

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.04.015

碳化养护对冶金渣-熟石灰砂浆性质的影响

曹伟达, 杨全兵

(同济大学材料科学与工程学院; 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 主要研究了碳化养护对冶金渣-熟石灰(SmS-SL)砂浆性质的影响, 并通过 XRD、真孔隙率和 DTA/TG 研究了影响机理和 SmS-SL 砂浆的环保效果。实验结果表明: 碳化养护可提升 SmS-SL 砂浆的强度, 改善它的体积稳定性和安定性。随着复合微粉中钢渣比例的提升, 碳化养护对 SmS-SL 砂浆的增强效果逐渐提升, 而对体积稳定性的改善效果却逐渐减弱。以钢渣为原料的 SmS-SL 砂浆的环保效果较为显著, 其钢渣利用率达到 27.8%, 固碳率达到 6.4%。

关键词: 砂浆; 冶金渣; 碳化养护; 环保效果

中图分类号: X757 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2014)04-0092-06

Effect of the Carbonation on the Steelmaking Slag-Slaked Lime Mortar

Cao Weida, Yang Quanbing

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education;
School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: The effect of the carbonation on the properties of the steelmaking slag-slaked lime (SmS-SL) mortar and its mechanism were mainly investigated. Furthermore, the environmental benefits of the SmS-SL mortar were discussed as well. Results indicated that carbonation could strengthen the SmS-SL mortar, reduce its drying shrinkage and improve its soundness. With the increase in the steel slag content, the strengthening effect of carbonation on the SmS-SL mortar is enhanced, but its dry shrinkage reduction effect is weakened. The SmS-SL mortar using steel slag exhibits significant environmental benefits. Its CO₂ sequestration-efficiency and steel slag-recycle efficiency respectively reaches 6.4% and 27.8%.

Key words: mortar; steelmaking slag; carbonation; environmental benefits

钢铁行业是 CO₂ 排放大户。2011 年, 中国钢铁行业排放 CO₂ 10.5 亿 t, 约占全国总排量的 15%^[1]。据研究^[2], 钢铁行业排放的 CO₂ 大多通过废气排出, 废气中 CO₂ 的浓度为 10%~35%。显然, 减少废气中的 CO₂ 是实现钢铁行业减排的有效技术措施之一。另一方面, 钢铁行业也是冶金渣(包括矿渣和钢渣)排放大户。据统计^[1], 2011 年, 中国矿渣和钢渣的排放量分别达到 1.2 亿 t 和 0.8 亿 t。

其中, 矿渣已在中国得到广泛地应用, 然而由于活性低且具有安定性问题, 中国钢渣的利用率还不到 10%^[3]。根据研究^[4-7], 碳化能够改善冶金渣的性能, 同时还可将 CO₂ 永久固定于冶金渣中。如果能够利用废气中的 CO₂ 和冶金渣通过碳化反应制备出一种建筑材料, 那无疑将大大降低钢铁行业的 CO₂ 排放, 同时大大提高冶金渣的利用率。

2002 年, Takahashi 等人^[8]在该方面进行了探

收稿日期: 2014-01-18

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2006BAF02A24)

作者简介: 曹伟达(1985-), 男, 博士生, 主要从事低碳建筑材料研究, (E-mail) das.vida@foxmail.com。

杨全兵(通信作者), 男, 博士生导师, (E-mail) qbyang@tongji.edu.cn。

索。他们通过碳化钢渣,制备出一种与环境相容性好的填海砌块。2009年,Wu等^[9]运用加速碳化技术处理矿渣-钢渣材料,制备出一种强度高,安定性好的碳化冶金渣建筑材料。2010年,丁亮^[10]将钢渣、砂和石子等原料压制成型后,运用高压高纯CO₂碳化,制备出一种性能优良的渗水路面砖。这些碳化建材制品的研发为CO₂减排和冶金渣高效利用提供了新的技术途径。然而,由于这些建材制品的制备大多需要高压成型和高纯CO₂养护,它们的减排效果受到了极大的限制。根据研究^[11],熟石灰能够激发冶金渣,并且熟石灰本身也是固定CO₂的理想材料。因此,我们以冶金渣和熟石灰为原材料,以及废气中常见的CO₂浓度(20%),通过碳化养护制备出一种新型的建筑材料“冶金渣-熟石灰(SmS-SL)碳化砂浆”。在工程应用之前,相关的机理研究是必须的。鉴于碳化养护是制备SmS-SL碳化砂浆

的重要步骤,本文重点研究碳化养护对SmS-SL砂浆强度、体积稳定性和安定性的影响,分析了相关的作用机理和SmS-SL砂浆的环保效果。

1 实验

1.1 原材料

钢渣由上海宝钢提供,比表面积450 m²/kg,密度3 290 kg/m³;矿渣由宝田新型建材有限公司提供,比表面积420 m²/kg,密度2 870 kg/m³;熟石灰由制碱工业副产品水解制得,含固量50%。它们的化学成分见表1。骨料为河沙,细数模度2.16,堆积密度1 140 kg/m³。

试验使用由Air liquid公司提供的纯度为99.9%的CO₂。碳化养护时,通过CO₂传感器控制碳化养护CO₂浓度在20±2%,用于模拟废气的碳化环境。

表1 原料化学成分

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	LOI
钢渣	12.12	4.72	40.61	10.34	0.76	2.52	17.09	0.17	2.1
矿渣	32.99	14.62	40.22	7.77	0.47	0.40	2.29	0.14	0.16
熟石灰*	1.74	1.13	71.58	0.70			0.11		23.03

*:以干重量计

1.2 配合比

采用熟石灰/复合微粉比0.2,水/胶凝材料(熟石灰+复合微粉)比0.5,砂/胶凝材料比2.0,复合微粉构成为100%矿渣、25%矿渣-75%钢渣、50%矿渣-50%钢渣、75%矿渣-25%钢渣、100%钢渣的5种配合比(表2)研究碳化养护对SmS-SL砂浆的影响。采用SmS-SL净浆试样研究碳化养护的作用机理和SmS-SL砂浆的环保效果,净浆配合比见表2。

表2 SmS-SL砂浆试样和净浆试样配合比/(kg·m⁻³)

配合比	矿渣	钢渣	熟石灰*	骨料	水	
SmS-SL 砂浆	A	525	0	105	1260	315
	B	394	131	105	1260	315
	C	263	262	105	1260	315
	D	131	394	105	1260	315
	E	0	525	105	1260	315
SmS-SL 净浆	AP	525	0	105	0	315
	CP	263	262	105	0	315
	EP	0	525	105	0	315

*:以干重量计

1.3 样品制备

试样按照GB/T 17671-1999^[12]的要求,常规

搅拌后浇注成型,尺寸为40 mm×40 mm×160 mm。试样在湿度60±5%rh,温度20±5℃的环境中放置72 h后脱模,随后在50℃下蒸养24 h。冷却晾干后,试样被分成两组。一组放入CO₂浓度20±2%,湿度60±1%rh,温度20±1℃的碳化设备中进行碳化养护,碳化完全后制得SmS-SL碳化砂浆试样;另一组放入湿度60±5%rh,温度20±5℃的密闭容器内养护相同的时间,制得对比砂浆试样。

净浆试样采用相同的制备和处理方法。

1.4 测试及表征

试样的强度和干缩率按照GBT 2542-2003^[13]进行测试;试样的安定性按照GB/T 750-1992^[14]进行测试。

SmS-SL砂浆的固碳率通过SmS-SL碳化净浆试样的DTA/TG曲线按照式(1)^[15]计算得出。

$$E_c = R_{\text{loss}} / [(1 - R_{\text{loss}})(1 + S_r)] \quad (1)$$

式中: E_c 为SmS-SL碳化砂浆的固碳率,%; R_{loss} 为SmS-SL碳化净浆试样中碳酸盐特征吸热峰对应的质量损失率,%; S_r 为砂/胶凝材料比。

SmS-SL砂浆的冶金渣利用率按照式(2)^[15]计算得出。

$$E_{\text{ss}} = 1 / [(1 + R_{\text{sl}})(1 + S_r)] \quad (2)$$

式中: E_{ss} 为 SmS-SL 砂浆的冶金渣利用率, %; R_{sl} 为熟石灰/复合微粉比。

SmS-SL 净浆试样的 XRD 和热分析运用 Bruker AXS D8 ADVANCE 粉晶 X 射线衍射仪和 NETZSCH STA 449C 同步热分析仪进行测试。SmS-SL 净浆试样的真孔隙率按照 ISO5017:1998^[16] 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

SmS-SL 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的力学性能见图 1, 结果表明, 随着复合微粉中钢渣比例的提高, 对比砂浆试样的力学性能显著下降, 而碳化砂浆的力学性能却未有明显变化。此外, 由图 1 还可看出, 碳化砂浆试样的力学性能要高于对比砂浆试样。例如, 碳化砂浆试样 A、C、E 的抗压强度为 20.8、19.2 和 20.2 MPa, 分别是对比砂浆试样的 114%、190% 和 381%。可见, 碳化养护可以增强 SmS-SL 砂浆, 且随着复合微粉中钢渣比例的提高, 增强效果逐渐提升。

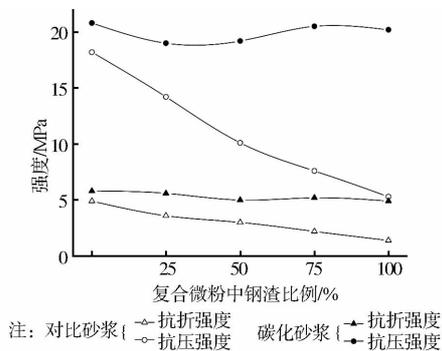


图 1 SmS-SL 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的力学性能

2.2 干缩率

SmS-SL 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的干缩率见图 2, 结果表明, 随着复合微粉中钢渣比例的提高, 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的干缩率逐渐降低。由图 2 还可看出, 碳化砂浆试样的干缩率小于对比砂浆试样。例如, 碳化砂浆试样 A、C、E 的干缩率为 0.045%、0.041% 和 0.034%, 分别是对比砂浆的 35%、41% 和 49%。可见, 碳化养护可改善 SmS-SL 砂浆的体积稳定性, 然而随着钢渣比例的提高, 改善效果却逐渐减弱。

2.3 安定性

SmS-SL 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的压蒸安定性测试结果见表 3, 结果表明, 压蒸测试后, 随着复合微粉中钢渣比例的提高, 对比砂浆试样的破

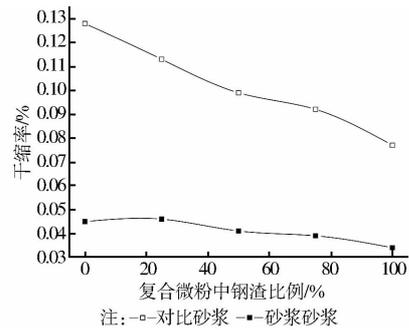


图 2 SmS-SL 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的干缩率

坏程度加剧, 安定性问题变得严重。与之相比, 碳化砂浆试样则却全部完好, 且它们的膨胀率均达到 GB/T 750-1992^[14] 中的要求 ($\leq 0.08\%$), 即碳化砂浆试样安定性合格。

表 3 SmS-SL 碳化砂浆试样和对比砂浆试样的压蒸安定性测试结果

配合比	SmS-SL 对比砂浆试样		SmS-SL 碳化砂浆试样	
	状态	膨胀率/%	状态	膨胀率/%
A	完好	0.033	完好	0.014
B	完好	0.121	完好	0.018
C	开裂		完好	0.028
D	开裂		完好	0.028
E	断裂		完好	0.025

2.4 固碳率和冶金渣利用率

SmS-SL 碳化净浆试样 AP、CP 和 EP 的 DTA/TG 曲线如图 3 所示, 结果可见, 碳化净浆试样 AP、CP 和 EP 均在 750~850 °C 的位置出现吸热峰, 这是由 CaCO_3 脱碳分解所引起的^[17]。由 TG 曲线得出碳化净浆试样 AP、CP 和 EP 中因 CaCO_3 分解所造成的失重率分别为 10.0%、12.5% 和 16.2%。由公式(1)计算得出, 配合比为 A、C 和 E 的 SmS-SL 砂浆的固碳率分别为 3.70%、4.76% 和 6.44%。可见, 随着复合微粉中钢渣比例的提高, SmS-SL 砂浆的固碳率逐渐提升。其中, 以钢渣为原料的 SmS-SL 砂浆 (配合比 E) 固碳率最高, 每吨可固定 CO_2 64.4 kg。此外, 需要注意的是, 由于 SmS-SL 砂浆 E 的冶金渣组分为钢渣, 它还可实现对钢渣的高效利用。由式(2)计算出, 它的钢渣利用率为 27.8%。

2.5 碳化养护的作用机理分析

由上述试验结果可见, 碳化养护可改善 SmS-SL 砂浆强度、体积稳定性和安定性。然而, 随着冶金渣组分不同, 碳化养护的改善效果也有所不同。为了研究碳化养护对 SmS-SL 砂浆的作用机理, 分

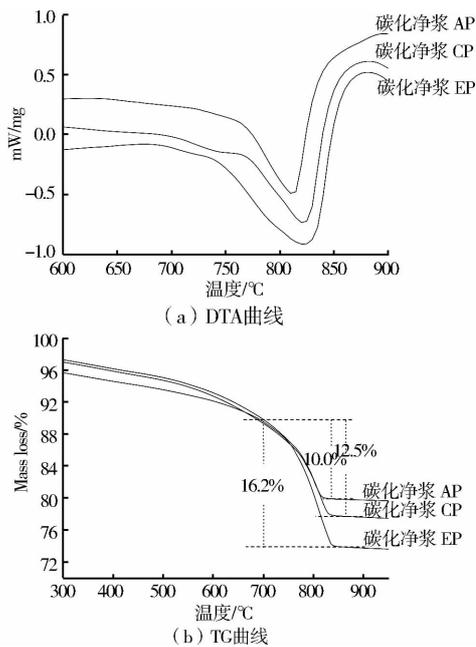


图3 SmS-SL 碳化净浆试样的 DTA/TG 分析

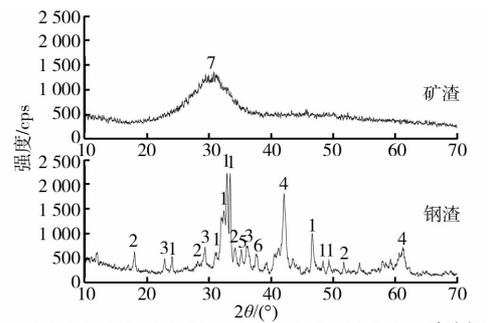
别运用 XRD 和 ISO5017:1998^[16] 中的方法分析测试 SmS-SL 碳化净浆试样和对比净浆试样的矿相和真孔隙率。

2.5.1 XRD 冶金渣、SmS-SL 碳化净浆试样和对比净浆试样的 XRD 图谱如图 4 所示,结果表明,矿渣的主要成分为玻璃相,活性较高;钢渣的主要成分为无活性的铁氧化物,活性成分如 C_2S 和玻璃相的含量很少,活性较低。另外,需要特别注意的是,钢渣含有一定的 f-CaO,表明它可能存在安定性问题^[18]。

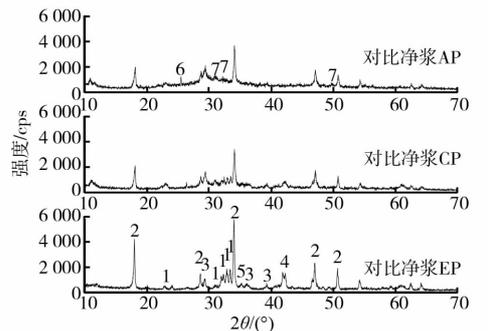
在对比净浆试样中(图 4(b)), $Ca(OH)_2$ 是其主要成分,并且随着复合微粉中钢渣比例的提高, $Ca(OH)_2$ 衍射峰逐渐增强。此外,值得注意的是,在对比净浆试样 AP 和 CP 中出现明显的 C-S-H 衍射峰,可见,与钢渣相比,矿渣更易于被熟石灰所激发。

碳化养护后(图 4(c)),试样中 $Ca(OH)_2$ 和 C-S-H 的衍射峰消失,而方解石的衍射峰显著增强,碳化净浆试样 AP 和 CP 中出现球霏石的衍射峰,可见, $Ca(OH)_2$ 和 C-S-H 在碳化后均转变成了 $CaCO_3$ 晶体,并形成了不同的晶型。此外,由图 4(c)还可看出,随着复合微粉中钢渣比例的提高,碳化净浆试样中方解石的衍射峰逐渐增强。

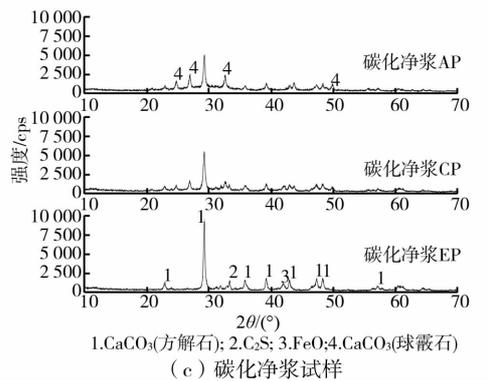
2.5.2 真孔隙率 SmS-SL 碳化净浆试样与对比净浆试样的真孔隙率计算结果如表 5 所示,结果表明,随着复合微粉中钢渣比例的提高,对比净浆试样的真孔隙率逐渐提高,而碳化净浆试样的真孔隙率却基本不变。此外,由表 5 还可看出,碳化净浆试样的真孔隙率要小于对比净浆试样。



(a) 冶金渣



(b) 对比净浆试样



(c) 碳化净浆试样

图4 冶金渣、SmS-SL 碳化净浆试样和对比净浆试样的 XRD 图谱

表5 SmS-SL 碳化净浆试样和对比净浆试样的真孔隙率计算结果 %

配合比	SmS-SL 对比净浆试样	SmS-SL 碳化净浆试样
AP	34.7	32.8
CP	41.8	33.9
EP	52.3	31.3

2.5.3 讨论 综合分析结果可以得出:与矿渣相比,钢渣活性较低,经过熟石灰激发后,钢渣生成的 C-S-H 较少,消耗的 $Ca(OH)_2$ 也较少。因此,随着复合微粉中钢渣比例的提高,SmS-SL 砂浆中的 C-S-H 含量逐渐减少,而 $Ca(OH)_2$ 含量则逐渐增加(图 4(b))。由于 C-S-H 是砂浆的主要胶凝成分,同时也是引起砂浆体积稳定性问题的主要因素^[19],因此随着复合微粉中钢渣比例的提高,对比砂浆试样的强

度和干缩率逐渐降低(图1、2)。

碳化养护后,SmS-SL砂浆中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部转变成方解石型 CaCO_3 。由于方解石型 CaCO_3 的自身强度高于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,且其摩尔体积大于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,高出约11.8%^[20],因此,方解石型 CaCO_3 将逐步填充砂浆中的孔隙,进而提高砂浆的密实度和强度。而另一方面,碳化养护会使C-S-H分解成球霏石型 CaCO_3 和硅胶^[21-22]。由于C-S-H是砂浆的主要胶凝成分,它的分解必然会降低砂浆的强度。可见,取决于砂浆中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和C-S-H的含量,碳化养护对SmS-SL砂浆的强度会有两种截然相反的影响。由于随着复合微粉中钢渣比例的提高,砂浆中C-S-H含量逐渐降低, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量逐渐增加,因此,碳化养护后,砂浆中生成的方解石型 CaCO_3 增加,而分解的C-S-H减少(图4c),这使得碳化养护对SmS-SL砂浆的增强效果逐渐提升(图1)。

如前所述,碳化养护后,体积稳定性差的C-S-H将分解成 CaCO_3 (球霏石型)和硅胶。虽然硅胶也会引起收缩,但它的含量要比体积稳定性高的 CaCO_3 (包括方解石型和球霏石型)少很多。因此,与对比砂浆相比,碳化砂浆具有更为优良的体积稳定性(图2)。显然,SmS-SL砂浆中的C-S-H含量越高,碳化后,分解的C-S-H就越多,砂浆体积稳定性的改善效果也就越明显。这很好的解释了随着复合微粉中钢渣比例的提高,碳化养护对SmS-SL砂浆体积稳定性的改善效果逐渐减弱的原因。此外,由于f-CaO会与 CO_2 反应形成 CaCO_3 ,SmS-SL砂浆的安定性问题也在碳化养护后得到了改善(表3)。

3 结论

1)碳化养护可以提升SmS-SL砂浆的强度,改善它的体积稳定性和安定性。

2)随着复合微粉中钢渣比例的提高,SmS-SL对比砂浆试样的强度和干缩率降低,安定性问题变得严重;SmS-SL碳化砂浆试样的强度未有明显变化,干缩率下降且安定性均合格。

3)与矿渣相比,钢渣生成的C-S-H较少,消耗的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较少,因此随着复合微粉中钢渣比例的提高,碳化对SmS-SL砂浆的增强效果逐渐增强,而对体积稳定性的改善效果则逐渐减弱。此外,由于钢渣中的f-CaO在碳化后转变成了 CaCO_3 ,碳化还可以改善SmS-SL砂浆的安定性问题。

4)以钢渣为原料的SmS-SL砂浆环保效果较为显

著,其固碳率和钢渣利用率分别达到6.4%和27.8%。

参考文献:

- [1] 中国国家统计局. 中国统计年鉴 2011—主要工业产品产量[M]. 北京:中国统计出版社,2012.
- [2] Chemical Industry Vision 2020 Technology Partnership. Carbon dioxide separation technology: R&D needs for the chemical and petrochemical industries [EB/OL]. (2007-05). http://www.Chemicalvision2020.org/pdfs/CO2_Separation_Report_V2020_fin-al.pdf.
- [3] Li J X, Yu Q J, Wei J X, et al. Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(3): 324.
- [4] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mineral CO_2 sequestration by steel slag carbonation [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(24): 9676.
- [5] Eloneva S, Teir S, Salminen J, et al. Fixation of CO_2 by carbonating calcium derived from blast furnace slag [J]. Energy, 2008, 33(9): 1461.
- [6] Lekakh S N, Rawlins C H, Robertson V L, et al. Kinetics of aqueous leaching and carbonization of steelmaking slag [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, 39(1): 125.
- [7] Bonenfant D, Kharoune L, Sauvé S, et al. CO_2 sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(20): 7610.
- [8] Takahashi T, Yabuta K. New applications for iron and steelmaking slag [J]. NKK Technical Review, 2002, 87: 38-44.
- [9] Wu H Z, Chang J, Pan Z Z, et al. Carbonate steelmaking slag to manufacture building materials [J]. Advance Materials Research, 2009, 79-82: 1943-1946.
- [10] 丁亮. 碳化养护钢渣制备渗水路面砖[D]. 济南:济南大学, 2010.
- [11] Shi C, Qian J. High performance cementing materials from industrial slags—a review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 29(3): 195.
- [12] GB/T 17671—1999 水泥胶砂强度检验方法[S].
- [13] GBT 2542—2003 砌墙砖试验方法[S].
- [14] GB/T 750—1992 水泥压蒸安定性试验方法[S].
- [15] 曹伟达, 杨全兵. 钢渣-熟石灰碳化砖的特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1395-1400.
- Cao W D, Yang Q B. Characteristics of carbonated steel slag-slaked lime brick [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(10): 1395-1400.

[16] ISO 5017 Dense shaped refractory products-Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity [S]. 1998.

[17] 陈国玺. 矿物热分析粉晶分析相变图谱手册[M]. 成都:四川科学技术出版社,1989.

[18] Monshi A, Asgarani M K. Producing portland cement from iron and steel slags and limestone [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9): 1373.

[19] Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete-microstructure, properties and materials [M]. 3rd ed. Columbus: McGraw-Hill press, 2006.

[20] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry-13th ed [M]. Beijing: Science Press, 1999.

[21] Shi C, Wang D, He F, et al. Weathering properties of CO₂-cured concrete blocks [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2012, 65: 11-17.

[22] Slegers P A, Rouxhet P G. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate [J]. Cement and Concrete Research, 1976, 6(3): 381.

(编辑 胡玲)

(上接 91 页)

[9] 吴凯,施惠生,郭晓璐. 利用垃圾焚烧飞灰制备硫铝酸盐水泥及其水化放热特征[J]. 硅酸盐学报,2011,39(4):670-675

Wu K, Shi H S, Guo X L. Sulphoaluminate cement prepared with municipal solid waste incineration fly ash and its hydration heat evolution characteristics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(4): 670-675.

[10] 施惠生,吴凯,郭晓璐,等. 垃圾焚烧飞灰研制硫铝酸盐水泥及其水化特性[J]. 建筑材料学报,2011,14(6): 730-735,751.

Shi H S, Wu K, Guo X L, et al. Preparation of sulphoaluminate cement from municipal solid waste incineration fly ash and its hydration properties [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(6): 730-735, 751.

[11] Shi H S, Wu K, Guo X L. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production [J]. Waste Management, 2011, 31: 2001-2008.

[12] Wu K, Shi H S, Guo X L. Preparation of sulphoaluminate cement-based material from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. Advanced Science Letters, 2011, 4: 1-3.

(编辑 胡玲)