

矿渣在不同浓度氢氧化钠溶液中的反应过程

李 静¹, 陈东彬¹, 余其俊², 殷素红²

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘 要: 为了探究氧化钠含量对碱激发矿渣胶凝材料产物分布的影响, 采用偏光显微镜原位观测了矿渣颗粒在不同浓度氢氧化钠溶液中的早期溶解行为, 并通过电感耦合等离子体发射光谱法、扫描电子显微镜技术、X 射线衍射技术、选择性溶解法、压汞法等研究了矿渣的离子溶出、产物分布、物相演变、反应程度及硬化体孔结构。结果表明: 氢氧化钠浓度较低时, 矿渣颗粒周围先形成了一圈凝胶新相区, 而后缩聚致密化, 产物分布范围广。氢氧化钠浓度较高时, 矿渣快速解聚, 致使氢氧化钙的饱和指数大于 0 而析出六方板状的羟钙石, 同时矿渣颗粒表面迅速沉积了一层反应产物层, 产物分布范围较窄。虽然低氢氧化钠浓度有助于增大产物在孔隙中的分布范围, 但矿渣的反应程度随着氢氧化钠浓度的增加而增大, 因此随着氧化钠含量的增大, 碱激发矿渣硬化体的孔隙率降低, 但最可几孔径尺寸增大。

关键词: 碱激发矿渣; 氧化钠含量; 反应过程; 产物分布

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1508-12

网络出版时间: 2024-02-22



碱激发矿渣(AAS)胶凝材料是由碱性激发剂与磨细粒化高炉矿渣混合、经一系列物理化学反应得到的水硬性胶凝材料^[1-2]。它具有早期强度高、抗腐蚀性好等优势^[3-5], 同时, 其全生命周期的碳排放量约为普通硅酸盐水泥的 20%~40%^[6-7], 因而获得了研究者的广泛关注。然而, AAS 胶凝材料的中孔($d=1.25\sim25.00$ nm)比例较高, 约占总孔隙的 74%~82%, 当环境湿度低于材料内部相对湿度时, 毛细孔中的孔溶液会部分蒸发形成凹液面, 产生较大的毛细压力, 导致其干燥收缩大, 易产生收缩裂纹^[8-9]。同时, 密实的微观结构也使 AAS 具有良好的抗渗性^[10-11]。由此可见, 材料的性能特点取决于微观结构, 而 AAS 胶凝材料微观结构的形成取决于反应产物的数量和空间分布^[12]。因此, 探究 AAS 体系反应产物分布规律对于了解其微观结构的形成过程具有重要意义, 也是基于微观结构调控宏观性能的基石。

激发剂类型是影响 AAS 胶凝材料微观结构的主要因素之一。Luna-Galian 等^[13]利用扫描电镜观测

发现水玻璃激发矿渣体系的微观结构比氢氧化钠激发矿渣体系的更致密。Gebregziabihier 等^[14]使用 BSE-SEM 表征不同龄期下终止水化的碱激发矿渣硬化体, 发现采用氢氧化钠作为激发剂时, 矿渣表面会迅速生成产物并形成反应环包裹未反应矿渣, 限制了产物进一步生成和扩散; 而采用硅酸钠作为激发剂时, 体系的反应产物形成比较缓慢和渐进。然而该方式每次观测的试样位置不同, 较难反映 AAS 体系反应产物实时原位演变过程。为了实时研究 AAS 反应特征和溶解行为, Li 等^[15]利用偏光显微镜实时原位观测大液固比条件下矿渣在硅酸钠和氢氧化钠溶液中的溶解反应过程, 发现在氢氧化钠-矿渣体系中反应产物倾向于在矿渣颗粒表面或原来被矿渣颗粒占据的空间中形成, 其早期为溶解沉淀反应, 后期转变为固相反应; 而在硅酸钠-矿渣体系中反应产物倾向于在溶液中形成, 在大液固比条件下表现为全过程的溶解沉淀反应。该结果进一步验证与解释了早前工作者^[13-14]所观察到的试验现象, 同时也表明该方法可以辅助揭示碱激发体系的溶解反应过程。

收稿日期: 2023-09-06。 修订日期: 2023-10-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52108199); 广西自然科学基金(2021GXNSFBA075014); 广西科技基地和人才专项项目(AD21238007)。

第一作者: 李 静(1992—), 女, 博士, 助理教授。

通信作者: 殷素红(1971—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-06. Revised date: 2023-10-26.

First author: LI Jing (1992—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jingli@gxu.edu.cn

Correspondent author: YIN Suhong(1971—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: imshyin@scut.edu.cn

此外,激发剂中氧化钠含量对 AAS 微观结构也具有重要影响。Zuo 等^[16]表征了氢氧化钠-矿渣体系反应 1 d 的干燥硬化体,发现氧化钠含量从 4% 增加到 8% 时,矿渣反应程度从 48.5% 增加到 62.4% (图像分析法),硬化体总孔隙率从 20.6% 降低至 15.1% (压汞法),但大孔($d > 50$ nm)占比从 16.19% 增大到 49.58%。李静^[17]通过压汞法表征了氢氧化钠-矿渣体系反应 28 d 的孔结构,发现氧化钠含量为 4%、6% 和 8% 的孔隙率分别为 32.9%、25.3% 和 24.3%,硬化体孔隙率呈减小趋势,但大孔($d > 50$ nm)比例呈增大的趋势,分别为 11.19%、20.18%、31.45%。由此可见,氧化钠含量对 AAS 硬化体孔隙率与孔径尺寸的影响规律完全相反,然而氧化钠含量如何通过影响碱激发矿渣体系产物分布进而影响其微观结构的潜在机理目前尚不明确。

为了探究激发剂中氧化钠含量对碱激发矿渣体系产物分布的影响规律,采用偏光显微镜原位实时观测矿渣在不同浓度氢氧化钠溶液中的溶解行为及产物分布特点,通过电感耦合等离子体发射光谱法、X 射线衍射技术、扫描电子显微镜技术分析溶出离子、物相组成、微观形貌与分布特征,通过压汞法分析 AAS 硬化体的孔结构,从而阐明矿渣在不同浓度氢氧化钠溶液中的反应过程差异,为理解激发剂中氧化钠含量对碱激发矿渣体系微观结构的影响机理奠定基础。

1 实验

1.1 原材料

矿渣来源于广东韶关,其化学组成如表 1 所示,主要成分为氧化钙、二氧化硅、氧化铝和氧化镁,占总质量分数的 95.17%。矿渣的 X 射线衍射谱如图 1 所示,可见在 30° 左右存在 1 个馒头峰,说明其主要为无定型相。所用激发剂为氢氧化钠(分析纯),购于广东光华科技股份有限公司。

表 1 矿渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of slag										w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Others	
40.23	34.86	15.07	5.10	2.11	0.71	0.43	0.19	0.43	0.87	

w is mass fraction.

1.2 样品制备

1) 原位观测试样

为了探究氧化钠含量对碱激发矿渣体系溶解行为的影响,本工作使用氢氧化钠颗粒和去离子水配置了摩尔浓度分别为 0.5、2.0 mol/L 和 4.0 mol/L 的

氢氧化钠溶液,而后按表 2 所示比例将矿渣与氢氧化钠溶液置于离心管中均匀混合,每组样品配制 4 份。

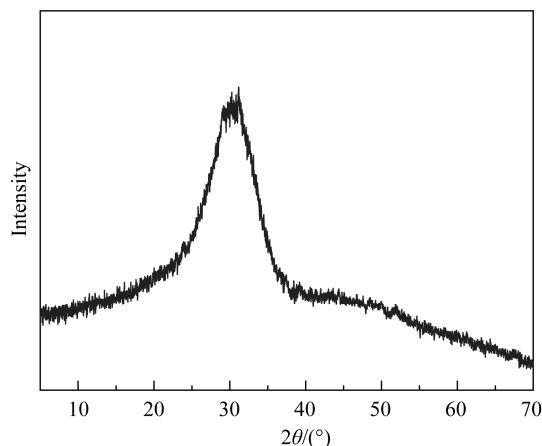


图 1 矿渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of slag

表 2 样品的混合比例

Table 2 Mixture proportion of specimens

Sample No.	m/g		$C_{NaOH}/(mol \cdot L^{-1})$	$w(Na_2O)^1/\%$
	Slag	NaOH solution		
N1	1	100	0.5	1.5 ¹
N2	1	100	2.0	6.0
N3	1	100	4.0	12.0

¹ 1.5 g Na₂O per 100 g water.

2) 碱激发矿渣硬化体

为了了解产物分布特点对 AAS 硬化体微观结构的影响,制备了氧化钠含量为 4%~8%、水固比(w/s ratio, 固体包括矿渣与激发剂中氧化钠含量)为 0.4 的碱激发矿渣硬化体,试样尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm,硬化体的相应的成型配比见表 3。

表 3 AAS 硬化体的成型配比表

Table 3 Mixture design of hardened AAS pastes

Sample No.	m(Slag)/g	Type of activator	$w(Na_2O)^1/\%$	w/s ratio
N-1	100	NaOH	4 ¹	0.4
N-2	100	NaOH	6	0.4
N-3	100	NaOH	8	0.4

¹ 4 g Na₂O per 100 g slag. w/s is water-solid.

1.3 方法

1) 离子溶出试验

混合样品静置 1、6、48 h 后,采用离心机进行固液分离,所得上清液采用 0.45 μm 滤膜过滤获得 A 组滤液,A 组滤液代表矿渣溶解产生的溶液。所得沉淀物按照固液比 1:100 置于甲醇-水杨酸溶液中以溶解出沉淀的反应产物,搅拌 2 h 后离心分

离, 再次取上清液并通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜获得 B 组滤液, B 组代表存在于反应产物中的溶解矿渣。所有滤液都采用硝酸酸化与稀释, 而后采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定溶液中的元素浓度, 仪器为 Optima 7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪, A 和 B 组的总和代表矿渣溶出的离子总量。

2) 原位观测试验

用胶头滴管吸取混合液滴加 1~2 滴于单凹载玻片上, 使得混合液填满单凹片的凹槽, 随后盖上盖玻片并用吸水纸吸走外部多余的溶液, 最后用石蜡密封盖玻片的四周以避免空气进入。将制得的载玻片样品放置于 CMM-55E 型偏光显微镜的载物台上, 在观测视野中选取分布相对独立的矿渣颗粒进行观测并拍照, 而后通过 Image J 软件分析矿渣颗粒或其周围反应产物的轮廓变化率, 计算方法如式(1)所示。

$$R_x = \frac{A_x - A_0}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: R_x 为 x 时刻轮廓变化率; A_0 为初始时刻轮廓二维面积; A_x 为 x 时刻轮廓二维面积。

3) 物相分析

载玻片观察结束后, 采用扫描电子显微镜技术(SEM)表征矿渣表面形貌及反应产物分布情况, 所用仪器为 German Zeiss EVO18 型扫描电子显微镜, 并用能量色散 X 射线光谱法(EDS)对不同形貌物质进行元素分析。此外, 混合液静置 6 h 和 48 h, 通过离心分离获得残留固体。残留固体经终止水化后储存于干燥器中, 一部分用于物相分析, 一部分用于反应程度分析。物相组成采用 X 射线衍射技术(XRD)进行表征, 所用仪器为 Bruker D8 X 射线衍射仪, XRD 玻片样品槽的尺寸为 $10.0\ \text{mm} \times 10.0\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$, 每组样品取 $(0.1800 \pm 0.0005)\ \text{g}$ 样品压片测试, 靶材为铜靶, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 测试步长 0.02° , 扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 。

4) 反应程度

采用选择性溶解法测定样品的反应程度, 称取 1 g (精确到 0.1 mg) 试样粉末置于 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的电炉中煅烧 2 h, 记录烧后质量 m_0 。然后, 再次称取 1 g 试样粉末置于甲醇-水杨酸溶液中, 搅拌 2 h 后真空过滤, 将滤渣置于 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的电炉中煅烧 2 h, 记录烧后质量 m_1 , 则 AAS 硬化体的反应程度(RD)可根据式(2)计算^[18]。

$$\text{RD} = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

5) AAS 硬化体孔结构

试样标准养护 3 d 后, 破碎至 1~2 cm, 用无水乙醇终止水化, 并在温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥至质量恒定。已干燥的样品在进行孔结构测试前会被破碎至 2~3 mm 放入膨胀计中, 随后使用 Auto Pore IV 9500 压汞仪测定 AAS 硬化体的孔径分布。

2 结果与讨论

2.1 离子溶出分析

矿渣溶解后, 一部分离子以离子形式存在于孔溶液(离子溶出试验中的 A 组滤液)中, 另一部分通过相互反应形成反应产物存在于体系(离子溶出试验中的 B 组滤液)中, 相应的离子溶出结果如图 2 所示。由图 2a 和图 2c 可见, 随着氢氧化钠浓度的增大和溶解时间的延长, Ca^{2+} 、 SiO_4^{4-} 和 Al^{3+} 的离子浓度均呈现递增趋势, 且 $c_{\text{Ca}^{2+}} > c_{\text{Si}^{4-}} > c_{\text{Al}^{3+}}$, 说明提高氢氧化钠浓度和延长溶解时间可有效加速矿渣的溶解, 并促进反应产物的生成, 该离子溶出规律与 Zuo 等^[19]报道得结果一致。然而, 孔溶液中钙离子的变化趋势却呈现明显不同的趋势(见图 2b)。一方面, 试样 N1 中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 随时间的延长先增加后降低, 试样 N2 和 N3 中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 则随着溶解时间延长呈递减趋势; 另一方面, 随着氢氧化钠浓度的增加, 早期 $c_{\text{Ca}}(1\ \text{h}$ 和 $6\ \text{h})$ 先增大后减低, 后期(48 h)则呈单调递减趋势, 具体原因将在后续讨论。

2.2 原位观测结果分析

图 3 为矿渣颗粒在不同浓度氢氧化钠溶液中的溶解行为。如图 3a 所示, 试样 N1 的偏光显微镜图可划分为 3 个区域: 区域 A 为矿渣颗粒区; 区域 B 为溶液区; 区域 C 为矿渣周围的新相区。随着反应进行, 矿渣颗粒周围形成了一圈表面光滑的凝胶状物质(6 h), 随着时间的延长, 凝胶状物质脱水聚合形成更致密的结构(15 h), 这与文献[20]中报道的解聚缩聚过程一致。对比试样 N1 的 0 h 和 48 h 图片的衬度变化可知, 随着反应进行, 矿渣表面覆盖了一层反应产物, 矿渣轮廓也逐渐变得不清晰。图 3b 和图 3c 为试样 N2 和 N3 的原位实时反应过程, 偏光显微镜图片也可以分为 3 个区域: 区域 A 为矿渣颗粒区; 区域 B 为溶液区; 区域 D 为六方板状区, 且六方板状物相主要分布在矿渣周围, 根据形貌特征推测其为羟钙石($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。

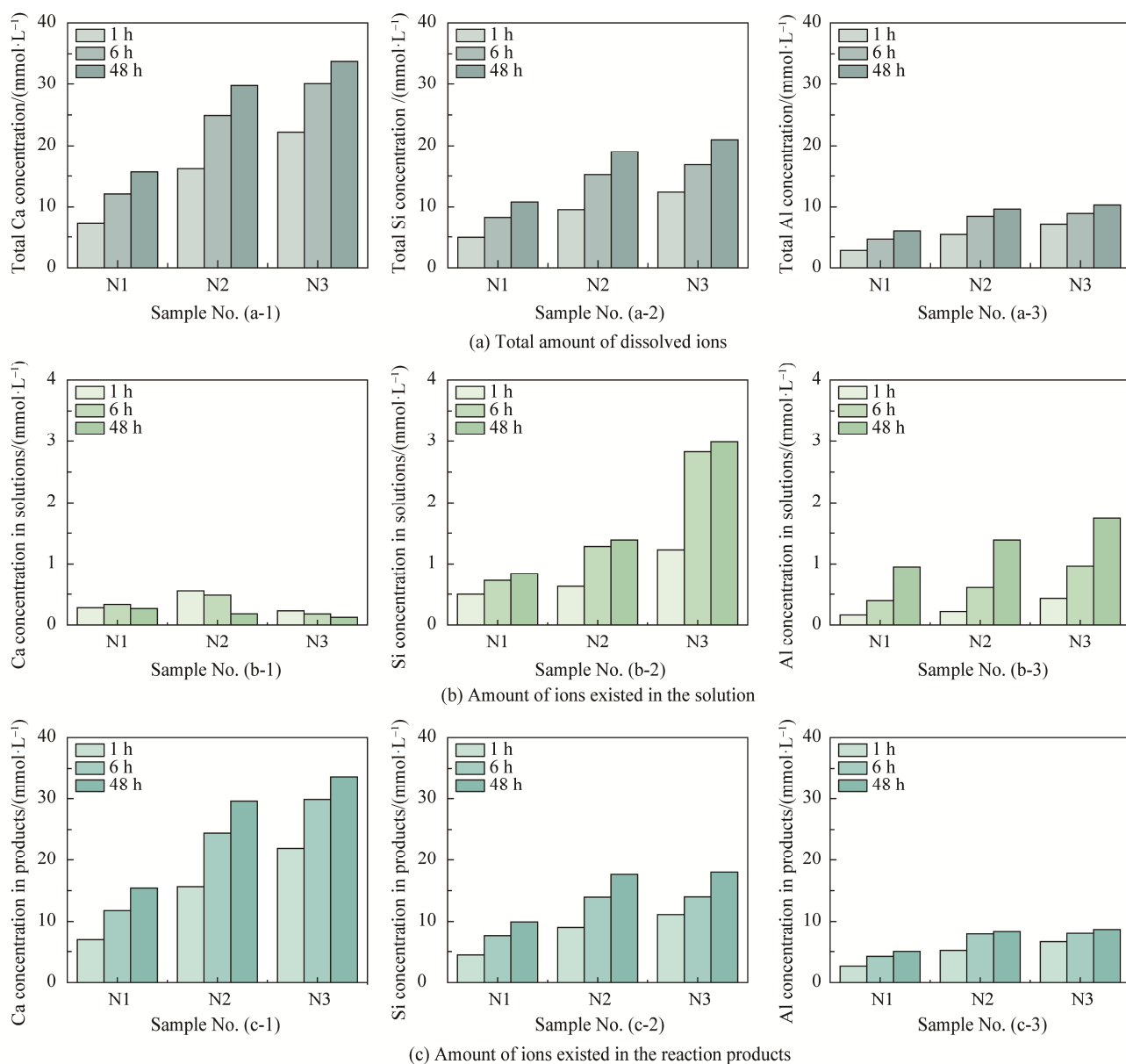


图 2 氢氧化钠浓度对矿渣离子溶出的影响

Fig. 2 Effect of sodium hydroxide concentration on the ionic dissolution of slag

根据 2.2 节的式(1)计算了试样 N1~N3 中矿渣颗粒的初始面积与反应 48 h 后的面积, 结果如图 4 和表 4 所示。其中, 蓝色区域为矿渣颗粒的初始面积, 红色区域为反应 48 h 后的面积。从表 4 可知, 试样 N1、N2、N3 反应 48 h 的增长率分别为 257.8%、15.6%、4.0%, 说明随着氢氧化钠浓度的增加, 产物的分布范围变窄。

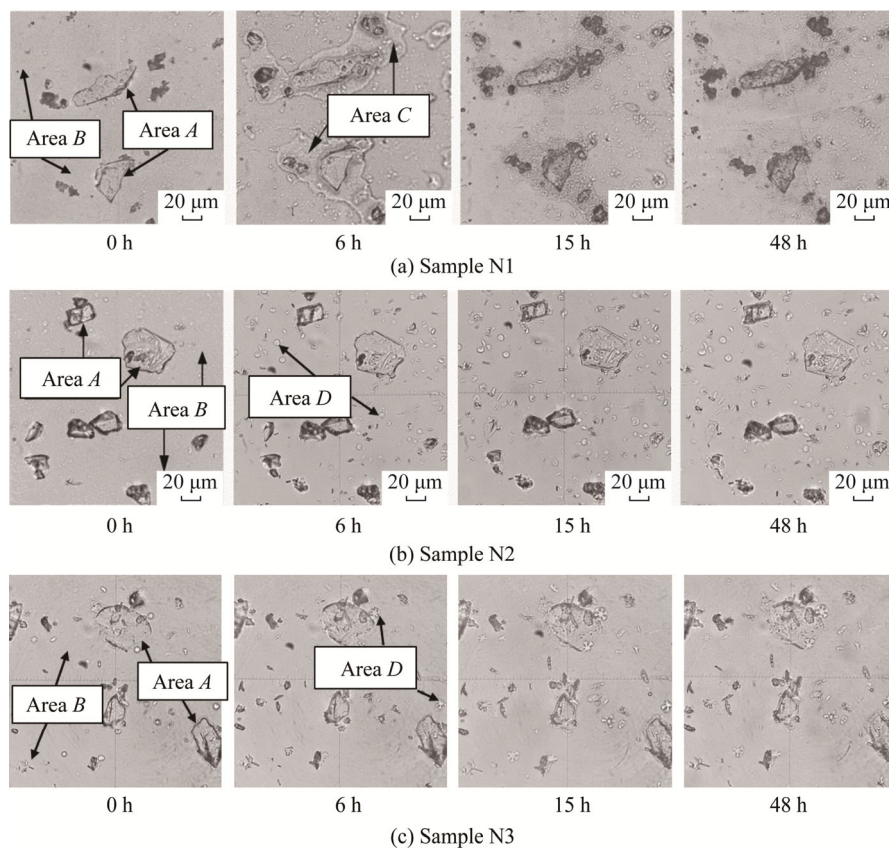
由于观测 48 h 后, 矿渣均未溶解且外轮廓增大, 因此选取了试样 N2 进行了长期原位观测, 以进一步了解反应产物的分布特点, 结果如图 5 所示。形态为六方板状的晶体在观测早期(1 h)就从氢氧化钠溶液中析出, 该晶体在观测时间约为 15 d 时消失,

说明该物相为中间产物。同时, 随着观测时间从 0 h 延长至 30 d, 矿渣颗粒轮廓逐渐模糊, 但矿渣颗粒的外轮廓仍呈现向外扩展的趋势。再次通过 Image J 计算了试样 N2 中矿渣颗粒 0 h 和 30 d 的轮廓面积, 结果如图 6 所示, 反应 30 d 后矿渣颗粒的面积(红色区域)占视域总面积的 12.6%, 面积增长率为 31.3%, 该增长率仍远低于试样 N1 的。

对比图 3a~图 3c 可见, 试样 N1 的偏光显微镜图片中不存在六方板状区(区域 D), 试样 N2 和 N3 的偏光显微镜图片中矿渣颗粒周围也没有凝胶态的新相区(区域 C), 说明氢氧化钠溶液的浓度(Na_2O 含量)对氢氧化钠-矿渣体系的反应过程有显著影响。

从图 2 和文献[19]都可以发现氢氧化钠浓度越高, 矿渣溶解速率越快, 结合本观测结果推测 Na_2O 含量低时, 矿渣结构解体慢, 钙离子和硅酸根离子等缓慢溶出并反应生成一种高含水的凝胶产物, 而后进一步缩聚致密。 Na_2O 含量高时, 矿渣结构解体快, 钙、硅、铝等快速溶出, 一方面矿渣周围的钙离子浓度因局部过饱和而析出羟钙石晶体, 而后钙离子

与溶出的硅酸根离子反应生成 C-S-H 凝胶, 致使溶液中钙离子浓度降低, 羟钙石进一步参与反应直至完全被消耗, 因此该晶体为中间产物; 另一方面, 由于离子大量溶出, 致使矿渣周围的离子浓度迅速达到水化硅酸钙等产物的溶度积, 从而在矿渣表面迅速形成一层反应产物沉淀层, 后续反应转变为固相反应, 因此避免了新相区的出现。



Area A: area of slag particles. Area B: area of solution. Area C: area of new phase around the slag. Area D: area of hexagonal plate.

图 3 氢氧化钠溶液浓度对矿渣颗粒溶解行为的影响

Fig. 3 Effect of concentration of sodium hydroxide solution on dissolution behavior of slag particles

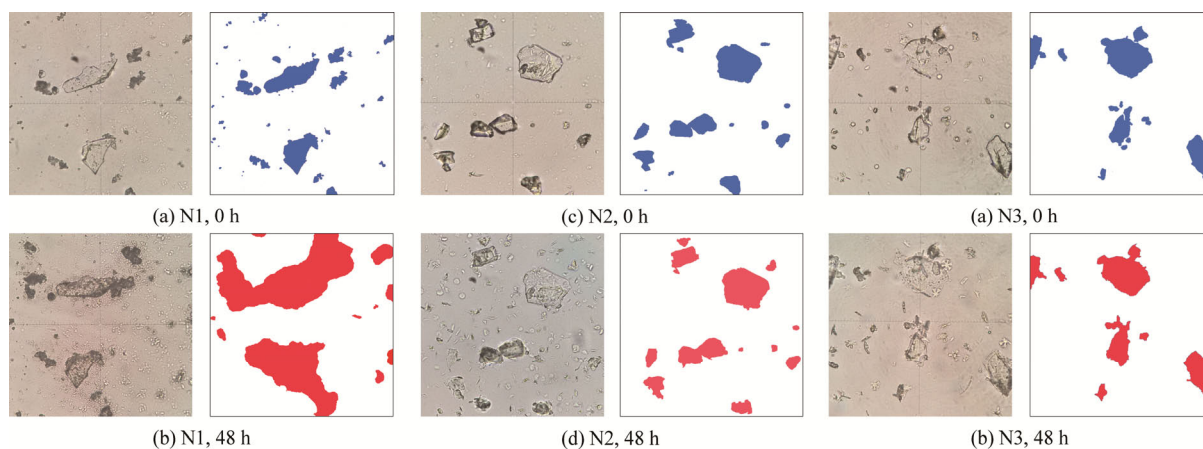


图 4 试样 N1、N2、N3 中矿渣颗粒的初始面积与反应 48 h 的面积

Fig. 4 Area of the slag particles at initial age and 48 h in samples N1, N2 and N3

表 4 矿渣颗粒面积的统计结果
Table 4 Statistical results of slag particles area

Sample	Number of slag particles	Area proportion of the slag particles to the total view/%		Area growth rate of slag particles/%
		0 h	48 h	
N-1	17	8.3	29.7	257.8
N-2	16	9.6	11.1	15.6
N-3	15	9.9	10.3	4.0

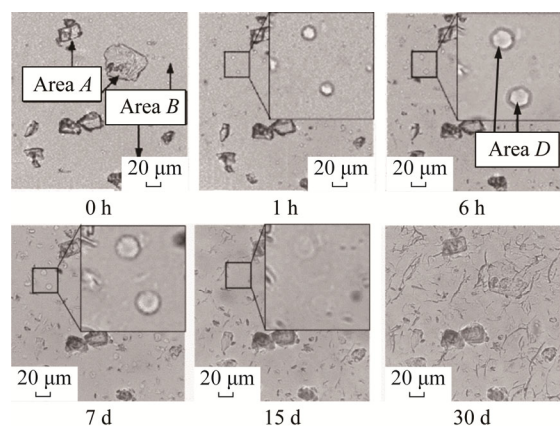


图 5 试样 N2 的原位溶解过程
Fig. 5 In-situ dissolution behavior of specimen N2

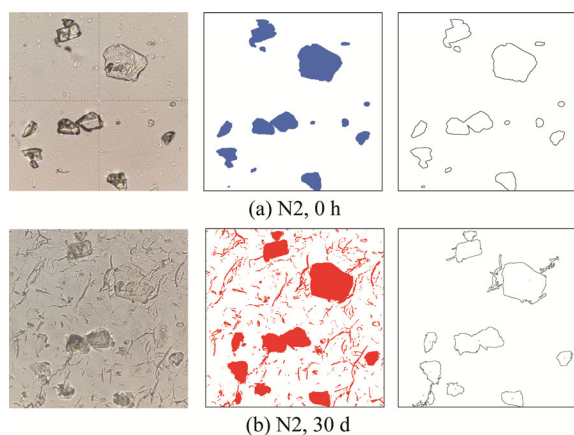


图 6 试样 N2 中矿渣颗粒的面积
Fig. 6 Area of slag particles in specimen N2

2.3 SEM/EDS 结果分析

试样 N1~N3 观测 48 h 后的 SEM/EDS 结果见图 7 和表 5, 可见所有试样中的矿渣颗粒在反应 48 h 后表面都呈现出疏松的蜂窝状形貌, 其主要化学元素(Spectrum 3 和 5)为 O、Ca、Si、Na、Al、Mg, Ca/Si 比分别为 0.62、1.34, Al/Si 比分别为 0.10、0.33, 远小于未反应矿渣的 Ca/Si 比(1.77)和 Al/Si 比(0.49), 说明矿渣表面覆盖的凝胶状物质为新生成的反应产物。SEM 照片上也可观测到溶液区(区域 B)中存在丝网状产物, 主要元素(Spectrum 1、4 和

9)为 O、Si、Na、Ca、Al、Mg, 可见除了载玻片本身的二氧化硅成分以外, 还存在 Na、Ca、Al、Mg, 说明少量反应产物会在溶液区形成。由图 7a 可见, 试样 N1 中的新相区(区域 C)没有完全覆盖玻璃片, 该结果与图 3a 偏光显微镜下观测到的结果一致。图 7b 为新相区放大的形貌图, 可见该区域物相没有明显的晶体形状, 结合对应的能谱分析结果(Spectrum 2), 推测为 C-(A)-S-H 凝胶等产物。由图 7c 和图 7e 可见, 当氧化钠含量大于 6%时, 电镜照片中出现了针状晶体, 其主要成分为 O 和 Na(Spectrum 6 和 7), 推测为多余的氢氧化钠在干燥过程中发生了析晶。图 7f 为六方板状区(区域 D), 其主要成分为 O 和 Ca(Spectrum 8), 说明为羟钙石晶体, 该晶体的形成也反映了高浓度氢氧化钠溶液可以显著加剧矿渣的溶解致使局部钙离子浓度过饱和。

2.4 反应程度分析

表 6 为试样 N1~N3 静置 48 h 后的反应程度结果, 可见随着氧化钠含量从 1.5% (0.5 mol/L)增至 12.0% (4.0 mol/L), 反应程度从 21.1%增至 45.6%, 该趋势与碱激发矿渣硬化体的结果^[18]一致。同时, 该结果说明新相区(区域 C)的形成虽然扩大了早期反应产物的分布范围(见图 3a), 但反应产物覆盖矿渣表面后(见图 7), 后续的反应速度取决于氢氧化钠扩散至未反应矿渣表面的速度, 因此氢氧化钠浓度越高, 生成产物数量越多(见图 2), 反应程度越高。

2.5 物相组成分析

图 8 为试样 N1~N3 静置 6 h 和 48 h 后的 XRD 谱。由图 8a 可见, 试样 N1 的反应产物主要为水滑石; 试样 N2 和 N3 除了水滑石以外, 还存在 C-(A)-S-H 凝胶、水钙铝榴石和羟钙石。随着静置时间从 6 h 延长至 48 h (见图 8b), 试样 N1 中出现了 C-(A)-S-H 凝胶的特征衍射峰, 且所有试样的衍射峰信号增强, 表明反应产物数量增多。此外, 试样 N1 仍未检测到羟钙石衍射峰, 该结果与原位观测试验中 N1 未观测到六方板状区(见图 3 区域 D)一致, 结合 SEM 结果可确定六方板状产物的为羟钙石($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。

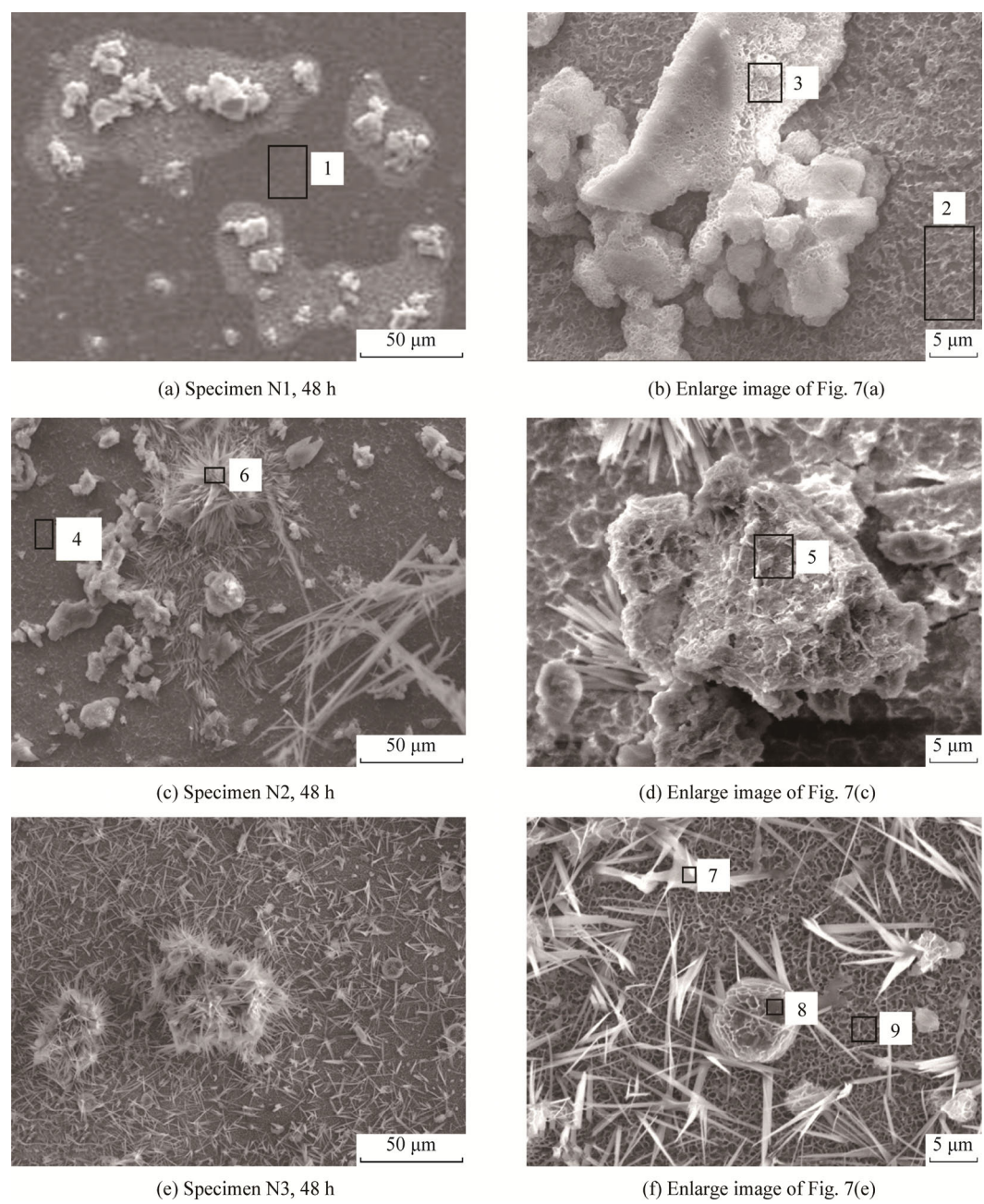


图 7 原位试验中试样的 SEM 照片

Fig. 7 Scanning electron microscope images of specimens in *in-situ* test

表 5 EDS 测定的试样摩尔分数

Table 5 Molar fraction of specimens measured by energy dispersive spectroscopy								<i>x</i> /%	
Spectrum	O	Ca	Si	Al	Mg	Na	Sum.	Area	
1	38.70	7.78	42.09	0.64	2.51	8.28	100	B	
2	40.96	7.64	39.63	0.86	2.56	8.35	100	C	
3	44.13	17.05	27.33	2.67	2.79	6.03	100	A	
4	43.77	6.41	36.87	0.77	2.38	9.58	100	B	
5	45.36	23.26	17.23	5.72	3.23	4.82	100	A	
6	57.75	1.06	3.89	0.43	0.55	36.32	100		
7	52.23	2.49	7.42	0.86	0.99	36.01	100		
8	51.45	39.07	3.15	0.31	0.16	5.84	100	D	
9	42.87	6.45	37.80	0.96	2.11	9.81	100	B	
R ¹	39.79	30.48	17.17	8.33	4.23	0	100		

¹ EDS data of unreacted slag. *x* is molar fraction.

表 6 试样的反应程度

Table 6 Reaction degree of specimens			
Sample	<i>m</i> ₀ /g	<i>m</i> ₁ /g	Reaction degree/%
N1	0.924 8	0.729 0	21.2
N2	0.868 3	0.536 5	38.2
N3	0.821 6	0.446 8	45.6

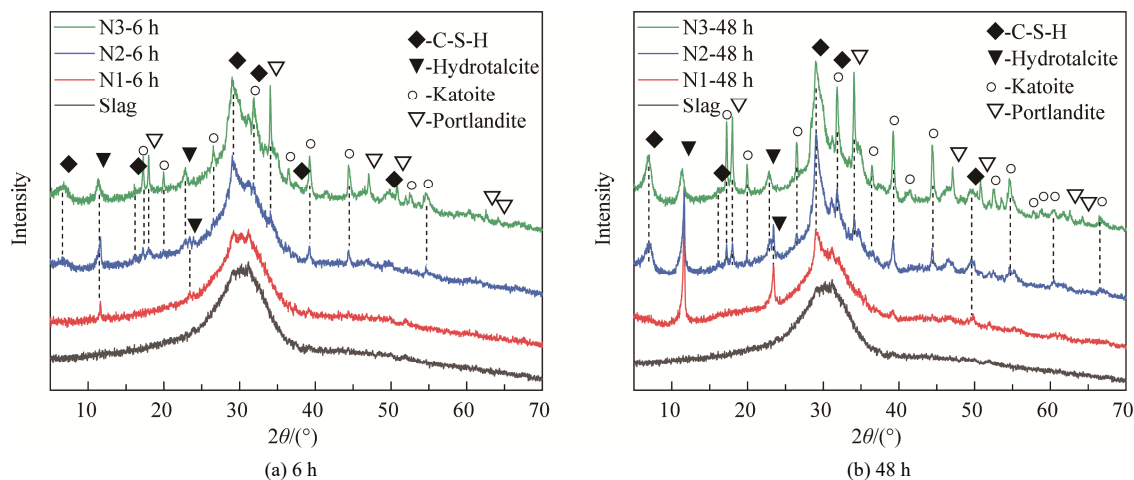
2.6 饱和指数分析

虽然通过多种测试技术发现了羟钙石产物的存在,但是在常规水灰比下,一般难以在 AAS 净浆中检测到羟钙石的存在,因此进一步基于 ICP-OES 结果分析了产物的溶解沉淀平衡条件。AAS 体系中常见

的反应产物类型及其溶解平衡方程如表 7 所示^[19,21], 而后通过计算产物的饱和指数来评价产物能否析

出, 具体计算方法如式(3)所示:

$$SI = \lg(I_{AP}/K_{s0}) \quad (3)$$



C-S-H is calcium silicate hydrate.

图 8 试样的 XRD 结果
Fig. 8 XRD spectra of specimens

表 7 主要反应产物的解离反应和溶解度常数

Table 7 Dissociation reactions and solubility constants of major reaction products

Mineral	Chemical reactions	$\lg K_{s0}$
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-5.20
Jennite-type	$(\text{CaO})_{1.666}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{2.1} \rightleftharpoons 1.666$	-13.17
C-S-H	$7\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2.333\text{OH}^- - 0.566\text{H}_2\text{O}$	-20.84
Katoite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	-20.84

其中: K_{s0} 代表溶度积, 即沉淀的平衡溶解度积, 同一温度下物质的溶度积 K_{s0} 为常数; SI 代表饱和指数, $SI > 0$ 代表固相会生成; I_{AP} 代表离子活度积, 将 ICP 数据输入到软件 PHREEQC Version 3 中计算得到。以羟钙石为例, 理想状态下, 羟钙石溶解平衡常数与氢氧根和钙离子活度的关系如图 9 所示, 随着 c_{OH^-} 的增大, 形成羟钙石所需的临界 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 急剧下降, 因此图 2b 中随着氢氧化钠浓度增大, 孔溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 整体呈现下降趋势, 这解释了图 2b 中试样 N3 的 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 比试样 N2 的低。

AAS 体系中主要反应产物的饱和指数计算结果如图 10 所示, 可见试样 N1 仅 C-S-H 的 SI 大于 0, 而羟钙石和水钙铝榴石的 SI 一直小于 0, 因此试样 N1 的原位观测结果(见图 3)和 XRD 谱(见图 8)中均

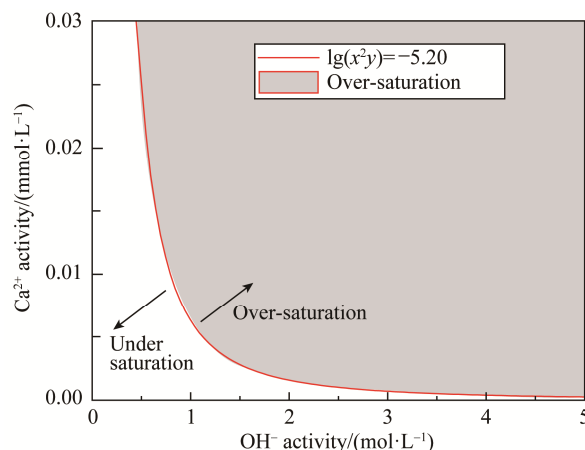


图 9 羟钙石的溶解平衡关系
Fig. 9 Dissolution equilibrium constants of Portlandite

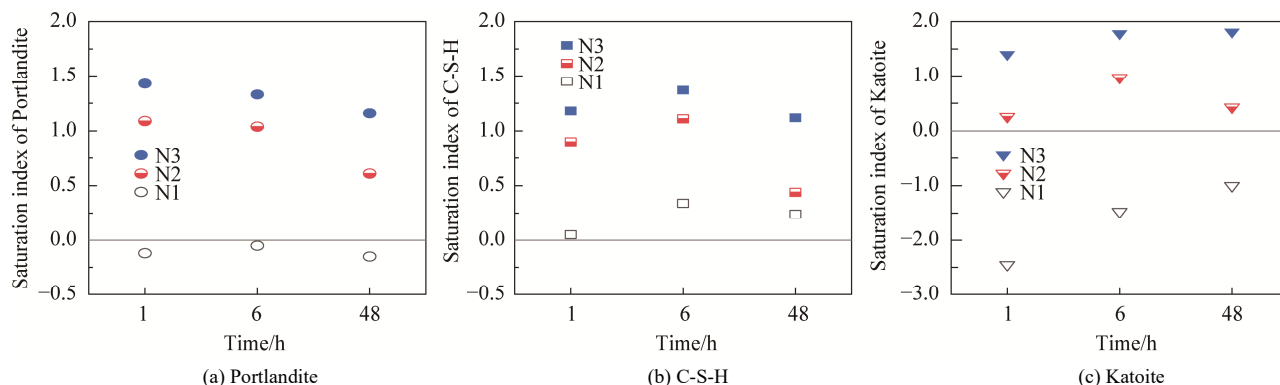


图 10 AAS 体系中主要反应产物的饱和指数
Fig. 10 Saturation indices of main reaction products in the AAS system

未发现羟钙石和水钙铝榴石的存在。随着氢氧化钠浓度的增加,一方面显著加速了矿渣中 Ca^{2+} 、 SiO_4^{4-} 和 Al^{3+} 的溶出,另一方面,氢氧化钠溶液浓度过高时会降低孔溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 的阈值。对于试样 N2、N3,矿渣 Ca^{2+} 的快速溶出超过阈值,致使产物的 SI 值大于 0,因此生成了羟钙石沉淀和水钙铝榴石,该结果再次支撑了原位观测(见图 3)、SEM/EDS(见图 7)和 XRD(见图 8)结果。

2.7 孔结构分析

图 11 为 AAS 试样养护 3 d 后的孔结构结果。

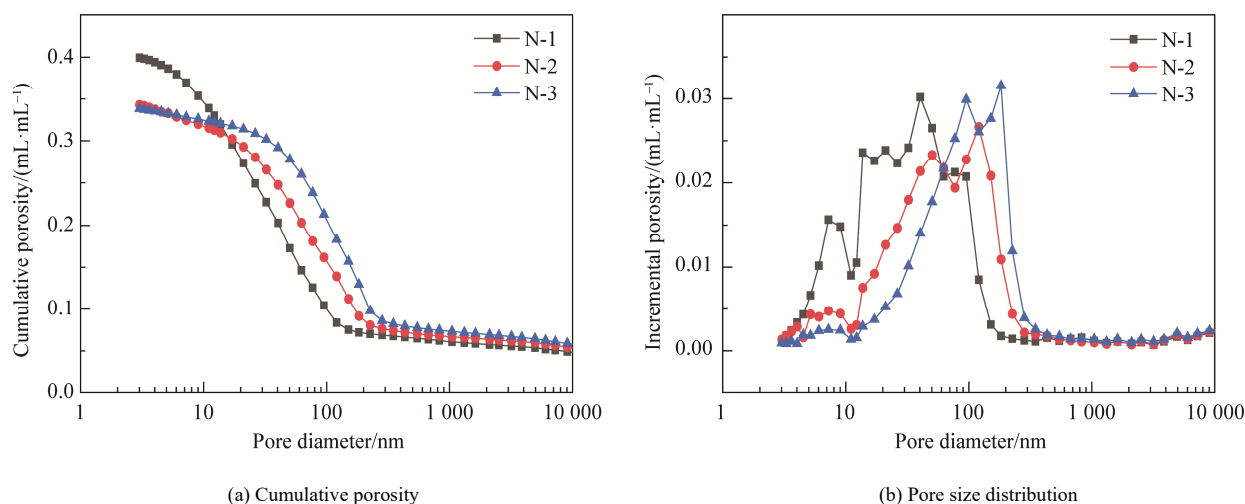


图 11 氧化钠含量对 AAS 孔结构的影响

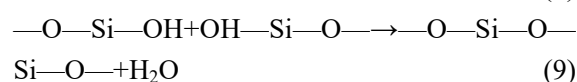
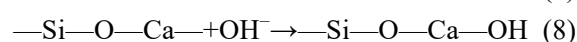
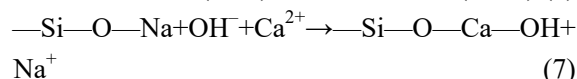
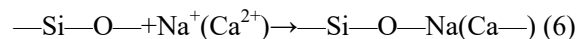
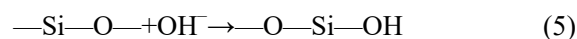
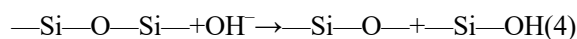
Fig. 11 Effect of sodium oxide content on AAS pore structure

2.8 反应机理分析

在氢氧化钠-矿渣体系中,矿渣中的 Si—O—Si 及 Si—O—Al 结构在碱性环境下解聚,与 H_2O 、 OH^- 结合形成含水凝胶产物^[22–23][式(4)~式(5)],而后进一步缩聚、脱水形成较为致密的水化硅酸钙[式(6)~式(9)]沉积在矿渣颗粒表面,但是,氢氧化钠浓度(氧化钠含量)对矿渣在氢氧化钠溶液中的反应过程及产物分布具有重要影响,具体见图 12。由图 12a 可见,当氢氧化钠浓度较低时(试样 N1),离子溶出缓慢(见图 2),由于未达饱和浓度溶出离子可持续向外扩散,形成明显的高含水凝胶新相区[式(4)~式(5)],使得初期的溶解沉淀产物[式(6)~式(9)]分布范围较广(见图 4 和图 7,表 4)。如图 12b 所示,当氢氧化钠浓度较高时(试样 N2 和 N3),矿渣快速解聚, SiO_4^{4-} 和 Ca^{2+} 大量溶出,一方面 Ca^{2+} 因过饱和而析晶(见图 8~图 10,式 10),另一方面离子浓度快速达到水化硅酸钙的溶度积(见图 10),在矿渣表面形成溶解沉淀反应层[式(6)~式(9)],产物主要紧贴在矿渣颗粒,

由图 11a 可见,随着氧化钠含量的增大,反应程度增大^[18],生成产物数量增多,因此 AAS 硬化体的 3 d 孔隙率从 39.9% 降至 33.8%。但是,试样的最可几孔径却随着氧化钠含量的增加而增大,N-1、N-2 和 N-3 的最可几孔径分别为 40、121 nm 和 183 nm。根据原位观测试验结果可知,氧化钠含量较低时,反应产物分布范围较广,可以有效地填充孔隙,而氧化钠含量较高时,虽然反应程度更高(见表 6),但产物主要紧靠着矿渣表面生成,致使高氧化钠含量的样品虽然孔隙率低但孔径尺寸较大。

分布范围较窄(见图 5~图 7,表 4)。随后,氢氧化钠皆需穿过反应产物层以激发未反应矿渣的进一步反应,反应机制由溶解沉淀反应向固相反应转变,反应速度仍然随着氢氧化钠浓度的增加而增大(见表 5)。因此,相同龄期下,高氧化钠含量的碱激发矿渣凝胶材料反应程度比低氧化钠含量的更高,孔隙率更低(见图 11a),但由于反应产物的分布特点的差异(产物的分布范围变小),前者大孔数量比后者更多(见图 11b)。



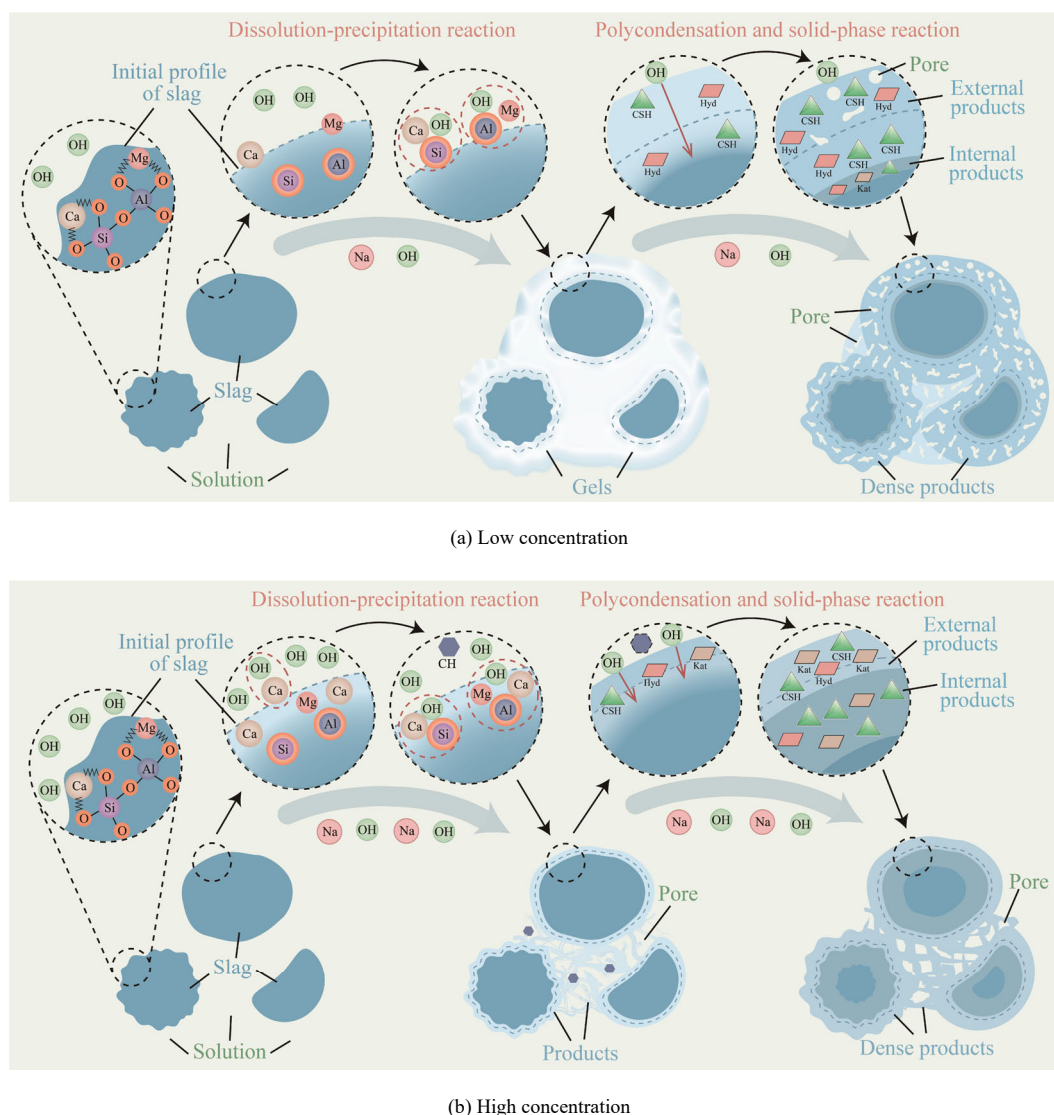


图 12 氢氧化钠溶液浓度对矿渣反应过程的影响示意图

Fig. 12 Influence diagram of concentration of sodium hydroxide solution on reaction process of slag

3 结论

1) 当氢氧化钠浓度较低时(试样 N1), 离子溶出缓慢且不断向外扩散, 在矿渣周围先形成一圈高含水凝胶新相区, 而后再进一步缩聚脱水, 反应产物主要为 C-(A)-S-H 凝胶、水滑石, 产物分布范围较广, 反应 48 h 后该区域面积较矿渣初始面积增大了 257.8%。

2) 当氢氧化钠浓度较高时(试样 N2 和 N3), 矿渣解聚速度快, 迅速溶出大量的硅酸根、钙离子等, 致使氢氧化钙的饱和指数(SI)大于 0 而析出六方板状的羟钙石晶体, 矿渣颗粒表面也迅速覆盖了一层反应产物层, 反应产物主要为 C-S-H 凝胶、水滑石、水钙铝榴石和羟钙石, 反应产物分布范围较窄, 试样 N2 和 N3 反应 48 h 后的面积增长率分别为 15.6%

和 4.0%。

3) 由于矿渣的反应程度随着氢氧化钠浓度(氧化钠含量)的增加而增大, 因此高氧化钠含量的 AAS 硬化体生成的产物数量更多, 孔隙率更低; 但是, 产物分布范围随着氢氧化钠浓度(氧化钠含量)的增加而减小, 因此低氧化钠含量的 AAS 硬化体最可几孔径尺寸较小。

参考文献:

- [1] KE X Y, DUAN Y. Coupling machine learning with thermodynamic modelling to develop a composition-property model for alkali-activated materials[J]. Compos Part B Eng, 2021, 216: 108801.
- [2] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1232–1243.
- [3] DUXSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'[J]. Cem

- Concr Res, 2007, 37(12): 1590–1597.
- [4] KOMLJENOVIC M, BAŠČAREVIĆ Z, MARJANOVIĆ N, et al. External sulfate attack on alkali-activated slag[J]. Constr Build Mater, 2013, 49: 31–39.
- [5] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes[J]. Constr Build Mater, 2013, 48: 1187–1201.
- [6] MCLELLAN B C, WILLIAMS R P, LAY J, et al. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement[J]. J Clean Prod, 2011, 19(9/10): 1080–1090.
- [7] VON WEIZSÄCKER E U, HARGROVES K, SMITH M H, et al. Factor five: transforming the global economy through 80% improvements in resource productivity[M]//VON Weizsäcker E. Ernst Ulrich von Weizsäcker. Cham: Springer, 2014: 192–213.
- [8] COLLINS F, SANJAYAN J G. Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(9): 1401–1406.
- [9] MA H Q, ZHU H G, CHEN H Y, et al. Shrinkage-reducing measures and mechanisms analysis for alkali-activated coal gangue-slag mortar at room temperature[J]. Constr Build Mater, 2020, 252: 119001.
- [10] BEHFARNIA K, ROSTAMI M. Effects of micro and nanoparticles of SiO₂ on the permeability of alkali activated slag concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 131: 205–213.
- [11] XU Z S, JI Y S, HUANG G D, et al. Nondestructive monitoring and evaluation of permeability of alkali activated slag concrete based on electric resistance[J]. Constr Build Mater, 2022, 327: 126813.
- [12] FU Q, BU M X, ZHANG Z R, et al. Hydration characteristics and microstructure of alkali-activated slag concrete: a review[J]. Engineering, 2023, 20: 162–179.
- [13] LUNA-GALIANO Y, FERNÁNDEZ-PEREIRA C, IZQUIERDO M. Contributions to the study of porosity in fly ash-based geopolymers. Relationship between degree of reaction, porosity and compressive strength[J]. Mater Construcc, 2016, 66(324): 98.
- [14] GEBREGZIABIHER B S, THOMAS R, PEETHAMPARAN S. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag[J]. Cem Concr Compos, 2015, 55: 91–102.
- [15] LI J, YU Q J, HUANG H L, et al. Difference in the reaction process of slag activated by waterglass solution and NaOH solution[J]. Struct Concr, 2019, 20(5): 1528–1540.
- [16] ZUO Y B, YE G. Pore structure characterization of sodium hydroxide activated slag using mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption, and image analysis[J]. Materials, 2018, 11(6): 1035.
- [17] 李静. 氢氧化钠-矿渣和改性水玻璃-矿渣胶凝材料的组成与结构及其对碳化和干缩性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- LI Jing. The composition and microstructure of slag-based cementitious material activated by sodium hydroxide and modified water glass and their influence on its carbonation and drying shrinkage performance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [18] ZUO Y B, NEDELJKOVIĆ M, YE G. Coupled thermodynamic modelling and experimental study of sodium hydroxide activated slag[J]. Constr Build Mater, 2018, 188: 262–279.
- [19] ZUO Y B, YE G. Lattice Boltzmann simulation of the dissolution of slag in alkaline solution using real-shape particles[J]. Cem Concr Res, 2021, 140: 106313.
- [20] LI C, SUN H H, LI L T. A review: the comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(9): 1341–1349.
- [21] Teoreanu I. The interaction mechanism of blast-furnace slags with water. The role of the activating agents[J]. IL Cemento, 1991, 2: 91–97.
- [22] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(II)[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(4): 459–465.
- YANG Nanru. J Chin Ceram Soc, 1996, 24(4): 459–465.
- [23] LOTHENBACH B. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems[J]. Mater Struct, 2010, 43(10): 1413–1433.

Reaction Process of Slag in Sodium Hydroxide Solution with Different Concentrations

LI Jing¹, CHEN Dongbin¹, YU Qijun², YIN Suhong²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Extended Abstract

Introduction Alkali-activated slag (AAS) cementitious material has attracted much attention due to its high early strength, good corrosion resistance, and low carbon emission. The microstructure of AAS has a decisive influence on its properties, which depends on the quantity and spatial distribution of the reaction products. It is thus of great significance for understanding the formation process of its microstructure to explore the distribution of reaction products in AAS system. In previous studies, the type of activator and the dosage of sodium oxide both have an effect on the microstructure of AAS. However, the underlying mechanism of sodium oxide content affecting the microstructure of AAS system *via* the product distribution is still unclear. In this paper, the dissolution behavior and product distribution characteristics of slag in sodium hydroxide solution with different concentrations were *in-situ* observed by a polarizing microscope. The dissolved ions, phase composition, microscopic morphology, distribution characteristics of reaction products, and pore structure of hardened AAS were also analyzed to elucidate the difference of reaction process of slag at different concentrations of sodium hydroxide solution.

Methods Sodium hydroxide solutions with molar concentrations of 0.5, 2.0 mol/L and 4.0 mol/L were prepared. Slag was uniformly mixed with sodium hydroxide solution at a solid/liquid ratio of 1/100. 1–2 drops of the mixture were added into a single concave slide by a dropper. The excessive solution was removed with absorbent paper and the edges of the cover slip were sealed with paraffin. The prepared slide sample was placed on the stage of the polarizing microscope and independent slag particles were

selected for the coming characterization. The area change rate of slag particles or reaction products was analyzed by a software named Image J. The surface morphology of slag and the distribution of reaction products were characterized by scanning electron microscopy, and the elemental analysis of different morphological substances was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy.

After the mixed samples were stayed for 1, 6 h and 48 h, pore solutions were obtained through centrifugation and filtration, and the reaction products in the precipitate were dissolved by a methanol-salicylic acid solution. The ion quantity was determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. After the mixture was stayed for 6 h and 48 h, residual solids were obtained after centrifugation. In the hydration of residual solids, the phase composition was analyzed by X-ray diffraction, and the reaction degree was determined by a selective dissolution method.

The alkali-activated slag pastes with different sodium oxide contents (*i.e.*, 4%–8%) and a water-solid ratio of 0.4 were prepared. After standard curing for 3 d, the samples were broken, and then the hydration was terminated and dried. The dried samples were placed into the dilatometer, and the pore size distribution was determined by a model Auto pore IV 9500 mercury injection instrument.

Results and discussion At a low concentration of sodium hydroxide (sample N1), the ion dissolves slowly because of the slow depolymerization of slag. Since the saturation concentration is not reached, the dissolved ion continues to diffuse outwards, forming a new gel phase zone containing a great amount of water, which makes the initial dissolved precipitate products distributed in a wide range. After 48 h reaction, the area of this region is increased by 257.8%, compared to the initial area of slag. The main reaction products are C-(A)-S-H gel and hydrotalcite.

At a high concentration of sodium hydroxide (samples N2 and N3), $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and Ca^{2+} are dissolved in large quantities due to the rapid depolymerization of slag. Calcium hydroxide crystallizes out because its saturation index is greater than 0. Also, ion concentration rapidly reaches the solubility product (K_{sp}) of calcium silicate hydrate, forming a layer of dissolve-precipitate reaction products on the surface of slag particle. Therefore, the product distribution range of AAS system with a high concentration of sodium hydroxide is narrow. The area growth rates after 48-h reaction for samples N2 and N3 are 15.6% and 4.0%, respectively. The reaction products mainly consist of C-(A)-S-H gel, hydrotalcite, katoite and portlandite.

At the same curing age, AAS with a high sodium oxide content has a higher reaction degree and a lower porosity, compared to AAS with a low sodium oxide content. However, AAS with a high sodium oxide content has more macro-pores due to the difference in the distribution characteristics of reaction products.

Conclusions The concentration of sodium hydroxide had an influence on the product distribution in AAS system. For the AAS system with a low concentration of sodium hydroxide, the ions dissolved slowly and spread outward continuously, forming a new gel phase around the slag, and then polycondensation and dehydration with the area increment rate of 257.8%. For the AAS system with a high concentration of sodium hydroxide, the slag quickly dissolved a large number of silicate and calcium ions, resulting in the saturation index of calcium hydroxide of greater than 0 and the formation of portlandite crystals. The distribution range of reaction products was relatively narrow with the area growth rate of less than 15.6% because the surface of the slag particles was quickly covered by reaction products. Although the hardened AAS paste with a high Na_2O content had a higher reaction degree and a smaller porosity, compared to AAS with a low Na_2O content, the size of pore was larger.

Keywords alkali-activated slag; sodium oxide content; reaction process; distribution of reaction products