

文章编号:1007-9629(2024)10-0962-07

生物炭对碳化钢渣活性提升的机理研究

李林珊¹, 陈铁锋^{1,2}, 高小建^{1,2,*}

(1. 哈尔滨工业大学 土木工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2. 哈尔滨工业大学 结构工程灾变与控制教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:针对湿法碳化钢渣存在的水化活性受抑制以及固碳量不高等问题,提出了添加生物炭进行改性的研究思路.结果表明:生物炭有效提升了碳化钢渣的水化活性与CO₂反应性;与仅使用碳化钢渣的样品相比,利用生物炭和湿法碳化钢渣协同制备的活性矿物浆料,试件在7d时的抗压强度提升了21.5%,CaCO₃的含量增加了25.1%;生物炭与湿法碳化钢渣协同作用有效地细化了试件的孔结构,增加了水化产物的含量且加速了早期的水化放热,因此钢渣的水化活性得到进一步提高;生物炭独特的疏松多孔结构有利于CaCO₃在试件孔隙中均匀沉淀,使CaCO₃的成核效应和填充效应得以更好地发挥.

关键词:湿法碳化;钢渣;生物炭;活性

中图分类号:TU528.09

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.10.012

Mechanism of Biochar Improving Activity of Carbonated Steel Slag

LI Linshan¹, CHEN Tiefeng^{1,2}, GAO Xiaojian^{1,2,*}

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Key Lab of Structural Dynamic Behavior and Control of the Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: A research direction of using biochar to modify aqueous carbonated steel slag is proposed to address the issues of suppressed hydration activity and low CO₂ sequestration of steel slag. The results show that biochar effectively enhances the hydration activity and CO₂ reactivity of carbonated steel slag; and compared to samples that solely use carbide steel slag, the compressive strength of the active mineral slurry prepared through the synergistic use of biochar and wet-process carbide steel slag has increased by 21.5% at 7 d, with a 25.1% increase in CaCO₃ content. The synergistic effect of biochar and aqueous carbonated steel slag effectively refines the pore structure of the specimens, increases the amount of hydration products, and accelerates the early hydration heat release, thereby further improving the hydration activity of steel slag. The unique loose and porous structure of biochar facilitates the uniform precipitation of CaCO₃ in the pores of specimens, allowing for better nucleation and filling effects of CaCO₃.

Key words: wet carbonation; steel slag; biochar; activity

钢渣是在钢铁冶炼过程中转炉、电炉等设备排放的固体废弃物,排放量为粗钢的15%~20%^[1-2].截至2023年,中国的粗钢年产量超过10亿t,超过全球

产量的一半^[3].中国钢渣的资源化利用有着广阔的研究前景.近年来,对钢渣进行加速碳化处理引起了众多学者的关注^[4].该处理消除了游离氧化钙带来的膨

收稿日期:2024-03-21;修订日期:2024-05-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U23A20560,52108202);黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2023E120);浙江省科技计划项目(2024C03286(SD2))

第一作者:李林珊(1997—),女,广西贺州人,哈尔滨工业大学博士生.E-mail:lls970310@163.com

通讯作者:高小建(1976—),男,陕西白水人,哈尔滨工业大学教授,博士生导师,博士.E-mail:gaoxj@hit.edu.cn

胀隐患,并有效永久封存了大量CO₂^[5-6].然而,有许多研究证实,钢渣碳化程度过高时,其水化活性会显著降低^[7].Srivastava等^[8-9]在研究碳化钢渣颗粒表面时观察到覆盖着致密碳酸钙层的现象.这一致密的壳层不仅阻碍了水化反应的进行,还抑制了内部钙离子的浸出,从而削弱了钢渣的水化活性和CO₂反应性.碳化程度越高,障碍层越厚,抑制活性的效果也越明显.

因此,本研究提出了在碳化钢渣中添加生物炭进行改性的研究思路.生物炭作为一种低成本且易获取的材料,近年来被广泛应用于碳捕获领域,其独特的多孔结构和含氮官能团能够有效吸附CO₂.采用湿法碳化技术,以玉米秸秆生物炭和钢渣为原材料制备了一种高活性矿物浆料,用于制备水泥试件,并对试件的强度、孔结构、水化放热情况,以及活性矿物浆料的微观形貌、pH值、CO₂螯合量进行了测试.研究揭示了生物炭提升碳化钢渣活性和CO₂反应性的双重机理,为后续碳矿化钢渣技术的优化提供参考.

1 试验

1.1 原材料

试验用水泥(P·I 42.5)来自中国建筑材料科学研究院,钢渣微粉来自武汉微神有限公司.制备生物炭的原材料为玉米秸秆,取自河南郑州农田.玉米秸秆经过初步风干并粉碎后,被置于高温炉中在500℃

且少氧的条件下进行高温裂解炭化并持续3h;随后对烧制后的生物炭进行筛分,获取到粒径小于180 μm的颗粒.利用激光粒度分布仪(Mastersizer 2000型)测试得到水泥、钢渣及生物炭的粒径分布,如图1所示.使用X射线荧光光谱仪(XRF, Supermini 200型)测试得到水泥、钢渣及生物炭的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、含量等除特别注明外均为质量分数),如表1所示.使用XRD衍射仪(Xpert 3型)对钢渣的矿物组成进行分析,如图2所示.钢渣中的主要矿物包括硅酸二钙(C₂S)、硅酸三钙(C₃S)、铁酸二钙(C₂F)、铝酸三钙(C₃A)、黑钙铁矿(FeO)和FeO-MgO-MnO固溶体(RO相),高含量的含钙矿物使其成为理想的固碳材料.

1.2 活性矿物浆料以及水泥试件的制备

根据1:15:32的质量比将制备好的生物炭、钢渣和自来水依次加入带有搅拌装置的高压反应釜中.随后引入99%(体积分数)的CO₂气体,直至容器内的压力达到2.5 MPa.将搅拌速率调整至250 r/min并持续搅拌2h.制备好的浆料储存在密封的瓶中避光保存,以防止CO₂的逸出.将制备好的浆料按照1.0:1.5的质量比与水泥混合,制备边长为40 mm的立方体水泥试件.活性矿物浆料及对照组的配比如表2所示,水泥试件按照添加的浆料名字命名.同时使用100%的水泥按照相同的水灰比制备了相同尺寸的立方体水泥试件,作为空白对照组,命名为PC.本文中生物炭与湿法碳化钢渣协同作用制备的浆

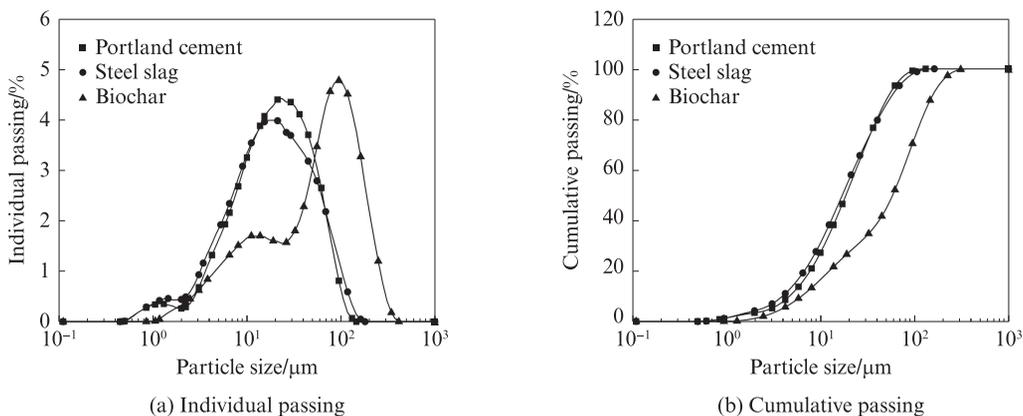


图1 原材料的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of raw materials

表1 原材料的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of raw materials

Raw material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cl	Other
Portland cement	62.05	20.53	4.45	3.17	2.81	2.10	0.07	0.03	0.05	0.03	4.71
Steel slag	37.03	16.88	3.78	29.57	5.44	0.25	3.27	2.04	—	0.03	1.71
Biochar	6.74	44.97	6.92	2.26	12.12	2.22	0.22	5.55	12.19	4.70	2.11

Unit: %

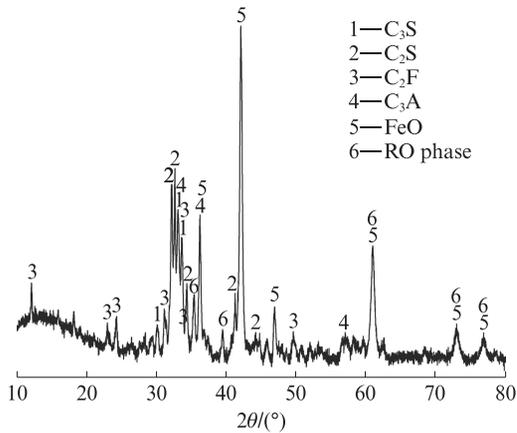


图2 钢渣的XRD图谱
Fig. 2 XRD pattern of steel slag

表2 矿物浆料的配比以及命名
Table 2 Naming and mix proportion of mineral slurry

Sample No.	w(biochar)/%	w(steel slag)/%	Water-to-slag ratio	Carbonation duration/h
PC	0	0		0
SS	0	16	2.5	0
C_SS	0	16	2.5	2
BC_SS	1	15	2.5	0
C_BC_SS	1	15	2.5	2

料C_{BC}SS称为活性矿物浆料.其余3种浆料,包括仅含钢渣的浆料(SS)、仅含湿法碳化钢渣的浆料(C_{SS})、含生物炭与钢渣的浆料(BC_{SS}),统称为矿物浆料.

1.3 测试方法

使用LEICI PHS-3C型pH计对矿物浆料的pH值进行测定,每个样品测定3次并取有效平均值.使用Zeiss Gemini 560型扫描电子显微镜(SEM)观察浆料中碳化前后的生物炭和钢渣表面形貌.水泥试件的抗压强度按照GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行测试,每组样品测试6个试件并取有效平均值.利用AutoPore IV 9500型全自动压汞仪进行水泥试件28d养护后的孔结构测试.通过TAM Air等温量热仪测试矿物浆料对新拌水泥浆体水化热的影响,在恒定25℃条件下进行.利用SDT 650型同步热分析仪确定浆料中的CO₂螯合量,样品以10℃/min的升温速率从50℃升温至1000℃.根据各矿物的热分解温度,可定量计算浆料中的矿物含量.考虑生物炭在50~1000℃的质量损失,校正浆料的热分析测试结果以准确计算CO₂螯合量.在热重-差热分析(TG-DTG)测试中,使用生物炭原材料测试的样品标记为BC.最后根据文献[10]介绍的方法计算浆料中各矿物的含量.

2 结果与分析

2.1 抗压强度

对利用4种矿物浆料制备的水泥试件进行抗压强度测试,结果如图3所示.由图3可知,在第3、56d,BC_{SS}试件的强度略低于SS试件,但在其余龄期表现出微弱的强度优势.这种现象的产生是由于生物炭在水泥体系中同时具有正负两方面效应.正面效应主要表现在生物炭的疏松多孔结构在水化早期提供了额外的成核位点,从而加速了水泥水化产物的生成;负面效应则主要表现在使用高孔隙率的生物炭取代钢渣,增加了试件的孔隙率并减少了水化产物的含量.因此,BC_{SS}试件相对于SS试件表现出时高时低的强度,但总体上生物炭的正面效应占主导地位.由图3还可知:与纯水泥试件(PC)相比,掺入钢渣显著降低了试件(SS)的强度,同时生物炭和钢渣的组合浆料(BC_{SS})和碳化钢渣浆料(C_{SS})也都无法达到纯水泥试件的强度水平;只有在生物炭和碳化钢渣结合的情况下制备的试件(C_{BC}SS)的强度与纯水泥试件持平.生物炭的加入进一步放大了C_{SS}的优势,提高了试件的强度;与试件C_{SS}相比,试件C_{BC}SS在第3、7、28、56、72d时的抗压强度依次提升了16.3%、21.5%、13.6%、12.2%和5.3%.在碳化钢渣与生物炭的协同作用下,试件强度得到明显提升,特别是在水化早期.

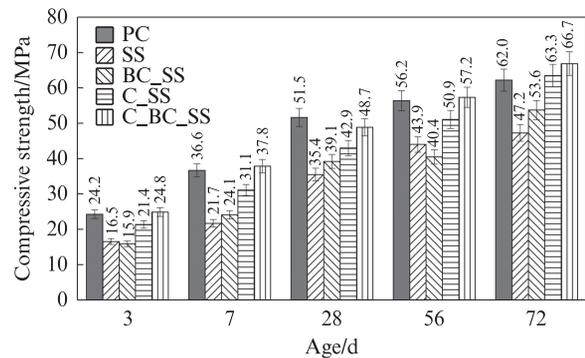


图3 不同龄期的水泥试件抗压强度
Fig. 3 Compressive strength of cement specimens at different ages

2.2 微观形貌

碳化处理前后钢渣和生物炭的表面形貌如图4所示.由图4可见:(1)在未经碳化处理前,钢渣颗粒表面平整且光滑,有清晰的棱角及边缘;而经过碳化处理后,钢渣表面覆盖了许多细碎的CaCO₃,它们紧密地包裹在钢渣颗粒表面,形成了一道厚实的障碍层.这一障碍层阻塞了水分和CO₂的传输通道,从而

抑制了碳化钢渣的水化活性和CO₂反应性。(2)生物炭具有独特的疏松多孔结构,在SEM下可以清晰地观察到其表面排列着许多管状的孔道,且孔道上布满了直径小于1 μm的小孔.这种特殊的结构对于吸附纳米级CaCO₃并诱导碳化和水化产物结晶成核具有极大的优势;经过碳化处理后,生物炭上的孔隙处布满了团簇状以及颗粒状的CaCO₃.生物炭提供了大量额外的成核位点,诱导了纳米级的碳酸盐

在其表面沉淀,随着碳化反应的持续进行,纳米CaCO₃逐渐生长并结晶成团簇状.生物炭对于CaCO₃的吸附有效减少了钢渣表面的CaCO₃沉淀,降低了表面障碍层的厚度,从而促进了碳化钢渣内部活性矿物的浸出,因此钢渣的水化活性以及CO₂反应性都能得到进一步地提升.此外,生物炭使原本团聚的CaCO₃分布得更加均匀,CaCO₃在水泥试件中的成核效应以及填充效应都能更好地发挥作用^[11].

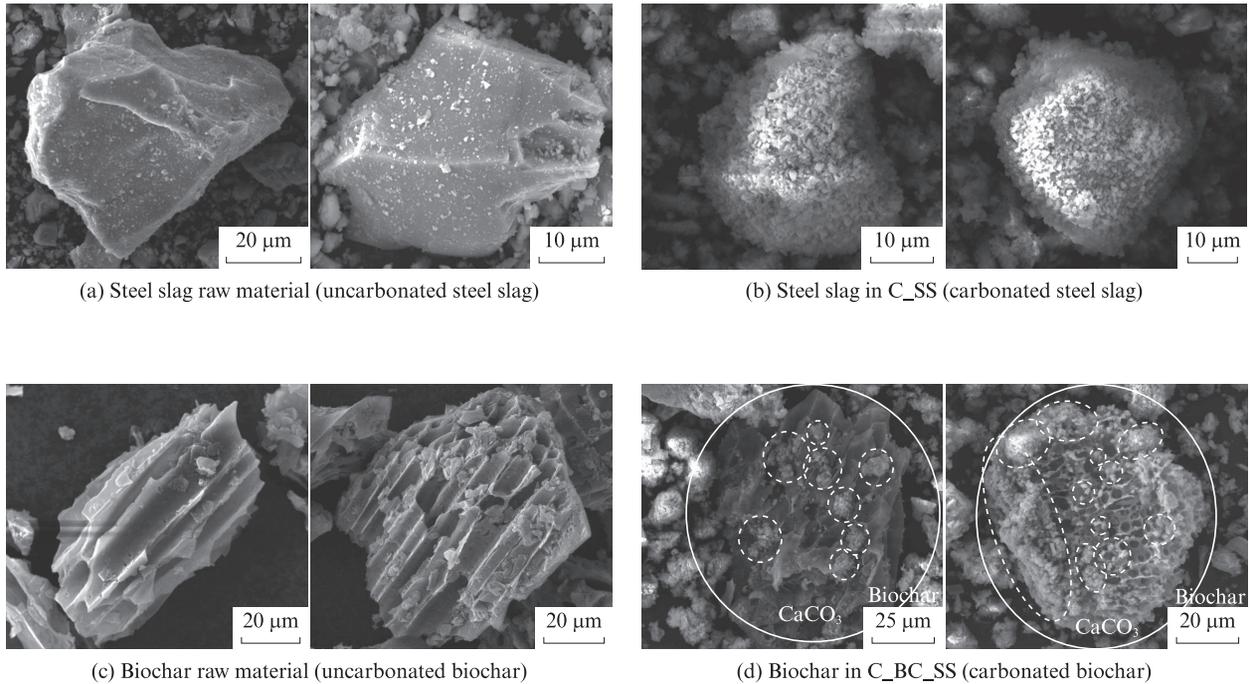


图4 碳化处理前后钢渣以及生物炭颗粒的表面形貌
Fig. 4 Morphology of steel slag and biochar before and after carbonation treatment

2.3 pH值

测试了4种矿物浆料的pH值,结果如图5所示.水泥孔溶液的pH值对其使用性能具有重要影响.一般来说,水泥的pH值在11~13之间,高碱度的水化环境有助于防止钢筋锈蚀.由图5可见:料浆SS和BC_SS的pH值接近于新拌水泥浆体的pH值,表明钢渣与水泥有类似的碱性水化产物生成过程;生物

炭的加入对浆体碱度没有明显影响,不会减少碱性水化产物的生成;碳化处理后,浆料的碱度明显下降,这是由于OH⁻与溶解的CO₂反应生成中性的CaCO₃沉淀;含有生物炭的活性矿物浆料pH值最低,说明生物炭增强了CO₂与OH⁻反应效率,固碳效率最高.一方面,虽然碳化处理增加了混凝土中钢筋锈蚀的风险,但同时酸性环境也有利于加速未水化水泥颗粒的溶解^[12],有利于提升试件的早期强度.因此,活性矿物浆料可以提高水泥试件的早期强度,可能与其较低的pH值有关.

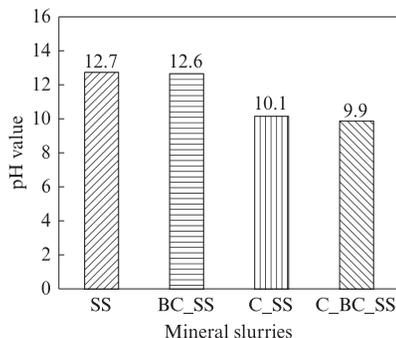


图5 矿物浆料的pH值
Fig. 5 pH value of mineral slurries

2.4 水化热

图6展示了不同矿物浆料对新拌水泥浆体放热量的影响.在相同水化龄期下,浆料的放热量越高表示其活性越高.由图6可见:(1)不同浆料之间的水化放热量差距并不十分显著,但在细分各个阶段后,仍能观察到活性的差异.(2)水泥水化过程通常分为5个阶段,包括水化初期、诱导期、加速期、减速

期和稳定期.图中4种矿物浆料在水化初期和加速期这两个阶段显示出差异.在水化初期(0~0.4 h),碳化处理后的矿物浆料放热量明显高于未碳化浆料.水泥水化的初期阶段主要涉及颗粒对水的吸附过程.碳化钢渣在此阶段显示出更多的水吸附量,因此释放的热量也较多.SEM观察结果表明,碳化钢渣具有较为粗糙的表面,这证实了其吸水特性.在加速期(4~10 h),未碳化的矿物浆料的放热稍微领先,可能是由于碳化钢渣表面的碳酸钙障碍层阻

碍了水化放热.(3)生物炭与湿法碳化钢渣协同作用的活性矿物浆料(C_BC_SS)与仅含湿法碳化钢渣的浆料(C_SS)相比较,累计放热量减少了3.0%.这一现象可能是由于生物炭本身几乎不具有水化活性,部分取代了具有水化活性的钢渣;从而导致浆料的累计放热量略有下降.然而,碳化处理仍然是活性矿物浆料(C_BC_SS)加速水化放热的主要原因.不同矿物浆料之间的差距随着水化时间增加而变得更加明显.

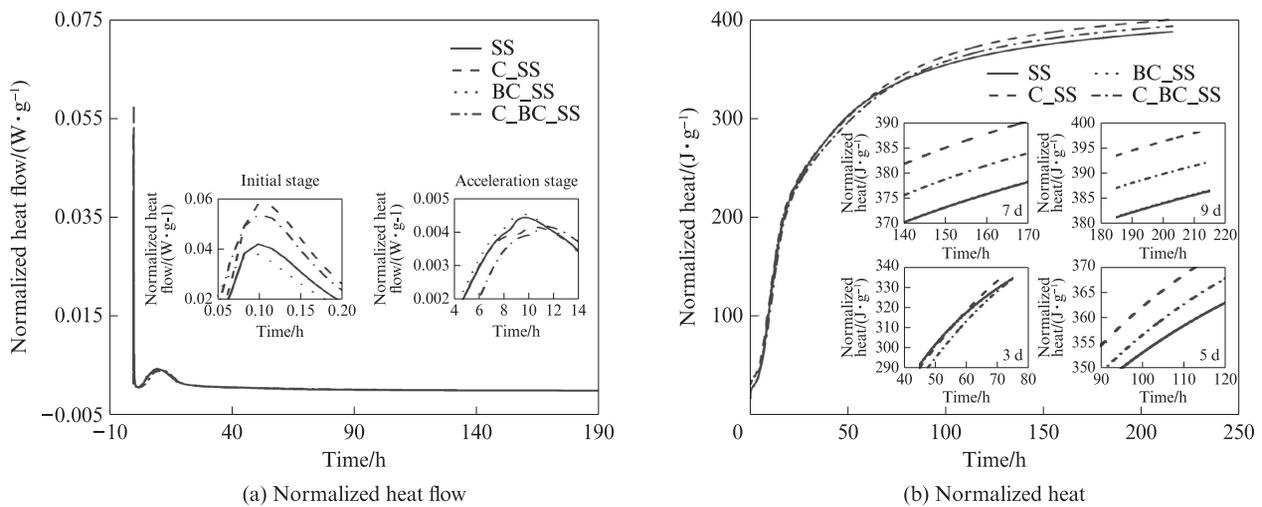


图6 不同矿物浆料的水化热演化过程

Fig. 6 Hydration heat evolution of different mineral slurries

2.5 孔隙结构

使用不同矿物浆料制备的水泥试件在养护28 d后进行孔结构参数测试,包括试件的中值孔径、平均孔径、最可几孔径以及孔隙率,结果见图7.由图7可知:(1)经过碳化处理后的矿物浆料明显改善了试件的孔结构.(2)与试件SS对比,试件C_SS的中值孔径和平均孔径缩小了23.6%和19.6%;而最可几孔径和孔隙率的变化较小.(3)对比试件BC_SS与SS时,发现掺入未经碳化的生物炭会导致孔结构劣化.这是由于生物本身并无水化活性,且本身结构疏松,它的加入使试件的中值孔径以及孔隙率都有所增加.(4)生物炭与碳化处理协同作用时,碳化钢渣对水泥试件孔结构的细化作用会更加明显.与试件C_SS相比,试件C_BC_SS的孔结构有明显改善,表现为中值孔径下降29.2%,平均孔径下降19.8%,最可几孔径下降48.0%,孔隙率减少18.2%.生物炭经过碳化处理后不仅克服了原先的劣势,而且进一步放大了碳化钢渣的优势,生物炭的多孔结构有助于CaCO₃的均匀沉淀,CaCO₃的填充作用也能更好地发挥,从而使试件的孔隙结构进一步细化.

2.6 矿物含量

根据TG-DTG的测试结果计算了4种矿物浆料中C-S-H凝胶、Ca(OH)₂和CaCO₃的含量,结果如图8所示.由图8可知:(1)碳化处理显著提高了C-S-H凝胶含量,但无水化活性的生物炭的掺入降低了C-S-H凝胶含量.(2)在不同样品中,试件C_SS中C-S-H凝胶含量最高,SS次之,BC_SS含量最低.(3)Ca(OH)₂含量的变化趋势不同,碳化处理和生物炭的加入都增加了Ca(OH)₂含量.(4)CaCO₃含量的变化更明显,与仅含碳化钢渣的浆料C_SS相比,生物炭与碳化钢渣协同作用的浆料C_BC_SS中CaCO₃含量提升了25.1%.对于试件SS与BC_SS中螯合了少量CO₂的现象,一个合理的解释是,在浆料的制备过程中,经历生物炭、钢渣与水的拌和时,浆料不可避免地受到了空气中CO₂的影响.更重要的原因在于,生物炭的掺入有效地加速了钢渣的水化过程,这与生物炭提升钢渣碳化效率的原理相符.生物炭具有疏松多孔的结构,可以容纳大量的水化产物.通过减少钢渣表面水化产物层的厚度,钢渣内部的活性矿物得以更好地参与水化反应.生物炭与碳化处理的协同作用显著增加了矿物浆料的固碳效率.生物炭提供了额外的成核

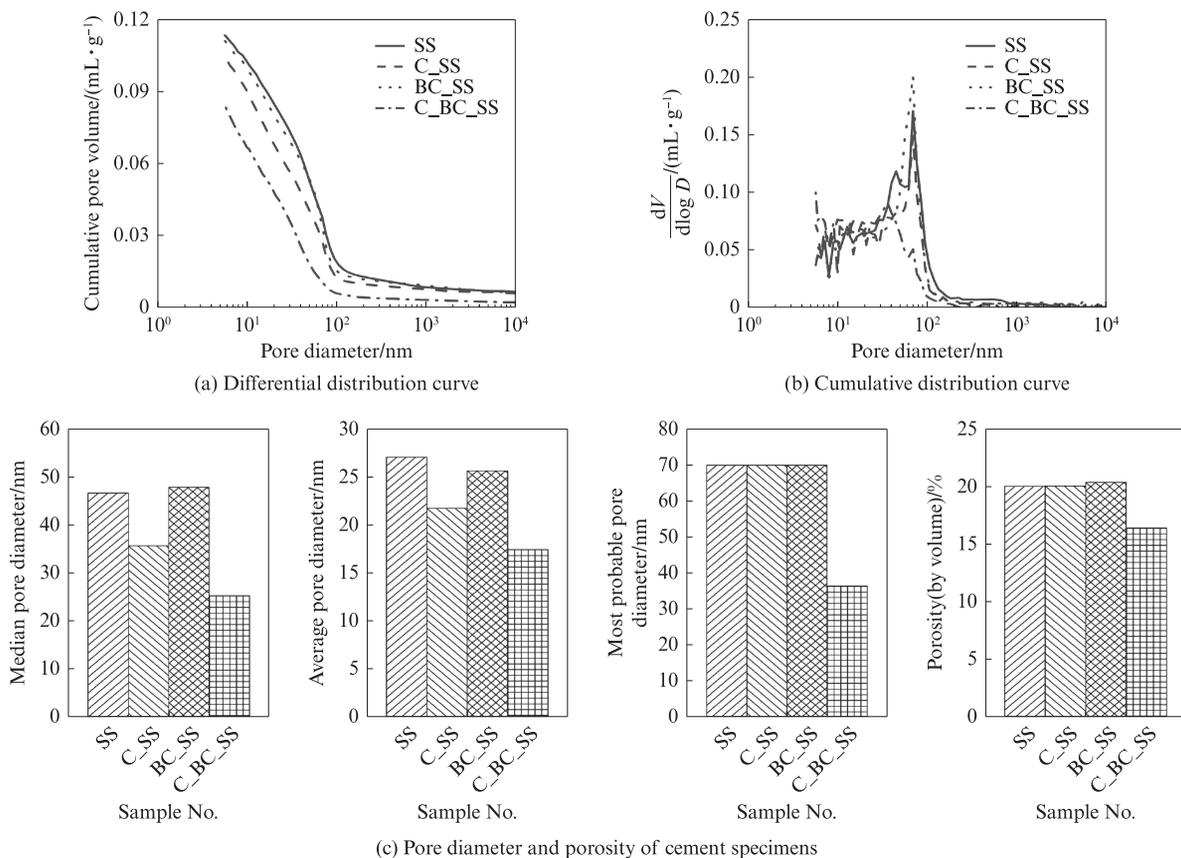


图7 不同矿物浆料配制的水泥试件孔隙结构

Fig. 7 Pore structure of cement specimens made by different mineral slurries

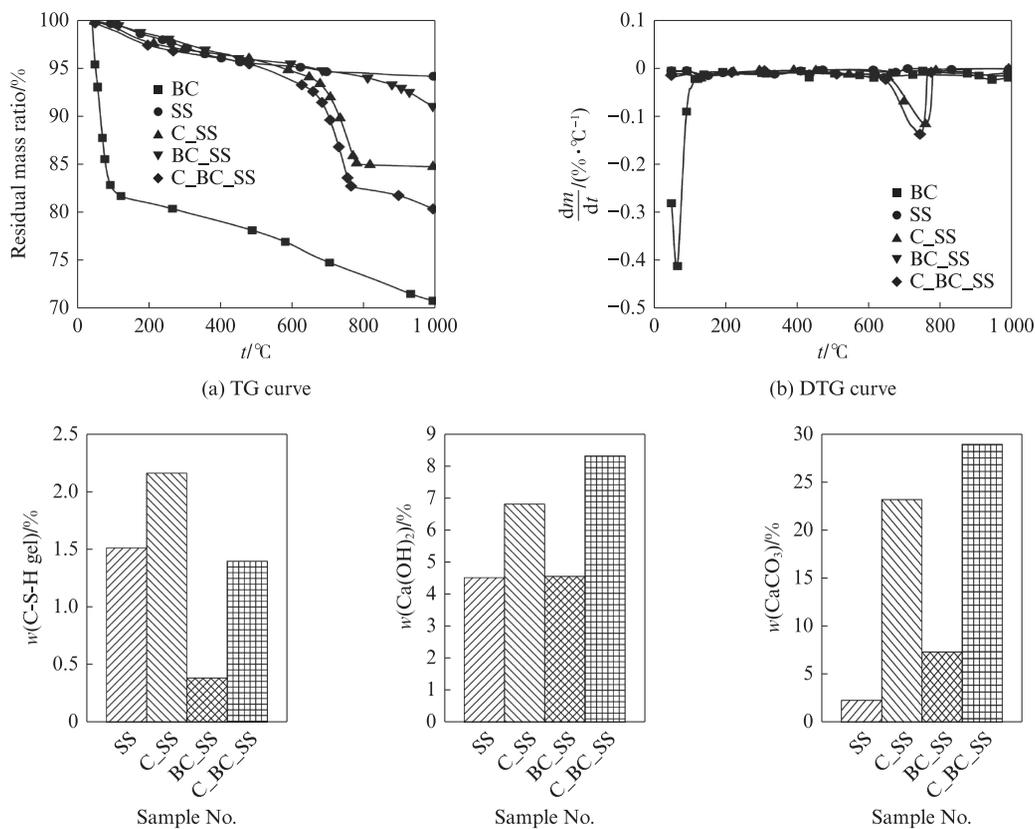


图8 矿物浆料的 TG-DTG 测试结果

Fig. 8 TG-DTG results of mineral slurries

位点,有效地促进纳米碳酸钙在其上沉淀和结晶,从而减少了覆盖在碳化钢渣表面的碳酸钙障碍层的厚度.这使得钢渣内部的钙离子更容易溶出并继续参与水化和碳化反应. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 CaCO_3 含量的增加意味着生物炭与碳化钢渣的协同作用显著提高了钢渣的水化活性和 CO_2 反应性,这与SEM和抗压强度测试得出的结论一致.

3 结论

(1)在2.5 MPa压力、99% CO_2 以及2 h反应时长的条件下,采用湿法碳化工艺制备了生物炭-钢渣协同作用的活性矿物浆料.该活性矿物浆料对水泥试件强度表现出明显的提升效果.相比仅含碳化钢渣的浆料试件C_SS,该活性浆料使水泥试件的7 d强度提升了21.5%.

(2)碳化钢渣表面覆盖了一层致密的碳酸钙障碍层,该障碍层使钢渣的水化活性以及 CO_2 反应性都受到抑制.疏松多孔的生物炭为 CaCO_3 提供了许多额外的成核位点,生物炭孔隙中填充了大量团簇状的碳酸钙晶体.

(3)生物炭的引入进一步放大了碳化钢渣的优势.与仅使用碳化钢渣的试件(C_SS)相比,生物炭与湿法碳化钢渣协同作用的活性矿物浆料使试件(C_BC_SS)的最大孔径降低了48.0%,孔隙率减少了19.5%.其原因是生物炭促进了 CaCO_3 的成核和填充作用更加有效地发挥.

(4)生物炭的引入显著提升了浆料中的 CO_2 捕获能力,使活性矿物浆料的 CaCO_3 含量相较于仅含碳化钢渣的浆料提升了25.1%.生物炭的多孔结构通过诱导其表面形成纳米级 CaCO_3 沉淀和结晶,有效削弱了碳化钢渣表面的障碍层效应,从而提高了碳化钢渣的水化活性和 CO_2 反应性.

参考文献:

- [1] GAO W H, ZHOU W T, LYU X J, et al. Comprehensive utilization of steel slag: A review [J]. Powder Technology, 2023, 422: 118449.
- [2] 陈春, 李之涵, 潘伟行, 等. 工业CT对混凝土中混杂钢渣颗粒的鉴别应用[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(4): 343-349. CHEN Chun, LI Zhihan, PAN Weixing, et al. Application of industrial ct to identify mixed steel slag particles in concrete [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(4): 343-349. (in Chinese)
- [3] SHU K Q, SASAKI K. Occurrence of steel converter slag and its high value-added conversion for environmental restoration in China: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 373: 133876.
- [4] 刘琼, 汤辉林, 迟琳, 等. 早龄期碳化养护下水泥基材料的阻抗谱特征[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(12): 1319-1327. LIU Qiong, TANG Huilin, CHI Lin, et al. Impedance spectrum characteristics of cement-based materials under early age carbonation curing [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(12): 1319-1327. (in Chinese)
- [5] 莫媛媛, 唐薇, 占宝剑, 等. 碳化再生微粉水泥基材料的性能及其碳足迹评价[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(11): 1207-1213. MO Yuanyuan, TANG Wei, ZHAN Baojian, et al. Properties and carbon footprint evaluation of carbonized recycled fine powder cement-based materials [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(11): 1207-1213. (in Chinese)
- [6] 谢智超, 汪保印, 蒋正武. 钢渣骨料混凝土体积安定性及其抑制效果评价[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10): 1077-1785. XIE Zhichao, WANG Baoyin, JIANG Zhengwu. Evaluation of volume stability and inhibition effect of steel slag aggregate concrete [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10): 1077-1785. (in Chinese)
- [7] LI L S, CHEN T F, GAO X J. Synergistic effect of CO_2 -mineralized steel slag and carbonation curing on cement paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2024, 145: 105357.
- [8] SRIVASTAVA S, CERUTTI M, NGUYEN H, et al. Carbonated steel slags as supplementary cementitious materials: Reaction kinetics and phase evolution [J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 142: 105213.
- [9] ZHOU X F, ZHENG K, CHEN L, et al. An approach to improve the reactivity of basic oxygen furnace slag: Accelerated carbonation and the combined use of metakaolin [J]. Construction and Building Materials, 2023, 379: 131218.
- [10] LI L S, CHEN T F, GAO X J, et al. Unveiling the impact of carbonation treatment on BOF slag hydration activity: Formation and development of the barrier layer [J]. Construction and Building Materials, 2024, 436: 136959.
- [11] 陈铁锋, 高小建. 生物炭对碳化养护水泥砂浆的改性机理[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(8): 831-837. CHEN Tiefeng, GAO Xiaojian. Modification mechanism of carbonized curing cement mortar by biochar [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(8): 831-837. (in Chinese)
- [12] 曹伟达, 杨全兵. 碳化养护对钢渣-熟石灰固碳砖耐久性的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(3): 324-331. CAO Weida, YANG Quanbing. Effect of carbonation curing on durability of steel slag-hydrated lime fixed carbon brick [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(3): 324-331. (in Chinese)