

三乙醇胺络合作用下钢渣的水化特性

常磊^{1,2}, 黄炳银¹, 王剑锋¹, 刘辉¹, 王亚丽¹, 崔素萍^{1,2}

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 北京工业大学碳中和未来技术学院, 北京 100124)

摘 要: 三乙醇胺(TEA)作为外加剂常用于提高钢渣胶凝活性, 但目前关于 TEA 对钢渣水化的研究仍集中在钢渣-水泥复合体系, 难以明确 TEA 对钢渣水化特性的影响。本工作将 TEA 引入纯钢渣体系, 通过抗压强度、水化热、热重、物相分析、络合能力测定和溶解特性分析来表征 TEA 络合作用下纯钢渣的水化特性。结果表明: TEA 显著提高了硬化钢渣浆体早期及后期抗压强度, 主要原因是 TEA 促进了钢渣中铝相(C_3A 、 $C_{12}A_7$)和铁相(C_2F)的水化及其与 $CaCO_3$ 之间的反应, 生成了对抗压强度有利的单碳型水化碳铝酸盐 [$C_4(A, F)\overline{CH}_2$], 从而提高了钢渣浆体的水化程度。TEA 对水化的促进与 TEA 的络合作用有关, TEA 可以与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 3 种金属离子络合, 在一定范围内(TEA 与金属离子摩尔比小于等于 1 时), TEA 与金属离子间的络合能力从强到弱依次为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 。TEA 通过络合作用促进了钢渣的溶解, 从而促进了钢渣的水化。

关键词: 钢渣; 三乙醇胺; 络合; 水化

中图分类号: TU526 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1621-10

网络出版时间: 2024-03-14



钢渣是炼钢产生的副产品, 占粗钢产量的 15%~20%^[1]。2021 年中国粗钢产量为 10.33 亿 t, 占全球粗钢产量的 52.95%^[2]。但目前中国对钢渣的综合利用率不足 40%^[3]。将钢渣用作辅助胶凝材料或胶结充填材料是提高钢渣资源化利用率的有效措施, 但钢渣低的胶凝活性限制了它作为胶凝材料的应用。目前常用的提高钢渣胶凝活性的方法主要有: 机械粉磨^[4]、酸活化^[5]、碱活化^[6]、高温养护^[7]、调质/重构^[8]及有机活化^[9]方式。

醇胺作为有机小分子类的外加剂, 在水泥基材料中得到了广泛应用。常用的醇胺主要有: 三乙醇胺(TEA)、三异丙醇胺(TIPA)、二乙醇单异丙醇胺(DEIPA)和单乙醇二异丙醇胺(EDIPA)^[10-11]。TEA 作为醇胺类外加剂的代表, 对水泥基材料水化的影响得到了广泛研究。如 TEA 可以通过促进 C_3A 和 C_4AF 与石膏之间的反应促进 AFt 的形成, 促进 AFt 向 AFm 的转变^[12-13], 通过在 C_3S 表面形成低渗透性的 TEA- Ca^{2+} 层^[14]或形成 TEA-AFt/AFm 层^[15-16]、或通过抑制 $Ca(OH)_2$ 的形成^[17]从而延缓/抑制 C_3S 水化。也有研究表明, TEA 可以提高水泥基材料早期及后

期强度^[18]。进一步, TEA 作为络合剂, 具有与金属离子(Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+})络合的能力^[19-20], 这种络合作用可以促进钢渣中金属及非金属离子的溶出, 从而促进钢渣水化^[21]。

然而, 目前关于 TEA 对钢渣水化的研究仍集中在钢渣-水泥复合体系, 在这一体系中, 水泥占比较高、水化速率较快, 因此所得到的研究结果都与水泥水化有关, 难以表征 TEA 对钢渣的作用。因此, 本工作以纯钢渣为研究对象, 通过抗压强度、水化热、热重、物相分析、络合能力测定和溶解特性分析来表征 TEA 络合作用下纯钢渣的水化特性。本研究有望为 TEA 提高钢渣胶凝活性提供进一步理解, 并为钢渣在水泥基材料中的应用提供理论指导。

1 实验

1.1 原材料

本工作所使用的钢渣是来自山东鲁丽钢铁有限公司的热焖钢渣。表 1 为钢渣的化学及矿物组成, 其比表面积为 $520\text{ m}^2/\text{kg}$; 图 1 为其粒度分布。TEA

收稿日期: 2023-09-16。 修订日期: 2023-10-12。

基金项目: 北京市科技计划项目(Z221100007522002); 国家自然科学基金基金(52202017)。

第一作者: 常磊(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-16. Revised date: 2023-10-12.

First author: CHANG Lei (1999—), male, Doctorial candidate.

E-mail: Changlei0127@outlook.com

Correspondent author: CUI Suping (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

购买自福晨(天津)化学试剂有限公司, 纯度 99%, 图 2 为其分子结构式。

表 1 钢渣的化学及矿物组成

Table 1 Chemical and mineral compositions of steel slag

Chemical composition	w/%	Mineral composition	w/%
CaO	39.58	C ₃ S	6.48
SiO ₂	12.41	C ₂ S	27.78
Al ₂ O ₃	4.05	C ₃ A	7.95
Fe ₂ O ₃	25.57	C ₁₂ A ₇	0.57
MgO	5.54	C ₂ F	9.78
SO ₃	0.35	FeO	12.32
Cl	0.12	Ca(OH) ₂	0.89
LOI	1.85	CaCO ₃	1.34

w is mass fraction.

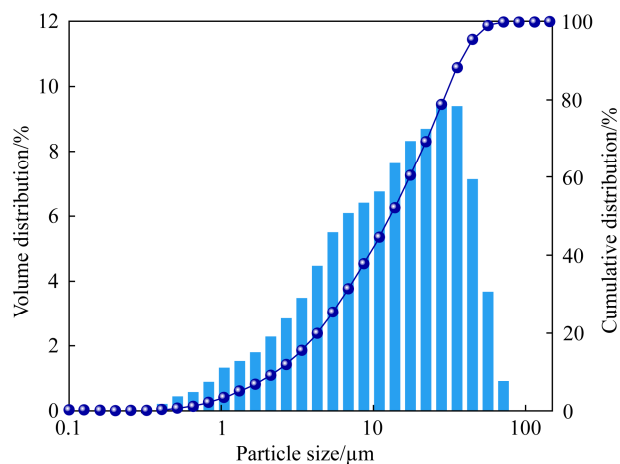


图 1 钢渣的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of steel slag

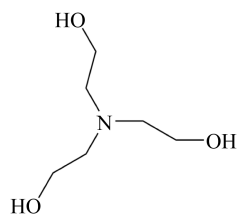


图 2 TEA 的结构式

Fig. 2 Structural formula of triethanolamine (TEA)

1.2 方法

硬化钢渣浆体抗压强度测定。本工作研究不同 TEA 浓度下钢渣的水化特性, 所选择的浓度为: 0、500、1 000 mg/L 和 2 000 mg/L, TEA 溶液与钢渣的质量比保持为 0.35。钢渣浆体的搅拌方式及时长按 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行, 将搅拌完成的钢渣浆体倒入含有 6 个尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm 模腔的模

具中。将模具放入标准养护室养护 3 d 后脱模, 并在 3、7 d 和 28 d 时进行抗压强度测试。在抗压强度测试过程中, 设定试验入口力为 200 N, 并采用力控制的方式加压, 加压速率为 100 N/s。6 个试块的抗压强度的平均值作为该 TEA 浓度及该龄期下试块的抗压强度值。

水化钢渣浆体的 XRD 及热重测试。将测完抗压强度的试块砸碎(<5 mm)并取中心部分浸泡到异丙醇溶液中以终止水化, 浸泡 48 h, 每隔 12 h 更换 1 次异丙醇溶液。将终止水化的钢渣碎块放入 40 ℃ 的真空干燥箱中烘干, 烘干时长为 48 h。烘干完成后, 将钢渣碎块粉磨, 并过 74 μm (200 目)筛。取部分钢渣粉体进行 XRD 测试, 测试仪器为日本理学, 测试角度为 5°~50°, 扫描速度为 5 (°)/min。再取 15 mg 左右的钢渣粉体进行热重测试, 测试仪器为耐驰 STA 449F3, 测试温度范围为 40~1 000 ℃, 升温速率为 10 ℃/min, 保护气氛为 N₂。

钢渣浆体的水化放热测试。将 3 g 钢渣预先放置在安瓿瓶中, 在注射器内预先以 0.35 的水渣比吸入规定浓度的 TEA 溶液, 两者组装好后放入量热通道。仪器热平衡后, 将 TEA 溶液注入安瓿瓶中, 并开始搅拌, 搅拌方式为内搅拌, 搅拌时长为 2 min。从注水时刻开始记录数据, 钢渣的水化放热被连续测量 72 h。测试温度为(25.00±0.02) ℃, 所用数据为归一化之后的数据。

TEA 的络合能力测试。配制 0.05 mol/L 的 CaCl₂、AlCl₃ 和 FeCl₃ 溶液, 测其电导率并记录数据, 取 0.01 mol 的 TEA 加入金属离子溶液中, 搅拌均匀后测溶液电导率并记录。连续加入 10 次 0.01 mol 的 TEA 并记录相应电导率数据。通过观察电导率变化趋势判断 TEA 与金属离子的络合情况, 通过对比不同金属离子溶液电导率下降的快慢(斜率)判断 TEA 对不同金属离子的络合能力强弱。

TEA 作用下钢渣溶解进程测定。选取 0 mg/L 和 1 000 mg/L 2 种 TEA 浓度, 取 300 g 的 TEA 溶液, 加入 1 g 的钢渣粉体(即水渣比为 300)。采用电导率仪的定时测量模式连续测量溶液电导率, 电导率数据每隔 15 s 记录 1 次, 连续测量 25 min。其中, 起始点为未加入钢渣粉体的 TEA 溶液的电导率, 对于 TEA 溶液自身的电导率在数据处理时已经被扣除。

2 结果与讨论

2.1 TEA 对硬化钢渣浆体抗压强度的影响

硬化钢渣浆体的抗压强度可以评价钢渣浆体的

胶凝活性。图 3 为含不同浓度 TEA 的硬化钢渣浆体在水化龄期为 3、7 d 和 28 d 时的抗压强度。由图 3 可见, 掺有 TEA 的硬化钢渣浆体在每个龄期的抗压强度都高于未掺 TEA 的空白组。这表明 TEA 可以同时提高硬化钢渣浆体早期及后期抗压强度, 且这种提强作用随着 TEA 浓度的增加而增强。当 TEA 浓度为 2 000 mg/L 时, 硬化钢渣浆体在 3 d 的抗压强度由 0.32 MPa 提高到 1.72 MPa, 28 d 抗压强度由 0.95 MPa 提高到 3.64 MPa。

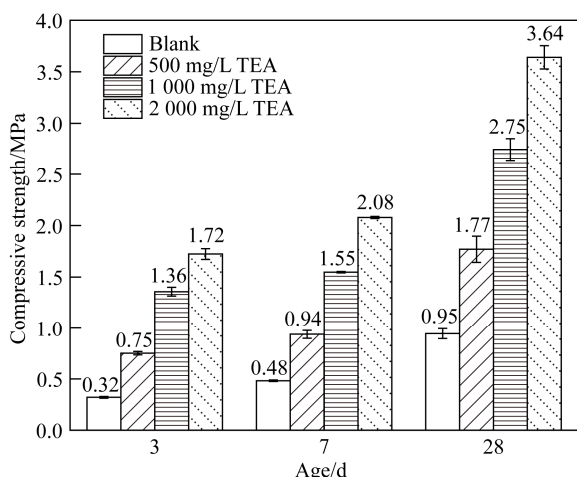


图 3 含不同浓度 TEA 的硬化钢渣浆体在 3、7 d 和 28 d 的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of hardened steel slag pastes containing different concentrations of TEA at 3, 7 d and 28 d

硬化钢渣浆体的抗压强度同时受矿物相的水化速率、水化产物的种类、含量等因素的影响^[22]。TEA

作为一种络合剂, 会与钢渣液相中的金属离子络合并参与钢渣的溶解-沉淀进程, 从而干预钢渣的溶解与水化产物的生成。因此, 接下来将着重分析 TEA 对矿物相水化的影响及 TEA 与金属离子间的络合能力, 以揭示硬化钢渣浆体抗压强度增长的主要原因。

2.2 TEA 作用下水化钢渣浆体的物相组成

XRD 可以表征水化钢渣的矿物相和水化产物相, 图 4 和图 5 为水化 3 d 和 28 d 的钢渣浆体的 XRD 谱和单碳型水化碳铝酸盐(Mc)及 C_2F 的特征峰。

由图 4 可见, 未完全水化的钢渣浆体主要含有 C_3S 、 C_2S 、 C_2F 、FeO 和 f-CaO 等矿物, 主要水化产物有 $Ca(OH)_2$ 和 Mc 等。其中, $Ca(OH)_2$ 来源于硅酸盐相, Mc 来源于铝相与 $CaCO_3$ 之间的反应。从 XRD 谱中没有发现钙矾石的衍射峰, 这是由于钢渣中 SO_3 的含量很低, 仅有 0.35%, 因此不具备形成钙矾石的条件。在钢渣的形成过程中, 通常采用活性石灰去除钢水中的杂质, 因此, 钢渣中会含有部分残留的 CaO, 而且当钢渣暴露在空气中时, 其中的硅酸盐相可能会发生水化形成 $Ca(OH)_2$, 两者在空气中长期的碳化会形成 $CaCO_3$ 。因此, 在没有[S]元素存在时, 铝相会与钢渣中的 $CaCO_3$ 反应, 生成 Mc, Mc 的生成通常对抗压强度有利^[2]。

当钢渣浆体中存在 TEA 时, Mc 衍射峰开始出现, C_2F 的衍射峰逐渐变弱。这表明 TEA 能够促进 Mc 的形成, 而不同 TEA 浓度下, $CaCO_3$ 的含量是固定的, 因此, 可以推断 TEA 是通过促进铝相的水化来促进 Mc 的形成的。同时, 可以发现 TEA 促进了 C_2F 的水化, C_2F 中的[Fe]可以作为[Al]的取代离

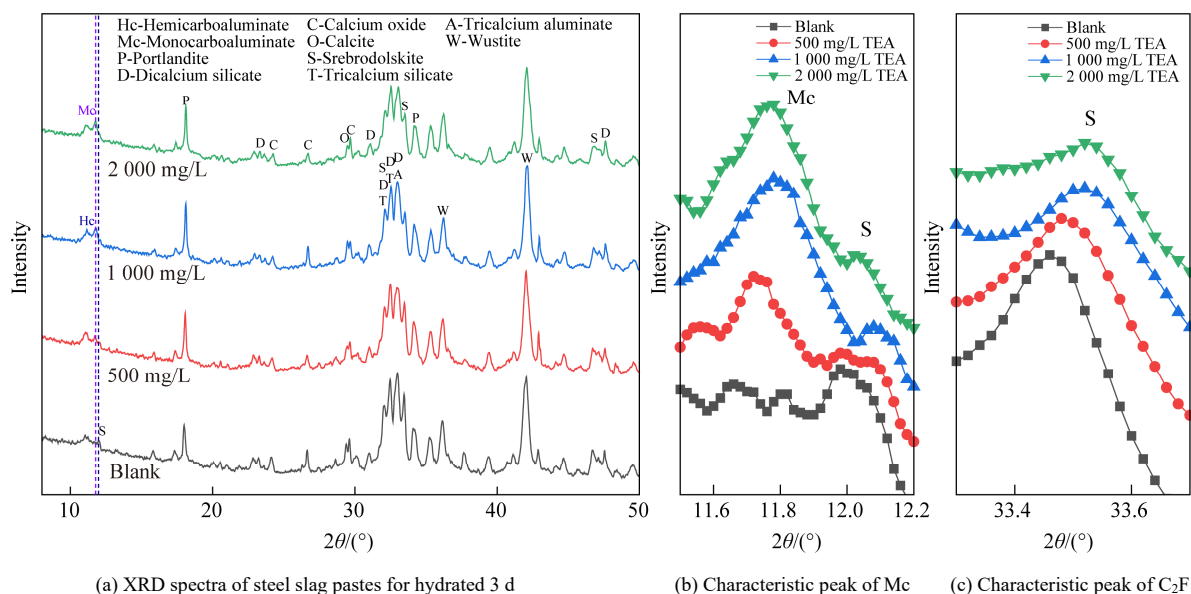


图 4 含不同浓度 TEA 的钢渣浆体水化 3 d 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of steel slag pastes hydrated at 3 d with different concentrations of TEA

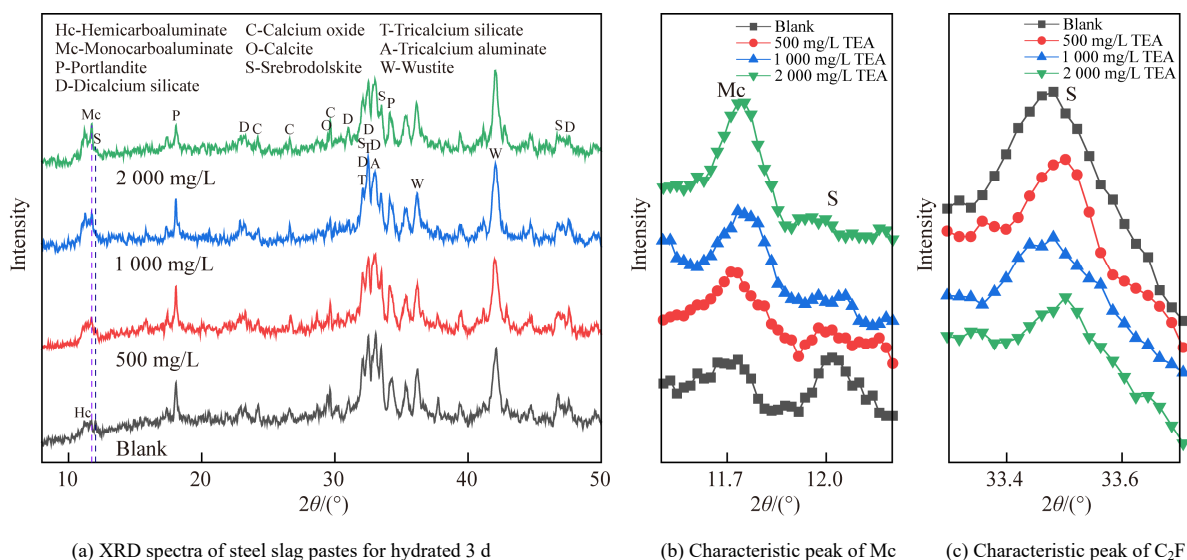
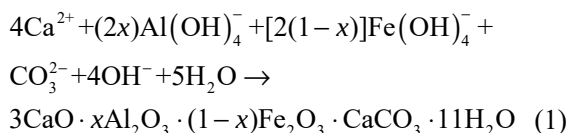


图 5 含不同浓度 TEA 的钢渣浆体水化 28 d 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD spectra of steel slag pastes hydrated at 28 d with different concentrations of TEA

子参与 Mc 的形成, 形成 $C_4(A, F)\bar{C}H_{11}$ 。其从离子态到水化产物的一步反应方程如式(1)所示。



当水化龄期达到 28 d 时, 在 TEA 作用下 Mc 的衍射峰更加显著且 C_2F 的衍射峰更加平缓, 进一步证实了 TEA 可以促进 C_2F 的水化和 Mc 的形成。其中, 对 Mc 的促进作用主要是因为 TEA 可以促进铝相和铁相的水化及其与 $CaCO_3$ 之间的反应, 最终促使早期及后期抗压强度得到提高。

2.3 TEA 对钢渣浆体水化放热的影响

钢渣早期水化进程决定了硬化钢渣浆体早期的

抗压强度。图 6 为含有不同浓度 TEA 的钢渣浆体在水化 72 h 内的水化放热曲线。由图 6a 可见, 钢渣早期的水化曲线与水泥类似, 仍分为 5 个阶段: 第 1 阶段是钢渣中矿物相的溶解和铝相的水化放热造成的, 由于钢渣中[S]组分很少, 因此, 第 1 放热峰与钙矾石的形成无关, 而钢渣中含有一定 $CaCO_3$, 铝相会与其反应形成 $C_4A\bar{C}H_{11}$, 因此, 第 1 放热峰主要与钢渣的溶解和 $C_4A\bar{C}H_{11}$ 的形成有关; 第 2 阶段是水化诱导期, 这一阶段主要是离子不断积累的过程, 当离子浓度到达一定值时(称为过饱和度), 诱导期结束, 开始进入下一个阶段; 在纯钢渣体系中, 第 3 和第 4 阶段是第 2 放热峰, 主要是由 C_3S 、 β - C_2S 和 C_2F 水化引起的^[5], 在未掺 TEA 的空白曲

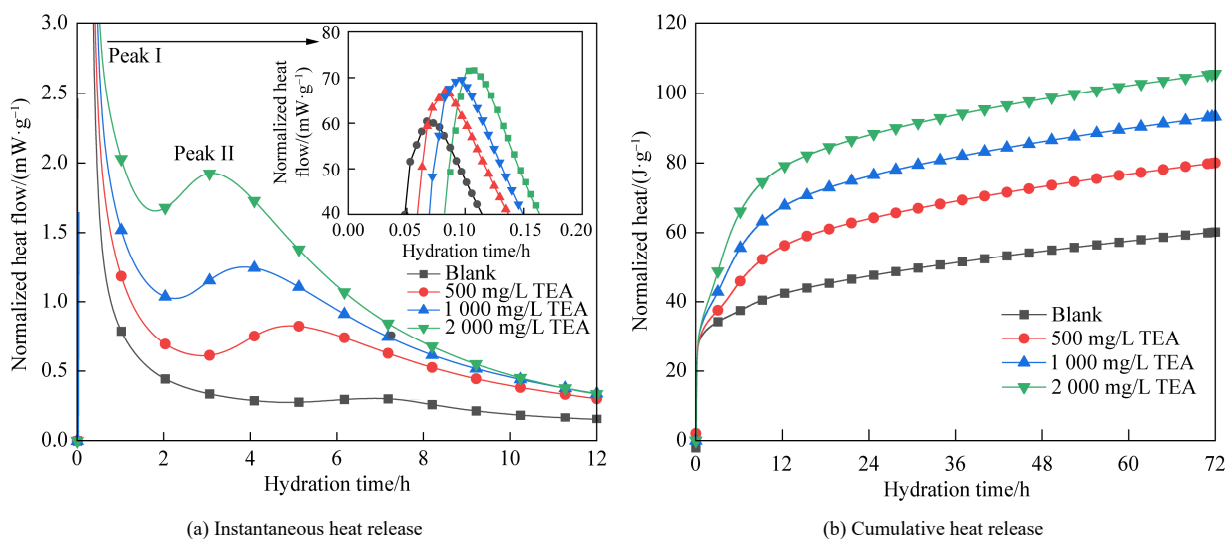


图 6 含不同浓度 TEA 的钢渣浆体的放热曲线
Fig. 6 Exothermic curves of steel slag pastes containing different concentrations of TEA

线中, 这一放热峰很微弱, 表明钢渣中这些矿物的水化活性很低; 随着第 2 放热峰结束, 水化进入第 5 阶段, 即稳定期。

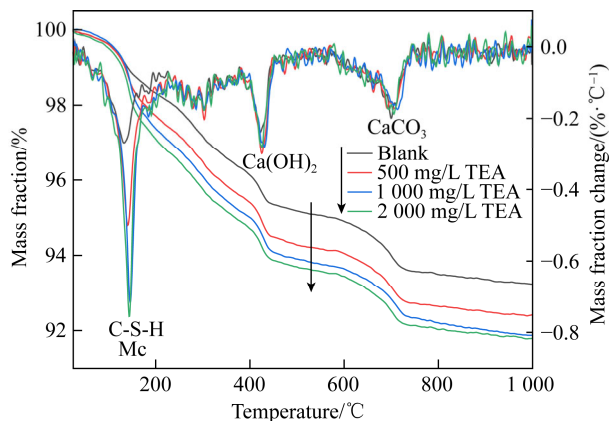
当钢渣浆体中存在 TEA 时, 水化曲线发生了显著的变化, 首先是第 1 放热峰的增强, 主要是因为 TEA 促进了钢渣的溶解、铝相的水化及 $C_4A\bar{C}H_{11}$ 的形成, 这与图 4b 中 Mc 衍射峰的出现及随 TEA 浓度的增加而变强一致; 其次是诱导期显著缩短, 这表明 TEA 可以通过促进钢渣中矿物相的溶解, 从而使钢渣液相中离子浓度更快达到过饱和状态; 最后是第 2 放热峰的显著增强, 上面提到这一放热峰主要与 C_3S 、 β - C_2S 和 C_2F 的水化有关, 而对于硅酸盐相来说, TEA 对其主要是延缓和抑制作用, 主要表现为诱导期延长、对铝相的促进会导致对硅相的抑制^[13], 因此, 这一放热峰的增强主要是由于 TEA 促进了 C_2F 的水化, 这与图 4c 中 C_2F 衍射峰强度随 TEA 浓度的增加逐步减弱相对应。综上, TEA 主要是通过促进铝相和铁相水化从而促进 $C_4(A, F)\bar{C}H_{11}$ 形成的。

此外, 从图 6b 的累积放热量曲线可以看出, 钢渣浆体 72 h 的累积放热量随着 TEA 浓度的增加而逐步提高, 表明 TEA 可以显著促进钢渣早期的水化, 这与图 3 中硬化钢渣浆体 3 d 的抗压强度变化趋势高度一致。

2.4 TEA 对钢渣浆体水化程度的影响

钢渣浆体发生水化之后会形成水化产物, 随着温度的升高, 水化产物会逐渐脱水、脱碳或脱组成。因此, 通过热重分析可以表征水化钢渣浆体中水化产物含量及水化程度。

图 7 和图 8 为含不同浓度 TEA 的钢渣浆体水化 3 d 和 28 d 的热重-微商热重(TG-DTG)曲线。从图 7 和图 8 可见, 在整个测试温度范围内主要有 3 个明显的质量损失峰。其中从室温到 200 °C 的质量损失峰主要是由 C-S-H 和 Mc 的脱水形成的^[23]; 400~500 °C 之间的质量损失峰主要是 $Ca(OH)_2$ 的脱水导致的^[24]; 600~800 °C 之间的质量损失峰可归因于 $CaCO_3$ 的脱碳^[25]。当钢渣浆体中存在 TEA 时, 钢渣浆体的质量损失发生了明显的变化, 首先是第 1 质量损失峰的变化, 加入 TEA 后, 第 1 质量损失峰明显变强, 且在该质量损失峰的温度范围内, 质量损失明显增大, 表明该温度段水化产物数量明显增多。通过采用切线法计算 $Ca(OH)_2$ 含量, 并扣除钢渣中原有 $Ca(OH)_2$ 与 $CaCO_3$, 所得数据如表 2 所示。可以看出不同 TEA 浓度下, 钢渣中 $Ca(OH)_2$ 含量变化小于 1 g/100 g 钢渣, 表明 TEA 对硅酸盐



C-S-H is calcium silicate hydrate.

图 7 含不同浓度 TEA 的钢渣浆体水化 3 d 的 TG-DTG 曲线
Fig. 7 Thermogravimetric-derivative thermogravimetry analysis (TG-DTG) curves of steel slag pastes hydrated at 3 d with different concentrations of TEA

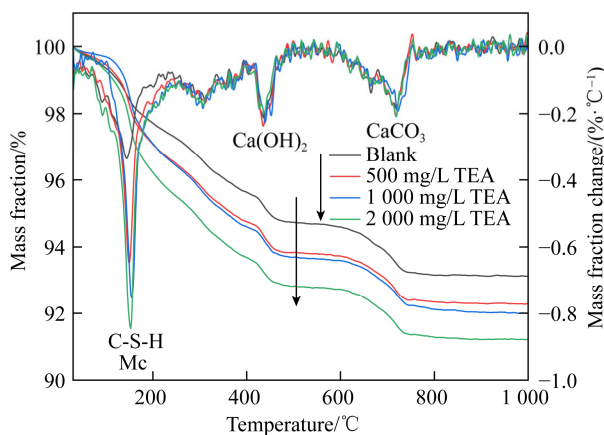
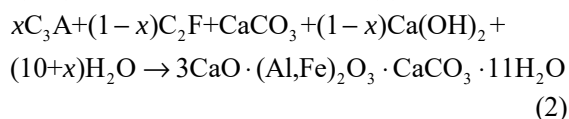


图 8 含不同浓度 TEA 的钢渣浆体水化 28 d 的 TG-DTG 曲线
Fig. 8 TG-DTG curves of steel slag pastes hydrated at 28 d with different concentrations of TEA

表 2 水化 3 d 和 28 d 时钢渣浆体中 $Ca(OH)_2$ 的含量
Table 2 Content of $Ca(OH)_2$ in steel slag pastes at hydration ages of 3 d and 28 d

Age/d	Content of $Ca(OH)_2$ /g			
	Blank	500 mg/L	1 000 mg/L	2 000 mg/L
3	4.40	5.14	5.11	4.70
28	4.24	4.24	4.39	4.10

相的影响并不显著。其中, 28 d $Ca(OH)_2$ 的含量低于 3 d 的原因可能是因为 $C_4(A, F)\bar{C}H_{11}$ 的形成需要消耗 $Ca(OH)_2$, 而钢渣中硅酸盐相水化缓慢, 最终导致 $Ca(OH)_2$ 的含量下降, 反应如式(2)所示。



结合图 4b 和图 5b 可见, 第 1 失重峰主要是由于 $C_4(A, F)\bar{C}H_{11}$ 大量生成并在该温度段内脱水导致

的。由图 7 和图 8 的 TG 曲线可见, TEA 显著提高了钢渣浆体的水化程度, 且这种提高作用随着 TEA 浓度的增加而变得更加显著。早期及后期水化程度的增加与早期累积水化热及早后期抗压强度的变化趋势高度一致, 进一步表明抗压强度的提高是 TEA 促进钢渣浆体水化的结果。

2.5 TEA 与金属离子的络合能力分析

电导率法可以表征 TEA 与金属离子间的络合能力^[21, 26]。这是因为当 TEA 被加入到金属离子溶液中时, 溶液中的部分金属离子会与 TEA 络合形成络合物。此时, 溶液中会形成 2 种金属离子, 一种是未被络合的金属离子, 另一种是被络合的金属离子。其中, 被络合的金属离子对电导率的贡献要小于未被络合的金属离子^[27]。换句话说, 如果 TEA 能与金属离子络合, 那么 TEA 的加入将降低金属离子溶液的电导率。图 9 为加入 TEA 后, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 3 种金属离子溶液的电导率变化趋势。

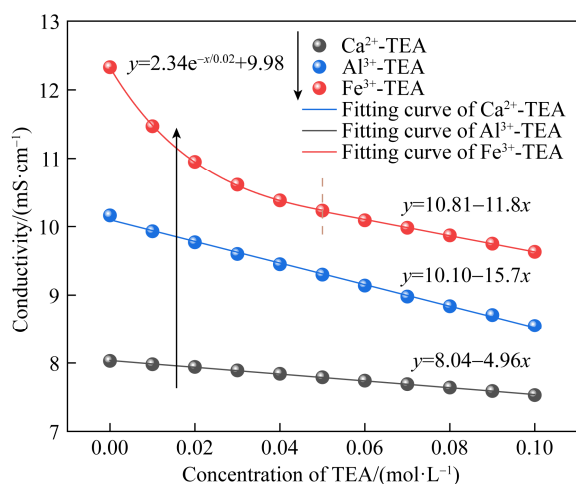


图 9 TEA 与金属离子间的络合能力

Fig. 9 Complexing ability between TEA and metal ions

由图 9 可见, 随着 TEA 浓度的上升, 3 种金属离子溶液的电导率都呈现下降趋势, 这表明 TEA 可以与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 3 种金属络合。对比三者斜率, 可以发现, TEA 对 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的络合能力强于 Ca^{2+} 。在 TEA 作用下, Ca^{2+} 和 Al^{3+} 溶液电导率的下降趋势符合一次函数, 而 Fe^{3+} 溶液下降趋势则明显不同。当 TEA 的浓度小于等于 0.05 mol/L 时, 即 TEA 与金属离子的摩尔比小于等于 1 时, Fe^{3+} 溶液的下降趋势满足指数函数, 此时, TEA 对 Fe^{3+} 的络合能力强于 Al^{3+} 再强于 Ca^{2+} 。而当 TEA 的浓度大于等于 0.05 mol/L 时, 即 TEA 与金属离子的摩尔比大于等于 1 时, Fe^{3+} 溶液的下降趋势符合一次函数, 此时,

TEA 对 Al^{3+} 的络合能力强于 Fe^{3+} 再强于 Ca^{2+} 。此外, 试验过程中可以发现一个有趣的现象(见图 10), 未加入 TEA 的 Fe^{3+} 溶液呈现为浅黄色, 而加入 0.1 mol 的 TEA 后, 溶液变为深红色, 这表明 TEA 可以与 Fe^{3+} 发生络合反应从而形成相应的金属络合物 (TEA-Fe^{3+})。

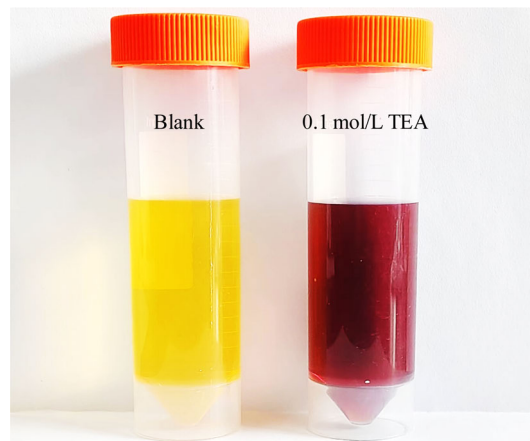


图 10 加入 0.1 mol TEA 后 FeCl_3 溶液的颜色变化

Fig. 10 Colour change of FeCl_3 solution after the addition of 0.1 mol TEA

2.6 TEA 的络合作用对钢渣溶解的影响

钢渣早期的水化进程以溶解沉淀为主, 首先是矿物相与水接触并不断溶出离子, 当离子浓度达到水化产物的形成所需要的浓度(过饱和度)时, 水化产物开始析出。通过增大水渣比(本实验设为 300), 并仅研究钢渣与水接触后短时间(本实验设为 25 min)内液相电导率的变化, 可以仅考虑钢渣早期的溶解进程, 并以此判断 TEA 存在时钢渣溶解进程的变化^[28]。

图 11 为有无 TEA 存在状态下钢渣液相电导率的变化。由图 11 可见, 未加 TEA 的钢渣液相电导率初始值接近于 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 是超纯水的电导率。钢渣加入后, 电导率值首先迅速上升, 然后缓慢增加, 可以将钢渣的溶解进程分为快速溶解期(0~5 min)和稳定溶解期(5~25 min)。在浓度为 1 000 mg/L 的 TEA 溶液中, 初始电导率为该浓度下 TEA 的电导率(本图数据已将其扣除), 因此, 其初始电导率为 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。在含有 TEA 的液相中, 无论是在快速溶解期还是在稳定溶解期, 钢渣液相电导率的上升速度均快于空白组。这表明, TEA 的存在可以促进钢渣中矿物相的溶解和离子的溶出。孔祥明等^[27]也发现在水泥浆体液相中, TEA 的存在会提高 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Fe}]$ 和 $[\text{Si}]$ 等元素的浓度。Wang 等^[21]发现 TEA 具有与金属离子络合的能力, 这种络合作用能够促进钢

渣的溶解,从而表现为液相元素浓度和电导率值的增加。关于非金属元素浓度的增加,崔素萍等^[29]认为 TEA 与 Ca^{2+} 络合所形成的配位键会通过键极化作用削弱 Ca—O 键,从而促进 $[\text{Si}]$ 浓度的增加。金属与非金属元素浓度的增加最终使得钢渣液相电导率得到了提高。

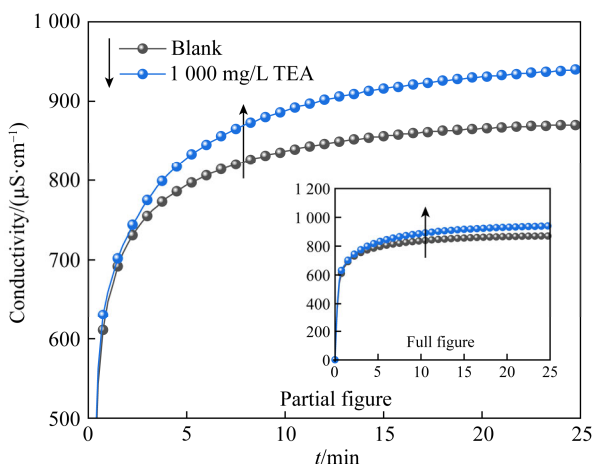


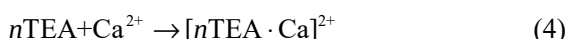
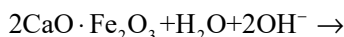
图 11 TEA 络合作用下钢渣的溶解特性

Fig. 11 Dissolution properties of steel slag under complexing of TEA

2.7 TEA 的络合作用在纯钢渣水化中的作用机制

基于以上讨论,可以发现:一方面,TEA 可以促进铝相和铁相的水化及其与 CaCO_3 之间的反应,从而形成大量的 Mc ,表现为水化程度和抗压强度的提高;另一方面,TEA 具有与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 络合的能力,这种络合作用会促进钢渣的溶解,进而促进钢渣的水化。这一节将详细讨论 TEA 的络合作用与钢渣溶解及水化之间的关系。

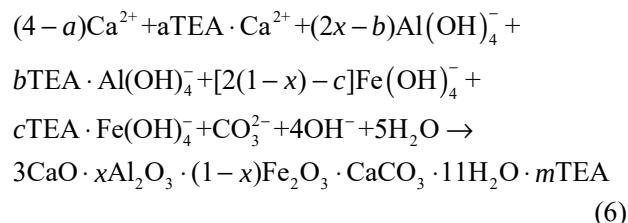
首先是 TEA 的络合作用与钢渣溶解之间的关系。在 2.5 节中已经证实 TEA 可以与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 3 种金属离子络合,根据矿物相水化早期的完全溶解理论,钢渣与水接触后会首先溶出离子,当 TEA 存在于钢渣液相中时,TEA 会和液相中的金属离子络合形成络合物,以 C_2F 为例, C_2F 的离子溶出及被络合过程如式(3)~式(5)所示。



根据 Le Chatelier 原理,被络合的金属离子将不再参与 C_2F 的溶解进程,因此络合相当于降低了式(3)中自由移动的 Ca^{2+} 的浓度(从自由钙变为有机钙),

从而促进了该溶解反应的正向进行,即促进了 C_2F 的溶解^[21]。此时,掺有 TEA 的钢渣浆体液相中 $[\text{Ca}]$ 元素浓度(同时包括自由移动的 Ca^{2+} 和被络合的 Ca^{2+})高于未掺 TEA 的钢渣液相。TEA 对 C_3A 的增溶作用同理。由此,揭示了 TEA 促进矿物相离子溶出的机理,TEA 对各矿物相的增溶最终提高了液相电导率。

其次是被络合的金属离子形成水化产物的问题。文献[27]中认为被络合的 Ca^{2+} 比自由 Ca^{2+} 有更小的沉淀性,但其主要针对被络合的 Ca^{2+} 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 而言的。结合 XRD、水化热和 TG 分析,水化产物 Mc 的数量在 3 d 和 28 d 都有了显著增加,这表明在 TEA 促进矿物相离子溶出后,自由移动的金属离子和被络合的金属离子同时参与了 Mc 的形成,从而使 Mc 的数量显著增多,这一反应过程如式(6)所示。



综上,TEA 在钢渣水化进程中的作用机制可表述为:TEA 通过络合作用促进了钢渣中矿物相离子的溶出,钢渣液相中自由移动的金属离子和被络合的金属离子可以同时参与沉淀反应,产生了大量的 Mc ,从而提高了钢渣浆体早期及后期水化程度,进而表现为抗压强度的提高。

3 结论

通过研究 TEA 与金属离子间的络合能力及 TEA 的络合作用对纯钢渣溶解和水化特性的影响,可以得出以下主要结论:

1) TEA 可以显著提高硬化钢渣浆体早期(3 d)及后期(28 d)抗压强度。当 TEA 浓度为 2 000 mg/L 时,硬化钢渣浆体在 3 d 的抗压强度由 0.32 MPa 提高到 1.72 MPa,28 d 抗压强度由 0.95 MPa 提高到 3.63 MPa。

2) 硬化钢渣浆体抗压强度提高的主要原因在于 TEA 提高了钢渣浆体早期及后期水化程度。TEA 促进了铝相(C_3A 、 C_{12}A_7)和铁相(C_2F)的水化,通过与碳酸盐的相互作用,形成大量单碳型水化碳铝酸盐 $[\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\bar{\text{C}}\text{H}_{11}]$,这种水化产物的形成是使钢渣浆体水化程度和抗压强度提高的主要原因。

3) 钢渣浆体水化程度的提高与 TEA 的络合作

用及促溶效果有关。TEA 可以与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 3 种金属离子络合, 且其对 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的络合能力强于 Ca^{2+} 。TEA 的络合作用促进了钢渣矿物相的溶解, 形成了更多可以参与沉淀反应的离子, 从而促进了钢渣浆体的水化。

参考文献:

- [1] ZHANG S F, NIU D T. Hydration and mechanical properties of cement-steel slag system incorporating different activators[J]. Constr Build Mater, 2023, 363: 129981.
- [2] CHANG L, LIU H, WANG J F, et al. Effect of chelation *via* ethanol-diisopropanolamine on hydration of pure steel slag[J]. Constr Build Mater, 2022, 357: 129372.
- [3] 王剑锋, 常磊, 王艳, 等. 钢渣胶凝活性与体积稳定性优化研究现状[J]. 材料导报, 2023, 37(11): 119–127.
WANG Jianfeng, CHANG Lei, WANG Yan, et al. Mater Rep, 2023, 37(11): 119–127.
- [4] DUAN S Y, LIAO H Q, SONG H P, et al. Performance improvement to ash-cement blocks by adding ultrafine steel slag collected from a supersonic steam-jet smasher[J]. Constr Build Mater, 2019, 212: 140–148.
- [5] HUO B B, LI B L, CHEN C, et al. Surface etching and early age hydration mechanisms of steel slag powder with formic acid[J]. Constr Build Mater, 2021, 280: 122500.
- [6] SUN J W, ZHANG Z Q, ZHUANG S Y, et al. Hydration properties and microstructure characteristics of alkali-activated steel slag[J]. Constr Build Mater, 2020, 241: 118141.
- [7] LIU Q, LIU J X, QI L Q. Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials[J]. Constr Build Mater, 2016, 124: 999–1006.
- [8] LU X A, DAI W B, LIU X M, et al. Effect of basicity on cementitious activity of modified electric arc furnace steel slag[J]. Metall Res Technol, 2019, 116(2): 217.
- [9] CHANG L, LIU H, YUE D Y, et al. Effect of ethanol-diisopropanolamine on the hydration and mechanical properties of steel slag-cement composite system[J]. J Adv Concr Technol, 2022, 20(8): 525–534.
- [10] XU Z Q, LI W F, SUN J F, et al. Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis[J]. J Therm Anal Calorim, 2018, 131(1): 37–47.
- [11] ZUNINO F, SCRIVENER K. Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration[J]. Constr Build Mater, 2021, 266: 121293.
- [12] HAN J G, WANG K J, SHI J Y, et al. Mechanism of triethanolamine on Portland cement hydration process and microstructure characteristics[J]. Constr Build Mater, 2015, 93: 457–462.
- [13] LU Z C, KONG X M, JANSEN D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106041.
- [14] RAMACHANDRAN V S. Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate[J]. J Appl Chem, 2007, 22(11): 1125–1138.
- [15] YAPHARY Y L, YU Z C, LAM R H W, et al. Effect of triethanolamine on cement hydration toward initial setting time[J]. Constr Build Mater, 2017, 141: 94–103.
- [16] BERGOLD S T, GOETZ-NEUNHOEFFER F, NEUBAUER J. Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration[J]. Cem Concr Res, 2017, 93: 32–44.
- [17] XU Z Q, LI W F, SUN J F, et al. Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines[J]. Constr Build Mater, 2017, 141: 296–306.
- [18] DERAKHSHANI A, GHADI A, VAHDAT S E. Study of the effect of calcium nitrate, calcium formate, triethanolamine, and triisopropanolamine on compressive strength of Portland-pozzolana cement[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e01799.
- [19] HEINZ D, GÖBEL M, HILBIG H, et al. Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(3): 392–397.
- [20] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z C, et al. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism[J]. Cem Concr Res, 2016, 87: 64–76.
- [21] WANG J F, CHANG L, YUE D Y, et al. Effect of chelating solubilization *via* different alkanolamines on the dissolution properties of steel slag[J]. J Clean Prod, 2022, 365: 132824.
- [22] KONG X M, LU Z B, LIU H, et al. Influence of triethanolamine on the hydration and the strength development of cementitious systems[J]. Mag Concr Res, 2013, 65(18): 1101–1109.
- [23] 常钧, 熊苍. 碱环境下单碳型水化碳铝酸钙加速碳酸化机理[J]. 大连理工大学学报, 2019, 59(5): 536–542.
CHANG Jun, XIONG Cang. J Dalian Univ Technol, 2019, 59(5): 536–542.
- [24] TENG Y B, LIU S H, ZHANG Z C, et al. Effect of triethanolamine on the chloride binding capacity of cement paste with a high volume of fly ash[J]. Constr Build Mater, 2022, 315: 125612.
- [25] CUI C Y, YU C Y, ZHAO J Y, et al. Steel slag/prec carbonated steel slag as a partial substitute for Portland cement: Effect on the mechanical properties and microstructure of stabilized soils[J]. KSCE J Civ Eng, 2022, 26(9): 3803–3814.
- [26] ZOU F B, TAN H B, HE X Y, et al. Effect of triisopropanolamine on compressive strength and hydration of steaming-cured cement-fly ash paste[J]. Constr Build Mater, 2018, 192: 836–845.
- [27] 孔祥明, 路振宝, 闫娟, 等. 三乙醇胺对水化过程中水泥浆体液相离子浓度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(7): 981–986.
KONG Xiangming, LU Zhenbao, YAN Juan, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(7): 981–986.
- [28] ZENG B, ZHANG Z, YANG S, et al. Alkanolamines-activated steel slag for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soil[J]. J Environ Chem Eng, 2023, 11(3): 110301.
- [29] 崔素萍, 杨松格, 王剑锋, 等. 多元醇胺对钢铁渣粉溶解特性的影响[J]. 北京工业大学学报, 2016, 42(7): 1108–1113.
CUI Suping, YANG Songge, WANG Jianfeng, et al. J Beijing Univ Technol, 2016, 42(7): 1108–1113.

Hydration Characteristics of Steel Slag Under Complexing of Triethanolamine

CHANG Lei^{1,2}, HUANG Bingyin¹, WANG Jianfeng¹, LIU Hui¹, WANG Yali¹, CUI Suping^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Carbon Neutrality Future Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Extended Abstract

Introduction Steel slag is a solid waste produced from steelmaking, which has a potential cementitious activity. However, its cementitious activity is much lower than that of Portland cement. Mechanical grinding, acid activation, alkali activation, high-temperature curing, modification/reconstruction and organic activation methods are commonly used to improve the hydraulic activity of steel slag. Triethanolamine is commonly used as an organic admixture to improve cementitious activity of steel slag. The existing research on the hydration of TEA on steel slag still focuses on a steel slag-cement composite system, in which the proportion of cement is higher and the hydration rate is faster, so the results obtained are related to cement hydration, and it is difficult to characterize the effect of TEA on steel slag. It is thus necessary to investigate the hydration of pure steel slag in the presence of triethanolamine. In this paper, the hydration characteristics of pure steel slag under the complexation of TEA were characterized by compressive strength, heat of hydration, thermogravimetry, phase analysis, complexation ability and dissolution characteristics as well.

Methods The compressive strength of hardened steel slag paste was tested. In this work, the hydration characteristics of steel slag were investigated at different TEA concentrations, and the concentrations selected were 0, 500, 1 000 mg/L and 2 000 mg/L. A mass ratio of TEA solution to steel slag was kept at 0.35. The size of test block was 20 mm×20 mm×20 mm, and the curing age was 3, 7 d and 28 d. In the process of compressive strength testing, the test entrance force was set to be 200 N, and the pressure was applied by force control, and the pressure rate was 100 N/s. After the compressive strength was tested, the specimens were smashed (<5 mm) and the center portion of the specimens was immersed in an isopropanol solution to terminate hydration, and the terminated hydrated steel slag pieces were dried in a vacuum drying oven at 40 °C. After drying, steel slag pieces were ground and sieved through a 200 mesh (74 μm) sieve. A portion of steel slag powder was taken for thermogravimetric analysis and X-ray diffraction (XRD).

The hydration heat of steel slag paste was determined using calorimetry, and the exothermic process of hydration was recorded from the addition of water or TEA solution for 72 h. The TEA solution concentration and its ratio to steel slag both were consistent with the tests of compressive strength. The complexation ability of TEA with different metal ions was determined by a conductivity method. The complexation ability of TEA with metal ions was characterized via continuously adding TEA to a solution of metal ions at the same concentration and recording the conductivity data. The conductivity method was also used to characterize the dissolution process of steel slag in the presence or absence of TEA. The conductivity of solution without steel slag was the initial value, which was measured from the contact of steel slag with water and recorded continuously for 25 min.

Results and discussion The compressive strength of hardened steel slag paste with TEA is higher than that of the blank group without TEA at each age. This indicates that TEA can simultaneously increase the early and late compressive strength of hardened steel slag paste, and this strengthening effect increases with the increase of TEA concentration. When TEA is in steel slag paste, the diffraction peaks of monocarboaluminate (Mc) appear, and the diffraction peaks of C₂F gradually become weaker. This indicates that TEA can promote the formation of Mc, and the content of CaCO₃ is fixed at different TEA concentrations, so it can be inferred that TEA promotes the formation of Mc via promoting the hydration of aluminum phases. Meanwhile, TEA promotes the hydration of C₂F, and [Fe] in C₂F can participate in the formation of Mc as a substitutional ion of [Al] to form (C₄(A, F)CH₁₁). The heat of hydration and thermogravimetric tests further indicate that TEA can promote the hydration of aluminate and ferrate phases. The hydration degree is enhanced by the formation of a large amount of Mc. The increase in hydration degree ultimately leads to an increase in compressive strength.

The promotion of Mc formation by TEA is related to its complexation. When the concentration of TEA is less than or equal to 0.05 mol/L, i.e., the molar ratio of TEA to metal ions is less than or equal to 1, the complexation ability of TEA on Fe³⁺ is stronger than that of Al³⁺ and Ca²⁺. When the concentration of TEA is greater than or equal to 0.05 mol/L, i.e., the molar ratio of TEA to metal ions is greater than or equal to 1, the complexation ability of TEA on Al³⁺ is stronger than that of Fe³⁺ and Ca²⁺. TEA promotes the dissolution of mineral phase in steel slag through complexation. The free-moving metal ions and the complexed metal ions in liquid phase of steel slag can simultaneously participate in the precipitation reaction of hydration product, producing a large amount of Mc,

and thus improving the early and late hydration of steel slag paste, which in turn manifests itself as an increase in the compressive strength.

Conclusions The complexation ability between TEA and metal ions and effect of TEA complexation on dissolution and hydration characteristics of pure steel slag were investigated. TEA significantly increased the early and late compressive strength of hardened steel slag paste. The main reason for the increase in compressive strength of hardened steel slag paste was that TEA improved the hydration degree of steel slag paste in early and late stages. TEA promoted the hydration of aluminate phases (C_3A , $C_{12}A_7$) and ferrate phase (C_2F), and through the interaction with carbonate, a large number of $(C_4(A, F)\bar{C}H_{11})$ were formed, and the formation of such hydration products was the main reason for the improvement of the hydration degree and the compressive strength of steel slag paste. The large formation of Mc was related to the complexation and solubilization effect of TEA. TEA could complex with Ca^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} , and the complexation of TEA promoted dissolution of steel slag and formation of metal ions that could participate in the precipitation reaction, thus promoting the hydration of steel slag paste.

Keywords steel slag; triethanolamine; complexation; hydration