

γ 型硅酸二钙碳酸化反应动力学

穆元冬^{1,2,3}, 刘志超^{1,2}, 王发洲^{1,2}

(1. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070;
3. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要: 硅酸钙矿物碳酸化胶凝材料是极具发展潜力的新型低碳建筑材料。在硅酸钙矿物中, γ 型硅酸二钙具有较高的常温碳酸化反应活性。以 γ 型硅酸二钙润湿粉末为研究对象, 探明了其碳酸化程度随反应时间、颗粒粒径、温湿度、分压和水固比等的发展规律, 结合优化的缩核模型和经验方程, 建立了碳酸化反应动力学方程。结果表明: 动力学模型和实际结果的拟合程度良好, 由于碳酸化产物的包裹阻碍溶出离子的扩散是碳酸化反应的主要控制因素。

关键词: 硅酸二钙; 碳酸化; 反应程度; 反应动力学

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0457-09

网络出版时间: 2022-01-19



Carbonation Kinetics of γ -Dicalcium Silicate

MU Yuandong^{1,2,3}, LIU Zhichao^{1,2}, WANG Fazhou^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan 430070, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Carbonatable calcium silicate cementitious material is a novel low-carbon building material with a great potential for development. γ -dicalcium silicate is one of the most carbonation reactive minerals among calcium silicates. In this paper, a wet powder of γ -dicalcium silicate was used as an experimental material. The influences of reaction duration, particle size, relative humidity, temperature, partial pressure and water-to-solid ratio on the degree of carbonation were investigated. The carbonation kinetic equation was proposed based on the modified shrinking-core model and empirical equation. It is indicated that the data predicted by the kinetic model are in reasonable agreement with the experimental results. The obstruction of ions diffusion attributed to the coating of carbonation products is a major factor of controlling the carbonation reaction.

Keywords: dicalcium silicate; carbonation; degree of reaction; reaction kinetics

水泥混凝土作为最重要的建筑材料, 其生产伴随着大量的石灰石分解、化石燃料燃烧等 CO_2 排放过程。据测算, 水泥工业的碳排放占全球人为碳排放量的 5%~8%^[1-3]。然而在可预见的将来, 水泥混凝土仍然是最主要的建筑材料, 那么如何减少二氧化碳的排放成为全球水泥行业面临的一个重大问题, 而硅酸钙矿物碳酸化胶结材料因其具有强度发

展快、吸收储存 CO_2 等优势逐渐成为近年的研究发展热点方向。

硅酸钙矿物是硅酸盐水泥熟料中的重要组成, 主要以硅酸三钙和 β 型硅酸二钙的矿相形式存在。过去人们更多关注硅酸钙矿物的水化反应活性, 忽视了其它性能的研究, 事实上不仅仅是具有高水化活性的硅酸三钙(C_3S)和 β 型硅酸二钙($\beta\text{-C}_2\text{S}$), 二硅

收稿日期: 2021-05-24。 修订日期: 2021-09-24。

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(51925205); 硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金。

第一作者: 穆元冬(1989—), 男, 博士, 研究生。

通信作者: 王发洲(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-24. Revised date: 2021-09-24.

First author: MU Yuandong (1989—), male, Doctoral candidate.

E-mail: myd1228@163.com

Correspondent author: WANG Fazhou (1975—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: fzhwang@whut.edu.cn

酸三钙(C_3S_2)、硅酸一钙(CS)和其它晶型的硅酸二钙等几乎所有的硅酸钙矿物均具有常温碳酸化反应活性^[4-5]。所谓碳酸化反应,是指硅酸钙矿物在有水存在的条件下与 CO_2 发生反应,生成碳酸钙和二氧化硅胶体的过程。

若将合适粒度的硅酸钙粉末和适量的水混合、成型,并置于 CO_2 氛围中养护,则可以使硅酸钙获得胶结特性,得到高强度的结构材料。当 CO_2 浓度和分压足够高时,这种材料的力学性能可以在数小时内达到甚至超过普通硅酸盐水泥标准养护数天的指标。不同种类硅酸钙矿物的碳酸化反应活性不同,有文献系统对比了 C_3S 、 β - C_2S 、 γ - C_2S 、 C_3S_2 和 CS 这 5 种典型硅酸钙矿物的碳酸化胶结特性,结果表明 γ - C_2S 、 C_3S_2 等的碳酸化反应速率要高于 C_3S 、 β - C_2S ,其中 γ - C_2S 碳酸化反应速率最高,可在 24 h 内达到 50% 的反应程度和 75 MPa 的抗压强度^[6]。

反应动力学研究用于分析化学反应过程中的内因和外因对于反应速率和反应方向的影响,从而揭示化学反应的宏观和微观机理。硅酸钙矿物的碳酸化反应是一个涉及固液气三态的复杂反应过程,当前对其反应过程的内因(粒度)和外因(湿度、 CO_2 分压)等仍然缺少系统研究。为了能够进一步分析硅酸钙碳酸化反应过程和机理,选择硅酸钙矿物中水化活性低但碳酸化活性较高的 γ - C_2S 为研究对象,研究其碳酸化反应的动态过程,探明粒径和环境因素对碳酸化过程的影响规律,并结合缩核模型和经验模型,建立反应动力学方程。

1 实验

1.1 硅酸钙矿物的制备与粒度控制

在实验室合成硅酸钙矿物所用的钙质原料为氢氧化钙,硅质原料为二氧化硅,上述原料均为国药集团生产的分析纯试剂,其化学组成结果如表 1 所示。将钙硅两种原料按照硅酸二钙的化学计量组成进行称量配料,称量好的原料在装有氧化铝研磨球的混料罐中湿混。混料完成后,将浆体用筛子过滤并置于 105 $^{\circ}C$ 的鼓风干燥箱中完全烘干。浆体烘干后结成块状,置于刚玉坩埚中进行高温煅烧。煅烧温度为 1 400 $^{\circ}C$,保温时间为 3 h,随炉冷却,所得产物的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示,由此可见,所合成矿物为纯度很高的 γ - C_2S 。

然后将 γ - C_2S 粉末分别进行不同时间的球磨,得到 D_{50} 分别为 14.4、8.6、5.6 μm 和 4.4 μm 的粉体,之后进行碳酸化反应,来研究粒径对碳酸化过程的

影响。

表 1 合成硅酸钙矿物所用原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of raw materials of calcium silicate

Material	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	LOI
SiO ₂	0.00	99.12	0.03	0.59	0.01	0.01	0.00	0.09	0.05	0.09
Ca(OH) ₂	74.58	0.16	0.65	0.06	0.00	0.05	0.04	0.00	0.00	24.45

w is mass fraction.

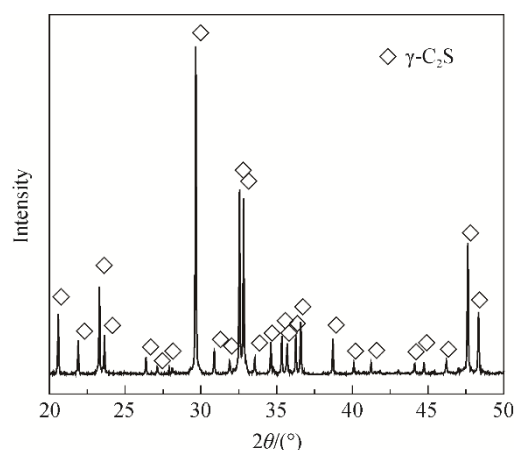


图 1 制备的 γ - C_2S 的 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the prepared γ - C_2S

1.2 碳酸化反应设计

将 5 g 的 γ - C_2S 粉末与去离子水充分混合,混合后的润湿粉末过 50 目的方孔筛,将团聚在一起的润湿粉末分散开,以使颗粒与 CO_2 充分接触。过筛后的润湿粉末置于滤纸上,将滤纸置于 10 cm 直径的不锈钢筛子内,放入压力容器内进行碳酸化。碳酸化反应的条件包括初始水固比、温度、湿度、 CO_2 浓度和压力等,以下为具体的条件设计。

初始水固比:制备不同水固比的润湿粉末均匀混合物,进行碳酸化。

温度的控制:高于室温的温度利用水浴控制容器的温度,低于室温的温度利用冰箱进行控制,选择 4、20、40、60 $^{\circ}C$ 和 80 $^{\circ}C$ 等温度;

湿度:利用特定的饱和盐溶液来控制 20 $^{\circ}C$ 时的湿度,分别为饱和溴化锂溶液控制湿度为 6%,饱和乙酸钾溶液控制湿度为 23%,饱和硝酸钙溶液控制湿度为 50%,饱和硝酸钠溶液控制湿度为 75%,饱和硫酸钾溶液控制湿度为 95%,以上为理论数据^[7],实际溶液主要能够控制液面上方一定区域内的相对湿度,因此尽量将样品贴近盐溶液放置;

CO_2 浓度和压力:在设定 CO_2 的浓度低于 100% 时,利用混凝土碳化养护箱来控制 CO_2 浓度,根据道尔顿分压定律,在充满混合气体的封闭容器内,

如果混合气体各组分之间不发生化学反应,则每一气体组分都均匀地分布在容器内,其分压和它单独占有整个容器时所产生的压强相同,例如在大气压下 50% 的 CO_2 浓度对应着 CO_2 的分压约为 0.05 MPa, 因此碳化箱中的不同 CO_2 浓度也对应着不同的 CO_2 分压; 若设定 CO_2 的分压高于 0.1 MPa 时则利用压力容器进行反应。

1.3 碳酸化程度计算

碳酸化程度表示矿物碳酸化后实际吸收的 CO_2 质量占其理论上能够吸收的最大 CO_2 质量的比值。由于硅酸钙矿物的碳酸化产物的热分解过程中, 室温-300 °C 的质量损失几乎全部来自水的气化, 而 300~800 °C 的质量损失几乎全部来自碳酸钙分解释放 CO_2 , 因此可根据该温度段的质量损失 $w(\text{LOI})$ 来计算硅酸钙的碳酸化程度。

对于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 其理论吸收 CO_2 的最大值为:

$$m_{\text{CO}_2 \max} = m_0 \times \frac{2 \times M_{\text{CO}_2}}{M_\gamma} \quad (1)$$

其中: $m(\text{CO}_{2\max})$ 表示理论上 CO_2 吸收最大值; m_0 为碳酸化前的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 质量, 也相当于 800 °C 热处理后的质量; $M(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 的摩尔质量; M_γ 为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的摩尔质量。碳酸化样品在 300~800 °C 的烧失量 w 和碳酸化程度 α 为:

$$w = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_0 + m_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2 \max}} \quad (3)$$

其中: $m(\text{CO}_2)$ 为加热温度区间溢出的 CO_2 质量, 也即碳酸化过程中吸收的 CO_2 质量。

根据以上等式可以推得, 对于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, w 和 α 的关系式为:

$$\alpha = \frac{M_\gamma}{2 \times M_{\text{CO}_2}} \times \frac{w}{1-w} = \frac{172}{88} \times \frac{w}{1-w} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 基于缩核模型的碳酸化动力学方程

硅酸钙矿物的碳酸化产物分布呈现出外层是碳酸钙, 中间层是富硅胶体, 内层是未反应硅酸钙颗粒的结构规律^[6]。因此, 碳酸化反应是一个由表及里逐步推进的反应过程, 这一反应过程更符合基于化学反应的收缩核模型, 如图 2 所示, 若假设 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的颗粒为均匀的球形, 那么在碳酸化反应进行到一定程度时, 形成外有碳酸钙层、中有硅胶层、内有

未反应内核的多层结构, 而碳酸化反应可以看作是 CO_2 气体穿过碳酸钙层和硅胶层扩散到达内核表面并与内核反应, 使得内核不断缩小的过程, 因此将利用缩核模型对 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 颗粒碳酸化反应动力学进行分析。

为避免使用百分数造成混淆, 这里碳酸化程度用 α 用小数表示, k 为表观反应速率常数(h^{-1}), t 为反应时间(h)^[8-9]。

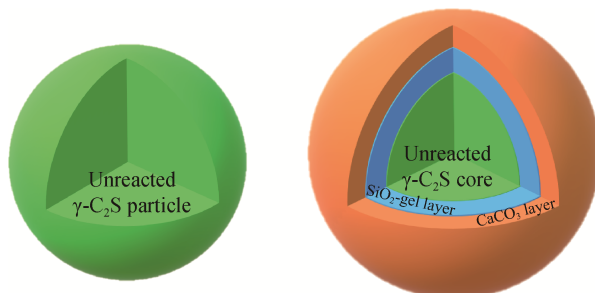


图 2 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 颗粒碳酸化前后的结构模型

Fig. 2 Structure model of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ particle before and after carbonation

图 3 为润湿的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 颗粒的碳酸化程度随时间的变化。其中 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的 D_{50} 为 14.4 μm , 初始水固比为 0.15, CO_2 浓度为 100%, 分压 0.1 MPa, 温度 20 °C, 相对湿度为 95%。可以看到碳酸化程度随时间的变化趋势为初期快速升高, 在碳酸化时间为 2 h 以后, 样品的碳酸化程度增长缓慢, 而反应时间达到 48 h 时, 碳酸化程度仍然没有超过 50%。

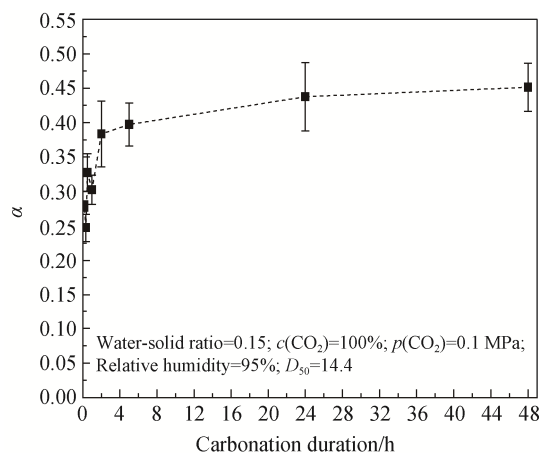


图 3 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 粉末颗粒碳酸化程度 α 随时间的变化

Fig. 3 Degree of carbonation of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ powders as a function of carbonation time

当将碳酸化程度和对应的时间按照缩核模型的方程进行拟合, 会发现 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 随时间 t 并不是呈现线性变化趋势, 这说明缩核模型基本方程对于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 颗粒的碳酸化不能直接适用, 这是因为碳酸

化反应速率随时间呈现出先增大后减小的趋势, 因此参考 Kasaoka 等基于均相模型和反应速率随时间先增大后减小的特征所得到的修正体积模型, 在缩核模型基本方程的基础上在时间上增加一个指数 B 次幂来对该方程进行修正^[10]。 B 为对实测数据进行回归分析得到的经验常数, 修正后的模型方程则与常见的水泥水化动力学模型相似, B 的倒数即相当于水化反应级数, B 值越小代表反应过程越受到溶出离子迁移扩散速率控制:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt^B \quad (5)$$

将式子两边取对数, 可得

$$\ln[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}] = B \ln t + \ln k \quad (6)$$

将 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$ 随 $\ln t$ 的变化进行作图, 可以得到图 4。从图 4 可以看出二者呈现出线性变化趋势, $R^2 = 0.8523$, 说明修正后的缩核模型方程是适用于本文中 γ -C₂S 颗粒碳酸化模型的。从趋势线方程可以解得修正方程中的 $B = 0.1154$, $k = 0.1221$, 即该反应条件下, γ -C₂S 的碳酸化程度 α 的计算公式为:

$$\alpha = 1 - (1 - kt^B)^3 = 1 - (1 - 0.1221 \times t^{0.1154})^3 \quad (7)$$

从以上结果可以看出, γ -C₂S 颗粒碳酸化反应与水泥水化反应不同, 后者可分为几个典型的反应阶段, 其原因在于水化反应通过水化量热建立动力学方程, 反应初期并不剧烈, 测量较为连续和准确。对于碳酸化反应, 目前仍缺少有效的表征其反应过程的手段, 尤其是碳酸化初期反应剧烈, 使得反应的阶段性不明显。另外, 求得 B 值较小, 说明 γ -C₂S 的碳酸化反应是受到离子扩散速率的控制, 而碳酸化产物对未反应矿物的包裹是阻碍离子扩散的关键因素。

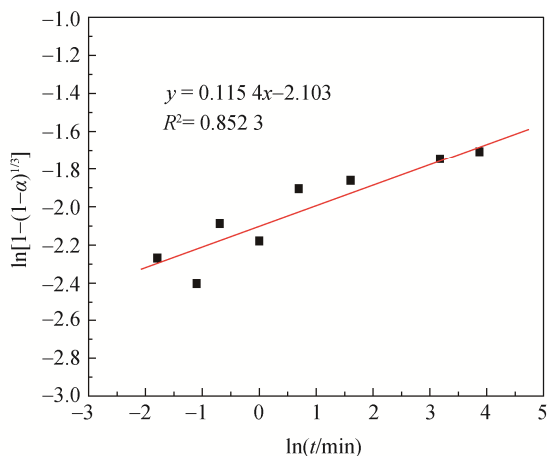


图 4 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ 随 $\ln t$ 的变化曲线

Fig. 4 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ evolution as a function of $\ln t$

下面将公式(7)拟合曲线与实际测试结果进行

对比, 可得按照修正模型得到的拟合曲线与实测数据对比图(图 5), 从图 5 可以看出拟合曲线和实测数据有较好的契合度, 根据该拟合方程可以计算得出反应 100 h 后的碳酸化程度也仅仅达到 50.27%, 这说明长时间碳酸化后的反应速率非常低。

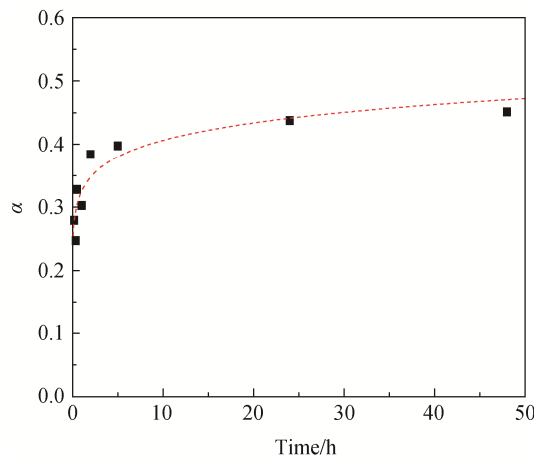


图 5 按照修正缩核模型得到的拟合曲线与实测数据对比
Fig. 5 Fitted curve based on modified shrinking core model and the corresponding testing data

2.2 基于粒径影响的经验方程

在建立了 γ -C₂S 的碳酸化动力学基本方程后, 本节进一步探索粒度对于碳酸化动力学的影响。粒度是影响某一给定的硅酸钙矿物的碳酸化反应过程的首要因素, γ -C₂S 在制备时因为冷却过程中的自粉化效应而具有较低的粒度, 同时颗粒结构较为疏松易于破碎, 通过球磨和振动磨的方式制备了 4 种粒度的 γ -C₂S 粉末样品, 通过激光粒度分析得到这些粉末的 D_{50} 分别为 14.4、8.6、5.6 μm 和 4.4 μm 。不同粒度 γ -C₂S 粉末样品的碳酸化程度随碳酸化时间的变化如图 6 所示。从图 6 可以看出, 每种粒度的样品的碳酸化程度发展都呈现为早期快速增长、后期速率减缓的趋势, 基本上在 2~5 h 后碳酸化程度没有明显增加; 粒度对于碳酸化程度的影响作用是显著的, 粒度越小的样品在相同的反应时间后能够达到越高的碳酸化程度。

利用与上节相同的方法对于不同粒度样品的碳酸化动力学方程进行拟合, 可以得到如图 7 所示的结果, 可以观察到粒度越小的样品在 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ 随 $\ln t$ 的变化曲线中截距越大、斜率越低, 这说明粒度小的样品早期碳酸化较快, 这是因为粒度小的粉末具有更大的比表面积, 但反应程度的增长慢于高粒度的样品, 从拟合的直线方程中可以得到不同粒度碳酸化方程的 B 和 k 值, 将方程参数代入可得到不同粒度 γ -C₂S 碳酸化程度随反应时间变化的拟合

方程(见表 2), 图 8 展示了拟合曲线与实测数据的对比, 可以看到拟合曲线与实测数据的对应情况较好。

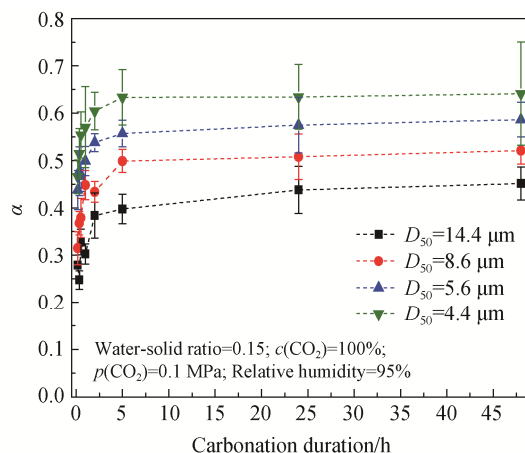


图 6 粒度对 γ - C_2S 碳化程度的影响

Fig. 6 Degree of carbonation of different γ - C_2S particle sizes as a function of time

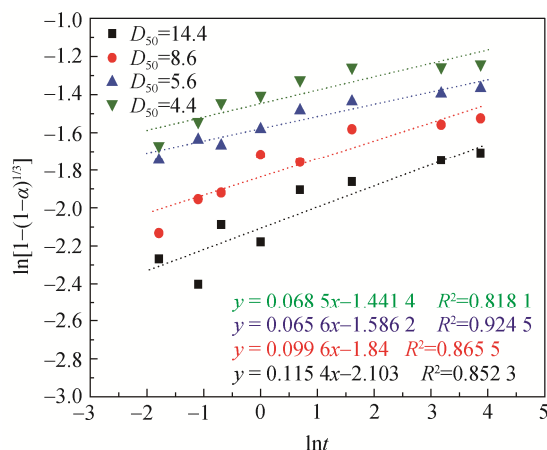


图 7 不同粒度 γ - C_2S 粉体碳化过程中 $\ln[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ 随 $\ln t$ 的变化曲线

Fig. 7 “ $\ln[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ ” evolution of different γ - C_2S particle sizes as a function of “ $\ln t$ ”

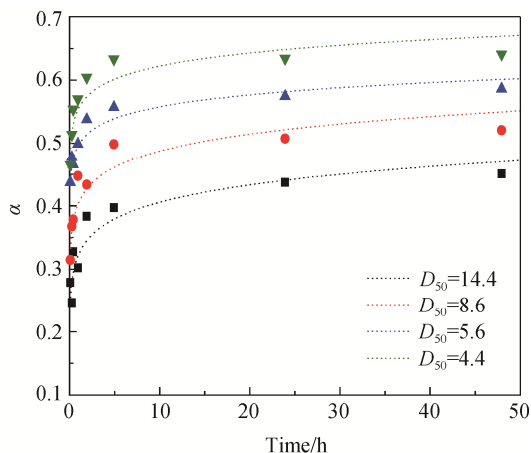


图 8 不同粒度碳化程度拟合方程与实测数据的对比

Fig. 8 Fitted curves of different particle sizes and the corresponding testing data

表 2 不同粒度 γ - C_2S 碳化程度随时间变化的拟合方程
Table 2 Fitted equations of different γ - C_2S particle sizes

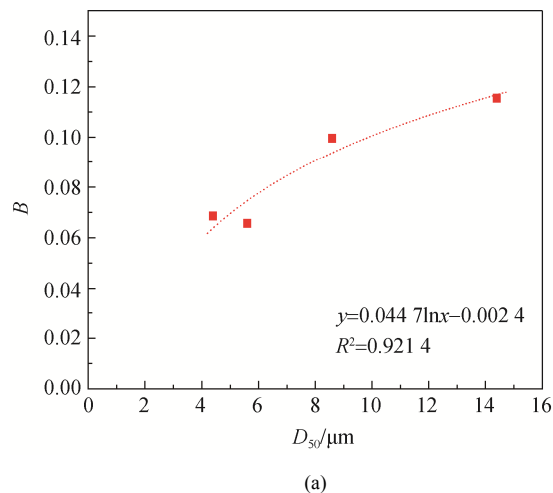
$D_{50}/\mu\text{m}$	B	k/h^{-1}	Equation
14.4	0.115 4	0.122 1	$\alpha=1-(1-0.1221 \times t^{0.1154})^3$
8.6	0.099 6	0.158 8	$\alpha=1-(1-0.1588 \times t^{0.0996})^3$
5.6	0.065 6	0.204 7	$\alpha=1-(1-0.2047 \times t^{0.0656})^3$
4.4	0.068 5	0.236 6	$\alpha=1-(1-0.2366 \times t^{0.0685})^3$

从表 2 可以看出, 粒径对于碳化动力学方程的参数有重要的影响, 通过将粒径和对应的 B 、 k 值进行作图(如图 9)可以看到, 2 个参数对于粒径 D_{50} 分别呈现出指数型和对数型变化趋势, 它们与粒径的关系为:

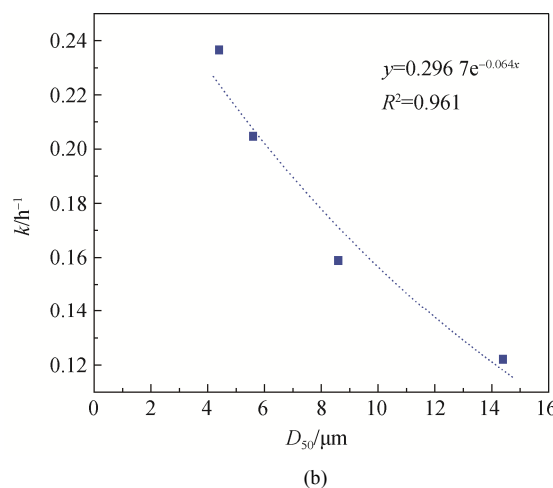
$$B = 0.044 7 \ln d - 0.002 4 \quad (8)$$

$$k = 0.296 7 e^{-0.064 d} \quad (9)$$

其中 B 和 k 为基于缩核模型的反应动力学方程的修正系数, d 为 γ - C_2S 粒度分布中的 $D_{50}(\mu\text{m})$, 该式适用于颗粒粒径 D_{50} 在 $4.4 \mu\text{m}$ 到 $14.4 \mu\text{m}$ 之间。



(a)



(b)

图 9 B 和 k 值随粒度的变化

Fig. 9 Change of B and k values as a function of particle sizes

以此可以将所得修正缩核模型动力学方程按照粒径进行优化, 得到不同粒度的 γ - C_2S 的碳化程

度计算公式:

$$\alpha = 1 - (1 - k_d t^{B_d})^3 = 1 - (1 - 0.2967 e^{-0.064d} t^{0.0447 \ln d - 0.0024})^3 \quad (10)$$

其中: α 为 γ -C₂S 粉末在碳酸化时间为 t (h) 时的碳酸化程度($0 \leq \alpha \leq 1$); d 为 γ -C₂S 粒度分布中的 D_{50} (μm), 需要说明的是由于 γ -C₂S 是一种自粉化矿物, 纯 γ -C₂S 的 D_{50} 值一般在 50 μm 以下, 该式适用于颗粒粒径 D_{50} 在 4.4 到 14.4 μm 之间。

2.3 基于环境因素影响的经验方程

粒度因素对 γ -C₂S 碳酸化动力学过程的影响是内在因素, 因此其参数是直接包含在碳酸化动力学方程模型当中, 接下来会研究碳酸化过程中的环境因素对碳酸化程度的影响, 例如温湿度、水固比、CO₂ 浓度和分压等, 这些因素属于外部因素, 因此考虑内外因素可以得到碳酸化程度动力学方程:

$$\alpha = A \cdot K_\eta K_T K_p K_w \cdot [1 - (1 - k_d t^{B_d})^3] \quad (11)$$

其中: K_η 、 K_T 、 K_p 、 K_w 分别是考虑外部因素的修正系数; η 表示碳酸化时的环境湿度(类似于碳酸化程度的表示, 这里也用小数表示相对湿度, 例如相对湿度为 50% 时, $\eta = 0.5$); T 表示碳酸化环境温度($^\circ\text{C}$); p 表示 CO₂ 的气体分压(MPa); w 表示样品的水固比; A 为校正系数, 通过分析以上因素对于碳酸化程度的影响来推导经验模型^[11]。

从以上碳酸化反应动力学方程可以得知, 样品的碳酸化程度在 2~5 h 后即停止快速增长, 因此在以下研究碳酸化条件对反应程度的影响时, 统一测试样品 5 h 的碳酸化程度, 并以此作为衡量标准。

图 10 为环境湿度对 5 h 碳酸化程度的影响, 可以看出碳酸化程度随环境湿度的提高而增加, 在相对湿度低于 50% 的阶段, 提升相对湿度对于提高碳

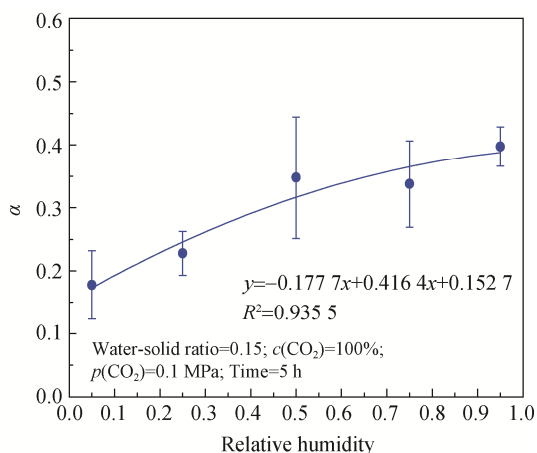


图 10 湿度对 γ -C₂S 碳酸化程度的影响

Fig. 10 Influence of relative humidity on degree of carbonation of γ -C₂S

酸化程度有明显的作, 在相对湿度高于 50% 的阶段, 相对湿度对于碳酸化程度的提高效果不明显。

在混凝土材料的碳酸化研究中, 相对湿度对于其碳酸化程度和性能的影响较大^[12-13], 通常将碳酸化环境的相对湿度设定在 50%~70%, 这是因为研究发现混凝土材料的碳酸化反应速率在该相对湿度范围内是最高的^[14-15]。对于水泥混凝土材料, 由于较高的水固比, 使得内部的孔隙中往往含有大量的孔隙水, 而相对湿度的大小极大的影响着混凝土内部孔隙水的饱和程度。有文献分析表明, 混凝土材料的碳酸化速率与相对湿度的关系呈抛物线状^[16]。相对湿度较大时, 混凝土内部孔隙中的水难以挥发, 造成含水率较高, 二氧化碳向混凝土内部扩散受阻, 使混凝土的碳酸化速度大大降低; 相对湿度较低时, 混凝土结构中的孔隙水被快速干燥, 表面的含水率较低, 此时虽然二氧化碳扩散较快, 但是由于缺少碳酸化反应所需的水分, 也会降低碳酸化速率。

与混凝土材料的碳酸化不同^[17], 本工作在探索湿度对 γ -C₂S 矿物碳酸化程度的影响时所用样品的水固比较低(0.15), 因此不会出现孔隙被水堵塞而使得 CO₂ 无法扩散的情况。而另外一方面, 由于碳酸化的热效应会加速水分的蒸发, 因此相对湿度越高越有利于样品含水率的保持, 进而促进碳酸化反应的持续进行。因此, 在本实验设计中在没有特别说明的情况下均保持碳酸化时的相对湿度在 90% 以上。

通过将不同相对湿度的碳酸化程度进行拟合可以看到二者的关系更接近于如下的二次函数方程:

$$y = -0.1777x^2 + 0.4164x + 0.1527 \quad (12)$$

由此可以推得,

$$K_\eta = -0.1777\eta^2 + 0.4164\eta + 0.1527 \quad (13)$$

其中 η 为小数表示的相对湿度, $0 \leq \eta \leq 1$, 拟合曲线方程的 $R^2 = 0.9355$, 说明其与实际测试结果较为接近。

图 11 为环境温度对于 γ -C₂S 碳酸化程度的影响, 考虑到样品中水的凝结和沸腾温度, 本次测试将选择碳酸化的环境温度为 4 $^\circ\text{C}$ 、20 $^\circ\text{C}$ 、40 $^\circ\text{C}$ 、60 $^\circ\text{C}$ 和 80 $^\circ\text{C}$ 。从图 11 可以看到, 不同环境温度下的 γ -C₂S 粉末 5 h 碳酸化程度并没有很大波动, 基本处于 0.3~0.4 之间, 并且碳酸化程度随温度的升高并没有明显的变化规律。

根据本章对于 γ -C₂S 碳酸化机制和特性的研究结果, 可以推测不同温度对其碳酸化过程有如下方面的影响: 1) 根据 γ -C₂S 碳酸化升温测试, γ -C₂S 在碳酸化过程中会出现 30 $^\circ\text{C}$ 以上的升温, 因此虽然

可以控制环境温度,但是样品自身的实际温度要远高于控制温度,这对测试结果会产生较大影响;2)在较低的环境温度下, γ - C_2S 的离子溶出速率会降低,这将会减缓碳化反应,但是较低的温度更有利于 CO_2 的溶解^[18],从这点讲是有利于碳化速率的提高了;反之,较高的环境温度会促进 γ - C_2S 的离子溶出,但会降低 CO_2 的溶解度,目前对于硅酸钙的离子溶出和 CO_2 的溶解哪一方面影响更大还有待进一步研究。通过以上讨论,可以认为对于温度的影响,目前还无法用一个合理的函数关系来表示,因此在建立 γ - C_2S 碳化反应动力学经验模型时暂不考虑环境温度的影响。

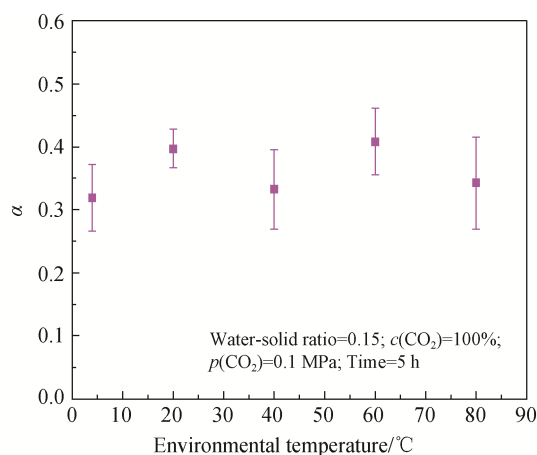


图 11 环境温度对于 γ - C_2S 碳化程度的影响

Fig. 11 Influence of environment temperature on degree of carbonation of γ - C_2S

图 12 为 CO_2 的分压对 γ - C_2S 碳化程度的影响,这里将 1 个大气压等价为 0.1 MPa,需要说明的是在 CO_2 分压高于 0.1 MPa 时为纯净的 CO_2 气体,分压小于 0.1 MPa 时是 1 个大气压下的 CO_2 和空气的混合物。从图 12 可以看出,在分压低于 0.1 MPa 阶段,碳化程度随 CO_2 分压呈现快速上升的趋势,在 CO_2 分压高于 0.1 MPa 后,碳化程度增加较为缓慢。

根据 Henry 定律,气体溶解在液体中时,在一定的温度条件下,一定量液体中溶解气体量与液体保持平衡时的气体压力成正比,即:

$$V = Hp \quad (14)$$

式中: V 表示溶解气体的量; H 为 Henry 常数,与溶质、溶剂及温度有关; p 为气液两相平衡时的压力。

从 Henry 定律可以看出,增大 CO_2 的分压会增大 CO_2 在水中的溶解度,进而会促进碳化反应的进行,但是由于碳化反应速率不仅会受到 CO_2 溶解和电离的影响,还会受到硅酸钙矿物离子溶出速

率的影响,因此单一增加 CO_2 的溶解度至超过一定范围后,其它影响因素会成为碳化反应的制约条件,这就解释了为什么增加 CO_2 的分压对于碳化程度的提升会出现增速放缓的现象。Castellote 等^[19]在对于水泥净浆的碳化研究中也发现了类似的结果,即在 CO_2 浓度低于某个值的范围会对水泥浆的碳化产生较大影响,而高于该范围时影响较小。

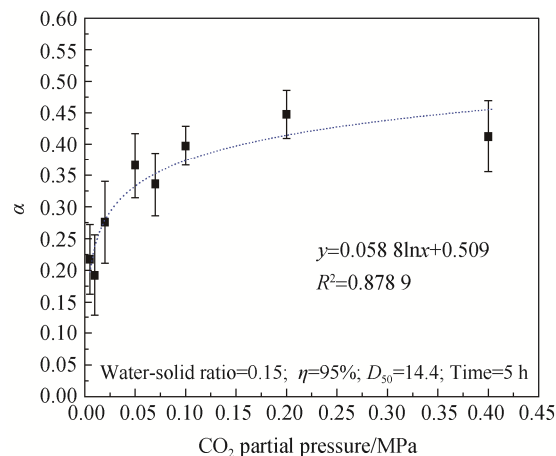


图 12 CO_2 的分压对 γ - C_2S 碳化程度的影响

Fig. 12 Influence of partial pressure of CO_2 on degree of carbonation of γ - C_2S

通过以上分析, CO_2 的分压对于碳化反应动力学的影响应该更适合用对数函数来表达,经趋势线拟合,可以得到如下函数方程,其中 $R^2 = 0.878 9$,证明拟合程度较好:

$$y = 0.058 8 \ln x + 0.509 0 \quad (15)$$

那么,可以推得

$$K_p = [0.058 8 \ln p + 0.509 0] \quad (16)$$

其中 p 为 CO_2 分压(MPa),且 $0 \leq p \leq 0.4$ 。

从水固比与 γ - C_2S 粉体碳化程度的对应关系图(图 13)可以看出,在粉体的水固比低于 0.40 时,碳化程度随着水固比的增大呈现出先升高后降低的变化趋势,而当水固比高于 0.40 时,碳化程度维持在一个较低的水平。

对于水固比高于 0.40 的情况,其原因在于此时的粉末由于含水率过高而成为具有一定流动性的浆体,流动性的存在使得样品中的气体被排出或者成为封闭气孔而阻止 CO_2 气体向内部的侵入,最终测试得到的碳化程度是样品碳化的表面和未碳化的内部共同形成的结果。而水固比在 0.25 左右至 0.40 范围内时,虽然此时样品的含水率还不足以使其获得流动性,但是由于颗粒表面的水膜厚度过大,一方面使得矿物表面溶解出的钙离子和 CO_2 溶解电

离形成的碳酸根离子需要更长时间的迁移过程才能结合, 另一方面使得需要溶解出更多的钙离子和碳酸根离子才能达到形成碳酸钙所需要的浓度, 因此碳酸化反应速率会因为水膜厚度的增加而降低。当水固比越来越低时, 虽然离子溶解和迁移过程会加快, 但是生成碳酸钙沉淀的速率会因为溶液中离子总量的减少而减慢, 使得表现的碳酸化程度降低。需要说明的一点是水固比为 0 的样品仍然有 7% 左右的碳酸化程度, 这是因为碳酸化环境中的高湿度和 γ -C₂S 颗粒粗糙的表面有助于样品表面吸附水分子, 从而产生一定的碳酸化反应。

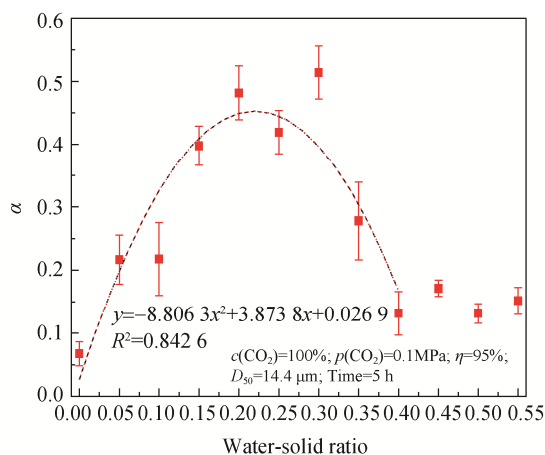


图 13 水固比对 γ -C₂S 粉体碳酸化程度的影响

Fig. 13 Influence of water to solid ratio on degree of carbonation of γ -C₂S

由于高水固比条件下样品成为具有流动性的浆体, 其连通孔隙的减少使得内外部颗粒与 CO₂ 的接触状态已经发生了改变, 因此无法真正的反映硅酸钙矿物颗粒的碳酸化发展趋势, 因此在进行趋势线拟合时只考虑水固比为 0.40 以下的的数据。从图 13 的拟合曲线可以看出, 水固比对碳酸化程度的影响呈现抛物线的形式, 曲线的方程可以表示如下, 其中 $R^2 = 0.842 6$:

$$y = -8.806 3x^2 + 3.873 8x + 0.026 9 \quad (17)$$

则

$$K_w = -8.806 3w^2 + 3.873 8w + 0.026 9 \quad (18)$$

其中 w 为水固比 ($0 \leq w \leq 0.4$)。

通过缩核模型和经验模型的动力学分析, 可以得到关于 γ -C₂S 颗粒碳酸化程度随时间、粒径、湿度、CO₂ 分压和水固比的动力学方程为:

$$\alpha = A[1 - (1 - 0.296 7e^{-0.064d} t^{0.044} 7 \ln d - 0.002 4)^3] \times [-0.177 \eta^2 + 0.416 4 \eta + 0.152 7] \times [0.058 8 \ln p + 0.509] \times [-8.806 3w^2 + 3.873 8w + 0.026 9] \quad (19)$$

其中: α 为碳酸化程度 ($0 \leq \alpha \leq 1$); A 为校正系数; t 为碳酸化时间(h); d 为样品粒度分布中的 $D_{50}(\mu\text{m})$; D_{50} 在 4.4 μm 到 14.4 μm 之间; η 为相对湿度 ($0 \leq \eta \leq 1$)。

将实测 α 、 t 、 d 、 η 、 p 和 w 数据代入方程可以解得系数 $A = 16.84$ 。

为了验证该动力学方程的准确程度, 测试了 D_{50} 为 5.6 μm , 相对湿度为 50%, CO₂ 分压为 0.4 MPa, 水固比为 0.10 的 γ -C₂S 试样经过 1 h、2 h、5 h 和 24 h 后的碳酸化程度, 并与该条件下的动力学方程作对比, 结果如图 14 所示, 可以看出预测结果与实测结果较为接近, $R^2 = 0.693 3$, 说明该动力学模型与实测数据契合度较好。

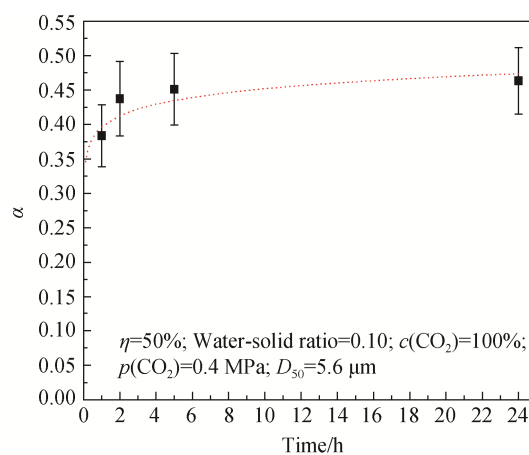


图 14 按照动力学方程预测的碳酸化程度与实测结果的对比

Fig. 14 Predicted degree of carbonation based on fitted kinetic equation and the corresponding testing data

3 结论

1) 润湿的 γ -C₂S 颗粒的碳酸化程度在初期快速增加, 随后增速逐渐降低。不同粒度的 γ -C₂S 碳酸化程度发展都呈现为早期快速增长、后期速率减缓的趋势, 粒度对于碳酸化程度的影响作用是显著的, 粒度越小的样品在相同的反应时间后能够达到越高的碳酸化程度。

2) 碳酸化程度会随着相对湿度的提高而增加, 这是因为高湿度环境有利于更长时间维持硅酸二钙矿物颗粒表面的水膜存在, 使得碳酸化反应能够更长时间的进行; 温度对于碳酸化反应的影响规律不是很明确, 其原因可能在与高温有利于硅酸钙的离子溶出但不利于 CO₂ 的溶解; 在低分压阶段, CO₂ 分压的增加会显著提高碳酸化反应程度, 在高分压阶段, 碳酸化程度随分压的提升速率减小, 这是由于 CO₂ 分压增加会提高 CO₂ 的溶解程度, 但是高分压条件下碳酸化反应同时也受到硅酸钙溶解速率的

制约。

3) 基于修正的缩核模型并结合经验模型, 建立了包含 γ -C₂S 矿物尺寸和多种环境参数在内的碳酸化动力学方程。反应动力学方程表明, 由于碳酸化产物的包裹阻碍溶出离子的扩散是碳酸化反应的主要控制因素。

参考文献:

- [1] BOUZIDI M A, TAHAKOURT A, BOUZIDI N, et al. Synthesis and characterization of belite cement with high hydraulic reactivity and low environmental impact[J]. Arab J Sci Eng, 2014, 39(12): 8659–8668.
- [2] SCRIVENER K L, KIRKPATRICK R J. Innovation in use and research on cementitious material[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(2): 128–136.
- [3] GARTNER E, HIRAO H. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 126–142.
- [4] 管学茂, 刘松辉, 张海波, 等. 低钙硅酸盐矿物碳化硬化性能研究进展[J]. 硅酸盐学报 2018, 46(2): 263–267.
Guan X, Liu S, Zhang H, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 263–267.
- [5] 侯贵华, 卢豹, 郜效娇, 等. 新型低钙水泥的制备及其碳化硬化过程[J]. 硅酸盐学报 2016, 44(2): 286–291.
Hou G, Lu B, Gao X, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(2): 286–291.
- [6] MU Y, LIU Z, WANG F. Comparative study on the carbonation-activated calcium silicates as sustainable binders: reactivity, mechanical performance, and microstructure[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(7): 7058–7070.
- [7] ARAI C, HOSAKA S, MURASE, et al. Measurements of the relative humidity of saturated aqueous salt solutions[J]. J Chem Eng Jpn, 1976, 9(4): 328–330.
- [8] WANG T, HUANG H, HU X, et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate[J]. Chem Eng J, 2017, 323: 320–329.
- [9] ALIZADEHHESARI K, GOLDING S D, BHATIA S K. Kinetics of the dehydroxylation of serpentine[J]. Energy Fuels, 2012, 26(2): 783–790.
- [10] KASAOKA S, SAKATA Y, TONG C. Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with Steam[J]. Int Chem Eng, 1985, 22: 160–175.
- [11] FANG X, XUAN D, POON C S. Empirical modelling of CO₂ uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions[J]. Mater Struct, 2017, 50(4): 1–13.
- [12] KASHEF-HAGHIGHI S, SHAO Y, GHOSH S. Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 1–10.
- [13] PAPADAKIS V G, FARDIS M N, VAYENAS C G. Hydration and carbonation of pozzolanic cements[J]. ACI Mater J, 1992, 89(2): 119–130.
- [14] ASHRAF W. Carbonation of cement-based materials: challenges and opportunities[J]. Constr Build Mater, 2016, 120: 558–570.
- [15] DE CEUKELAIRE L, WAN NIEUWENBURG D. Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete[J]. Cem Concr Res, 1993, 23(2): 442–452.
- [16] LO T Y, TANG W C, NADEEM A. Comparison of carbonation of lightweight concrete with normal weight concrete at similar strength levels[J]. Constr Build Mater, 2008, 22(8): 1648–1655.
- [17] NEVILLE A M. Properties of Concrete[M]. London: longman, 1995.
- [18] HAYNES, WILLIAM M. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. CRC Press, 2014.
- [19] CASTELLOTE M, FERNANDEZ L, ANDRADE C, et al. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations[J]. Mater Struct, 2009, 42(4): 515–525.