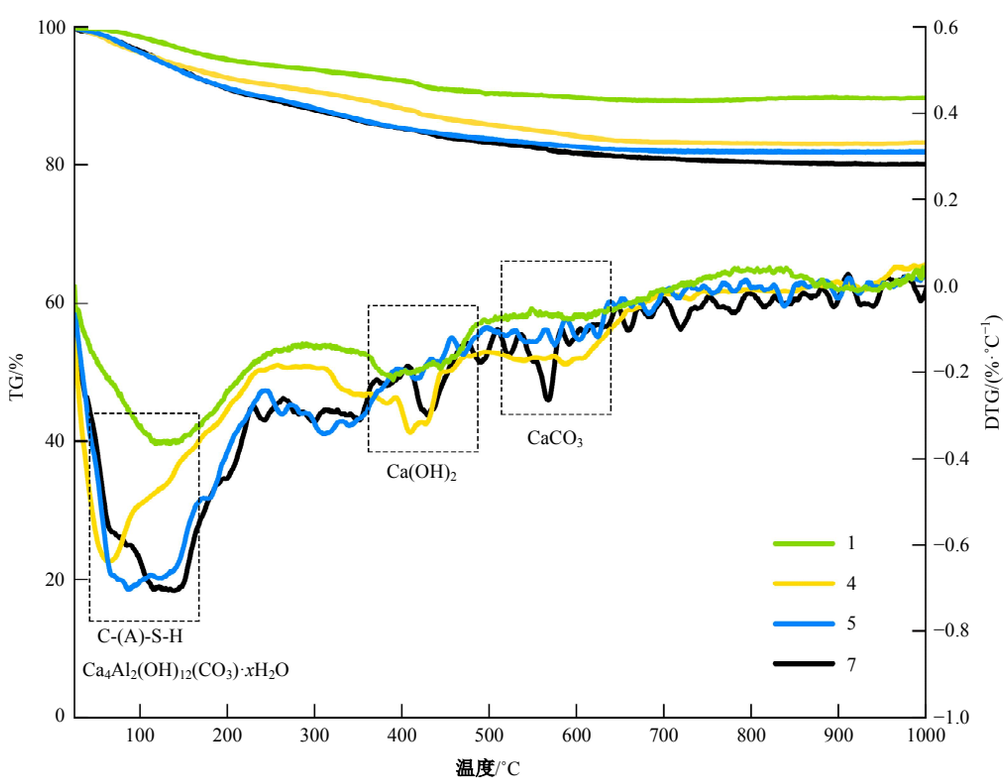

图9　28 d龄期时的TG-DTG曲线

Fig. 9　TG-DTG curve at 28 d age

(3)微观结构及元素组成分析

图10为7号试件养护28 d后的微观结构和元素分布结果。表3为1、4、5和7号试件中各元素的比例。从图10中可以观察到7号试件有较为密实的微观结构，其中的深灰色不规则颗粒，表面光滑，呈玻璃状，富含Si元素，是尚未参与反应的矿粉颗粒。在大块矿渣颗粒的周围，存在灰色的均质基质，对应产物为C-(A)-S-H凝胶，其包裹矿渣形成一个基本连续的基体，是碱激发矿渣强度的主要来源。此外在凝胶四周中可以观察到少

量的层状$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$晶体,其作为Ca/Al层状双氢氧化物,具有较高的强度和耐久性,能够提高结构的早期强度[39]。基体中还存在一定的裂缝和孔隙,是水化过程中凝胶收缩开裂引起的,这对强度发展有不利影响。根据EDS分析可知,四组试件都主要含有O、C、Ca、Si和Al等元素,结合XRD分析可知,对应为C-(A)-S-H凝胶和$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$等水化产物。相比于其他3组试件,7号试件中Ca、Si、Al元素的物质的量分别为10%、7%和4.5%,说明其具有更高水平的C-A-S-H凝胶[40]。

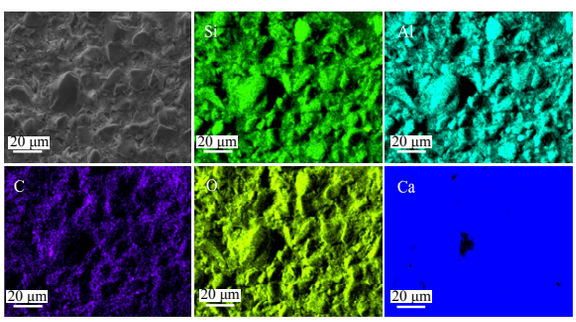

图10 7号试件28 d龄期时的EDS图像和元素分布结果

Fig. 10 EDS images and element distribution results of No. 7 specimen at 28 d age

表3 试件各元素物质的量比

Table 3 Molar ratio of each element in the specimen %

元素	物质的量比			
	No.1	No.4	No.5	No.7
O	56.3	55.3	57.4	56.4
C	17.7	18.6	17.2	17.2
Ca	11.5	10.1	9.5	10
Si	7	6.5	7	7
Al	3.9	4.5	3.8	4.5
Mg	2.9	2.8	2.9	2.9
Na	0.2	1.5	1.6	1.4

2.4 协同增强机制分析

根据宏微观试验的结果,结合现有关于碱激发胶凝材料水化机理的研究,本文认为Na_2SiO_3/$NaAlO_2$协同CS激发矿渣可分为如下3个阶段:首先,在复合激发剂的作用下,矿渣中的Si-O-Si和Si-O-Al键逐渐断裂,并与OH^-结合形成$[Si(OH)_4]$和$[Al(OH)_4]^-$四面体。同时,Ca-O键也在羟基离子的作用下发生断裂,使游离Ca^{2+}的浓度增加,促进了一维C-S-H结构的生成。随着反应的深入,更多的Si-O键被破坏,导致溶液中Si含量升高,更多的硅氧四面体和铝氧四面体通过缩聚反应生成Si-O-Si和Si-O-Al二聚体。最后,由于铝氧四面体取代硅氧四面体时会产生交联结构,这些二聚体单元最终将转为具有二维环状特征的C-A-S-H凝胶。

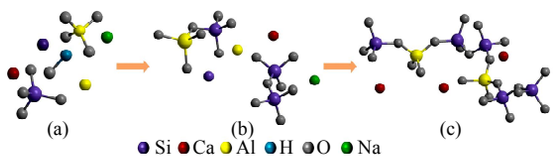

图11 Na_2SiO_3/$NaAlO_2$协同CS激发矿渣的水化过程示意图

Fig. 11 Schematic diagram of hydration process of slag activated by Na_2SiO_3/$NaAlO_2$ combined with CS

Na_2SiO_3和$NaAlO_2$的添加为基体提供了更多的$[Al(OH)_4]^-$、$[SiO_4]^{4-}$和Al^{3+}等活性离子,适量的Al^{3+}将起到一种催化剂的作用,加速硅氧四面体被取代的过程,促进二聚体结构之间的缩聚反应。而当Al^{3+}浓度过高时,其将包裹在硅氧四面体上,阻碍Si^{4+}的反应。在水化反应的早期阶段,$NaAlO_2$水解会产生大量热量和含Al活性离子,加速了高联凝胶的形成,提高了基体的早期强度。在水化后期,Na_2SiO_3中的硅氧四面体仍在继续反应,对后期强度发展的促进作用更明显。CS水解产生的Ca^{2+}除去参与聚合反应外,体系中余下的Ca^{2+}与OH^-结合生成$Ca(OH)_2$,并随着龄期的增长与CO_3^{2-}和$[Al(OH)_4]^-$进一步反应生成$CaCO_3$和$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$晶体,起到填充孔隙和密实结构的作用。因此,$Na_2SiO_3$/$NaAlO_2$协同CS激发矿渣的主要水化产物有C-(A)-S-H、$CaCO_3$和$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot xH_2O$。

3 结 论

(1)经过单纯形重心设计法优化后,激发剂的最佳配比如下:Na_2SiO_3含量为39%~59%,$NaAlO_2$含量在5%~25%之间,CS含量大于26%且不超过47%,在此配比下,AAS流动度为120~146 mm,初凝时间超过79 min,终凝时间小于235 min,28 d抗压强度为28 MPa。

(2)$NaAlO_2$水解时的双重效应,加速了高联凝胶的形成,使基体获得更高的早期强度;Na_2SiO_3的持续水解为体系提供了充足的硅氧四面体,促进了后期强度的发展;CS提供的Ca^{2+}与CO_3^{2-}和$[Al(OH)_4]^-$生成的碳酸钙和水化碳铝酸钙,起到了填充孔隙和密实结构的作用。

（3）Na_2SiO_3-$NaAlO_2$-CS三元激发矿渣体系反应活性较高，浆体的主要水化产物包括碳酸钙、水化碳铝酸钙、水化硅酸钙和水化硅铝酸钙；通过调整三元激发剂之间的比例关系足以制备出性能优异的碱激发矿渣胶凝材料。

参考文献：

[1] Wei J X, Cen K. Empirical assessing cement CO_2 emissions based on China′s economic and social development during 2001-2030[J]. Science of the Total Environment, 2019, 653: 200-211.

[2] 高英力，曹韩硕，卜涛，等. 尾矿砂对混杂纤维水泥砂浆性能的影响研究[J]. 长沙理工大学学报:自然科学版，2023，20(5): 105-114.
Gao Ying-li, Cao Han-shuo, Bo Tao, et al. Study on the effect of tailing sand on the mechanical properties of hybrid fiber reinforced cement mortar[J]. J Changsha Univ Sci Tech(Nat Sci), 2023, 20(5): 105-114.

[3] Sun B, Ye G, Schutter G. A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash-based alkali-activated materials[J]. Construction and Building Materials, 2022, 326: No. 126843.

[4] Liu J, Hu L, Tang L. Utilisation of municipal solid waste incinerator(MSWI) fly ash with metakaolin for preparation of alkali-activated cementitious material [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: No. 123451.

[5] Pasupathy K, Ramakrishnan S, Sanjayan J. Enhancing the chemical foaming process using superplasticizer in aerated geopolymer concrete[J]. Construction and Building Materials, 2022, 324: No. 126535.

[6] 杨世玉，赵人达，靳贺松，等. 单组分地聚物砂浆的力学性能和微观结构分析[J]. 西南交通大学学报，2021，56(1): 101-107.
Yang Shi-yu, Zhao Ren-da, Jin He-song, et al. Mechanical performance and microstructure of single component geopolymer mortar[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2021, 56(1): 101-107.

[7] Seo J, Park S, Yoon H N, et al. Utilization of calcium carbide residue using granulated blast furnace slag [J]. Materials, 2019, 12(21): No. 3511.

[8] Cong P, Mei L. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum[J]. Construction and Building Materials, 2021, 275: No. 122171.

[9] 罗晓洪，张世俊，郭荣鑫，等. 电石渣替代水泥作碱激发剂对过硫磷石膏胶凝材料性能和微观结构的影响[J]. 材料导报，2023，37(增刊2): 298-304.
Luo Xiao-hong, Zhang Shi-jun, Guo Rong-xin, et al. Effect of carbide slag instead of cement as alkali activator on properties and microstructure of excess-sulphate phosphogypsum cementitious material[J]. Materials Reports, 2023, 37(Sup. 2): 298-304.

[10] 陈友治，吴修齐，殷伟淞，等. 电石渣对复合胶凝材料力学性能和微观结构的影响[J]. 硅酸盐通报，2023，42(9): 3196-3203.
Chen You-zhi, Wu Xiu-qi, Yin Wei-song, et al. Effect of calcium carbide residue on mechanical properties and microstructure of composite cementitious material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(9): 3196-3203.

[11] 张大旺，王栋民. 地质聚合物混凝土研究现状[J]. 材料导报，2018，32(9): 1519-1527.
Zhang Da-wang, Wang Dong-min. Research status of geopolymer concrete[J]. Materials Reports, 32(9): 1519-1527.

[12] 田威，云伟，贺文昊，等. 矿渣基地聚物固化黄土抗压强度及固化机制研究[J]. 土木工程学报，2025，58(11):140-152.
Tian Wei, Yun Wei, He Wen-hao, et al. Study on compressive strength and curing mechanism of slag based geopolymer solidified loess[J]. China Civil Engineering Journal, 2025, 58(11):140-152.

[13] 刘扬，陈湘，王柏文，等. 碱激发粉煤灰-矿渣-电石渣基地聚物的制备及强度机理[J]. 硅酸盐通报，2023，42(4):1353-1362.
Liu Yang, Chen Xiang, Wang Bo-wen, et al. Preparation and strength mechanism of alkali-activated fly ash-slag-carbide slag based geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(4): 1353-1362.

[14] 廖嘉欣，王健，孔祥明，等. 硫酸铝和偏铝酸钠对水泥浆体强度发展影响机理[J]. 建筑材料学报，2024，27(12):1071-1080.
Liao Jia-xin, Wang Jian, Kong Xiang-ming, et al. Insights into the Effect of aluminum sulfate and sodium aluminate on the compressive strength development of cement mortars[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(12):1071-1080.

[15] Chen B, Wang J, Zhao J. Effect of sodium aluminate dosage as a solid alkaline activator on the properties of

alkali-activated slag paste[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 13: No. 6658588.

[16] 史才军, 王德辉, 安晓鹏, 等. 基于多种性能要求的混凝土组成设计方法[J]. 硅酸盐学报, 2018(2): 230-238.
Shi Cai-jun, Wang De-hui, An Xiao-peng, et al. Method for mixture design of concrete with multiple performance requirements[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018(2): 230-238.

[17] 张佳丽. 碱激发电石渣/玻璃粉制备胶凝材料及性能研究[D]. 济南: 山东交通学院交通土建工程学院, 2024.
Zhang Jia-li. Preparation and properties of cementitious material by alkali-activated calcium carbide residue/glass powder[D]. Jinan: School of Traffic and Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, 2024.

[18] En O, Ming L, Yong H, et al. Comparative mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymers activated with Na_2SiO_3-anhydrous and $NaAlO_2$[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 3850-3866.

[19] Wang Y, Alrefaei Y, Dai J. Roles of hybrid activators in improving the early-age properties of one-part geopolymer pastes[J]. Construction and Building Materials, 2021, 306: No. 124880.

[20] 苏岳威, 张宁, 吕宪俊, 等. 水玻璃模数对矿渣基胶凝材料水化特性及动力学的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(A1): 271-276.
Su Yue-wei, Zhang Ning, Lü Xian-jun, et al. Effects of water glass modulus on the hydration properties and kinetics of slag-based cementitious materials [J]. Materials Review, 2020, 34(A1): 271-276.

[21] Zhao X, Liu C, Wang L, et al. Physical and mechanical properties and micro characteristics of fly ash-based geopolymers incorporating soda residue[J]. Cement and Concrete Composites, 2019(98): 125-136.

[22] Hajjaji W, Andrejkovičová S, Zanelli C, et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud[J]. Materials & Design, 2013, 52: 648-654.

[23] Bernal S A, Provis J L, Rose V, et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(1): 46-54.

[24] Du Z, Sheng S, Guo J. Effect of composite activators on mechanical properties, hydration activity and microstructure of red mud-based geopolymer[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 8077-8085.

[25] Wang C, Wen P, Wang M, et al. Preparation and characterization of road alkali-activated blast furnace slag paste[J]. Construction and Building Materials, 2018, 181: 175-184.

[26] Puertas F, Palacios M, Manzano H, et al. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(12): 2043-2056.

[27] Zhu Z, Gao Y, Liu J, et al. Strength enhancement mechanism of slaked lime on one-part AAM prepared from sodium carbonate-activated slag[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2024, 36(11): No. 04024343.

[28] Li Y, Yin J, Yuan Q, et al. Fresh and hardened properties of cement paste and mortar incorporating calcined cutter soil mixing residue[J]. Construction and Building Materials, 2022, 357: No. 129376.

[29] Lodeiro G I, Macphee D E, Palomo A. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels FTIR analysis[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(3): 147-153.

[30] Ylmén R, Wadsö L, Panas I. Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(10): 1541-1546.

[31] 肖建敏, 李辉, 雷睿欣. 碱矿渣水泥早期反应产物微观结构演化过程[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(5): 381-390.
Xiao Jian-min, Li Hui, Lei Rui-xin. Microstructural evolution of early reaction products in alkali-activated slag cement at early age[J]. Journal of Building Materials, 2019, 27(5): 381-390.

[32] Liu L, Liu H, Xu Y, et al. Mechanical properties and microstructure of alkali-activated slag grouting materials exposed to flowing $NAHCO_3$ solution[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34 (12): No. 04022332.

[33] Zhang J, Li S, Li Z. Investigation the synergistic effects in quaternary binder containing red mud, blast furnace slag, steel slag and flue gas desulfurization gypsum based on artificial neural networks[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273: No. 122972.

[34] 刘连利, 翟玉春, 刘玉静, 等. 水合碳铝酸钙的性质

及脱硅反应研究[J]. 化学通报，2004(5): 368-372.
Liu Lian-li, Zhai Yu-chun, Liu Yu-jing, et al. Research on desilication reaction and property of calcium hydroaluminocarbonate[J]. Chinese Chemical Bulletin, 2004(5): 368-372.

[35] 杨敬斌，方媛，李东旭. 碱胶凝材料水化产物C-A-S-H与N-A-S-H的研究进展[J]. 硅酸盐通报，2017，36(10): 3292-3297.
Yang Jing-bin, Fang Yuan, Li Dong-xu. Hydration products C-A-S-H and N-A-S-H of alkali-activated materials[J]. Bulletin of Silicate, 2017, 36(10): 3292-3297.

[36] 刘家文. 碳酸钙-铝酸盐矿物复合体系的水化行为与胶凝性能研究[D]. 重庆：重庆大学材料科学与工程学院，2020.
Liu Jia-wen. Research on hydration behavior and cementitious properties of calcium carbonate and aluminate minerals composite systems[D]. Chongqing: College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, 2020.

[37] 何小芳，张亚爽，李小庆，等. 水泥水化产物的热分析研究进展[J]. 硅酸盐通报，2012，31(5): 1170-1174.
He Xiao-fang, Zhang Ya-shuang, Li Xiao-qing, et al. Research progress of thermal analysis in cement hydration[J]. Bulletin of Ceramics, 2012, 31(5): 1170-1174.

[38] Longhi M A, Zhang Z, Rodriguez E D, et al. Efflorescence of alkali-activated cements(geopolymers) and the impacts on material structures: a critical analysis[J]. Frontiers in Materials, 2019(6): No. 89.

[39] 刘源涛，王琰帅，董必钦. 偏铝酸钠激发石灰石粉的胶凝材料合成机理研究[J]. 材料导报，2023，37(1): 91-95.
Liu Yuan-tao, Wang Yan-shuai, Dong Bi-qin. Synthesis mechanisms of sodium metaaluminate-activated limestone-based cementitious material[J]. Materials Review, 2023, 37(1): 91-95.

[40] Chen T, Gao Y, Li Y, et al. The strength, reaction mechanism, sustainable potential of full solid waste alkali-activated cementitious materials using red mud and carbide slag[J]. Construction and Building Materials, 2024, 449: No. 138454.