第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200452

冰乙酸干法化学改性钢渣粉机理及其性能

霍彬彬[1]，李保亮[1,2]，陈　春[1]，张亚梅[1]

(1. 东南大学材料科学与工程学院，江苏省土木工程材料重点实验室，南京 211189；
2. 淮阴工学院建筑工程学院，江苏 淮安 223001)

摘　要：为提高钢渣的早期活性，提出了采用冰乙酸-酒精溶液对钢渣粉进行干法化学改性，并利用 X 射线衍射、Fourier 变换红外光谱、扫描电子显微镜和 BET 比表面仪等表征了改性前后钢渣粉的矿物组成、表面形貌与比表面积，研究了改性前后钢渣粉与钢渣粉复合水泥的水化活性、强度发展和安定性。结果表明：经冰乙酸改性后，钢渣粉中的部分碳酸钙、氢氧化钙和铁酸二钙等与冰乙酸反应生成了乙酸钙，该反应同时伴有孔生成，孔的产生和乙酸钙的生成导致钢渣粉的表面粗糙度与比表面积增加。改性钢渣粉在水化时，水分子更易被较大比表面积的钢渣粉吸附，且水分子更易沿着孔深入到钢渣粉颗粒内部，不仅提高了钢渣粉的溶解热，也增加了钢渣粉中活性矿物的水化反应热，最终提高了钢渣粉和钢渣粉复合水泥的 72 h 水化放热量，3、7 d 和 90 d 抗压强度并改善了其安定性。

关键词：钢渣粉；冰乙酸；干法化学改性；水化；矿物组成；表面形貌
中图分类号：U414　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0948–07
网络出版时间：2021–4–12



Mechanism and Properties of Glacial Acetic Acid Modified Steel Slag Powder *via* Dry Chemical Modification Method

HUO Binbin[1], *LI Baoliang*[1,2], *CHEN Chun*[1], *ZHANG Yamei*[1]

(1. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, China, 211189; 2. Faculty of Architecture and Civil Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223001, Jiangsu, China)

Abstract: To activate the early-age hydraulic reactivity of steel slag powder (SS), a method of using glacial acetic acid (GA)-anhydrous alcohol solution to modify the SS *via* dry chemical modification technology was proposed. The mineral composition, surface morphology and specific surface area of unmodified SS and GA modified SS were investigated by X-ray diffraction, Fourier transform infrared, scanning electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller specific surface area analysis. The hydraulic reactivity, compressive strength and soundness of SS pastes and SS blended cement pastes were investigated. The results show that calcite, portlandite and dicalcium ferrite in SS react with GA to produce calcium acetate after GA modification and some pores in the modified process, thus leading to GA modified SS with the greater specific surface area and rougher surface, compared to unmodified SS. In the hydration process, water is easier to absorb onto the surface of modified SS and enters the inner of SS particles along the pores, resulting in higher dissolution heat and reaction heat of active minerals in SS. The result show that, the higher 72-h cumulative hydration heat, the 3 d, 7 d and 90 d compressive strengths and better soundness of GA modified SS pastes and GA modified SS blended cement pastes are obtained, compared to the unmodified pastes.

Keywords: steel slag powder; glacial acetic acid; dry chemical modification; hydration; mineral composition; surface morphology

钢渣是炼钢过程中的副产物，中国钢渣年产量约 1 亿 t[1]。截止目前，仅有约 30%的钢渣得到有效利用，且主要用于水泥混凝土行业[2–4]。其利用率低的原因一方面是钢渣早期活性低（活性矿物 C_3S、C_2S 含量低)[5–6]，另一方面是钢渣中游离氧化钙(f-CaO 水化体积膨胀 1.98 倍)存在易引起水泥基材

收稿日期：2020–06–22。　修订日期：2020–07–17。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51778132、51972057)。
第一作者：霍彬彬(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：张亚梅(1968—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–06–22.　**Revised date:** 2020–07–17.
First author: HUO Binbin (1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: huobinbin@seu.edu.cn
Correspondent author: ZHANG Yamei (1968–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: ymzhang@seu.edu.cn

料安定性不良[7]。

为提高钢渣的早期活性，Li 等[8]通过高温重构的方法增加了钢渣中 C_3S 等活性组分的含量，提高了其活性，但高温条件下(＞1 000 ℃)很难将调节材料(如粉煤灰等)与钢渣混合均匀；Tossavainen 等[9]通过急冷处理增加了钢渣中玻璃体的含量，但他同时指出急冷钢渣中玻璃体的含量与其化学组成和急冷方式有关，并非所有的钢渣经过急冷处理玻璃体含量都会增加；Wang 等[10]通过粉磨筛分等方式去除钢渣中的惰性组分含量以增加活性组分含量，但钢渣的 Fe 含量较高，使得分离和粉磨成本较高；Liu 等[11]和 Li 等[12]分别通过碱激发和蒸汽养护方法来激发钢渣的活性，但碱激发存在泛碱现象，蒸汽养护会粗化混凝土的孔结构，都给混凝土带来了不必要的耐久性问题。与上述方法不同，Huo 等[13]提出了采用磷酸-酒精溶液干法化学改性钢渣粉并用作水泥矿物掺合料，不仅提高了钢渣粉的早期活性，而且降低了钢渣粉中游离氧化钙的含量，但同时也发现磷酸改性钢渣粉水泥复合胶凝材料的后期强度下降的问题。

综上，针对钢渣早期活性激发及改性钢渣粉后期强度下降的问题，提出采用冰乙酸对钢渣粉进行干法化学改性，研究了冰乙酸改性钢渣粉前后的矿物组成和表面性质，通过水化热评价钢渣粉活性的激发情况，并通过硬化浆体的抗压强度评价改性钢渣粉的后期强度性能。

1　实验

1.1　原材料

P·II52.5 水泥(PC)，其比表面积与密度分别为 381 m^2/kg 与 3.11 g/cm^3。

转炉钢渣粉(SS)为经过 6 个月陈化处理的钢渣，其比表面积与密度分别为 423 m^2/kg 与 3.26 g/cm^3，水泥与钢渣粉的化学组成见表 1。

冰乙酸采用分析纯，浓度≥99.5%；无水乙醇采用分析纯，浓度≥99.5%。

表 1　水泥和钢渣粉的化学组成

Table 1　Chemical composition of PC and SS　　*w*/%

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	LOI
PC	63.90	20.44	4.73	2.45	3.13	1.05	0.19	0.63	3.48
SS	43.49	17.65	8.32	1.46	21.39	5.92	0.14	0.07	5.91

PC is Portland cement. SS is steel slag. *w* is mass fraction. LOI is loss on ignition.

1.2　钢渣粉改性

钢渣粉的改性步骤参考文献[13]，过程如下：

1) 称取 100 g 钢渣粉加入到 250 mL 三口烧瓶中并以 500 r/min 的速率搅拌 10 min 以减少钢渣团聚现象；

2) 采用无水乙醇配制 80%(质量分数，下同)的冰乙酸溶液(GA)，按照钢渣粉质量称取 4%的冰乙酸溶液，并在 5~10 min 内边搅拌边滴加到三口烧瓶中，每滴滴加时间间隔在 1 s 以上；

3) 滴加完冰乙酸继续搅拌 2 h 后于 105 ℃干燥箱中干燥 6 h，获得改性后的钢渣粉(MSS)，为保证实验可对比性，对比组钢渣粉同样进行 105 ℃干燥 6 h 处理。

1.3　样品制备、力学性能及安定性测试

样品成型过程参考 GB/T 17671–1999[14]。实验成型配比依据表 2，其中水胶比为 0.3，成型尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm，标养 24 h 后拆模，并继续标养至 3、7、28 d 和 90 d。钢渣-水泥复合胶凝材料安定性参考 GB/T 1346–2011[15]中的雷氏夹法，压蒸条件参考 GB/T 750–1992[16]。

表 2　成型配比

Table 2　Mix proportions of pastes　　*m*/g

Paste	PC	SS	MSS	Water
SS		300		90
MSS			300	90
PCSS	210	90		90
PCMSS	210		90	90

SS is steel slag paste. MSS is GA modified steel slag paste. PCSS is steel slag blended cement paste. PCMSS is GA modified steel slag blended cement paste. GA is glacial acetic acid. *m* is mass.

1.4　表征

采用德国 Bruker 公司 D8 Discover 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品矿物进行表征，仪器运行电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA，扫描速率为 0.30 s/step，步长为 0.02 (°)/step，扫描范围为 5°~70°，矿物定量分析采用 TOPAS 4.0。采用 Thermo Scientific 公司的 Nicolet-iS10 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)对样品进行红外光谱扫描。采用 FEI Nova Nano SEM 450 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行观察。采用 Autosorb-IQ2 型 N_2 吸附(BET)对样品比表面积进行分析。采用 TA Instruments 公司的 TAM Air 型水化量热仪对样品的水化活性进行表征，水化温度为 20 ℃，水胶比为 0.3。采用 STA449 F3 型热重分析仪对水化后的钢渣粉进行水化产物表征，升温速率为 10 ℃/min，终止温度为 800 ℃。

2 结果与讨论

2.1 冰乙酸改性对钢渣粉矿物组成与形貌的影响

2.1.1 物相组成 改性前后钢渣粉的 XRD 谱与各矿物相的具体含量见图 1 与表 3，未改性前钢渣粉的 XRD 衍射峰(图 1)呈现多、窄、尖特征，并且衍射峰峰强均在 2 000 以内，一方面说明钢渣粉成分复杂且晶体相由于经高温煅烧发育较为完整[17]，另一方面说明每种晶体含量不高。经分析发现，未改性钢渣粉的主要矿物组成有 C_3S、C_2S、C_2F、$CaCO_3$、f-CaO、RO 相(CaO-FeO-MnO-MgO 固溶体)与 $Ca(OH)_2$ 等。根据侯新凯等[18]的研究，钢渣中惰性矿物(RO 相、Fe、Fe_3O_4 等)和活性矿物(C_3S、C_2S 等)比例决定了钢渣的活性，RO 相(占钢渣含量的 20%～30%)组成因钢渣来源、晶粒尺寸和部位等差异较大。而 Fe 元素在钢渣中主要以 C_2F 和 RO 相等形式存在，另外可能存在微量的单质 Fe 和磁铁矿(Fe_3O_4)，这也得到文献的[17–18]证实。

经冰乙酸改性后，钢渣粉中的 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ 和 C_2F 的含量均有所减小，见图 1 和表 3，同时改性钢渣粉有乙酸钙形成，说明乙酸与 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ 和 C_2F 等相发生了反应。但是，钢渣粉中的活性矿物 C_3S 和 β-C_2S 变化较小(改性后分别减少了 0.36%和 0.41%)，究其原因，一方面，采用的冰乙酸改性剂水含量低于 1%，C_3S 和 β-C_2S 几乎不会发生水化反应，另一方面，C_3S 和 β-C_2S 中的 SiO_4^{4-} 相比 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 中的 OH^-和 CO_3^{2-}离子具有更高的价电子数，与 Ca^{2+}形成更强的离子键，导致 C_3S 和 β-C_2S 在改性过程中(无水乙醇作为乙酸溶剂)相比 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 更加稳定[19]。而在已报道的研究中，经磷酸改性钢渣粉中各矿物变化的现象也得到一致的结论[13]，此外，钢渣粉中还存在一定量的玻璃体无定型相(含量取决于其化学组成和冷却工艺[9]，XRD 无法准确检测)可能与乙酸反应。而关于钢渣中的有害成分 f-CaO 和 f-MgO，可以从图 1 中发现经冰乙酸改性后，f-CaO 和 f-MgO 的峰也有所下降，另一部分 MgO 共熔形成 RO 相，而 RO 相经冰乙酸改性后其峰型向左偏移，说明冰乙酸对 RO 相的结构产生破坏作用。冰乙酸改性钢渣粉过程中发生的主要化学反应方程式如式(1)～式(5)所示。

游离氧化钙与乙酸反应：

$$f\text{-}CaO+CH_3COOH\rightarrow Ca(CH_3COO)_2+H_2O \quad (1)$$

碳酸钙与乙酸反应：

$$CaCO_3+CH_3COOH\rightarrow Ca(CH_3COO)_2+H_2O+CO_2 \quad (2)$$

铁酸二钙与乙酸反应：

$$C_2F+CH_3COOH\rightarrow Ca(CH_3COO)_2+Fe_2O_3+H_2O \quad (3)$$

氢氧化钙与乙酸反应：

$$Ca(OH)_2+CH_3COOH\rightarrow Ca(CH_3COO)_2+H_2O \quad (4)$$

氧化镁与乙酸反应：

$$MgO+CH_3COOH\rightarrow Mg(CH_3COO)_2+H_2O \quad (5)$$

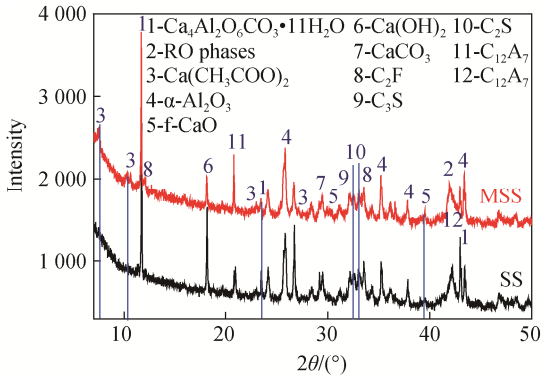


图 1 冰乙酸改性钢渣粉的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of GA modified SS

表 3 冰乙酸改性钢渣粉的矿物组成

Table 3 Mineral composition of GA modified SS *w*/%

Mineral	C_3S	β-C_2S	C_2F	$CaCO_3$	γ-C_2S	α-SiO_2	$Ca(OH)_2$	f-CaO	RO phases	$Ca(CH_3COO)_2$	Others (glass and other minerals)
SS	4.16	13.11	11.47	4.24	4.75	2.54	1.54	2.76	10.86		44.60
MSS	3.80	12.70	10.72	3.88	4.55	2.48	0.67	2.45	10.35	3.20	45.14

SS is steel slag. MSS is ss modified with glacial acetic acid(GA).

2.1.2 化学结构 冰乙酸改性前后钢渣粉的 FT-IR 结果如图 2 所示。未改性钢渣粉中的主要红外特征峰有：1) 3 400~3 600 cm^{-1} 处的伸缩振动峰和在 1 642 cm^{-1} 处的弯曲振动峰，对应 H_2O、$Ca(OH)_2$ 等中的 OH；2) 1 420 cm^{-1} 处的伸缩振动峰和 875 cm^{-1} 处的弯曲振动峰，对应钢渣粉中的 $CaCO_3$ 等碳酸盐 CO_3^{2-}；3) 900~1 200 cm^{-1} 处的 Si—O—T(T 表示 Si 或者 Al)振动峰，对应钢渣粉中的硅氧四面体和铝氧八面体(钢渣粉中的硅酸盐、铝酸盐矿物)[20–21]。

经过冰乙酸改性后，3 600 cm^{-1} 处的 OH 伸缩振动峰明显减弱(对应钢渣粉中 $Ca(OH)_2$)，同时 1 611 cm^{-1} 和 1 535 cm^{-1} 处出现了属于乙酸钙盐

具有的 CH_3COO 红外特征吸收峰[22]，说明钢渣粉中的 $Ca(OH)_2$ 与乙酸发生化学反应并生成了乙酸钙。此外，1 112 cm^{-1} 和 1 000 cm^{-1} 处的 Si—O—T 红外特征吸收峰并未发生明显改变。该结果与图 1 的结果相一致。并且文献[13]发现同样的现象。

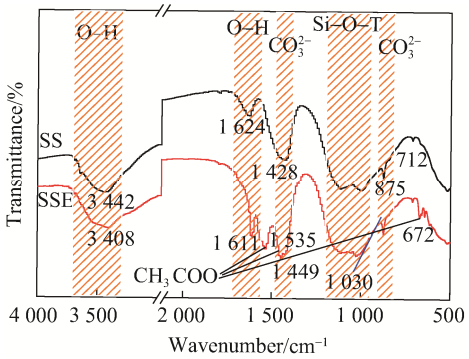


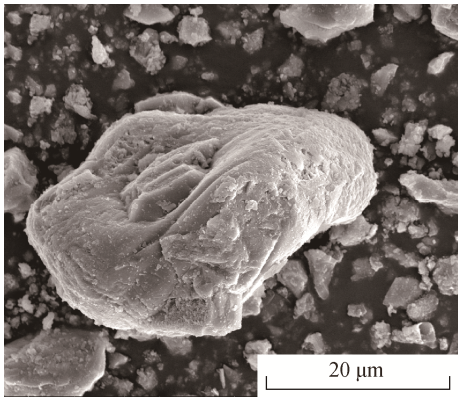
图 2　冰乙酸改性钢渣粉的 FT-IR 谱
Fig. 2　FT-IR spectra of GA modified SS

2.1.3　外观形貌　冰乙酸改性钢渣粉前后的 SEM 形貌见图 3。未改性钢渣粉颗粒表面较光滑致密，而经过冰乙酸改性后，钢渣粉颗粒表面变得较为粗糙，同时颗粒表面出现裂缝、孔(反应后残余位置)和反应产物，说明冰乙酸与钢渣粉颗粒表面的矿物发生了反应，使得钢渣颗粒中的矿物被消耗从而产生残留孔位和裂缝，并且这些反应产物会附着在钢渣粉颗粒的表面，最终导致钢渣颗粒表面变得粗糙。

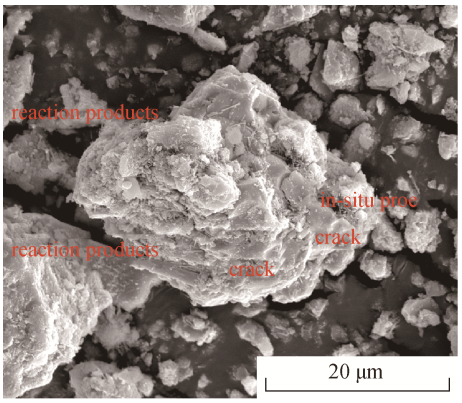
2.1.4　比表面积　冰乙酸改性前后钢渣粉的比表面积与孔含量变化见表 4。经过冰乙酸改性后，钢渣粉的比表面积由 3.071 m^2/g 增加至 3.714 m^2/g，比表面积增加了 21%，此外孔体积增加了 13%，其原因可能是钢渣粉中的 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ 等(图 1 和图 2)与冰乙酸反应并产生了残留孔位和裂缝，并且反应产物覆盖在钢渣粉的表面(图 3)，增大了钢渣粉的比表面积。干法改性钢渣粉不仅能增大钢渣粉的比表面积，而且可以增加钢渣粉颗粒内部孔的产生，该现象在已有的研究中已得到证明[13]。

表 4　冰乙酸改性钢渣粉的比表面积与孔含量
Table 4　Specific surface area and total pore volume of GA modified SS

Serials	Specific surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
SS	3.071	0.024
MSS	3.714	0.027



(a) Before modification



(b) After modification

图 3　冰乙酸改性钢渣粉的 SEM 照片
Fig. 3　SEM images of GA modified SS

2.2　冰乙酸改性对钢渣粉浆体水化活性的影响

冰乙酸改性前后钢渣粉在 20 ℃条件下的水化放热曲线如图 4。可以发现，经冰乙酸改性后，钢渣和钢渣复合水泥的水化放热速率发生明显改变，且其累计水化放热量也有所提高。

冰乙酸改性后的钢渣粉浆体在 0~25 h 内的水化放热速率明显高于未改性组(图 4a)，并且在 3.09 h 时出现较高的放热峰，峰值达到 5.48 mW/g (未改性组最大峰出现时间约在 40 h，且其最大值仅为 0.5 mW/g 左右)，该峰的主要来源是钢渣粉中的活性矿物(如 C_3S，C_2S 和 C_2F 等[23–24])的水化引起的，经冰乙酸改性后钢渣中的活性矿物逐渐暴露，增大了钢渣中活性矿物与水的接触面积(图 3 和表 4)，从而加速了水化。为证明经冰乙酸改性后钢渣在早龄期水化产生了更多水化产物，实验对水化 72 h 的钢渣浆体进行了热重测试，结果如图 5。

可以发现，在 100～150 ℃区间，冰乙酸改性后的钢渣浆体出现明显的热质量损失峰(DTG)，并且其在 0～300 ℃区间的热质量损失(TG)相比对比组高 0.92%，而该区间主要是水化产物 C–S–H 凝胶和水化

碳铝酸钙等水化产物分解引起的[25]。由水化曲线发现，未改性钢渣粉浆体的 72 h 水化热仅为 34.40 J/g，而冰乙酸改性后的钢渣粉浆体 72 h 水化热达到 59.87 J/g，提升了 74%。

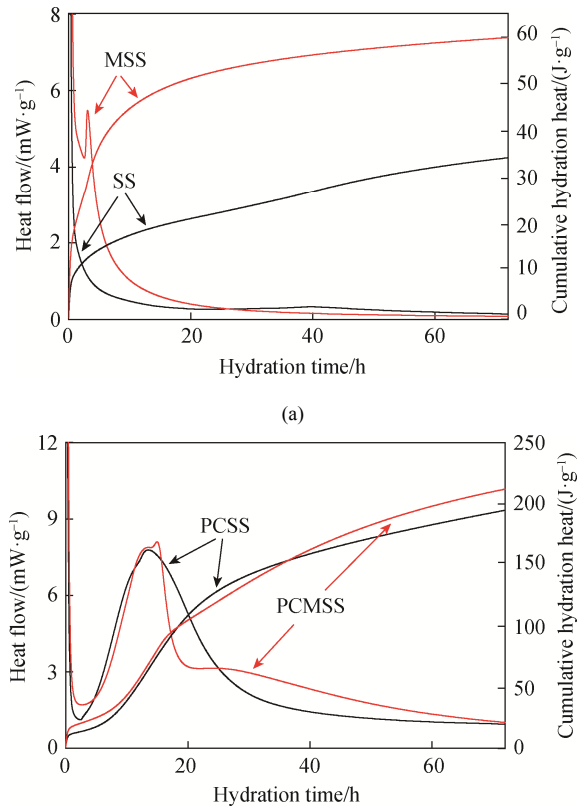


图 4　钢渣粉浆体的水化热曲线(a)和含钢渣粉水泥浆体的水化热曲线(b)

Fig. 4　Hydration heat evolution of (a) SS pastes and (b) SS blended cement pastes

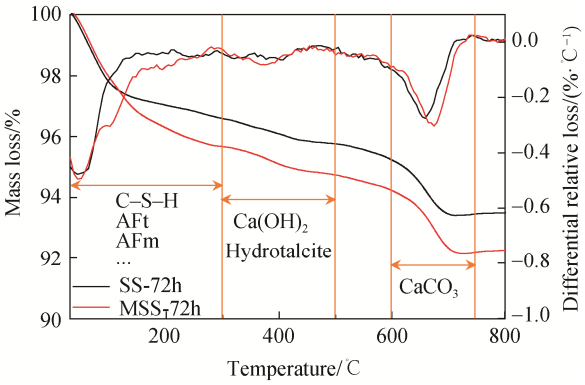


图 5　钢渣水化 72 h 热失重

Fig. 5　Mass loss of hydrated SS pastes at 72 h

钢渣复合水泥的水化热曲线见图 4b，含未改性钢渣粉水泥浆体的水化热曲线包括诱导前期(0～0.5 h)、诱导期(0. ～3 h)、加速期(3～15 h)、减速期(15～30 h)和稳定期(>30 h)[26]。而含改性钢渣粉的水泥浆体的水化放热速率在 0～0.5 h 内高于未改性组，这同样与改性后钢渣粉的比表面积增大有关，这与图 4a 和表 4 的结果一致，该结论在文献[13]中得到证明。根据 Pan 等[27]的研究，CH_3COO^-离子会延缓水泥矿物 C_3S 的水化，可以从图 4b 中 5～10 h 水化热加速期时间延缓的现象得到证实。虽然 CH_3COO^-离子会对水化产生一定的延缓作用，但由于改性钢渣的水化热得到明显提升(如图 4a)，因此，其与水泥复掺后，改性组 72 h 水化放热量(为 212.24 J/g)相比未改性组(为 198.67 J/g)仍提高了 7%左右。

2.3　冰乙酸改性对钢渣粉浆体抗压强度的影响

改性前后钢渣粉浆体的抗压强度如图 6 所示，冰乙酸改性后，钢渣粉浆体 3、7、28 d 和 90 d 抗压强度分别提高了 100%，89%、3%和 10%，如图 6a 所示。而含改性钢渣粉水泥浆体的抗压强其 3、7、28 d 和 90 d 浆体抗压强度分别提高了 14%、17%、–7%和 11%，如图 6b 所示，其 3 d 和 7 d 浆体抗压强度增长的原因是钢渣粉比表面积的增大并且活性矿物的暴露导致其 72 h 水化热增加(与图 4b 对应)，

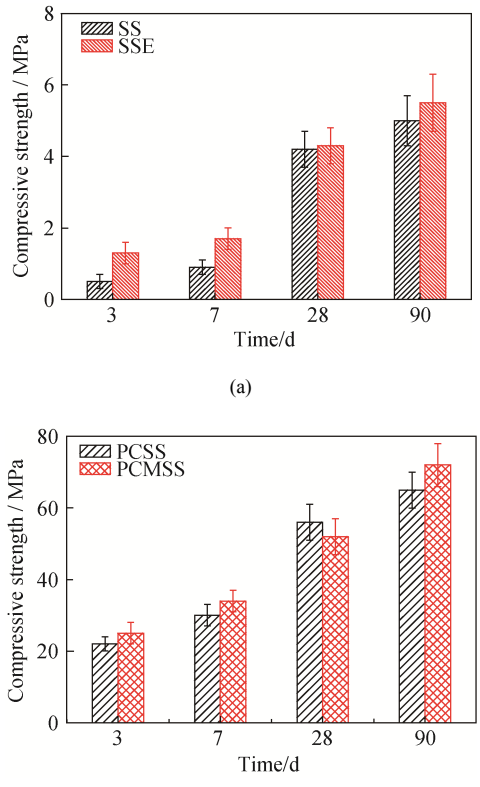


图 6　钢渣粉浆体的抗压强度(a)和含钢渣粉水泥浆体的抗压强度(b)

Fig. 6　Compressive strength of (a) SS pastes and (b) SS blended cement pastes

水化活性提高，28 d 强度相比对比组略有下降，这可能于 CH_3COO^-限制了部水泥中部分 C_3S 的水化有关[27]。90d 强度增长的原因为：一方面，CH_3COO^-与溶液中的 Ca^{2+}等金属离子形成复合产物优化了浆体的孔结构，降低了孔隙率；另一方面，乙酸钙改变了液相中 Ca、Si 元素含量，形成了更加密实的水化产物[27]。

2.4　冰乙酸改性对钢渣粉-水泥复合胶凝材料安定性的影响

改性前后钢渣粉-水泥复合胶凝材料安定性通过雷氏夹法进行测试，未改性钢渣粉-水泥浆体经沸煮后膨胀 2.0 mm，而经过冰乙酸改性后的钢渣粉-水泥浆体沸煮后雷氏夹膨胀值为 1.0 mm，原因是改性后钢渣粉中的部分 f-CaO 被反应，从表 3 可以得到证实。

通过压蒸方法并未发现钢渣水泥浆体出现开裂现象。Kabir 等[28]指出，水泥与矿物掺合料复掺会对 MgO 起到稀释作用，进而降低压蒸膨胀开裂风险，根据 Qian 等[29]的研究，高温下托贝莫来石(相比普通 C-S-H 凝胶更稳定)的形成也是压蒸水泥基材料不开裂的原因之一。因此，为进一步探究冰乙酸改性钢渣粉对水泥安定性的影响，对压蒸前后的钢渣-水泥浆体进行抗压强度测试，结果如图 7 所示。可以发现，未改性钢渣粉-水泥浆体经压蒸后抗压强度下降了 48%，而经冰乙酸改性的钢渣粉-水泥浆体抗压强度仅下降了 29%。综上，经冰乙酸改性后钢渣的安定性得到显著提高。

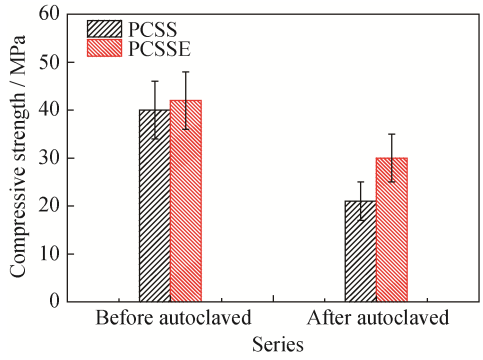


图 7　钢渣粉-水泥浆体的压蒸前后抗压强度

Fig. 7　Compressive strength of SS blended cement pastes before and after autoclaved

2.5　冰乙酸改性钢渣粉改性、水化及硬化机理探讨

原始钢渣粉颗粒由于经过高温煅烧[17]，晶体矿物间连接相对致密，经过陈化后，会产生 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$，在其水化过程中，水分子优先与钢渣粉颗粒表面的矿物反应，随着水化时间的延长，水化程度逐渐加深，但该过程十分缓慢，导致其产生的水化产物凝胶较少，凝胶是水泥基材料强度的主要贡献者，因此，未改性的钢渣粉早期活性和其浆体强度均较低[5]。经冰乙酸改性后，钢渣粉颗粒表面被冰乙酸改性变得粗糙(图 3)，并且产生更多孔(表 4)，在其水化过程中，由于改性钢渣粉更大的比表面积和孔(表 4)[13]，使得水分子更容易被吸附到钢渣粉的表面，并且更多的水分子沿着改性通道深入到钢渣粉颗粒的内部，使得钢渣粉更多的活性矿物参与水化反应(图 4)[13]，因此，改性钢渣粉早期产生了更多的水化产物，使得改性钢渣粉浆体具有更高的早期强度(图 6a)。此外，改性产物 CH_3COO^-溶解于水泥浆体会优化浆体的孔结构，产生更加密实的水化产物[27]，对水泥混凝土的长期性能起到优化作用。

3　结论

1) 冰乙酸改性钢渣过程中，钢渣粉中的氢氧化钙、碳酸钙、铁酸二钙等会与冰乙酸反应生成乙酸钙，反应产生的孔和乙酸钙导致钢渣粉的表面粗糙度与比表面积增大；

2) 冰乙酸改性提高了钢渣粉和钢渣复合水泥的 72 h 水化放热量，并且钢渣粉中活性矿物的水化放热峰由 0.5 mW/g(40 h)提高至 5.58 mW/g(3.09 h)，钢渣粉浆体的 72 h 水化热提高了 74%，含钢渣粉水泥的 72 h 水化热提高了 7%；

3) 经冰乙酸改性后，钢渣粉浆体的 3、7 d 和 90 d 浆体抗压强度分别提高了 100%，89%和 10%。而钢渣复合水泥浆体的 3、7 d 和 90 d 浆体抗压强度分别提高了 14%、17%和 11%，并且钢渣粉的安定性得到改善。但是，值得注意的是过多的乙酸根会对水泥中的活性矿物产生延缓作用。

参考文献:

[1] GUO J, BAO Y, WANG M. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management[J]. Waste Manage, 2018, 78: 318–330.

[2] LI B, HUO B, CAO R, et al. Sulfate resistance of steam cured ferronickel slag blended cement mortar[J]. Cem Concr Compos, 2019, 96: 204–211.

[3] TSAKIRIDIS P E, PAPADIMITRIOU G D, TSIVILIS S, et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 805–811.

[4] BARCA C, GERENTE C, MEYER D, et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe[J]. Water Res, 2012, 46(7): 2376–2384.

[5] 王强, 阎培渝. 钢渣水化产物的特性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1731–1734.
WANG Qiang, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(9):

1731-1734.

[6] SHI C. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(3): 459–462.

[7] 张亚梅, 李保亮. 用钢渣作骨料引起的混凝土工程开裂问题案例分析[J]. 混凝土世界, 2016 (6): 22–25.
ZHANG Yamei, LI Baoliang. China Concr(in Chinese), 2016 (6): 22–25.

[8] LI Z, ZHAO S, ZHAO X, et al. Cementitious property modification of basic oxygen furnace steel slag[J]. Constr Build Mater, 2013, 48: 575–579.

[9] TOSSAVAINEN M, ENGSTROM F, YANG Q, et al. Characteristics of steel slag under different cooling conditions[J]. Waste Manage, 2007, 27(10): 1335–1344.

[10] WANG Q, YAN P, FENG J. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions[J]. J Hazard Mater, 2011, 186(2/3): 1070–1075.

[11] LIU Z, ZHANG D, LI L I, et al. Microstructure and phase evolution of alkali-activated steel slag during early age[J]. Constr Build Mater, 2019, 204: 158–165.

[12] LI B, WANG Y, YANG L, et al. Sulfate resistance of steam cured steel slag blended cement mortar[J]. J Sustainable Cem-Based Mater, 2019, 8(6): 353–366.

[13] HUO B, LI B, HUANG S, et al. Hydration and soundness of phosphoric acid modified steel slag powder[J]. Constr Build Mater, 2020: 119319.

[14] 全国水泥标准化技术委员会. GBT 17671–1999 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
National Technical Committee for cement standardization. GBT 17671–1999 test method of cement mortar strength (ISO method)[S]. Beijing: China Standards Press, 1999. (in Chinese)

[15] 全国水泥标准化技术委员会. GBT 1346–2011 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
National Technical Committee for cement standardization. GBT 1346–2011 Cement-Test methods-Determination of setting time and soundness[S]. Beijing: China Standards Press, 2011. (in Chinese)

[16] 中国建筑材料科学研究院. GB/T 750–1992 水泥压蒸安定性试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
China Building Materials Academy. GBT 750–1992 Test method for autoclaved stability of cement[S]. Beijing: China Standards Press, 1992. (in Chinese)

[17] FISHER L V, BARRON A R. The recycling and reuse of steelmaking slags—A review[J]. Resour Conserv Recycl, 2019, 146: 244–255.

[18] 侯新凯, 袁静舒, 杨洪艺, 等. 钢渣中水化惰性矿物的化学物相分析[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 651–657.
HOU Xinkai, YUAN Jingshu, YANG Hongyi et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(5): 651–657.

[19] 宋心琦. 物质结构与性质[M]. 北京: 人民教育出版社, 2009: 78-79.
SONG Xinqi. Material Structure and Nature(in Chinese). Beijing: People's education press, 2009: 78–79.

[20] LI N, FARZADNIA N, SHI C. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 214–226.

[21] WU M, ZHANG Y, JIA Y, et al. Effects of sodium sulfate on the hydration and properties of lime-based low carbon cementitious materials[J]. J Cleaner Prod, 2019, 220: 677–687.

[22] BEYHAN S, LEGER J M, KADIRGAN F. In situ FTIR investigation of acetic acid electrooxidation on carbon supported Pt–Sn based trimetallic catalysts: Influence of the nature of the third metal[J]. Appl Surf Sci, 2014, 321: 426–431.

[23] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 38–56.

[24] WANG Q, YAN P. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(7): 1134–1140.

[25] SCRIVENER K L, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016: 178–208.

[26] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1208–1223.

[27] PAN Z, WANG S, LIU Y, et al. The hydration, pore structure and strength of cement-based material prepared with waste soaking solution from acetic acid treatment of regenerated aggregates[J]. J Cleaner Prod, 2019, 235: 866–874.

[28] KABIR H, HOOTON R D, POPOFF N J. Evaluation of cement soundness using the ASTM C151 autoclave expansion test[J]. Cem Concr Res, 2020, 136: 106159.

[29] QIAN G, XU G, LI H, et al. The effect of autoclave temperature on the expansion and hydrothermal products of high-MgO blended cements[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(1): 1–6.