

常温下碱-晶种复合激发粉煤灰胶凝材料的性能

朱绘美, 武幸子, 刘 毓, 李 辉

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 碱激发粉煤灰胶凝材料具有优异的抗腐蚀、耐高温和固化重金属等性能, 且粉煤灰利用率高、生产过程绿色化, 但其常温养护下凝结硬化十分缓慢, 限制了工程应用。因此, 本工作合成一系列不同特性的碱-晶种复合激发剂, 并制备碱-晶种复合激发粉煤灰胶凝材料(ASAFA), 探究其常温性能和结构的演变规律。结果表明, 碱-晶种复合激发剂中的晶种是高聚合度的 N-A-S-H 凝胶和沸石(方钠石、钠-菱沸石等), 两者的含量和比例搭配是影响激发效果的重要因素。通过调整原料活性、反应温度和时间, 可以增加复合激发剂中 N-A-S-H 凝胶和沸石的总含量, 并且提高沸石类物相的比例, 进而诱导地聚合反应产物在 ASAFA 体系内加速、均匀生长, 降低硬化体中的有害孔比例, 促进 ASAFA 的凝结硬化进程和抗压强度。

关键词: 碱; 晶种; 复合激发; 粉煤灰; 常温养护

中图分类号: TU526 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0289-15

网络出版时间: 2024-08-28



粉煤灰是燃煤火力发电厂排出的固体废弃物, 山西、陕西、内蒙古等省份粉煤灰产生量巨大, 但综合利用率仅为 30% 左右, 每年堆存量超过 1 亿 t^[1]。粉煤灰的活性硅铝矿物在碱性条件下经解聚、缩聚反应可制得碱激发粉煤灰胶凝材料^[2]。与硅酸盐水泥相比, 碱激发粉煤灰胶凝材料具有更优的抗腐蚀^[3]、耐高温^[4]和固化重金属^[5]等性能, 且粉煤灰利用率高、生产过程绿色化。尽管碱激发粉煤灰胶凝材料具有可观的环境和性能优势, 但其工程应用却仍停留在小规模工业试验阶段, 除碱激发剂的高成本外, 常温养护下凝结硬化十分缓慢也是一个关键原因。23 ℃ 养护时, 碱激发粉煤灰胶凝材料通常在拌合 3 d 后初凝, 7 d 后才能获得硬化强度^[6]。

晶种诱导已被证实是加速水泥水化进程的最有效方法之一。Pedrosa 等^[7]利用 4% 的 C-S-H 凝胶晶种使水泥水化进程提前 85%。纳米 SiO₂、纳米偏高岭土也可在碱激发粉煤灰体系中发挥晶种作用, 促进其力学性能发展^[8]。水泥领域的相关研究还表明, 与反应产物在组成和结构上同质的

晶种可以更有效地降低成核势垒、发挥成核模板作用^[9]。硅酸铝钠(N-A-S-H)凝胶和方钠石、钠-菱沸石等沸石相是碱激发粉煤灰的主要反应产物^[2-4]。当前 N-A-S-H 凝胶和沸石的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[10]和碱激发前驱体法^[11], 两者均以制备高纯度产物以研究其结构演变为目的, 需严格控制原料和制备工艺, 不宜于规模化推广。本工作拟简化原料体系与工艺合成碱-晶种复合激发溶液, 并制备碱-晶种复合激发粉煤灰胶凝材料基于工艺参数调整, 研究晶种特性对 ASAFA 常温凝结硬化性能的影响, 旨在开发常温下快凝早强的 ASAFA, 开拓其在固土、注浆等现场施工中的应用。

1 实验

1.1 原材料

以河南某电厂提供的一级粉煤灰(FA1)作为原料, 将其利用分选-轮辊磨粉磨至比表面积分别为 715 m²/kg 和 1014 m²/kg, 制得 FA2 和 FA3。FA1 的化学组成和矿物组成分别如表 1 和图 1 所示。参照

收稿日期: 2024-05-16。 修订日期: 2024-06-17。

基金项目: 国家自然科学基金(52308278, 52172028); 陕西省重点研发计划项目(2023-YBGY-498); 陕西省教育厅科学研究计划重点项目(23JY044)。

第一作者: 朱绘美(1986—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 李 辉(1971—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-05-16. Revised date: 2024-06-17.

First author: ZHU Huimei (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhuhuimeitj@163.com

Correspondent author: LI Hui (1971—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: lihuixauat@163.com

GB/T 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》测试了3种粉煤灰的活性指数,如图2所示。由于粉磨处理产生的机械活化作用,FA2和FA3各龄期

的活性指数相比FA1均有明显提高,28 d时的活性指数分别为92%和114%。采用8 mol/L的NaOH溶液作为碱激发剂。

表1 粉煤灰(FA1)的化学成分

Table 1 Chemical components of fly ash (FA1)

w/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Loss on ignition
47.94	38.21	4.33	3.27	0.72	0.67	1.16	0.58	1.59	1.52

w is mass fraction.

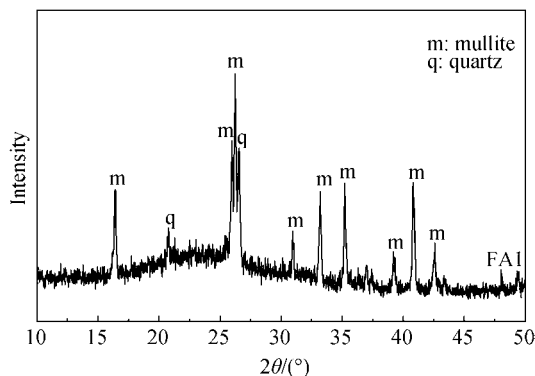


图1 粉煤灰FA1的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of FA1

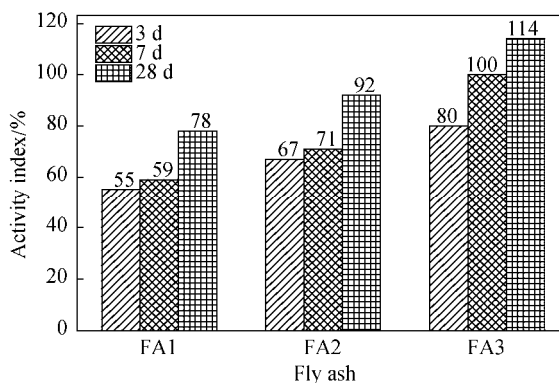


图2 粉煤灰的活性指数

Fig. 2 Activity index of fly ash

1.2 制备方法

碱-晶种复合激发剂的制备工艺如图3所示,制备过程中调整4项参数:①粉煤灰活性,分别采用FA1、FA2和FA3作为原料;②粉煤灰与NaOH溶液的质量比;③合成温度;④合成时间。ASAFA试件由碱-晶种复合激发剂与一级粉煤灰FA1制备,具体配合比如表2所示。同时,将NaOH溶液与FA1以质量比为0.5:1.0制备的纯碱激发试件作为基准试

件(GB)。

1.3 测试方法

参照GB/T1346—2011《水泥标准稠度用水量凝结时间安定性检验方法》,测试ASAFA浆体的初凝时间和终凝时间。

制备40 mm×40 mm×40 mm的立方体试件,将其在(20±3)℃,60%相对湿度的条件下养护至硬化后脱模,并继续养护至7 d和28 d进行抗压强度测试。

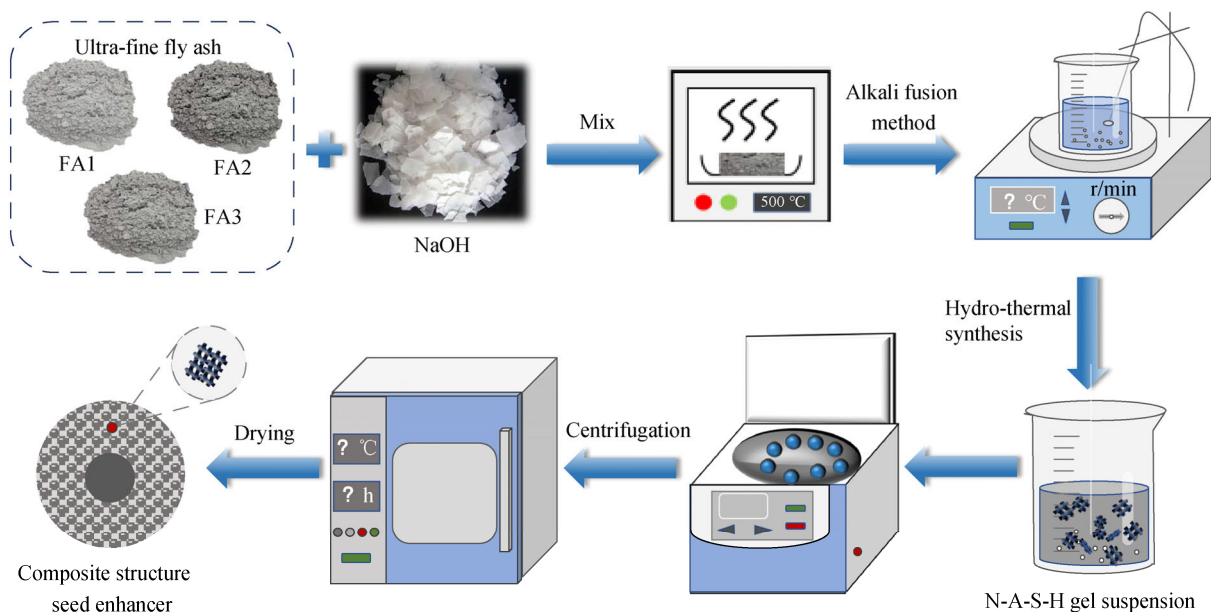


图3 碱-晶种复合激发剂的制备工艺

Fig. 3 Preparation process of alkali-seed composite activator

表 2 试验配合比
Table 2 Mix proportions

Alkali-seed composite activated solutions									
No. of ASAFA specimen	No.	m/g					Temperature/°C	Duration/h	FA1
		Water	NaOH	FA1	FA2	FA3			
GF1	AF1	68	32	4			80	2.0	200
GF2	AF2	68	32		4		80	2.0	200
GF3	AF3	68	32			4	80	2.0	200
GP4	AP4	68	32			4	80	2.0	200
GP6	AP6	68	32			6	80	2.0	200
GP8	AP8	68	32			8	80	2.0	200
GT6	AT6	68	32			8	60	2.0	200
GT8	AT8	68	32			8	80	2.0	200
GT10	AT10	68	32			8	100	2.0	200
GD0.5	AD0.5	68	32			8	80	0.5	200
GD1	AD1	68	32			8	80	1.0	200
GD2	AD2	68	32			8	80	2.0	200
GD3	AD3	68	32			8	80	3.0	200

将碱-晶种复合激发剂经离心、过滤、烘干后,研磨至粒度小于 $80\ \mu\text{m}$ 的粉末,分别采用 D/max-2200 型 X 射线衍射分析仪(XRD)和 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)分析其矿物相和结构。XRD 的工作参数为: Cu 靶 K_{α} 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 $10\ (^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。FTIR 的波数范围为 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。采用热重分析仪(Netzsche TMA402F3)定量分析其矿物组成(TG-DTG),采用 N_2 气氛、流量 $20\ \text{mL}/\text{min}$,升温速率为 $10\ ^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度为 $50\sim 1000\ ^{\circ}\text{C}$ 。采用 Quanta200 型扫描式电子显微镜(SEM)分析其微观形貌。

将 ASAFA 试件利用酒精终止水化并在 $40\ ^{\circ}\text{C}$ 烘干后,对其地聚合反应产物进行 XRD 分析和 FTIR 分析,分别采用 SEM 和 MicroActive AutoPore V9600 全自动压汞仪(MIP)分析其微观形貌与孔隙结构,MIP 的工作压力为 414 MPa,测试范围为 $30\ \text{\AA}\sim 1000\ \mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶种特性

2.1.1 XRD 分析 合成时间为 0.5、1.0 h 和 2.0 h 的碱-晶种复合激发剂中沉淀物的 XRD 谱如图 4 所示。由图 4 可见,AD0.5 和 AD1 中均含有大量的晶体相,其中 AD0.5 中的晶体相包括来自粉煤灰原料中的莫来石和石英,氢氧化钠的碳化产物—水碱石($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)和泡碱(Na_2CO_3),以及地聚合反应产

物——方钠石和钠-菱沸石。并且,各晶体相的最强衍射峰的强度差别不大。在 AD1 中,以几乎不参与反应的莫来石和石英的衍射峰强度作为参照,方钠石的衍射峰明显增强,泡碱的衍射峰几乎消失,而水碱石的衍射峰强度显著提高。AD2 在 $25^{\circ}\sim 40^{\circ}$ (2θ) 呈现明显的玻璃相衍射峰,应为 N-A-S-H 凝胶^[12]。仍以惰性莫来石和石英的衍射峰强度作为参照,可以发现 AD2 中方钠石的衍射峰强度较 AD1 有所降低,此外,水碱石转化为泡碱,这可能是由于其在持续的高温作用下失水所致^[13]。

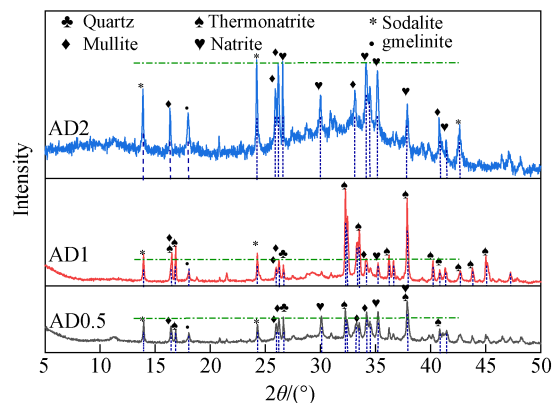


图 4 碱-晶种复合激发溶液中沉淀物的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of sedimentary in the alkali-seed composite activated solution

XRD 分析结果主要展示了碱-晶种复合激发剂中晶体相的演变规律,在本工作采用的试验条件下,合成时间由 0.5 h 增至 1.0 h 时,复合激发剂中方钠石和钠-菱沸石的含量持续增加,反应时间延长至

2.0 h 时, 方钠石含量降低。即合成时间为 1.0 h 的碱-晶种复合激发剂中的晶体相含量最高。以上表明, 合成时间对碱-晶种复合激发剂的物相组成影响显著, 下面将结合 FTIR、TG-DTG 和 SEM 结果进一步分析。

2.1.2 FTIR 分析 碱-晶种复合激发剂中沉淀物的 FTIR 谱如图 5 所示, 谱中的峰位及其代表的官能团列于表 3 中。作为对比, 图 6 列出了粉煤灰 FA1 及氢氧化钠激发 FA1(GB) 养护 28 d 时反应产物的 FTIR 谱。FA1 中 1087 cm^{-1} 处的 FTIR 峰代表粉煤灰玻璃相中的 Si(Al)—O 键^[14], 该峰在 4 个碱激发粉煤灰样品(GB、AD0.5、AD1 和 AD2)中几乎消失, 代表粉煤灰进行了较为充分地聚合反应。N-A-S-H 凝胶是粉煤灰地聚合反应的主要反应产物, 其在常规地聚合反应中的 FTIR 峰位于 961 cm^{-1} 处(GB), 在 AD0.5、AD1 和 AD2 中, 分别向高频移动至 992 、 997 cm^{-1} 和 987 cm^{-1} , 这代表碱-晶种复合激发剂中 N-A-S-H 凝胶的聚合度更高^[15]。

碱-晶种复合激发剂与 GB 的 FTIR 谱的另一个显著区别在于, 1450 cm^{-1} 处和 880 cm^{-1} 处代表 C—O 键弯曲振动的吸收峰^[16]的强度显著提高, 由 XRD 结果可知, 这归因于水碱石和泡碱的生成。FTIR 谱中 $400\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应莫来石、石英和沸石等晶体相中的 Si(Al)—O 键振动^[17]。对比 5 个谱在该范围内的峰位可以发现, 除了粉煤灰原料中 560 cm^{-1} 和 463 cm^{-1} 处分别代表莫来石和石英石的 FTIR 峰外, 代表方钠石和钠-菱沸石的新吸收峰在 735 、 694 、 625 cm^{-1} 处出现。3 种碱-晶种复合激发剂中, AD1 样品的晶体吸收峰更为尖锐且峰强更高, 这与 XRD 的分析结果一致。此外, AD1 中表征莫来石的吸收峰(567 cm^{-1})强度明显高于另外 4 个样品, 这可

能是由于沸石产物与莫来石的 Si(Al)—O 键振动峰重叠。

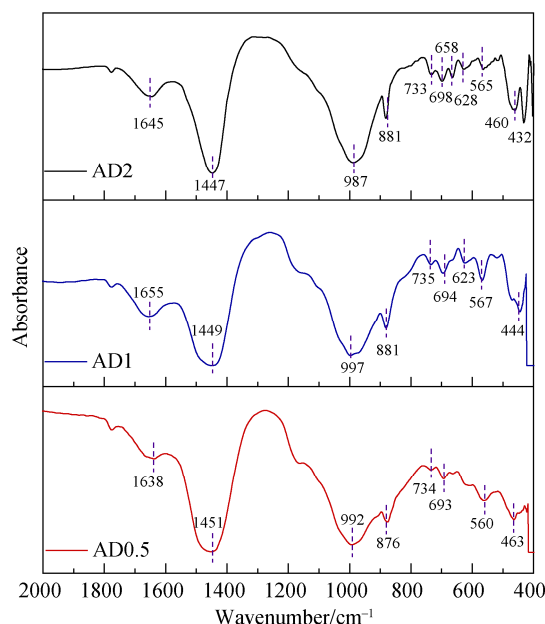


图 5 碱-晶种复合激发溶液中沉淀物的 FTIR 谱
Fig. 5 FTIR spectra of alkali-seed activated solution

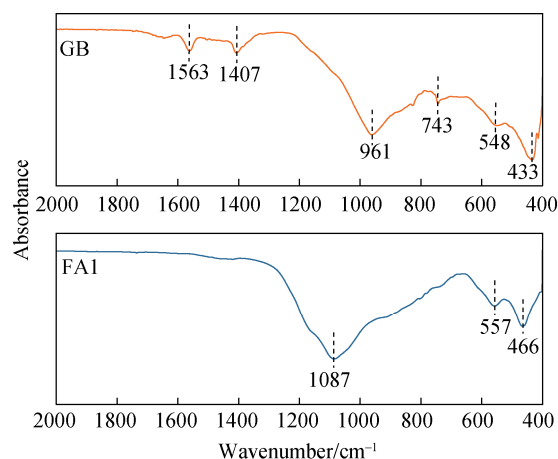


图 6 粉煤灰和碱激发粉煤灰浆体的 FTIR 谱
Fig. 6 FTIR spectra of fly ash and alkali activated paste

表 3 FTIR 谱线的峰位及其含义
Table 3 Peaks and their characteristic of FTIR spectra

No.	Wavenumber/ cm^{-1}					Functional group
	FA1	GB	AD0.5	AD1	AD2	
1		1563	1638	1655	1645	Adsorbed- H_2O
2		1407	1451	1449	1447	$\nu_3\text{ CO}(\text{CO}_3^{2-})$
3	1087					$\nu_3\text{ Si—O—Si}$ in fly ash
4		961	992	997	987	Si(Al)—O bonds in N-A-S-H gels
5		743	733	735	734	Si(Al)—O in sodalite
6			693	694, 623	698, 628	Si(Al)—O in chabazite-Na
7	557	548	56	567	565	Si(Al)—O in mullite
8	466	433	46	444	444	Si(Al)—O in quartz

以上分析表明, 晶种合成反应的产物与常规碱激发反应的产物存在显著区别, 主要体现为沸石产物的大量生成, 以及 N-A-S-H 凝胶的聚合度更高; 此外, 在 3 种不同合成时间的碱-晶种复合激发剂中, 反应时间为 1 h 样品中的沸石相含量最高。

2.1.3 TG-DTG 分析 碱-晶种复合激发剂中沉淀物的 TG-DTG 曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出, 在 50~1000 °C 的温度区间内, AD1 和 AD2 的总质量损失相近, 分别为 22.38% 和 22.25%, 均大于 AD0.5 样品(20.43%)。这表明, 合成时间由 0.5 h 增为 1.0 h 时, 晶种合成反应持续进行; 合成时间为 1 h 时, 粉煤灰中活性硅铝相的地聚合反应几乎完成。

从 DTG 曲线可以看出, AD1 和 AD2 的失重峰位置和峰型近乎一致, 与 AD0.5 中的失重峰存在明显差别。AD0.5 的 DTG 曲线在 50~170 °C 出现 1 个明显的失重峰, 对照 XRD 和 FTIR 结果可知, 该失重峰是由复合激发剂中主要反应产物 N-A-S-H 凝胶和水碱石中自由水与物理结合水的蒸发所致。该峰的面积对应样品中 N-A-S-H 凝胶及水碱石失水的质量损失, 为 12.71%。不同于 AD0.5 中的尖锐峰型, 该峰在 AD1 和 AD2 中变得更宽, 没有明

显的中心点位, 对应的质量损失也更小, 约为 2.97%。根据 XRD 和 FTIR 结果, 这可能是由于在此阶段 N-A-S-H 凝胶发生二次反应, 向方钠石、钠-菱沸石等晶体物相转变, 使得 AD1 和 AD2 中 N-A-S-H 凝胶含量大幅降低。850 °C 以上的质量损失应为碳酸钠分解所致, AD0.5、AD1 和 AD2 在该温区的质量损失分别为 2.00%、0.86% 和 1.05%, 据此计算出的碳酸钠含量分别为 4.82%、2.07% 和 2.53%。这表明 AD0.5 中的碳酸钠含量高于 AD1 和 AD2。需要说明的是, Jeon 等^[18]发现在 NaOH 作为激发剂时, Na_2CO_3 对碱激发粉煤灰胶凝材料的力学性能几乎没有任何影响。

XRD 结果显示, AD0.5 中 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 大约各占一半, AD1 以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主, AD2 以 Na_2CO_3 为主。AD2 在 50~170 °C 的质量损失主要由 N-A-S-H 凝胶脱水所致, 而 AD1 中还包含 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水。AD2 中该失重峰的中心温度(124 °C)低于 AD1(136 °C)亦证明这一点, 因为 N-A-S-H 凝胶几乎不含化学结合水^[19], 其脱去是自由水, 脱水温度低于 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。因此, 在两者质量损失率相近的情况下, AD1 中的 N-A-S-H 凝胶含量应小于 AD2, 这与 XRD 分析结果一致。

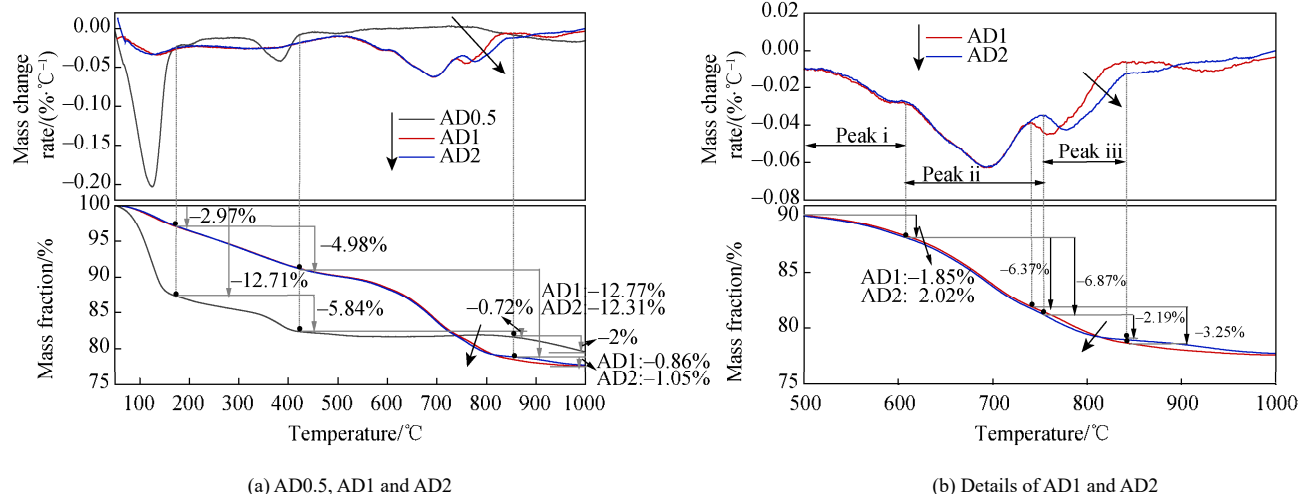


图 7 碱-晶种复合激发溶液中沉淀物的 TG-DTG 结果
Fig. 7 TG-DTG results of sedimentary in the alkali-seed composite activated solution

从 DTG 曲线还可以观察到与沸石相相关的重量损失。具体的, 170~420 °C 之间的质量损失可归因于钠-菱沸石和方钠石中化学结合水的释放, 其在 AD0.5 的质量损失为 4.98%, 在 AD1 和 AD2 中的质量损失约为 5.84%; 420~850 °C 之间的质量损失可能是由于沸石相的脱羟基^[20], AD0.5、AD1 和 AD2 在此温区的质量损失分别为 0.72%、12.77% 和 12.31%。可见, AD1 和 AD2 中的沸石相含量明显

高于 AD0.5 样品, 这与 XRD 和 FTIR 分析结果一致。此外, AD1 和 AD2 在该温区的 DTG 曲线可分为 3 个失重峰(见图 9b)。其中, 500~600 °C 之间的峰 i 对应 N-A-S-H 凝胶的脱羟基缩聚过程; 600~750 °C 之间的峰 ii 可能是由于 N-A-S-H 凝胶结晶放热所致^[19]; 750~900 °C 之间的峰 iii 应与钠-菱沸石、方钠石中金属 OH 基团的分解有关^[20]。AD1 和 AD2 中峰 i 和 ii 的峰型和中心点位几乎一致, AD2 的质

量损失略大于 AD1；而 AD1 中峰 iii 对应的质量损失(3.25%)大于 AD2(2.19%)；再次说明 AD2 中凝胶产物含量较高，而 AD1 中的沸石相含量较高。此外，AD1 中峰 iii 的中心温度比 AD2 低约 20 °C，说明 AD2 中沸石相的结构更为致密^[21]。

2.1.4 SEM 分析 反应时间为 1 h 和 2 h 的碱-晶种复合激发剂中沉淀物的微观形貌如图 8 所示。从图 8 可见，AD1 样品以多边形颗粒为主，且颗粒边界明显，尺寸大部分小于 0.5 μm，对照 XRD 和 FTIR 结果可知，这些颗粒应为方钠石、钠-菱沸石等晶体相。AD2 样品仍保持独立的颗粒，但边界变得模糊，这可能是由于沸石相与 NaOH 强

碱反应，使其中的铝离子溶解所致，该现象与 XRD、FTIR 和 TG-DTG 分析得出的 AD2 中凝胶相含量增加相对应。此外，AD2 样品的颗粒尺寸增大，多为 2 μm 左右。

TG-DTG 的定量分析结果与 XRD 和 FTIR 结果具有很好的对应性，均表明 AD0.5 以凝胶相产物为主，沸石相含量较少；当合成时间延长至 1 h 时，复合激发剂中的凝胶相发生二次反应生成沸石，且沸石相的尺寸大多在纳米尺度；继续延长合成时间至 2 h 时，复合激发剂中的沸石含量有所降低，而凝胶相含量略有增加，并且此时沸石相的结构更加致密，尺寸更大。

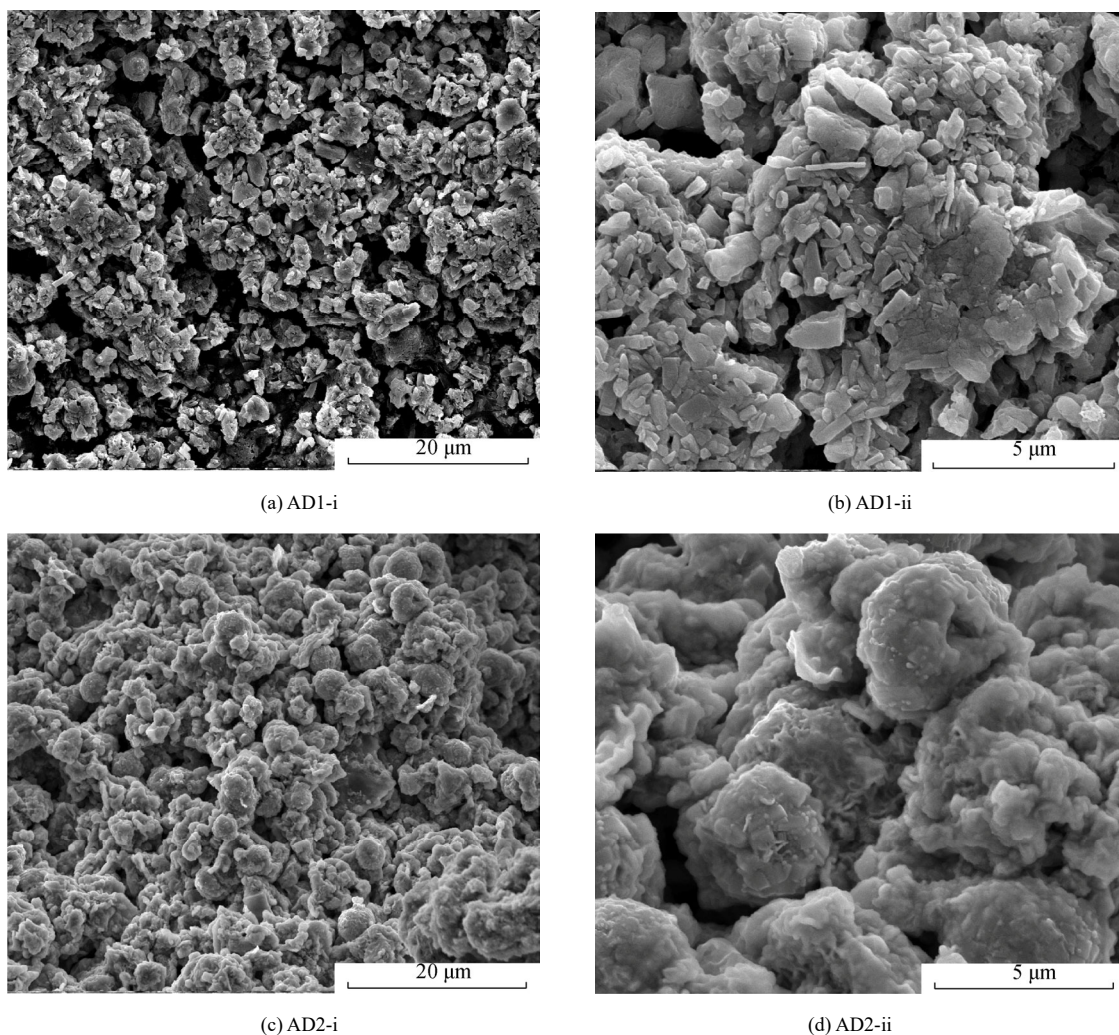


图 8 碱-晶种复合激发溶液中沉淀物的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photographs of sedimentary in the alkali-seed composite activated solution

2.2 凝结时间

常温下 ASAFA 浆体的凝结时间如图 9 所示。由图 9 可见，碱激发粉煤灰浆体(B)的终凝时间约为 99 h，使用碱-晶种复合激发剂后，ASAFA 浆体的凝结时间大幅缩短，说明在促进粉煤灰初期地聚合

反应中发挥了显著作用。并且，碱-晶种复合激发剂的合成工艺对其促凝效果影响显著。随着粉煤灰质量比及活性增加、合成温度提高和合成时间延长，ASAFA 浆体的凝结时间逐渐缩短。本实验中，ASAFA 浆体的终凝时间可在 2~46 h 调节，满足固

土、注浆等工程的应用要求。

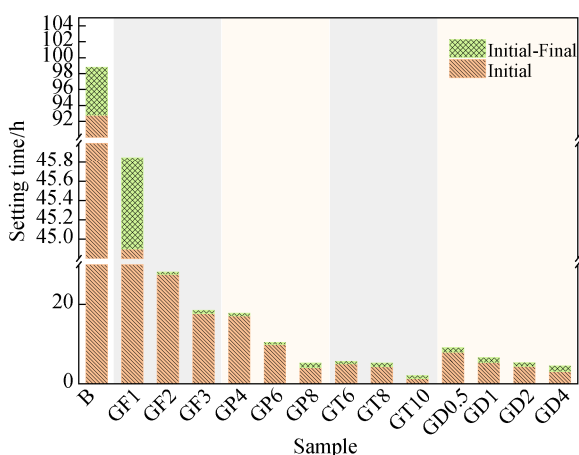


图 9 ASAFA 浆体的凝结时间

Fig. 9 Setting time of ASAFA paste

2.3 抗压强度

ASAFA 浆体常温养护 7 d 和 28 d 的抗压强度如图 10 所示。由图 10 可见, 碱激发粉煤灰试件(B)的 7 d 抗压强度刚达到仪器测试的低限值, 28 d 抗压强度仅有 1.78 MPa。而 ASAFA 试件的 7 d 抗压强度最高为 4.5 MPa, 28 d 抗压强度均超过 7 MPa, 最高接近 13 MPa。可见, 碱-晶种复合激发剂可显著提高试件的抗压强度, 具有力学性能增强作用。进一步分析合成工艺对该增强作用的影响可以发现, 粉煤灰原料的质量比及活性增加、合成温度升

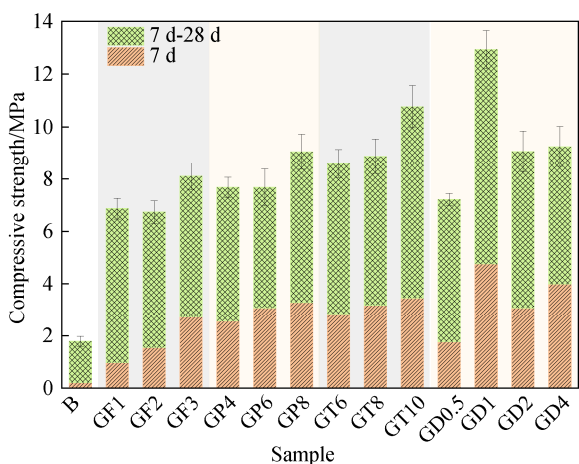


图 10 ASAFA 试件的抗压强度

Fig. 10 Compressive strength of ASAFA specimens

高时, 碱-晶种复合激发剂对试件抗压强度的增强作用逐渐提高。上述 3 种工艺条件变化的共同点是, 均可促进碱激发粉煤灰的地聚合反应, 即在同等反应时间内增加 N-A-S-H 凝胶的生成量^[22]。因此可以推断, 碱-晶种复合激发剂中地聚合反应产物含量越高, 其对 ASAFA 试件抗压强度的增强作用越显著。

4 种工艺条件中, 合成时间对碱-晶种复合激发

剂增强效果的影响程度最大, 合成时间为 1 h 的试件(GD1)的 28 d 抗压强度为 12.94 MPa, 而 0.5 h 和 2.0 h 2 个相邻合成时间的试件(GD0.5 和 GD2)的 28 d 抗压强度分别为 7.22 MPa 和 9.07 MPa。通常, 反应时间越长, 碱-晶种复合激发剂中的地聚合反应产物越多^[23], 但 ASAFA 试件的抗压强度却没有随之提高, 这与前 3 种工艺参数的影响规律不同。本工作将重点讨论合成时间对碱-晶种复合激发剂激发效果的影响。

2.4 ASAFA 浆体特性

2.4.1 XRD 分析 ASAFA 浆体 7 d 和 28 d 龄期时的 XRD 谱如图 11 所示。由图 11 可见, 来自粉煤灰的莫来石(M)和石英石(Q)是主要晶体相, 它们在不同样品中的峰型和峰强几乎没有差别。XRD 曲线中 18~30°(2θ)的鼓包峰代表 N-A-S-H 凝胶, GD1 中的该峰面积明显大于其它 3 个样品, 代表其中更高的 N-A-S-H 凝胶含量。不同样品 XRD 曲线的另一差别在于 13.8°(2θ)和 24.2°(2θ)处代表方钠石的衍射峰。由 2.3.1 可知, 3 种碱-晶种复合激发剂中均含有方钠石, 但 GD0.5-7 d 样品中未观察到其衍射峰, 说明由复合激发剂引入的方钠石数量太少, 不会在 ASAFA 样品的 XRD 谱中出现。因此, 在 7 d 龄期的 GD1 和 GD2 中观察到的方钠石, 应为地聚合反应产物。通常, 方钠石的出现代表更充分的地聚合反应进程^[19-20], 本实验中养护 28 d 的 4 个试件中均能观察到方钠石也证实这一点。此外, 28 d 龄期时, GD1 中方钠石的衍射峰强度明显高于 GD2。以上表明, 反应时间为 1 h 的碱-晶种复合激发剂对粉煤灰地聚合反应的促进作为最显著, 表现为 ASAFA 浆体中 N-A-S-H 凝胶含量增加及方钠石生成。

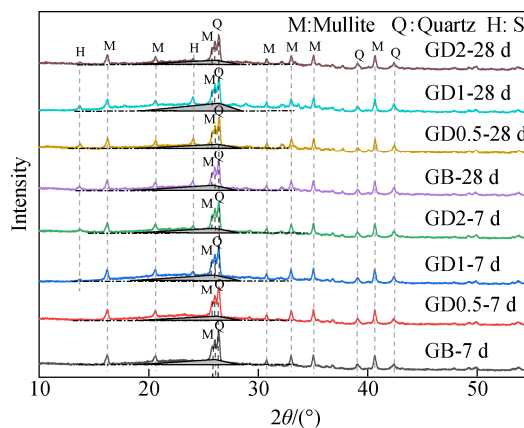
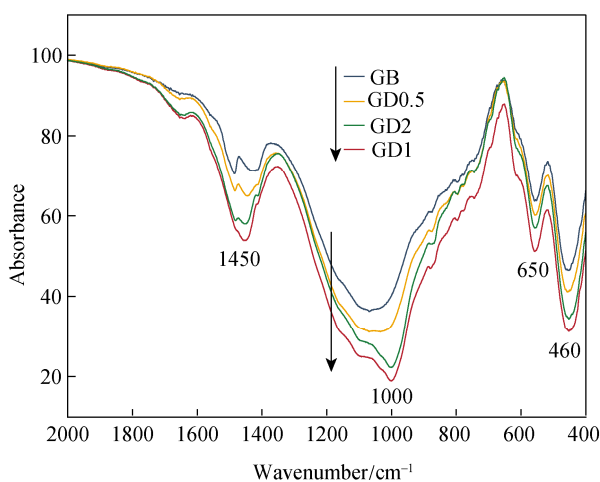


图 11 碱-晶种复合激发粉煤灰浆体的 XRD 谱

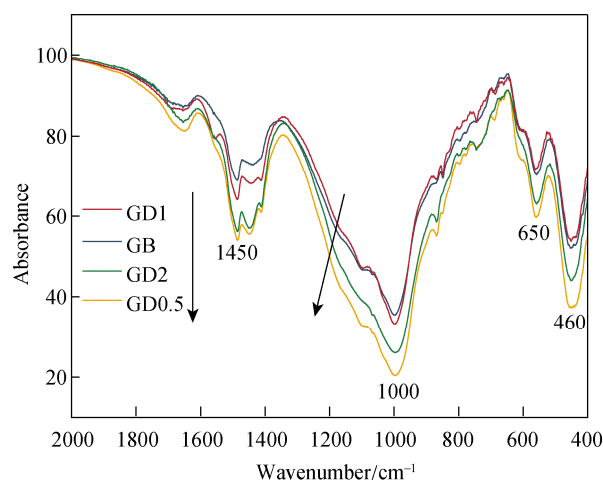
Fig. 11 XRD patterns of alkali-seed compositely activated fly ash (ASAFA)

2.4.2 FTIR 分析 ASAFA 浆体的 FTIR 谱如图 12 所示, 主要包括以下吸收峰: 1) 650 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 处的吸收峰, 代表粉煤灰中的石英、莫来石等晶体^[16–17], 它们的峰位及强度几乎不受碱–晶种复合激发剂和试件龄期的影响。2) 1000 cm^{-1} 附近表征 N-A-S-H 凝胶的宽谱带吸收峰^[14], 将其分解后, 可以精确估计吸收峰的数量及其位置和

强度变化(见图 13)。3) 1450 cm^{-1} 处的吸收峰, 对应 C—O 键的弯曲振动, 代表样品中的碳酸盐产物, 该峰也受到碱–晶种复合激发剂和试件龄期的较大影响。该吸收峰呈现双峰位, 代表碳酸盐以不同的结构存在。其中, 较高波数的峰位通常代表方解石的存在^[24], 而较低波数的峰位则表明碳酸钠的形成^[25]。



(a) 7 d



(b) 28 d

图 12 ASAFA 浆体的 FTIR 谱
Fig. 12 FTIR spectra of ASAFA paste

由图 13 可见, 表征 N-A-S-H 凝胶的宽谱带吸收峰的主波段位于 $1000\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 。随着碱–晶种复合激发剂的使用以及合成时间的延长, 主波段由 1042 cm^{-1} 逐渐向低频移动, GD1 的主波段中心位于 1006 cm^{-1} , 与 GD2 几乎相同。通常, FTIR 峰位向低频移动代表铝在 N-A-S-H 凝胶的比例增加, 意味着形成了更多的富铝 N-A-S-H 凝胶^[26]。并且, 使用碱–晶种复合激发剂后, 主波段吸收峰的峰型更尖锐, 代表 N-A-S-H 凝胶的聚合度更高^[15]。在 $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的 FTIR 峰代表晶体相中高聚合度的 Si—O 键^[16–17]。GB 中的该吸收峰(1192 cm^{-1})主要来源于粉煤灰中的石英和莫来石^[15]; 该峰位在 GD0.5 中向低频移动至 1168 cm^{-1} 处, 是由于存在少量的方钠石, 其可能由碱–晶种复合激发剂引入。GD1 和 GD2 在 1095 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 对比 XRD 分析结果, 其代表方钠石。并且, GD1 中该吸收峰的峰强更高, 说明其中方钠石的含量更多。 $840\sim 890\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于碳酸盐基团带^[17], GD1 中的碳酸盐产物含量明显高于其他 3 个样品, 这也与 2.3.1 中对碱–晶种复

合激发剂的 XRD 分析结果一致。

以上表明, 相比于纯碱激发粉煤灰浆体 GB, ASAFA 浆体中 N-A-S-H 凝胶的含量和聚合度均明显提高, 方钠石的含量亦有所增加, 并且, 反应时间为 1 h 的碱–晶种复合激发剂的影响最为显著, 这与 XRD 结果一致。

2.4.3 SEM 分析 ASAFA 浆体 7 d 龄期时的微观形貌如图 14 所示。由图 14 可见, 基准浆体 GB 中的粉煤灰仍保持初始的圆形颗粒(见图 14a), 表面覆盖着零散的颗粒状反应产物(见图 14e)。在 GD0.5 中, 反应产物不止在粉煤灰颗粒表面生成(见图 14f), 在远离粉煤灰颗粒的部位, 如图 14b 圈中样品照片, 亦能观察到尺寸较小的反应产物聚集。这应该是由复合激发剂中的 N-A-S-H 凝胶和沸石相提供了晶核, 诱导粉煤灰中溶出的活性硅、铝相以此为核心聚集、长大。这些在粉煤灰颗粒间形成的反应产物可以将粉煤灰及其表面生成的反应产物搭接起来。因此, GD1 和 GD2 中的地聚合反应产物聚集尺寸更大, 且形态更加多样化, 如图 14g 和图 14h 所示。

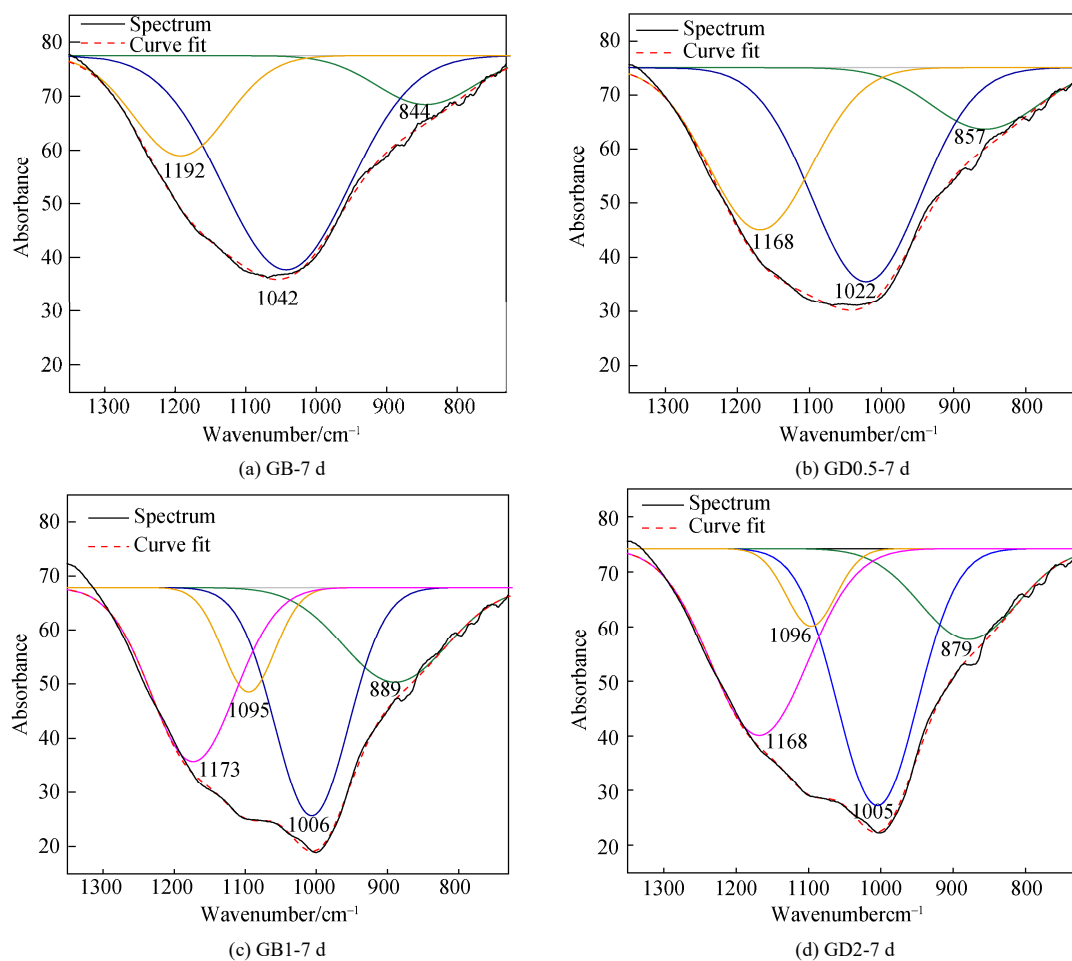


图 13 N-A-S-H 凝胶的 FTIR 谱的分解

Fig. 13 Decomposition of selected FTIR spectra of N-A-S-H gel

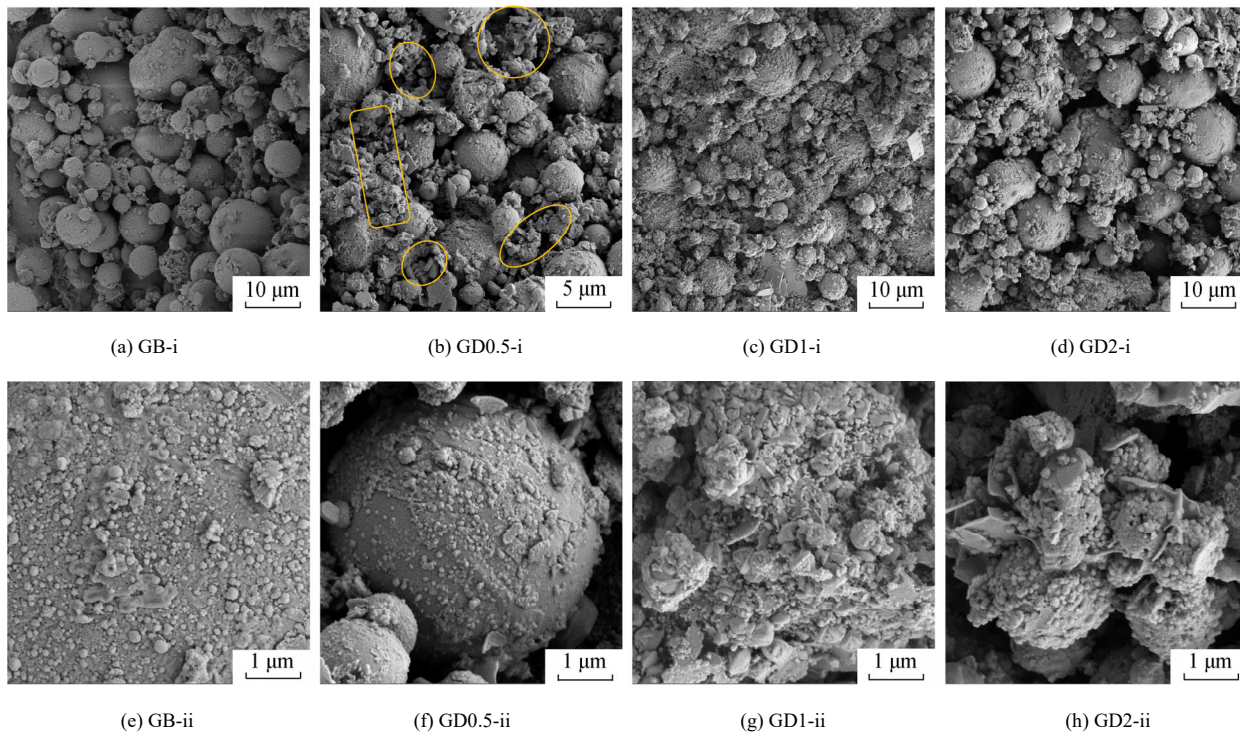


图 14 ASAFA 浆体 7 d 龄期的微观形貌

Fig. 14 Microstructure images of ASAFA paste at 7 d

由图 15a~图 15d 可见, ASAFA 浆体 28 d 龄期时的微观结构更加致密。特别是 GD1 试件, 几乎观察不到粉煤灰颗粒间的空隙, 致密性显著高于另 3 个样品, 已呈现平滑紧凑的结构。进一步观察地聚合反应产物的微区形貌(见图 15e~图 15h)可以发现,

4 种浆体中均能观察到点、柱状产物及其聚集形成的球形颗粒。不同的是, GD1 和 GD2 中形成了较厚的产物层, 并且聚集体的形态也更加多样化。此外, GD1 中还有交联性很强的片状、絮状反应产物, 这应该是其结构更致密的重要原因。

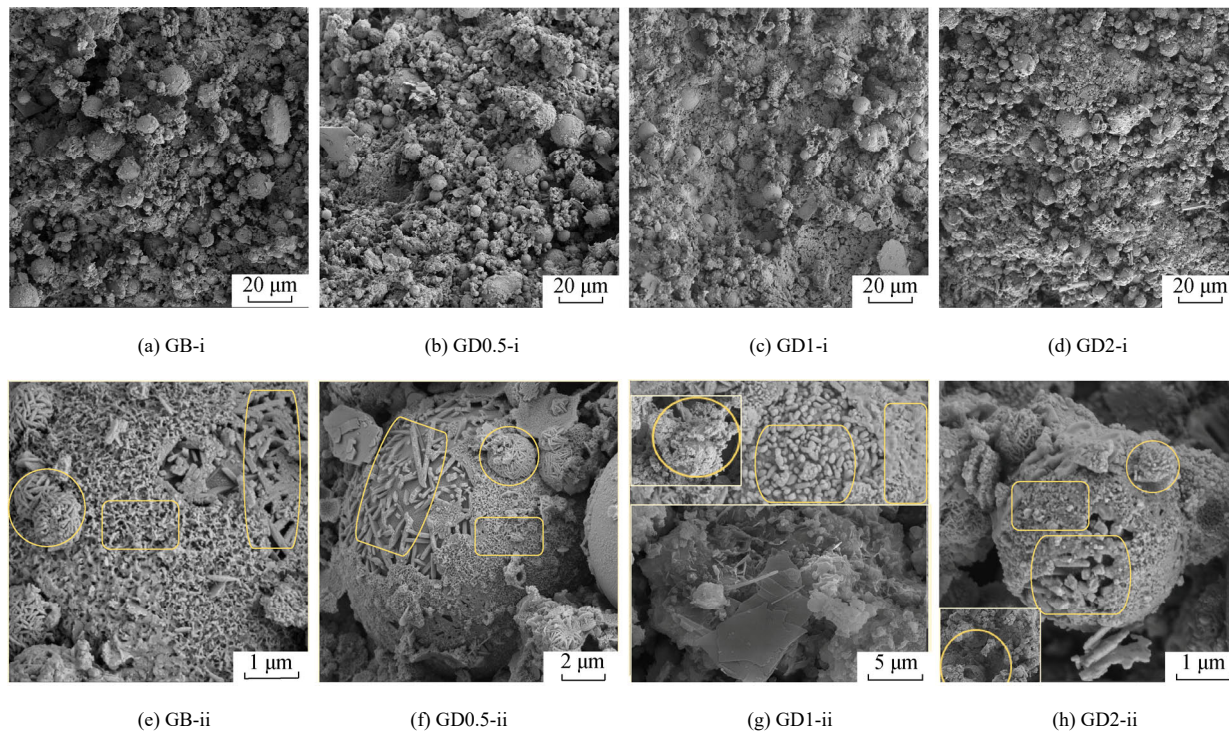


图 15 ASAFA 浆体 28 d 龄期的微观形貌
Fig. 15 Microstructure images of ASAFA paste at 28 d

2.4.4 MIP 分析 ASAFA 浆体 7 d 和 28 d 时的孔结构分布如图 16 所示。由图 16a~图 16b 可见, 4 组浆体 7 d 时的孔隙率均大于 40%, 最高为 47.23%(GB), 最低为 40.12%(GD1); 孔径分布曲线在 200~4000 nm 存在 1 个较强的集中峰, 在大于 100 000 nm 时存在较弱的集中峰。龄期增至 28 d 时(见图 16c~图 16d), 4 组浆体的孔隙率均有所降低, GB 和 GD1 的孔隙率分别降至 41.58%和 37.76%; 主分布峰向小孔径方向移动, 主要集中在 200~2000 nm。此外, 在 20~100 nm 还存在 1 个微小的分布峰, 应该是由地聚合反应产物的增加而导致的, 说明由 N-A-S-H 凝胶直接引入的凝胶孔应该集中在该区域。

凝胶材料领域较为认可的孔分类方法有 2 种: 1) 依据尺寸大小, 小于 10 nm 的凝胶孔、10~100 nm 的介孔、100~1000 nm 的毛细孔和大于 1000 nm 的大孔^[27]。2) 依据孔对强度的影响, 孔径小于 20 nm 的无害孔、20~100 nm 的少害孔、100~200 nm 的有害孔和大于 200 nm 的多害孔^[28]。通常认为, 凝胶

孔存在于凝胶产物中, 因此, 可用其数量衡量样品中凝胶的含量。分类 1) 将小于 10 nm 的孔归类为凝胶孔, 这是基于硅酸盐水泥体系得出的, 据此计算出的 GB 中的凝胶数量几乎为 0, 显然与实际不符。对比图 16b 和图 16d 可见, 应将小于 100 nm 的孔归类为 ASAFA 浆体中的凝胶孔, 这部分孔几乎不会对样品性能产生不利影响。另外, 基于孔隙与强度的对应关系, 还可将大于 100 nm 的孔分为 100~200 nm 的有害孔和大于 200 nm 的多害孔。据此分类, ASAFA 浆体中凝胶孔、有害孔和多害孔的含量如图 17 所示。由图 17 可见, 7 d 龄期时, GD1 中的凝胶孔含量明显高于其他 3 组, 为 0.361 7 mL/g, GB 中的凝胶孔含量仅为 0.008 16 mL/g, 这与 XRD 和 FTIR 结果一致。养护至 28 d 龄期时, 试件中的凝胶孔含量明显增加, 并且 GD1 的优势作用不再突出。7 d 时, GD1 中的多害孔含量明显低于其他 3 组, 为 0.251 76 mL/g, 而 GB 中的多害孔含量高达 0.401 2 mL/g; 28 d 时, 4 组试件中的多害孔比例均明显降低, 且仍以 GD1 为

最低。由此可见, 使用碱-晶种复合激发剂可以明显细化浆体的孔结构, 增加凝胶孔、减少多害

孔, 其中反应时间为 1 h 的复合激发剂的孔结构细化作用最明显。

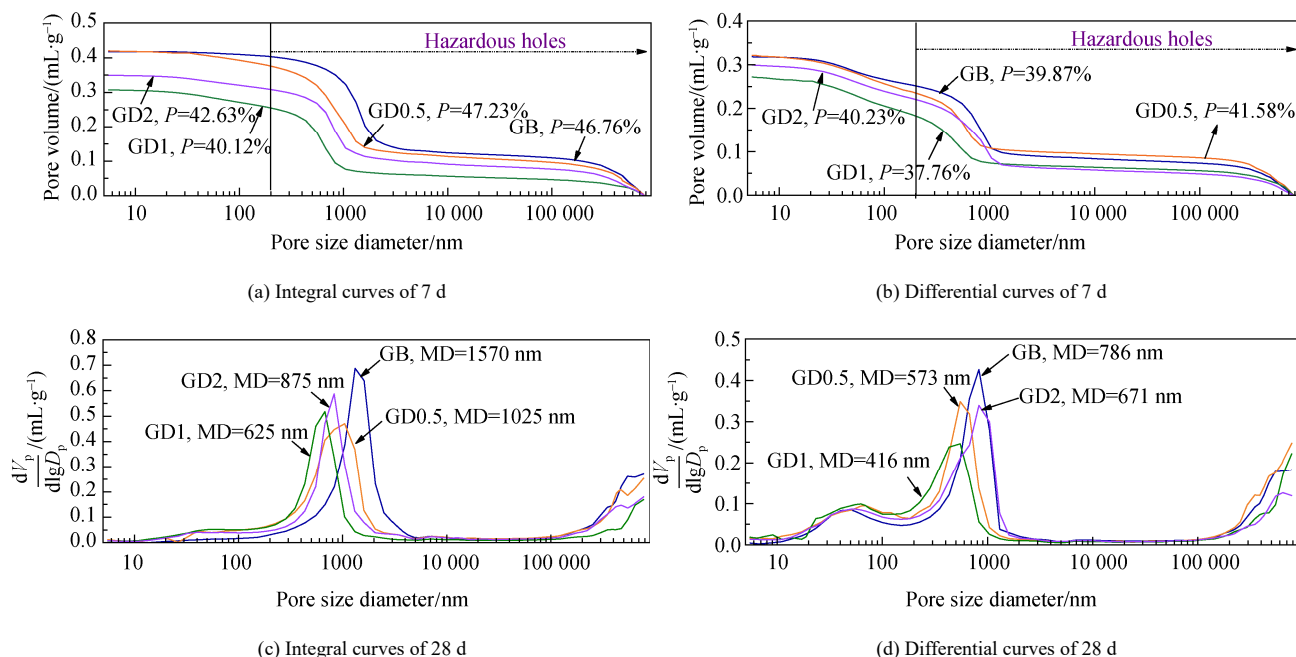


图 16 ASFA 浆体的孔结构

Fig. 16 Pore structure of ASFA paste at 7 d

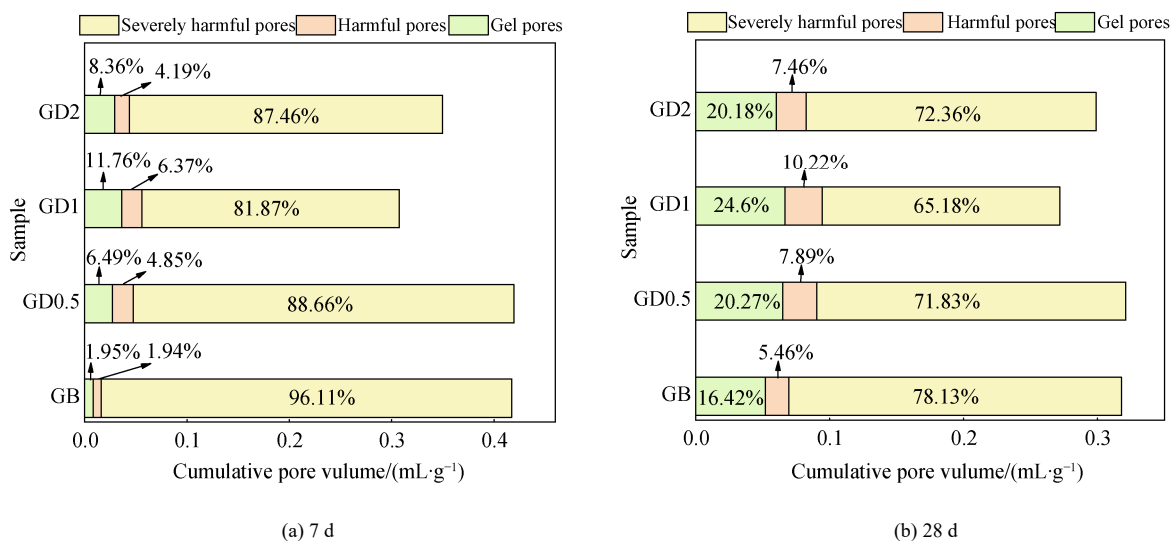


图 17 ASFA 浆体的孔隙分类及其含量

Fig. 17 Pore classification and its content of ASFA paste

2.5 讨论

地聚合反应产物 N-A-S-H 凝胶成核、生长并相互搭接成空间网络结构, 构成碱激发粉煤灰浆体的凝结硬化过程。如图 18 所示, 常规条件下, 碱激发粉煤灰液相中的硅铝单体达到过饱和状态才会相互聚集自发形成晶核, 这一过程通常需要较长的时间^[29-30]。晶种掺入后, 可发挥成核模板作用和填充效应, 加速地聚合反应进程、优化微观结构。XRD 和 FTIR 结果均发现 ASFA 浆体中

生成了更高含量的方钠石等沸石相, 以及更高聚合度的 N-A-S-H 凝胶, 这通常代表更充分的地聚合反应进程^[31]; 采用 SEM 观察发现, ASFA 浆体中的 N-A-S-H 凝胶同时在粉煤灰颗粒表面和颗粒间生成, 可以更快搭接成空间网络结构; MIP 结果表明 ASFA 浆体中的凝胶孔含量增加, 多害孔含量减少。因此, 晶种可以缩短 ASFA 浆体的凝结时间, 并提高其抗压强度。

采用 NaOH 激发粉煤灰的方式制备碱-晶种复

合激发剂。其中地聚合反应产物,即 N-A-S-H 凝胶和沸石是发挥晶种作用的主要物相。进而,通过调整复合激发剂合成工艺中的粉煤灰活性和掺量,以及合成温度和时间,探讨了晶种的含量及组成对复

合激发剂激发效果的影响。研究发现,晶种的含量是影响激发效果的重要因素,增加粉煤灰的活性和掺量,升高合成温度,均可提高复合激发剂对 ASAFA 性能的增强作用。

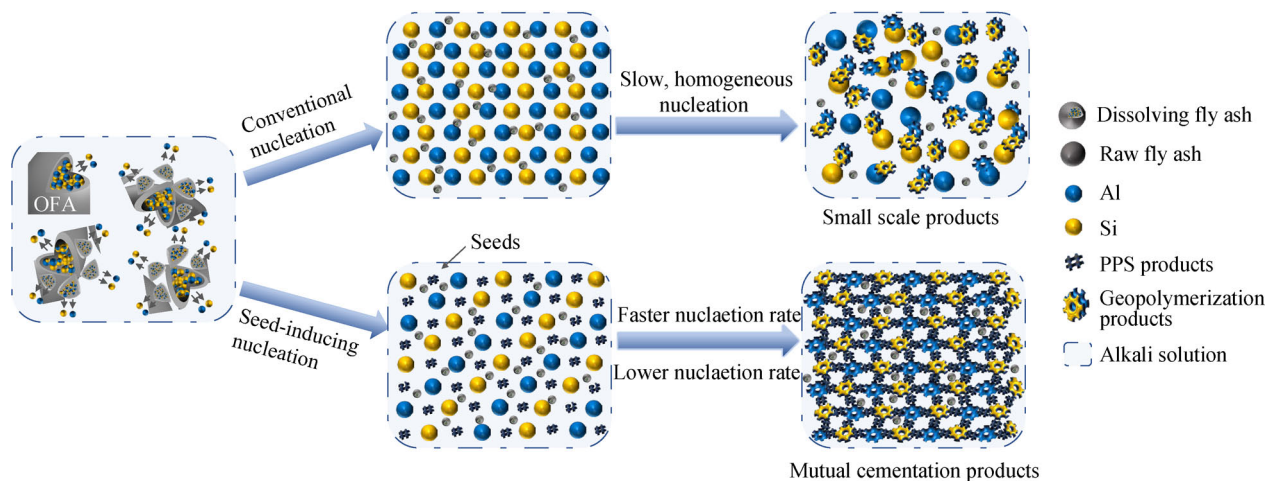


图 18 晶种诱导地聚合反应产物成核过程的示意图

Fig. 18 Nucleation process of crystal seed induced polymerization reaction products

通过分析合成时间对复合激发剂激发效果的影响发现,晶种的组成亦是影响激发效果的重要因素。2.4.1 和 2.4.2 分析表明,常规地聚合反应产物以 N-A-S-H 凝胶为主,仅含有微量的方钠石。然而,在制备碱-晶种复合激发剂时,同时利用过量氢氧化钠溶液(其与粉煤灰质量比为 100:4)以及加热、搅拌等手段,明显加速了地聚合反应进程。合成时间为 0.5 h 时,即可形成方钠石、钠-菱沸石等沸石相含量远高于常规地聚合反应的复合激发剂。合成时间延长至 1 h 时,复合激发剂中的方钠石含量继续增加,且沸石相的尺寸大多在纳米尺度。然而,合成时间继续延长至 2 h 时,复合激发剂中的方钠石含量稍有降低, N-A-S-H 凝胶的含量再次增加。这可能是由于沸石相与氢氧化钠强碱反应,使其中的铝离子溶解于碱溶液中,再次通过聚合反应生成 N-A-S-H 凝胶,这点也可由 2.3.4 节观察到的沸石相晶粒边角变得模糊化证明。另一方面,晶种中的沸石相结构更加致密、聚集颗粒尺寸变大,这一现象在其他学者的研究也有发现。郭宵琳等^[32]利用粉煤灰经水热法合成沸石,发现随着时间延长,所生成沸石的粒度逐渐增大; Mamaghani 等^[33]也发现,在较长的结晶时间内沸石进一步生长,尺寸变大。可见,合成时间对复合激发剂中的物相及其含量具有显著影响。如图 19 所示,在 AD0.5 中,较多的 N-A-S-H 凝胶与沸石相共存; AD1 中仅含有极少的未反应粉煤灰颗粒,同时 N-A-S-H 凝胶发生二次反

应转变为小尺寸沸石晶粒; AD2 中的沸石颗粒含量略有减少,且其结构更加致密、颗粒尺寸变大,同时 N-A-S-H 凝胶相含量增加。

晶种作为反应产物的成核位点,其组成、粒径和形状均影响到胶凝材料的水化进程和力学性能。Li 等^[34]发现与晶粒尺寸大且呈纤维状的纳米 C-S-H 相比,晶粒尺寸小且呈箔状的纳米 C-S-H 的对水泥的早强作用更为显著。通常, N-A-S-H 凝胶的尺寸为 90~120 nm^[35],具有三维网状结构。方钠石的粒径为 37~70 nm,呈多棱角状或羊毛球状颗粒^[32]。因此,相比于 N-A-S-H 凝胶,方钠石可提供更多的成核位点。Bellmann 等^[36]也发现与无定型凝胶相比,晶体在加速硅酸三钙(C₃S)水化中具有更显著的成核作用。3 种复合激发剂中, AD1 激发试件的凝结时间最短、强度最高,亦是由于其中高含量的小尺寸方钠石、钠-菱沸石等沸石相。

综上所述,碱-晶种复合激发剂中的晶种以 N-A-S-H 凝胶和沸石晶体相为主要组分,这些纳米级产物可提供成核位点加速粉煤灰的地聚合反应。同时,它们填充在粉煤灰颗粒之间,诱导地聚合反应产物在体系内均匀分散生长。此外,复合激发剂中晶种含量越多,特别是其中小尺寸的沸石晶体相含量越多,其在促进地聚合反应进程方面的积极作用越显著。然而,相比于 N-A-S-H 凝胶,沸石类产物能够更积极地促进地聚合反应进程的机理还需进一步探究,其效果还需量化表征。

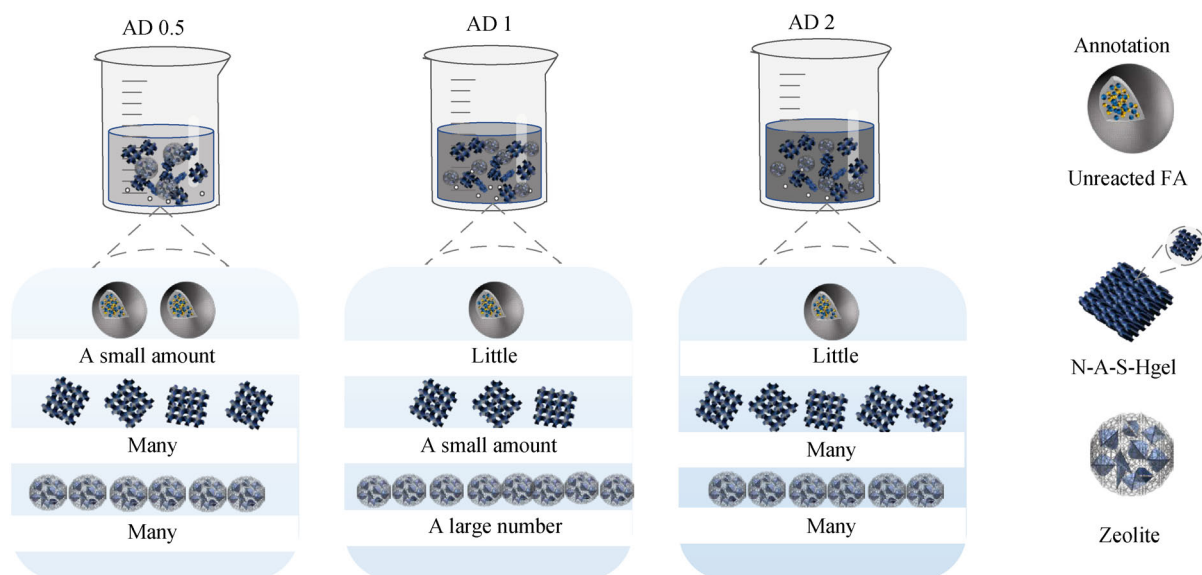


图 19 不同合成时间的碱-晶种复合激发剂组成的示意图

Fig. 19 Schematic diagram of the composition of alkali-seed composite activators with different synthesis times

3 结论

1) 碱-晶种复合激发剂中的晶种以 N-A-S-H 凝胶和沸石相为主要组分, 它们的含量和比例搭配受到制备时粉煤灰活性和掺量、合成温度和时间等的影响。通过调整上述参数, 最快可使碱-晶种复合激发粉煤灰浆体在 2 h 内终凝, 7 d 和 28 d 抗压强度分别达到 4.5 MPa 和 13 MPa, 远高于纯碱激发粉煤灰浆体(终凝时间接近 100 h, 7 d 抗压强度为 0.2 MPa)的性能。

2) 合成时间是影响复合激发剂中晶种特性的重要因素, 在合成时间为 0.5 h 的复合激发剂中, 大量 N-A-S-H 凝胶与沸石相共存; 合成时间为 1 h 的复合激发剂以小于 0.5 μm 的小尺寸沸石晶粒为主; 合成时间为 2 h 时, 复合激发剂中的沸石颗粒含量略有减少, 但结构更加致密、聚集颗粒尺寸变大。

3) 复合激发剂中的晶种可提供成核位点诱导粉煤灰的地聚合反应, 同时, 它们填充在粉煤灰颗粒之间, 使地质聚合产物在体系内均匀分散生长, 形成更致密的微观结构。相比于 N-A-S-H 凝胶, 小尺寸的方钠石、钠-菱沸石等沸石相的优势更明显, 表现为可促进生成更多、更高聚合度的 N-A-S-H 凝胶和沸石相。

参考文献:

[1] 中国混凝土与水泥制品协会. 中国粉煤灰综合利用正全面发展: 粉煤灰材料分会 2020 年度行业发展报告[J]. 混凝土世界, 2021(10): 28–29.
China Concrete and Cement Products Association. China Concr, 2021(10): 28–29.

[2] PALOMO A, GRUTZECK M W, BLANCO M T. Alkali-activated fly ashes[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8): 1323–1329.
[3] PATHER B, EKOLU S O, QUAINOO H. Effects of aggregate types on acid corrosion attack upon fly-Ash geopolymer and Portland cement concretes—Comparative study[J]. Constr Build Mater, 2021, 313: 125468.
[4] HAGER I, SITARZ M, MRÓZ K. Fly-ash based geopolymer mortar for high-temperature application—Effect of slag addition[J]. J Clean Prod, 2021, 316: 128168.
[5] 李阳. 粉煤灰基地聚合物制备及其固化 Pb^{2+} 实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
LI Yang. Experimental study on preparation of fly ash-based polymer and its solidification of Pb^{2+} [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
[6] 朱绘美, 张煜雯, 李辉. 超细粉煤灰和减水剂对 AAFA 胶凝材料常温性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(4): 419–428.
ZHU Huimei, ZHANG Yuwen, LI Hui. J Build Mater, 2023, 26(4): 419–428.
[7] PEDROSA H C, REALES O M, REIS V D, et al. Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures[J]. Cem Concr Res, 2020, 129: 105978.
[8] 叶家元, 张文生. 纳米改性碱激发胶凝材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1263–1277.
YE Jiayuan, ZHANG Wensheng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1263–1277.
[9] JOHN E, MATSCHEI T, STEPHAN D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate—A review[J]. Cem Concr Res, 2018, 113: 74–85.
[10] REES C A, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2008, 318(1–3): 97–105.
[11] WALKLEY B, SAN NICOLAS R, SANI M A, et al. Phase evolution of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ gels in synthetic aluminosilicate binders[J]. Dalton Trans, 2016, 45(13): 5521–5535.
[12] CHANG N, LI H, LIU W H, et al. Phase evolution and mechanical performance of red mud-gypsum waste derived activator composite cementitious materials exposed to various Ca/Si and Al/S ratios[J].

- Constr Build Mater, 2024, 412: 134807.
- [13] FIRDOUS R, HIRSCH T, KLIMM D, et al. Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solution and its role in alkali-activated systems[J]. Miner Eng, 2021, 165: 106849.
- [14] ZHAO X H, LIU C Y, ZUO L M, et al. Investigation into the effect of calcium on the existence form of geopolymerized gel product of fly ash based geopolymers[J]. Cem Concr Compos, 2019, 103: 279–292.
- [15] WANG W L, FAN C C, WANG B M, et al. Workability, rheology, and geopolymerization of fly ash geopolymer: Role of alkali content, modulus, and water–binder ratio[J]. Constr Build Mater, 2023, 367: 130357.
- [16] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 86(1–3): 207–214.
- [17] YIN Y K, AI J J, LI F, et al. Synthesis of mesoporous sodalite from coal-fired slag for CO₂ capture[J]. J Indian Chem Soc, 2024, 101(2): 101124.
- [18] JEON D, JUN Y B, JEONG Y, et al. Microstructural and strength improvements through the use of Na₂CO₃ in a cementless Ca(OH)₂-activated Class F fly ash system[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 215–225.
- [19] ŠMILAUER V, HLAVÁČEK P, ŠKVÁRA F, et al. Micromechanical multiscale model for alkali activation of fly ash and metakaolin[J]. J Mater Sci, 2011, 46(20): 6545–6555.
- [20] KLIMA K M, SCHOLLBACH K, BROUWERS H J H, et al. Enhancing the thermal performance of Class F fly ash-based geopolymer by sodalite[J]. Constr Build Mater, 2022, 314: 125574.
- [21] JIAO X, LI H, ZHOU S, et al. Influence of Activators on the Properties of Fly Ash Geopolymer Under Early Applied Electric Field[J]. J Mater Sci Eng, 2022, 40(2): 328–332.
- [22] ASSI L N, EDDIE DEEVER E, ZIEHL P. Effect of source and particle size distribution on the mechanical and microstructural properties of fly ash-based geopolymer concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 167: 372–380.
- [23] KONG L J, FAN Z R, MA W C, et al. Effect of curing conditions on the strength development of alkali-activated mortar[J]. Crystals, 2021, 11(12): 1455.
- [24] ZHANG J R, FU Y, WANG A, et al. Research on the mechanical properties and microstructure of fly ash-based geopolymers modified by molybdenum tailings[J]. Constr Build Mater, 2023, 385: 131530.
- [25] EL HAFID K, HAJAJI M. Geopolymerization of glass- and silicate-containing heated clay[J]. Constr Build Mater, 2018, 159: 598–609.
- [26] ZHU H M, WU X Z, ZHANG Y W, et al. Fast setting and high early strength alkali-activated fly ash synthesized with pre-polymerized suspension combined with ultrafine fly ash at ambient temperature[J]. Case Stud Constr Mater, 2024, 20: e02939.
- [27] AHMAD M R, CHEN B, YU J. A comprehensive study of basalt fiber reinforced magnesium phosphate cement incorporating ultrafine fly ash[J]. Compos Part B Eng, 2019, 168: 204–217.
- [28] 冯奇, 刘光明, 巴恒静. 颗粒级配水泥基材料有害孔隙率的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 32(9): 1168–1172. FENG Qi, LIU Guangming, BA Hengjing. J Tongji Univ Nat Sci, 2004, 32(9): 1168–1172.
- [29] JUILLAND P, GALLUCCI E, FLATT R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 831–844.
- [30] TANG R, ZHANG J, WANG Z, et al. C-S-H Nano-seed and its promoting effect on cement hydration and hardening: A review[J]. Int Mater Rev, 2023, 2023,37(9):105–120.
- [31] SHI S, LI H, ZHOU Q Z, et al. Alkali-activated fly ash cured with pulsed microwave and thermal oven: A comparison of reaction products, microstructure and compressive strength[J]. Cem Concr Res, 2023, 166: 107104.
- [32] 郭宵琳, 郭祥, 辛世纪, 等. 粉煤灰水热法合成沸石及其表征[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 525–528. GUO Xiaolin, GUO Xiang, XIN Shiji, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2016, 35(2): 525–528.
- [33] MAMAGHANI F A A, SALEM A, SALEM S. A novel technique for fabrication of rod-like shape zeolite LTA and hydroxysodalite by extrusion of bentonite powder: Effects of technical factors on structural characteristics[J]. Adv Powder Technol, 2023, 34(8): 104085.
- [34] LI H Y, CHEN Y X, MOEEN M, et al. Effect of solvent composition on calcium–silicon ratio, particle size, and morphology of C-S-H nanomaterials and cement properties[J]. J Mater Civ Eng, 2023, 35(2): 0004584.
- [35] 王晴, 张强, 李天如, 等. 无机矿物聚合物与 C-S-H 和 N-A-S-H 凝胶的对比研究[C]//中国硅酸盐学会水泥分会第六届学术年会, 2016.
- [36] BELLMANN F, SOWOINICH T, HORGNIEN M, et al. Basic mechanisms of afwillite seeding for acceleration of tricalcium silicate hydration[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106030.

Properties of Alkali-Seed Activated Fly Ash Binder at Room Temperature

ZHU Huimei, WU Xingzi, LIU Yu, LI Hui

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Alkali-activated fly ash cementitious materials are characterized by several advantageous properties, including corrosion resistance, high-temperature resistance, and the ability to solidify heavy metals. Additionally, these materials demonstrate a high utilization rate of fly ash and are produced through an environmentally friendly process. Despite these benefits, a significant limitation is their slow solidification and hardening at room temperature, which restricts their practical engineering applications. Consequently, alkali-seed composite activated solutions were used to prepare alkali-seed composite excitation fly ash (ASFA) specimens, and their properties and structural evolution were explored. The results indicated that N-A-S-H gel and zeolite (sodalite

and chabazite-Na) were the main components of alkali-seed composite activated solution, and their proportion played a crucial role in determining the excitation effect. Through adjustments in the activity of raw materials, reaction temperature and duration, it is possible to increase the total content and proportion of N-A-S-H gel and zeolite in the seed, thereby encouraging accelerated and uniform growth of the reaction products within the ASAFA system, and reducing the proportion of harmful pores in the hardened structure. As a result, the setting and hardening process and compressive strength of ASAFA was promoted.

Methods The study utilized first-class fly ash (FA1) with a specific surface area of 430 m²/kg as the primary raw material. FA1 was subjected to sorting-roller grinding to achieve specific surface areas of 715 m²/kg and 1014 m²/kg, resulting in the production of FA2 and FA3, respectively. The activity of the three types of fly ash was assessed in accordance with GB/T 1596–2005 "Fly Ash Used in Cement and Concrete." The results indicated that the mechanical activation from the grinding process significantly enhanced the activity of FA2 and FA3 at all ages compared to FA1, with activity values at 28 days reaching 92% and 114%, respectively. An 8 mol/L NaOH solution was employed as the alkali activator for the synthesis process.

The alkali-seed composite activated solution was prepared by treating fly ash with the NaOH solution at elevated temperatures. During the preparation, four technological parameters were systematically adjusted: ① Type of fly ash used; ② Mass ratio of fly ash to NaOH solution; ③ Synthesis temperature; And ④ synthesis time. The ASAFA specimen was created using the alkali-seed composite activated solution in conjunction with FA1. For comparative purposes, a reference specimen (GB) was prepared using a mass ratio of 0.5:1.0 of NaOH solution and FA1. Cubic specimens measuring 40 mm × 40 mm × 40 mm were fabricated and cured at a temperature of (20 ± 3) °C and 60% relative humidity. Following the initial curing period, the specimens were demoulded and subjected to additional curing for 7 and 28 days prior to the compressive strength testing.

Results and discussion In the preparation of the alkali-seed composite activated solution, a significant amount of sodium hydroxide solution is utilized, with a mass ratio of 100:4 to fly ash. The simultaneous application of heating and stirring notably accelerates the geopolymerization process. After a synthesis duration of 0.5 h, a compound activator is produced, characterized by a zeolite phase that includes sodalite and sodium-chabazite, exhibiting a markedly higher content than that observed in conventional polymerization methods. As the synthesis time is extended to 1 hour, the sodalite content within the composite activator continues to rise, with the zeolite phase predominantly existing at the nanometer scale. However, upon further extending the synthesis time to 2 hours, a slight decrease in sodalite content is observed, accompanied by an increase in the N-A-S-H gel content. This phenomenon may be attributed to the interaction between the zeolite phase and the strong alkali present in the sodium hydroxide solution, which facilitates the dissolution of aluminum ions from the zeolite phase into the alkali solution. Consequently, the N-A-S-H gel is generated through a polymerization reaction, a process further evidenced by the blurring of grain corners of the zeolite phase. Overall, in the sample designated as AD0.5, a greater coexistence of N-A-S-H gels and zeolite is observed. In contrast, AD1 contains only a limited number of unreacted fly ash particles, while the N-A-S-H gel undergoes a secondary reaction, resulting in the formation of smaller zeolite grains. In AD2, the content of zeolite particles decreases slightly, yet the structure becomes denser, and the particle size increases, alongside a rise in the N-A-S-H gel phase content. The seeds present in the alkali-seed composite activator primarily consist of N-A-S-H gel and zeolite crystal phases. These nano-products serve as nucleation sites that facilitate the geopolymerization of fly ash. Additionally, they fill the spaces between fly ash particles, promoting uniform growth of the induced polymerization products throughout the system. Notably, an increased content of crystal seeds in the composite activator, particularly a higher proportion of small zeolite crystal phases, significantly enhances their positive impact on the advancement of geopolymerization.

Conclusions The alkali-seed composite activated solution primarily consists of N-A-S-H gel and zeolite phases, with their content and proportions being influenced by several factors, including the activity and dosage of fly ash, as well as the synthesis temperature and duration. By optimizing these parameters, it is possible to achieve the final setting of ASAFA pastes within as little as 2 h. Furthermore, these optimized specimens exhibit significant compressive strength, reaching 4.5 MPa at 7 d and 13 MPa at 28 d. In contrast, alkali-activated fly ash paste demonstrates a considerably longer final setting time of nearly 100 h, along with a much lower compressive strength of only 0.2 MPa at 7 d. This comparison underscores the advantages of using alkali-seed compounds in enhancing the performance of ASAFA pastes.

Key words alkali; crystal seed; composite excitation; fly ash; room temperature curing