

颗粒态 γ - C_2S 、 β - C_2S 、 C_3S 矿物固碳速率的差异及微观机理许扬帆^{1,2}, 钱春香^{1,2}, 裴嘉炜^{1,2}

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189; 2. 东南大学绿色建材与固碳利用研究中心, 南京 211189)

摘 要: 矿物固碳是当下极具环保价值和工业价值的研究之一。本工作深入研究了 γ - C_2S 、 β - C_2S 、 C_3S 3 种矿物固碳反应速率与反应接触面、微观演化之间的关联, 揭示了固碳速率差异的微观机理。结果表明: γ - C_2S 、 β - C_2S 固碳率发展规律相似, 均符合 BoxLucas1 模型; 2 种 C_2S 颗粒表面的碳酸钙晶体以方解石为主, 趋向(104)热力学稳定面优势生长。 γ - C_2S 颗粒表面的碳酸钙呈地幔生长到外延生长, 前期的外延生长导致了更大的反应接触面, 在反应后期仍具有反应活性, 同时方解石晶粒尺寸较大; 而 β - C_2S 呈外延生长到地幔生长, 前期的地幔生长导致了较密集的成核, 晶粒尺寸发展更稳定, 后期反应能力较差。 C_3S 初期固碳反应最快, 反应 5 min 后迅速停滞, 符合缩核反应模型; 反应初期, C_3S 表面针状文石与立方状方解石错杂生长, 其致密结构造成了固碳反应过早停滞, 随着反应进行, 文石向方解石转变。

关键词: 硅酸二钙; 硅酸三钙; 固碳反应; 碳酸钙; 晶体生长

中图分类号: X701; P579 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0325-14

网络出版时间: 2024-08-28



由于水泥行业固有原料结构和生产工艺限制, 水泥行业碳排放问题严峻, 行业减碳迫在眉睫。寻找有效的水泥材料替代品, 降低水泥使用量是整个行业的共识。钢渣中含有大量的 γ - C_2S 、 β - C_2S 、 C_3S , 3 种硅酸钙矿物最高含量可达 50% 以上, 与水泥成分具有相似性, 被认为是极具潜力的水泥替代材料。然而, 在建材领域应用时主要受制于安定性不良和活性较低问题^[1-3]。研究表明^[4-5], 碳化处理能解决钢渣使用时的安定性不良问题, 并提高水化活性, 同时达到封存 CO_2 的环境效益。

γ - C_2S 、 β - C_2S 、 C_3S 3 种矿物是钢渣中的固碳活性成分, 3 种矿物固碳反应能力及速率变化存在显著差异。表 1 介绍了 3 种矿物固碳的研究现状。可见, 现有研究以碳化矿物压块制品为主, 将矿物/钢渣粉末注模压实后进行固碳, 以固碳产物作为胶结剂, 固碳形成的具有强机械键合的方解石, 以及由碳酸钙引起的填料效应是制品强度提高的重要原因。对于矿物压块固碳中矿物固碳能力的分析研究, 主要通过将固碳后的试块研磨成粉或逐层切片来进

行微观观察及评估。据此, 大部分研究认为, 不同硅酸钙压块样品固碳反应能力的差异在于固碳产物造成了试样孔隙度的改变, 碳酸钙多晶型或无定形硅胶不同程度的填充了孔隙, 导致气体进入压块样品受到阻碍。

受限于压力容器和较长的反应时间, 矿物压块固碳产品规模化生产较困难。随着环保要求和工业需求的日益提高, 亟需寻求固碳钢渣的大规模生产技术和利用方式。近年来, 有研究者提出将固碳钢渣粉作为辅助胶凝材料, 粉状颗粒反应可以在短时间内实现钢渣的高效固碳, 同时固碳钢渣粉与水泥熟料复合, 引入大量碳酸钙和一定量硅胶, 可降低混合水泥的熟料系数^[6-8]。有研究表明, 碳酸钙的引入可以在物理和化学上同时影响水泥的水化, 物理上通过稀释效应、填料效应及非均质成核效应加速水化, 化学上与水泥中的铝酸盐相反应形成有利于结构致密化的碳铝酸盐^[7,9]。具体来说, 其中起作用的碳酸钙包括结晶性较差的碳酸钙(PCC)、方解石、无定形碳酸钙(ACC)、文石、球霏石 5 类, PCC

收稿日期: 2024-04-08。 修订日期: 2024-05-04。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3802000, 2021YFB3802004);

国家自然科学基金项目(52172016, 51738003)。

第一作者: 许扬帆(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 钱春香(1966—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-04-08. Revised date: 2024-05-04.

First author: XU Yangfan (1996—), female, Doctoral candidate.

E-mail: xyflower23@163.com

Correspondent author: QIAN Chunxiang (1966—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cxqianseu1@163.com

表 1 硅酸钙矿物的固碳反应及 CaCO_3 产物结构^[8, 10–20]Table 1 Carbon sequestration of calcium silicates and structure of CaCO_3 products^[8, 10–20]

Table 1. Carbon sequestration of calcium silicates and structure of CaCO ₃ products										Ref.
Minerals		Conditions					CaCO ₃ products	Carbon sequestration capacity (CaCO ₃ content after carbon sequestration ^a)		
	Sample status	Reactor	Temperature/ °C	Humidness/ RH	Liquid-solid ratio	Reaction time	CO ₂ condition	Crystal form	Size	
C ₃ S	Compact	Non-pressurized, pressurized, high-pressure	25±2	65%	0.5	48 h	0.1 MPa, 4 MPa	Calcite, aragonite, aragonite		Non-pressurized: 44%. Pressurized: 42%. High-pressure: 26%. [8]
	Powder/Compact	Hyperbaric chamber	20		0.25	Powder: 10 s–168 h. Compact: 10 min–168 h	0.2 MPa	Calcite, chondroaragonite, aragonite, monohydrocalcite	Grain size: 43.9–107.9 nm. Particle size: 302.2–2 077.6 nm.	2 h: 38.3% [12]
	Paste	Simulated underground environment	60	Humid	0, 0.3, 0.6	28 d	4.5 MPa	Calcite	Grain size obtained with high liquid-solid ratio is larger. Grain size: 50.1–98.3 nm. Particle size: 63–1 065 nm.	0: Highest. 0.3, 0.6: close effect [13]
β-C ₂ S	Compact	Autoclave	Room temperature		0.12	30 s–72 h	0.2 MPa	Calcite, aragonite, aragonite ^c	Grain size increases sharply at first, then decreases gradually, and the final average particle size is 1.8 μm. The higher the concentration of additive urea, the larger the particle size of CaCO ₃	[14]
	Powder	Autoclave	20±5		0.12	30 s–168 h	0.2 MPa, 99.9%	Calcite, aragonite, aragonite, PCC, ACC.		2 h: 27.9% [15]
γ-C ₂ S	Compact	Carbonation box	20	98%	0.15	24 h	0.3 MPa, 99.99%	Calcite, aragonite.		[10]
	Powder/Compact	Carbonation box	20±2	95%	0.15	Compact: 10 min–60 h. Powder: 1–6 h	0.4 MPa, 99.9%	Calcite		[11]
β-C ₂ S and γ-C ₂ S	Powder/Compact	Carbonation box	Room temperature		0.15	Compact: 2 h. Powder: 24 h	0.2 MPa, 99.9%	Calcite, aragonite, aragonite.	Grain size of calcite decreases with the increase of γ-C ₂ S content	β-C ₂ S: 22.4%, γ-C ₂ S: 41.6% [16]
β-C ₂ S and γ-C ₂ S	Compact	Carbonation box	Room temperature		0.15	2 h	0.2 MPa, 99.9%	β-C ₂ S: Calcite. γ-C ₂ S: Contains trace amounts of aragonite.		β-C ₂ S: 18.1%, γ-C ₂ S: 45% [17]
C ₃ S, β-C ₂ S and γ-C ₂ S	Compact	Carbonation box			0.13	1–48 h	20%	Calcite, aragonite, aragonite.	Grain size: 1 μm	[18]
C ₃ S and γ-C ₂ S	Compact	Carbonation box	57±3	94%	0.4	145 h	15%	Calcite, aragonite, aragonite.		C ₃ S: 60%, γ-C ₂ S: 76% [19]
C ₃ S, β-C ₂ S and γ-C ₂ S	Compact	Carbonation box	20	98%	0.13	24 h	0.4 MPa, 99.9%	β-C ₂ S: Aragonite dominated. C ₃ S: Calcite dominated. γ-C ₂ S: Aragonite and calcite dominated.		γ-C ₂ S: Highest, C ₃ S: Lowest [20]

^a Due to the differences in calculation methods of carbon sequestration rate among different references, the calcium carbonate yield given in the references is selected as the comparison object of carbon sequestration ability.

^b PCC, less crystalline calcium carbonate.

^c ACC, amorphous calcium carbonate.

具有较小的晶粒尺寸和较高的比表面积，无定形碳酸钙缺乏明显的晶体结构，球霰石晶体结构较为松散，这三者容易发挥填料作用。文石结晶性较好，方解石晶体结构规整，晶粒尺寸较大，这两者在促

进水化上的作用更为显著。值得注意的是，钢渣碳化直接胶结与固碳钢渣粉辅助胶凝材料对固碳产物碳酸钙的要求是不同的，PCC、方解石、ACC、文石、球霰石对水泥制品强度的贡献可按需调控^[21]。

对于用作辅助胶凝材料的矿物粉固碳, 颗粒间堆积是松散的, 因此对于压块制品破碎成粉或切片的研究方法对于粉状辅助胶材是不适用的。对此, 也有少量研究从颗粒角度出发分析了不同矿物固碳能力差异的原因, Zhao 等^[22-23]从分子动力学层面提出解释, γ -C₂S 表面水分子的吸附能高于 β -C₂S, CO₂ 仅在 γ -C₂S 表面有很强的吸附倾向, 从表面的 Ca 原子获得电子被活化。Zhao 等^[10]认为 γ -C₂S 表面随着钙离子浸出生成的碳酸钙阻碍了内部的反应。Mu 等^[11]认为 γ -C₂S 矿物表面形成了足够厚的硅胶层, 从而阻碍内部 Ca²⁺和外部 CO₃²⁻的接触, 从而减缓并最终停止碳化反应。颗粒态矿物固碳反应中的微观演化过程对其固碳速率有着深刻的影响, 微米尺度无损碳化单颗粒分析对深入了解矿物固碳速率变化及不同矿物固碳速率差异意义显著。

总之, 现有研究主要集中在矿物/钢渣粉压实、固碳、直接胶结用途的研究, 但对于面向辅助胶材应用的固碳钢渣粉要求进一步对颗粒碳化过程界面微观演化进行深入分析。本工作主要针对钢渣粉中的 3 种硅酸钙矿相, 对于微米尺度的单颗粒碳化反应速率及反应界面微观演化过程的研究, 揭示 3 种硅酸钙矿物固碳反应速率的差异及机理, 为后续调控反应过程提供理论依据。

1 实验

1.1 3 种硅酸钙矿物的烧制

γ -C₂S、 β -C₂S、C₃S 均通过固相烧结法制备。将干燥 24 h 后的 CaCO₃ 和 SiO₂ 按化学计量比均匀混合, 将混合物分别在 1350 °C(C₂S)和 1450 °C(C₃S)下烧结 3 h。随炉冷却, 得到自粉化的 γ -C₂S。制备 β -C₂S 时, 额外添加 0.1%B₂O₃, 急冷后经球磨机研磨成粉。制备 C₃S 时, 由于其高钙硅比, 需要重复混合-烧结-急冷-粉磨步骤 3 次。所烧制的 3 种单矿形貌见图 1~图 3。采用 XRD(X 射线衍射仪, D8-Discover)获得粉末的定性分析谱(见图 4)。定量分析通过 Bruker 的 TOPAS4.2 软件, 结果显示 γ -C₂S 粉末纯度可达 97.72%, β -C₂S 纯度可达 96.23%, C₃S 纯度为 94.18%。其杂质为微量的烧制原料碳酸钙分解产生的氧化钙和二氧化硅, 以及微量无定形相, 无定形相含量极少, 不足 1%。采用激光粒度分析仪对粉末粒径进行采集, γ -C₂S、 β -C₂S、C₃S 3 种矿物的平均粒径 D_{50} 分别为 46.69、44.54、48.73 μ m。

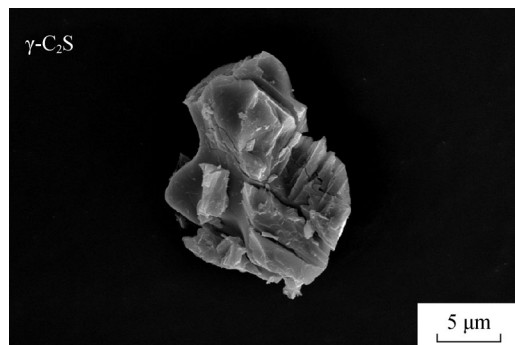


图 1 γ -C₂S 颗粒形貌图

Fig. 1 Morphology image of γ -C₂S particle

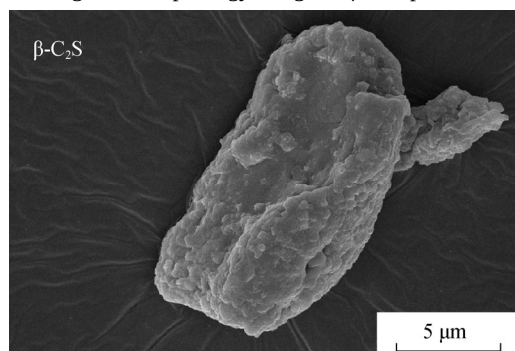


图 2 β -C₂S 颗粒形貌图

Fig. 2 Morphology image of β -C₂S particle

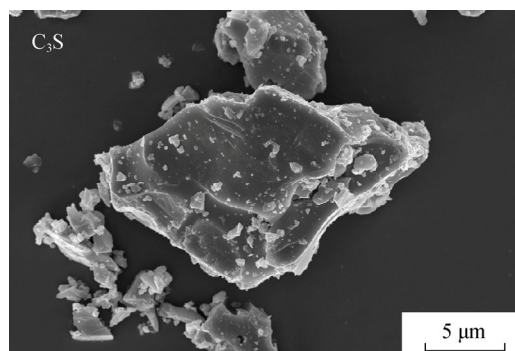


图 3 C₃S 颗粒形貌图

Fig. 3 Morphology image of C₃S particle

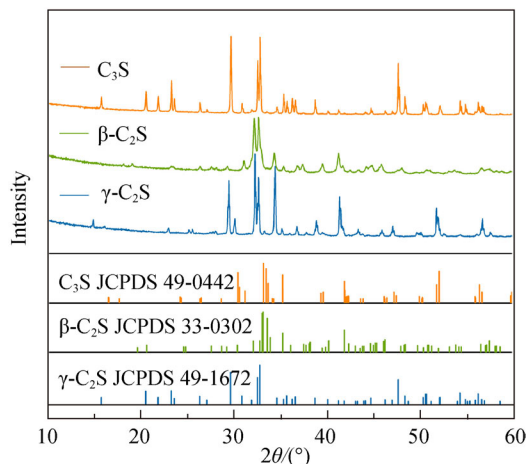


图 4 3 种烧制硅酸钙的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of three prepared calcium silicates

1.2 硅酸钙矿物的固碳方法

参考课题组前期固碳试验研究, 采用液固比 0.16^[24]。将 16%(质量分数)的去离子水均匀混合到单矿粉末中, 得到混合物。将混合物密闭避光置于室温环境中 24 h, 然后放入碳化箱中, 相对湿度 60%, CO₂ 体积分数 90%。设计时间梯度为 0、5、10、20 min 至 180 min 每 20 min 等梯度取样, 360 min 至 1440 min 每 360 min 等梯度取样, 及 2160、2880 min 取样。取样后, 将样品置于无水乙醇中 24 h, 以终止水合及固碳反应。随后, 将样品在 50 °C 烘箱中干燥去除无水乙醇。试验工艺如图 5 所示。

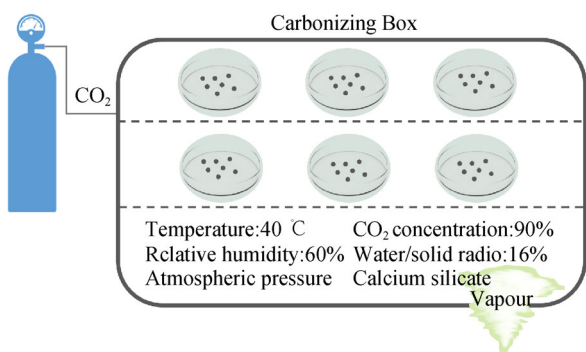


图 5 固碳试验工艺图

Fig. 5 Carbon sequestration process diagram

1.3 固碳反应产物表征方法

1.3.1 物相与矿物组成 通过 Nano Measurer 软件对 SEM 照片中的碳酸钙颗粒尺寸进行测量、统计, 得到颗粒宽高比。采用 XRD 测试样品, 测试范围 5°~60°(2 θ)。使用 Jade6.0 软件完成矿物成分的鉴定, 通过半峰高数据计算晶粒尺寸, 如式(1)所示^[14]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为平均晶粒尺寸, nm; γ 为系数, 0.89; λ 为测试中使用的衍射波长, 0.154 06 Å; $\beta_{1/2}$ 为衍射峰的半峰宽(FWHM), rad; θ 为衍射峰对应的衍射角, (°)。

此外, 通过添加 10%ZnO 作为内标, 在 TOPAS 4.2 软件上使用 Rietveld 方法进行定量分析, 获得不同碳化反应时间后的产物。

1.3.2 固碳率的测试和计算方法 使用同步热分析仪(TG, STA 449F5, 美国)测定碳酸钙的分解温度和含量(包括晶相、低结晶相和非晶相), 测试区间 30~1000 °C。测试前, 将样品粉末研磨, 置于 50 °C 烘箱中 24 h 烘干。称取粉末(约(10±1) mg)于刚玉坩

埚中, 并置于氮气气氛(50 mL/min)下, 以 10 °C/min 的加热速率测试。

对于烘干样品, 300 °C 之前为 C-S-H 脱水和无定形碳酸钙(ACC), 在 300~630 °C 范围内的损失归因于结晶性较差的碳酸钙(PCC), 630~680 °C 范围内的质量损失代表文石的分解, 在 680~850 °C 范围内的显著重量损失代表方解石的分解^[25]。

因此以 300~850 °C 温度区间 CO₂ 的质量损失数据为依据, 计算矿物的固碳率。如式(2)所示:

$$\theta = \frac{m_{300} - m_{850}}{m_{850}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: θ 为矿物的固碳率, %; m_{300} 和 m_{850} 分别为样品在 300 °C 和 850 °C 时的质量。

1.3.3 微区分析与元素分布 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Navo Nano SEM450, Thermo Scientific, 美国)分析矿物固碳反应后的微观形貌变化, 工作电压 15 kV。

采用高分辨透射电子显微镜(TEM, Talos F200X, Thermo Scientific, 美国)观察钢渣切片及碳酸钙晶体的参数信息。在 2 kV 加速电压下获得了高分辨率透射电子显微成像(HRTEM)和选定面积电子衍射(SAED)。

2 结果与讨论

2.1 3 种单矿的固碳反应速率对比

2.1.1 3 种单矿固碳速率的差异性 图 6~图 8 为 3 种矿物固碳反应不同时间后样品的 TG-DTG 曲线。图 9~图 10 为固碳率随时间的变化曲线。可以看出: 3 种矿物的固碳反应过程是不同的; 2 种 C₂S 的固碳率发展相似, C₃S 的最大固碳率显著较低, 且前期反应速度显著较高。

具体来看, γ -C₂S 具有最高的固碳率。在前 60 min, γ -C₂S 和 β -C₂S 固碳率发展相近, 分别达到 13.49% 和 13.18%。2 种 C₂S 的高速固碳阶段为前 180 min, 分别达到 31.61% 和 27.86%。180 min 之后, C₂S 的固碳率增长显著减缓, 并在 1080 min 时到达反应平台初期, 至 2880 min 时, 反应逐渐平衡。2880 min 时, γ -C₂S 与 β -C₂S 的固碳率分别为 47.40% 和 37.54%, 分别达到理论固碳率的 92.65% 和 73.38%, 两者的最大固碳率有一定差距。这种固碳率的差异受到颗粒表面的反应接触面影响, 在后文中进行详细介绍。另外, 通过 TG 曲线, 可以看出, β -C₂S 固碳样品的热损失变化过程更均匀, γ -C₂S 固碳样品的热损失曲线在 40、80、120 min

时存在跳跃变化。这种差异说明了 β - C_2S 固碳发展更为稳定。

与 C_2S 不同, C_3S 在反应 5 min 时即进入平台期, 随后固碳率保持基本不变。这是由于在颗粒态矿物与 CO_2 良好接触下, C_3S 的高钙硅比导致碳酸盐迅速沉淀。这种过快的反应速率使其反应较早停滞, 这与 Ashraf 等^[19]的研究结果一致, 他们认为不同矿物的固碳程度受到化学动力学控制和产物层扩散控制, 后者严重限制了矿物的反应能力。

2.1.2 固碳反应动力学分析 以固碳率变化间接表征矿物的固碳反应速率, 因此, 基于 2.1.1 节数据, 对固碳率随时间变化进行拟合分析, 结果如图 11~图 13 所示。 C_2S 的固碳反应符合 BoxLucas1 模型, 该模型可以描述气-固界面处矿物的碳化反应,

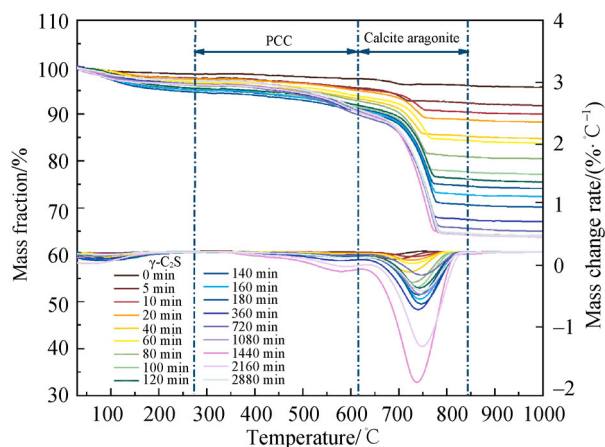


图 6 γ - C_2S 固碳反应不同时间后样品的 TG-DTG 谱
Fig. 6 TG-DTG curves of samples after different time of γ - C_2S carbon sequestration

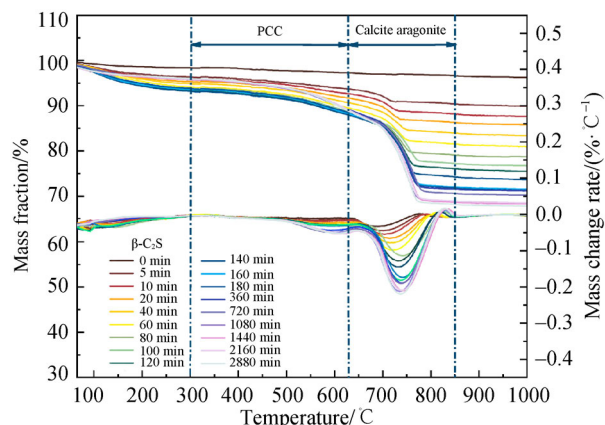


图 7 β - C_2S 固碳反应不同时间后样品的 TG-DTG 谱
Fig. 7 TG-DTG curves of samples after different time of β - C_2S carbon sequestration

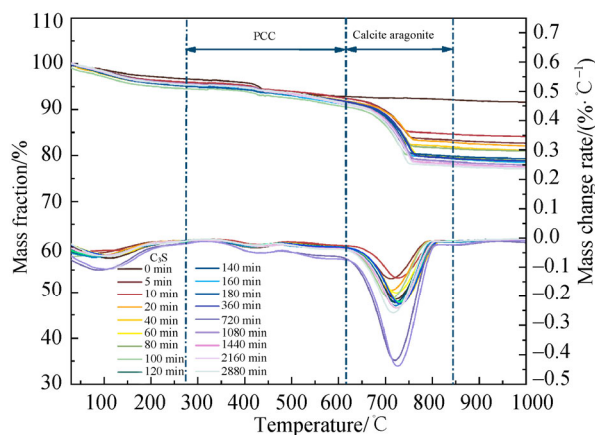


图 8 C_3S 固碳反应不同时间后样品的 TG-DTG 谱
Fig. 8 TG-DTG curves of samples after different time of C_3S carbon sequestration

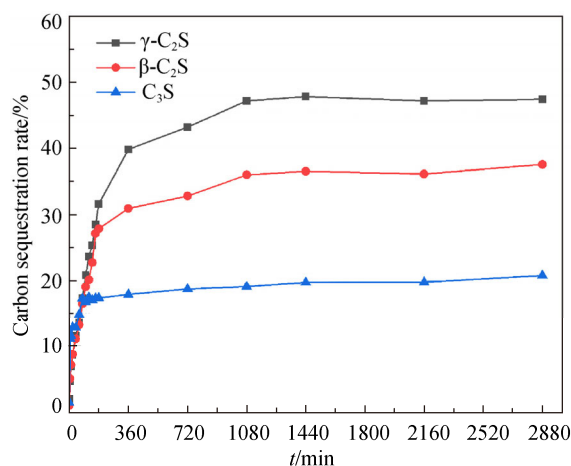


图 9 3 种矿物的固碳率随时间发展(0~2880 min)
Fig. 9 Carbon sequestration rates of the three minerals develop with time (0~2880 min)

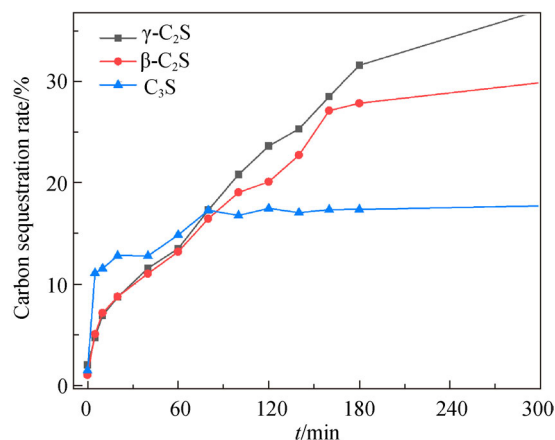
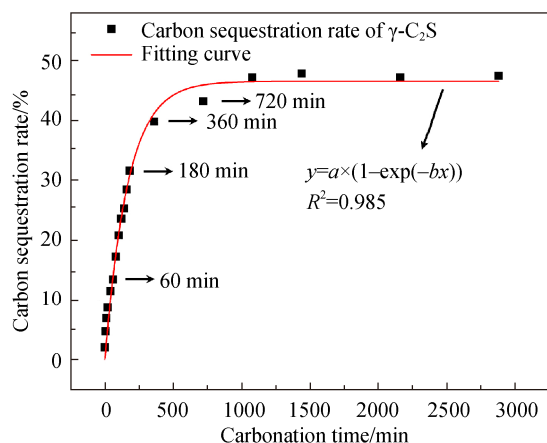
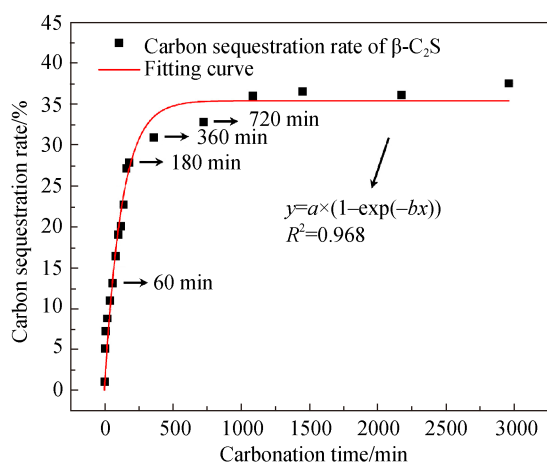
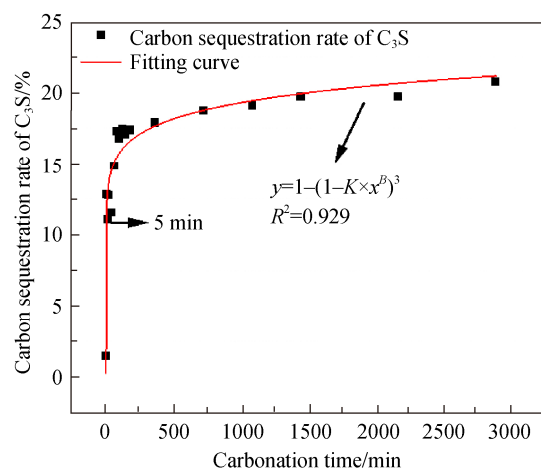


图 10 3 种矿物的早期固碳率随时间发展 (0~180 min)
Fig. 10 Early carbon sequestration rates of the three calcium silicates develop with time (0~180 min)

图 11 γ - C_2S 固碳反应动力学方程Fig. 11 Kinetic equation of γ - C_2S carbon sequestration图 12 β - C_2S 固碳反应动力学方程Fig. 12 Kinetic equation of β - C_2S carbon sequestration图 13 C_3S 固碳反应动力学方程Fig. 13 Kinetic equation of C_3S carbon sequestration

方程如下:

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad (3)$$

式中: a 、 b 为反应常数; y 为固碳率, %; x 为固碳

时间, min。

γ - C_2S 固碳反应的参数为 $a=(35.412 \pm 0.925 \ 3)$, $b=(0.008 \ 1 \pm 6.352 \ 5) \times 10^{-4}$; β - C_2S 固碳反应的参数为 $a=(46.538 \ 9 \pm 0.8783 \ 4)$, $b=(0.005 \ 99 \pm 3.298 \ 78) \times 10^{-4}$, 拟合度 R^2 值分别为 0.985, 0.968。可以看出, 碳酸化程度在前 180 min 急剧增加, 随后增长放缓, 到 12 h 时已开始进入平台期。良好的拟合结果表明 C_2S - CO_2 - H_2O 的反应体系遵循 Boxlucas1 模型。该模型为一级动力学模型, 说明该反应以气-固界面的吸附作用为主, 反应速率较高。由于反应条件保证了 CO_2 体积分数和环境湿度的恒定, 从而实现了 C_2S 固碳率与 C_2S 含量的一次方相关。这说明随着反应产物的表面堆积, 固碳率可能逐渐受限于离子迁移和溶解速率的控制。

但是, C_3S 固碳率发展不符合 Boxlucas1 吸附反应模型, 更符合缩核模型, 该模型的方程如式(4)^[26]:

$$y = 1 - (1 - Kx^B)^3 \quad (4)$$

式中: 动力学参数 $K=3.117$; $B=0.022$ 。缩核模型的基本特征在于化学反应在固体颗粒内部产物与未反应的固相界面上进行, 反应表面由外向内不断的向固体颗粒中心收缩, 未反应核逐渐缩小。

BoxLucas1 模型是一种描述固体表面溶解和扩散控制过程的模型^[27]。在这个模型中, 固体颗粒表面的 CO_2 扩散是速率控制步骤。在 C_2S 单矿固碳过程符合 BoxLucas1 模型, CO_2 在固体颗粒表面的吸附和扩散过程对于整体固碳速率起着决定性作用。缩核模型描述了固体表面上碳酸盐形成的过程^[26]。在这种模型中, 溶液中的碳酸盐在固体表面核化形成, 然后扩散到固体内部。 C_3S 单矿固碳过程符合缩核模型, 这表明碳酸盐在固体表面核化的速率是限制整体固碳速率的关键因素。3 种矿物反应模型的差异也间接证明了颗粒表面的产物微观演化的不同。2 种 C_2S 矿物固碳表面保留有效反应面积, 气体吸附扩散促进反应向颗粒外层持续进行。 C_3S 矿物固碳表面迅速形成致密产物层, 核化速率快, 固碳反应较快停滞, 但产物层内晶型会发生变化。

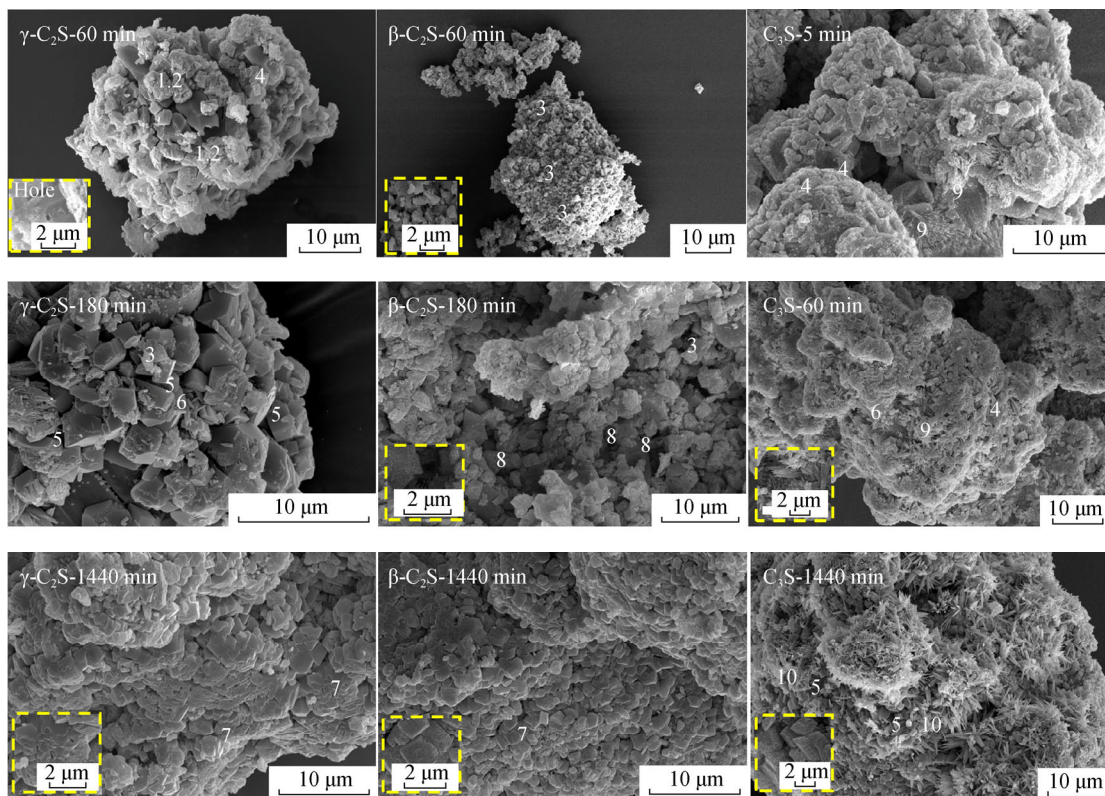
2.2 3 种硅酸钙矿物颗粒固碳过程的物相演变

2.2.1 固碳产物微观形貌演化

图 14 为 C_2S 颗粒在固碳反应 60、180、1440 min 时, 以及 C_3S 颗粒在固碳反应 5、60、1440 min 时随着碳酸钙的生长所呈现的形貌变化。反应初期, 方解石在 γ - C_2S 表面呈岛状分布, 在成核位点上首先完成单颗粒方解石的体积生长, 此时颗粒表面存在大量的 ACC。需要注意的是, 在阶梯状方解石的表面,

可以看见存在少量的孔洞缺陷。这是由于在单颗粒方解石在形成完整的棱面体结构之前, 不同生长程度的壁结构构成了涡流条件, 这导致溶液在此处供应反应溶质不均匀^[28]。180 min 时, 此时的数量主体为单颗粒发展完全的棱面体方解石, 表面嵌有少量的纺锤状文石, ACC 数量相对减少。随

着反应进行, 1440 min 时, 方解石颗粒之间出现共体生长现象。这种共体生长情况的持续发展会影响碳酸钙的结晶性, 从 XRD 谱中可以看见 1440 min 时(104)晶面的尖锐强峰, 然而 2160 min 时该峰强却略有减弱, 这说明在 1440 min 后这种生长破坏了其菱面体的结构。



Illustrations in the yellow box are partial enlargings. 1: nucleation site. 2: early reaction of single-grain calcite. 3: ACC. 4: stepped calcite. 5: ribohedral calcite. 6: spindle aragonite. 7: calcite adherent growth. 8: internal ribohedral calcite. 9: acicular aragonite. 10: flower-like aragonite.

图 14 3 种矿物固碳产物的形貌对比

Fig. 14 Morphology comparison of carbon sequestration products of three minerals

对于 β - C_2S 颗粒, 在反应 60 min 时, 可以看见碳酸钙颗粒密集生长, ACC 包覆 β - C_2S 颗粒形成包覆体。反应 180 min 时, 包覆体内层暴露出棱面体方解石结构, 包覆体表层为 ACC 结构, 这表明了碳酸钙多晶型产物中的棱面体方解石结构的生长与 ACC 的生成同时发生。由 180 min 至 1440 min 间, 碳酸钙颗粒持续向棱面体形态发展, 颗粒体积增长。与 γ - C_2S 反应后期相似, 由于方解石颗粒间的接触, 颗粒表面开始出现局部致密化, 表面的方解石形态被破坏, 但形态的改变并不能说明方解石晶型的改变^[29]。

对于 C_3S 颗粒, 与 2 种 C_2S 颗粒的产物生长规律表现出显著不同。在 5 min 时, C_3S 颗粒表面迅速形成大量针状文石和阶梯状方解石。在 60 min 时,

方解石与文石致密化生长, 覆盖在 C_3S 颗粒表面。1440 min 时, 针状文石发展为花状文石, 阶梯状方解石发展为棱面体方解石, 文石与方解石交叉密集生长。结合物相衍变规律分析, 可知 C_3S 迅速充分反应。文石的针状结构极易填充在方解石孔隙中, 形成致密的产物层, 减少了气固接触面, 不利于硅酸钙颗粒反应的持续进行。因此, 固碳率在前期迅速提升后停滞, 但碳酸钙的晶型在反应后期持续变化。

从碳酸钙的晶型、晶体生长、颗粒尺寸来看, 3 种矿物固碳反应中表现出显著的差别。总体可以分辨出, γ - C_2S 表面的方解石呈岛状分布, 且粒径较大, 导致暴露的未反应硅酸钙面积更大, 有利于后期反应进行。在整个反应过程中, 可见 β - C_2S 表面

的方解石粒径更小更致密, 而 C_3S 表面方解石孔隙中填满针状文石, 产物层致密, 不利于气体进入未反应硅酸钙内部。

2.2.2 固碳产物碳酸钙的晶型及随时间演化 图 15 为 3 种矿物固碳后碳酸钙产物的含量变化, 数据来源于 TG 不同温度区间的统计结果, 以 300~630 °C 热损失为 PCC 分解, 630~680 °C 范围内

为文石的分解, 680~850 °C 范围内为方解石。可以看出, $\gamma-C_2S$ 、 $\beta-C_2S$ 、 C_3S 3 种矿物碳化后生成的主要碳酸钙晶型为方解石, 其次为结晶性较差的碳酸钙和文石。2 种 C_2S 固碳形成的 3 种碳酸钙含量随反应时间增加, 均呈逐渐增加趋势, 方解石增加最多。而 C_3S 在反应初期即形成大量方解石, 随后方解石增量较小。

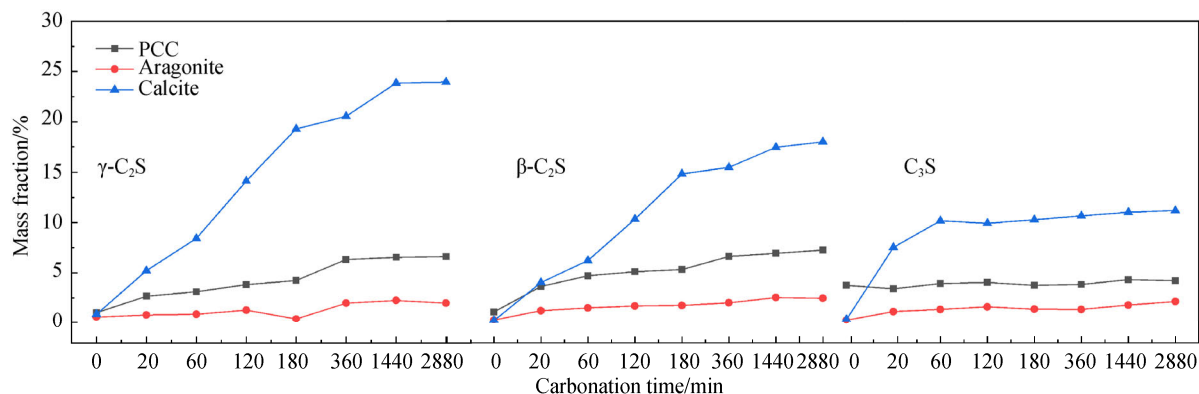


图 15 3 种硅酸钙矿物碳化后 $CaCO_3$ 晶型含量变化

Fig. 15 Change of $CaCO_3$ crystal type content after carbonation of three calcium silicates

图 16~图 18 为 3 种矿物固碳反应中样品的 XRD 谱。可见, 2440 min 充分反应时, 方解石是 2 种 C_2S 矿物固碳后的主要产物, 然而, 此时 C_3S 对应的 XRD 谱中仍保留有强烈的反应物 C_3S 特征峰以及文石峰。由图 19~图 20 可见, 最强烈的峰为 29.8° 处的方解石(104)晶面所对应的特征峰, $\gamma-C_2S$ 样品中该峰最尖锐处于 1440 min 时, $\beta-C_2S$ 样品中该峰最尖锐处于 720 min 时。图 21 中, 在 C_3S 反应初期, 迅速形成相对较弱的 29.8° 方解石特征峰及明显的 34.1° 文石特征峰, 随着反应时间的延长, 34.1° 文石峰在 60 min 时消失, 相应的, 29.8° 方解石峰显著增强, 表明了文石向方解石的转变。

2.2.3 固碳产物碳酸钙晶粒尺寸和结构演变 依据 XRD 结果, 可见 29.4° 处的结晶峰(104)面为矿物颗粒固碳反应中碳酸钙的强峰, 选取该峰对方解石的晶粒尺寸生长进行分析。

如图 19 所示, $\gamma-C_2S$ 、 $\beta-C_2S$ 在 48 h 的固碳反应时间内, 碳酸钙产物中方解石的晶粒尺寸均呈现先上升后下降再平衡的趋势。 $\gamma-C_2S$ 固碳反应生成的 $CaCO_3$ 晶粒尺寸在 180 min 内从 33.19 nm 生长至 62.92 nm, 随后略有下降, 平衡时为 57.25 nm 左右。 $\beta-C_2S$ 固碳反应生成的 $CaCO_3$ 晶粒尺寸在 180 min 内从 31.20 nm 生长至 57.98 nm, 随后略有下降, 平衡时为 50.21 nm 左右。相比下, $\beta-C_2S$ 生成的方解石晶粒尺寸发展更为稳定。 C_3S 固碳反应的 $CaCO_3$

晶体迅速生长, 在 100 min 时达到最大值 47.11 nm, 整体发展较为平缓, 平衡时为 43.36 nm 左右。 $\gamma-C_2S$ 颗粒表面上生成的方解石晶粒尺寸更大, 这可能与非均质成核有关^[30]。而 $\beta-C_2S$ 上的方解石成核速率较高, 晶粒尺寸较小。反应后期晶粒尺寸减小的现象, 可能是由于反应后期碳酸钙的颗粒接触导致的。从材料学的角度来看, 纳米尺度上的晶粒细化是有利的, 会导致材料的晶界数量增加, 由于晶界强度高于晶内强度, 材料的力学强度会提高^[31]。

为了进一步将形态信息与晶体的晶体学参数联系起来, 对方解石产物进行了 TEM, HRTEM 和 SAED 分析。单个方解石显示出强烈的晶体特征, 晶面清晰的晶格条纹和 SAED 图案证实了碳酸钙颗粒良好的结晶性质。对于 $\gamma-C_2S$ 颗粒(见图 20), 反应 60 min 时, 产物碳酸钙晶格间距为 2.08 Å, 对应的衍射花纹为其(202)晶面, 而反应 1440 min 时, 发展为(104)晶面, 晶格间距为 3.04 Å。 $\beta-C_2S$ 颗粒(见图 21), 反应 60 min 时, 产物碳酸钙晶格间距为 1.87 Å, 对应的衍射花纹为其(116)晶面, 而反应 1440 min 时, 其(104)晶面占据优势, 晶格间距为 3.04 Å。方解石是碳酸钙晶型中热力学最稳定的晶型, 其中, (104)面由 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 交错排列组成, 是热力学最稳定的晶面, 该晶面极易形成。结果表明了在固碳反应环境 pH 值、 Ca^{2+} 浓度因素变化的平衡过程中, 产物碳酸钙晶体向热力学稳定发展的倾向。

2.3 3 种单矿的固碳速率差异性机理分析

综合 3 种矿物的微观结构发展比较分析, 将颗粒表面的碳酸钙晶体生长及其与硅酸钙的晶界发展总结在图 22 中。从本工作所观察到的现象可见, 在 γ - C_2S 、 β - C_2S 颗粒表面沉积的主要为方解石, 而 C_3S 颗粒表面沉积的碳酸钙还包含大量的文石。碳酸钙的生长主要包括外延生长和地幔生长, 但不同矿物颗粒表面上的生长顺序不同。在 γ - C_2S 界面面上的生长过程主要为外延生长向地幔生长转变, 而在 β - C_2S

界面上的扩展主要为地幔生长向外延生长的转变。这种生长差异导致 γ - C_2S 固碳颗粒保留了充分的气体通道, 对其后期反应极其有利。另一方面, β - C_2S 界面面上的地幔生长导致了更为均衡的生长过程和更稳定的产物尺寸。另外, C_3S 颗粒表面沉积大量文石和方解石, 针状文石与棱面体方解石的复合结构对其反应停滞造成了显著影响。固碳过程中, 硅酸钙颗粒表面上的方解石的演变受到晶粒生长和晶粒尺寸减小的竞争控制^[32]。

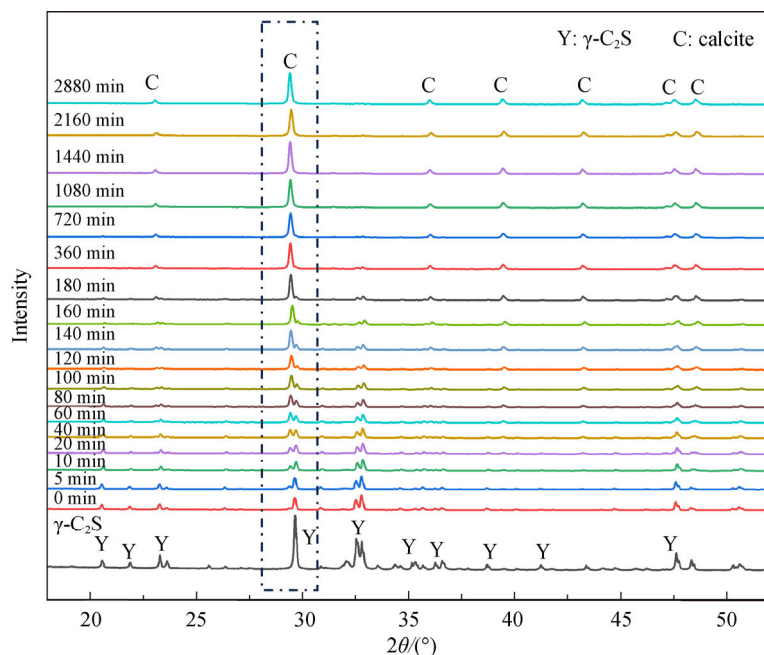


图 16 γ - C_2S 矿物不同固碳时间后样品的 XRD 谱

Fig. 16 XRD patterns of samples after different time of γ - C_2S carbon sequestration

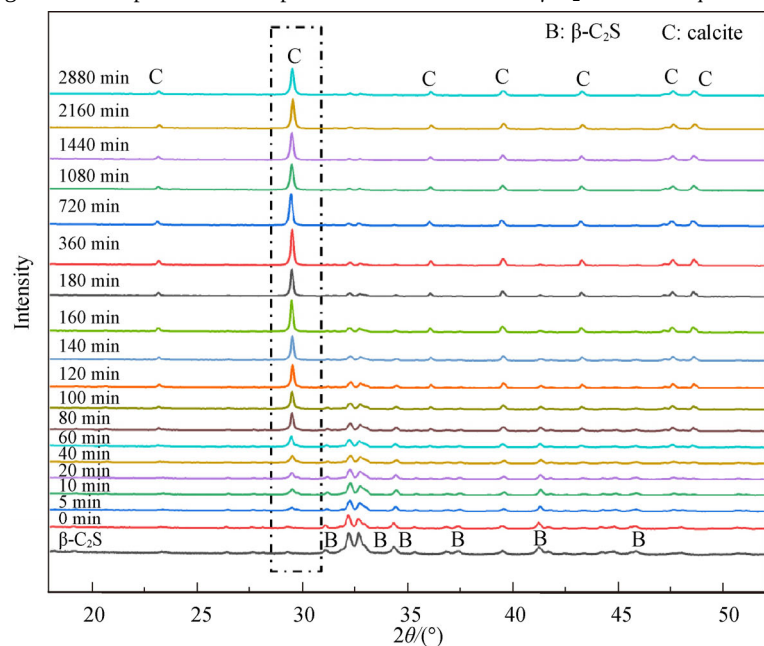


图 17 β - C_2S 矿物不同固碳时间后样品的 XRD 谱

Fig. 17 XRD patterns of samples after different time of β - C_2S carbon sequestration

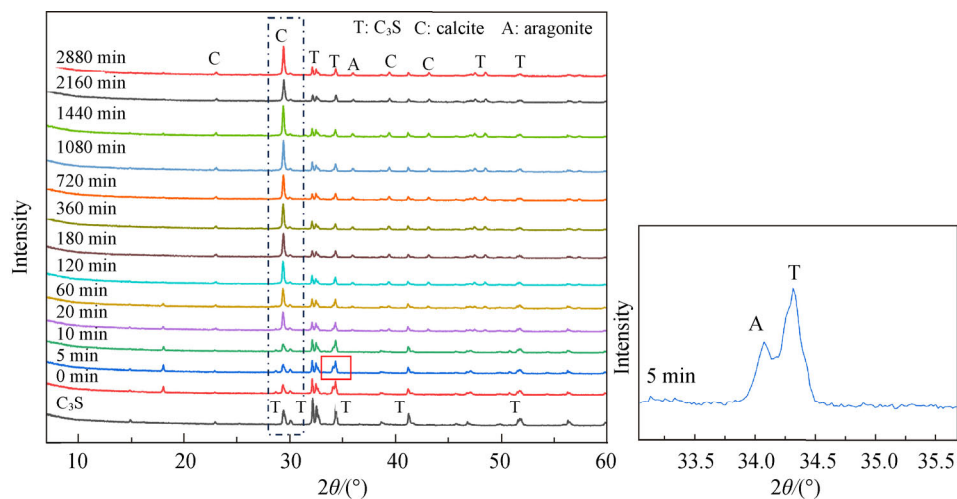
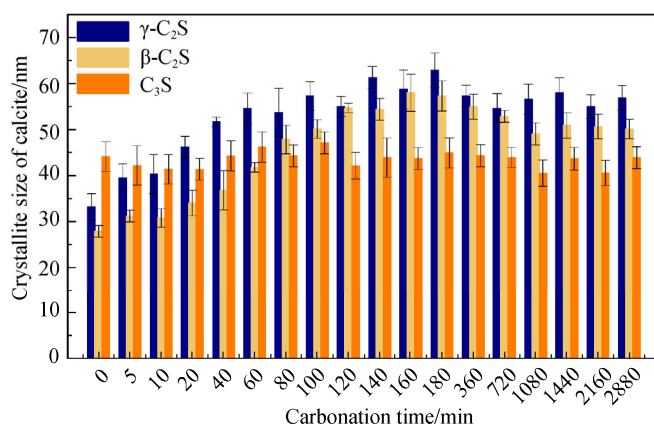
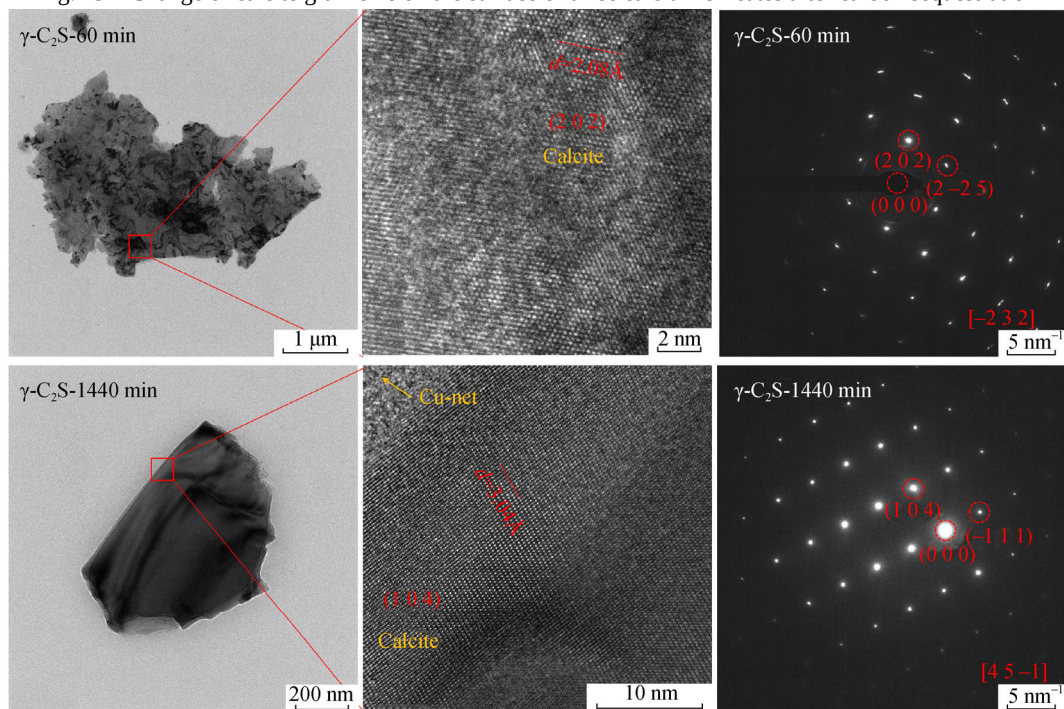
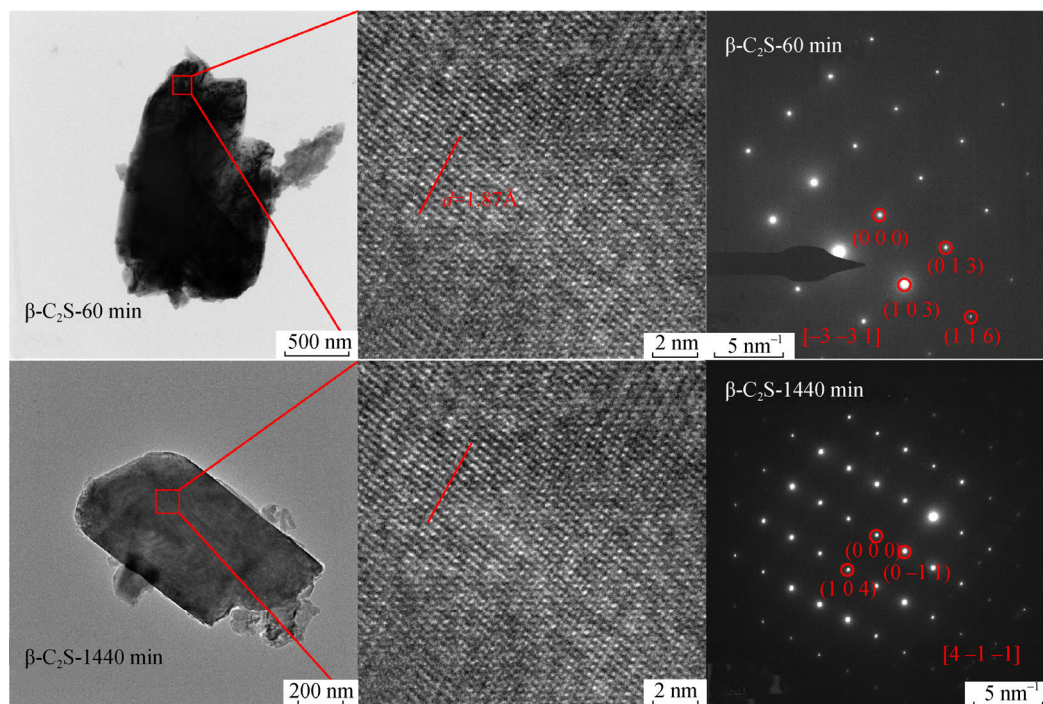
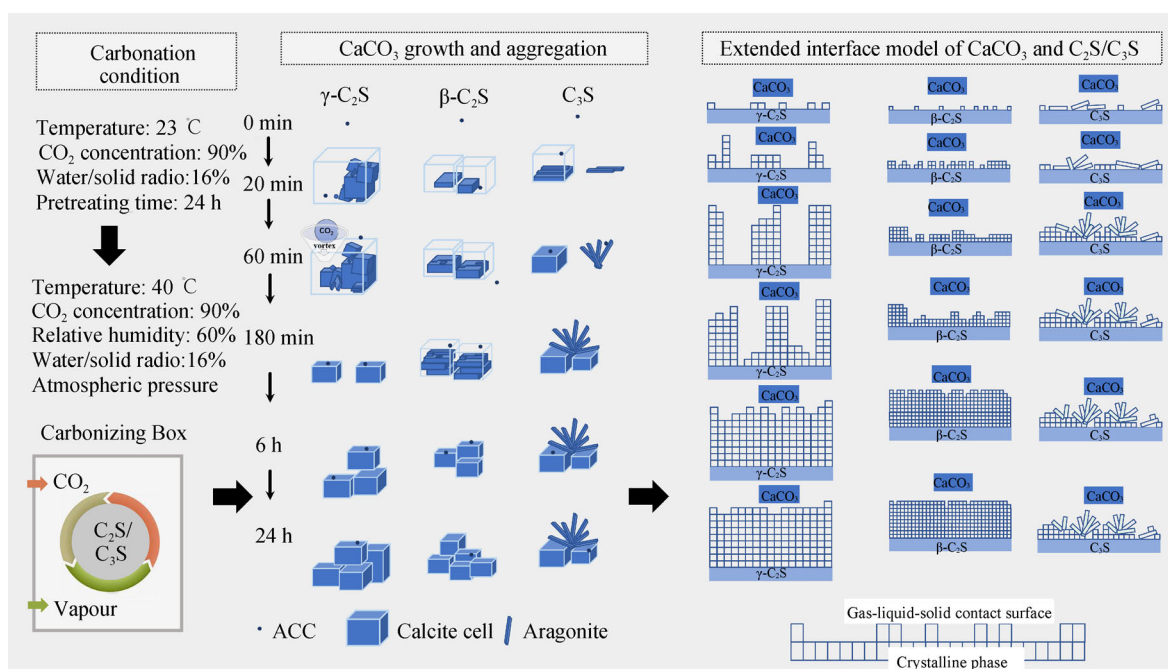
图 18 C_3S 矿物不同固碳时间后样品的 XRD 谱Fig. 18 XRD patterns of samples after different time of C_3S carbon sequestration

图 19 3 种硅酸钙矿物固碳后颗粒表面的方解石晶粒尺寸变化

Fig. 19 Change of calcite grain size on the surface of three calcium silicates after carbon sequestration

图 20 $\gamma-C_2S$ 固碳颗粒表面方解石的 TEM 照片Fig. 20 TEM images of calcite on the surface of carbonated $\gamma-C_2S$ particle

图 21 β -C₂S 固碳颗粒表面方解石的 TEM 照片Fig. 21 TEM images of calcite on the surface of carbonated β -C₂S particle图 22 3 种固碳硅酸钙颗粒表面 CaCO₃ 生长示意图Fig. 22 Growth diagram of CaCO₃ on the surface of three carbonated calcium silicate particles

3 结论

烧制了 γ -C₂S、 β -C₂S 和 C₃S 3 种硅酸钙矿物对比了它们的固碳速率, 以及矿物颗粒表面固碳产物碳酸钙的形貌、晶体结构、生长特点等, 解析了固碳速率差异的机理。主要结论如下:

1) γ -C₂S 可达到的固碳率最高, 固碳 2880 min 时固碳率为 47.40%, 达到理论固碳量的 92.65%, 在反应后期仍具有暴露的反应面; β -C₂S 固碳过程, 固碳率增长及其产物碳酸钙聚集体的粒径、晶粒尺寸、结构分布均相对稳定; C₃S 固碳反应速率最快, 由于其高反应活性, 在反应进行 5 min 后迅速停滞,

随后固碳率增长缓慢，但表层碳酸钙产物晶型会随时间变化；

2) γ - C_2S 及 β - C_2S 的固碳反应过程符合 BoxLucas1 模型。前 60 min 是 γ - C_2S 及 β - C_2S 的快速固碳阶段，在 180 min 和 360 min 分别出现反应速率减缓拐点，360 min 时开始进入反应平台期； C_3S 的固碳反应符合缩核反应模型，在反应 5 min 后几乎停滞。3 种矿物固碳生成的方解石均趋向 (104) 菱形面生长，方解石在生长过程中受到晶粒生长和晶粒尺寸减小的竞争控制；

3) γ - C_2S 及 β - C_2S 的固碳产物碳酸钙主要为方解石， C_3S 的固碳产物碳酸钙还含有相对较多的文石； γ - C_2S 颗粒表面的碳酸钙产物生长规律呈外延生长到地幔生长转变，前期的外延生长导致了更多的反应面，同时使方解石晶粒尺寸变大； β - C_2S 颗粒表面的碳酸钙产物生长规律呈地幔生长到外延生长，前期的地幔生长导致了较密集的成核，后期反应能力较差，但晶粒尺寸发展更稳定； C_3S 表面方解石与文石交杂生长，针状文石与砖状方解石的复合结构阻碍了气-固接触反应。

本工作的重点在于通过构建 3 种矿物颗粒在固碳过程中的微观结构变化与固碳速率的关联。据此，后续研究可以通过计算对碳酸钙晶体形成过程及其与固碳进程的内在机理进行进一步的研究。不同碳酸钙的晶体结构对二氧化碳传输的影响是一个复杂的问题，涉及到晶体结构对分子扩散和反应速率的影响。晶体结构的不同可能影响二氧化碳分子在晶体中的扩散速率、吸附能力以及与晶体表面的相互作用，从而影响二氧化碳的传输速率，通过这些计算和模拟研究，可以更深入地理解不同碳酸钙晶体结构对二氧化碳传输的影响机制，为研究矿物固碳调控、碳循环等课题提供重要的参考和指导。

参考文献:

- [1] GAO W H, ZHOU W T, LYU X J, et al. Comprehensive utilization of steel slag: A review[J]. Powder Technol, 2023, 422: 118449.
- [2] ZHANG J Y, YU X F, DING S S, et al. Lignite-steel slag constructed wetland with multi-functionality and effluent reuse[J]. J Environ Manage, 2024, 353: 120183.
- [3] ZHANG Q, YU X Y, YANG Y Q, et al. Enhanced ammonia removal in tidal flow constructed wetland by incorporating steel slag: Performance, microbial community, and heavy metal release[J]. Sci Total Environ, 2024, 922: 171333.
- [4] RUI Y F, QIAN C X, ZHANG X, et al. Different carbon treatments for steel slag powder and their subsequent effects on properties of cement-based materials[J]. J Clean Prod, 2022, 362: 132407.
- [5] RUI Y F, QIAN C X. CO_2 -fixing steel slag on hydration characteristics of cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2022, 354: 129193.
- [6] ZHANG X, QIAN C X, MA Z Y, et al. Study on preparation of supplementary cementitious material using microbial CO_2 fixation of steel slag powder[J]. Constr Build Mater, 2022, 326: 126864.
- [7] DHANDAPANI Y, SANTHANAM M, KALADHARAN G, et al. Towards ternary binders involving limestone additions—A review[J]. Cem Concr Res, 2021, 143: 106396.
- [8] CHO S, SUH H, IM S, et al. Characteristic microstructural phase evolution and the compressive strength development mechanisms of tricalcium silicate pastes under various initial carbonation curing environments[J]. Constr Build Mater, 2023, 409: 133866.
- [9] RAMEZANIANPOUR A A, GHASVAND E, NICKSERESHT I, et al. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes[J]. Cem Concr Compos, 2009, 31(10): 715–720.
- [10] ZHAO S X, LIU Z C, WANG F Z. Carbonation reactivity enhancement of γ - C_2S through biomineralization[J]. J CO_2 Util, 2020, 39: 101183.
- [11] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z, et al. Carbonation characteristics of γ -dicalcium silicate for low-carbon building material[J]. Constr Build Mater, 2018, 177: 322–331.
- [12] WANG D, XIONG C, LI W Z, et al. Growth of calcium carbonate induced by accelerated carbonation of tricalcium silicate[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8(39): 14718–14731.
- [13] MEI K Y, CHENG X W, ZHANG H, et al. The coupled reaction and crystal growth mechanism of tricalcium silicate (C_3S): An experimental study for carbon dioxide geo-sequestration wells[J]. Constr Build Mater, 2018, 187: 1286–1294.
- [14] WANG D, CHANG J. Comparison on accelerated carbonation of β - C_2S , $Ca(OH)_2$, and C_4AF : Reaction degree, multi-properties, and products[J]. Constr Build Mater, 2019, 224: 336–347.
- [15] WANG D, FANG Y F, ZHANG Y Y, et al. Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β - C_2S [J]. J CO_2 Util, 2019, 34: 149–162.
- [16] JIANG T, CUI K, CHANG J. Development of low-carbon cement: Carbonation of compounded C_2S by β - C_2S and γ - C_2S [J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 105071.
- [17] CHANG J, FANG Y F, SHANG X P. The role of β - C_2S and γ - C_2S in carbon capture and strength development[J]. Mater Struct, 2016; 49(10): 4417–4424.
- [18] CHEN T F, XU P, GAO X J, et al. New sights in early carbonation of calcium silicates: Performance, mechanism and nanostructure[J]. Constr Build Mater, 2022, 314(7):125622.
- [19] ASHRAF W, OLEK J. Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach[J]. J CO_2 Util, 2018, 23: 61–74.
- [20] 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.
- [21] ZHAO D Q, WILLIAMS J M, LI Z Z, et al. Hydration of cement pastes with calcium carbonate polymorphs[J]. Concr Cem Res, 2023, 173: 107270.
- [22] ZHAO M C, LU L N, TAO Y, et al. Adsorption behavior of carbonic acid on γ -dicalcium silicate surface from molecular simulations[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(1): 564–576.
- [23] ZHAO M C, RAO M J, WANG F Z, et al. Density functional

- simulation of adsorption behavior within the dicalcium silicate-accelerated carbonation system[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2022, 10(50): 16825–16832.
- [24] 张霄, 钢渣固定烟气二氧化碳制备辅助胶凝材料的量产技术工艺[D]. 南京: 东南大学, 2023.
- Zhang Xiao, Mass production technology of auxiliary cementing material prepared by carbon dioxide from steel slag fixed flue gas[D]. Nanjing: Southeast University, 2023.
- [25] ZAJAC M, SKIBSTED J, LOTHENBACH B, et al. Effect of sulfate on CO₂ binding efficiency of recycled alkaline materials[J]. Cem Concr Res, 2022, 157: 106804.
- [26] Chang EE, Pan SY, Chen YH, et al. Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed[J]. J Hazard Mater, 2012, 227: 97–106.
- [27] Vianey GBB, Eli GBO, Guillermina F.F, et al, Multimeric System of RGD-Grafted PMMA-Nanoparticles as a Targeted Drug-Delivery System for Paclitaxel[J]. Curr Pharm Design 2017, 23: 3415–3422.
- [28] [俄]A·契尔诺夫. 现代晶体学 3: 晶体生长[M]. 吴自勤, 洪永炎, 高琛, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2019.
- [29] CHENG B, LEI M, YU J G, et al. Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction[J]. Mater Lett, 2004, 58(10): 1565–1570.
- [30] HE P P, DRISSI S, HU X, et al. Investigation on the influential mechanism of FA and GGBS on the properties of CO₂-cured cement paste[J]. Cem Concr Compos, 2023, 142: 105186.
- [31] BERGER A, EBERT A, RAMSEYER K, et al. Dolomite microstructures between 390° and 700°C: Indications for deformation mechanisms and grain size evolution[J]. J Struct Geol, 2016, 89: 144–152.
- [32] AUSTIN N, EVANS B. The kinetics of microstructural evolution during deformation of calcite[J]. J Geophys Res, 2009, 114(B9): 006138.

Mechanism Investigation and Difference in Carbon Sequestration Rates of Granular γ -C₂S, β -C₂S and C₃S Minerals

XU Yangfan^{1,2}, QIAN Chunxiang^{1,2}, PEI Jiawei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. Research Center for Green Construction Materials & Carbon Utilization, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Introduction Mineral carbon sequestration is a crucial area of research in both environmental protection and industry. While much of the existing research has focused on the direct carbon sequestration of minerals to enhance cementation properties, there is a gap in understanding the interface micro-structure evolution of mineral powder particles during the carbonization process for the use of supplementary cementing materials. This study delves into the investigation of three calcium silicate minerals found in steel slag, examining the single-particle carbonization reaction rate and the micro-evolution process of the reaction interface at a micron scale. The goal is to uncover the differences and mechanisms behind the carbon fixation reaction rates of these three calcium silicate minerals.

Methods Three types of calcium silicate minerals, namely γ -C₂S, β -C₂S, and C₃S, were prepared using the sintering method. A time gradient experiment was conducted on these minerals, and the evolution of multi-scale products was observed and analyzed through various microscopic techniques. Quantitative analysis using XRD and TG-DTG was employed to compare the carbon sequestration rates of the three minerals, and reaction equations were constructed through fitting analysis. The morphology, crystal structure, and growth characteristics of calcium carbonate products during the carbon sequestration reactions of the three minerals were analyzed using SEM, TEM, and crystal size calculations. The correlation between the differences in carbon sequestration rates among the three minerals and the evolution of micro-structure was elucidated.

Results and discussion γ -C₂S had the highest carbon sequestration rate, which was 47.40% after 2880 min of carbon sequestration, reaching 92.65% of the theoretical carbon sequestration, and still had an exposed reaction surface at the later stage of the reaction. During the carbon sequestration process of β -C₂S, the carbon sequestration rate increases and the particle size, grain size and structure distribution of the product calcium carbonate aggregate are relatively stable. C₃S has the highest carbon sequestration rate. Due to its high reactivity, C₃S stagnates rapidly after 5 min, and then the carbon sequestration rate increases slowly, but the crystal shape of surface calcium carbonate products changes with time.

The carbon sequestration reaction processes of γ -C₂S and β -C₂S conform to BoxLucas1 model. The first 60 min is the rapid carbon sequestration stage of γ -C₂S and β -C₂S, and the inflection point of reaction rate reduction occurs in 180 min and 360 min respectively, and the reaction plateau begins at 360 min. The carbon sequestration reaction of C₃S is consistent with the nuclear shrinkage reaction model, and almost stops after 5 min. The calcite produced by the three minerals tend to grow on the (104) rhomboid plane, and the growth of calcite is controlled by the competition between grain growth and grain size reduction.

γ -C₂S and β -C₂S carbon fixation product calcium carbonate is mainly calcite, C₃S carbon fixation product calcium carbonate also contains relatively more aragonite. The growth of calcium carbonate products on the surface of γ -C₂S particles shows a transition from epitaxial growth to mantle growth. The epitaxial growth in the early stage leads to more reaction surfaces and increases the grain

size of calcite. The growth of calcium carbonate products on the surface of β -C₂S particles is from mantle growth to epitaxial growth. The mantle growth in the early stage leads to denser nucleation, and the reaction ability is poor in the later stage, but the grain size development is more stable. On the surface of C₃S, calcite and aragonite are mixed, and the composite structure of acicular aragonite and brick calcite hinders the gas-solid contact reaction.

Conclusions The development rules of carbon sequestration rate of γ -C₂S and β -C₂S are similar, and both conform to BoxLucas1 model; The calcium carbonate crystals on the surface of the two C₂S particles are dominated by calcite, and tend to grow more preferentially on the (104) thermo-dynamically stable surface. The calcium carbonate on the surface of γ -C₂S particles grows from mantle to epitaxial. The epitaxial growth in the early stage leads to a larger reaction contact surface, and it still has reactive activity in the late stage, and the calcite grain size is larger. However, β -C₂S epitaxial growth to mantle growth, the early mantle growth led to denser nucleation, the late reaction ability is poor, the grain size development is more stable. Due to its high calcium content, C₃S has the fastest carbon sequestration reaction at the initial stage, and quickly stops after 5 minutes of reaction, which conforms to the nuclear shrinkage reaction model. C₃S presents different product evolution rules: In the early stage of carbon sequestration reaction, acicular aragonite and cubic calcite on the surface of C₃S are mixed, and its dense structure causes premature stagnation of carbon sequestration reaction. As the reaction proceeds, aragonite is transformed into calcite.

Keywords dicalcium silicate; tricalcium silicate; carbon sequestration; calcium carbonate; crystal growth