

CO₂ 协同镁渣基固废制备纤维板及其性能与微结构

刘松辉, 张 程, 管学茂

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘 要: 镁渣是冶炼镁过程中产生的固体废弃物, 存在着活性低和体积稳定性差等问题。本研究以镁渣和纸浆纤维为原料, 制备了一种固碳纤维板(CFB), 并系统研究了蒸压养护、碳化养护以及碳化-蒸压养护对固碳纤维板性能的影响, 以及碳化镁渣浆体和纸浆纤维之间的界面微结构。结果表明, 只经过蒸压养护的 CFB, 其体积稳定性差, 抗折强度仅为 4.5 MPa; 而碳化 8 h 后 CFB 的抗折强度和 CO₂ 吸收量分别达到 17.3 MPa 和 14.4%。此外, 通过碳化-蒸压养护后 CFB 的抗折强度可以进一步提高到 20.2 MPa。微观结构和纳米压痕的结果表明, 碳酸钙晶体(文石和方解石)与 C-S-H 一起填充了孔隙, 增强了纸浆纤维与硬化浆体间的界面微观性能, 这是 CFB 经过碳化-蒸压养护后具有较高抗折强度的主要原因。

关键词: 镁渣; 纤维板; 固碳; 碳酸钙; 纳米压痕

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2166-13

网络出版时间: 2023-06-19



Properties and Microstructure of Fiberboard Prepared from CO₂ and Magnesium Slag

LIU Songhui, ZHANG Cheng, GUAN Xuemao

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan, China)

Abstract: Magnesium slag is a solid waste from the refining process of magnesium metal, facing problems such as low activity and poor volumetric stability. In this study, a CO₂ sequestration fiberboard (CFB) was prepared with magnesium slag and pulp fiber as the raw materials, and the effects of autoclaving curing, carbonation curing and carbonation-autoclaving sequential curing on the properties of CFB and the interfacial microstructure between magnesium slag and pulp fibers were systematically investigated. The results show that the CFB after only autoclaving curing had poor volumetric stability and flexural strength of 4.5 MPa. While the flexural strength and CO₂ uptake of CFB reached 17.3 MPa and 14.4% respectively after 8 hours of carbonation curing. Moreover, the flexural strength of CFB can be further increased to 20.2 MPa by carbonation-autoclaving sequential curing. The microstructure and nanoindentation results show that calcium carbonate crystals, including aragonite and calcite, together with C-S-H filled the pores and enhanced the interfacial micromechanical properties between the pulp fiber and the hardened paste, which is the main reason for the high flexural strength of CFB after carbonation-autoclave curing.

Keywords: magnesium slag; fiberboard; carbon dioxide sequestration; calcium carbonate; nanoindentation

随着科技和社会的发展, 世界对镁合金的需求逐年增加。国内生产金属镁的工艺主要是皮江法

(Pidgeon)^[1], 具体流程是将白云石破碎后在回转窑中煅烧成煅白(MgO·CaO), 再将煅白、硅铁粉(还原

收稿日期: 2023-02-28。 修订日期: 2023-04-03。

基金项目: 国家自然科学基金(U1905216、52108208); 中国建材联合会(20221JBGS03-11); 河南省科技攻关项目(211110231400, 212102310559, 212102310564, 222300420167, 22A430022); 绿色建筑材料国家重点实验室开放课题(2021GB06); 河南理工大学项目(J2023-6, T2023-5, B2020-11); 河南省杰出外籍科学家工作室(GZS2021003)。

第一作者: 刘松辉(1991—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 管学茂(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-28. Revised date: 2023-04-03.

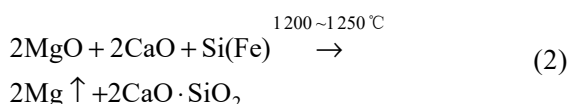
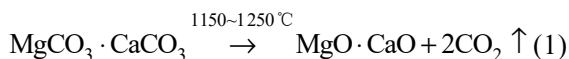
First author: LIU Songhui (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liusonghui@hpu.edu.cn

Correspondent author: GUAN Xuemao (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: guanxuemao@hpu.edu.cn

剂)、萤石粉(含 CaF₂ 质量分数不小于 95%)混合粉磨后压制成球,装入耐热不锈钢还原罐内,加热到 1 200~1 250 °C,内部抽真空,在 13.3 Pa 或更高真空条件下,其中 MgO 被还原成镁,以蒸汽的形式逸出,最后冷却结晶可得到粗镁;CaO 则与 SiO₂ 反应生成硅酸二钙(2CaO·SiO₂, 简称为 C₂S),形成镁渣,该过程主要的化学反应如式(1)~式(2)所示。



榆林是我国重要的金属镁生产基地,年产量约 56.11×10⁴ t, 占全球产量的 51%^[2], 有“世界镁都”之称。同时,该地产生了大量的镁渣,大多就地堆存,堆存量超过 6×10⁷ t,并没有得到高附加值利用,这对生态环境造成了不可弥补的破坏^[3]。中华人民共和国工业和信息化部印发《关于加快推动工业资源综合利用的实施方案》,其中要求冶炼废渣的利用率达到 73%^[4]。因此,对镁渣迫切需要寻求一种可持续发展的利用方式。

最初,镁渣主要用于制备脱硫剂^[5]和土壤稳定剂^[6]。此外,镁渣是一种富含 CaO 的固废,也可替代部分石灰石生产水泥熟料^[7]。镁渣的矿物成分与硅酸盐水泥相似,可以作为胶凝材料使用^[8]。但是,镁渣作为胶凝材料使用时性能波动较大,需要严格控制镁渣的用量^[9]。作为混凝土掺合料使用,不利于混凝土早期强度的发展^[10-11]。另外,镁渣与钢渣有类似的体积稳定性问题^[12],因此很难在工程中大规模应用。

纤维水泥板是由水泥、纤维、添加剂和水通过成型和养护步骤而获得^[13]。根据其性能特点,它可以作为吸音吊顶板、复合墙板、装饰板等^[14-15]。已有研究表明,稻秆纤维^[16]和废纸纤维^[17]可以用来制备纤维水泥板。然而,Khorami 等^[18]和 Jaafer 等^[19]发现,纤维素等纤维在高碱性条件下容易分解,这对硅酸盐水泥的水化有抑制作用,也会在界面区产生裂缝,造成强度下降。为了解决这个问题,Parinya 等^[20]用高抗碱的玄武岩纤维替代传统纤维。部分水泥也被钙质固废和石英砂所取代,在蒸压养护后形成特定的托贝莫来石产物^[21-22]。然而,蒸压养护是一种能

源密集型的养护方式,同时也会排放较多的 CO₂。

近年来,碳化养护技术广泛应用于硅酸钙矿物^[23-24]。也有学者也开始探索碳化养护纤维板。Mármol 等^[25]报道了一种 CO₂ 养护 MgO 与纤维素纤维复合板材,抗折强度最高为 15.13 MPa。Zod 等^[26]开发了一种以钢渣为主的负碳型刨花板,经过碳化养护抗折强度与 CO₂ 吸收量分别达到 14.2 MPa、10.8%。这些研究已经证实,碳化制备固碳纤维板(CFB)是一条可行的途径。但近些年没有相关研究阐述碳化与水化养护方式对镁渣制备 CFB 的影响,以及纤维与硬化浆体间的界面结构尚不清楚。

本研究主要利用镁渣作为胶凝材料,纸浆纤维作为增强材料制备 CFB,并且系统研究了蒸压养护、碳化养护以及碳化-蒸压养护对 CFB 物理力学性能的影响,并通过物相组成、微观结构、微观力学性能揭示了碳化产物与水化产物对 CFB 力学性能和纤维-基体界面的影响。

1 实验

1.1 原材料

皮江法镁渣取自陕西省榆林市,其化学成分见表 1,其 XRD 谱和 TG/DTG 曲线如图 1 和图 2 所示。对镁渣的 XRD 结果进行半定量分析,确定其物相含量的结果是:60.7% β-C₂S、20.7% γ-C₂S、3.7% Ca(OH)₂、2.7% Mg(OH)₂、8.3% MgO、0.1% f-CaO 和 3.8% CaCO₃。镁渣经过球磨机研磨 30 min 后,其粒径分布如图 3 所示,其中 D₅₀ 为 22.2 μm,比表面积为 724.4 m²/kg。纸浆纤维为商用纸纤维,具体参数见表 2。

1.2 CFB 的制备

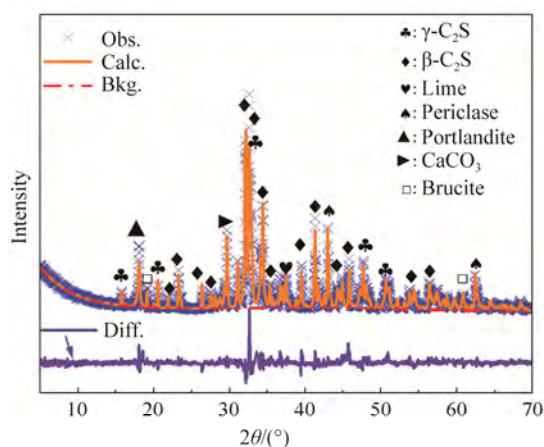
镁渣和纸浆纤维分别以 92%和 8% (质量分数)的比例制备尺寸为 160 mm×130 mm×10 mm 的 CFB,其成型和养护的步骤如图 4 所示。纸浆纤维倒入 5 L 的水中,在容器中机械搅拌 2 h,这使得纸浆纤维分布均匀,从而制备出纸浆纤维。然后将镁渣倒入纸浆中持续搅拌 1 h。其中料浆浓度控制在 18%,这与实际工业生产相一致^[27]。将搅拌好的料浆倒入 1 个尺寸为 200 mm×200 mm 的钢模中。模具的底部有大量的小孔,用于水的流出。此外,底部覆盖有 200 目尼龙布,以防止浆体的流出;而模具的底部由真空

表 1 镁渣的化学组成

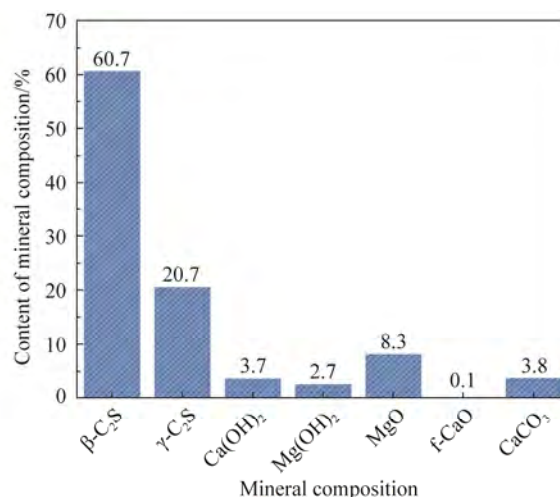
Table 1 Chemical composition of magnesium slag

Oxide	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
w/%	50.98	29.88	11.27	1.06	3.52	1.38	0.49	0.23	1.19

w—Mass fraction.



(a) XRD pattern



(b) Quantitative analysis results

图 1 镁渣的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of Magnesium slag

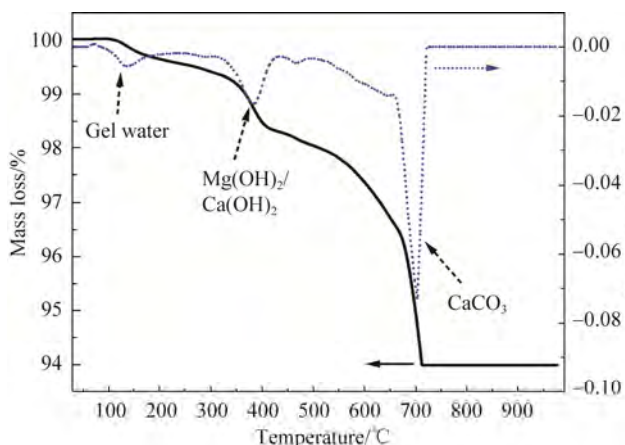


图 2 镁渣的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG of Magnesium slag

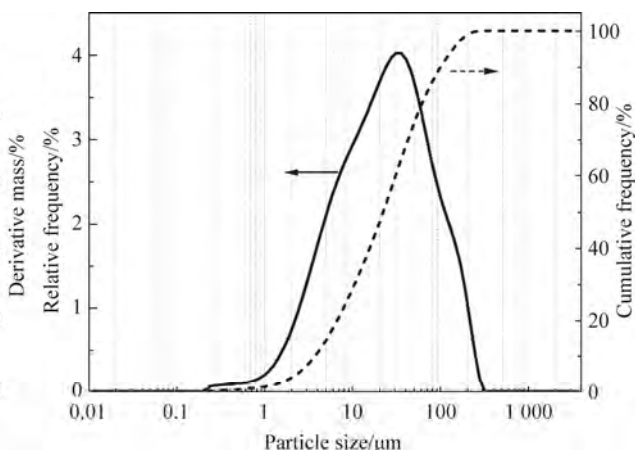


图 3 镁渣的粒度分布
Fig. 3 Particle size distribution of Magnesium slag

表 2 纸浆纤维的相关参数

Table 2 Relevant parameters of pulp fiber

Fiber length/mm	Roughness/(mg·m ⁻¹)	Number of fibers/(N·mg ⁻¹)	Viscosity/(cm ³ ·g ⁻¹)
2.26	0.250	3 480	860

泵抽动, 这加速了浆料中水的排出。接着将料浆置于尺寸为 160 mm×130 mm 的钢模中, 并在 10 MPa 的压力下成型, 得到 CFB 的坯体。此时坯体具有初始强度, 可用于转运。通常情况下, 水泥纤维板的蒸压养护时间为 8~12 h^[27]。因此, 本研究选择的养护时间为 8 h。在本实验中, 分为蒸压养护(H8)、碳化养护(C1、C4、C8)以及碳化-蒸压养护(C1H7、C4H4、C8H8)3 组实验, CFB 的养护制度见表 3。将所有成型后纤维板材的坯体烘干至相同水固比后(水固质量比为 1:10), 均匀放置在碳化反应釜中, 利用真空泵将反应釜内空气排出, 在室温下将 CO₂(浓度为 99.9%)通过减压阀注入碳化反应釜中,

并控制反应釜中的 CO₂ 压力为 0.2 MPa。然后将不同碳化时间后的 CFB 转入蒸压罐中进行蒸压养护, 温度为 180 °C, 压力为 1.1 MPa。

表 3 CFB 的养护制度

Table 3 Curing regime of CFB CO₂ sequestration fiberboard

Sample No.	Carbonation time/h	Autoclaving curing time/h
H8	0	8
C1	1	0
C4	4	0
C8	8	0
C1H7	1	7
C4H4	4	4
C8H8	8	8

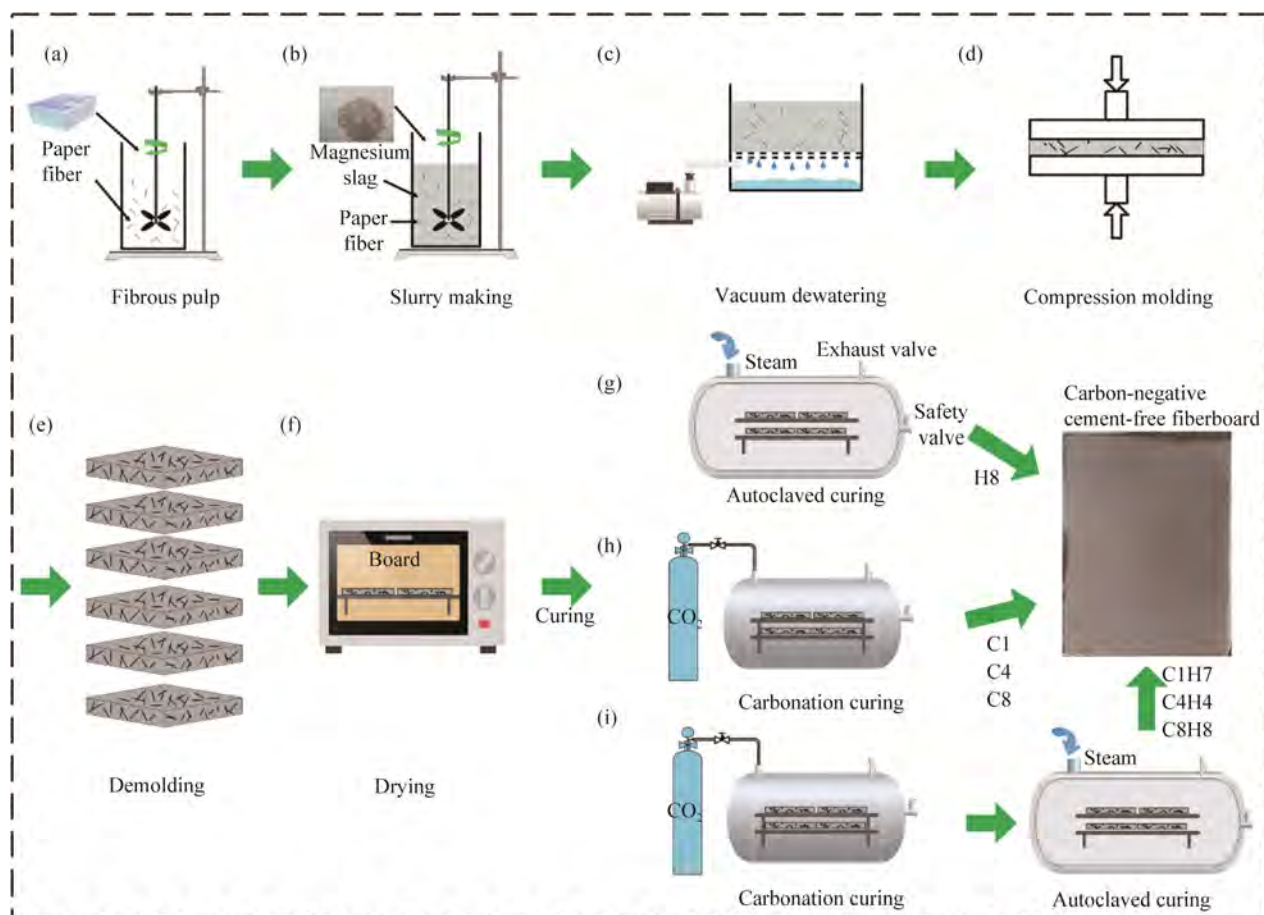


图 4 CFB 详细制备过程: (a)纸浆纤维分散, (b)制浆, (c)真空脱水, (d)压制成型, (e)脱模, (f)干燥, (g)蒸压养护, (h)碳化养护, (i)碳化-蒸压养护

Fig. 4 Detailed steps for the preparation of CFB, (a) Fibrous pulp, (b) Slurry making stage, (c) Vacuum dewatering stage, (d) Compression molding stage, (e) Demolding stage, (f) Drying stage, (g) Autoclaving curing, (h) Carbonation curing, (i) Carbonation-autoclaving sequential curing

1.3 样品表征

1) 抗折强度和物理性能

根据标准 JC/T 564.1—2018《纤维增强硅酸钙板 第 1 部分: 无石棉硅酸钙板》的要求对 CFB 的抗折强度和物理性能进行了测试。采用 Rise-2012 型 20 kN 电子万能试验机测试 CFB 的抗折强度, 加载速率为 5 mm/min, 记录了 3 个测试样品的平均值和标准偏差, 并收集测试过程中荷载与位移的数据。

2) CO₂ 吸收量

CO₂ 的吸收量可以从式(3)中确定^[28-29], 用吸水纸收集碳化过程中蒸发的水。

$$\omega = \frac{m_2 + m_3 - m_1}{m_1} \quad (3)$$

其中: ω 为 CFB 的 CO₂ 吸收量, %; m_1 为 CFB 的初始质量, g; m_2 为不同碳化时间后 CFB 的质量, g; m_3 为碳化养护期间蒸发的水的质量, g。

3) 物相组成

按照与 CFB 相同的养护制度, 制备了纯镁渣净

浆试块, 并用于 XRD 和 TGA 测试。试块的中心部分被收集并研磨成小于 75 μm 的颗粒。在研磨之前, 收集的颗粒在乙醇中浸泡 48 h, 并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 72 h^[30]。采用日本 Rigaku 公司 Smart Lab 型 X 射线衍射仪进行测试, 测试参数是扫描速率 10 ($^{\circ}$)/min, 步长 0.02, 扫描范围 10 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 。采用北京恒久设备有限公司的 HCT-1 型热重分析仪进行测试, 测试的温度范围设定为 25 $^{\circ}\text{C}$ 至 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 粉末样品 15 mg。

4) 显微结构

采用德国 Merlin Compac 型扫描电子显微镜进行形貌分析, 测试条件: 加速电压 15 kV, 样品喷金。

5) 压汞测试

采用美国 Micromeritics 公司生产的 Auto Pore IV 9510 型全自动压汞仪进行压汞测试, 测试条件: 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 20 mm 的试样, 最大压力 400 MPa, 最小压力 1.4 kPa。

6) 纳米压痕测试

利用切割机在低速下切割 CFB，得到 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样，然后在乙醇溶液中浸泡 48 h，随之转移至真空干燥箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 72 h。在真空罐中，利用环氧树脂浸渍试样，并在常压下水平静置 48 h 后脱模。以乙醇作为溶液介质，试样在自动抛光机上固定，并依次在 400 目、800 目、1 200 目、2 000 目、3 000 目的抛光纸上进行抛光，其中每个抛光阶段结束后用无水乙醇进行清洗，待试样烘干后放置在真空干燥箱中保存^[31]。采用美国生产的 Hysitron Triboindenter 950 system 型的纳米压痕进行微观力学性能分析，测试条件^[32]： 8×25 的矩形区域，2 点之间的距离为 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，荷载最大压力为 $2\text{ }000\text{ }\mu\text{N}$ 。仪器具体的打点制度为 5 s 加载至 $2\text{ }000\text{ }\mu\text{N}$ ，2 s 保持荷载，5 s 内撤去荷载。

2 结果与讨论

2.1 抗折强度

图 5 为不同养护制度后 CFB 的抗折强度。由图 5 可见，样品 H8 的抗折强度约为 4.5 MPa ，仅达到样品 C8 的 26.0%。此外，样品 H8 还表现出较差的体积稳定性，表面有裂纹，如图 5 所示。这些裂纹均匀地分布在样品 H8 的表面，这是由镁渣中游离的氧化钙和氧化镁的水化引起的。然而碳化 1 h 后，样品 C1 的抗折强度达到 11.4 MPa ，并且没有观察到裂缝的存在。随着碳化时间的增加，样品 C4 和样品 C8 的抗折强度分别为 14.9 MPa 和 17.3 MPa 。此外，在碳化–蒸压养护后，CFB 的抗折强度明显增加。相对于样品 C1、样品 C4 和样品 C8，样品 C1H7、样品 C4H4 和样品 C8H8 的抗折强度增加的比例分别为 42.9%、34.1%和 16.7%。这表明 CFB 中的未碳化矿物会发生后续的水化反应^[33]，其产物填充孔隙，从而提高力学性能。另一方面，随着碳化时间的增加，CFB 的后续水化养护对提高抗折强度的效果逐渐降低，这归结于水化矿物含量减少造成的。虽然样品 C1H7 和样品 C4H4 中水化矿物的含量减少了，但它仍然提高了约 5 MPa 的抗折强度，这可能与它的微观结构有关。上述结果表明，镁渣是一种弱水化胶结材料，水化养护对提高力学性能的效果并不明显。相反，碳化养护激发了镁渣的活性，有效地提高了 CFB 的力学性能，而且碳化养护后不存在体积稳定性问题。

2.2 荷载–位移曲线

图 6 为不同养护制度后 CFB 的荷载–位移曲线。

由图 6 可知，不同的养护制度对 CFB 的荷载和韧性有不同的影响。样品 H8 的荷载强度最低，仅为 681.9 N 。随着碳化时间的增加，样品 C1、样品 C4、样品 C8 的荷载强度逐渐增加。样品 C8H8 板材经过碳化–蒸压养护后的荷载强度最高，达到 $2\text{ }518.7\text{ N}$ 。

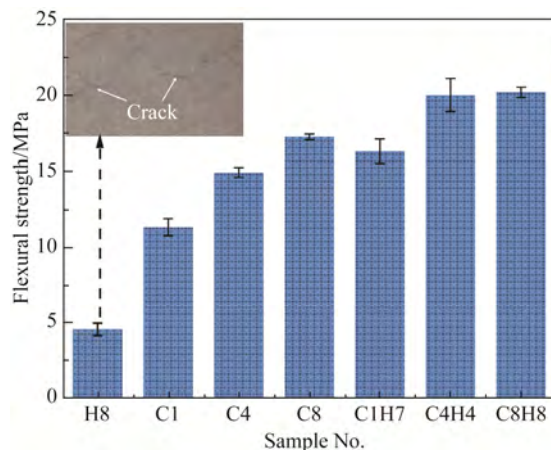


图 5 不同养护制度下 CFB 的抗折强度

Fig. 5 Flexural strength of CFB after different curing regimes

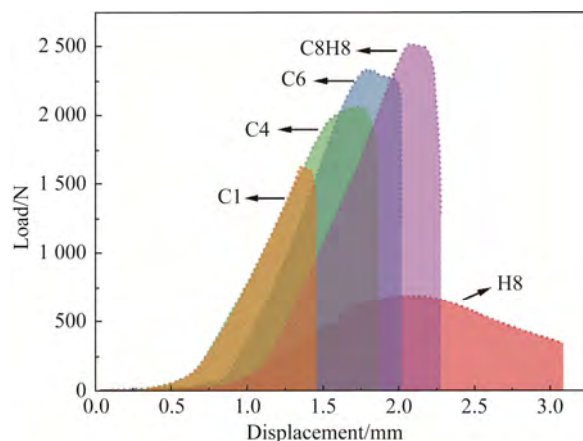


图 6 不同养护制度下 CFB 的荷载–位移曲线

Fig. 6 Load–displacement curves of CFB after different curing regimes

2.3 吸水率和表观密度

不同养护制度下 CFB 的吸水率与表观密度如图 7 所示。图 7a 展示了不同养护制度后 CFB 的吸水率，其中样品 H8 的吸水率为 38.5%；随着碳化时间的增加，样品 C1、样品 C4、样品 C8 的吸水率呈现逐步下降的趋势。这是由于碳化产物沉淀在孔隙中，使 CFB 变得逐渐密实。相比较样品 C1、样品 C4、样品 C8，样品 C1H7、样品 C4H4、样品 C8H8 的吸水率下降的幅度为 18.1%、22.3%、26.2%。碳化–蒸压养护后 CFB 的吸水率会进一步下降，这是水化产物与碳化产物共同填补孔隙导致的。最终，样品 C8、样品 C8H8 的吸水率分别为 18.6%、13.7%。

由图 7b 可见, 样品 H8 的表观密度最低为 1.32 g/cm³。碳化养护后 CFB 的表观密度有所增加, 基本在 1.76~1.81 g/cm³ 之间, 未有很大程度上的波动。碳化-蒸压养护后 CFB 的表观密度略有降低, 但幅度

很低。最终样品 C8 与样品 C8H8 的表观密度维持在 1.81 g/cm³ 附近。相对比于传统的硅酸钙板^[33], CFB 具备吸水率低的优势, 但是其密度会偏高, 属于高密度的板材。

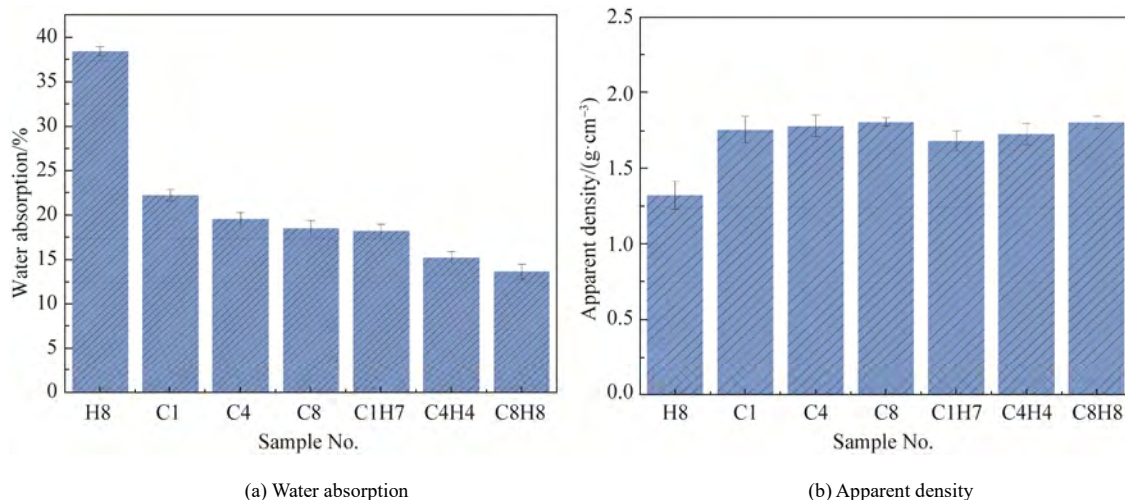


图 7 不同养护制度下 CFB 的吸水率和表观密度
Fig. 7 Water absorption and apparent density of CFB after different curing regimes

2.4 CO₂ 吸收量

CO₂ 吸收量是 CFB 在碳封存方面对环境贡献的一个重要指标。CFB 不同碳化时间的 CO₂ 吸收量如图 8 所示。由图 8 可见, CFB 碳化 1 h、4 h、8 h 的 CO₂ 吸收量分别为 9.0%、12.2%、14.4%, 其中, CFB 碳化 1 h 的 CO₂ 吸收量就可以达到碳化 8 h 的 62.5%。此外, 纸浆纤维的存在还可能会提供镁渣与 CO₂ 反应的通道, 从而增强镁渣的碳化反应, 缩短养护周期。

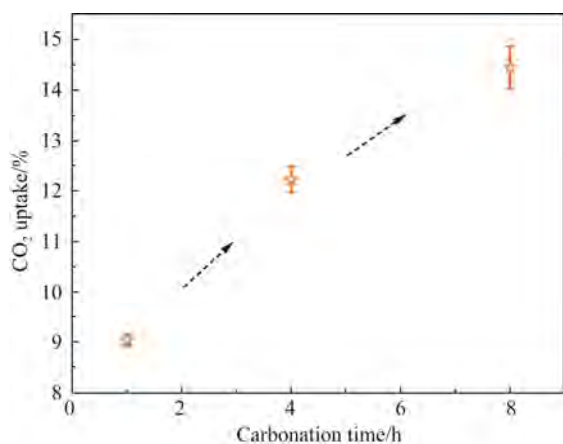


图 8 不同碳化时间 CFB 的 CO₂ 吸收量
Fig. 8 CO₂ uptake of CFB after different carbonation time

2.5 物相组成

图 9 为样品 H8、样品 C1H7、样品 C8 和样品 C8H8 的 XRD 谱。由图 9 可见, 在蒸压养护后, 样

品 H8 中的 γ -C₂S 和 β -C₂S 的衍射峰几乎完全消失了, 出现了许多 Ca₂(SiO₄)(H₂O)(记作 C-S-H)的衍射峰, 还发现了微量的 Mg(OH)₂ 和 Ca(OH)₂。此外, 样品 H8 中的 CaCO₃ 衍射峰是由镁渣储存过程中天然碳化造成。碳化后, 在样品 C1H7 中可以观察到方解石的衍射峰, 表明方解石是主要产物。随着碳化时间的增加, 在样品 C8 中也发现了文石的衍射峰, 没有 Mg(OH)₂ 和 Ca(OH)₂, 证明镁渣中的 MgO 和 CaO 均参与了碳化反应, 这也是碳化后镁渣试样不开裂的主要原因。此外, 镁质方解石(Ca_xMg_{1-x}CO₃)的一些衍射峰与方解石的衍射峰重叠, 难以区分^[34]。镁渣中 Mg²⁺ 的存在可以产生两方面作用: 一方面,

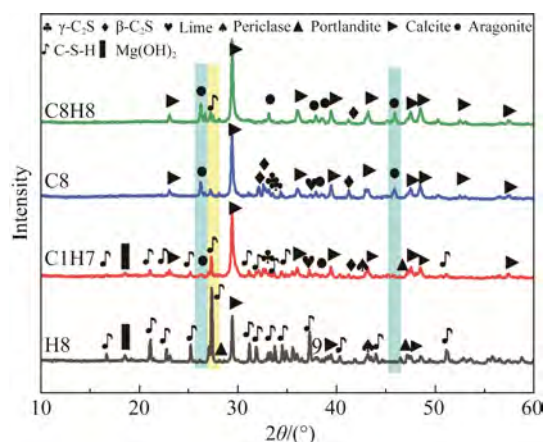


图 9 不同养护制度下 CFB 的 XRD 谱
Fig. 9 XRD pattern of CFB after different curing regimes

Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 一起产生沉淀或 Mg^{2+} 部分取代 CaCO_3 中的 Ca^{2+} , 导致 $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ 的形成^[35]; 另一方面, 在有 Mg^{2+} 的情况下, 镁渣的碳化产物倾向于形成文石^[36]。在碳化产物中没有检测到硅相, 主要以硅胶的形式存在^[37]。碳化-蒸压养护后, 样品 C8H8 的产物中仍可发现 C-S-H。上述结果表明, 碳化 8 h 后 CFB 的后续水化仍然可以发生。

图 10 为不同养护制度后 CFB 的 TG-DTG 曲线。由图 10 可以看出, 样品 H8 有 4 个分解峰, 其中 134、369 °C 和 464 °C 的质量损失峰分别归因于低结晶度 C-S-H、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和高结晶度 C-S-H 中水分的

去除^[35, 38]。此外, 464 °C 的分解峰也可能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有关, 但其在 CFB 中的含量很低; 726 °C 的分解峰属于方解石的分解^[39]。经过碳化-蒸压养护, 新的分解峰出现在样品 C1H7, 这与碳酸钙的多晶型相关, 其中 674 °C 的分解峰与文石相关。随着碳化时间的增加, 方解石和文石的分解温度逐渐向更高的温度迁移, 这表明碳酸钙的结晶度有所提高。另一方面, CFB 碳化后, 剩余的未反应的 C_2S 在蒸压养护后大多形成低结晶度的 C-S-H, C-S-H 的分解温度也在逐渐降低。并且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解峰也随碳化时间的延长逐渐消失, 这与 XRD 的结果一致。

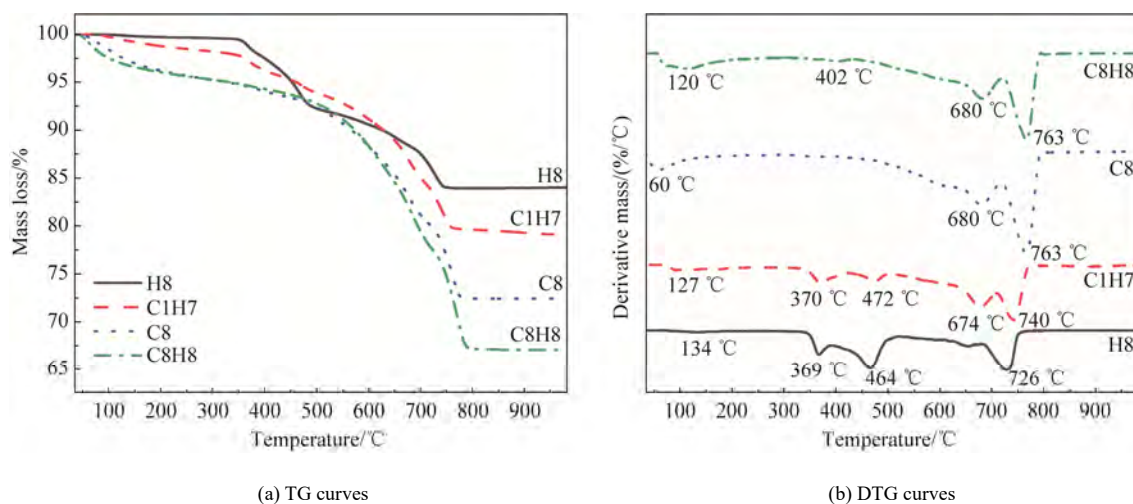


图 10 不同养护制度下 CFB 的 TG-DTG 曲线
Fig. 10 TG-DTG curves of CFB after different curing regimes

2.6 显微结构

图 11 为不同养护制度下获得 CFB 的 SEM 照片。由图 11 可见, 蒸压养护 CFB 的微观结构疏松, 而碳化养护后 CFB 的微观结构十分密实。由图 11a 可见, 纸纤维被水化产物覆盖, 但是水化产物聚集形成多孔的结构, 这说明纸纤维与基体结合程度较差。由图 11b 可见, 经过能谱(图 11g)确定为纤维状的物质为 C-S-H。纸纤维上面附着少量的 C-S-H, 整体较为整洁, 也说明纸纤维与 C-S-H 的黏附性不强。由图 11c 可见, CFB 通过碳化养护后, 纸纤维与基体的界面有了很明显的改善。随后的蒸压养护使得 C-S-H 的形貌转变成针棒状, 针棒状的 C-S-H 与碳化产物分布在纸纤维周围。随着预碳化时间增加, 纸纤维与基体的界面更加致密。由图 11e 可见, 样品 C8 中纸纤维附近胶结大量的颗粒, 且颗粒堆叠在一起展示出紧密的界面结构, 由 EDS 能谱(图 11h)识别该产物为碳酸钙。在图 11f 中依旧可以发现少量针棒状的 C-S-H, 但其主要附着在纸纤维上。同时发现纸纤维上一些物质的能谱与碳酸钙、

C-S-H 的能谱不符合, 其显示出更强的 Si 信号, 如图 11i 可见。有文献解释这是 C-S-H 包裹着碳化产物^[40], 这种现象将会进一步改善纸纤维与基体的界面, 这也是碳化后持续水化能够提升 CFB 力学性能的主要原因。

综合上述结果, C-S-H 与纸纤维的界面胶结力差, 但是会增加 CFB 的韧性。而碳酸钙与纸纤维的结合力较好, 且后续水化产物 C-S-H 与碳酸钙共同沉淀, 更进一步增加与纸纤维的黏结力。

2.7 孔结构

图 12 为 CFB 经过不同养护制度后的孔径分布和累计孔体积曲线。由图 12 可见, 相比较蒸压养护, 碳化后的样品可以明显观察到从粗孔往细孔的转变, 即最可几孔径显著降低。样品 H8 蒸压养护因 MgO 水化膨胀, 使得其孔径主要在 1~10 μm 范围内。样品 C8 样品碳化后 1~10 μm 的孔径尺寸和峰值显著降低, 0.01~0.10 μm 范围内的孔径分布增加。这是因为 CaCO_3 填充了粗孔, 使得粗孔体积下降。同时, MgO 和 CaO 参与碳化反应, 体积安

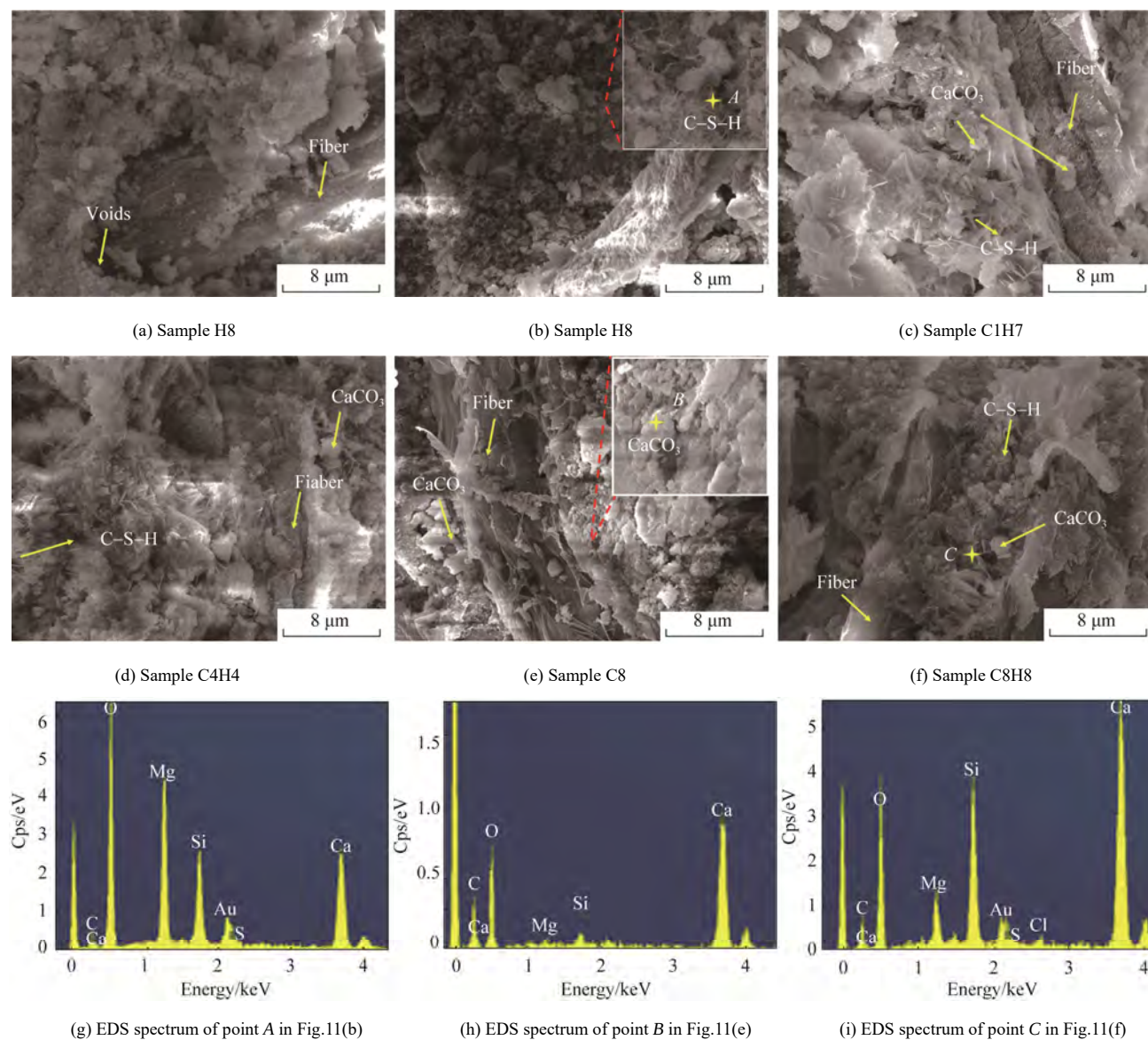


图 11 不同养护制度下 CFB 的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 11 SEM images EDS spectrum of CFB after different curing regimes

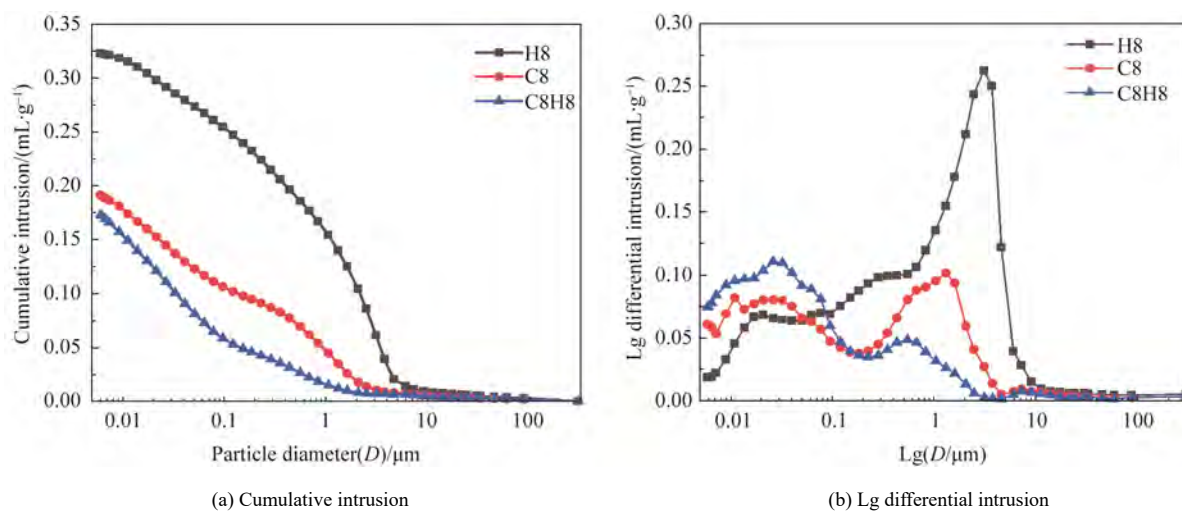


图 12 CFB 不同制度养护后的孔结构

Fig. 12 Pore structure of CFB after different curing regimes

定性问题消除。样品 C8H8 碳化后蒸压养护使得 $0.01\sim 0.10\ \mu\text{m}$ 的孔径分布进一步增加, 显著减少了 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的孔隙, 这归因于后续的水化产物更加细化了孔结构。在累计孔体积方面, 样品 H8、样品 C8、样品 C8H8 的总孔体积分别达到了 $0.322\ 71$ 、 $0.191\ 12$ 、 $0.172\ 31\ \text{mL/g}$ 。以上结果表明, 碳化养护有利于减少粗孔, 后续蒸压养护更进一步细化了孔结构, 使得 CFB 具有更为致密的微观结构。

2.8 硬化浆体和纸浆纤维间微观力学性能

为了更加明晰 CFB 力学性能增强的原因, 因此对 CFB 开展纳米压痕测试。研究了 CFB 的基体与纸纤维之间的界面结合情况。从之前的研究发现, 不同矿物都存在特定的弹性模量数值。依据文献[41–44]得到富含钙镁矿物碳化或水化后产物弹性模量的区间具体如下: 小于 $13\ \text{GPa}$ 属于孔洞, 硅胶在 $15\sim 30\ \text{GPa}$, $13\sim 22\ \text{GPa}$ 属于低密度(LD) C–S–H, $23\sim 30\ \text{GPa}$ 属于高密度(HD) C–S–H, 碳酸钙在 $30\sim 70\ \text{GPa}$, 而未反应的颗粒高于 $70\ \text{GPa}$ 。

图 13、图 14、图 15 分别为样品 H8、样品 C1H7、样品 C8H8 的弹性模量云图和平均弹性模量折线图。由图 13a 可见, 样品 H8 被低密度的 C–S–H 占据主要分布, 部分高密度的 C–S–H 存在。还有微量的未反应的颗粒存在距纸纤维较远的位置。由图 14a 可见, 样品 C1H7 的弹性模量有了提升, 且变得更加致密。这是因为碳化产物 CaCO_3 和硅胶的填充。此外, 也存在少量低密度的 C–S–H 填补孔隙。在图 15a 中观察到, 样品 C8H8 被大

量的 CaCO_3 占据, 且高弹性模量碳酸钙分布范围增加。结合 XRD 结果分析可知, 碳化时间延长产生更多的文石型的碳酸钙。一方面, 文石的弹性模量高于方解石^[45]; 另外一方面, 随着碳化时间延长, 各晶型的 CaCO_3 含量增加, 且 CaCO_3 结晶更加完整。因此, 上述现象可能与碳酸钙的结晶程度和晶型有关。此外, 样品 C8H8 中仍存在少量的低密度 C–S–H, 这也说明碳化 8 后的 CFB 仍可以水化, 这与 XRD 结果一致。

在图 13、图 14、图 15 中可以得到纸纤维与基体之间的界面过渡区的范围, 并采用红色短划线标注出。样品 H8 界面过渡区范围大, 且存在大量的孔洞, 这是导致力学性能差的主要原因。而随着预碳化时间增加, 基体与纸纤维之间的界面过渡区范围逐渐减小, 且孔洞的含量也在降低。界面过渡区范围从样品 C1H7 的 $55\ \mu\text{m}$ 减少至样品 C8H8 的 $15\ \mu\text{m}$ 。

通过弹性模量数据计算可得到界面处平均弹性模量、基体的平均弹性模量, 具体如表 4 所示。由表 4 可以看出, 样品 H8 界面过渡区与基体的平均弹性模量差距不大。而样品 C1H7 界面过渡区与基体之间的平均弹性模量有很大差距。随着预碳化时间增加, 界面过渡区与基体的弹性模量均在增加。样品 C8H8 界面过渡区与基体的平均弹性模量接近。碳化产物填充在界面处, 少量水化产物弥补毛细孔, 这不仅减少界面过渡区范围, 更加提升界面过渡区的力学性能^[42]。这是随着预碳化时间增加, CFB 力学性能逐渐增加的原因。

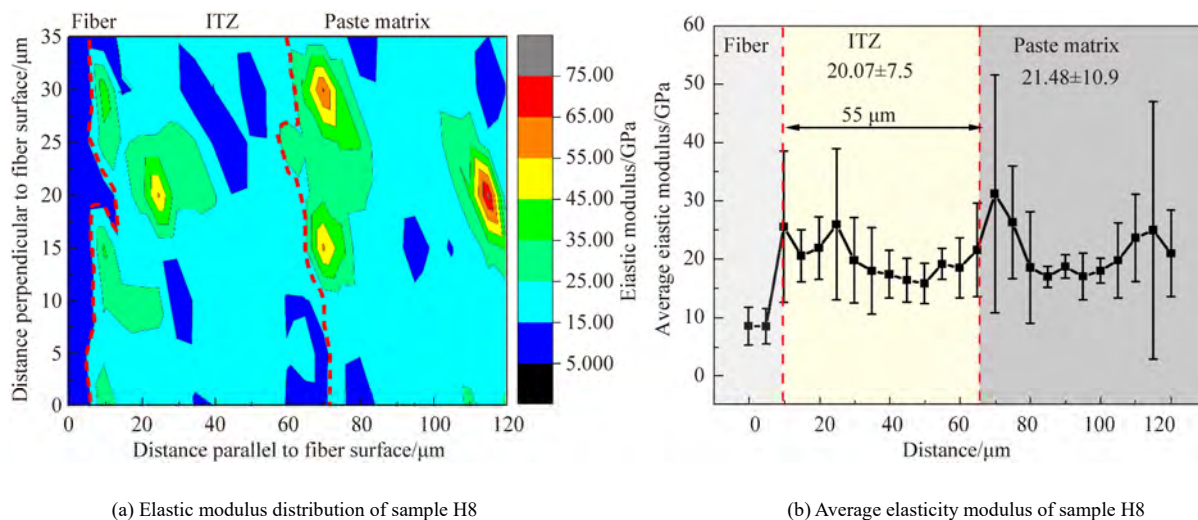


图 13 样品 H8 的弹性模量分布及平均弹性模量

Fig. 13 Elastic modulus distribution and average elasticity modulus of sample H8

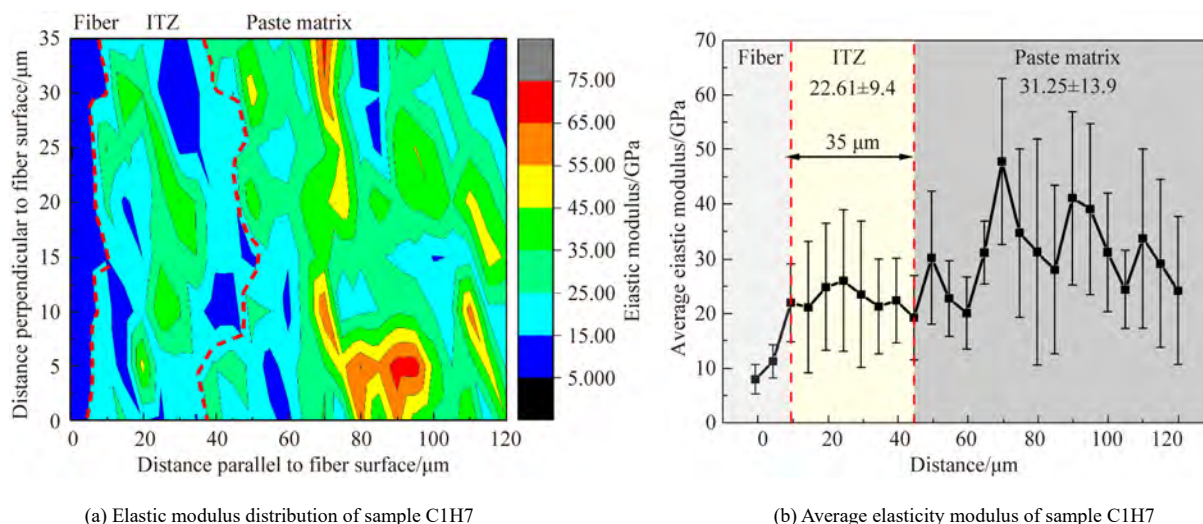


图 14 样品 C1H7 的弹性模量分布及平均弹性模量

Fig. 14 Elastic modulus distribution and average elasticity modulus of sample C1H7

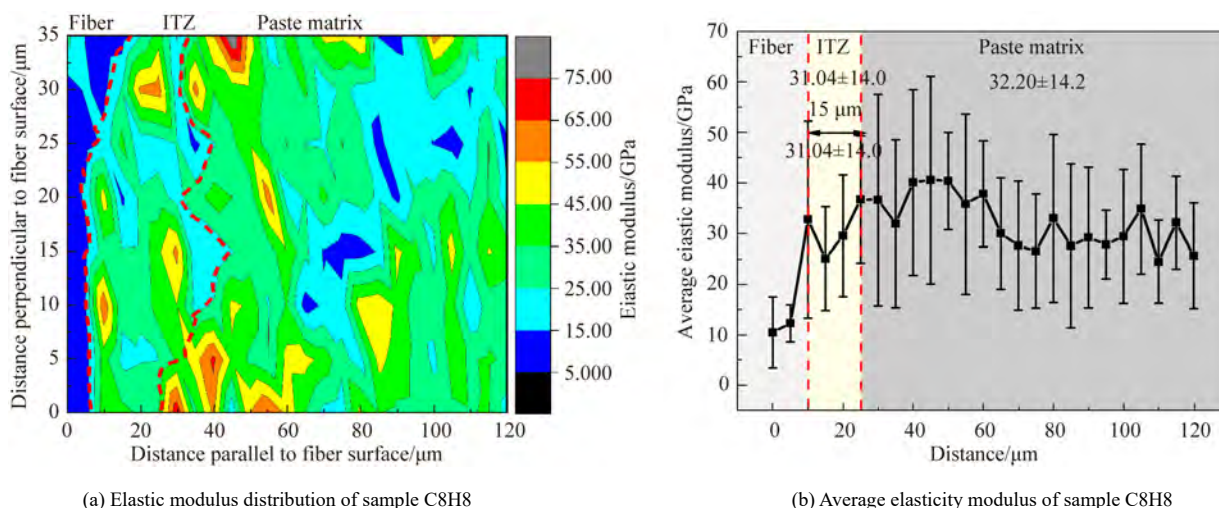


图 15 样品 C8H8 的弹性模量分布及平均弹性模量

Fig. 15 Elastic modulus distribution and average elasticity modulus of sample C8H8

表 4 界面过渡区和基体的平均弹性模量

Table 4 Average elastic modulus of the ITZ and the paste matrix

Sample No.	Average elasticity modulus of ITZ/GPa	Average elasticity modulus of paste matrix/GPa	Width of ITZ/ μm
H8	20.07 $\pm$ 7.50	21.48 $\pm$ 10.9	55
C1H7	22.61 $\pm$ 9.40	31.25 $\pm$ 13.9	35
C8H8	31.04 $\pm$ 14.0	32.20 $\pm$ 14.2	15

2.9 养护制度对 CFB 性能的影响机理

基于物相组成、显微结构和纳米压痕等测试的结果,将 CFB 在不同养护制度下的演变过程简化如图 16 所示:1) 蒸压养护:镁渣中的含钙镁的矿物发生水化反应,生成较多的 C-S-H 填充在未反应颗粒的孔隙之间;但由于 MgO 水化生成 Mg(OH)₂,体积膨胀率 148%,导致硬化浆体内部有很多裂纹,出现体积安定性的问题,同时结晶的 C-S-H 与纸浆纤维间的胶结性差,使得 CFB 的力

学性能较差;2) 碳化养护:镁渣中含钙镁的矿物均具备高碳化反应活性,碳化养护过程中,生成了大量的碳酸钙晶体和二氧化硅凝胶填充在孔隙中,CFB 整体的吸水率大幅度下降,此外碳化产物与纸浆纤维胶结性能好,使得 CFB 具备优良的力学性能;3) 碳化-蒸压养护:不同碳化程度后的 CFB 仍剩余未反应的颗粒,在后续蒸压养护中发生水化反应,后续的水化产物更进一步填充孔隙,从而增强 CFB 的力学性能。

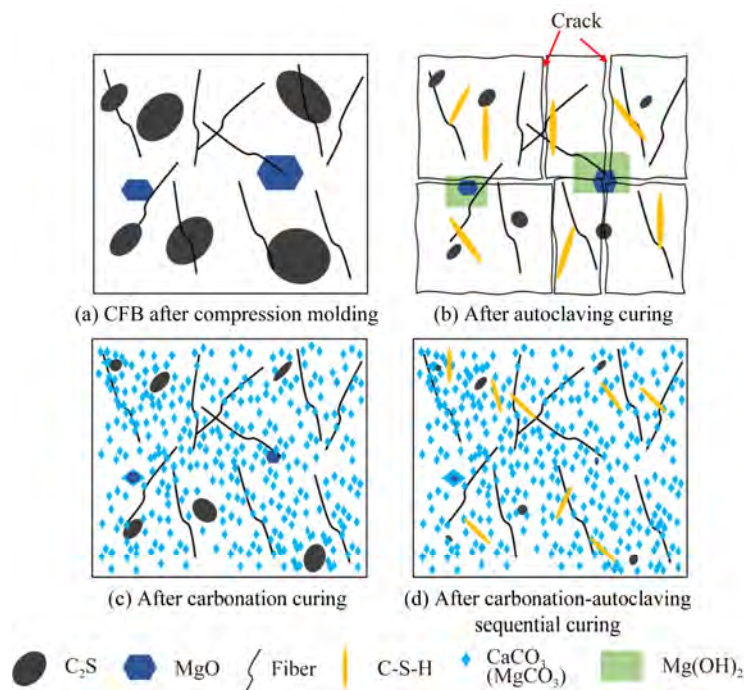


图 16 CFB 在不同养护制度下的演变过程及硬化机理

Fig. 16 Hardening process and mechanism of CFB under different curing regimes

2.10 碳减排分析

以一块尺寸为 2 400 mm×1 220 mm、厚度为 10 mm 的 CFB 的碳足迹用作评估, 表 5 计算了由于镁渣研磨、CO₂ 捕获和回收、CO₂ 压缩和液化而产生的能量消耗, 并进一步计算了由于电能消耗导致的 CO₂ 排放。根据美国能源信息署^[26], 每

消耗 1 kW·h 的天然气就会释放 0.41 kg 的 CO₂。

由表 5 可知, 镁渣研磨、CO₂ 捕获和回收、CO₂ 压缩和液化中 CO₂ 排放量分别为 0.72、0.44 kg 和 0.32 kg, 而一块 CFB 碳化养护时可以吸收 7.46 kg 的 CO₂。因此, 生产一块 CFB 可以封存 5.98 kg 的 CO₂。

表 5 CFB 的碳减排分析

Table 5 Carbon emission reduction analysis of CFB

Unit	Energy/(kW·h·ton ⁻¹)	Energy for a board/(kW·h)	CO ₂ emitted for a board/kg
Magnesium slag	36.7	1.75	0.72
CO ₂ capture and recovery	143 ^[46]	1.07	0.44
CO ₂ compression and liquefaction	103 ^[46]	0.77	0.32
Magnesium slag CO ₂ uptake			-7.46
Total CO ₂ emitted by a board			-5.98

3 结论

1) 养护制度对 CFB 力学性能影响显著, 经过蒸压养护抗折强度仅为 4.5 MPa, 产物主要是 C-S-H 和 Mg(OH)₂; 而 CFB 通过碳化养护表现出优异的力学性能, 其碳化产物以方解石为主, 并存在少量文石; 碳化-蒸压养护后能更进一步提升力学性能, 抗折强度达到 20.2 MPa。

2) 养护制度对 CFB 物理性能有着重要影响, 蒸压养护后 CFB 的表观密度最低, 其结果为 1.32 g/cm³, 但吸水率最高, 其结果为 38.5%; 随碳化时间延长,

CFB 表观密度逐渐增加至 1.76 g/cm³, 吸水率下降至 18.6%, 其微观结构致密化, 从而获得较高的力学性能。

3) 蒸压和碳化后的 CFB 的微观结构明显不同, 蒸压形成的结晶 C-S-H 与纸浆纤维的胶结性很差, 而碳化产物与纸浆纤维胶结性良好, 提供了力学性能。

4) 水化产物呈现较低的弹性模量, 且 C-S-H 与纸浆纤维的界面过渡区为 55 μm, 而碳化产物表现出较高的弹性模量, 此外, 随着碳化时间的延长, 文石含量增加也会增加产物的弹性模量。经过碳化-

蒸压养护后, 界面过渡区降低至 15 μm , 这是碳化产物和水化产物共同填充孔隙造成的。

参考文献:

- [1] WU L E, HAN F L, LIU G Q. Magnesium slag generated by reduction smelting using pigeon process[M]//Comprehensive Utilization of Magnesium Slag by Pidgeon Process. Singapore: Springer Singapore, 2021: 69–82.
- [2] Yulin City Committee of the Chinese People's Political Consultative Conference. Research Report on Promoting the High Quality Development of Magnesium Industry in Yulin City[EB/OL]. [2021–08–13]. <http://www.ylzx.gov.cn/show.php?id=7823&cid=32>.
- [3] LI Y L, FAN Y, CHEN Z L, et al. Chemical, mineralogical, and morphological characteristics of pigeon magnesium slag[J]. Environ Eng Sci, 2016, 33(4): 290–297.
- [4] China Ministry of Industry and Information Technology of the People Republic. Notice on the Implementation Plan for Accelerating the Comprehensive Utilization of Industrial Resources Printed by Eight Departments of China[EB/OL]. [2022–02–10]. https://www.miit.gov.cn/zwgk/zcwj/wjfb/tz/art/2022/art_fc489238e7134848ab3f14bfe86c283e.html.
- [5] JIA L, HAN F, LI Z P, et al. Influence mechanism of additives on the crystal structure and desulfurization performance of magnesium slag[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2021, 23(3): 1114–1125.
- [6] Wang Jinhang, Liu Jiahao, Tan Xiao, et al. Stabilizing effect of magnesium slag on Cd and Pb in polluted soil[J]. J Beijing Univ Chemi Technol: Natu Sci Edi, 2020, 47(2): 8–16.
- [7] LI H X, HUANG Y Y, YANG X J, et al. Approach to the management of magnesium slag via the production of Portland cement clinker[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2018, 20(3): 1701–1709.
- [8] LEI M, DENG S M, HUANG K Y, et al. Preparation and characterization of a CO₂ activated aerated concrete with magnesium slag as carbonatable binder[J]. Constr Build Mater, 2022, 353: 129112.
- [9] LIU Q, MA J X, ZHENG W W. Study on the effect of ash–slag ratio on mechanical properties of magnesium slag cementitious material[J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2019, 371(4): 042036.
- [10] JI G X, PENG X Q, WANG S P, et al. Influence of magnesium slag as a mineral admixture on the performance of concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 295: 123619.
- [11] 周健, 崔自治, 周康, 等. 镁渣取代部分细骨料对混凝土抗压强度的作用效应研究[J]. 混凝土, 2012(9): 54–56.
ZHOU Jian, CUI Zizhi, ZHOU Kang, et al. Concrete (in Chinese), 2012(9): 54–56.
- [12] GU Y Y, ZHANG Y Y, CHANG J, et al. Alteration mechanisms of carbonated steel slag product under hydrochloric acid attack[J]. J Sustain Cem Based Mater, 2021, 10(1): 46–64.
- [13] LUKMANOVA L V, KH MUKHAMETRAKHIMOV R, GILMANSHIN I R. Investigation of mechanical properties of fiber-cement board reinforced with cellulosic fibers[J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2019, 570(1): 012113.
- [14] ASHORI A, TABARSA T, AZIZI K, et al. Wood–wool cement board using mixture of eucalypt and poplar[J]. Ind Crops Prod, 2011, 34(1): 1146–1149.
- [15] KOCHOVA K, GAUVIN F, SCHOLLBACH K, et al. Using alternative waste coir fibres as a reinforcement in cement-fibre composites[J]. Constr Build Mater, 2020, 231(C): 117121.
- [16] GHOFRANI M, MOKARAM K N, ASHORI A, et al. Fiber-cement composite using rice stalk fiber and rice husk ash: mechanical and physical properties[J]. J Compos Mater, 2015, 49(26): 3317–3322.
- [17] ASHORI A, TABARSA T, VALIZADEH I. Fiber reinforced cement boards made from recycled newsprint paper[J]. Mater Sci Eng A, 2011, 528(25–26): 7801–7804.
- [18] KHORAMI M, GANJIAN E, MORTAZAVI A, et al. Utilisation of waste cardboard and Nano silica fume in the production of fibre cement board reinforced by glass fibres[J]. Constr Build Mater, 2017, 152: 746–755.
- [19] JAAFER B S, MAJEED A, KADHIM M J. Physical and mechanical properties of reed fiber cement board[J]. IOP Conference Ser: Mater Sci Eng, 2020, 928(2): 022054.
- [20] CHAKARTNARODOM P, PRAKAYPAN W, INEURE P, et al. Feasibility study of using basalt fibers as the reinforcement phase in fiber-cement products[J]. Key Eng Mater, 2018, 766: 252–257.
- [21] CAO Z, CAO Y D, ZHANG J S, et al. Preparation and characterization of high-strength calcium silicate boards from coal-fired industrial solid wastes[J]. Int J Miner Metall Mater, 2015, 22(8): 892–900.
- [22] CHEN M X, LU L C, WANG S D, et al. Investigation on the formation of tobermorite in calcium silicate board and its influence factors under autoclaved curing[J]. Constr Build Mater, 2017, 143: 280–288.
- [23] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z. Comparative study on the carbonation-activated calcium silicates as sustainable binders: reactivity, mechanical performance, and microstructure[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(7): 7058–7070.
- [24] HOU G H, YAN Z W, SUN J F, et al. Microstructure and mechanical properties of CO₂-cured steel slag brick in pilot-scale[J]. Constr Build Mater, 2021, 271: 121581.
- [25] MÁRMOL G, SAVASTANO JR H. High-toughness M-S-H cement composites reinforced with cellulose fibers through CO₂ curing[J]. Cem Concr Compos, 2022, 134: 104759.
- [26] ZOD N, MUCCI A, BAHN O, et al. Steel slag-bonded strand board as a carbon-negative building product[J]. Constr Build Mater, 2022, 340: 127695.
- [27] Liping Feng. Fibre Cement Board and Calcium Silicate Board[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2020: 51–54.
- [28] SHAO Y X, ROSTAMI V, HE Z, et al. Accelerated carbonation of Portland limestone cement[J]. J Mater Civ Eng, 2014, 26(1): 117–124.
- [29] YANG H M, HE Z, SHAO Y X. Early carbonation behavior of high-volume dolomite powder-cement based materials[J]. J Wuhan Univ Technol: Mat Sci Ed, 2015, 30(3): 541–549.
- [30] WANG D, XIONG C, LI W Z, et al. Growth of calcium carbonate induced by accelerated carbonation of tricalcium silicate[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(39): 14718–14731.
- [31] FENG W P, DONG Z J, JIN Y, et al. Comparison on micromechanical properties of interfacial transition zone in concrete with iron ore tailings or crushed gravel as aggregate[J]. J Clean Prod, 2021, 319: 128737.
- [32] LIU S H, SHEN P L, XUAN D X, et al. A comparison of liquid–solid and gas–solid accelerated carbonation for enhancement of recycled concrete aggregate[J]. Cem Concr Compos, 2021, 118: 103988.
- [33] MIAO F, ZHANG M H, YANG R D, et al. Effect of beating on softwood pulp fiber reinforced calcium silicate board[J]. Cellulose, 2022, 29(7): 4125–4134.
- [34] MO L W, PANESAR D K. Accelerated carbonation—A potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO[J]. Cem Concr Compos, 2013, 43: 69–77.

- [35] PANESAR D K, MO L W. Properties of binary and ternary reactive MgO mortar blends subjected to CO₂ curing[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 38: 40–49.
- [36] SHEN P L, JIANG Y, ZHANG Y Y, et al. Production of aragonite whiskers by carbonation of fine recycled concrete wastes: an alternative pathway for efficient CO₂ sequestration[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 173: 113079.
- [37] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(13): 6173–6191.
- [38] ZEPPE J C O, VAN DER LAAN S R, SCHOLLBACH K, et al. Reactivity of BOF slag under autoclaving conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 364: 129957.
- [39] ASHRAF W, OLEK J. Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach[J]. *J CO₂ Util*, 2018, 23: 61–74.
- [40] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J, et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 186–193.
- [41] XU L H, DENG F Q, CHI Y. Nano-mechanical behavior of the interfacial transition zone between steel-polypropylene fiber and cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 145: 619–638.
- [42] CHANG X X, LIU S H, ZHANG C, et al. Carbonation-hardening properties and ITZ microstructure of low-calcium CO₂ sequestration binder mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 336(S1): 127589.
- [43] SORELLI L, CONSTANTINIDES G, ULM F J, et al. The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(12): 1447–1456.
- [44] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The nanogranular nature of C–S–H[J]. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55(1): 64–90.
- [45] TRONCOSO O P, TORRES F G, ARROYO J, et al. Mechanical properties of calcite- and aragonite-based structures by nanoindentation tests[J]. *Bioinspired Biomim Nanobiomater*, 2020, 9(2): 112–121.
- [46] Halmann M.M, Steinberg M. Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: Science Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: Science and Technology. 1998: CRC press[M]. Boca Raton: CRC Press, 1998: 568.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



刘松辉，河南理工大学材料科学与工程学院副教授，硕士生导师，焦作市绿色低碳材料工程技术研究中心主任，河南省优秀博士学位论文获得者，河南理工大学杰出青年、“元培学者”；主持国家自然科学基金青年基金、国家自然科学基金重点项目子课题、河南省科技攻关等省部级以上项目 5 项，参与国家自然科学基金 4 项，揭榜挂帅项目 2 项；发表 SCI 论文 50 余篇；获得河南省科技进步三等奖(第 1)、中国建筑材料联合会科学技术奖一等奖(第 3)等省部级奖励 4 项。



管学茂，河南理工大学材料科学与工程学院教授，博士生导师，河南省科技创新杰出人才、河南省杰青，“矿业材料”河南省创新型科技团队带头人，材料科学与工程河南省重点学科带头人，前沿新材料与储能降碳河南省特需急需特色骨干学科(群)带头人，河南省固废资源化利用与绿色建筑材料工程研究中心主任。研究方向包括固体废弃物制备绿色低碳胶凝材料、特种水泥、混凝土外加剂、混凝土耐久性等。主持国家级项目 9 项，在 *Cement and Concrete Research*、*Cement and Concrete Composites* 等学术期刊上发表论文 200 多篇。