

钢渣-粉煤灰固废复合碱激发胶凝材料矿化养护

宋夏, 赵传文, 宋雨佳, 郭亚飞, 孔啸

(南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏南京 210023)

摘要: 针对钢渣固废占用资源、污染环境的问题, 将钢渣与 CO₂ 矿化封存技术相结合可实现工业固废和 CO₂ 的资源化利用。通过研究钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料在自然和矿化养护条件下, 不同 CaO 和水玻璃掺量、水玻璃模数、矿化养护压力和时长对样品固碳率和抗压强度的影响, 发现当添加质量分数 15% CaO、4% 模数为 2.2 的水玻璃时, 样品的固碳率和抗压强度分别可达 7.86% 和 158 MPa, 有最佳综合性能。其中, CaO 掺量与样品的固碳率呈正比, 当不添加 CaO 时, 固碳率仅 0.35%; 当 CaO 掺量升至 15% 时, 固碳率可达 7.86%。可见, CaO 对固碳率的提升起决定作用。随着矿化养护压力升高, 固碳率由 4.82% 升至 7.86%。当矿化养护时间由 0.25 h 增至 1.5 h 时, 固碳率增幅 124%。XRD 结果表明, 矿化养护 28 d 后, Ca(OH)₂ 衍射峰消失, 方解石含量显著上升, 可见 Ca(OH)₂ 与 CO₂ 发生碳酸化反应, 生成大量具有较良好稳定性的方解石, 有效实现 CO₂ 封存。SEM 测试结果表明, 矿化养护后样品生成的大量方解石与 C-S-H 凝胶和粉煤灰玻璃体紧密地附着在一起, 利于提高抗压强度。通过压汞测试测定 CO₂ 养护前后孔隙分布, 相较自然养护, 矿化养护后样品的孔隙大幅下降, 矿化产物起好填充作用, 使样品的强度得到明显提升。结合经济性分析发现矿化钢渣-粉煤灰碱激发胶凝材料有好的综合性能与经济效益。

关键词: 钢渣; 矿化养护; CaO; 水玻璃; 碱激发胶凝材料; 粉煤灰

中图分类号: X705; TU526 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4772(2024)10-0089-11

Mineralization maintenance of steel slag-fly ash solid waste composite alkali-inspired cementitious materials

SONG Xia, ZHAO Chuanwen, SONG Yujia, GUO Yafei, KONG Xiao

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Aiming at the problems of steel slag solid waste occupying resources and polluting the environment, the combination of steel slag and CO₂ mineralisation and sequestration technology can achieve the resourceful use of industrial solid waste and CO₂. Through the study of steel slag-fly ash composite alkali-inspired cementitious materials in the natural and mineralisation maintenance conditions, different CaO and water glass dosing, water glass modulus, mineralisation maintenance pressure and length of time on the samples of the carbon sequestration rate and compressive strength of the samples, under the condition that the mass fraction of CaO and the modulus of the water glass of 2.2 are 15% and 4% respectively, it is found that the samples of carbon sequestration and compressive strength of the carbon sequestration rate and compressive strength of the samples are up to 7.86% and 158 MPa, respectively, with the best overall performance. Among them, CaO doping and the carbon sequestration rate of the samples are positively proportional to each other, when the doping mass fraction of CaO was 0, the carbon sequestration rate was only 0.35%. When the doping mass fraction of CaO was increased to 15%, the carbon sequestration rate was up to 7.86%, which shows that CaO plays a decisive role in the enhancement of carbon sequestration rate. With the increase of mineralisation maintenance pressure, the carbon sequestration rate increases from 4.82% to 7.86%. When the duration of mineralisation conditioning was increased from 0.25 h to 1.5 h, the increase of carbon sequestration rate was 124%. XRD results show that after 28 d of mineralisation maintenance, the diffraction peak of Ca(OH)₂ disappeared and the calcite

收稿日期: 2024-04-01; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS24040101

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52276120)

作者简介: 宋夏(1996—), 男, 江苏建湖人, 硕士研究生。E-mail: 1084291307@qq.com

通讯作者: 赵传文(1983—), 男, 山东临沂人, 教授, 博士。E-mail: czwzhao@njnu.edu.cn

引用格式: 宋夏, 赵传文, 宋雨佳, 等. 钢渣-粉煤灰固废复合碱激发胶凝材料矿化养护[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 89-99.

SONG Xia, ZHAO Chuanwen, SONG Yujia, et al. Mineralization maintenance of steel slag-fly ash solid waste composite alkali-inspired cementitious materials[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 89-99.



content increased significantly, which shows that $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonates with CO_2 , generating a large amount of calcite with better stability and effectively realizing CO_2 sequestration. The results of SEM test show that a large amount of calcite generated from the samples after mineralisation conditioning is closely attached with C-S-H gel and fly ash vitreous body, which is conducive to the improvement of compressive strength. The pore distribution before and after CO_2 conditioning is determined by mercury compression test. Compared with natural conditioning, the pore space of the samples after mineralisation conditioning decreases dramatically, and the mineralisation products play a good role in filling up, so the strength of the samples is significantly improved. Combined with the economic analysis, it is found that the mineralised steel slag-fly ash alkali-inspired cementitious material has good comprehensive performance and economic benefits.

Key words: steel slag; mineralization maintenance; CaO; water glass; alkali-stimulated cementitious materials; fly ash

0 引言

在全球范围, 由于温室气体的大量排放, 导致诸如海平面升高、极端天气增多等一系列生态问题, 而温室气体的主要成分是 CO_2 。因此降低大气中 CO_2 浓度, 实现可持续发展, 已成为当务之急。 CO_2 矿化封存技术是解决该问题的关键。 CO_2 矿化封存是仿照自然界岩石风化过程, 利用含 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 离子碱性金属氧化物, 将 CO_2 转化为稳定的固体碳酸盐, 达到 CO_2 减排的目的^[1]。研究初期, 常用硅灰石、蛇纹石、橄榄石等富含碱金属的天然矿物作为矿化封存原料^[2]。然而, 这会消耗大量矿产资源且需预处理。同时我国工业固废排放量逐年增加, 占用土地、污染环境, 还造成了巨大的资源浪费。因此在研究后期, 通常选择工业固废作为矿化封存的原料。

由于钢渣有类似于水泥熟料的组分 (C_3S 和 C_2S 等^[3]), 用钢渣替代水泥熟料制备胶凝材料可实现大量废弃的、占用土地的钢渣资源的高效回收, 也利于钢铁行业的可持续发展, 既节省资源, 又保护环境^[4-6]。NIKLIÖC等^[7]使用 0~40% 的电炉钢渣与粉煤灰混合制备水玻璃碱激发复合胶凝材料。研究发现掺加 30% 钢渣时试件的抗压强度最大。由于钢渣含可溶性的 Ca^{2+} , 利于 C-A-S-H 等凝胶形成, 改善材料力学性能。CRISTELO 等^[8]首次使用未经处理的钢渣颗粒作为骨料, 以磨细的钢渣微粉作为前驱体制备碱激发新型钢渣砂浆复合材料。结果表明, 当粉煤灰和钢渣质量分数各为 50% 时, 水化反应效率最高, 且钢渣做骨料时有比普通硅砂更好的力学性能。樊传刚等^[9]利用钢渣、碱性激发剂、无水石膏质量分数分别为 90%、5%、5%, 混合配制了钢渣水泥材料, 发现自然养护 28 d 抗压强度可达 17 MPa。此外, HU 等^[10]发现加入水玻璃可加速钢渣中玻璃相网络结构解聚, 同时水玻璃中活性硅酸盐与钢渣中溶出的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等结合生成 C-S-H 和 C-A-S-H 凝胶, 促进钢渣的水化反应^[11-12]。可见, 用钢渣取代水泥熟料制备胶凝材料有可行

性, 但目前研究主要针对以钢渣为原材料制备的碱激发胶凝材料力学性能, 对于钢渣的固碳性能鲜有研究。

宋佳奕等^[13]研究粉煤灰-钢渣-水泥复合胶凝材料固碳性能, 发现 CO_2 养护压力由 0.2 MPa 升至 2 MPa 时, 固碳率由 6.05% 升至 8.77%, 提升了 45%。表明以钢渣为原料制备的复合胶凝材料有一定 CO_2 封存能力, 且其固碳率与矿化养护压力呈正比。因此利用钢渣固废代替天然矿物进行 CO_2 矿化封存是可行的, 但其未对钢渣矿化封存的机理进行深入研究。综上, 现有研究多围绕钢渣水化反应过程和抗压强度分析展开, 关于钢渣 CO_2 矿化养护的固碳性能和反应机理研究少, 需进一步系统研究。

笔者以 CaO (纯度 98%) 和水玻璃为碱激发剂, 用粉煤灰作为胶凝材料, 风碎钢渣为惰性骨料, 研制出一种有高强度的复合碱激发胶凝材料。研究 CaO 和水玻璃配比、矿化养护压力和矿化养护时长等因素对复合碱激发胶凝材料固碳能力和抗压强度影响, 以得到复合碱激发胶凝材料中碱性激发剂最佳配比。本研究探索的复合碱激发胶凝材料可大幅减少 CO_2 排放且有高强度, 极大程度提高产品的综合性能。

1 试验

1.1 试验材料及其配比

试验所用钢渣风碎渣 (Steel Slag, SS)、粉煤灰和氧化钙的化学成分分析见表 1。钢渣风碎渣购自安徽省马鞍山钢铁厂, 平均粒径 178.5 μm , 主要为 CaO 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 ; 粉煤灰购自河南省巩义市铂润耐火材料有限公司, 平均粒径 55.9 μm , 主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 。

碱激发胶凝材料配比见表 2, 分别以氧化钙和钠型水玻璃 (液体) 为碱激发剂, 水玻璃购自河南省郑州市恒源新材料有限公司, 化学式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, 其中 n 为 3.3。总质量不变前提下, 分别控制氧化钙和水玻璃的比例, 达到固碳率和抗压强度最优配比, 试验 CO_2 气体纯度 99.9%。

表 1 原料主要化学成分质量分数

Table 1 Chemical composition mass fractions of raw materials

%

样品	CaO	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	其他
氧化钙 (粉状)	98.000	—	—	—	—	—	—	2.000
粉煤灰	5.665	2.103	15.339	—	0.856	45.106	24.221	6.710
钢渣	53.749	0.498	3.368	0.776	23.379	11.940	1.249	5.041

表 2 碱激发胶凝材料配比

Table 2 Ingredients for alkali-activated cementitious materials

样品	质量/g					水玻璃模数	水灰比
	钢渣	粉煤灰	氧化钙	水玻璃	水		
Y-1	180	420	0	0	130	2.2	0.216
Y-2	180	306	90	24	185	2.2	0.308
Y-3	180	396	0	24	135	2.2	0.225
Y-4	180	366	30	24	130	2.2	0.216
Y-5	180	336	60	24	160	2.2	0.266
Y-6	180	330	90	0	135	2.2	0.225
Y-7	180	282	90	48	160	2.2	0.266
Y-8	180	258	90	72	160	2.2	0.266
Y-9	180	330	90	24	135	1.0	0.225
Y-10	180	306	90	24	130	1.4	0.216
Y-11	180	282	90	24	160	1.8	0.266

1.2 样品制备

图 1 为复合碱激发胶凝材料试块制备的工艺流程。将称量好的原料 (钢渣风碎渣、粉煤灰、氧化钙和水玻璃) 以相应配比分别置于独立的备料筐中, 随后将上述原料混合, 并加适量水搅拌均匀,

得到净浆料, 再将润滑油涂在三联不锈钢模具 (50 mm×50 mm×50 mm) 内侧, 将充分搅拌后的净浆料倒入三联不锈钢模具中静置 24 h 后, 取出砌块称重, 随后将砌块置于 20~25 °C 环境下自然养护 3 d, 得到自然养护样品。

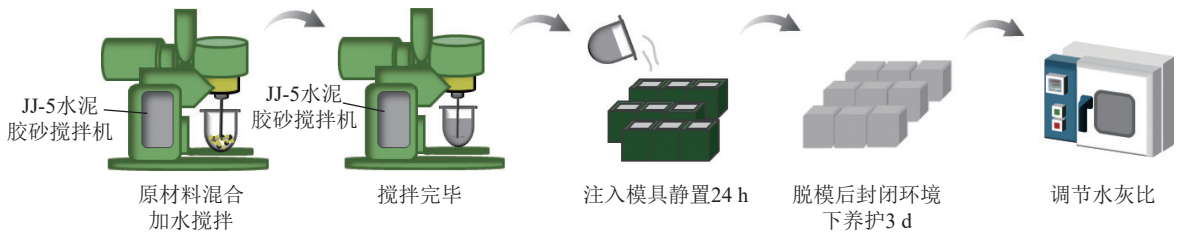


图 1 砌块的制备流程

Fig. 1 Preparation process of blocks

将自然养护后砌块放入 80 °C 的烘箱 6 h 进行预养护处理, 称量预养护前后砌块的质量, 将剩余水灰比调至 0.25^[14], 得到预养护样品。剩余水灰比计算方法如下:

$$\frac{w}{b} = \frac{M - \frac{M_0}{1 + w/b_0}}{M} \quad (1)$$

式中, w/b 为剩余水灰比; M 为烘干后碱激发胶凝材料质量, g; M_0 为碱激发胶凝材料初始质量, g; w/b_0 为碱激发胶凝材料初始水灰比。

1.3 矿化养护试验方法和工况

复合碱激发胶凝材料在高压反应釜中进行矿化养护试验。图 2 为矿化养护反应试验系统, 该系统由 CO₂ 气源、真空泵、反应罐和压力显示表组成,

其中高压反应釜容积 2.1 L。试验流程如下,先对待测样品进行称重,再将预养护后样品放入高压反应釜并密封,然后启动真空泵将反应釜抽真空至 -0.09 MPa 后悬停静止 3 min,以检查釜中气密性完好。随后关闭真空阀,打开 CO_2 进气阀,将 CO_2 气体压力调整在设定范围 ($P=0.1 \sim 1.0$ MPa),并进行一定时间 ($t=0.25 \sim 1.50$ h) 养护。养护结束后,关闭 CO_2 进气阀,打开排气阀,直至压力测量表显示压力为 0,再打开反应釜,得到不同工况下矿化养护后的样品。取出样品再次称重,并测定其抗压强度。

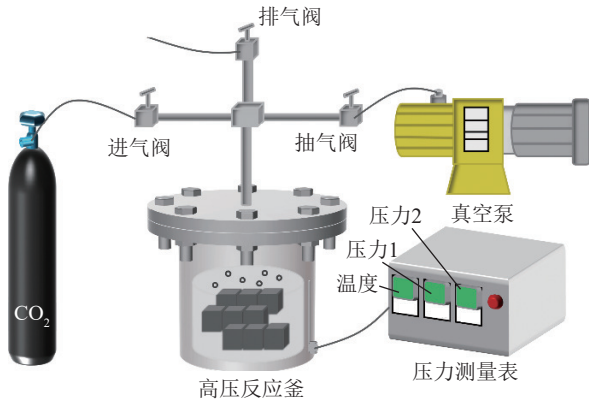


图2 矿化反应试验系统

Fig. 2 Experimental setup of mineralization reaction

1.4 砌块强度测试与理化性质表征

参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》测试样品抗压强度,测试平台为 100 kN WDW 系列-100,负载速率 1 kN/s。每个工况下测试 3 个样品 ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 抗压强度,取其平均值作为最终结果。

剩余水灰比是试块排除原有部分水分后其剩余水质量与原质量的比,通过称量反应前后混凝土试块的质量,由式(1)计算得到。

固碳率是碱激发胶凝材料对 CO_2 的固定能力,是 CO_2 养护后样品质量的变化率。通过称量矿化反应前后样品的质量,计算方法如下:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ω 为固碳率,%; m_1 为矿化前试块质量, g; m_2 为矿化后试块质量, g。

水玻璃模数表示水玻璃中二氧化硅与碱性氧化物(氧化钠或氧化钾)物质的量的比值,水玻璃分子式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$,其中 n 为水玻璃模数,计算方法如下:

$$n = \frac{\frac{26.1}{60}}{\frac{7.96}{62} + \frac{x}{80}} = \frac{34.8}{10.24 + x} \quad (3)$$

其中, x 为向 $n=3.3$ 的每 100 g 水玻璃溶液中加入 NaOH 的质量, g。将调整好 n 的水玻璃溶液静置 10 min,待其冷却以备后续使用。

材料中物相组分测定用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 ADVANCE 检测仪, X 射线衍射 (XRD) 光谱扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。利用德国蔡司公司的 Tescan Mira4 和蔡司 Sigma300 (SEM) 对样品的表观形貌进行测定,放大倍数 $5 \sim 300\,000$,所获得的电子图像分辨率达 3 nm。用美国麦克公司 AutoPore Iv9510 高性能全自动压汞仪测定材料内部的孔隙度和孔隙分布,接触角为 130° ,测试压强为 227.53 MPa,测试时为全自动模式。压汞测试 (MIP) 前,需对养护后样品破碎取样为直径 $0.5 \sim 2.0$ mm 的微粒,放入无水乙醇中止其水化反应。在进行孔隙分布试验前,放入 80°C 的真空干燥箱干燥 24 h 直至样品质量恒定,孔隙内部水分消失。

2 结果与分析

2.1 CaO 掺量对胶凝材料性能影响

图 3 显示了矿化养护压力为 0.7 MPa、矿化养护时长 1 h、剩余水灰比 0.25、水玻璃掺量 4%、水玻璃模数 2.2 时,不同 CaO 掺量样品自然养护和矿化养护后固碳率和抗压强度。

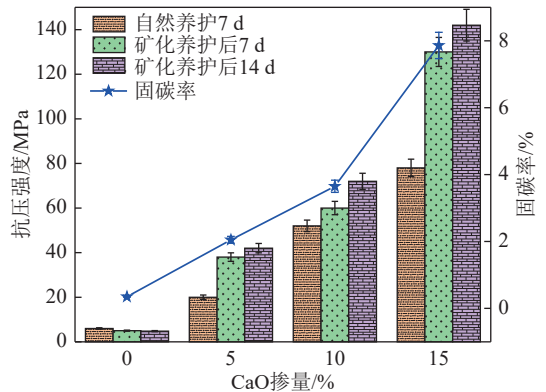


图3 不同 CaO 掺量自然养护和矿化养护后固碳率和抗压强度

Fig. 3 Carbon sequestration rate and compressive strength after natural and mineralized curing with different CaO dosages

由图 3 可知,样品的固碳率与 CaO 掺量呈正比,随着 CaO 掺量上升,样品的固碳率显著升高,当不掺加 CaO 时,固碳率仅 0.35%;当 CaO 掺量升至 15% 时,固碳率可达 7.86%,可见, CaO 对固碳率的提升起决定作用。研究表明,样品的 CaO 组分含量与其 CO_2 封存能力呈正相关^[15]。在样品制备过程中, CaO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与

CO₂ 进一步发生碳酸化反应形成大量稳定的方解石 (CaCO₃), 实现 CO₂ 封存。随着 CaO 掺量增加, Ca(OH)₂ 生成量也随之增加, 导致更多 CO₂ 与之反应, 显著提高样品固碳性能。

样品的抗压强度也与 CaO 掺量呈正比。随着 CaO 掺量从 0 增至 15%, 自然养护和矿化养护后样品的抗压强度均显著提升。当 CaO 掺量由 10% 增至 15% 时, 矿化养护 7 和 14 d 后样品的抗压强度分别由 60 和 72 MPa 增至 130 和 142 MPa。综上, 当 CaO 掺量 15% 时, 样品达最优的力学性能。一方面, 由于 CaO 等化合物的引入可加速粉煤灰的溶

解, 形成 C-S-H 相和 C-A-S-H 相^[16], 加速水化反应; 另一方面, 样品发生碳酸化反应生成的大量方解石与 C-S-H 凝胶紧密包裹, 大幅提高结构密实度, 提升了材料力学性能。

表 3 为本研究与相似体系方法和工艺过程制备的碱激发胶凝材料性能效果对比。可知笔者制备的钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料有极高抗压强度, 在自然养护与矿化养护条件下, 抗压强度都显著高于其他工艺过程制备的材料。固碳率也在高水平, 总体上, 笔者研发的复合碱激发胶凝材料有极佳的综合性能。

表 3 相似体系方法与工艺过程制备碱激发胶凝材料性能效果对比

Table 3 Comparison of performance effects of similar systematic methods and processes for preparation of alkali-inspired cementitious materials

固废(原料)	碱激发剂	固碳率/%	自然养护抗压强度/MPa	矿化养护抗压强度/MPa	研究来源
钢渣、粉煤灰	CaO、水玻璃	7.86	78.0	142.0	本研究
钢渣	Na ₂ SiO ₃ 、NaOH和Ca(OH) ₂	—	26.5	—	文献[17]
钢渣、矿渣	水玻璃	—	40.0	—	文献[3]
钢渣、粉煤灰	水泥	8.77	8.0	20.0	文献[13]
钢渣、粉煤灰	电石渣	9.22	35.0	46.0	文献[18]
高炉渣、粉煤灰	NaOH、Ca(OH) ₂ 和水玻璃	5.09	—	7.6	文献[19]

2.2 水玻璃模数影响

图 4 描述了矿化养护时长 1 h、矿化养护压力 0.7 MPa、剩余水灰比 0.25、CaO 掺量 15%、水玻璃掺量 4% 时, 不同水玻璃模数的样品自然养护和矿化养护后固碳率和抗压强度。

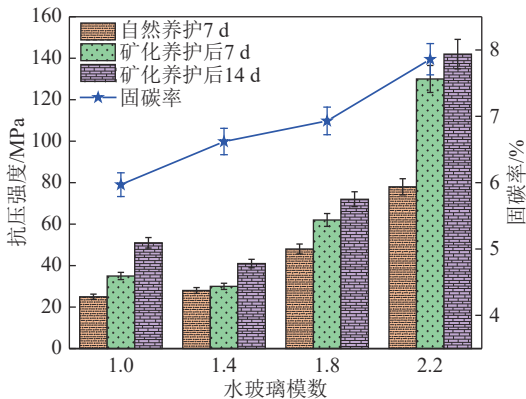


图 4 不同水玻璃模数自然养护和矿化养护后固碳率和抗压强度

Fig. 4 Carbon sequestration rate and compressive strength after natural and mineralized curing with different water glass moduli

如图 4 所示, 样品的固碳率与水玻璃模数呈正比, 当水玻璃模数从 1.0 增至 2.2 时, 固碳率从

5.97% 增至 7.86%, 原因是随着水玻璃模数 n 增加, 水玻璃溶液的碱性增强, 而碳酸化反应实质上是 CO₂ 在水介质发生酸碱中和反应, 浆液中原 pH 越高, 矿化反应速率越快, 可固定 CO₂ 量越大, 固碳率越高^[20]。矿化养护完成后, 反应产物的晶体形态会逐渐由不规则变为规则^[21], 这种转变使材料内部结构更致密, 提升了后续强度, 使其力学性能明显优于自然养护。水玻璃模数增加促使样品的抗压强度也呈上升趋势。当模数为 2.2 时, 矿化养护 7 和 14 d 后样品强度达到峰值, 分别为 130 和 142 MPa。该现象的原因是, 随着水玻璃模数增加, 水玻璃溶液提供的 [SiO₄]⁴⁻ 增加, 导致反应产物中硅氧键比例增多, 因此材料力学性能得到提高^[22]。

2.3 水玻璃掺量影响

图 5 是矿化养护时长 1 h、矿化养护压力 0.7 MPa、剩余水灰比 0.25、CaO 掺量 15%、水玻璃模数 2.2 时, 不同水玻璃掺量样品自然养护和矿化养护后固碳率和抗压强度。

由图 5 可知随着水玻璃掺量增加, 固碳率呈现先上升后下降趋势, 由最初的 6.28% 到水玻璃掺量 4% 时的 7.86%, 降至水玻璃掺量为 12% 的 5.71%。原因是水玻璃溶液提供的碱性环境使大量活性固碳

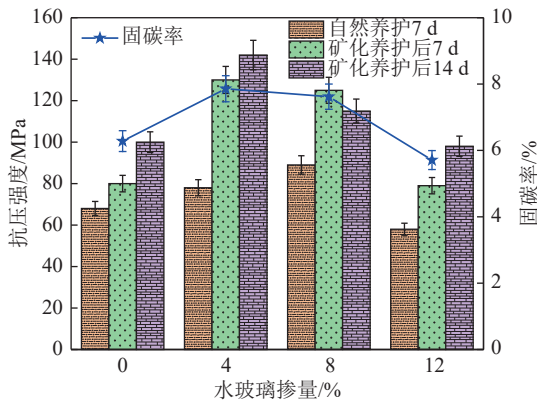


图5 不同水玻璃掺量自然养护和矿化养护后固碳率和抗压强度

Fig. 5 Carbon sequestration rate and compressive strength after natural and mineralized curing with different water glass dosages

组分可以溶解到孔隙液中参与矿化反应, 实现固碳效果, 但当水玻璃过量时, 大量 C-S-H 凝胶附着在颗粒表面, 使第二加速反应阶段被大幅抑制, 活性固碳组分的溶解大量减小, 导致固碳率降低^[19]。水玻璃掺量变化对于样品的抗压强度也影响显著, 水玻璃掺量 4% 时, 矿化养护 7 和 14 d 样品的抗压强度达到峰值, 分别为 130、142 MPa, 而当水玻璃掺量 12% 时, 相同工况下样品的抗压强度降至 79 和 98 MPa。由于液体水玻璃激发剂能提供 OH^- , 促进强碱激发; 同时还能提供 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 促进 C-S-H 凝胶产生以加速水化反应, 显著提高钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料强度^[22]。然而, 水玻璃掺量过高时, 其产生的强碱会对设备有强烈的侵蚀作用, 还使水化反应过快导致初凝时间过短^[23-24], 样品表面产生裂纹, 后期硬度难保证。综上, 当水玻璃掺量 4% 时, 样品的综合性能最佳。

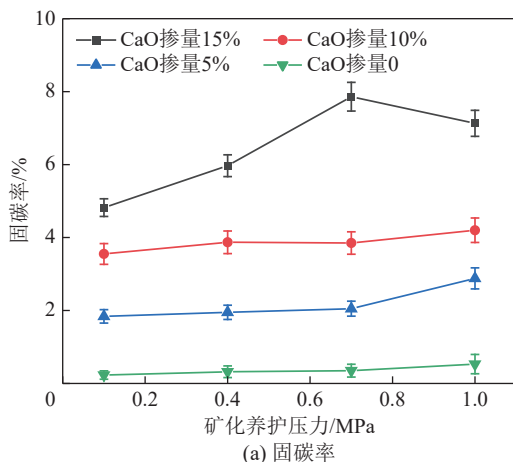
2.4 矿化养护压力影响

图6 探究矿化养护时长 1 h、剩余水灰比 0.25、

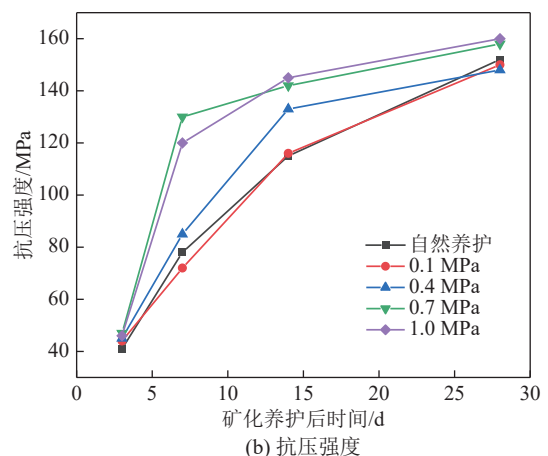
水玻璃掺量 4%、水玻璃模数 2.2 时, 不同矿化养护压力对样品固碳率及抗压强度影响。

图6 (a) 结果表明, 样品固碳率与矿化养护压力呈正相关, CaO 掺量 15% 时, 固碳率增幅最显著, 由最初的 4.82% 升至 7.86%。该趋势可能由于 CO_2 矿化养护压力的增加促进样品内部空隙扩散^[13], 使 CO_2 在样品内部扩散更深入, 更多 CO_2 参与反应, 促使固碳率随之上升。随着矿化反应进行, 反应程度也随着 CO_2 养护压力的提高而加深。当矿化养护压力达到 0.7 MPa 时, CO_2 在样品中已基本完全扩散, 并与材料中 Ca^{2+} 充分反应。随着压力上升, 样品的孔隙结构变化, 导致 CO_2 无法完全进入试件内部^[25]。因此当矿化养护压力升至 1 MPa 时, 固碳率逐渐下降。综上, 在一定范围内, CO_2 矿化养护压力增加可促进固碳率的提升, 但当矿化养护压力增至一定程度时, 固碳率会呈现下降趋势。随着 CaO 掺量增加, 在相同矿化养护压力下, 样品固碳率也显著增加。当 CaO 掺量为 10% 和 0 时, 固碳率增长幅度小, 且当 CaO 掺量为 0 时, 样品固碳性能很小。然而掺杂 15% CaO 后, 样品固碳率得到明显优化, 尤其在矿化养护压强 0.7 MPa 时, 固碳率最高可达 7.86%。

由图6 (b) 分析 CaO 掺量 15% 的样品不同矿化养护压力下抗压强度的变化。可知, 养护 28 d 时, 自然养护和不同矿化养护压力下样品的抗压强度均达 140 MPa 以上。抗压强度与矿化养护压力呈正相关, 矿化养护压力为 0.7 和 1.0 MPa 样品的力学性能明显优于其他样品, 在矿化养护 28 d 后抗压强度分别达 158 和 160 MPa。原因是矿化养护强度的提升来源于矿化反应对孔隙结构的改善, 更高的矿化养护压力说明有更多 CO_2 参与反应, 生成更多方解石 (CaCO_3), 提高材料抗压强度^[19]。综上, 当 CaO 掺量 15%、矿化养护压力 0.7 MPa、养护天数



(a) 固碳率



(b) 抗压强度

图6 不同矿化养护压力下固碳率和抗压强度

Fig. 6 Carbon sequestration rate and compressive strength at different mineralization conservation pressures

28 d 时, 固碳率和抗压强度可达到理想水平。

2.5 矿化养护时长影响

矿化养护时长是影响复合碱激发胶凝材料性能的重要因素, 图 7 体现了矿化养护压强为 0.7 MPa、剩余水灰比为 0.25、水玻璃掺量为 4%、水玻璃模数为 2.2 时样品不同矿化养护时长下固碳率和抗压强度。如图 7 (a) 结果显示, 随着矿化养护时长增加, 样品的固碳率呈上升趋势。表明延长矿化养护时长同样可有效提高样品固碳率, 对于

样品的矿化养护有积极意义。其中在 CaO 掺量 15% 时, 固碳率增幅最显著, 由最初的 3.50% 升至 7.86%, 涨幅可达 124%。当样品未掺杂 CaO 时, 其固碳率接近于 0。由于矿化反应在前 1 h 内已基本完成, 随着反应时长的延长, 生成的 CaCO_3 会覆盖 CO_2 进入试件内部的通道, 形成产物层^[18], 阻碍了反应继续进行。这导致固碳率的提升幅度逐渐降低, 甚至有所下降。因此将矿化养护时长控制在 1 h 最合理。

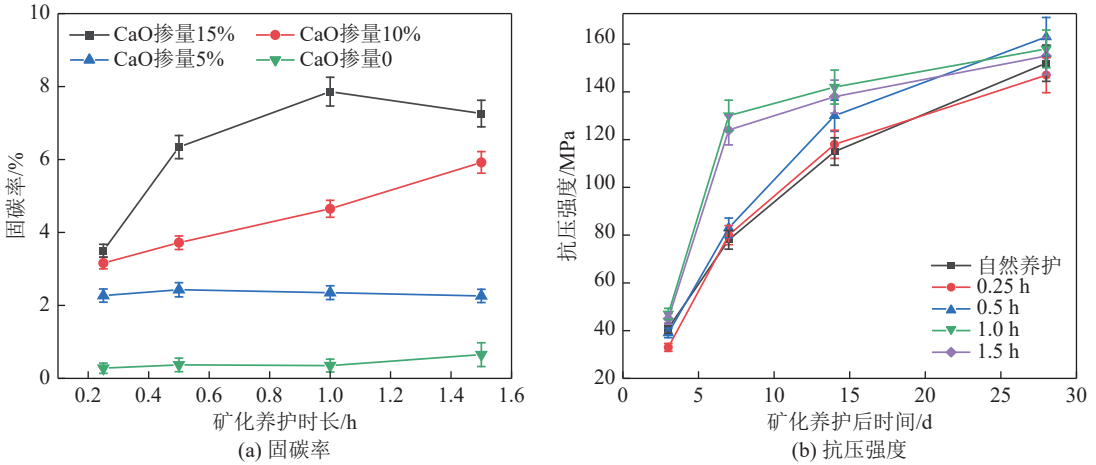


图 7 不同矿化养护时长下固碳率和抗压强度

Fig. 7 Carbon sequestration rate and compressive strength at different mineralization conservation durations

由图 7 (b) 可知当 CO_2 矿化养护时长达 1 h 时, 样品不同养护天数下抗压强度均达到峰值。若矿化养护时长低于 0.5 h, 则矿化养护后 7 d 的抗压强度低。原因是反应时间过短, 导致样品表面碳酸化反应活跃, 形成 CaCO_3 屏障, 阻碍了样品内部的 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 的完全反应, 随后与自然养护一样进行水化反应。当矿化养护时长超过 1 h 后, 养护天数 3~7 d 的抗压强度陡增, 而 7~28 d 的抗压强度增长趋势逐渐平缓。矿化养护压力为 0.7 MPa 时, 样品与 CO_2 得以充分接触, 实现完全矿化反应, 因此 3~7 d 的抗压强度显著提升。然而, 在此期间, 样品中水分子被大量消耗, 水化反应不完全, 导致 C-S-H 凝胶等生成量减少, 影响钢渣、粉煤灰玻璃体和方解石的良好胶结, 导致后期抗压强度增长缓慢。综上, 增加矿化养护时长利于提升试件的性能。

2.6 理化性质表征分析

为分析钢渣-粉煤灰固废复合碱激发胶凝材料自然养护和矿化养护后物理和化学性质的变化, 对 CaO 掺量 15%、水玻璃模数 2.2、水玻璃掺量 4%、矿化养护压强 0.7 MPa、矿化养护时长 1 h 的样品进行 XRD、SEM 和 MIP 表征。

2.6.1 XRD 分析

对自然养护 28 d 及矿化养护后 28 d 的样品进行 XRD 表征测试。如图 8 的所示, 在自然养护和矿化养护过程中, 钙的物相存在显著差异。

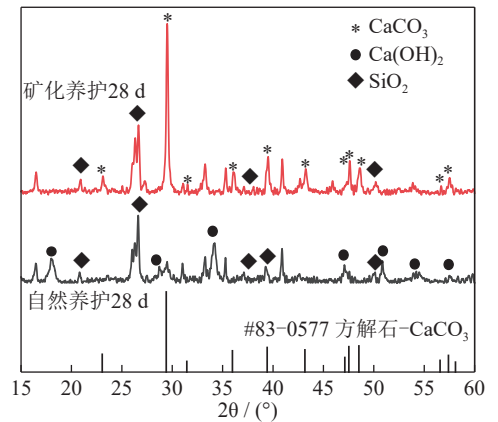
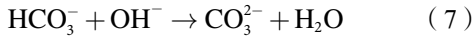
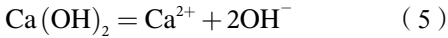
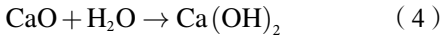


图 8 自然养护和矿化养护样品的 XRD 分析

Fig. 8 XRD analysis of natural and mineralized conservation samples

自然养护 28 d 的样品主要由熟石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 组成, 未生成 CaCO_3 。矿化养护 28 d 后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰消失, 方解石 (CaCO_3) 含量显著上升, 同

时在 29 °处出现强度明显的 CaCO_3 产物峰, 表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 发生碳酸化反应, 生成了大量有较好稳定性的方解石^[26], 有效实现 CO_2 封存^[27]。该反应机制如式(4)~式(8)所示。综上, 钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料有好的 CO_2 封存能力, 与前文对固碳率研究结果一致。



2.6.2 SEM 分析

为进一步研究样品矿化养护前后微观形貌发展, 图9展示了自然养护 28 d 和矿化养护后 28 d 条件下 SEM 图像。如图9(a)所示, 自然养护的样品呈现层状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和相互交错的针状的钙矾石, 试件整体结构以层状为主, 方解石含量低。自然养护条件下产生的水化产物主要为蜂窝状的 C-S-H 凝胶。图9(b)中, 经矿化养护的样品, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙矾石基本消失, 方解石含量增多, 并聚集在孔隙和孔洞表面, 阻碍 CO_2 向内传递, 导致原本较松散的粉煤灰玻璃体、C-S-H 凝胶与方解石间紧密结合, 形成致密的结构体。因此矿化养护后, 样品的力学性能得到明显改善, 上述试验得到证实。由于方解石的标准菱面体形态在没有任何添加剂条件下形成, 本试验中标准立方体型的方解石不明显的原因是工业固废复杂组分中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子的影响^[28]。

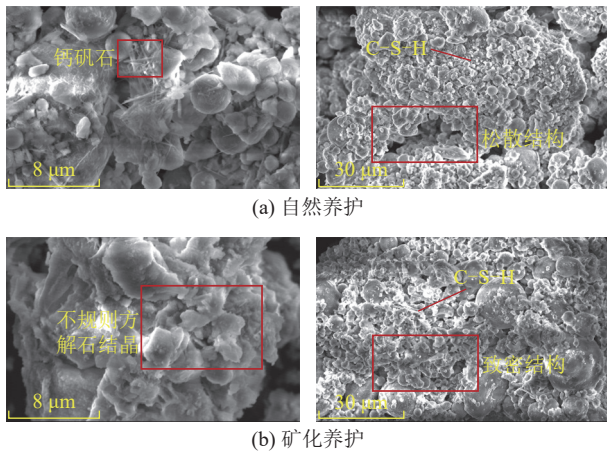


图9 自然养护和矿化养护样品的电镜图像

Fig. 9 Electron microscope images of naturally conserved and mineralized conserved samples

2.6.3 MIP 分析

图10显示了矿化养护前后样品的孔隙变化。由图10可观察到, 矿化养护后样品累计孔容减少。

在 100 nm 以下, 矿化养护后样品的孔隙显著减小, 尤其是当孔径小于 70 nm 时减小速率更高, 表明矿化产物起有效填充孔隙的作用^[29]。由于体系强度主要受纳米级微孔影响, 这解释了矿化后样品强度的显著提升。与 SEM 分析一致, 图9中显示的方解石对孔隙填充效应也被证实。在 100 ~ 200 nm 内, 孔隙体积减小的程度小。在微米级内, 当孔径大于 10 μm 时, 矿化养护后样品的孔隙体积显著减少。孔径大于 200 nm 的孔在 CO_2 扩散中起主导作用^[13], 这些孔隙可连接形成气体扩散的主要通道, 利于 CO_2 传输^[29], 是影响碳酸化深度和速度的主要因素, 因此随着矿化时长增加, 孔隙通道逐渐缩小, 导致固碳速率增长缓慢。总体上, 孔隙分布下降主要发生在纳米级内的孔径, 同时微米级范围的孔径也略微减少。

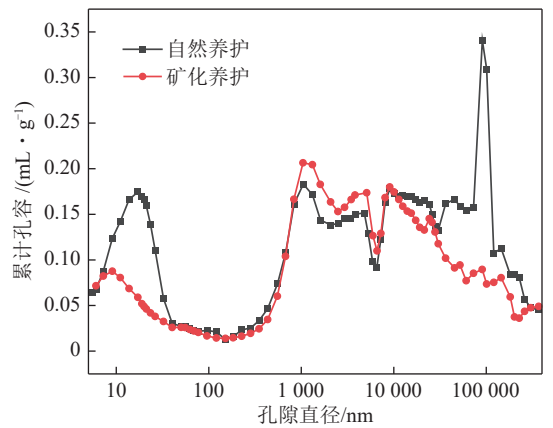


图10 自然养护和矿化养护样品的孔隙分布

Fig. 10 Pore distribution of naturally conserved and mineralized conserved samples

2.7 反应机理分析

通过分析钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料抗压强度测试、固碳率测试及微观表征结果, 得出钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料水化反应和 CO_2 矿化反应的机理示意(图11)。在水化过程中, CaO 和水玻璃中 Na_2O 与水反应生成碱性极强的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH , 释放大量的氢氧根离子, 营造出一种高碱性环境。由于在高碱性环境中, OH^- 离子于去除钙和硅酸盐矿物的表面氧化物, 促使钙离子和硅离子从固体颗粒或矿物中释放出来, 并溶解在水溶液。因此在碱性环境下, 钢渣和粉煤灰中 Ca^{2+} 、 Si^{3+} 离子析出加速。同时水玻璃溶液还提供 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 等离子, 促进水化反应的进行。水化反应生成的大量 C-S-H 凝胶将粉煤灰玻璃体、钢渣微粒和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等胶结在一起, 形成结构较松散的水化聚合物。

在矿化过程中, CO_2 先与水化聚合物表面发生

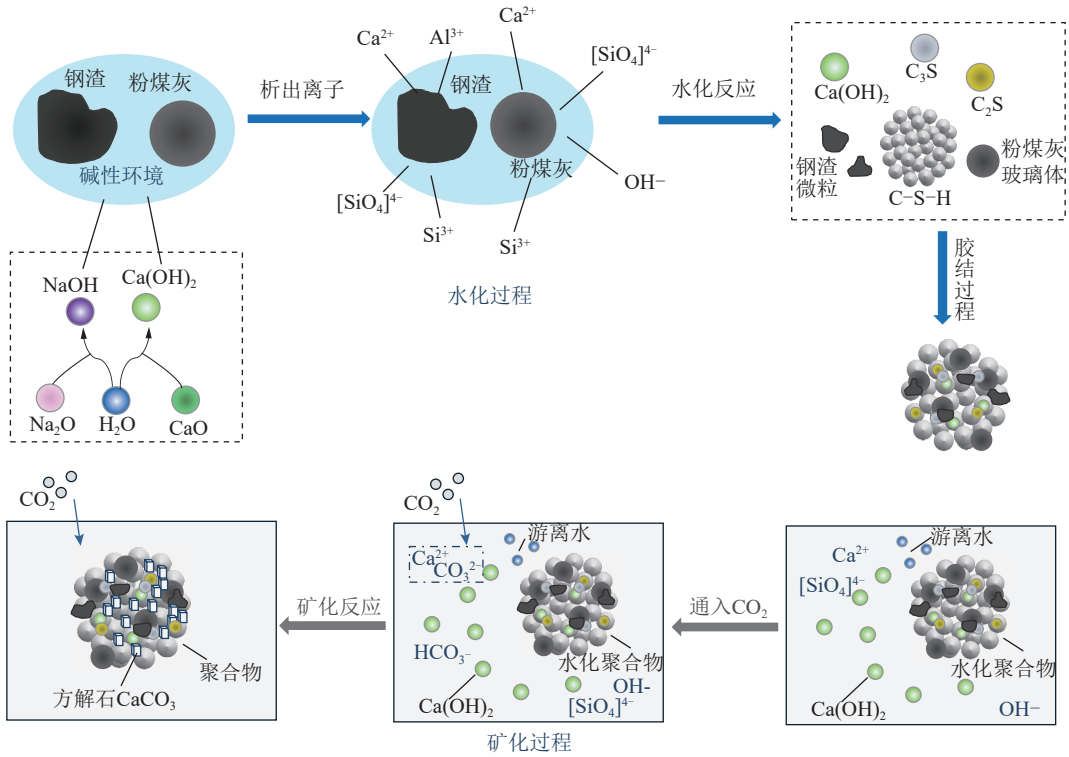


图 11 水化过程和矿化过程的反应机理

Fig. 11 Reaction mechanism diagram of hydration and mineralization processes

吸附反应，形成碳酸盐 (CO_3^{2-}) 和碳酸氢盐 (HCO_3^-) 等化合物。随后，由于温度、pH 值等因素的影响，这些 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 与 Ca(OH)_2 中析出的 Ca^{2+} 离子结合，形成大量不规则方解石 (CaCO_3)，这种碳酸盐矿物相更加稳定，起到长期稳定封存 CO_2 的作用。同时，这些 CaCO_3 填充了聚合物中部分大孔隙，均匀地覆盖在聚合物表面，改善了原本松散的水化聚合物结构，形成致密结构体。

2.8 经济性分析

2.8.1 投资成本分析

以安徽马鞍山某建筑材料生产厂固废混凝土地砖制造项目为例。项目投资成本主要由制砖机、养护缸、真空抽气泵、 CO_2 气路管道铺设和养护场地等几个方面组成。

该项目需要 2 台制砖机、4 台养护缸、4 台真空抽气泵，项目总投资约为 2 327 万元，包括建筑工程约为 345 万元、设备购置 1 932 万元、 CO_2 气路铺设工程约为 20 万元，其他费用约为 30 万元。

2.8.2 运行成本分析

以固废混凝土地砖年固碳量达到万吨级为目标，从原料成本、人力成本、设备维修和折旧成本方面计算矿化养护固废混凝土地砖的运行成本。根据实际情况将生产每吨地砖所需原料用量进行折算，矿化养护固废混凝土地砖原料成本见表 4。总计生产每吨地砖用料成本 89.75 元。

表 4 矿化养护固废混凝土地砖原料成本

Table 4 Raw material costs for mineralised conservation solid waste concrete floor tiles

参数	单价/(元·t ⁻¹)	成本/(元·t ⁻¹)	用量/t
固废	50.00	22.50	0.450
碱激发剂	160.00	24.00	0.150
骨料	100.00	35.00	0.350
水泥	450.00	2.25	0.005
CO_2	0.03	5.40	180.000
水	3.00	0.60	0.200

矿化养护固废混凝土地砖人力成本见表 5，工厂负责人、技术员、工人、销售经理人数分别为 1、2、8、3，总计人力成本 160 万元/a。

设备折旧和维修成本的计算用平均年限法。固定资产原值 1 932 万元，残值率按 5% 计，折旧年限为 15 a。

$$r = \frac{1 - 5\%}{15} \times 100\% = 6.33\% \quad (9)$$

$$p = q \times r \quad (10)$$

式中， r 为年折旧率； p 为年折旧额； q 为固定资产原值。

可得该厂设备年折旧额为 121.72 万元，修理费

表5 矿化养护固废混凝土地砖人力成本
Table 5 Mineralisation and conservation of solid waste concrete floor tiles labour costs 万元/a

岗位	人均薪酬标准	岗位薪资合计
负责人	30	30
技术员	15	30
工人	8	64
销售经理	12	36
合计	—	160

按年折旧额的18%计,每年22万元。

图12为年制砖运行成本占比,可知原材料成本占比最高,约81.6%,其次是人力成本,占比9.7%。

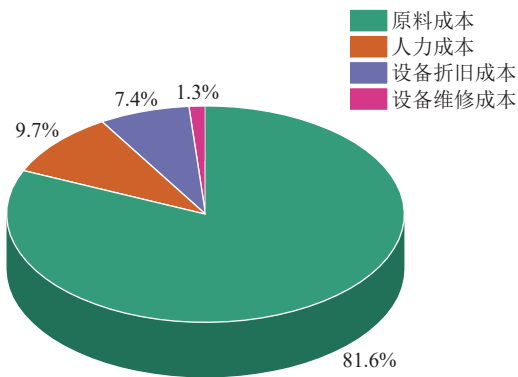


图12 年制砖运行成本占比

Fig. 12 Annual brickmaking running costs as a percentage

2.8.3 利润分析

参考周边地区的地砖制品售价,该地砖在马鞍山及周边地区市场的利润在40元/t左右,以年销售15万t计算,该建筑材料生产厂获毛利约600万元,有较高经济效益并对CO₂封存起积极作用。

3 结论

1) CaO掺量的增加对固碳率和抗压强度都呈现明显促进作用。相比于固碳性能,水玻璃模数增加对抗压性能提升更显著。随着矿化养护时长和矿化养护压力的持续增加,样品抗压强度增幅逐渐减缓,然而,固碳率分别在1.0 h和0.7 MPa达到峰值,然后呈下降趋势。在矿化养护28 d、矿化养护压力0.7 MPa、矿化养护时长1 h条件下,添加质量分数分别为15%和4%的CaO和模数2.2的水玻璃,复合碱激发胶凝材料呈现最佳固碳能力和力学性能。

2) 自然养护28 d后,样品的微观形貌以絮状胶凝、Ca(OH)₂和钙矾石为主,矿化养护28 d后,可清晰地观察到原本较松散的粉煤灰玻璃体、

C-S-H凝胶与方解石紧密地附着在一起。压汞测试结果显示,纳米级内的孔隙分布降幅大,同时微米级内孔径略下降,表明矿化产物有效填充了孔隙。随着矿化时长增加,孔隙通道逐渐缩小,导致固碳速率增长缓慢。

3) XRD分析结果表明,矿化养护后Ca(OH)₂消失并生成大量CaCO₃,其晶型主要为方解石,表明Ca(OH)₂与CO₂发生碳酸化反应形成CaCO₃。可见,钢渣-粉煤灰复合碱激发胶凝材料有较好的CO₂封存性能。在矿化过程中,受温度、pH等因素影响,CO₂与Ca(OH)₂中析出的Ca²⁺离子结合,形成大量稳定的方解石(CaCO₃),达到长期稳定封存CO₂的作用。此外,这些CaCO₃改善原本松散的水化聚合物结构,形成致密的结构体,实现钢渣固废的再利用。

4) 利用添加CaO和水玻璃碱激发剂钢渣-粉煤灰碱激发胶凝材料进行CO₂矿化养护可将工业固废资源化与矿化养护技术结合,对于钢铁、电力和水泥生产等高排放产业,利于实现固废和废气协同处理,有较好的应用前景。但在实际使用中,复合碱激发胶凝材料结构稳定性和耐久性能还需进一步长期测试,以适应大规模工程应用。

参考文献 (References):

- [1] OLAJIRE A A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 109: 364-392.
- [2] 王云阳,张歆怿,张紫薇. 粉煤灰矿化封存CO₂技术的应用研究[J]. *节能*, 2023, 42(1): 89-93.
WANG Yunyang, ZHANG Xinyi, ZHANG Ziwei. Application research of fly ash mineralization and CO₂ storage technology[J]. *Energy Conservation*, 2023, 42(1): 89-93.
- [3] 彭小芹,李三,刘朝. 碱激发钢渣-矿渣混凝土的性能研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(3): 17-19, 32.
PENG Xiaoqin, LI San, LIU Chao. Research on the mechanical property and durability of alkali-activated steel slag-slag based concrete[J]. *Non-Metallic Mines*, 2016, 39(3): 17-19, 32.
- [4] 关少波. 钢渣粉活性与胶凝性及其混凝土性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
GUAN Shaobo. Study on activity and gelation of steel slag powder and its concrete properties[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [5] LIAO J L, ZHANG Z H, JU J T, et al. Comparative analysis of steel slag characteristics and treatment process[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 834-836: 378-384.
- [6] BAKTI CAHYONO R, ROZHAN A N, YASUDA N, et al. Integrated coal-pyrolysis tar reforming using steelmaking slag for carbon composite and hydrogen production[J]. *Fuel*, 2013, 109: 439-444.
- [7] NIKLIOČ I, MARKOVIĆ S, JANKOVIĆ - ČASTVAN I, et al.

- Modification of mechanical and thermal properties of fly ash-based geopolymer by the incorporation of steel slag[J]. *Materials Letters*, 2016, 176: 301–305.
- [8] CRISTELO N, COELHO J, MIRANDA T, et al. Alkali activated composites—An innovative concept using iron and steel slag as both precursor and aggregate[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 11–21.
- [9] 樊传刚, 徐兰, 朱思伟, 等. 碱性激发钢渣水化活性的研究 [J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2006, 23(1): 30–33.
FAN Chuangang, XU Lan, ZHU Siwei, et al. Study of the alkali activation on the steel slag[J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2006, 23(1): 30–33.
- [10] HU S G, WANG H X, ZHANG G Z, et al. Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(3): 239–244.
- [11] 胡曙光, 韦江雄, 丁庆军. 水玻璃对钢渣水泥激发机理的研究 [J]. 水泥工程, 2001(5): 4–6, 52.
HU Shuguang, WEI Jiangxiong, DING Qingjun. Research on excitation principle of sodium silicate to steel slag cement[J]. *Cement Engineering*, 2001(5): 4–6, 52.
- [12] 朱明, 胡曙光, 丁庆军. 钢渣用作水泥基材料的问题研讨 [J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(6): 48–51, 65.
ZHU Ming, HU Shuguang, DING Qingjun. Investigation on applying steel slag to cementbased materials[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2005, 27(6): 48–51, 65.
- [13] 宋佳奕, 李严, 何文, 等. 基于复合胶凝材料的 CO₂ 矿化养护实验研究 [J]. 能源工程, 2021, 41(3): 31–38.
SONG Jiayi, LI Yan, HE Wen, et al. Experimental study on carbonation curing based on composite cementitious materials[J]. *Energy Engineering*, 2021, 41(3): 31–38.
- [14] 史才军, 何平平, 涂贞军, 等. 预养护对二氧化碳养护混凝土过程及显微结构的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8): 996–1004.
SHI Caijun, HE Pingping, TU Zhenjun, et al. Effect of pre-conditioning on process and microstructure of carbon dioxide cured concrete[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(8): 996–1004.
- [15] 张亚朋, 崔龙鹏, 刘艳芳, 等. 3 种典型工业固废 CO₂ 矿化封存性能 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2344–2355.
ZHANG Yapeng, CUI Longpeng, LIU Yanfang, et al. Comparison of three typical industrial solid wastes on the performance of CO₂ mineralization and sequestration[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(7): 2344–2355.
- [16] TEMUJIN J, VAN RIESSEN A, WILLIAMS R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1–3): 82–88.
- [17] 张浩, 王林, 龙红明. 碱激发剂对钢渣胶凝材料抗压强度的影响 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(2): 382–386.
ZHANG Hao, WANG Lin, LONG Hongming. Effect of alkali-activator on compressive strength of steel slag cementations materials[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(2): 382–386.
- [18] 孔啸, 赵传文, 孙健, 等. CO₂ 矿化养护全固废碱激发胶凝材料固碳特性及性能强化 [J]. 发电技术, 2022, 43(4): 600–608.
KONG Xiao, ZHAO Chuanwen, SUN Jian, et al. Carbon fixation characteristics and performance enhancement of CO₂ mineralized all-solid waste alkali-activated cementitious materials[J]. *Power Generation Technology*, 2022, 43(4): 600–608.
- [19] 邹祥波, 陈公达, 饶睦敏, 等. 二氧化碳矿化养护全固废轻骨料试验研究 [J/OL]. 洁净煤技术, 1–14 [2024–09–30]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23102604>.
ZHOU Xiangbo, CHEN Gongda, RAO Mumin, et al. Experimental study on carbon dioxide mineralization maintenance of all-solid wastelightweightaggregates[J/OL]. *Clean Coal Technology*, 1–14[2024–09–30]. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23102604>.
- [20] 任国宏, 廖洪强, 吴海滨, 等. 粉煤灰、电石渣及其配合物碳酸化特性 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2295–2300.
REN Guohong, LIAO Hongqiang, WU Haibin, et al. Carbonation characteristics of fly ash, carbide slag and their mixtures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(8): 2295–2300.
- [21] EL-HASSAN H, SHAO Y X. Early carbonation curing of concrete masonry units with Portland limestone cement[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 62: 168–177.
- [22] 刘梦珠. 碱激发胶凝材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
LIU Mengzhu. preparation and properties of alkali-activated cementitious materials[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2020.
- [23] OTSUKI N, MIYAZATO S I, YODSUDJAI W. Influence of recycled aggregate on interfacial transition zone, strength, chloride penetration and carbonation of concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15(5): 443–451.
- [24] 孙家瑛, 蒋华钦. 再生粗骨料特性及对混凝土性能的影响研究 [J]. 新型建筑材料, 2009, 36(1): 30–32.
SUN Jiaying, JIANG Huaqin. Study on properties of reclaimed coarse aggregate and its influence on properties of concrete[J]. *New Building Materials*, 2009, 36(1): 30–32.
- [25] 孙一夫, 李凤军, 何文, 等. 二氧化碳矿化养护加气混凝土试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 237–245.
SUN Yifu, LI Fengjun, HE Wen, et al. Investigation on CO₂ mineralization curing of aerated concretes[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(2): 237–245.
- [26] EL-HASSAN H, SHAO Y X, GHOLEH Z. Reaction products in carbonation-cured lightweight concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2013, 25(6): 799–809.
- [27] 武鸽, 刘艳芳, 崔龙鹏, 等. 典型工业固体废物碳酸化反应性能的比较 [J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(1): 169–178.
WU Ge, LIU Yanfang, CUI Longpeng, et al. Comparison of the carbonation reaction properties of typical industrial solid wastes[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2020, 36(1): 169–178.
- [28] GUO R N, CHEN Q Y, HUANG H, et al. Carbonation curing of industrial solid waste-based aerated concretes[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2019, 9(2): 433–443.
- [29] WANG J B, XU H X, XU D Y, et al. Accelerated carbonation of hardened cement pastes: influence of porosity[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225: 159–169.