

基于热重-质谱量化分析的矿渣解离-沉淀-自然碳化过程

张 哲¹, 朱效宏^{1,2}, 吕昭秋¹, 栾明显¹, 杨 凯¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045, 中国;

2. 加州大学伯克利分校土木与环境工程学院, CA 94720, 美国)

摘 要: 水泥水化后所得到的多相复合产物, 仅采用热重法难以对重叠部分产物实现精准定量。采用热重-质谱联合技术对不同储存湿度条件、不同解离温度条件下的矿渣解离-沉淀-自然碳化过程进行研究, 并对矿渣混凝土主要水化非晶产物 C-(A)-S-H 凝胶、碳化晶体产物 CaCO_3 等进行量化分析。结果表明: 热重-质谱联用技术能准确剥离在热重分析时所得出的样品重叠峰(如 C-(A)-S-H 凝胶失水峰、不同晶型 CaCO_3 分解峰等), 可有效降低样品在热重定量分析时所造成的物相重叠损失。

关键词: 矿渣; 碳化分析; 热重分析; 质谱量化分析

中图分类号: X757; TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3554-11

网络出版时间: 2024-08-09



中国是世界上钢铁生产第一大国, 目前占世界总产量的一半以上。2022 年, 我国钢铁产量已达到 10 亿 t。作为高炉炼铁最主要的副产品之一, 粒化高炉矿渣(GGBS)磨细后既可用于水泥混凝土掺合料, 提高混凝土工作性、后期强度及耐久性能, 亦可经激发剂与水快速反应生成 C-(A)-S-H 凝胶, 制备碱激发矿渣胶凝材料^[1]。碱激发矿渣胶凝材料可通过减少硅酸盐水泥熟料来降低二氧化碳排放量, 符合我国提出的低碳、绿色水泥工业发展路径^[2]。然而, 目前对于矿渣水化反应、自然碳化机理的研究仍不明确, 深入理解矿渣解离-沉淀-自然碳化过程对于合理利用矿渣等固体废弃物具有重要的现实意义。

矿渣解离在一般情况下是指在溶剂中二氧化硅四面体与桥氧原子分离、释放离子的过程。值得注意的是, 矿渣水化反应十分迅速, 目前仍缺乏合适检测手段对其解离-沉淀-自然碳化过程进行全面描述。通过热重法(TG)可以对水泥基材料的水化进程、反应程度定性评估, 也可完成对 C-(A)-S-H、 CaCO_3 等产物半定量分析^[3]。然而, 水泥浆体含多种矿物、水化产物, 不同物质热分解温度区间常存在重叠现象, 例如: C-(A)-S-H 凝

胶质量损失持续发生在 50~600 °C 温度区间^[4], 其它大部分水化产物质量损失也发生在这一温度区间, 仅通过 TG 方法较难完成对重叠产物的定量分析, 因此难以准确描述矿渣解离-沉淀-自然碳化的过程。

质谱法(MS)^[5-6]因其特异性高、灵敏度高、反应速度快、检测限制低、同位素检测能力强等优点, 成为分析热分解气体的首选。它通过测定释放气体性质、含量描述质量损失过程, 能够实现热重分析重叠峰的剥离。目前, TG-MS 耦合同步分析技术已广泛应用于分析煤、岩石等矿物^[7], 橡胶、聚酰亚胺树脂^[8]等多种高分子材料。为了清晰地认识矿渣基水泥材料的反应过程, 需要对 TG 热重曲线重叠峰进行剥离, 利用 MS 作为 TG 定量的补充(TG-MS 联用)可有效的剥离分解峰重叠现象, 为准确定量矿渣水化产物提供可能性^[9]。

以矿渣早期反应产物为对象, 选择了 3 种不同温度(5、20 °C 和 40 °C)、湿度(相对湿度约为 33、59、95)暴露条件, 研究不同解离时间(5、10、20、30、60 min 和 120 min)的水化产物, 分析了 TG-MS 联用技术在这一过程中的适用性与可行性。

收稿日期: 2023-11-23。 修订日期: 2024-02-22。

基金项目: 国家自然科学基金(52378218)。

第一作者: 张 哲(1998), 男, 硕士研究生。

通信作者: 杨 凯(1982), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2023-11-23. Revised date: 2024-02-22.

First author: ZHANG Zhe (1998-), male, Master candidate.

E-mail: zhang.zhe@stu.cqu.edu.cn

Corresponding author: YANG Kai (1982-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yang.kai@cqu.edu.cn

1 TG-MS 检测原理

首先将检测样品放在 TG 系统中加热, 然后通过不锈钢毛细管将样品分解产生的气体引入 MS 测试系统。在 MS 系统中对样品进行电离和质量过滤测试。其过程如下: 1) 当气体进入 MS 入口后, MS 系统电离热丝发射电子, 并通过偏置电压将电子加速到离子笼中, 快速移动的电子与毛细管中的气体分子发生碰撞, 产生电子移位, 完成电离过程^[10]; 2) MS 系统将射频功率施加于 4 根精密不锈钢棒, 分别给相对 2 根不锈钢棒施加直流电压, 形成一个根据射频/直流电压改变而控制的电场, 随着电场电压比例改变, 合适的 m/z (质荷比) 的离子振荡在一个稳定三维轨迹通过 Faraday 杯和电子倍增器后被探测器接收, 而非检测的 m/z 的离子因失去控制而发生磁极碰撞。TG-MS 耦合技术可以实现对 TG 过程中产生的气体进行连续检测, 实现对热重过程中产生的气体进行实时监测。

TG-MS 可以通过荷质比(相对分子量)对指定产物进行定性、定量分析, 如遇到相对分子量相同时, 可根据物质的性质进行辨别。将 MS 与 TG 结合起来, 弥补 TG 系统无法定性、定量挥发气体的不足, 为研究物质热降解过程提供一个更加全面、高效的定性、定量分析工具。

2 实验

2.1 原材料

2.1.1 粒化高炉矿渣

采用重庆钢铁集团提供的粒化高炉矿渣原渣, 经振动磨至比表面积为 $505 \text{ m}^2/\text{kg}$, 根据 GB/T176—2017《水泥化学分析方法》测试化学组成结果见表 1。矿渣中的 S 元素多以还原性状态存在, 因此表 1 中硫含量使用 XRF 法测得。

表 1 矿渣的化学成分

Table 1 Chemical compositions of (GGBS)								w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃ *	LOI
33.04	14.48	0.44	9.63	37.40	0.27	0.34	2.56	0.57

w is mass fraction. LOI is loss on ignition. * measured by XRF method.

2.1.2 溶剂(溶液环境)

矿渣解离液相环境为去离子水和 4 mol/L 的 NaOH 溶液。NaOH 为重庆川东化工集团生产的分析纯片碱, 质量分数 $\geq 99.8\%$ 。

2.2 方法

2.2.1 矿渣解离试验及自然碳化

为扩大早期解

离-沉淀过程、获得多孔且更易碳化的水化产物, 试验液固比设计为 $50:1$, 温度设置为 5 、 20 °C 和 40 °C (由恒温箱控制), 使用 3 种饱和盐溶液将环境湿度控制在试验设置值: 氯化镁(相对湿度约为 33% , 标记为 RH30)、溴化钠(相对湿度约为 59% , 标记为 RH60)和硝酸钾(相对湿度约为 95% , 标记为 RH90)^[11]。

试验开始前, 原材料置于相应温、湿度环境下保存 2 h 。随后采用机械搅拌, 转速为 750 r/min 。为减少解离过程产生的碳化, 在搅拌过程中用石蜡封口膜(Parafilm)覆盖容器。解离时间分别为 5 、 10 、 20 、 30 、 60 min 和 120 min 。

矿渣解离试验结束后, 采用 $3\sim 4 \mu\text{m}$ 砂芯漏斗对反应液进行抽滤。沉淀产物使用无水乙醇冲洗终止水化, 之后放入 40 °C 真空干燥箱中烘至恒重。沉淀产物置于室内二氧化碳浓度在 600×10^{-6} 左右的环境下进行自然碳化, 约 28 d 后进行样品测试。

2.2.2 TG-MS 测试仪器及方法 沉淀产物样品磨细、采用无水乙醇终止水化、真空烘箱(40 °C)中烘至质量恒定, 之后使用玛瑙研钵磨, 过 200 目筛($75 \mu\text{m}$)。采用德国 Netzsch STA 449 F5 热重仪进行 TG 实验, 选取样品约 30 mg , 在 60 mL/min 的 N_2 气流下, 从 30 °C 加热到 $1\,000$ °C, 升温速率为 10 °C/min; 采用德国 Netzsch QMS 403D 质谱仪耦合技术进行气相质谱分析 (TG-MS), 选用 $m/z=18$ (M18)和 $m/z=44$ (M44)进行水分子、二氧化碳分子检测与分析。

3 结果与讨论

3.1 热重定量与质谱定量

图 1 为热重定量与质谱定量^[12]对应关系图。差热曲线(DTG)第 1 个峰为室温 30 °C 至 260 °C 范围内的 C-(A)-S-H 凝胶失水峰。由于初期温度较低、气体流速慢(需一定时间才能从 TG 系统进入 MS 系统), 因此, 在 MS 系统 M18 峰定量起止点比 DTG 滞后约 20 °C。图 1b 是加热过程中的 C-(A)-S-H 失水情况, 可见, C-(A)-S-H 失水是一个缓慢连续过程, 即使在较高温度时也有失水现象的发生。DTG 第 2 个峰主要为 CaCO_3 分解失去 CO_2 过程, 其结果说明样品在室内环境下发生了碳化。值得注意的是, CaCO_3 有多种晶型, 在 TG 系统中由于多晶相复合产物峰的重叠, 无法清晰分辨。由图 1c 可见, 温度到达 500 °C 左右时无定形 CaCO_3 发生部分脱碳反应, 生成方解石和二氧化

化碳；球霏石在 650 °C 时发生热分解^[13]；方解石在 800 °C 左右分解^[14]。为减小温度大于 650 °C 时所释放 SO₂ 对定量分析的影响^[15]，本研究在对 CaCO₃ 进行分析时，仅选取 550~650 °C 作为定量范围。也就是说，所定量的 CaCO₃ 主体为无定形

CaCO₃。同时，由于 C-(A)-S-H 凝胶失水贯穿整个试验加热区间，对 M44 进行二氧化碳分子定量分析时，应将 M18 水分子积分面积和 M44 二氧化碳分子积分面积相加后，再与 TG 中所对应的质量损失进行相关性分析，如图 1 所示。

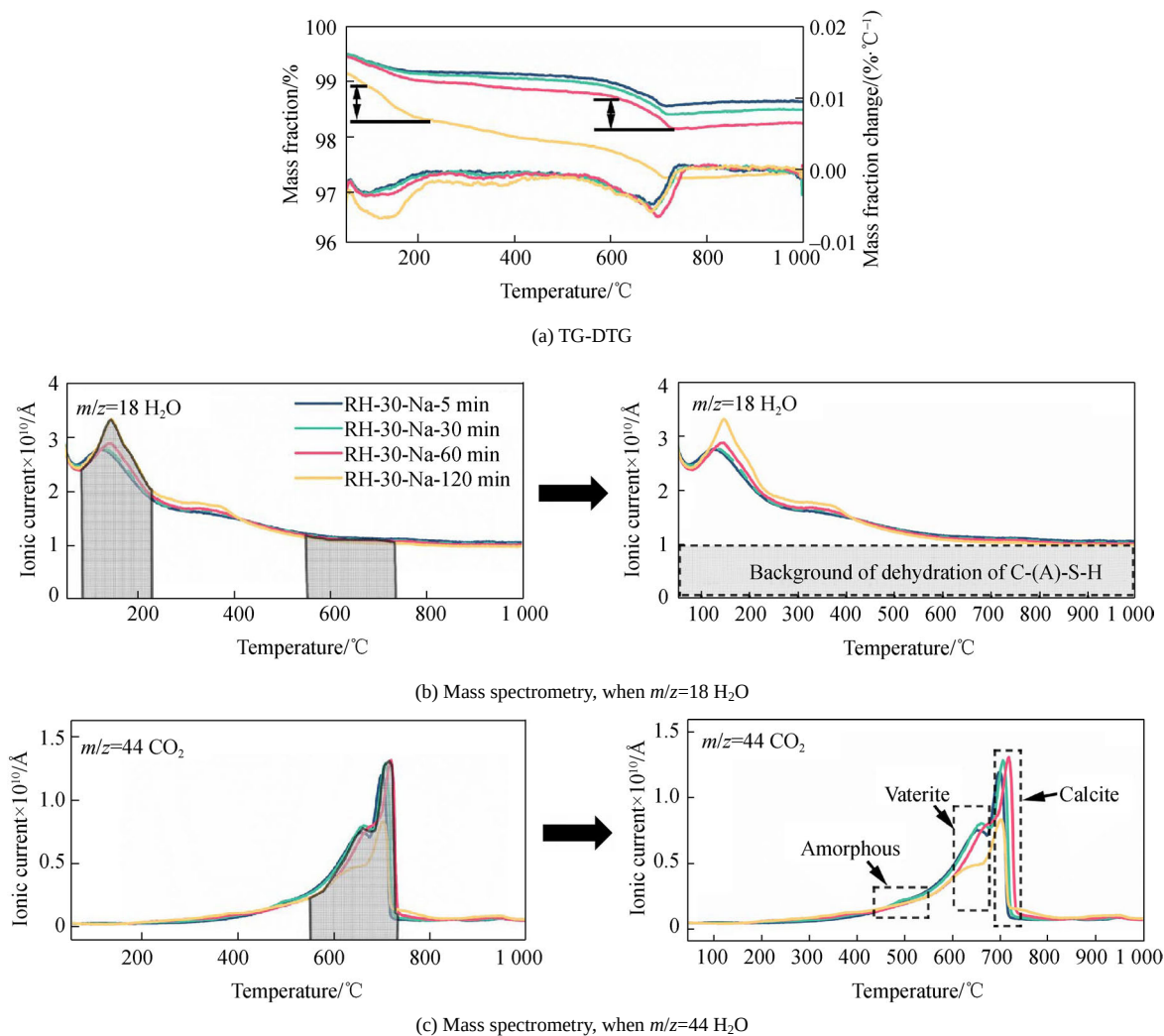


图 1 热重与质谱定量分析图

Fig. 1 Quantitative analysis of thermogravimetric and mass spectrometric

3.2 C-(A)-S-H 的热重定量与质谱定量的相关性分析

图 2、图 3 为不同储存湿度、不同解离温度条件下的矿渣解离过程热重-质谱曲线。在 50~250 °C 温度范围内，矿渣硬化浆体质量损失主要由 C-(A)-S-H 凝胶失水引起^[16]。由于类水滑石相 (LDH) 主要失重峰也集中于 200~400 °C，因此，200~250 °C 内也同时存在 LDH 结合水质量损失^[17]。由图 2 可知，储存湿度条件为 30% 时，矿渣解离质量损失较高，尽管相对干燥环境保留了矿渣较高活性，但其在解离过程中水化速率依然较快；相对而言，储存湿度为 90% 的矿渣质量损失也不低，这可能是较湿的环境使矿渣表面提前发生了

预水化(即表面羟基化：由于储存过程中矿渣表面形成水膜，增加了矿渣亲水性)。纯水中解离 120 min 后的矿渣，非蒸发水质量损失变少，这说明矿渣活性逐渐降低^[18]；NaOH 溶液中解离的矿渣，早期(5、30 min)质量损失相接近，随着水化时间增加，在 120 min 时其质量损失明显增多(与在纯水中解离矿渣相比)，这是由于受碱性环境(OH⁻)影响的水化产物生成量增加；尽管储存环境对矿渣活性具有一定的影响，但在相对湿度小于 60% 时，由于 NaOH 激发剂的强烈作用，相对湿度对矿渣解离过程的影响并不显著^[19]。另外，从质谱结果可看出， $m/z=18$ 的峰强排序基本和热重质量

损失正相关。在温度低于 250 °C 范围内也出现了含量极低 CO_2 的信号(电信号为 10^{-11} 以下), 其

作用可以忽略, 这可能是吸附在矿渣表面的 CO_2 脱离了矿渣表面。

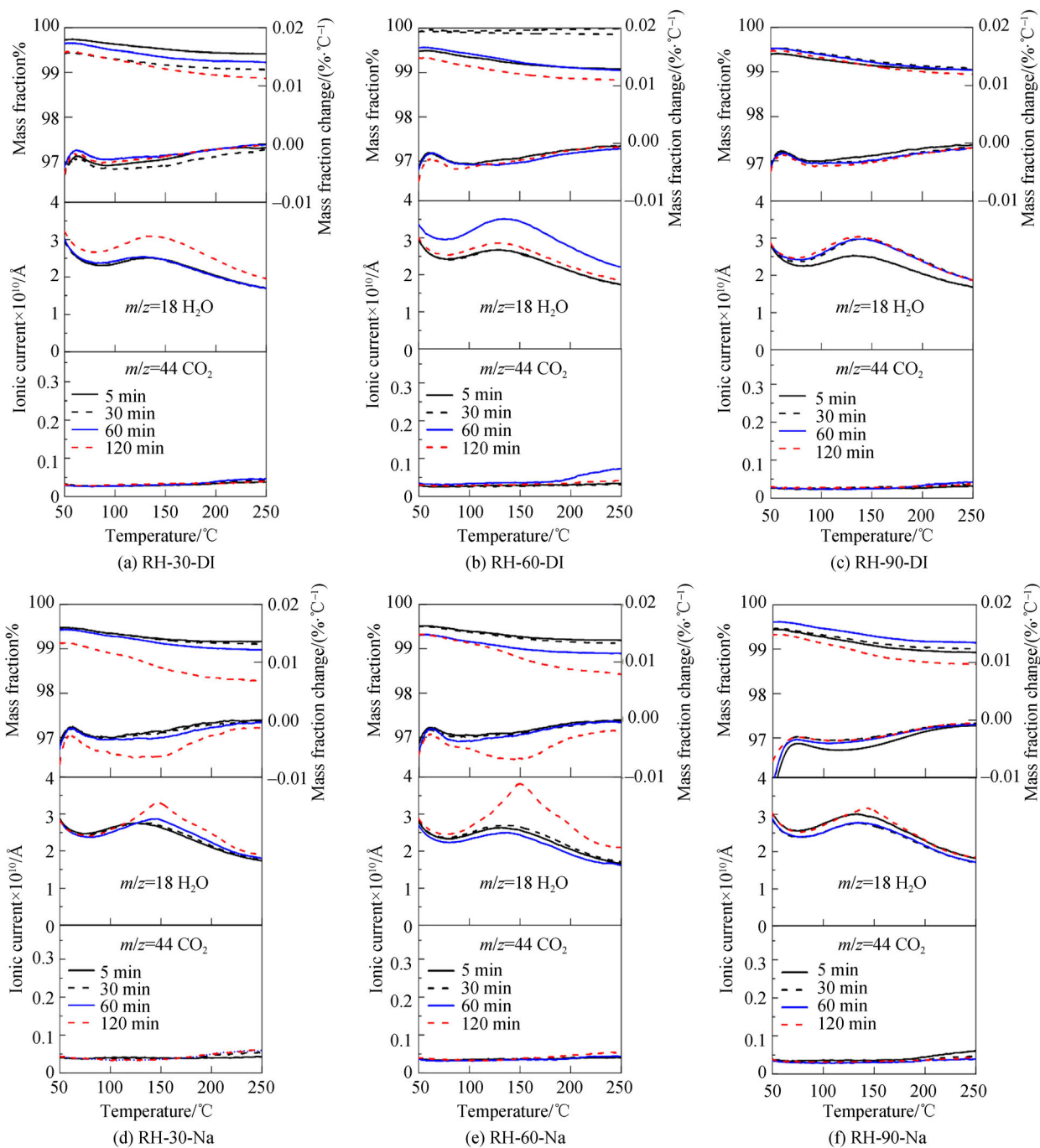


图 2 不同储存湿度和解离时间下矿渣解离残余固体的质量损失

Fig. 2 Mass loss of residual slag solids at different storage relative humidity and dissolution time

温度对矿渣水化过程影响显著。由图 3 可见: 在解离温度为 5 °C 时, 纯水中矿渣解离质量损失随时间增加而略微增大, 这说明此时矿渣并没有发生持续解离, 仅在表面吸附了 Ca^{2+} , 产生不稳定水化相; 在解离温度为 20、40 °C 时, 尽管矿渣解离程度随时间增加而加大, 但解离温度对纯水矿渣解离质量损

失影响并不明显。在 NaOH 解离环境中, 水化产物质量损失随温度增加而明显增多; 当解离温度达到 20 °C 以上时, 温度升高对于矿渣解离有明显促进作用。由质谱分析结果可知, 此时水化产物气相由 C-(A)-S-H 凝胶分解所释放水蒸气占主导, 检测到的质谱电信号量与热重质量损失呈相关性。

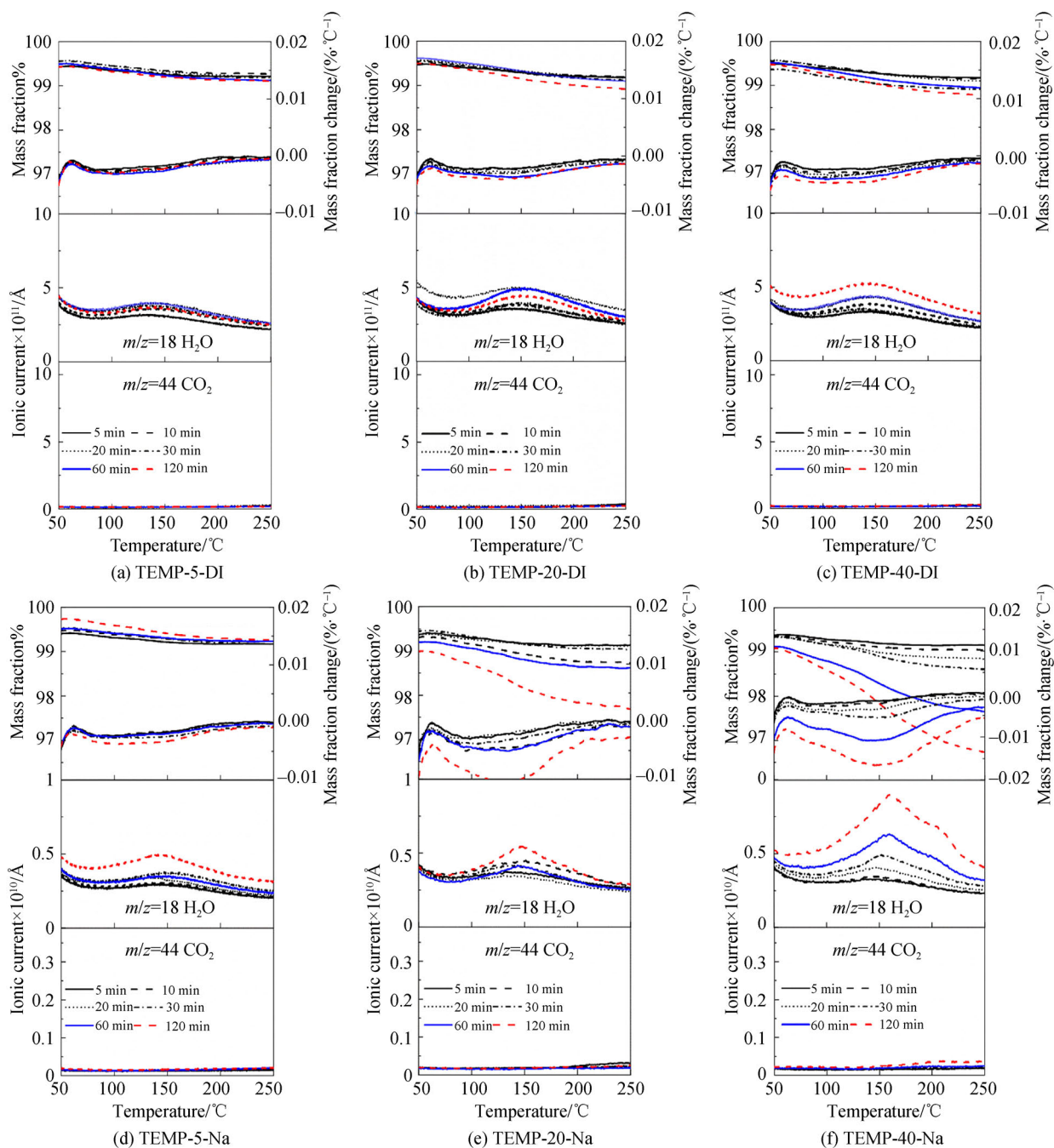


图3 不同解离温度和解离时间下矿渣解离残余固体的质量损失

Fig. 3 Mass loss of residual slag solids at different temperature and dissolution time

图4为矿渣解离沉淀产物的热重失水(如2.1中所示的定量方式)和质谱M18定量的相关性分析结果。图4a~图4b为在不同储存湿度、不同解离温度条件下的热重损失结果:不同储存湿度条件下矿渣热重损失主要在0.31%~0.56%之间;不同解离温度条件下矿渣热重损失在0.23%~0.79%之间。拟合不同储存湿度、不同解离温度条件下的测试结果,得出热重、质谱定量测试存在较好相关性。另外,如图4a中4个点(空心圆所表示)是长时间(120 min)水化后的样品,可见随水化时间增加,样品水化程

度增大,热重损失增大。由于储存环境湿度对矿渣活性有较大影响^[18],在相关性分析中,存在着其他的线性趋势:当样品水化程度较高、所释放气体量较大时,样品热重质量损失与质谱定量分析存在着另外的线性关系(见图4);同样,不同温度下样品解离过程也存在着另外的2种线性关系(见图4b)。例如:在NaOH溶液中,温度升高可提高C-(A)-S-H凝胶的解离度;尤其当温度高于20℃时,水化程度随温度升高而快速增加,这造成热重定量分析与质谱定量存在着另外线性关系。这可能是以下原因引

起的: 一方面是由于热重损失曲线中存在重叠峰现象, 它不仅包含 C-(A)-S-H 分解释放水蒸气质量损失, 也包括少量水滑石相(Mg-Al-LDH)吸热峰^[20]; 另一方面可能与 MS 系统中的分压系统有关^[21]。综上, 在本工作中, 当某组样品间的质量损失相差在

0.6% 内, C-(A)-S-H 热重定量与质谱定量具有较好相关性。由此可见, 如果建立 TG 与 MS 的线性关系, 需对早期质量损失程度进行分段, 确定其线性关系, 并选用相应标准曲线来定量 MS 系统中气体含量。

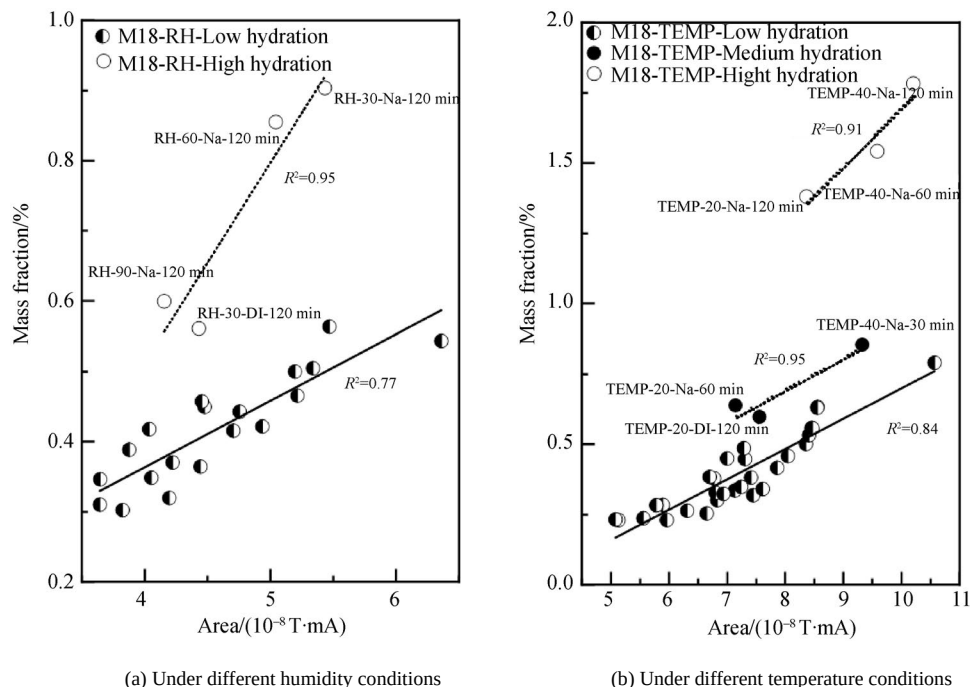


图 4 热重与质谱定量(M18)的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of thermogravimetric and mass spectrometric quantification (M18)

3.3 CaCO₃ 的热重定量与质谱定量的相关性分析

图 5 为不同储存湿度、不同解离时间条件下的矿渣解离残余固体质量损失。在纯水解离环境中的矿渣碳化程度基本相似, 而 RH-30-DI-120 min 和 RH-60-DI-60 min 的热重损失最大, 在质谱系统中检测到的 $m/z=44$ 信号也最强; 在 NaOH 环境下矿渣解离残留固体经历了不同碳化过程, 但在相同区间内热重损失量与质谱检测信号强度一致。图 6 为不同解离温度、不同解离时间下的矿渣残余固体质量损失, 可见在 NaOH 解离环境下, 碳化程度随着解离温度升高而逐渐增加, 这可能是随着水化程度增加产生了更多的 C-(A)-S-H 凝胶^[22], 而 C-(A)-S-H 凝胶可在自然环境下发生碳化; 在 3 种不同温度解离环境下解离时间为 120 min 的矿渣残余固体热重损失最大, 质谱系统中也得到了同样的强度信号。由此可见, 矿渣解离 TG 热量变化与 MS 信号存显著的对应关系。

图 7 为矿渣解离-沉淀-自然碳化过程中的 CaCO₃ 热重定量与质谱定量相关性分析结果。由于该区域不仅存在 CaCO₃ 分解过程, 同时有

C-(A)-S-H 缓慢失去结合水过程, 因此在对 CaCO₃ 定量时, 将热重质量损失与 M18、M44 电信号总和进行整合分析。图 7a 为不同储存湿度条件下矿渣解离沉淀产物。不同水化程度样品呈现不同碳化程度, 即: 水化程度不同导致了不同程度碳化。值得注意的是, CaCO₃(用 CO₂ 的检测量表示)定量呈现不同的相关性, 而在 C-(A)-S-H 凝胶分析(见图 4)也存在相关性, 这说明水化程度越高, 碳化程度也越高。图 7b 为不同解离温度下沉淀产物热重与质谱定量分析结果(斜率代表了该组样品碳化程度)。依据碳化程度, 可分为 3 组: 碳化较高组(高于 0.3%)、碳化中等组(介于 0.10% 和 0.25% 之间)和碳化较低组(低于 0.2%)。由于水化程度较高(水化温度高、时间长)样品所生成的 C-(A)-S-H 凝胶更多, 经碳化后生成 CaCO₃ 更多, 而在 TG 加热过程中大量 CaCO₃ 分解(带来较多质量损失), C-(A)-S-H 凝胶分解也持续整个过程, 也就是说, TG 曲线中存在着 C-(A)-S-H 与 CaCO₃ 重叠峰。在 MS 系统中, 由于气体分压导致相关性出现多种线性关系, 这可能是因为: 1)在对多气相体系检测时,

MS 系统会受到检测气体外的气体影响, 这一影响可使用等效特征图谱分析法^[23]进行校准; 2) 在这一定量区间中, 不同晶型 CaCO_3 在加热过程中进行

复杂反应过程, 不仅存在无定形 CaCO_3 的脱碳, 也存在着球霏石的热分解^[13], 具体反应过程需要进一步实验验证。

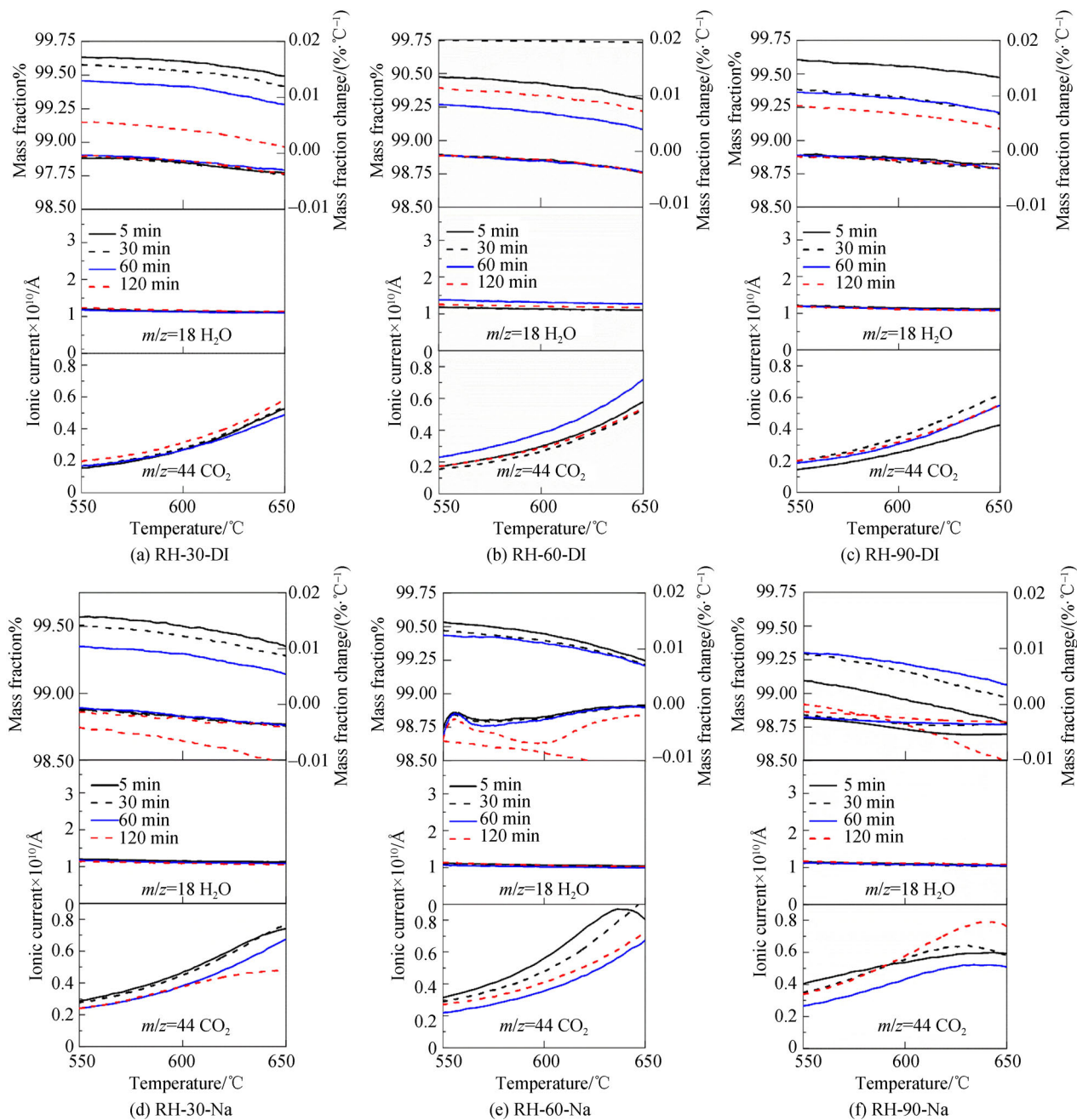


图5 不同储存湿度和解离时间下矿渣解离残余固体的质量损失

Fig. 5 Mass loss of residual slag solids at different storage relative humidity and dissolution time

3.4 可行性分析

由上述分析过程可知, 利用 TG-MS 可实现对 C-(A)-S-H、 CaCO_3 定量相关分析, 能够剥离热重损失曲线重叠峰, 使矿渣解离-沉淀-自然碳化过程更加明确。与此同时, 在对不同储存湿度、不同解离湿度、解离时间矿渣水化过程研究发现, TG-MS 失重范围内数据并不完全符合统一拟合

规律。由于在复杂反应过程中, 反应产物、流量、浓度等随着环境反应温度、湿度的变化而变化; 即使在较大程度上调整某一组分浓度, 可能也不会影响实际反应过程; 然而, 某一组分浓度变化可能会影响其他组分, 这也印证: 多组分气体体系中的单一气体离子强度会受到其他离子影响的研究结果^[23]。

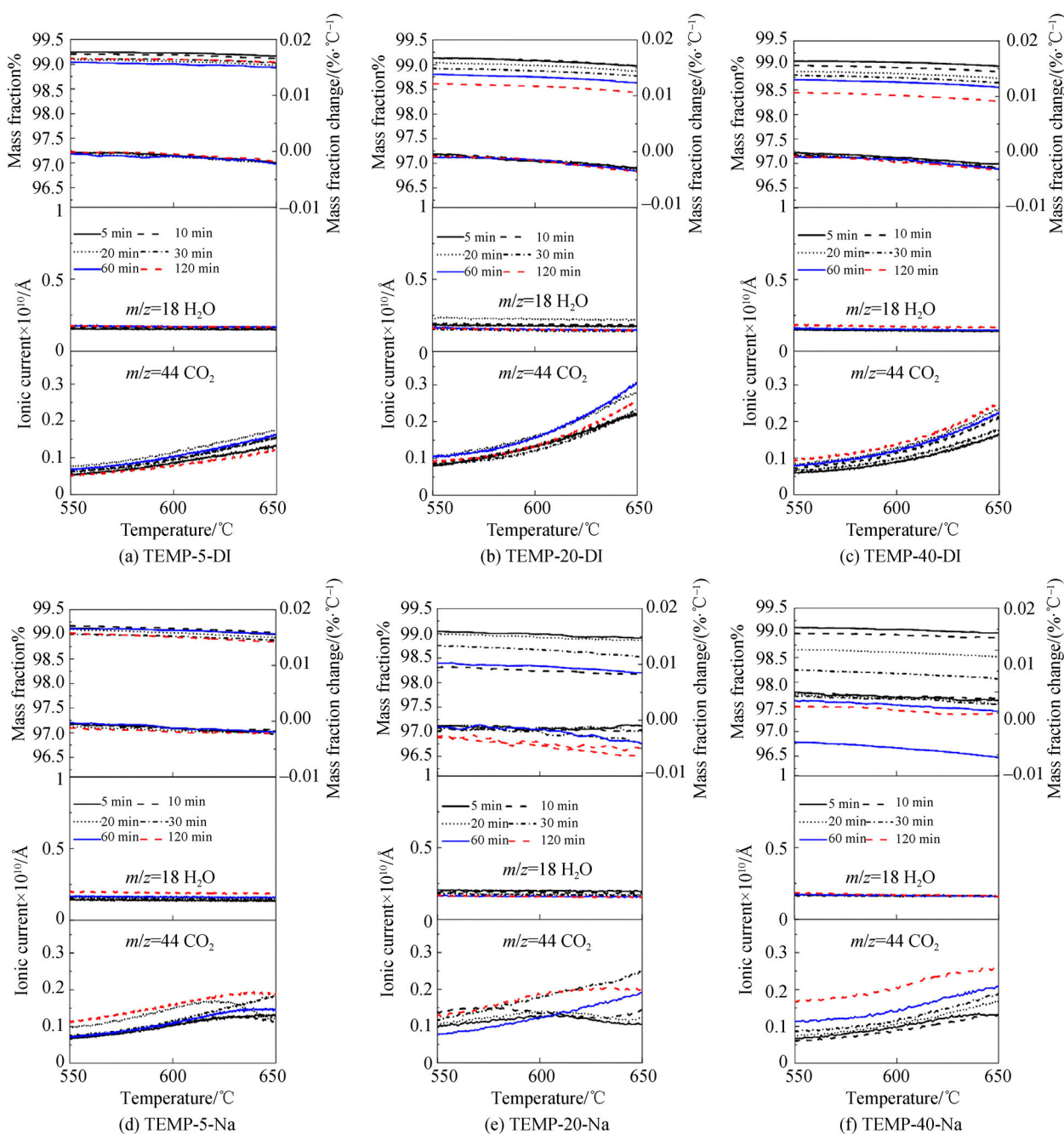


图 6 不同解离温度和溶解时间下矿渣解离残余固体的质量损失

Fig. 6 Mass loss of residual slag solids at different temperature and dissolution time

由于质谱定量分析在很大程度上取决于TG-MS系统校准因子和相对灵敏度,当气体组分较多时,MS体系分压会造成多种线性关系。在这一方向上,Maciejewski等^[24]研究了TG-MS体系中气体种类浓度、温度、流速、载气性质等实验参数对质谱分析灵敏度的影响,并证明了TG-MS系统校准后定量分析准确性。为克服TG-MS系统分压等对定量分析结果的影响,Xia等^[21]提出基于TG-MS耦合机制的等效特征图谱法(ECSA),该方法考虑所有气体离子电流(IC,包括反应气体、载气和惰性气体等),建立待测

气体校准因子和相对灵敏度,通过计算IC矩阵(即TG-MS质谱)确定各组分实际质量或摩尔流量。基于TG-MS系统的ECSA法能有效分离重叠光谱、消除TG方法对质量和温度依赖,实现复杂反应过程逸出气体不同组分质量、流量的精准测量与分析,并通过比较挥发气体质量流量和差示热重法(DTG)的质量损失,证明数据分析的可靠性。由此可见,在水泥基材料TG-MS系统引入ECSA技术,通过对单项气体分解和体系中气体总量校准,为剥离TG系统中重叠峰提供更高准确性。

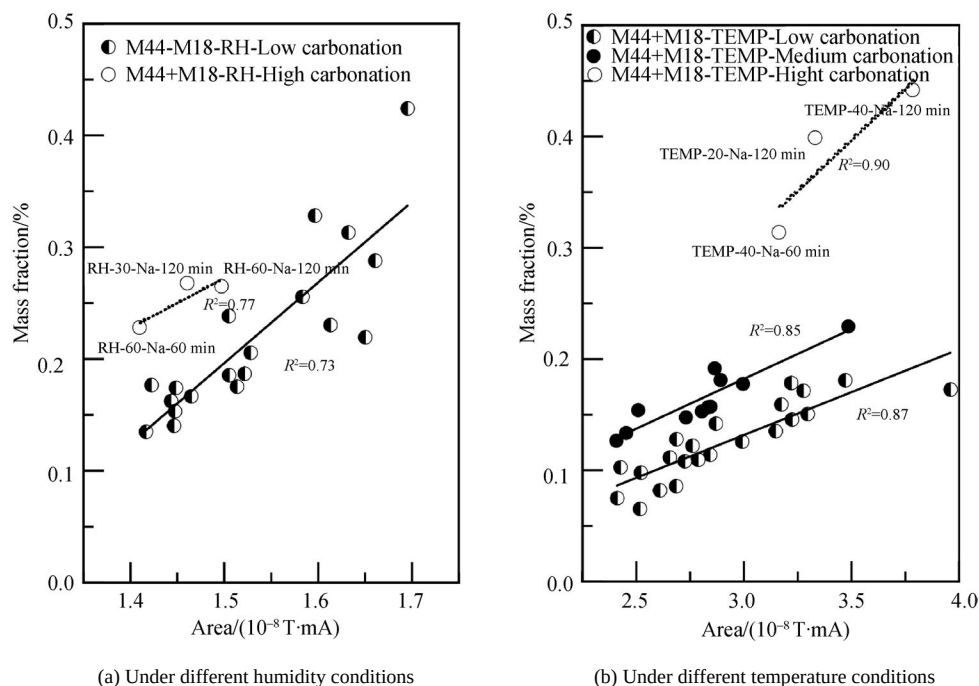


图7 热重与质谱定量(M18+M44)的相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis of thermogravimetric and mass spectrometric quantification (M18+M44)

4 结论

1) 利用热重(TG)–质谱(MS)耦合分析不同储存湿度、解离温度条件下的矿渣解离–沉淀–自然碳化产物, 定量描述了非晶水化产物 C-(A)-S-H 凝胶、晶体产物 CaCO_3 , 发现 TG–MS 系统在对矿渣解离–沉淀–自然碳化过程定量分析具有良好相关性与互补性, MS 的使用有助于剥离 TG 定量过程中的重叠峰, 可作为热重定量分析的补充与验证方法。

2) 利用 TG–MS 系统对矿渣解离–沉淀–自然碳化过程做相关性分析时, 由于 TG 自身误差、TG–MS 系统中气体量、多气体体系等因素影响, 有时会造成部分定量结果不一致。

3) 在不同解离环境(储存湿度、解离温度、解离时间)下, 矿渣水化反应程度、自然碳化过程不同, 水化程度与碳化程度呈现正相关性。

参考文献:

- [1] 史才军, 巴维尔·克利文科, 黛拉·罗伊. 碱—激发水泥和混凝土[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1–10.
- [2] PROVIS J L, DEVENTER J S J V. Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Reports [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013: 1–19.
- [3] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, SNELLINGS R. A practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials [M]. Calabasas: CRC Press, 2018: 178–208.
- [4] MITSUDA T, TAYLOR H F W. Normal and anomalous tobermorites[J]. Mineral Mag, 1978, 42(322): 229–235.
- [5] BARNES P A. Applications of new methods and instrumentation in thermal analysis[J]. Thermochim Acta, 1987, 114(1): 0040603187802356.
- [6] PRICE D, DOLLIMORE D, FATEMI N S, et al. Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid state decomposition reactions. Part 1. Method; calcium oxalate decomposition[J]. Thermochim Acta, 1980, 42(3): 323–332.
- [7] HEIDE K, GERTH K, BÜCHEL G, et al. EGA—A fingerprint characterization of minerals and rocks[J]. J Therm Anal, 1997, 48(1): 73–81.
- [8] OZAWA T. Thermal analysis—Review and prospect[J]. Thermochim Acta, 2000, 355(1/2): 35–42.
- [9] KAMRUDDIN M, AJIKUMAR P K, DASH S, et al. Thermogravimetry-evolved gas analysis-mass spectrometry system for materials research[J]. Bull Mater Sci, 2003, 26(4): 449–460.
- [10] TSUGOSHI T, NAGAOKA T, HINO K, et al. Evolved gas analysis-mass spectrometry using skimmer interface and ion attachment mass spectrometry[J]. J Therm Anal Calorim, 2005, 80(3): 787–789.
- [11] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions[J]. J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem, 1977, 81A(1): 89.
- [12] LI C Q, LI G Y, CHEN D, et al. The effects of diatomite as an additive on the macroscopic properties and microstructure of concrete[J]. Materials, 2023, 16(5): 1833.
- [13] GOTO S, SUENAGA K, KADO T, et al. Calcium silicate carbonation products[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(11): 2867–2872.
- [14] MCCAULEY R A, JOHNSON L A. Decrepitation and thermal decomposition of dolomite[J]. Thermochim Acta, 1991, 185(2): 271–282.
- [15] MARSH A T M, YUE Z L, DHANDAPANI Y, et al. Influence of limestone addition on sodium sulphate activated blast furnace slag cements[J]. Constr Build Mater, 2022, 360: 129527.
- [16] ZHU X H, TANG D S, YANG K, et al. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on shrinkage

- characteristics and microstructures of alkali-activated slag concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 175: 467–482.
- [17] WANG S D, SCRIVENER K L. Hydration products of alkali activated slag cement[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(3): 561–571.
- [18] ZHU X H, LUAN M Y, YANG K, et al. Using GGBS: Clarification of the importance of relative humidity at storage on reactivity of GGBS[J]. *J Adv Concr Technol*, 2022, 20(11): 663–675.
- [19] ZHU X H, ZHANG Z, LUAN M Y, et al. Temperature-sensitively dissolving of GGBS in neutral and alkali media[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 418: 135353.
- [20] ZHANG Z D, SCHERER G W. Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 145: 106461.
- [21] XIA H D, WEI K. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG–MS system[J]. *Thermochim Acta*, 2015, 602: 15–21.
- [22] ZHU X H, LUAN M Y, TANG D S, et al. Understanding the setting behaviours of alkali-activated slag from the dissolution-precipitation point of view[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 148: 105474.
- [23] LI R B, HUANG Q, WEI K, et al. Quantitative analysis by thermogravimetry-mass spectrum analysis for reactions with evolved gases[J]. *J Vis Exp*, 2018(140): 58233.
- [24] MACIEJEWSKI M, BAIKER A. Quantitative calibration of mass spectrometric signals measured in coupled TA-MS system[J]. *Thermochim Acta*, 1997, 295(1/2): 95–105.

Quantitative Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis of the Dissociation-Precipitation-Natural Carbonation Process of Granulated Blast Furnace Slag

ZHANG Zhe¹, ZHU Xiaohong^{1,2}, LYU Zhaoqiu¹, LUAN Mingyu¹, YANG Kai¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of California Berkeley, Berkeley, CA 94720, United States)

Extended Abstract

Introduction: Thermogravimetry (TG) is widely used to evaluate the hydration process and the degree of reaction of cementitious materials. However, it is still challenging to accurately quantify the overlaps of hydration products using TG alone because cement hydration produce complex and multiphase composites. Mass spectrometry (MS) with its high specificity, sensitivity and fast testing speed, can promote TG quantification by eliminating overlapping decomposition peaks, further achieving the accurate quantification of cementitious hydration products. Therefore, this study designed the exposure conditions with different temperatures (5, 20, and 40 °C) and humidity levels (RH ≈ 33%, RH ≈ 59%, and RH ≈ 95%) to study a dissolution process of the hydrated granulated blast furnace slag (GGBS). Hydration products at 6 different periods of dissolution (5, 10, 20, 30, 60 min, and 120 min) were analyzed to assess the applicability and feasibility of the TG–MS coupling technique for quantifying the early reaction products of GGBS.

Methods: Granulated blast furnace slag (GGBS) was used in dissolution-carbonation experiments, using deionized water and the 4 mol/L NaOH solution as solvents. The liquid-solid ratio was 50:1, and the dissolution temperatures were set at 5, 20 °C, and 40 °C. Three ambient relative humidity (RH) (33%, 59% and 95%) were controlled using saturated MgCl₂, NaBr, and KNO₃ solutions. Mechanical stirring was performed at 750 r/min, and the vessel was covered with parafilm throughout the dissolution process. The samples were taken at 5, 10, 20, 30, 60 min, and 120 min. The precipitated products were hydration-stopped using the solvent-exchange method, followed by carbonation in a CO₂ concentration of 600 × 10⁻⁶ for 28 d. Water and carbon dioxide were detected using a TG–MS system.

Results and discussion: The C-(A)-S-H thermal decomposition mass loss in TG correlated well with the H₂O signal in the MS system under tested conditions, whereas the relation depends on degree of hydration. This phenomenon may be attributable to the following factors: on the one hand, it is due to the overlapping peaks observed in the thermogravimetric loss curve affected by water vapor mass loss released by C-(A)-S-H decomposition and heat absorption peaks of the dehydration of loss-combined water in the hydrotalcite-like phases (Mg-Al-LDH). On the other hand, it is related to the partial-pressure system in the MS system that was constantly changing during the gas release. In the quantitative analysis of CaCO₃, the samples with different degrees of hydration exhibited disparate degrees of carbonation, indicating that the degree of hydration influenced the degree of carbonation. Notably, CaCO₃ quantification (expressed as the amount of CO₂ detected) presents different correlations, and there is also a correlation in the quantitative analysis of C-(A)-S-H gel. With the increased hydration (temperature and time), the amount of C-(A)-S-H gel increased, resulting in more CaCO₃ generated by carbonation. Since the decomposition of the C-(A)-S-H gel occurred throughout the entire heating process, an overlap between the decomposition curves of C-(A)-S-H and CaCO₃ should be taken into account. However, the current study did not fully account for gas partial pressures, which led to multiple linear relationships in the correlations within the TG–MS system. This phenomenon can be quantified and calibrated using equivalent

characteristic spectrum analysis (ECSA).

Conclusions: TG–MS was used to analyze the dissolution-precipitation-natural carbonation products of GGBS under several storage humidity and temperature conditions. This method enabled the quantitative description of the amorphous hydration product C-(A)-S-H gel and the crystalline product CaCO_3 . The degree of GGBS hydration and natural carbonation varies depending on the dissolution environment (storage humidity, dissociation temperature, and dissolution time), and these processes exhibit a positive correlation between mass loss and MS quantification. Using MS helps to separate overlapping peaks in the TG quantitative process, serving as a complementary and validation method for thermogravimetric analysis. However, when using the TG–MS system for correlation analysis, experimental errors may occasionally arise due to the inherent inaccuracies of TG, the amount of gas within the TG–MS system, and the presence of multiple gases.

Keywords slay; carbonation; thermogravimetric; quantitative mass spectrometric analysis