

文章编号:1007-9629(2022)11-1109-06

CO₂体积分数对碱激发镍渣水泥砂浆 抗碳化性能的影响

王雪芳^{1,2}, 何慧森¹, 吴文达^{2,3,*}, 王宇², 郑铁明²

(1. 福州大学先进制造学院, 福建泉州 362251; 2. 福州大学土木工程学院, 福建福州 350108;
3. 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘要:利用机械化学方法制备了单组分碱激发镍渣水泥, 分析了 CO₂体积分数对不同碱激发剂制备的单组分碱激发镍渣水泥砂浆抗碳化性能的影响规律, 结合孔结构分析、X 射线衍射(XRD)分析等研究了其作用机理. 结果表明: 水泥砂浆的碳化产物与碱激发剂种类无关, 与 CO₂体积分数有关. 在 CO₂体积分数为 3% 条件下进行试验, 水泥砂浆的碳化产物为碳酸盐产物, 且碳化速率远低于 CO₂体积分数为 10% 与 20% 的试验组; 而在 CO₂体积分数为 10% 与 20% 条件下进行试验, 水泥砂浆的碳化产物为碳酸盐与碳酸氢盐. 碳酸盐对孔隙填充效果优于碳酸氢盐, 因此 CO₂体积分数为 3% 时砂浆碳化后的孔结构、抗压强度均优于其体积分数为 10% 与 20% 时.

关键词:碱激发水泥; 镍渣; 碳化; CO₂体积分数; 碱激发剂种类

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2022.11.001

Effect of CO₂ Volume Fraction on Carbonation Resistance of Alkali-Activated Nickel Slag Cement Mortar

WANG Xuefang^{1,2}, HE Huisen¹, WU Wenda^{2,3,*}, WANG Yu², ZHENG Tieming²

(1. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Quanzhou 362251, China; 2. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 3. State Key Laboratory of Green Building Materials, Beijing 100024, China)

Abstract: One-part alkali-activated nickel slag cement was prepared by mechanochemical method. The carbonation resistance of one-part alkali-activated nickel slag cement mortar prepared with different alkali activators were tested, to study the effect of CO₂ volume fraction on the carbonation resistance of one-part alkali-activated nickel slag cement mortar. The mechanism was analyzed by pore structure analysis and X-ray diffraction(XRD) analysis. The results show that the carbonation products of the cement mortar are not related to the type of alkali activator, but to the CO₂ volume fraction. The carbonation products of the cement mortar tested at 3% CO₂ volume fraction are carbonation products, and the carbonation rate is much lower than that at 10% and 20% CO₂ volume fractions. The carbonation products of the cement mortar tested at 10% and 20% CO₂ volume fractions are carbonate and bicarbonate products. The carbonate is better than bicarbonate in pore filling, so the pore structure and compressive strength of the mortar after carbonation at 3% CO₂ volume fraction is better than those at 10% and 20% CO₂ volume fractions.

Key words: alkali-activated cement; nickel slag; carbonation; CO₂ volume fraction; alkali activator type

收稿日期: 2022-04-26; 修订日期: 2022-06-28

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51808124); 绿色建筑材料国家重点实验室开放基金资助项目(2021GBM07); 泉州市科技计划项目(2021C026R)

第一作者: 王雪芳(1975—), 女, 福建仙游人, 福州大学副研究员, 硕士生导师, 博士. E-mail: wrabbit@fzu.edu.cn

通讯作者: 吴文达(1984—), 男, 福建泉州人, 福州大学副研究员, 硕士生导师, 博士. E-mail: wenda@fzu.edu.cn

随着中国钢铁行业的迅速发展,每年新增的镍渣量约200万t^[1].镍渣是一种具有火山灰活性的工业固废,用镍渣制备碱激发水泥是镍渣资源化的一种有效途径.碳化会影响钢筋混凝土结构耐久性^[2-3],因此胶凝材料的抗碳化能力是影响其工程应用的主要因素之一^[4-5].已有研究认为碱激发水泥的碳化反应产物种类与CO₂体积分数有关^[6-7],还有研究认为在快速碳化试验与自然碳化条件下,CO₂在碱激发水泥制品内的扩散速率不同,从而导致制品的抗碳化性能差异较大^[8-9].

有学者认为以水玻璃为碱激发剂时,碱激发水泥水化形成具有长硅酸盐链特征的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶;当以NaOH为碱激发剂时,则形成具有较短链的C-S-H凝胶^[10-11],故而碱激发水泥混凝土的抗碳化性能与碱激发剂种类有关^[12-13],而这种影响与CO₂体积分数的关系尚未明确.因此本文将通过试验,研究CO₂体积分数对以NaOH和Na₂SiO₃为碱激发剂的碱激发镍渣水泥砂浆抗碳化性能的影响,探索适用于碱激发镍渣水泥制品的抗碳化测试环境,为深入探究碱激发水泥制品的抗碳化性能及机理奠定基础.

1 试验

1.1 原材料

试验所用砂为标准砂;固体碱激发剂为无水硅酸钠(Na₂SiO₃)、氢氧化钠(NaOH);减水剂为福州大学环资学院配制的木质素基减水剂;镍渣是由福建源鑫环保科技有限公司提供的原状水淬镍渣,其化学组成¹⁾见表1.

表1 镍渣的化学组成
Table 1 Chemical composition of nickel slag

								w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	MnO	MgO	
22.26	18.97	33.90	2.87	2.49	0.77	2.87	7.81	

1.2 试件制备及测试方法

采用WZM-15*2球磨机制备单组分碱激发镍渣水泥,球磨罐的罐体体积为15L,内径为26cm.球磨制度参数为:球料质量比为1:15,装球率为30%;将烘干的原状镍渣在转速为80r/min条件下球磨2.0h,再加入固体碱激发剂,在转速为40r/min条件下球磨0.5h.试验方案如表2所示,2组碱激发镍渣水泥的碱激发剂当量(以镍渣质量计)相同,均为5%,测试环境CO₂体积分数为20%、10%、3%.

表2 试验方案表

Table 2 Table of test scheme

Group	CO ₂ volume fraction/%	Alkali-activator type	Alkali equivalent (by mass of nickel slag)/%
C20-NH	20	NaOH	5
C10-NH	10	NaOH	5
C3-NH	3	NaOH	5
C20-NS	20	Na ₂ SiO ₃	5
C10-NS	10	Na ₂ SiO ₃	5
C3-NS	3	Na ₂ SiO ₃	5

碳化试验所采用的试件尺寸为50mm×50mm×50mm,砂浆的水胶比为0.35,胶砂比为1:2.将已成型的试件在温度为(20±2)℃、相对湿度不低于95%的条件下养护26d后封蜡处理,放入60℃的烘干箱内烘干48h后,放入二氧化碳养护箱内.碳化试验环境相对湿度为(70±5)%,温度为(20±2)℃.

砂浆试件碳化深度的测试方法根据GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》进行,碳化龄期分别为0、1、3、7、14、28d.砂浆抗压强度测试加载速率根据GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》,取(2400±200)N/s.

微观样品根据碳化深度测试结果,分别取试件碳化区域和未碳化区域碎片制备.取碳化龄期为7、14、28d的试件碎片泡在无水乙醇中48h后研磨成粉体,于真空干燥箱60℃下烘干48h后过10μm筛,采用日本理学MiniFlex 300 X射线衍射仪(XRD)分析其碳化产物.取碳化龄期为0、7、14、28d的试件碎片泡在无水乙醇中48h后,挑选3~5mm颗粒于真空干燥箱60℃下烘干7d,采用康塔Quantachome公司生产的PoreMaster 60GT全自动压汞仪对试件的孔结构进行测试与分析.

2 结果与分析

2.1 碳化深度

不同CO₂体积分数作用下,单组分碱激发镍渣水泥砂浆的碳化深度见图1.从图1可知:当CO₂体积分数为3%时,试件碳化深度与碳化龄期之间的关系近似为线性关系;当CO₂体积分数为10%与20%时,试件的碳化发展速率先快后慢,在14d之前为0.11~0.14cm/d,而在14~28d降低至0.01~0.04cm/d.水泥砂浆的碳化发展速率随着CO₂体积分数的提高而增大,CO₂体积分数为10%与3%时的碳化深度比值为1.7~4.4,高于CO₂体积分数为20%与10%时的碳化深度比值(0.98~1.67).这是由于在不同

1)文中涉及的组成、球料比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

CO₂体积分数下进行快速碳化的产物种类不同所致^[14].

由图1还可知:当CO₂体积分数为3%时,Na₂SiO₃组与NaOH组砂浆的碳化深度基本相当,差值在0.03~0.34 cm之间;而当CO₂体积分数为10%与20%时,NaOH组砂浆的碳化深度总体大于Na₂SiO₃组砂浆,且两者的差值随着碳化龄期的增长而下降.当碳化龄期低于14 d时,两者的碳化深度差值在0.70~0.25 cm之间,而当碳化龄期为28 d时2组的碳化深度基本相当.根据XRD的分析结果(见2.3),这可能与碳酸氢盐有关,当CO₂体积分数为10%时,NaOH组砂浆的碳酸氢钠峰主要出现在7 d,而Na₂SiO₃组砂浆主要出现在14 d,碳酸氢盐的存在导致孔隙溶液碱性下降,碳化向内部的发展更快,这也解释了当CO₂体积分数为10%和20%时,Na₂SiO₃组砂浆在碳化龄期大于7 d之后的碳化速率高于NaOH组砂浆的试验结果.

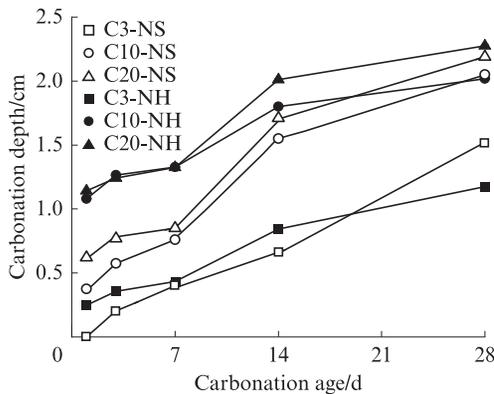


图1 单组分碱激发镍渣水泥砂浆的碳化深度

Fig. 1 Carbonation depth of alkali-activated nickel slag cement mortar

2.2 碳化后砂浆试件抗压强度

不同CO₂体积分数作用下,单组分碱激发镍渣水泥砂浆碳化后的抗压强度见图2.由图2可知,砂浆试件的抗压强度随碳化龄期增长而增加,而增加速率随碳化龄期增长而降低,且增长速率与碱激发剂种类和CO₂体积分数均有关.以NaOH组为例,在CO₂体积分数为3%的环境下,1~7 d的增长速率为2.97 MPa/d,7~14 d的增长速率为0.46 MPa/d,14~28 d的增长速率为0.31 MPa/d.后文2.3中XRD分析和2.4中孔结构分析结果解释了这一现象:由于碳化反应生成的产物碳酸钙和碳酸钠填充了砂浆的有害孔隙,使碳化1~7 d时抗压强度增长较快;反应后期随着有害孔隙被填充,碳化反应速率减缓,导致抗压强度增长缓慢.

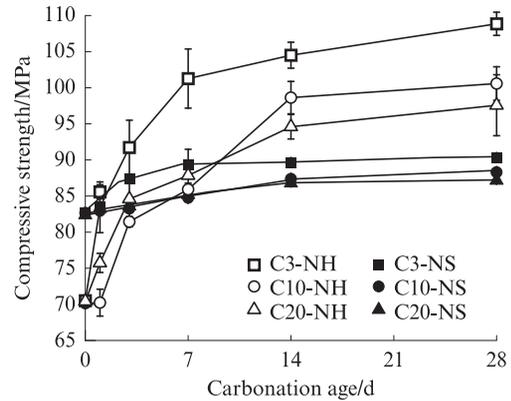


图2 单组分碱激发镍渣水泥砂浆碳化后的抗压强度
Fig. 2 Compressive strength of alkali-activated nickel slag cement mortar after carbonation

图2表明,水泥砂浆碳化后的抗压强度整体上随着碳化时CO₂体积分数的降低而增大,且该变化幅值受碱激发剂种类的影响较大.当CO₂体积分数为3%时,C3-NH组碳化28 d后的抗压强度达108.9 MPa,较未碳化时提高56%,且高于CO₂体积分数为10%时的44%与CO₂体积分数为20%时的40%;而C3-NS组在碳化28 d后的抗压强度为87.1~90.3 MPa,较未碳化时提高7%~11%.Na₂SiO₃组抗压强度随碳化龄期的增加速率低于NaOH组,在3%CO₂体积分数下碳化28 d后,C3-NS组抗压强度比未碳化前仅提高11%,而C3-NH组提高了56%.C3-NS组在碳化7 d后抗压强度逐渐稳定,碳化28 d后抗压强度较7 d抗压强度仅增长了1%~4%;而C3-NH组增长了7%~17%.根据后文2.3中XRD分析与2.4中孔结构分析结果,这是由于:与CO₂体积分数为3%时相比,砂浆在CO₂体积分数为10%和20%时的碳化产物对孔结构的填充效果更低,从而导致砂浆孔结构更差;采用NaOH为碱激发剂时的水化产物为短硅酸盐链状C-S-H凝胶,被碳化时更易形成微小的碳化产物填补孔隙;在CO₂体积分数为3%时碳化28 d后,C3-NH组砂浆孔径大于20 nm的孔隙率为1.2%,低于C3-NS组(3.7%),说明NaOH作为激发剂对于砂浆长期碳化后的抗压强度发展更优,而硅酸钠为碱激发剂时的水化产物为长链C-S-H凝胶,更易发生脱钙反应^[15],导致基体内聚力降低,对强度的发展不利.

2.3 XRD分析

碱激发镍渣水泥砂浆碳化后的XRD图谱见图3.从图3可以看出:随着碳化龄期的增长,残余水化产物衍射峰强度逐渐减弱,碳化产物衍射峰强度逐渐增强;单组分碱激发镍渣水泥砂浆的水化产物和碳化产物种类与碱激发剂种类的相关性较低,但碳化

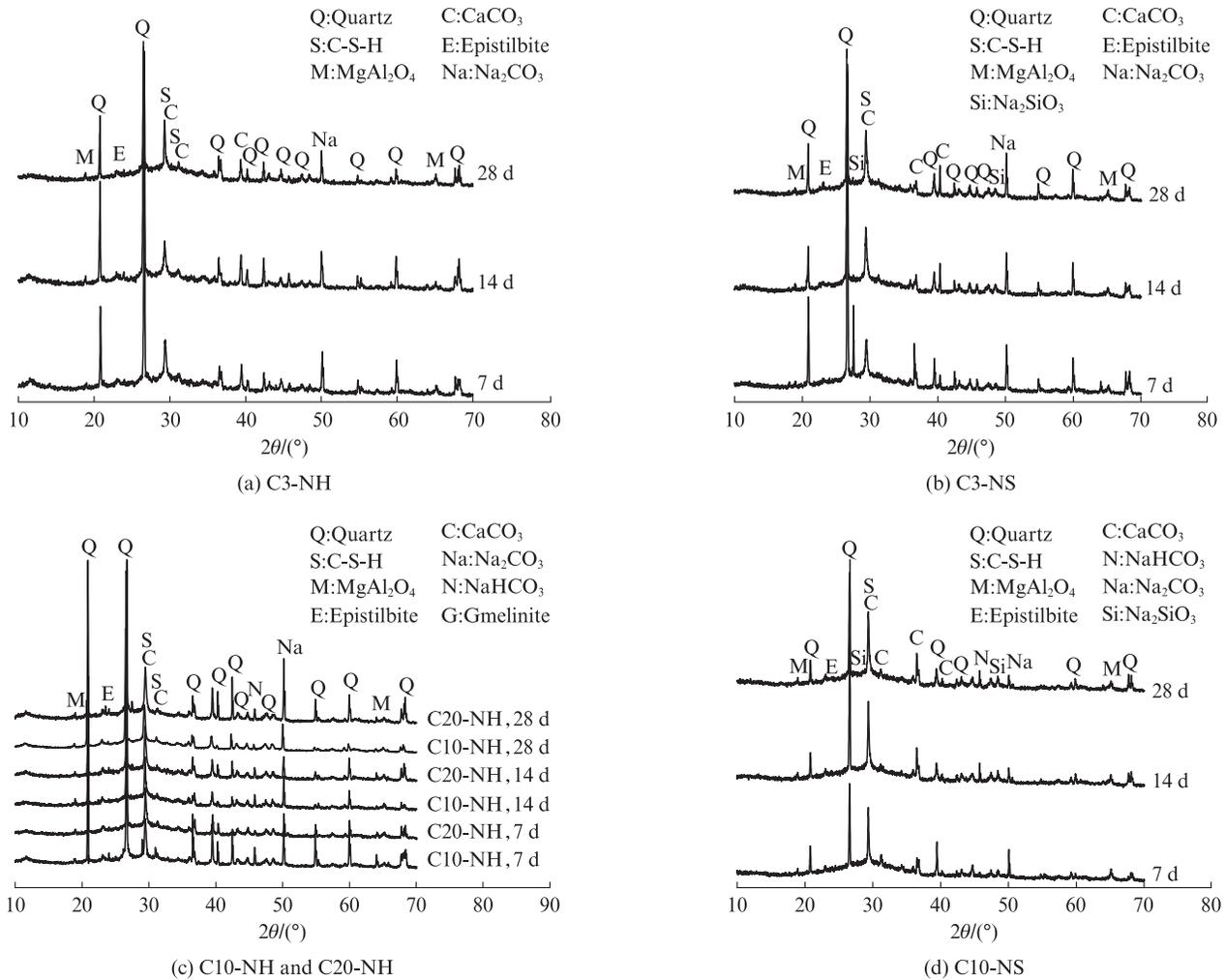


图3 碱激发镍渣水泥砂浆碳化后的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of alkali-activated nickel slag cement mortar after carbonation

产物种类与CO₂体积分数和碳化龄期有关,与碱激发剂种类无关.在CO₂体积分数为3%的环境下,单组分碱激发镍渣水泥砂浆的碳化产物为碳酸钙和碳酸钠;在CO₂体积分数为20%与10%的环境下,其碳化产物除碳酸盐以外,还出现了碳酸氢钠,且随着碳化龄期的增长碳酸氢钠峰减弱.这与Bernal等^[16]的试验结果一致.

对比图3(c)、(d)可以看出:当CO₂体积分数为10%时,C10-NH组碳酸氢钠峰在碳化龄期为7 d时最强,且随着碳化龄期的增长而减弱;C10-NS组的碳酸氢钠峰在碳化龄期为14 d时最强.由于碳酸氢盐对孔隙的填充效果弱于碳酸盐,故而在CO₂体积分数为10%与20%时,Na₂SiO₃组7 d之后的碳化速率快于NaOH组.

2.4 孔结构分析

不同CO₂体积分数下,碱激发镍渣水泥砂浆的孔隙率与最可几孔径见图4.由图4可知:水泥砂浆的孔隙率随碳化龄期增长而下降,下降幅值随着CO₂体

积分数的降低而增大,且CO₂体积分数对NaOH组砂浆总孔隙率的影响大于Na₂SiO₃组砂浆;当碳化龄期为28 d时,在CO₂体积分数为3%的环境下,水泥砂浆孔隙率较未碳化时下降了26%~34%,而在CO₂体积分数为10%和20%的环境下仅下降了6%~26%;相较于孔隙率变化,CO₂体积分数、碱激发剂种类与碳化龄期对最可几孔径的影响较弱.以Na₂SiO₃组砂浆为例,当CO₂体积分数从20%下降到3%时,试件碳化28 d后的孔隙率下降14%,而最可几孔径仅由5.51 nm降至5.43 nm.

不同CO₂体积分数下碱激发镍渣水泥砂浆的孔径分布见图5.由图5可知:碳化作用对砂浆孔径 $d < 20$ nm无害孔的孔隙率影响较小;总体上, $d \geq 20$ nm各级孔径的孔隙率随着碳化龄期的增长而有所下降,下降幅值随着CO₂体积分数的下降和孔径的增大而提升.这是由于随着碳化过程的进行,碳化产物可有效填充砂浆孔隙,优化其孔结构^[17].

当CO₂体积分数为3%时, $d \geq 20$ nm孔的孔隙

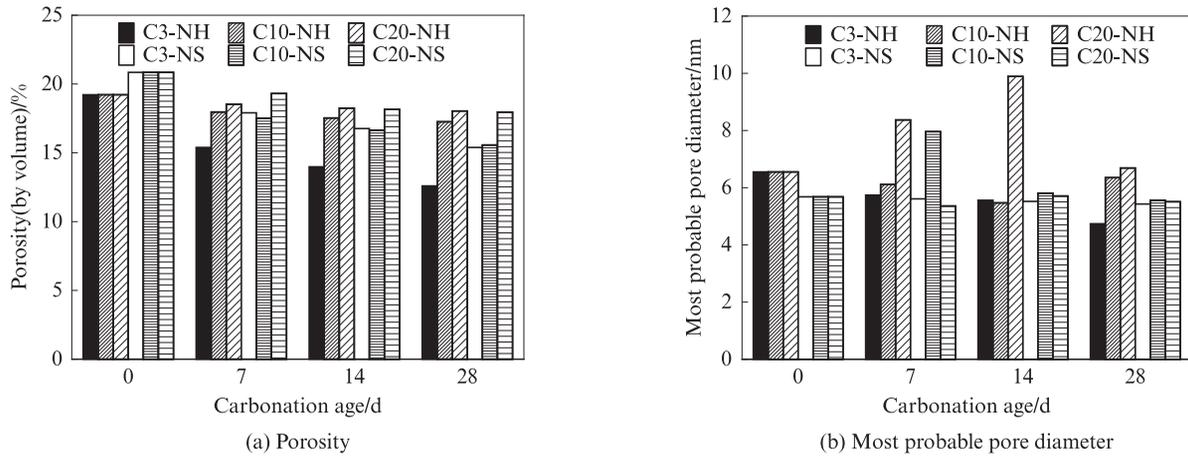


图 4 不同 CO₂ 体积分数下碱激发镍渣水泥砂浆的孔隙率与最可几孔径

Fig. 4 Porosity and most probable pore diameter of alkali-activated nickel slag cement mortar under different CO₂ volume fractions

率随碳化龄期增长而下降的幅值较 CO₂ 体积分数为 10%、20% 时要高,且孔径越大下降幅值越高,下降幅值的高低还和碱激发剂种类有关.对比图 5(a)、(b)可知,NaOH 组砂浆中 $d \geq 20$ nm 的少害孔、有害孔及多害孔的孔隙率随碳化龄期的下降幅值大于 Na₂SiO₃ 组砂浆,且 CO₂ 体积分数越低,两者的差值越大.在 CO₂ 体积分数为 3% 环境下碳化 28 d 时,NaOH 激发的砂浆中 $d \geq 50$ nm 孔的孔隙率最小,为 1.2%,仅为相同条件下 Na₂SiO₃ 组砂浆的 32%.

综上,CO₂ 体积分数与碱激发剂种类对碳化后砂浆孔结构的影响,与水泥砂浆的碳化产物有关;单组分碱激发水泥砂浆碳化产物为碳酸盐时,对孔隙的填充效果优于碳酸氢盐^[10].前文 XRD 的分析表明,砂浆在高 CO₂ 体积分数条件下碳化生成碳酸氢盐,且生成量随碳化龄期增长而减少;孔结构的分析结果也说明,随 CO₂ 体积分数降低和碳化龄期增长,孔结构逐渐改善,该结论有力佐证了 XRD 的分析结果.

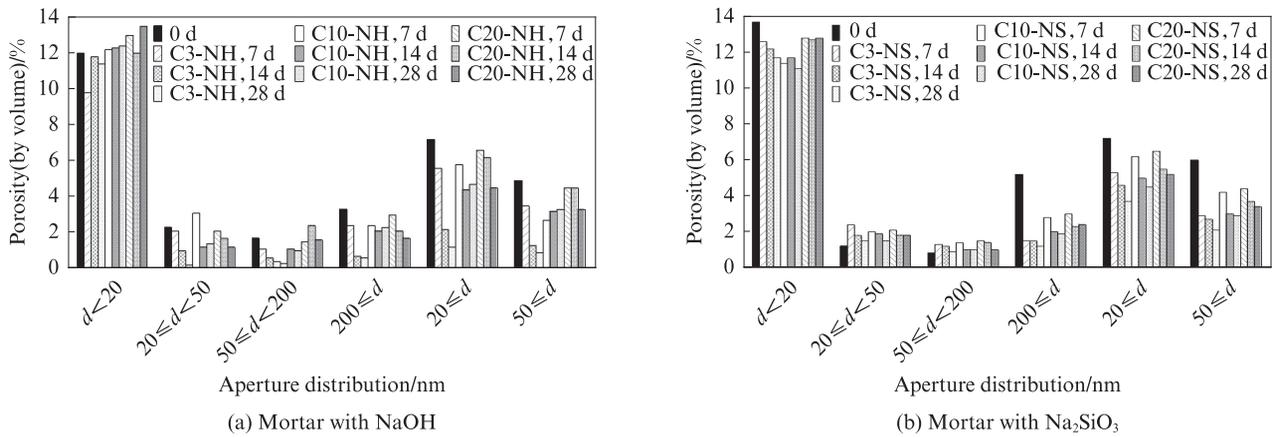


图 5 不同 CO₂ 体积分数下碱激发镍渣水泥砂浆的孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of alkali-activated nickel slag cement mortar under different CO₂ volume fractions

3 结论

(1)当 CO₂ 体积分数为 3% 时,碱激发镍渣水泥砂浆试件的碳化深度与碳化龄期之间近似为线性关系;当 CO₂ 体积分数为 10% 与 20% 时,试件的碳化速率呈现出先快后慢的变化趋势.

(2)当 CO₂ 体积分数为 3% 时,Na₂SiO₃ 组与 NaOH 组砂浆的碳化深度基本相当,差值在 0.03~0.34 cm 之间.而当 CO₂ 体积分数为 10% 与 20% 时,

NaOH 组砂浆的碳化深度总体大于 Na₂SiO₃ 组,且两者之间的差值随着碳化龄期的增长而下降.

(3)砂浆试件的抗压强度随碳化龄期增长而增加,增加速率随碳化龄期增长而降低,随 CO₂ 体积分数降低而增大,NaOH 组的强度增长幅值高于 Na₂SiO₃ 组.

(4)砂浆在碳化作用后孔结构明显得以改善,其孔径小于 20 nm 的无害孔孔隙率基本保持不变,但孔径大于 20 nm 的孔隙率随着碳化过程的进行而下降,

CO₂体积分数为3%时下降幅值高于CO₂为10%与20%时,NaOH组高于Na₂SiO₃组.

(5)单组分碱激发镍渣水泥砂浆在CO₂体积分数为3%环境下进行快速碳化的产物为碳酸盐,而在CO₂体积分数为10%和20%环境下的碳化产物为碳酸盐与碳酸氢盐,碳酸氢盐使得砂浆内部碱度降低,且不能有效填充孔隙,导致砂浆抗碳化性能下降,碳化后抗压强度的增长幅值较低.由于自然条件更接近于CO₂体积分数为3%时的情况,因此单组分镍渣水泥的抗碳化性能测试不宜在CO₂体积分数超过10%的环境下进行.

参考文献:

- [1] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 中国冶金出版社, 2000:218.
HE Huanhua, CAI Qiaofang. Nickel-cobalt metallurgy in China [M]. Beijing: China Metallurgical Press, 2000:218. (in Chinese)
- [2] XIAO J Z, XIAO Y, LIU Y, et al. Carbon emission analyses of concretes made with recycled materials considering CO₂ uptake through carbonation absorption[J]. Structural Concrete, 2021, 22(Suppl 1):E58-E73.
- [3] 郭寅川, 黄忠财, 王文真, 等. 湿热环境下SAP内养生混凝土抗碳化性能及机理研究[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1):16-23.
GUO Yinchuan, HUANG Zhongcai, WANG Wenzhen, et al. Investigation of carbonation resistance and mechanism of SAP internal curing concrete in humid and hot environment[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1):16-23. (in Chinese)
- [4] BERNAL S A, PROVIS J L, GUTIERREZ R M, et al. Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag-metakaolin blended concretes: Effect of exposure conditions[J]. Materials and Structures, 2015, 48:653-669.
- [5] 巴明芳, 张丹蕾, 赵启俊, 等. 碳化与氯盐复合作用下硫氧镁胶凝材料的护筋性[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):946-951.
BA Mingfang, ZHANG Danlei, ZHAO Qijun, et al. Corrosion resistance of steel bars of magnesium oxy-sulfate cementitious material under the combined action of carbonation and chloride salt [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5):946-951. (in Chinese)
- [6] RAPHAELLE P, MARTIN C. Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88:227-235.
- [7] BERNAL S A, SAN N R, PROVIS J L, et al. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes[J]. Materials and Structures, 2014, 47(4):693-707.
- [8] PROVIS J L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what?[J]. Materials and Structures, 2014, 47(1/2):11-25.
- [9] PUERTAS F, FERNANDEZ-JIMENEZ A, BLANCO-VARELA M T. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(1):139-148.
- [10] LI N, FARZADNIA N, SHI C J. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100:214-226.
- [11] 潘钢华, 鲍丙峰, 王宇东. 碳化过程中C-S-H平均链长演变规律[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(3):430-435.
PAN Ganghua, BAO Bingfeng, WANG Yudong. Evolution law of average chain length of C-S-H during the carbonation process [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(3):430-435. (in Chinese)
- [12] XU L W, WANG X F, GUAN C, et al. The effect of activators on the mechanical properties and microstructure of alkali-activated nickel slag[J]. Advances in Civil Engineering, 2020:1764708.
- [13] 何娟, 何廷树, 杨长辉, 等. 碳化对碱矿渣水泥石干燥收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(2):221-227.
HE Juan, HE Tingshu, YANG Canghui, et al. Influence of carbonation on drying shrinkage of alkali activated slag cement stone[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(2):221-227. (in Chinese)
- [14] BERNAL S A, DE GUTIERREZ R M, PROVIS J L, et al. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(6):898-907.
- [15] PUERTAS F, PALACIOS M, VAZQUEZ T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(10):3071-3082.
- [16] BERNAL S A, PROVIS J L, BRICE D G, et al. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly under-estimates service life: The role of pore solution chemistry [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(10):1317-1326.
- [17] LIU J, FAN X, LIU J Y, et al. Investigation on mechanical and micro properties of concrete incorporating seawater and sea sand in carbonized environment [J]. Construction and Building Materials, 2021, 307:124986.