

基于部分煅烧水菱镁矿-煅烧黏土胶凝材料的水化特性及机理

刘叶冬阳^{1,2}, 钱 雄^{1,2}, 覃宇坤^{1,2}, 胡传林¹, 王发洲¹

(1. 武汉理工大学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)

摘 要: 利用一种新的部分煅烧策略, 将水菱镁矿在低温下保温较短时间使其部分分解为氧化镁, 并探究其与煅烧黏土复合制备胶凝材料的潜力。研究表明: 部分煅烧水菱镁矿中除了 MgO 外, 还含有未分解的无定形碳酸镁, 其存在能够提高 MgO 水化生成 Mg(OH)₂ 的速率, 显著提高胶凝材料的早期力学性能, 但后期强度发展速率下降; 与完全煅烧水菱镁矿相比, 无定形碳酸镁含量占总质量的 3.0% 时, 1 d 强度提高了 167%。部分煅烧策略不仅能够有效降低碳排放和能耗, 还能提高胶凝材料的早期强度。

关键词: 部分煅烧; 水菱镁矿; 煅烧黏土; 无定形碳酸镁; 早期强度

中图分类号: TQ177.5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-1971-08

网络出版时间: 2023-05-09



Hydration Characteristics and Mechanism of Partially Calcined Hydromagnesite – Calcined Clay Cementitious Material

LIU Yedongyang^{1,2}, QIAN Xiong^{1,2}, QIN Yukun^{1,2}, HU Chuanlin¹, WANG Fazhou¹

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

Abstract: Using a new partial calcination strategy, which partially decomposes hydromagnesite into magnesium oxide at a lower temperature for a short time. It also explores the potential of preparing cementitious materials by mixing them with calcined clay. The research showed that in addition to MgO, partially calcined hydromagnesite also contained undissolved amorphous magnesium carbonate, which could enhance the rate of MgO hydrated into Mg(OH)₂ and significantly improved the early mechanical properties of the cementitious material, but the development rate of strength in the later stage decreased. Compared with completely calcined hydromagnesite, while the content of amorphous magnesium carbonate accounts for 3.0% of the total mass, the 1 day strength was increased by 167%. Partial calcination strategies can effectively reduce carbon emissions and improve the early strength of cementitious materials.

Keywords: partial calcination; hydromagnesite; calcined clay; amorphous magnesium carbonate; early strength

硅酸盐水泥的生产会排放大量 CO₂, 约占全球人为总 CO₂ 排放的 8%^[1-2], 日益加剧的全球气候变暖问题促使研究人员寻找可行的水泥替代品。使用镁质胶凝材料被认为是降低 CO₂ 排放的最有效途径之一, 与水泥生产相比, 生产氧化镁的煅烧温度更低, 能够大幅减少能耗和 CO₂ 排放^[3-4]。

活性 MgO 与各种辅助性胶凝材料(SCMs)复合制备的胶凝材料得到了国内外学者的广泛关注^[5], 其主要产物为 MgO 与活性硅(铝)相反应生成的水化硅(铝)酸镁凝胶(M-(A)-S-H)和水滑石^[6-9]。由于 MgO 的反应活性较低, 此类胶凝材料的早期力学性能较差, 同时, 未反应的 MgO 在体系中以游

收稿日期: 2023-01-29。 修订日期: 2023-04-10。

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0106300); 国家自然科学基金杰出青年基金(51925205)。

第一作者: 刘叶冬阳(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 胡传林(1985—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-01-29. Revised date: 2023-04-10.

First author: LIU Yedongyang (1996—), male, Master candidate.

E-mail: yedongyang@whut.edu.cn

Correspondent author: HU Chuanlin (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chuanlin@whut.edu.cn

离 MgO 的形式存在, 在后期会影响胶凝材料的安定性^[3, 10]。

MgO 通常由镁质矿石(菱镁矿、水菱镁矿、白云石等)煅烧获得, 其活性受煅烧温度影响最大, 温度越高, 氧化镁的结晶程度越高, 反应活性越低^[11–13]。工业上一般通过煅烧菱镁矿制取 MgO, 为了保证生产的 MgO 纯度, 菱镁矿会在高于理论分解温度(一般不低于 800 °C)的环境下煅烧至少 2 h 使其完全分解, 导致生产的 MgO 活性有限^[14]。除此之外, 虽然中国拥有着丰富的菱镁矿资源, 但经过长期大量开采, 某些地区用于生产高活性 MgO 的高品位菱镁矿已经不能满足需求。水菱镁矿 [4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O] 是一种天然的水合碳酸镁矿物, 在中国储量巨大, 在中国西藏、山西等地均发现了大量水菱镁矿资源^[15–16]。但是, 目前国内外报道利用水菱镁矿煅烧产生的 MgO 制备镁质胶凝材料的相关研究较少。

黏土是一种储量丰富、分布广泛的天然资源, 由黏土矿物和其他惰性矿相(例如石英、碳酸盐、长石和金属氧化物)组成, 大量学者对煅烧黏土(CC)

生产 SCMs 的可能性做了大量的表征研究^[17–20]。在 550~950 °C 范围内对黏土进行煅烧获得具有部分无序结构的富含氧化铝和二氧化硅的相, 并显示出火山灰反应性^[21]。由于 MgO 与硅铝质材料良好的相容性, 与矿粉、粉煤灰等传统 SCMs 相比, CC 更适合与 MgO 复合制备胶凝材料。

因此, 基于上述高品位菱镁矿资源日益短缺以及生产的 MgO 在镁质胶凝材料中活性较低的问题, 本研究采用一种新的煅烧策略, 将水菱镁矿在低于其完全分解温度的环境下保温较短时间使其部分煅烧, 研究了其与硅铝质原料 CC 复合制备胶凝材料的力学性能及水化机理。

1 实验

1.1 原材料

所用水菱镁矿和 CC 分别购自上海麦克林和中材国际, 其成分由表 1 给出, XRD 谱如图 1 所示, CC 中的偏高岭土含量约 50%, 主要杂质为石英和白云母。纯度 ≥ 95% 的分析纯氧化镁购自国药集团。

表 1 水菱镁矿和煅烧黏土(CC)的化学成分

Table 1 Chemical composition (mass fraction *w*) of hydromagnesite and CC (Calcined clay)

w/%

Material	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	LOI
Hydromagnesite	0.13	40.25	0.30	0.39	0.06	0.03	1.86	0.03	56.40
CC	0.07	0.40	38.11	54.12	0.06	3.55	0.03	2.10	1.29

LOI is the loss on ignition.

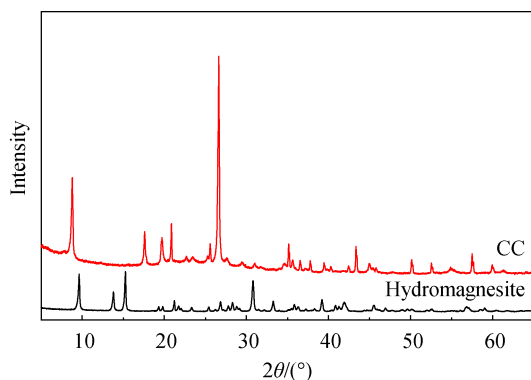


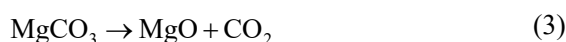
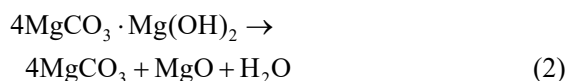
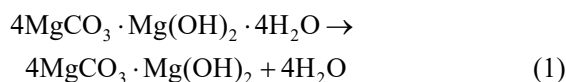
图 1 水菱镁矿和 CC 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of hydromagnesite and CC

1.2 水菱镁矿的煅烧

如表 2 所示, 将水菱镁矿分别在 650 °C-10 min、700 °C-60 min 和 800 °C-120 min 3 种煅烧制度下进行第 1 次煅烧, 得到 3 组煅烧水菱镁矿。使用管式炉(RTL1200-1200-1200, 南京博蕴通)作为煅烧设备, 并采用恒定的旋转速率以确保煅烧样品成分的均匀性。水菱镁矿的分解可以分为 3 个过程: 失去

结晶水(~200 °C)、脱羟基(250~350 °C)以及无定形碳酸镁脱碳(425~700 °C), 相关反应如式(1)~式(3)所示。



部分煅烧水菱镁矿的主要成分为无定形碳酸镁和 MgO, 这一点将在后续物相分析中提及。为了计算煅烧水菱镁矿的煅烧程度(*D_C*, 表示样品中氧化镁占氧化镁与无定形碳酸镁的总质量分数), 对煅烧样品进行二次煅烧(在 1 000 °C 再次煅烧 3 h 确保其完全分解)。

对于第 3 组样品, 在 800 °C-120 min 下完成第 1 次煅烧后, 水菱镁矿已经完全分解为 MgO, 其在 1 000 °C-180 min 下的二次煅烧质量损失(1.20%)全部归因于 CaCO₃ 的分解, 那么第 1、2 组样品中的

CaCO_3 分解也会造成相同的质量损失(1.20%)。

对于第 1、2 组样品, 其在 1 000 °C-180 min 下的二次煅烧的质量损失是无定形碳酸镁和 CaCO_3 的分解共同导致的, 为了根据总质量损失 W_{Loss} 计算无定形碳酸镁的含量, 需要先减去 CaCO_3 分解造成的质量损失部分(1.20%), 因此通过式(4)和式(5)分别计算无定形碳酸镁含量 W_A 和样品的煅烧程度 D_C (MgO 含量, 质量分数), 并将结果列于表 2。

$$W_A = (W_{\text{Loss}} - 1.20\%) \times M_1 / M_2 \quad (4)$$

$$D_C = 100\% - W_A \quad (5)$$

式中: M_1 为 CO_2 的相对分子质量; M_2 为 MgCO_3 的相对分子质量; W_{Loss} 为二次煅烧总质量损失(包括碳酸钙和无定形碳酸镁分解); 1.20%是根据表 2 中第 3 组样品的二次煅烧质量损失得到的, 由于 800~1 000 °C 只存在碳酸钙的分解, 因此在所有组别样品的二次煅烧过程中, 碳酸钙分解都会造成同样的质量损失 1.20%, 将其减去后, 剩余质量损失都可以认为是无定形碳酸镁分解导致。

表 2 不同煅烧制度下水菱镁矿的煅烧程度

Table 2 Calcination degree of hydromagnesite in different calcination systems

Group of hydromagnesite	First calcination regime	$W_{\text{Loss}}/\%$	$W_A/\%$	$D_C/\%$
1	650 °C-10 min	24.72	44.91	55.09
2	700 °C-60 min	9.40	15.65	84.35
3	800 °C-120 min	1.20	0	100

Secondary calcination regime is at 1 000 °C-180 min; W_{Loss} is total mass loss in secondary calcination; W_A is amorphous magnesium carbonate content; D_C is degree of calcination of the sample, mass fraction of MgO .

1.3 样品制备

采用上述 3 种不同煅烧程度的煅烧水菱镁矿以及 MgO 分别与 CC 混合, 制备了 4 组胶凝材料样品, 其配比由表 3 给出。每组样品的 MgO 与 CC 的质量比例为 1:5, 水胶比为 0.6(无定形碳酸镁也能与水反应, 水胶比计算将其考虑在内), 同时加入了适量的聚羧酸减水剂以保持浆体良好的流动性。

将称好粉末原料在搅拌机中干混 3 min, 然后向搅拌机中加入指定质量的水, 先低速搅拌 2 min, 再高速搅拌 3 min。随后将搅拌好的浆体浇筑到 20 mm×20 mm×20 mm 的立方体模具中, 在振动台上振动 1 min 以排除浆体中的气泡, 最后用保鲜膜将其密封, 在(20±1) °C 的环境中静置 1 d 后脱模, 并测量其抗压强度。将剩余试块放置在相对湿度大于 98%、温度为(20±1) °C 的养护室内养护至 3、7 d 和 28 d, 分别在指定龄期取出并测量抗压强度。在每

个龄期抗压强度试验完成后, 取样品的中心部分, 使用异丙醇终止水化并保存, 留待后续微观测试。

表 3 胶凝材料配合比

Table 3 Mix proportion of cementitious material

Group of cementitious material	$D_C/\%$	CC	Pure MgO	Mass fraction/%		
				Calcined hydromagnesite		
				Total	MgO	MgCO_3
1	55.1	73.3		26.7	14.7	12.0
2	84.4	80.8		19.2	16.2	3.0
3	100.0	83.3		16.7	16.7	0
4		83.3	16.7			

The water-binder ratio is 0.6.

1.4 测试方法

采用 Nicolet6700 型傅立叶变换红外光谱仪(Sunoco, 美国)采集煅烧水菱镁矿及 MgO 的红外光谱, 波数范围为 400 cm^{-1} 至 4 000 cm^{-1} , 分辨率为 0.019 cm^{-1} 。

用 TYE-3000 万能试验机(无锡建仪)以 0.2 kN/s 的恒定加载速率对养护龄期为 1、3、7 d 及 28 d 的试块样品进行抗压强度测试, 每组试块样品测量 3 块取平均值。

用 TAM air C80 型的八通道(Setaram, 法国)等温量热仪对各组样品进行 168 h 的水化热测试, 恒定温度为 20 °C, 在混合完成 45 min 后开始采集数据。

用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(Bruker, 美国)分析各温度下煅烧的水菱镁矿以及 1 d 和 28 d 胶凝材料样品的物相组成, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim65^\circ$ 。

用 STA449F3 型热重分析仪(Netzsch, 德国)在氮气氛围下以 10 °C/min 的加热速率将 1 d 及 28 d 样品从室温加热到 1 000 °C, 得到其热重曲线(TG)及其微分曲线(DTG)。

通过 Quanta FEG450 型的场发射扫描电子显微镜(FEI, 美国)以 20 kV 的工作电压和 10 mm 的工作距离采集样品的 EDS 面扫描图像。

2 结果与讨论

2.1 煅烧水菱镁矿的组成

图 2 为在不同制度下煅烧的水菱镁矿的 XRD 谱。结果表明, 水菱镁矿原料中的石灰石和石英在煅烧后仍然存在, 而水菱镁矿的衍射峰完全消失, 出现显著的 MgO 衍射峰。随着煅烧温度和煅烧时间的增加, MgO 的衍射峰更尖锐, 这意味着 MgO 的结晶程度逐渐提高。

不同制度下煅烧的水菱镁矿以及 MgO 的红外光谱如图 3 所示。可以看出, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ -10 min 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -60 min 下煅烧的水菱镁矿在 $1\,449$ 、 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 以及 867 cm^{-1} 处具有明显的振动峰, 这与无定形碳酸镁中碳酸根的弯曲振动和伸缩振动完全对应^[22], MgO 则没有此类振动峰, 这表明 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ -10 min 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -60 min 下煅烧的水菱镁矿中存在未分解的无定形碳酸镁。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -120 min 下煅烧的水菱镁矿在 $1\,449\text{ cm}^{-1}$ 以及 867 cm^{-1} 处存在比较弱的振动峰, 这归因于原料中的少量石灰石的碳酸根, 但 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 处的无定形碳酸镁独有的振动峰并未出现, 这说明该煅烧制度下, 无定形碳酸镁完全分解为 MgO 。

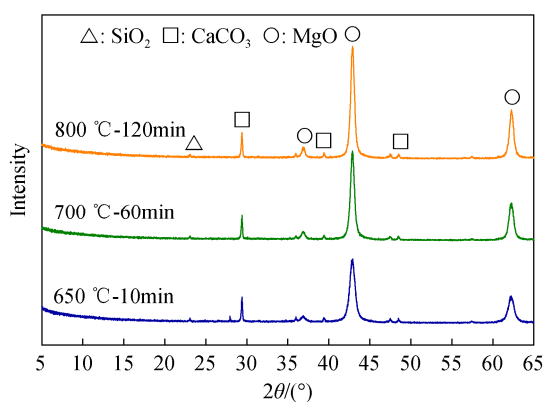


图 2 不同煅烧制度下的煅烧水菱镁矿 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of calcined hydromagnesite under different calcination systems

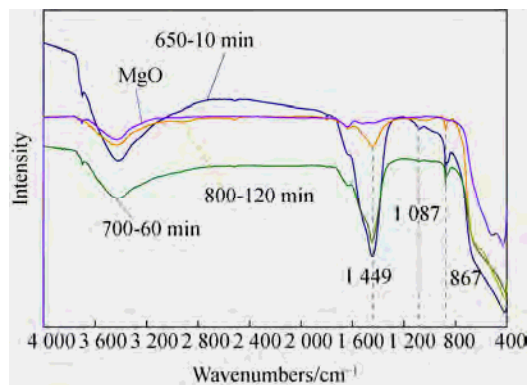


图 3 不同煅烧制度下的煅烧水菱镁矿红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of calcined hydromagnesite under different calcination systems

2.2 MgO 的水合反应性

煅烧水菱镁矿以及 MgO 的水合反应性测试采用 TB/T 4019—2020《轻烧氧化镁化学活性测定方法》进行测试。对于不同煅烧程度的样品, 由于同时存在 MgO 与无定形碳酸镁, 煅烧程度越高, MgO 含量越高, 同样加入 1.700 g MgO , 引入无定形碳酸

镁的量越少, 但柠檬酸酸性比碳酸弱, 碳酸镁不会对结果产生影响, 结果如表 4 所示。可以看出, 煅烧水菱镁矿中的 MgO 与分析纯 MgO 反应性并没有显著差异。

表 4 煅烧水菱镁矿和 MgO 中和柠檬酸用时

t/s			
650 $^{\circ}\text{C}$ -10 min	700 $^{\circ}\text{C}$ -60 min	800 $^{\circ}\text{C}$ -120 min	Pure MgO
99	108	110	101

2.3 抗压强度

煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 制备的胶凝材料抗压强度如图 4 所示。从图 4 可以看出, 煅烧程度越低, 即无定形碳酸镁含量越高的组别, 其早期抗压强度较高, 最高 1 d 抗压强度可达 8.1 MPa 。不论是水菱镁矿完全煅烧生成的 MgO 还是分析纯 MgO 复合 CC 的样品, 其 1 d 抗压强度都低于 3 MPa 。抗压强度数据表明, 在相同 MgO -CC 质量比的情况下, 煅烧水菱镁矿复合 CC 的早期抗压强度随煅烧程度的降低而升高, 强度发展速率随煅烧程度的降低而降低, 但其抗压强度都较 MgO 复合 CC 的样品更高。

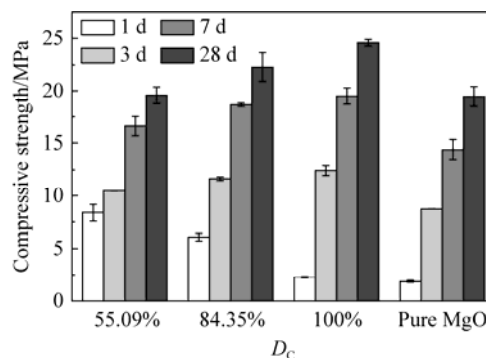


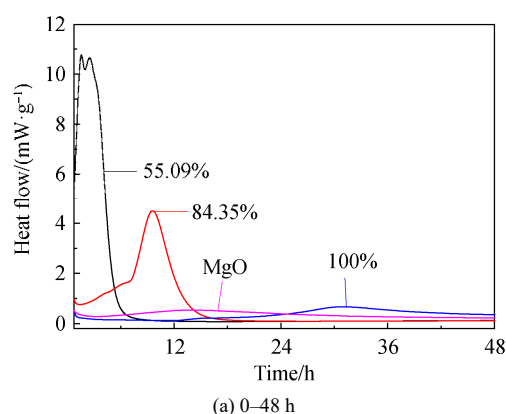
图 4 不同煅烧程度煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 制备的胶凝材料抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of cementitious material prepared by calcined hydromagnesite with different D_c or MgO composite CC

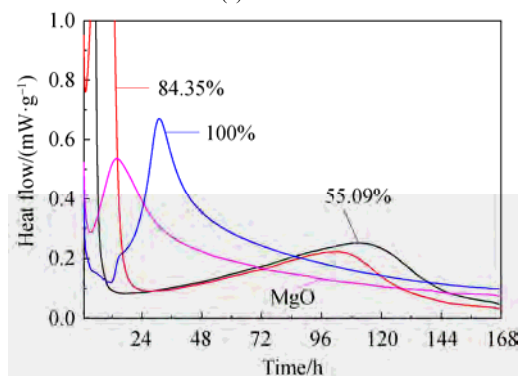
2.4 水化热

图 5 和图 6 分别显示了不同煅烧程度的煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的热流曲线及累积放热量。图 5a 是 4 组样品 0~48 h 的热流曲线, 可以看到, 部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的早期放热速率显著高于完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 组, 其水化早期出现了 2 个放热峰。第 1 个放热峰归因于无定形碳酸镁的水化放热, 无定形碳酸镁在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下会迅速与水反应生成三水合碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)^[23], 三

水合碳酸镁能够促进 Mg^{2+} 与 OH^- 在其表面沉淀, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 间接促进了 MgO 的水化进程^[24], 因此对应 MgO 水化生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的第 2 个放热峰也提前出现。图 5b 为 4 组样品 0~168 h 的热流曲线, 调整了其纵坐标范围以便观察到更低的放热峰。每组样品在 0~168 h 都具有 1 个较低的水化放热峰, 对于部分煅烧水菱镁矿复合 CC 组别, 该放热峰对应着 CC 在碱性环境中被激发生成水化(铝)硅酸镁 $[\text{M}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}]$ 及水滑石的过程, 对于完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 组, MgO 的水化和 CC 的激发过程在这一阶段同时进行, 其放热峰持续时间更长。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度很低, 浆体溶液的碱性偏低, CC 中活性铝、硅溶出速率较慢, 因此其水化放热峰偏低。此外, 可以发现部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的组别, 其激发 CC 的放热峰出现更晚(96 h 之后), 且峰值低于完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 组, 这是由于早期大量 MgO 转变为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 体积膨胀约 174%, 包裹在未反应颗粒表面形成了扩散屏障, 阻碍了后续水化过程^[25]。



(a) 0-48 h



(b) 0-168 h

Note: 55.09%, 84.35% and 100% are the MgO contents in calcined hydromagnesite.

图 5 不同煅烧程度水菱镁矿和 MgO 复合 CC 制备的胶凝材料水化放热速率

Fig. 5 Hydration heat release rate of cementitious material prepared by calcined hydromagnesite with different D_C or MgO composite CC

图 6 为 4 组样品的累积放热量, 部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的放热总量显著高于完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 组, 这是因为无定形碳酸镁在早期的水化额外放出大量热^[26]。对完全煅烧水菱镁矿复合 CC 组而言, 其在 0~168 h 的总放热量高于分析纯 MgO 复合 CC 组, 对应更多的水化产物生成, 因此具有更高的抗压强度。

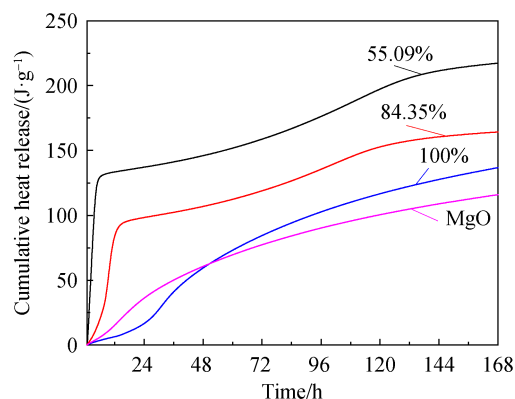


图 6 不同煅烧程度水菱镁矿和 MgO 复合 CC 制备的胶凝材料累积放热量曲线

Fig. 6 Cumulative heat release of cementitious material prepared by calcined hydromagnesite with different D_C or MgO composite CC

2.5 物相组成

图 7a 显示了不同煅烧程度的煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的 1 d 样品的 XRD 谱。CC 中存在大量石英与白云母, 其结晶程度高且不参与反应, 因此在样品中显示出明显的衍射峰。值得注意的是, 完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的样品中仍具有明显的 MgO 衍射峰($2\theta=43^\circ$ 和 62.5°), 而部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的样品中, MgO 的衍射峰完全消失, 这归因于部分煅烧水菱镁矿复合 CC 样品中生成的三水合碳酸镁对 MgO 水化的促进作用。此外, MgO 的水化产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 但在 XRD 图谱中未发现明显的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 衍射峰, 一方面是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够与 CC 中的活性硅铝成分反应, 另一方面, 水合碳酸镁能够与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结合, 形成更为复杂的网络结构^[24, 27-28], 这也是部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的样品具有较高早期强度的原因。部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的产物含有少量结晶程度差的水滑石相($2\theta=11.5^\circ$), 完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的产物未能在 XRD 谱中观察到, 说明产物均以无定形的形式存在。

图 7b 为不同煅烧程度的煅烧水菱镁矿与 MgO 复合 CC 的 28 d 样品的 XRD 谱。由图 7b 可知, 随

着龄期的增长, 4 组样品的产物类型没有变化, 只是完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 样品中 MgO 的衍射峰未完全消失, 这说明其 MgO 的反应速率有限, 而部分煅烧水菱镁矿复合 CC 中 MgO 的衍射峰在 1 d 就已经完全消失, 由此可见, 无定形碳酸镁的存在能够显著促进 MgO 的水化进程。

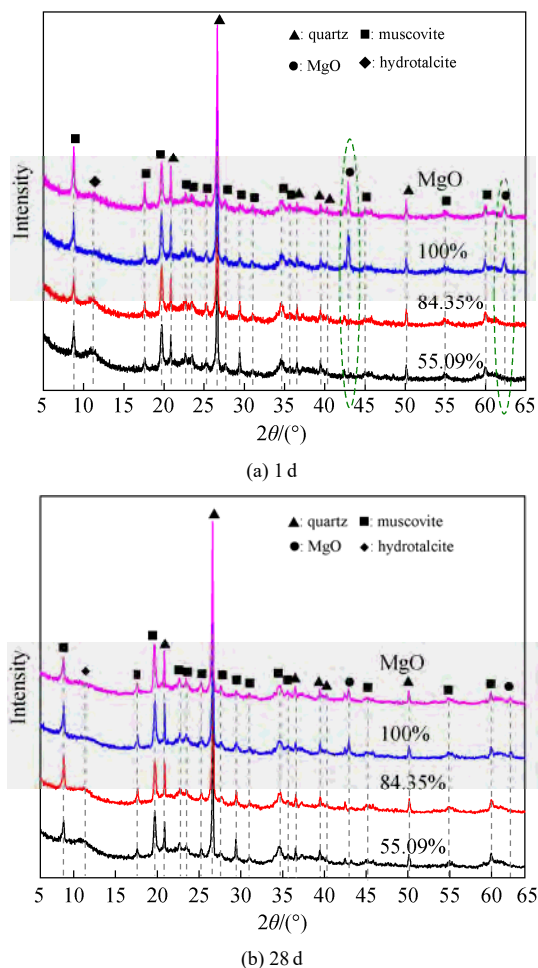


图 7 不同煅烧程度水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的 XRD 谱
Fig. 7 XRD spectra of calcined hydromagnesite with different D_c or MgO composite CC

2.6 TG-DTG

煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 制备的胶凝材料 TG-DTG 曲线如图 8 所示, DTG 曲线显示了 3 个明显的失重峰, 250 °C 之前的失重归因于 M-(A)-S-H 凝胶、水滑石以及三水合碳酸镁的脱水^[7,29], 300~350 °C 的质量损失主要归因于 $Mg(OH)_2$ 和水滑石的脱羟基, 同时还有少量无定形碳酸镁的脱碳损失。无定形碳酸镁的分解较为复杂, 其分解温度为 325~600 °C, 主要与其结构和尺寸有关^[30]。同时, 水菱镁矿分解过程中产生的无定形碳酸镁在高温下还存在结晶的过程^[31], 因此, 部分煅烧水菱镁矿体

系中 600~700 °C 的失重来自水滑石以及碳酸镁晶体的脱碳分解。

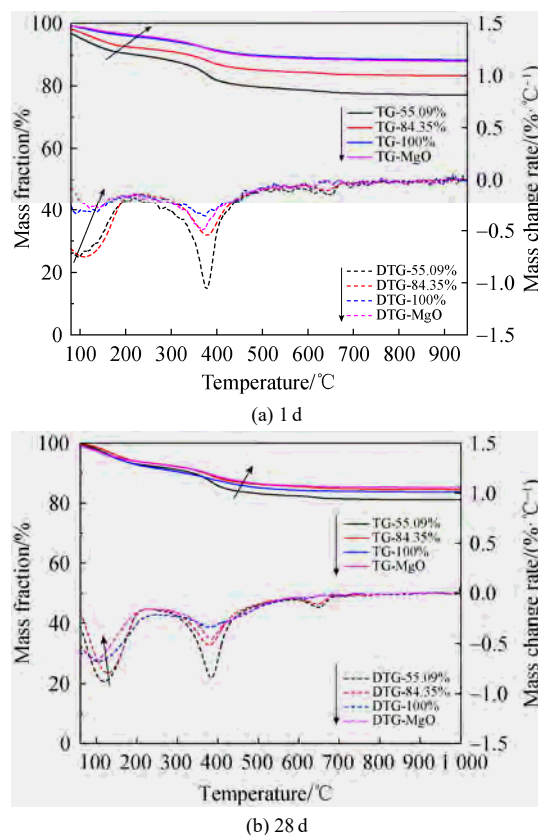


图 8 不同煅烧程度水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的 TG-DTG 曲线
Fig. 8 TG-DTG curves of calcined hydromagnesite with different D_c or MgO composite CC

4 组样品 1 d 的 TG-DTG 曲线如图 8a 所示。部分煅烧水菱镁矿复合 CC 样品含有更多的 $Mg(OH)_2$, 且部分煅烧水菱镁矿复合 CC 样品在 250 °C 之前的质量损失也均高于完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 样品, 表明其生成的 M-(A)-S-H 凝胶更多, 部分煅烧水菱镁矿复合 CC 样品较高的早期强度归因于大量 $Mg(OH)_2$ 和少量 M-(A)-S-H 凝胶在早期的快速生成。图 8b 显示了 4 组样品 28 d 的 TG-DTG 曲线, 部分煅烧水菱镁矿复合 CC 的 28 d 样品中, $Mg(OH)_2$ 的含量逐渐减少, M-(A)-S-H 凝胶的含量逐渐增加, 表明部分煅烧水菱镁矿中早期生成的 $Mg(OH)_2$ 在持续与 CC 中的活性硅铝成分反应生成凝胶, 这也是其强度增长的主要来源。对于完全煅烧水菱镁矿和 MgO 复合 CC 的样品, $Mg(OH)_2$ 的含量基本保持不变, 但其 M-(A)-S-H 凝胶的含量也在逐渐增加, 这是因为样品中 $Mg(OH)_2$ 的生成速率与反应消耗速率接近, $Mg(OH)_2$ 含量相对稳定。

2.7 元素分布

图9显示了煅烧程度为55.09%的水菱镁矿复合CC样品28d的EDS面扫描结果。图中Si元素能量最高的区域对应CC中的SiO₂杂质,Al元素能量最高的区域是偏高岭石,其对应区域的Si元素分布也较为集中,Mg元素主要分布在其它剩余区域,代

表着部分煅烧水菱镁矿及其水化产物。可以看到,在28d样品中,偏高岭石中的Si、Al已经大量溶出并广泛分布在Mg元素集中的区域,Mg元素也在向偏高岭石内部扩散,这意味着部分煅烧水菱镁矿很好地激发了CC中的活性Si、Al相并生成凝胶和水滑石。

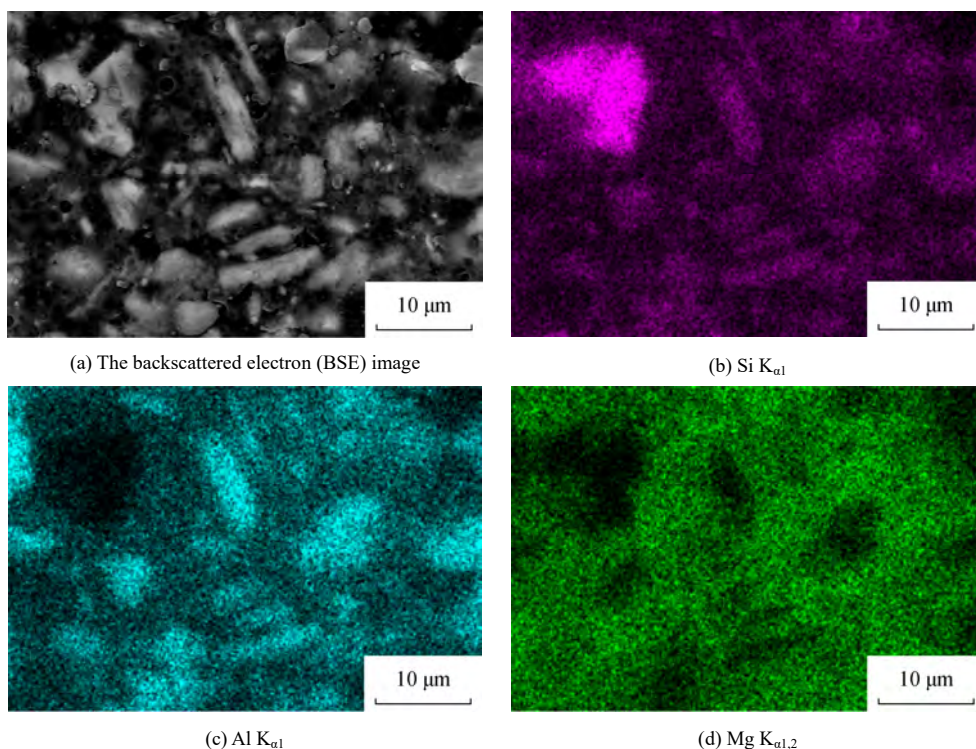


图9 部分煅烧水菱镁矿($D_c=55.09\%$)复合CC样品的28d EDS面扫描图像

Fig. 9 28d EDS plane scan images of partially calcined hydromagnesite ($D_c=55.09\%$) composite CC samples

3 结论

1) 采用了1种低温部分煅烧策略煅烧水菱镁矿,并与CC复合制备胶凝材料。结果表明,部分煅烧水菱镁矿生成了MgO与无定形碳酸镁,降低煅烧温度并缩短保温时间并未显著提高MgO的活性,但无定形碳酸镁的存在促进了MgO的水化,部分煅烧水菱镁矿复合CC样品中的MgO在1d已经完全反应,而完全煅烧水菱镁矿和MgO复合CC样品中的MgO在28d仍有少量剩余。

2) 部分煅烧水菱镁矿复合CC样品的早期强度主要由无定形碳酸镁和MgO的水化产物提供,后续强度发展则依赖激发CC生成的凝胶和水滑石。无定形碳酸镁会迅速水化生成三水合碳酸镁,诱导Mg²⁺和OH⁻在其表面沉淀,提高样品早期强度,但由此形成的扩散屏障会阻碍后续反应的进行,导致强度发展略微缓慢。

3) 部分煅烧水菱镁矿与CC复合制备的胶凝材料强度规律表明,无定形碳酸镁的含量显著影响胶凝材料的抗压强度,随着无定形碳酸镁含量的增加,MgO向Mg(OH)₂转变的速率提高,样品早期强度越高,但后续强度发展越缓慢。少量无定形碳酸镁可以大幅提高胶凝材料的早期强度,同时对后期强度发展的影响最小。当无定形碳酸镁含量为胶凝材料总质量的3.0%时,其1d抗压强度与完全煅烧水菱镁矿相比提高了167%,而28d强度仅降低4.5%。

参考文献:

- [1] MOUMIN G, RYSEL M, ZHAO L, et al. CO₂ emission reduction in the cement industry by using a solar calciner[J]. *Renew Energy*, 2020, 145: 1578–1596.
- [2] KAJASTE R, HURME M. Cement industry greenhouse gas emissions—management options and abatement cost[J]. *J Clean Prod*, 2016, 112: 4041–4052.
- [3] CHEN J, DUAN L B, DONAT F, et al. Assessment of the effect of process conditions and material characteristics of alkali metal salt

- promoted MgO-based sorbents on their CO₂ capture performance[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9(19): 6659–6672.
- [4] ABDEL-GAWWAD H A, HASSAN H S, VÁSQUEZ-GARCÍA S R, et al. Towards a clean environment: the potential application of eco-friendly magnesia-silicate cement in CO₂ sequestration[J]. J Clean Prod, 2020, 252: 119875.
- [5] TAN Y S, WU C Y, YU H F, et al. Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability[J]. J Build Eng, 2021, 40: 102342.
- [6] MA H Q, LI X M, ZHENG X, et al. Effect of active MgO on the hydration kinetics characteristics and microstructures of alkali-activated fly ash-slag materials[J]. Constr Build Mater, 2022, 361: 129677.
- [7] SHAH V, SCOTT A. Use of kaolinite clays in development of a low carbon MgO-clay binder system[J]. Cem Concr Res, 2021, 144: 106422.
- [8] 宋强, 胡亚茹, 王倩, 等. 水化硅酸镁胶凝材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1642–1651.
SONG Qiang, HU Yaru, WANG Qian, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1642–1651.
- [9] 王倩, 武志红, 张国丽, 等. 硅酸镁胶凝材料体积稳定性及水化特性[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 682–688.
WANG Qian, WU Zhihong, ZHANG Guoli, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 682–688.
- [10] JIN F, GU K, AL-TABBAA A. Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste[J]. Cem Concr Compos, 2015, 57: 8–16.
- [11] 汪衡, 白丽梅, 马玉新, 等. 菱镁矿煅烧制备氧化镁及其活性检测的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 36–44.
WANG Qu, BAI Limei, MA Yuxin, et al. Nonferrous Met Extr Metall, 2022(1): 36–44.
- [12] 宗俊, 颜粉鸽. 水菱镁矿煅烧制备活性氧化镁及水化动力学研究[C]//2019年全国镁化合物行业年会暨调结构、促融合、增效益、可持续发展论坛论文集. 石家庄, 2019: 40–50.
- [13] 刘家辉, 宁志强, 谢宏伟, 等. 氧化镁的制备方法与发展趋势综述[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 12–19.
LIU Jiahui, NING Zhiqiang, XIE Hongwei, et al. Nonferrous Met Sci Eng, 2021, 12(3): 12–19.
- [14] 徐徽. 氧化镁生产过程中高温煅烧的热平衡计算及节能降耗措施[C]//2019年全国镁化合物行业年会暨调结构、促融合、增效益、可持续发展论坛论文集. 石家庄, 2019: 73–78.
- [15] 田海山, 孙志明, 刘立新, 等. 西藏班戈湖水菱镁矿矿物学研究[J]. 矿业科学学报, 2017, 2(3): 301–306.
TIAN Haishan, SUN Zhiming, LIU Lixin, et al. J Min Sci Technol(in Chinese), 2017, 2(3): 301–306.
- [16] 严润娥, 夏正楷. 山西大同盆地更新世地层中水菱镁矿沉积及其形成环境的探讨[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1987, 23(2): 98–110.
YAN Rune, XIA Zhengkai. Acta Scientiarum Nat Univ Pekinesis(in Chinese), 1987, 23(2): 98–110.
- [17] 胡传林, 陶永征, TARIQ Jamil, 等. 煅烧黏土反应活性及其影响机理[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(2): 179–185.
HU Chuanlin, TAO Yongzheng, JAMIL T, et al. J Build Mater(in Chinese), 2023, 26(2): 179–185.
- [18] 韦经杰, 吴卓锐, 方长乐, 等. 煅烧黏土掺量对超高性能混凝土动态力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(11): 2355–2363.
WEI Jingjie, WU Zhuorui, FANG Changle, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(11): 2355–2363.
- [19] AYATI B, NEWPORT D, WONG H, et al. Low-carbon cements: Potential for low-grade calcined clays to form supplementary cementitious materials[J]. Clean Mater, 2022, 5: 100099.
- [20] SPOSITO R, MAIER M, BEUNTNER N, et al. Physical and mineralogical properties of calcined common clays as SCM and their impact on flow resistance and demand for superplasticizer[J]. Cem Concr Res, 2022, 154: 106743.
- [21] SOUZA P S L, DAL MOLIN D C C. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(10): 1993–1998.
- [22] YANG J J, HAN Y Y, LUO J, et al. Synthesis and characterization of amorphous magnesium carbonate nanoparticles[J]. Mater Chem Phys, 2019, 224: 301–307.
- [23] GAUTIER Q, BÉNÉZETH P, MAVROMATIS V, et al. Hydromagnesite solubility product and growth kinetics in aqueous solution from 25 to 75°C[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2014, 138: 1–20.
- [24] DUNG N T, UNLUER C. Development of MgO concrete with enhanced hydration and carbonation mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 160–169.
- [25] MO L W, FANG J W, HOU W H, et al. Synergetic effects of curing temperature and hydration reactivity of MgO expansive agents on their hydration and expansion behaviours in cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2019, 207: 206–217.
- [26] HARRISON A L, MAVROMATIS V, OELKERS E H, et al. Solubility of the hydrated Mg-carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO₂ storage and the relative stability of Mg-carbonates[J]. Chem Geol, 2019, 504: 123–135.
- [27] KUENZEL C, ZHANG F, FERRÁNDIZ-MAS V, et al. The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends[J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 123–129.
- [28] WINNEFELD F, EPIFANIA E, MONTAGNARO F, et al. Further studies of the hydration of MgO-hydromagnesite blends[J]. Cem Concr Res, 2019, 126: 105912.
- [29] MORGAN B, WILSON S A, MADSEN I C, et al. Increased thermal stability of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) in the presence of humidity and CO₂: Implications for low-temperature CO₂ storage[J]. Int J Greenh Gas Control, 2015, 39: 366–376.
- [30] YANG J J, HAN Y Y, LUO J, et al. Synthesis and characterization of amorphous magnesium carbonate nanoparticles[J]. Mater Chem Phys, 2019, 224: 301–307.
- [31] HOLLINGBERY L A, HULL T R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite—a review[J]. Thermochim Acta, 2010, 509(1/2): 1–11.