

CO₂ 预处理对钢渣安定性和水化活性的影响研究

房延凤¹, 苏文¹, 张玉琢², 孙小巍¹, 王庆贺²

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学土木工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 通过低浓度 CO₂ 气体对钢渣胶凝材料进行预处理来改善钢渣的体积安定性和水化活性。**方法** 将钢渣与水搅拌均匀后放入碳化反应釜,并在反应釜中通入体积分数为 20% 的 CO₂ 对钢渣进行不同时间的预处理。将经预处理的钢渣取代 30% 水泥制备净浆及砂浆试样,进行体积安定性测试、力学性能测试及微观结构分析。**结果** 随着碳化预处理时间的增长,钢渣的体积安定性得到明显改善,仅处理 6 min 试块的膨胀率就达到了安全使用的标准。钢渣的水化活性随着碳化程度的增加呈现出先增加后降低的趋势,掺加预处理 1 min 和 3 min 的钢渣的胶砂试块,3 d 的抗压强度分别较参比样提高 11.9% 和 9.2%;而过度碳化会降低水化活性,掺加预处理 30 min 钢渣的胶砂试块,3 d 和 28 d 的抗压强度分别为参比样的 93.6% 和 86.6%。**结论** 使用体积分数为 20% 的 CO₂ 对钢渣进行碳化预处理可以显著改善钢渣的体积安定性,但水化活性与碳化程度不呈正相关关系,需调控碳化程度实现安定性与水化活性的平衡。

关键词 钢渣;碳化;固碳;水化活性;体积稳定性

中图分类号 TU526

文献标志码 A

Effect of CO₂ Pretreatment on Stability and Hydration Activity of Steel Slag

FANG Yanfeng¹, SU Wen¹, ZHANG Yuzhuo², SUN Xiaowei¹, WANG Qinghe²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The purpose of this experiment is to improve the volume stability and hydration activity of steel slag by CO₂ pretreatment. Steel slag and water were mixed and stirred evenly, and then was put into a carbonation chamber for carbonation, CO₂ (20wt. %) was introduced into the chamber to ensure continuous carbonation reaction. Mortars and paste specimen containing 30% steel slag were prepared to study the effects of carbonation on volume stability, compressive strength and

收稿日期:2022-02-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51808354);中国博士后科学基金项目(2018M641712);辽宁省教育厅 2020 年科研计划项目(Injc202017);辽宁省科技厅博士启动基金项目(2021-BS-165)

作者简介:房延凤(1988—),女,博士,主要从事大宗固废资源化利用及特种胶凝材料等方面研究。

microstructure. The results showed that with the increase of pretreatment time of carbonation, the volume stability of carbonated steel slag was improved obviously, and the expansion value of paste arrived at 0.38% after carbonation for 6 min. The hydration activity of steel slag increased firstly and then decreased with the prolongation of pretreatment time. The 3 d-compressive strength of mortars containing steel slag carbonated for 1 min and 3 min increased by 11.9% and 9.2%, respectively, compared with the reference samples. The 3 d- and 28 d-compressive strength of the mortars containing steel slag carbonation for 30min was 93.6% and 86.6% of that of the reference sample. The volume stability of steel slag can be significantly improved by carbonization pretreatment of steel slag with 20% CO₂ concentration, but the hydration activity is not positively related to the degree of carbonization, so the carbonation degree needs to be adjusted to achieve a balance between volume stability and hydration activity.

Key words: steel slag; carbonation; CO₂ uptake; hydration activity; volume stability

我国是钢铁和水泥生产大国,其中粗钢产量约占全球总产量的50%^[1],水泥产量占全球产量的57%左右。粗钢冶炼和水泥生产过程中排放的CO₂量分别占工业碳排放总量的6%~7%和8%左右^[2-4]。钢渣是粗钢冶炼过程中各个阶段的副产品,约为粗钢产量的15%~20%^[5-6],而钢渣的利用率,尤其是高附加值的利用率极低。大量堆积的钢渣和排放的CO₂会对自然环境、人类生活造成巨大负面影响,因此降低碳排放和提高工业废渣的综合利用率成为了制约钢铁和水泥行业可持续发展的重要因素^[7]。

减少水泥工业碳排放的有效手段之一是使用优质的混合材或矿物掺合料。钢渣的主要矿相与水泥熟料相似,含有一定量的硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)、铁铝酸钙(C₄AF)、C₂F等,具有一定的胶凝活性。由于与水泥相比,钢渣中C₃S和C₂S含量较低,且存在大量的RO相,使其胶凝性能较低^[8-10]。此外,钢渣中含有较多的f-CaO和f-MgO,导致工程应用中易出现体积稳定性不良的现象^[11-14]。但钢渣自身具有较高的碱性,易与CO₂反应,尤其是其中的f-CaO和f-MgO具有很高的碳化活性,用CO₂养护钢渣制品可提高钢渣的体积安定性。

现今诸多研究集中在钢渣碳化工艺、碳化机理及影响因素等方面。S. Eloneva等^[15]将钢渣碳化工艺分为了直接碳化法和间接碳

化法两种路线,而在碳化养护建筑材料及制品方面使用直接碳化工艺更加简单、方便。莫立武等^[16]将钢渣在CO₂体积分数为99.9%、压力为0.1 MPa的环境下进行碳化养护,发现钢渣中大量的MgO经过碳化养护后生成MgCO₃,提高了含钢渣混凝土的强度。P. Nielsen等^[17]将钢渣试块分别在CO₂体积分数为5%、33%和100%下进行碳化反应,结果表明含钢渣试块的碳化反应速率与CO₂体积分数成正比。D. C. Johnson等^[18]将钢渣试块分别在10℃、20℃和60℃的环境下通入CO₂进行碳化养护,表明CO₂吸收量与温度成正比,且大部分的CO₂吸收发生在反应的前2 h内。在上述学者的研究之中发现了影响钢渣碳化进程的不同因素,并通过改变钢渣碳化进程的环境因素提高钢渣的碳化率,从而来实现钢渣固碳和提高含钢渣制品力学性能的目标。

钢渣制品的应用领域虽然受限,但若能将碳化钢渣用作辅助性胶凝材料,则不仅可以消解大量的钢渣,还可减少水泥的用量。在钢铁和水泥的生产过程中产生的烟气CO₂体积分数约为20%^[19],因此本实验采用CO₂体积分数为20%的气体对钢渣进行预处理,其目的是探究在不进行CO₂浓缩的情况下,使用工业烟气直接对钢渣进行预处理的可行性,分析碳化预处理过程对钢渣固碳量、矿物组成、体积稳定性和胶凝活性的影响。

1 实验

1.1 原材料

水泥为山东山水水泥集团有限公司的P·O 42.5 R的普通硅酸盐水泥,钢渣为鞍钢股份有限公司提供。使用X射线荧光光谱

仪对钢渣和水泥的化学成分进行检测,结果如表1所示。结果表明钢渣与水泥的主要化学成分相似,包括CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO 和 MgO 等,其中CaO 和 SiO₂ 质量分数相比于水泥较低, MgO 的质量分数较高。

表1 原材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of raw materials									%
原材料	w(CaO)	w(SiO ₂)	w(Fe ₂ O ₃)	w(Al ₂ O ₃)	w(MgO)	w(MnO)	w(TiO ₂)	w(SO ₃)	w(P ₂ O ₃)
钢渣	40.6	14.9	21.0	8.2	11.7	0.5	0.6	0.9	1.0
水泥	64.6	19.4	3.4	5.0	1.6	—	0.2	3.8	—

用X射线衍射仪对钢渣和水泥的矿物组成进行分析,XRD图谱如图1所示。钢渣中主要的矿物成分为C₂S, C₄AF, Ca(OH)₂,

f-CaO, f-MgO, FeO, 其中C₂S, C₄AF 是钢渣中具有胶凝活性的矿物成分, f-CaO 和 f-MgO 是造成钢渣体积稳定性不良的主要原因。

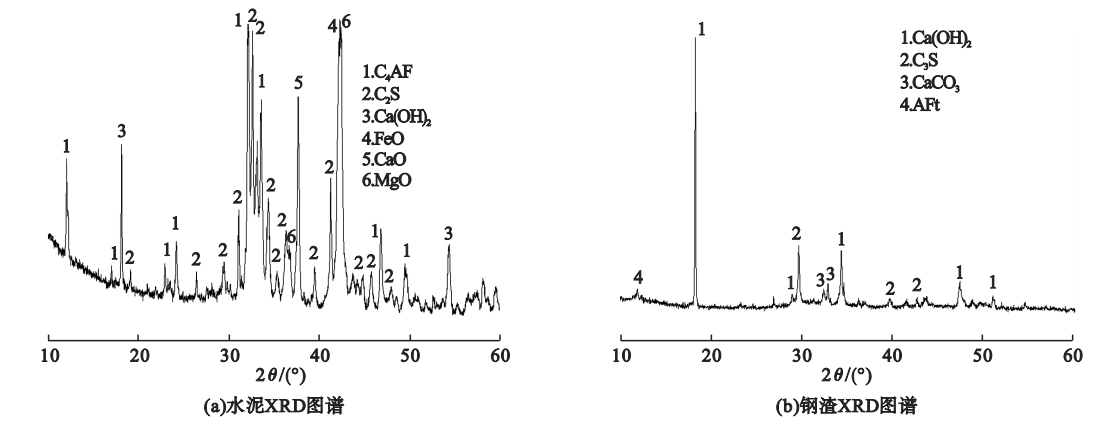


图1 水泥和钢渣的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of cement and steel slag

1.2 实验方案

将钢渣进行破碎、粉磨、过筛(80 μm), 所得到的钢渣与水按照0.08的水固比混合并搅拌均匀, 然后放置于自制的碳化反应釜中进行碳化预处理。反应釜中的CO₂ 气体体积分数为20%, 压力保持在0.2 MPa, 通过调整预处理的时间来调控钢渣的碳化程度, 碳化时间为0, 1 min, 3 min, 6 min, 10 min 和 30 min的钢渣试样分别记为C0、C1、C3、C6、C10、C30。

用碳化预处理后的钢渣(CSS)作为矿物掺和料取代30%的水泥制备水泥胶砂试块

和净浆试块。胶砂试块制作的水胶比为0.5, 试块尺寸为40 mm×40 mm×160 mm, 净浆试块制作的水胶比为0.3, 试块尺寸为25 mm×25 mm×280 mm(包含铜钉的长度)。参照国家标准《水泥压蒸安定性试验方法》(GB/T 750—1992)对净浆试块进行压蒸安定性测试用以评价碳化预处理对钢渣体积稳定性的影响; 参照《水泥胶砂强度试验方法》(GB/T 17671—2021)对养护3 d、7 d、28 d的胶砂试块进行抗压强度测试, 用以评价碳化预处理对钢渣水化活性的影响。

1.3 表征分析

使用 X 射线衍射仪对碳化预处理的钢渣进行矿相分析;使用 STA 449 F3 Jupiter 型同步热分析仪对钢渣的固碳量进行测试;使用 S-4800 型扫描电子显微镜对碳化钢渣的微观结构进行观察分析。

2 实验结果与讨论

2.1 碳化时间对钢渣固碳量的影响

图 2 为碳化钢渣的 TG 曲线,升温范围为 50 ~ 900 ℃,通过测定 CaCO₃ 的含量变化,分析碳化时间对钢渣固碳量的影响。结果表明钢渣样品在不同温度段会有不同程度的失重,其中 50 ~ 375 ℃ 内的失重是由凝胶水的脱水引起的;375 ~ 420 ℃ 内失重的主要

原因是 Ca(OH)₂ 的分解;420 ~ 475 ℃ 内失重的主要原因是 MgCO₃ 分解;500 ~ 800 ℃ 内的失重是由 CaCO₃ 的分解造成的。因此钢渣在碳化过程中生成的 CaCO₃ 含量可以根据 TG 曲线计算得到。由图 2(a)可知,钢渣中 CaCO₃ 的含量随着碳化时间的增长而增大,C1 钢渣样品中 CaCO₃ 含量为 3.43%,而经过 30 min 碳化预处理钢渣中 CaCO₃ 含量提升至 8.90%。这与前面 XRD 图谱的分析结果相互印证,从图 2(b)的拟合曲线中可以看出钢渣的碳化程度与时间成指数幂关系,且在碳化反应过程的前几分钟内吸收 CO₂ 速率较快,随着碳化反应时间延长固碳量的增长速率逐渐下降。

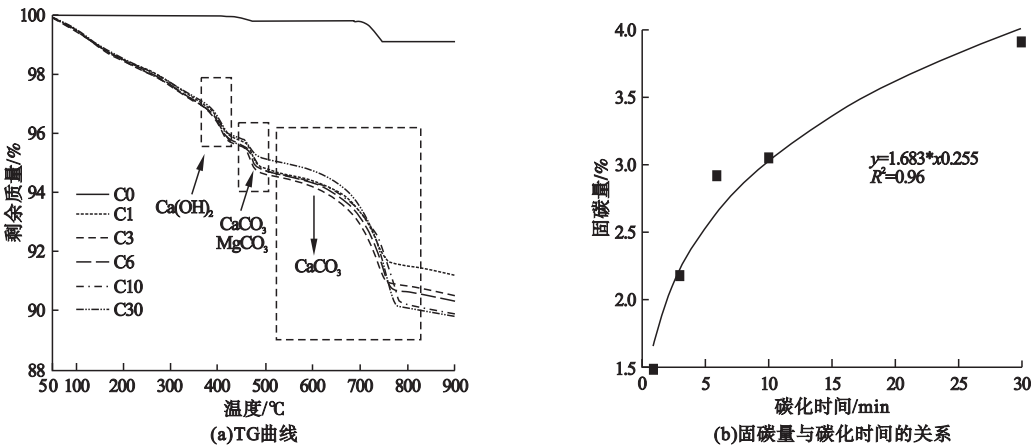


图 2 碳化预处理时间对固碳量的影响

Fig. 2 Effect of carbonation time on the CO₂ uptake of steel slag

2.2 碳化对钢渣微观结构的影响

图 3(a) ~ (f) 分别为碳化预处理 0 min、1 min、3 min、6 min、10 min、30 min 的钢渣 SEM 图片。根据 XRD 图谱中可以看出对钢渣进行碳化预处理后会生成大量 CaCO₃,但在图 3(b) ~ (d) 的 SEM 图像中并没有结晶良好的片状 CaCO₃ 存在,这可能是由于经过短时间的碳化预处理后形成的 CaCO₃ 结晶不良、颗粒较小或无特定形状。在图 3(e) 和 3(f) 的 SEM 图像中可以看出,在碳化预处理

10 min、30 min 后,有结晶较好的、颗粒分明的片状 CaCO₃ 生成,其粒径分别达到约 2 μm 和 3 μm,这主要是因为 CaCO₃ 颗粒的粒径随着碳化预处理时间的延长而逐渐变大,其形貌逐渐明显。同时随着对钢渣碳化时间的延长,钢渣的结构由疏松变得紧密,大孔数量减少,碳化产物逐渐增多,产物之间连接紧密。在 SEM 图像中还可以看到 C-S-H 凝胶的生成,这也与 TG 分析结果相对应。

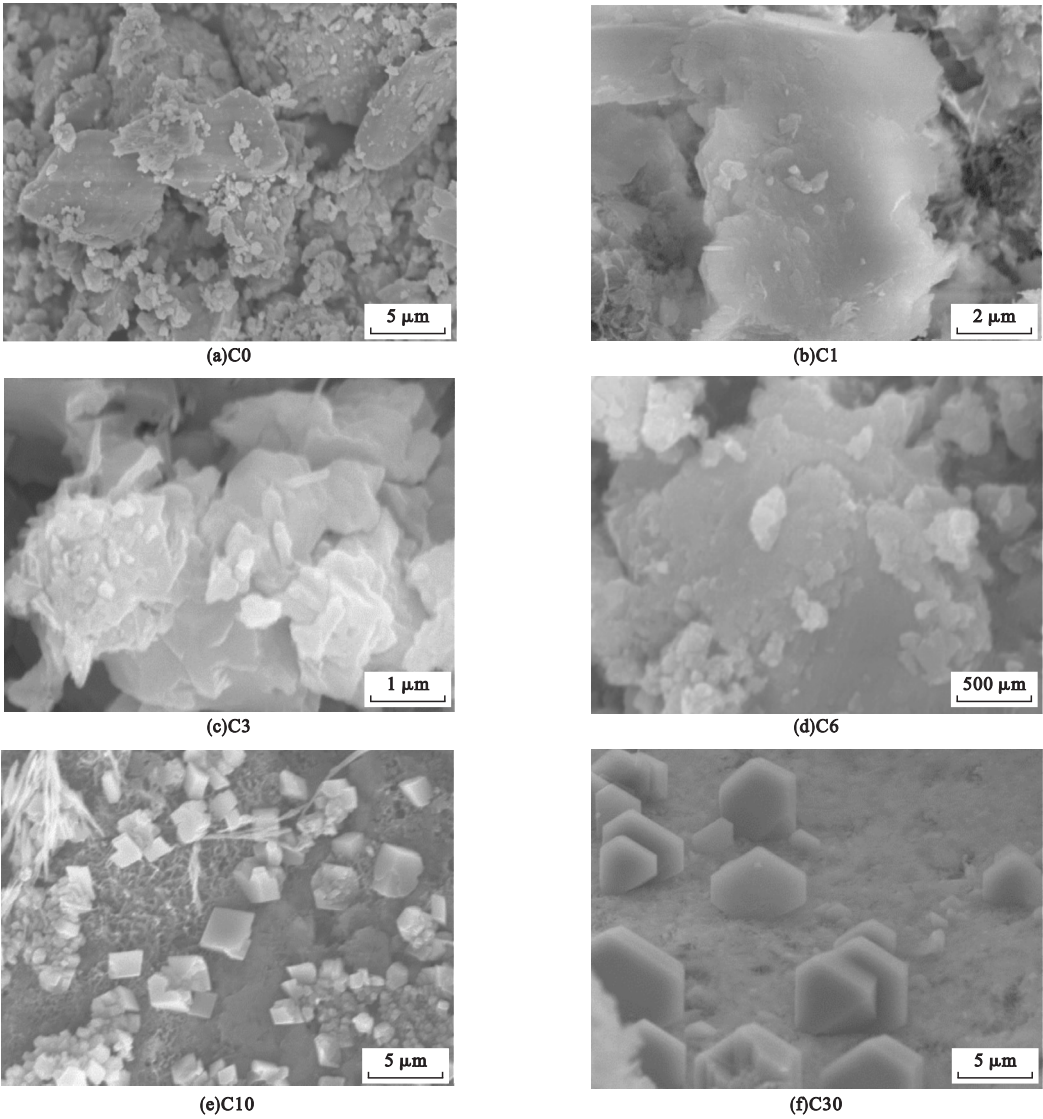


图3 钢渣碳化预处理不同时间的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of steel slag carbonated for different periods

2.3 碳化对钢渣体积安定性的影响

将取代率为 30% 碳化钢渣的净浆试块养护至 28 d 后煮沸 2 h,压蒸 3 h,试样的外观形貌如图 4 所示,C0、C1 和 C3 试块都分别出现了不同程度的膨胀破裂情况,这是由于对钢渣碳化预处理时间较短,钢渣中仍含有大量的 f-CaO、f-MgO,导致试块体积稳定性不良。而 C6、C10、C30 试块并没有出现膨胀破裂的情况,这是由于钢渣的碳化程度较高,其中的 f-CaO 和 f-MgO 与 CO₂ 反应相对完全,从而改善了其体积安定性。C6、C10、C30 试块的膨胀率分别为 0.38、0.26 和

0.21,达到了安全使用的要求。

2.4 碳化对钢渣水化活性的影响

将取代率为 30% 钢渣的砂浆试块养护至 3 d,7 d,28 d 后测试抗折强度和抗压强度,结果如 5 所示。结果表明,短时间的碳化预处理会提高钢渣的水化活性,掺加经碳化预处理 1 min 和 3 min 钢渣的胶砂试块,3 d 的抗压强度分别比参比样提高 11.9% 和 9.2%,28 d 的抗压强度分别比参比样提高 9.2% 和 6.9%。这是因为钢渣中的碱性矿物发生碳化反应后生成的方解石和 C-S-H 凝胶可以为水泥的水化进程提供更多成核点

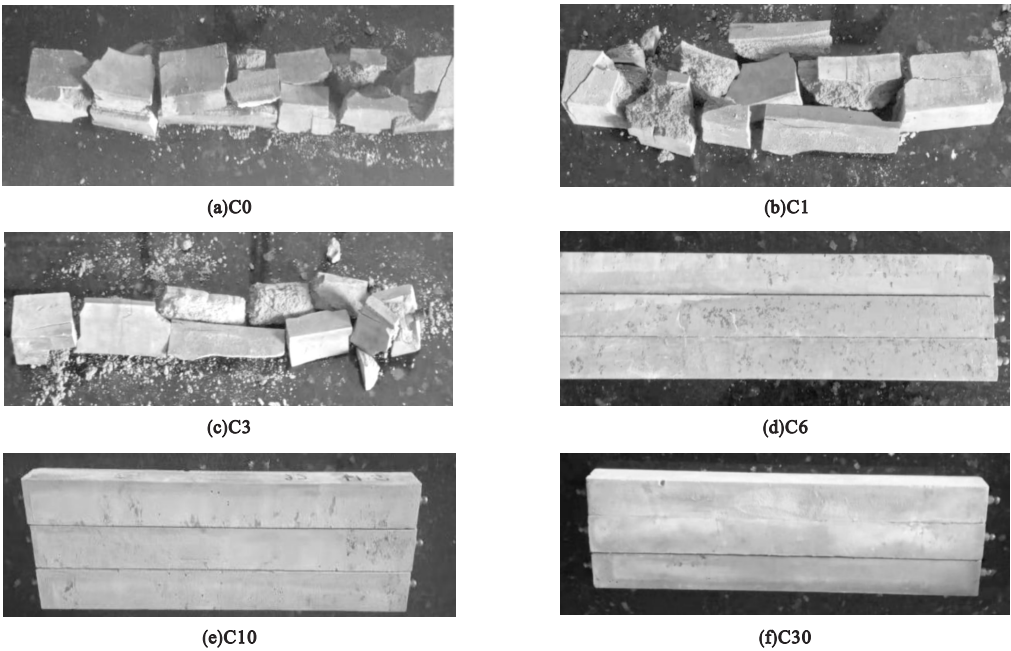


图 4 含碳化钢渣的净浆试块压蒸实验后的外观形貌

Fig. 4 Morphology of paste specimen containing carbonated steel slag after autoclaving test

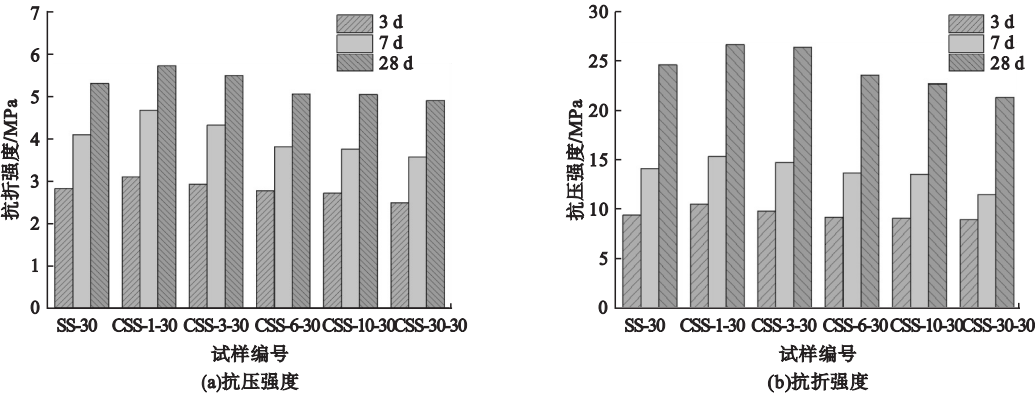


图 5 碳化钢渣水化活性的影响

Fig. 5 Effects of carbonation on hydration activity of steel slag

位,促进水泥的水化。随着钢渣碳化时间的延长,砂浆试块的强度逐渐下降,如掺加碳化30 min 的钢渣试块的3 d 和28 d 的抗压强度分别为参比样的93.6% 和86.6%。随着对钢渣碳化预处理时间的延长,钢渣中C₃S 和C₂S 等具有胶凝活性的矿物与CO₂ 过度反应,导致钢渣中具有胶凝活性的矿物成分减少,其负面效应超过了成核点位的积极效应,最终使钢渣的水化活性降低。

3 结 论

- (1)钢渣因富含钙、镁离子使其具有较高的碳化活性,易与CO₂ 发生反应。碳化反应中C₂S、C₃S、Ca(OH)₂ 及f-CaO、f-MgO 均与CO₂ 反应生成稳定的碳酸盐。
- (2)钢渣在碳化反应过程中的固碳量与碳化反应时间成正相关关系,在碳化反应过程早期吸收CO₂ 速率最快,随着碳化反应时

间延长固碳量的增长速度变缓,经过 30 min 碳化预处理钢渣固碳量达到 3.7%。

(3)碳化处理能够显著改善钢渣的体积安定性,且碳化程度越高,体积安定性越好;对钢渣进行短时间的碳化预处理会提高其水化活性。但随着碳化时间的延长,具有胶凝活性的矿物成分减少,其负面效应超过了成核点位的积极效应,最终使钢渣的水化活性降低,在实验范围内经过 6 min 的碳化处理钢渣的体积安定性合格,但 3 d 的抗压强度降低 4%。

参考文献

- [1] 李新创,李冰. 全球温控目标下中国钢铁工业低碳转型路径[J]. 钢铁,2019,54(8):224-231.
(LI Xinchuang,LI Bing. Low carbon transition path of China's iron and steel industry under global temperature-control target [J]. Iron and steel,2019,54(8):224-231.)
- [2] BONENFANT D, KHAROUNE L, SAUV E, et al. Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides [J]. International journal of greenhouse gas control, 2009,3(1):20-28.
- [3] HANEIN T, GALVEZ-MARTOS J, BANNERMAN M N. Carbon footprint of calcium sulfoalumin ate clinker production [J]. Journal of cleaner production,2018,172:2278-2287.
- [4] DOUCET F J. Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behavior in view of industrial mineral carbonation [J]. Minerals engineering, 2010,23(3):262-269.
- [5] FURLANI E, TONELLO G, MASCHIO S. Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics [J]. Waste management, 2010,30(8-9):1714-1719.
- [6] WANG Qiang, YAN Peiyu, MI Guidong. Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement [J]. Construction and building materials, 2012,35:8-14.
- [7] ISTERI V, OHENOJA K, HANEIN T, et al. Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues [J]. Science of the total environment, 2020,712:136208.
- [8] PAN S Y, ADHIKARI R, CHEN Y H, et al. Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation [J]. Journal of cleaner production, 2016,137:617-631.
- [9] BODOR M, SANTOS R M, KRISKOVA L, et al. Susceptibility of mineral phases of steel slags towards carbonation: mineralogical, morphological and chemical assessment [J]. European journal of mineralogy, 2013,25(4):533-549.
- [10] 邢琳琳. 钢渣稳定性与钢渣粗骨料混凝土的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2012.
(XING Linlin. Stability of steel slag and experimental research on steel slag coarse aggregate concrete [D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2012.)
- [11] JIANG Yi, LING Tungchai, SHI Caijun, et al. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete-a review [J]. Resources conservation and recycling, 2018,136:187-197.
- [12] BELHADJ E, DILIBERTO C, LECOMTE A. Properties of hydraulic paste of basic oxygen furnace slag [J]. Cement & concrete composites, 2014,45:15-21.
- [13] BRAND A S, ROESLER J R. Steel furnace slag aggregate expansion and hardened concrete properties [J]. Cement & concrete composites, 2015,60:1-9.
- [14] 孙鹏飞,房延凤,刘存顺,等. 碳化预处理钢渣体积稳定性和胶凝活性的影响[J]. 混凝土, 2020(9):69-72.
(SUN Pengfei, FANG Yanfeng, LIU Cunshun, et al. Effect of carbonation pretreatment on volume stability and hydration activity of steel slag [J]. Concrete, 2020,(9):69-72.)
- [15] ELONEVA S, TEIR S, REVITZER H, et al. Reduction of CO₂ emissions from steel plants by using steel making slags for production of marketable calcium carbonate [J]. Steel research international, 2009,80(6):415-421.
- [16] MO L, ZHANG F, DENG M, et al. Accelerated carbonation and performance of concrete made with steel slag as binding materials and aggregates [J]. Cement & concrete composites, 2017,83:138-145.
- [17] NIELSEN P, BOONE M A, HORCKMANS L, et al. Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure-microstructure and strength development [J]. Journal of CO₂ utilization, 2020,36:124-134.
- [18] JOHNSON D C, MACLEOD C L, CAREY P J, et al. Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation [J]. Environmental technology, 2003,24(6):671-678.
- [19] 刘然. 燃煤锅炉烟气中二氧化碳回收工艺[J]. 化工设计通讯, 2021,47(4):144-145.
(LIU Ran. Recovery process of carbon dioxide in flue gas of coal-fired boiler [J]. Resources and environment, 2021,47(4):144-145.)
(责任编辑:王国业 英文审校:唐玉兰)