

[1]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[2024-11-19].https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23102604.

二氧化碳矿化养护全固废轻骨料试验研究

邹祥波^{1,2}, 陈公达², 饶睦敏², 王涛³, 赵微³, 连有江³

(¹广东省能源集团有限公司, 广东 广州 510630; ²广东能源集团科学技术研究院有限公司, 广东 广州 510630; ³浙江大学能源工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 针对传统骨料密度高、强度低的问题, 为实现工业固废和捕集后 CO₂ 的资源化利用, 以高炉渣和粉煤灰为原料, 研究了固废配比、剩余水固比、养护压力对轻骨料的筒压强度、固碳率以及堆积密度的影响, 从而获得了初步的配方和养护制度, 结果表明, 粉煤灰从 0% 增加到 60% 的过程中堆积密度迅速从 1016 kg/m³ 下降到 883 kg/m³, 下降了 13%, 继续增加粉煤灰含量, 堆积密度变化不显著, 而筒压强度与固碳率均呈现先升高后降低的趋势; 通过调整剩余水固比与养护压力, 发现存在最佳剩余水固比 (0.15) 与养护压力 (0.1 MPa) 使骨料获得最佳的筒压强度; 固碳率随着剩余水固比增加而下降, 随着养护压力上升而增加。在此基础上研究了氢氧化钠、氢氧化钙、水玻璃三种不同的碱激发剂对轻骨料样品在矿化养护条件下的作用以及影响, 结果表明, 5% 的氢氧化钙对筒压强度性能的提升最优 (7.6 MPa), 并能显著改善材料的固碳率 (5.09%)。通过 XRD 和 SEM 分析得出, 主要矿化产物为碳酸钙, 并以方解石的形态存在, 较高的养护压力易导致产物界面出现细微裂缝; 通过 MIP 分析可知, 矿化产物对小于 100 nm 的孔隙有填充作用, 由于矿化反应前期放热造成产物的体积膨胀使得大于 1000 nm 的孔隙增多, 孔隙率的变化表明矿化对微孔结构的巨大改善, 解释了矿化提升强度的机理。

关键词: 二氧化碳; 轻骨料; 粉煤灰; 高炉渣; 矿化养护

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号:

Experimental study on carbon dioxide mineralization maintenance of all-solid waste lightweight aggregates

ZOU Xiangbo^{1,2}, CHEN Gongda², RAO Mumin², WANG Tao³, ZHAO Wei³, LIAN Youjiang³

(¹Guangdong Energy Group Co., Ltd, Guangzhou, Guangdong 510630, China; ²Guangdong Energy Group Science and Technology Research Institute Limited, Guangzhou, Guangdong 510630, China; ³College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract: Aiming at the problem of high density and low strength of traditional aggregates, in order to realize the resource utilization of industrial solid waste and CO₂ after capture, using blast

收稿日期: 2023-00-00 责任编辑:

基金项目: 国家重点研发计划项目课题 (2021YFF0601001); 浙江省“尖兵”研发攻关计划 (2023C03016); 浙江省自然科学基金 (LDT23E06013E06)。

第一作者: 邹祥波 (1988 年 5 月-), 男, 江西上饶人, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事火电行业碳捕集与资源化利用方面的研究与应用。E-mail: zouxiangbo@geg.com.cn。

通信作者: 王涛, 教授, 研究方向为二氧化碳捕集和矿化利用控制技术、纳米流体等。E-mail: oatgnaw@zju.edu.cn。

furnace slag and fly ash as raw materials, the effects of solid waste proportion, remaining water-solid ratio, and maintenance pressure on the barrel compression strength, carbon sequestration rate, and the stacking density of lightweight aggregates were investigated to obtain the preliminary formulations and maintenance regimes, and the results showed that, the stacking density rapidly decreased from 1016 kg/m³ to 883 kg/m³ by 13 % when increasing fly ash content from 0 % to 60 %, and both barrel compression strength and carbon sequestration rate showed a first increase and then a decrease of 13 %. Density rapidly decreased from 1016 kg/m³ to 883 kg/m³, a decrease of 13 %, and continued to increase the fly ash content, the change in bulk density was not significant, while the barrel compression strength and carbon sequestration rate showed a trend of increasing and then decreasing; by adjusting the residual water-solids ratio and the maintenance pressure, it was found that there existed an optimum residual water-solids ratio (0.15) and the maintenance pressure (0.1 MPa) so that the aggregates could obtain the best barrel compression strength; the carbon sequestration rate increased with the residual water-solids ratio and maintenance pressure. strength; the carbon sequestration rate decreased with the increase of residual water-solid ratio and increased with the rise of curing pressure. On this basis, the effects of three different alkali excitors, sodium hydroxide, calcium hydroxide and water glass, on the lightweight aggregate samples under mineralized curing conditions were investigated. The results showed that 5 % calcium hydroxide optimally enhanced the barrel compression strength performance (7.6 MPa) and significantly improved the carbon sequestration rate of the material (5.09 %). Through XRD and SEM analysis, it was concluded that the main mineralization products were calcium carbonate and existed in the form of calcite, and the higher maintenance pressure was easy to lead to the appearance of fine cracks at the interface of the products; through the MIP analysis, it could be seen that the mineralization products had a filling effect on the pore space of less than 100 nm, and due to the exothermic reaction of the product in the early stage of the mineralization reaction caused by the volume expansion of the product made the increase of pore space of more than 1000 nm, and the change of porosity The change of porosity shows the great improvement of the microporous structure by mineralization, which explains the mechanism of strength enhancement by mineralization.

Keywords: carbon dioxide; lightweight aggregate; fly ash; blast furnace slag; mineralization maintenance

0 引 言

由 CO₂ 等温室气体的大量排放引发的全球性气候问题愈演愈烈, 成为全球可持续发展亟待解决的问题^[1]。我国提出了 CO₂ 排放力争于 2030 年前达到峰值, 争取在 2060 年前实现碳中和的目标^[2]。CO₂ 矿化原理是利用碱性矿物组分与二氧化碳反应, 生成稳定的碳酸盐, 从而达到对 CO₂ 的永久封存。利用 CO₂ 矿化工艺替代传统混凝土体系的蒸养工艺, 适用于多种混凝土产品, 同时达到改善强度性能和耐久性的效果。因而 CO₂ 矿化被认为是永久封存、实现碳中和的有效手段^[3]。

我国是世界上最大的钢铁生产国和煤炭消费国, 其中, 粉煤灰的年产量可达 7.5-10 亿吨^[4], 含钛高炉渣产量已经达到 8000 多万吨^[5]。粉煤灰、高炉渣等工业固废有着较强的反应活性, 与 CO₂ 的反应是自发的放热反应, 因而在温和的反应条件下即可达到天然矿石在高温高压下的反应速率^[6]。

采用粉煤灰、高炉渣为原料利用矿化工艺制备建材, 不仅消纳了固废和 CO₂, 而且具有极高的经济效益, 科研人员对此已经有了广泛而深入的研究。江新卫^[7]等利用钢渣和高炉矿

渣制作免烧轻骨料, 在添加生石灰 8%, 二水石膏 6%, 硅酸钠 2%, 氢氧化钠 3% 的条件下, 制备了堆积密度 821.35 kg/m^3 , 筒压强度 13.67 MPa 的轻骨料。同时有研究者对多元碱性添加剂的水化促进效果进行研究^[8]。粉煤灰可以使颗粒更加紧密, 达到增强强度的作用, 而且可以消耗氢氧化钙, 有利于制品的安定性^[9]。在早期阶段, 粉煤灰具有空间填料的物理效应, 并参与了钙矾石的形成。从长期来看, 它们主要以硅铝酸盐粘合剂的形式参与水化反应^[10]。Yu^[11]等利用钢渣、粉煤灰制作免烧轻骨料, 得到了钢渣, 粉煤灰, 水泥的最佳掺比, 以及膨胀珍珠岩, 纤维素的合理添加量。Ivana^[12]使用钢渣轻骨料取代部分骨料, 测试混凝土的耐久性, 采用钢渣陶粒的样品表现出更好的抗冻融特性和抗压强度。

为了探究矿化工艺在轻骨料领域的适应性, 相关研究人员对矿化养护轻骨料进行了研究。Jiang 等^[13]研究了 CO_2 矿化钢渣制备轻骨料, 得到堆积密度 1300 kg/m^3 , 筒压强度 6 MPa 的产品。Morone^[14,15]采用矿化工艺养护钢渣骨料, 发现矿化使钢渣安定性得到明显提升, 矿化后骨料的力学性能得到明显改善。研究发现, 矿化之所以有利于强度的增长, 是因为反应生成的碳酸钙晶体, 填补颗粒之间的孔隙, 使颗粒牢牢地结合在一起, 矿化降低了渗滤率和孔隙率, 从而提高了胶凝材料的机械强度^[16-19]。Kim^[20]通过矿化高炉渣和尾矿制备骨料, 矿化处理总体上提高了颗粒强度, 但在 $0.04\% \sim 100\%$ 的 CO_2 浓度范围内, 对颗粒强度有不同程度的影响。 $20\% \text{ CO}_2$ 固化 28 d 的颗粒强度为 4.71 MPa , 高于其他 CO_2 浓度下的颗粒强度和硅酸盐水泥的颗粒强度, 但堆积密度超过 2000 kg/m^3 密度严重超标。姜义^[21]采用钢渣为原料制备矿化骨料, 产品 14 天强度达到 5.3 MPa , 但堆积密度高达 1280 kg/m^3 , 远高于国标对于 5 MPa 级别轻骨料堆积密度小于 900 kg/m^3 的要求。许事成^[22]等以单一的粉煤灰为原料制备轻骨料, 堆积密度达到 825 kg/m^3 , 说明粉煤灰作为轻质固废, 以其为原料可以有效的降低轻骨料的堆积密度, 但只采用粉煤灰的样品 3 d 的强度仅为 2.6 MPa 远低于国标 5 MPa 的要求。目前工业固废骨料还普遍采用高温蒸养和高温烧结的工艺, 能耗大成本高, 同时目前的矿化养护工艺, 由于采用原料的不同、养护制度的不完善, 会出现堆积密度过大或强度过低的问题。因此, 需进一步研究 CO_2 矿化养护制度对轻骨料的影响机制制备筒压强度、堆积密度合格的轻骨料, 实现粉煤灰和高炉渣性能的互补, 开发全固废轻骨料制备配方, 提高环境效益和经济效益。

本文以粉煤灰和高炉渣为原料, 研究了固废配比、剩余水固比、养护压力对轻骨料的筒压强度、固碳率以及堆积密度的影响, 从而获得了初步的配方和养护制度; 再研究了氢氧化钠、氢氧化钙、水玻璃三种不同的碱激发剂对轻骨料样品在矿化养护条件下的作用以及影响, 并形成了一种符合国家标准、全工业固废比例的轻骨料配方, 为轻骨料的碳酸化制备提供研究思路。本研究探索的骨料 CO_2 矿化基本工艺参数与机制可有效降低轻骨料产品的传统胶凝材料依赖性, 如此大大降低产品综合能耗与成本, 为产品高值化和改善 CCUS 产业链的整体经济性提供了一条有效的途径。

1 试 验

1.1 试验材料

固废原料分别为粉煤灰和高炉渣, 碱性外加剂分别为氢氧化钠、氢氧化钙和水玻璃。

原料粒径采用马尔文激光粒度仪测量, 粒度分布见表 1。原料组分采用 X 射线荧光光谱仪测定, 化学成分见表 2。

其中, 粉煤灰来自于广东能源集团博贺电厂; 高炉渣来自于河北灵寿岩行矿业; 采用的氢氧化钠是国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯($>96\%$)的粒状氢氧化钠, 氢氧化钙是国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯($>95\%$)的粉状氢氧化钙, 水玻璃是上海易恩化学技术有限公司生产的分析纯的模数为 3.1-3.4 的块状水玻璃。

表 1 原料粒径分布

样品	$d_{0.1}/\mu\text{m}$	$d_{0.5}/\mu\text{m}$	$d_{0.9}/\mu\text{m}$
粉煤灰	14.5	51.8	144.0
高炉渣	5.1	20.7	66.3

表 2 原料主要化学成分 %

样品	$w(\text{CaO})$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
粉煤灰	4.414	0.791	1.226	6.440	42.640	1.996	39.071
高炉渣	34.980	1.210	5.049	0.396	20.72	1.210	15.790

1.2 试样制备

轻骨料小球制备流程为：（1）原料准备：取一定比例的高炉渣和粉煤灰共 3 kg 均匀混合，用量筒量取 450 ml 水，与 2 kg 的混合干料在搅拌机作用下充分混合 10 分钟得到均匀的湿粉，过程中要注意防止形成大块团聚体；（2）制备成球：将湿粉倒入骨料成球设备中，调整设备的倾角以及转速，开始制备球形骨料。首先让湿粉在设备内旋转 10 分钟，进一步均匀湿粉内水分，然后在 10 分钟内用喷壶均匀补水 450 ml。等待设备内粉状样品转化为浆状，将剩余 1 kg 干粉中的 300 g 迅速导入设备内，使浆状样品迅速分离成大量不规则的小球。然后在接下来的 20 分钟均匀的将剩余干粉加入。在此过程中，随着设备的旋转，小球内部水分不断析出，使得表面变得粘稠，要注意干粉添加时机，避免小球团聚成块，影响最终样品，干粉全部加入后，设备再旋转 5 分钟即可停止；（3）筛分：将得到的样品在 25 °C 和 70 % 湿度的条件下预养护来控制剩余水灰比，获得早期强度，预养护后筛取粒径分布在 5-20 mm 的轻骨料小球，进行后续实验。

剩余水灰比 w/s 为

$$w/s = \frac{m_{\text{cur}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \quad (1)$$

式中， m_{cur} 为预养护后试件质量，g； m_{dry} 为制备试件所用干粉质量，g。

1.3 原料配比

本次试验先通过调整粉煤灰和高炉渣的掺量来优化轻骨料的配比，获得初步的配方和养护制度，之后再通过添加不同种类和比例的碱激发剂来获取满足符合国标要求的轻骨料配方，原料详细配比见表 3 所示。

表 3 原料配比

试块编号	粉煤灰质量/kg	高炉渣/kg	制备水灰比
BG-1	0	3.0	0.3
BG-2	0.6	2.4	0.3
BG-3	1.2	1.8	0.3
BG-4	1.8	1.2	0.3
BG-5	2.4	0.6	0.3
BG-6	3.0	0	0.3

1.4 CO₂ 矿化养护试验

在恒温恒湿箱中进行一段时间的预养护,然后将筛选后的轻骨料放入高压气固反应容器中,进行 CO₂ 矿化养护。CO₂ 矿化养护系统如图 1 所示,矿化反应器是一个釜式反应器,内部容积 320 L,设计压力在 0 到 4 MPa 之间,以电动的方式操作。

CO₂ 矿化养护过程为:(1)将筛分后的轻骨料放入矿化反应器中,关闭反应器门检查装置的气密性;(2)打开 CO₂ 气源进气阀,调节减压阀向反应器中进气,直至压力表示数达到设定值(0.1~1.0 MPa);(3)通过调节减压阀,维持反应器中的养护压力,养护一段时间后打开泄压阀排空反应器中的气体将轻骨料取出;(4)测试轻骨料的固碳率和筒压强度。

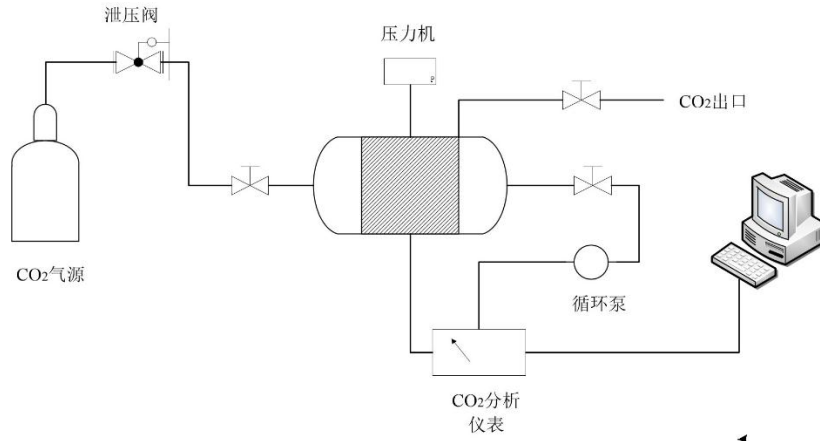


图 1 CO₂ 矿化反应装置

1.5 性能测试方法

堆积密度测试参考国家标准《GB-T 17431.2-2010 轻集料及其试验方法》进行测试堆积密度计算公式为

$$\rho_{bu} = \frac{(m_t - m_v) \times 1000}{V} \quad (2)$$

式中, ρ_{bu} ——堆积密度, kg/m³, 计算精确至 1 kg/m³; m_t ——试样和容量筒的总质量, kg; m_v 为容量筒的质量, kg; V ——容量筒的容积, L。

筒压强度测试参照《GB-T 17431.2-2010 轻集料及其试验方法》进行测试,得到试样的筒压强度计算公式为

$$f_a = \frac{p_1 + p_2}{F} \quad (3)$$

式中, f_a ——粗集料的筒压强度, MPa; p_1 ——压入深度为 20 mm 时的压力值, N; p_2 ——冲压模质量, N; F ——承压面积, mm²。

固碳率使用称重法获得的表观固碳率来衡量,固碳率计算公式为

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中, ω ——轻骨料试样的表观固碳率; m_1 ——轻骨料碳化养护前的质量; m_2 ——试样碳化养护后的质量。

1.6 表征手段与方法

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对原料进行化学组分分析,在测试前,需对样进行研磨和干燥,研磨后低于 200 目,所测样品质量不低 2 g,可检测原料中各氧化物含量。

使用 X 射线衍射仪(XRD)对晶相组分进行测量,分析矿化反应前后矿物组分变化和样品的矿化产物与水化产物。

利用场发射扫描电子显微镜(SEM)对产物层微观形貌进行分析,由于试样导电性不良,

SEM 电镜成像的效果不佳, 在进行 SEM 分析前应对样品进行喷金处理以增强样品电性, 喷金试件为 60 s-120 s, SEM 电镜放大倍数为 100-20000。

通过 MIP 压汞仪对孔隙率和孔隙的孔径分布状况进行分析, 在低压和高压状态下压入汞的体积来分析粉末或块状固体开放孔和裂隙的孔尺寸分布、孔隙率等参数。

2 结果与分析

2.1 不同固废掺比对于堆积密度、筒压强度和固碳率的影响

采用粉煤灰与高炉渣混合制备轻骨料, 采用 0.3 的制备水灰比, 在恒温预养护箱中养护 3 天, 通过调整预养护箱的相对湿度控制剩余水灰比为 0.10~0.25, 矿化养护二氧化碳分压 0.1 MPa, 养护时间 4 h, 观察不同固废掺比对于堆积密度、筒压强度和固碳率的影响。

不同粉煤灰-高炉渣掺比对轻骨料堆积密度的影响如图 2 所示。通过调整预养护箱的相对湿度控制剩余水灰比为 0.15, 粉煤灰比例从 0% 增长到 100%, 堆积密度从 1016 kg/m^3 下降到 866 kg/m^3 , 下降约 15%, 特别是粉煤灰从 0% 增加到 60% 这一阶段, 堆积密度急剧下降, 相较于纯高炉渣, 下降约 13%。之后再添加粉煤灰, 堆积密度的下降就迅速减缓。考虑到轻骨料国标对堆积密度的要求堆积密度应小于 900 kg/m^3 , 因此粉煤灰的比例应大于等于 60%。

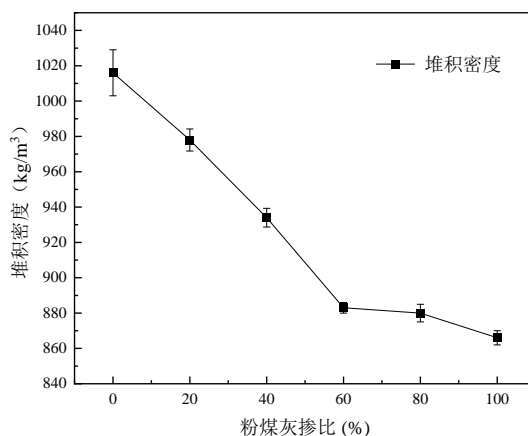


图 2 粉煤灰-高炉渣掺比对堆积密度的影响

根据粉煤灰掺比的不同, 设置各试块的编号为 BG-1~BG-6, 分别代表粉煤灰的掺量为总干料质量的 0%、20%、40%、60%、80%、100%。由图可知, 不同掺比的轻骨料固碳率随着剩余水灰比的变化规律相似, 均随着剩余水灰比的减少而增大, 当剩余水灰比为 0.1 时, 固碳率达到最大值, 其中 BG-3-40% 轻骨料试件在剩余水灰比为 0.1 时有最高固碳率为 3.32%, BG-6-100% 轻骨料试件在剩余水灰比为 0.25 时有最低固碳率为 1.56%。这是因为矿化反应符合三维扩散模型, 固碳率主要受二氧化碳在孔隙内的扩散控制, 剩余水灰比的减小, 使得孔隙水减少, 导致二氧化碳在孔隙内的扩散阻力减小, 改善了二氧化碳的扩散从而使固碳率上升; 由试件 BG-4、BG-5、BG-6 可知, 随着粉煤灰掺量的增加, 试件固碳率在不同的剩余水灰比时均出现下降的趋势, 这是因为高炉渣中所含的碱性组分相较于粉煤灰中更高, 可参与反应的活性组分也更多, 因此当粉煤灰掺量过高时, 会由于活性组分减少而出现固碳率下降的现象。

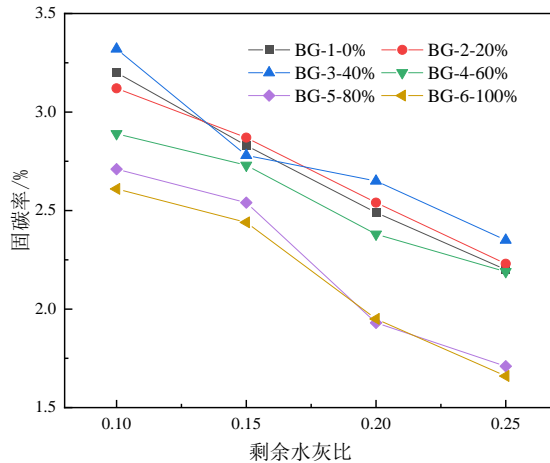


图3 粉煤灰-高炉渣掺比对固碳率的影响

不同剩余水灰比对轻骨料堆积密度的影响如图4所示。取BG-4-60%为进行试验，由图可知，堆积密度随着剩余水灰比的增加而减少，当剩余水灰比在0.10时堆积密度达到最大，这是因为轻骨料吸收CO₂后会以稳定的形式存在，固碳率达到最大时堆积密度也达到最大，即固碳率与堆积密度的变化趋势一致。

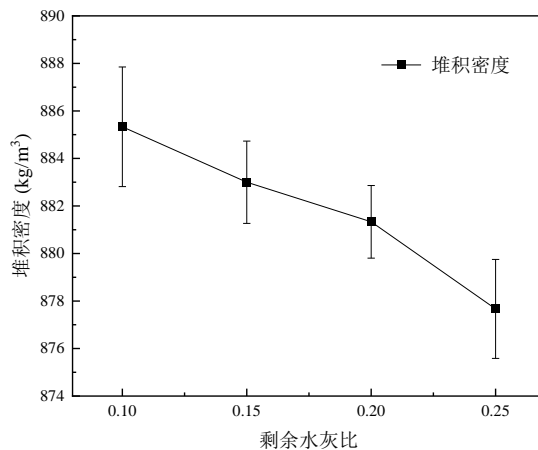


图4 剩余水灰比比对堆积密度的影响

不同粉煤灰-高炉渣掺比的轻骨料在不同剩余水灰比下的筒压强度如图5。由图可知，不同掺比的轻骨料筒压强度随着剩余水灰比的变化规律相似，试样强度性能随着剩余水灰比降低呈现先升高后降低的趋势，并在剩余水固比为0.15时筒压强度最大，这是因为从固碳率的变化趋势可知，剩余水灰比越低，矿化程度越高，生成的碳酸钙越多，改善孔隙、提升强度的作用也就越多，因此总体强度随着剩余水灰比的减少而增加。而在剩余水灰比由0.15下降到0.10的工况下，强度出现了下降，其中BG-3-40%的试件筒压强度最大为5.3 MPa。这是因为二氧化碳会和氢氧化钙，C-S-H凝胶都发生反应，但由于碱性强弱问题，二氧化碳会优先与氢氧化钙反应，当氢氧化钙被完全消耗后，再与C-S-H凝胶以及钙矾石等水化产物发生反应^[23]，矿化过程是碳酸钙不断增加，而C-S-H凝胶以及钙矾石等水化产物不断减少的过程，即矿化对强度的作用是双向的。当碳酸钙改善孔隙的正面作用小于反应消耗水化产物的负面作用时，碳酸化对强度的影响表现为负面的，此时继续提高矿化程度，会导致强度下降。由试件BG-1、BG-2、BG-3、BG-4、BG-5、BG-6可知，轻骨料试件的筒压强度随着粉煤灰掺量的增加呈现先升高后降低的趋势，在粉煤灰掺量为40%时筒压强度达到峰值。这是因为粉煤灰是一种具有潜在活性的固废材料，含有较多的Al₂O₃、SiO₂，高炉渣中含有大量的氧化钙，Al₂O₃、SiO₂在碱性较强的环境下可以与Ca(OH)₂反应生成多种水化产物提

升强度。从高炉渣和粉煤灰化学组成（表 2）可知，粉煤灰硅多钙少，高炉渣钙多硅少，二者相互掺杂，可以有效改善钙硅比^[24]，从而生成更多的 C-S-H 凝胶提升强度，因而在纯高炉渣中掺杂粉煤灰会带来强度的急剧提高。随着粉煤灰的不断增加，高炉渣比例的减小，体系内的氢氧化钙含量大大减少，pH 值降低，钙和硅的比例也从最佳钙硅比不断减小，使得二元体系的强度从最高点不断被降低。

综合考虑原料经济性、固废利用率、轻骨料的筒压强度、堆积密度和固碳率，选用 BG-4（60%粉煤灰-40%高炉渣）试件的原料配比为基准配比，制备水灰比为 0.30，矿化养护时剩余水灰比为 0.15，筒压强度为 4.1 Mpa，堆积密度为 883 kg/m³，后续关于矿化养护压力、不同碱激发剂以及理化性质的分析均基于此配比。

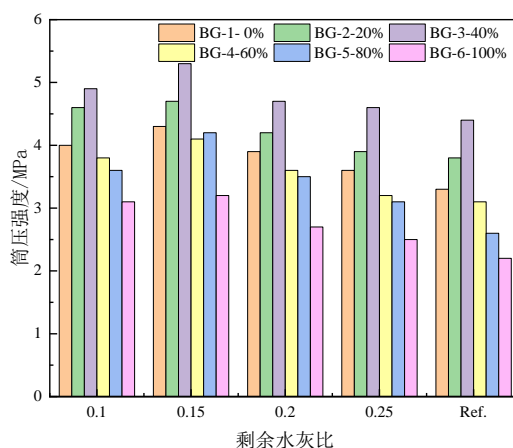


图 5 粉煤灰-高炉渣掺比对筒压强度的影响

2.2 矿化养护压力对固碳率、筒压强度的影响

固碳率随矿化养护压力和养护时间的变化如图 6 所示。试件在 0.1 MPa, 0.4 MPa, 0.7 MPa, 1 MPa 的二氧化碳分压压，固碳率分别达到 2.73%，3.02%，3.3%，3.58%。二氧化碳分压从 0.1 MPa 提升到 1 MPa，固碳率提升 31.1%。同时前半个小时矿化反应速率也随着压力的增加明显提高，且在各个压力下，矿化反应进行两小时后，固碳率提升极其缓慢。在 1 MPa 下，30 min 二氧化碳固定率达到 4 h 固碳率的 79.1%，2 h 的固碳率达到 4 h 的 96.4%。这是因为随着矿化时间变长和压力的增大，CO₂ 在试件的溶解度增加同时在试件内不断地扩散，从而与碱性组分发生反应，之后由于产物层的形成阻碍了 CO₂ 的不断扩散，因此固碳率的提升变得极其缓慢。以此矿化反应主要发生在通入二氧化碳的前两个小时，特别是最初的 30 分钟内，因此本试验后续统一矿化时间为 2 h。

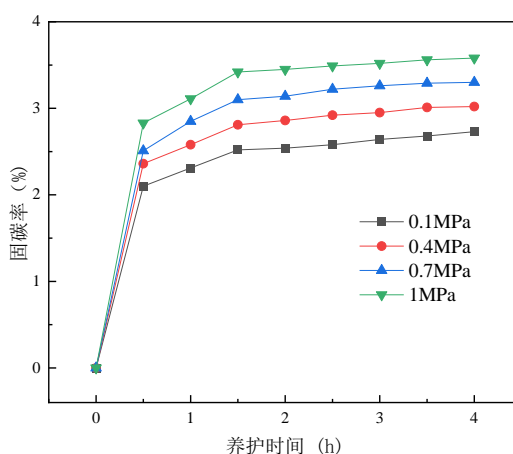


图 6 CO₂ 矿化养护压力对固碳率的影响

CO₂ 养护压力对筒压强度的影响如图 7 所示。试件强度总体而言随着二氧化碳养护压力

的先升高后降低，样品筒压强度在 0.1 MPa 的养护条件下达到 4.1 MPa，相较于自然养护状态提高 32.3 %。当二氧化碳分压继续升高后，强度逐渐下降到 2.9 MPa，甚至低于未养护状态。这是由于矿化养护强度的提升来源于矿化反应对孔隙的改善，二氧化碳分压越高，固碳率越高，说明更多的二氧化碳参与反应，生成了更多的碳酸钙，然而随着二氧化碳分压过高，强度逐渐下降，在高二氧化碳分压下，二氧化碳气体在样品内迅速扩散，矿化反应十分剧烈，由此反应产物带来的膨胀效应过大，使得样品出现微裂纹，随着反应的继续，微裂纹由内向外交扩，破坏了原有界面结构而造成裂缝，甚至导致样品宏观层面的裂纹^[25]。因而对于轻骨料样品，不宜采用过高的养护压力。

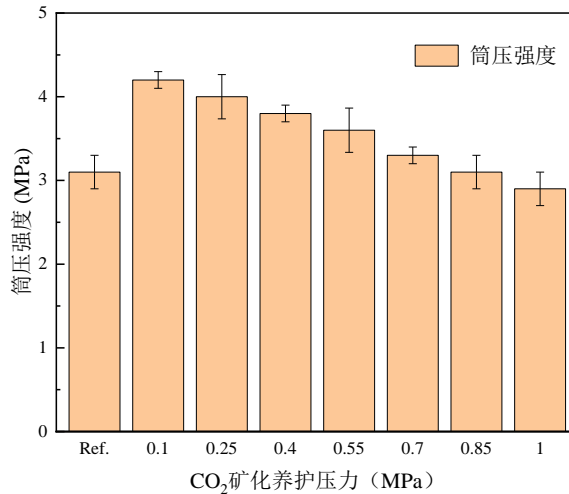


图 7 CO₂ 养护压力对筒压强度的影响

试验表明单纯采用粉煤灰和高炉渣制备轻骨料在堆积密度达标的情况下，强度还是低于国标的要求。而目前采用如氢氧化钠、氢氧化钙、水玻璃、铝酸盐、碳酸盐等碱性激活剂作为改性物质添加到粉煤灰、矿渣等潜在水硬性硅铝质材料或具有火山灰活性的材料中，来提高胶凝体系的强度，得到了学界的广泛关注^[26-27]。因此后续试验采用 60 % 粉煤灰，40 % 的高炉渣为主原料，分别加入 1 %，3 %，5 % 质量分数的水玻璃、氢氧化钙、氢氧化钠作为添加剂，以 0.3 的水灰比制备轻骨料样品，样品经过 3 d 的预养护控制剩余水灰比为 0.15，在 0.1 MPa 的二氧化碳分压下养护 2 h，得到矿化养护轻骨料。

2.3 不同碱激发剂对固碳率、筒压强度的影响

碱激发剂掺量对固碳率的影响如图 8 所示。试件的固碳率随着碱激发剂掺量的增加而不断提升，对于添加氢氧化钠的轻骨料试件，固碳率从最初的 2.54 % 到 5 % 氢氧化钠掺量时的 5.21 %，提升 105.1 %。这是因为氢氧化钠本身与二氧化碳有着极高的反应活性，氢氧化钠的添加使得固碳率大大提高，同时氢氧化钠促进了体系内碱性物质的溶解，使得孔隙水内的活性组分增加，从而起到提高固碳率的作用。对于添加氢氧化钙的轻骨料试件，固碳率从最初的 2.54 % 到 5 % 氢氧化钙掺量时的 5.09 %，提升 100.4 %。与氢氧化钠类似，氢氧化钙本身是极易与二氧化碳发生反应的，同时氢氧化钙提供的强碱环境，使得大量活性固碳组分可以溶解到孔隙液中，参与矿化反应，但相比加入氢氧化钙样品的固碳率，掺杂氢氧化钠样品的固碳率更高，这主要是由于氢氧化钠的碱性强于氢氧化钙且氢氧化钠极易溶于水，使得在碱激发的过程中，掺杂氢氧化钠的样品氢氧根含量大大高于掺杂氢氧化钙的样品，导致更多的有效组分溶解到孔隙液，从而产生了更高的固碳率。对于添加水玻璃的轻骨料试件，固碳率从最初的 2.54 % 到 3 % 水玻璃掺量时的 3.92 %，然后降低到 5 % 水玻璃掺量的 3.63 %。这是因为水玻璃碱性弱于氢氧化钠和氢氧化钙，与二氧化碳直接反应活性低，同时由于碱激发原理不同，氢氧化钠和氢氧化钙提供的氢氧根可以促进体系内有效组分的溶解，而硅酸钠碱激发的诱导期和第一加速反应期生成的水化产物附着在颗粒表面，阻碍有效组分的溶解，当

水玻璃过量时，大量的 C-S-H 凝胶附着在颗粒表面，使得第二加速反应阶段被大大抑制，有效组分的溶解大量减小，从而导致了固碳率的降低。

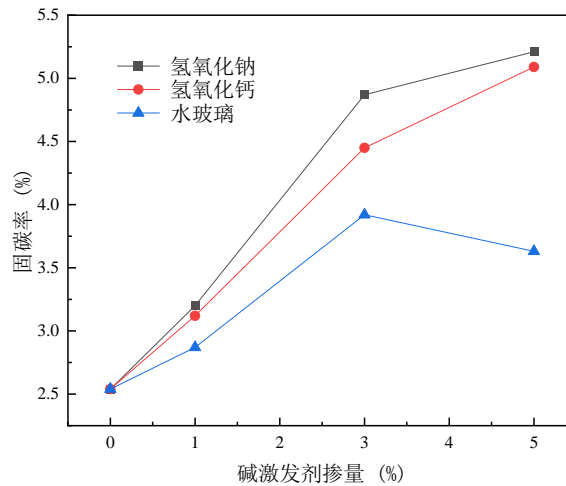


图 8 碱激发剂掺量对固碳率的影响

碱激发剂掺量对筒压强度的影响如图 9 所示。随着氢氧化钠掺量的增加，轻骨料试件矿化养护强度也不断增加，在添加的氢氧化钠的比例为 1%，3%，5% 的工况下，矿化养护对强度的提升分别为 0.4 MPa，0.9 MPa，1.2 MPa，NaOH 的添加使得固废颗粒中更多的活性组分溶解，同时使活性组分得到活化，这就使更多的钙元素参与反应生成碳酸钙，提升强度，体系内过量的 OH^- 与二氧化碳优先反应，保护了提供强度的水化产物。随着氢氧化钙掺量的增加，轻骨料试件矿化养护强度也不断增加，在添加的氢氧化钙的比例为 1%，3%，5% 的工况下，矿化养护对强度的提升分别为 0.8 MPa，1.3 MPa，3.5 MPa。与氢氧化钠类似，氢氧化钙提供大量的氢氧根离子，加速了氧化铝和二氧化硅的溶解，使得浆体中 Al、Si 浓度迅速上升并发生聚合反应，加速了 C-A-S-H 凝胶的生成，由于氢氧化钙向体系内补充了额外的钙组分，相较于氢氧化钠添加的样品，体系内有着更多提供强度的碳酸钙，因此氢氧化钙的碱激发效果明显优于氢氧化钠，对强度的提升作用更大。随着水玻璃掺量的增加，轻骨料试件矿化养护强度出现了先增加后下降的趋势，当水玻璃掺量为 5% 时，筒压强度下降为 5.2 MPa。强度的下降主要是由于钙矾石和 C-S-H 凝胶反应被消耗，一方面，水玻璃的添加生成了大量的 C-S-H 凝胶，使得在矿化反应过程中极易与二氧化碳反应，另一方面，水玻璃不提供氢氧根，无法对水化产物形成有效的保护。因而，相较于氢氧化钠和氢氧化钙的添加，由于没有额外氢氧根的保护，经过矿化反应后，强度出现大幅下降。

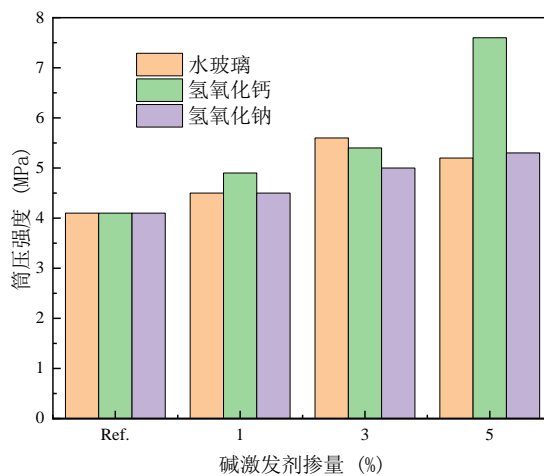


图 9 碱激发剂掺量对筒压强度的影响

2.4 理化性质表征分析

2.4.1 XRD 分析

通过试验分析可知，在添加掺量为 5 % 的不同种类碱激发剂之后，虽然轻骨料试件的筒压强度均能达到 5 MPa 以上，满足国标要求，但是氢氧化钙对矿化反应适应性最优，在 5 % 掺量时，矿化养护后强度超过 7 MPa，远高于国标对于高强轻骨料 6.5 MPa 的要求。为分析轻骨料试件矿化养护后产物晶相的变化，对掺量为 5 % 的不同碱激发剂下的试件进行 XRD 表征。

不同碱激发剂下矿化养护对物相的影响如图 10 所示。可知自然养护下，其主要水化产物为钙矾石， CaCO_3 峰较少；在添加 5 % 的不同碱激发剂之后，矿化后提供强度的水化产物钙矾石减少，碳酸钙的峰明显增强，同时出现钙矾石与二氧化碳反应后的产物——硫酸钙，添加 5 % 氢氧化钙的试件 CaCO_3 峰最多。这是因为氢氧化钙和氢氧化钠提供的氢氧根会加速体系内的氧化铝和氧化硅的溶解，同时为 C-A-S-H 凝胶的形成提供强碱环境，而水玻璃不能直接提供氢氧根，同时水玻璃补充的硅酸根会直接与体系内的钙离子形成 C-S-H 凝胶，阻碍了 C-A-S-H 的生成。氢氧化钙的碱激发过程与氢氧化钠极其相似都会促进氧化铝和二氧化硅的溶解，都会促进 C-A-S-H 以及 C-S-H 的生成，但与氢氧化钠不同的是，氢氧化钙同时向体系内补充了水化矿化反应关键的钙组分，使得氢氧化钙的碱激发反应与氢氧化钠产生了一定的不同。

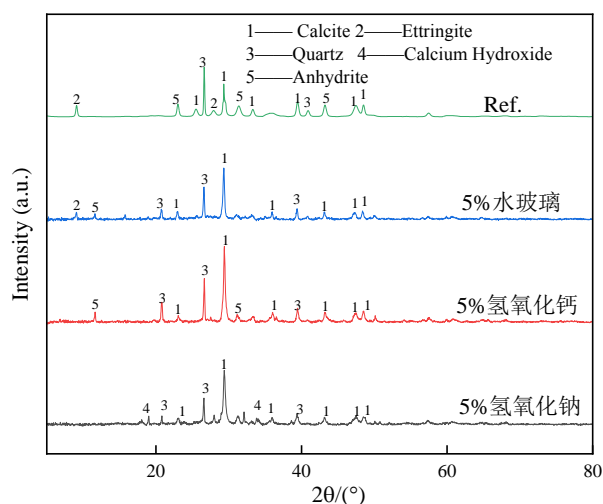


图 10 不同碱激发剂下矿化养护对物相的影响

2.4.2 SEM 分析

不同碱激发剂下的微观形貌如图 11 所示。可知在自然养护状态下，水化产物多为蜂窝状的 C-S-H 凝胶，不同碱激发剂下的矿化产物多为方解石，但是碳酸钙的产物晶型和分布特征确并不一致。在添加氢氧化钠的试件中，方解石形貌较为细长；在添加氢氧化钙的试件中，方解石呈现菱形，四面体状，产物界面更加致密；在添加水玻璃的试件中，方解石含量较少同时还伴随着蜂窝状的水化产物。由此可知，添加氢氧化钙能够促进试件的力学性能大幅度提升。

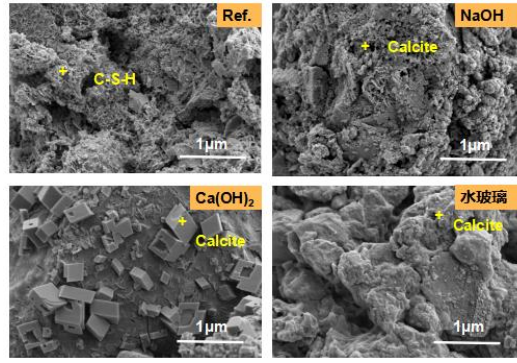


图 11 碱激发剂对微观形貌的影响

不同矿化养护压力下的微观形貌如图 12 所示。可知在养护压力较低时，水化产物多为不规则的颗粒状的 C-S-H 硅酸盐凝胶和簇状的方解石；当矿化养护压力达到 0.7 MPa 和 1 MPa 时，出现了棒状的方解石，同时产物界面有较为明显的微裂缝。这可能是因为在高二氧化碳分压下，二氧化碳气体在样品内迅速扩散，矿化反应十分剧烈，由此反应产物带来的膨胀效应过大，使得样品出现微裂纹，随着反应的继续，微裂纹由内向外扩张，破坏了原有界面结构而造成裂缝，甚至导致样品宏观层面的裂纹。

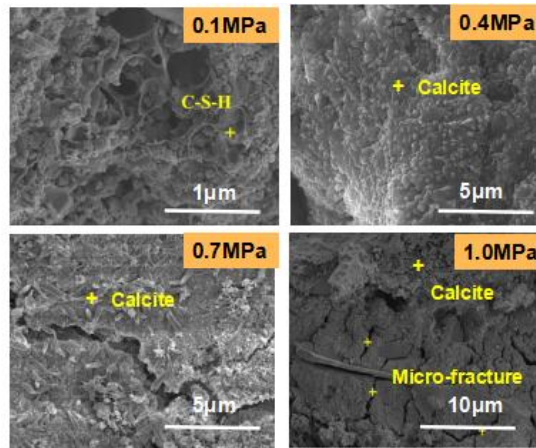


图 12 矿化养护压力对微观形貌的影响

2.4.3 孔隙结构分析

不同碱激发剂对孔隙分布的影响如图 13 所示。由图 12 (a) 可知，相较于未添加碱激发剂的试样，加入碱激发剂的样品，累计总孔隙显著降低。从孔隙变化图 (b) 中可以明显看出，在 1000 nm 以下，加入碱激发剂的样品，大大低于未添加碱激发剂的样品孔隙增长率，特别是小于 100 nm 的孔隙增长率更为明显，同时可以发现，添加水玻璃的试件孔隙率会大于添加氢氧化钙和氢氧化钠的试件，这从另一方面佐证氢氧化钙和氢氧化钠的添加确实促进了 C-A-S-H 凝胶和碳酸钙的生成，对孔隙产生巨大的改善作用。而微米级的孔隙体积在添加碱激发剂后明显增加，这些孔可能是水化作用加强，导致更多固体物质溶解造成的。体系强度主要受纳米级微孔控制，因此强度明显提升，孔隙率的变化表明了矿化对微孔结构的巨大改善，解释了矿化提升强度的机理。

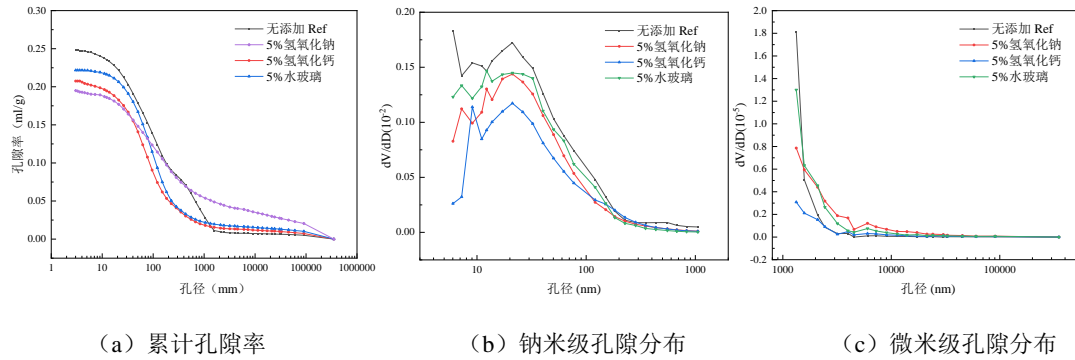


图 13 碱激发剂对孔隙分布的影响

3 结 论

1) 轻骨料强度性能在粉煤灰掺比在 20 %-40 % 时达到最佳, 但由于轻骨料国标要求粉煤灰轻骨料堆积密度应小于 900 kg/m^3 。因此考虑堆积密度和强度的因素, 选择 60 % 粉煤灰和 40 % 的高炉渣的固废掺比。

2) 合适的水灰比有利于提高轻骨料的筒压强度和矿化养护的 CO_2 固碳率, 剩余水灰比过高会导致轻骨料经过矿化养护之后力学性能变差, 以粉煤灰和高炉渣为原料的轻骨料中, 剩余水灰比为 0.10~0.15 比较适宜。

3) 较低的 CO_2 矿化养护压力可以有效的避免造成细微裂缝, 提高轻骨料试件的筒压强度。

4) 添加合适的碱激发剂后有利于大幅度提高轻骨料的筒压强度和矿化养护的固碳率, 在氢氧化钙掺量为 5 % 时, 筒压强度可达到 7.6 MPa, 固碳率可达到 5.09 %; 添加碱激发剂对轻骨料孔隙结构的影响主要体现在两个方面, 矿化产物对小于 100 nm 的孔隙的填充作用; 由于矿化反应前期放热造成产物的体积膨胀使得大于 1000 nm 的孔隙增多; 发现氢氧化钠、氢氧化钙、水玻璃三种碱激发剂对矿化反应的适应性为氢氧化钙>氢氧化钠>水玻璃。

5) 获得了一种符合国家标准的轻骨料制品, 其原料配比为粉煤灰含量为 60 %, 高炉渣含量为 40 %, 添加的碱激发剂掺量为 5 % 氢氧化钙, 工业固废利用率为 100 %, 矿化养护压力为 0.1 MPa, 养护时间为 2 h, 堆积密度为 883 kg/m^3 , 筒压强度为 7.6 MPa, 实际固碳率为 5.09 %。

6) 通过利用工业固废如粉煤灰和高炉渣的掺杂可以有效减少轻骨料制备过程中水泥等高排放的胶凝材料的消耗量, 符合绿色低碳的发展要求。但氢氧化钙和高炉渣的价格较为昂贵, 是制约 CO_2 矿化养护全固废轻骨料经济性的关键因素, 因此, 可选用电石渣代替氢氧化钙、钢渣代替高炉渣或者直接利用燃煤电厂排放的高温、低 CO_2 浓度的烟气养护轻骨料, 节省材料上的成本, 从而提高 CO_2 矿化养护全固废轻骨料的经济效益。

参考文献 (References) :

[1] Masson-Delmotte V, Zhai P, Pörtner H, et al. IPCC Special Report Global Warming of 1.5 C. Summary for Policymakers[J]. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018.

[2] 冶玉梅, 余秀生. 构建全球发展命运共同体——对习近平总书记在第 76 届联合国大会一般性辩论讲话的理论解读[J]. 教学考试, 2022(07): 13-15.

[3] 桑树勋, 袁亮, 刘世奇, 等. 碳中和和地质技术及其煤炭低碳化应用前瞻[J]. 煤炭学报, 2022, 47(04): 1430-1451.

[4] Qin L, Gao X, Li Q. Influences of coal fly ash containing ammonium salts on properties of cement paste[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 249(C).

[5] 郝百川, 李子越, 贾东方, 等. 含钛高炉渣的综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(06): 1-6.

- [6]Bernal S A, San Nicolas R, Provis J L, et al. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes[J]. *Materials and structures*, 2013, 47(4): 693-707.
- [7]江新卫. 海绵城市建设用钢渣免烧陶粒的研制[D]. 武汉科技大学, 2018.
- [8]Sajedi F, Razak H A. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland cement-slag mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(10): 1944-1951.
- [9]Lam L, Wong Y, Poon C. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(5): 747-756.
- [10]Berry E E, Hemmings R T, Cornelius B J. Mechanisms of hydration reactions in high volume fly ash pastes and mortars[J]. *Cement & concrete composites*, 1990, 12(4): 253-261.
- [11]Yu Q, Li C, Wang Z, et al. Study on Preparation and Properties of Unburned Ceramsite With Steel Slag[C]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019: 022067.
- [12]Barišić I, Marković B, Zagvozda M. Freeze–thaw resistance assessment of cement-bound steel slag aggregate for pavement structures[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2019, 20(4): 448-457.
- [13]Jiang Y, Ling T-C. Production of artificial aggregates from steel-making slag: Influences of accelerated carbonation during granulation and/or post-curing[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 36: 135-144.
- [14]Morone M, Costa G, Poletini A, et al. Valorization of steel slag by a combined carbonation and granulation treatment[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 59: 82-90.
- [15]Morone M, Costa G, Georgakopoulos E, et al. Granulation–carbonation treatment of alkali activated steel slag for secondary aggregates production[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(5): 1381-1391.
- [16]Ma H, Tang S, Li Z. New pore structure assessment methods for cement paste[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2015, 27(2): A4014002.
- [17]Cheng-Feng C, Jing-Wen C. Strength and elastic modulus of carbonated concrete[J]. *ACI materials journal*, 2005, 102(5): 315.
- [18]Song H-W, Kwon S-J. Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(6): 909-915.
- [19]Claisse P A, El-Sayad H, Shaaban I G. Permeability and pore volume of carbonated concrete[J]. *ACI Materials Journal*, 1999, 96(3): 378-381.
- [20]Kim T Y, Ahn J-Y, Kim C, et al. Carbonation/granulation of mine tailings using a MgO/ground-granule blast-furnace-slag binder[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 378: 120760-120760.
- [21]姜义. 钢渣基碳化胶凝材料和碳化人造骨料的性能优化及其原理[D]. 湖南大学, 2020.
- [22]许事成, 苏壮飞, 刘泽, 等. 硅灰掺量对免烧粉煤灰陶粒性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(02): 506-512.
- [23]Jang J G, Kim G M, Kim H J, et al. Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials[J]. *Construction & building materials*, 2016, 127: 762-773.
- [24]Ibrahim M H, El-Naas M H, Benamor A, et al. Carbon mineralization by reaction with steel-making waste: A review[J]. *Processes*, 2019, 7(2): 115.
- [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(02): 237-245.
- [26]Haha M B, Lothenbach B, Le Saout G, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part II: Effect of Al₂O₃[J]. *Cement and concrete research*, 2012, 42(1): 74-83.
- [27]Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2007, 106(1-3): 180-191.