



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116573910 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 11

(21) 申请号 202310564183.9

(22) 申请日 2023.05.18

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 张玲玲 陈兆厚 唐子安 苍大强

刘洋 景晓环 何冰阳

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

专利代理师 岳野

(51) Int. Cl.

C04B 28/08 (2006.01)

C04B 40/02 (2006.01)

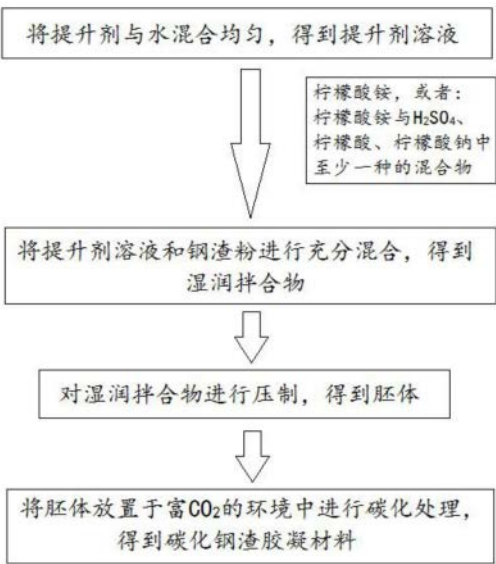
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法,属于建筑材料技术领域,能够提升碳化钢渣块的性能和对CO₂的封存量;该方法包括:S1、将提升剂与水混合均匀,得到提升剂溶液;所述提升剂为柠檬酸铵,或者柠檬酸铵与H₂SO₄、柠檬酸、柠檬酸钠中至少一种的混合物;S2、将所述提升剂溶液和钢渣粉进行充分混合,得到湿润拌合物;S3、对所述湿润拌合物进行压制,得到胚体;S4、将所述胚体放置于富CO₂的环境中进行碳化处理,得到碳化钢渣胶凝材料;高强度碳化钢渣胶凝材料的抗压强度为99-108MPa,每百克钢渣粉的CO₂吸收量为16.2-17g,孔隙率为14.0-15.1%。



1. 一种高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括:
S1、将提升剂与水混合均匀,得到提升剂溶液;
所述提升剂为柠檬酸铵,或者柠檬酸铵与 H_2SO_4 、柠檬酸、柠檬酸钠中至少一种的混合物;
S2、将所述提升剂溶液和钢渣粉进行充分混合,得到湿润拌合物;
S3、对所述湿润拌合物进行压制,得到胚体;
S4、将所述胚体放置于富 CO_2 的环境中进行碳化处理,得到碳化钢渣胶凝材料。
2. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述提升剂的加入量占钢渣粉的0.1-2.0wt%。
3. 根据权利要求2所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述提升剂溶液与所述钢渣粉的质量比为1:5-10。
4. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,当提升剂为所述混合物时, H_2SO_4 与柠檬酸铵质量比为0-1:3,柠檬酸和/或柠檬酸钠与柠檬酸铵质量比为0-1:2。
5. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中压制的压强为5MPa~10MPa,保压时间为1min~2min。
6. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,步骤S4中,碳化处理的碳化压力为0.1MPa~0.5MPa, CO_2 浓度为10%~100%,碳化时间为1h~24h,碳化温度为30℃~60℃,碳化处理时的相对湿度为50%~98%。
7. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述钢渣粉的粒径不超过0.3mm。
8. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述胚体为直径和高均为20mm的圆柱体。
9. 根据权利要求1所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述提升剂溶液中,柠檬酸铵和水的质量比为1:45。
10. 一种高强度碳化钢渣胶凝材料,其特征在于,所述高强度碳化钢渣胶凝材料采用权利要求1-9任一所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法制备得到;
所述高强度碳化钢渣胶凝材料的抗压强度为99-108MPa,每百克钢渣粉的 CO_2 吸收量为16.2-17g,孔隙率为14.0-15.1%。

一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料技术领域,尤其涉及一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法。

背景技术

[0002] 中国是钢铁生产的主要国家,目前中国每年钢铁的生产总量占到世界生产总量的50%左右,大量的钢铁生产量伴随着大量的钢渣的产生,中国作为钢铁生产的主要大国的同时也成为了钢渣废物的生产大国,自2016年中国每年的钢渣产量就超过了1亿吨,近10年来我国累计钢渣排放量达到了7亿吨。与其他国家相比,中国的钢渣利用率相对较低,其值低于30%。大量的钢渣堆存处置即浪费土地、矿产资源,又污染环境,企业还需要为此支付高昂的环保税。同时钢铁厂作为CO₂的主要排放源,每年来自钢铁厂的CO₂排放量占到了总CO₂排放的6-7%,地位仅次于发电厂和水泥厂。

[0003] 目前钢渣的应用主要集中在道路基层填料、生产水泥的掺合料等领域,主要是利用钢渣中含有水硬性成分(β -C2S),但这并没有完全发挥钢渣中产生强度的活性组分。钢渣中 γ -C2S组分占比最大,但该组分并不具有水活性。与此同时, γ -C2S组分具有很强的碳化活性并且在短时间内迅速硬化,因此目前碳化钢渣制建筑材料引起了很大的关注。钢渣也是CO₂捕集和储存是一种有效的方法,钢渣中的钙组分和CO₂反应生成稳定的碳酸钙,起到了永久固碳的作用,减少了CO₂的排放和温室效应。

[0004] 目前钢渣碳化生产低品位的钢渣砖已取得一定研究成果,但是碳化由外到内的反应特性使得钢渣制品表层过早致密化,限制了CO₂向制品内部的传输,导致内部反应程度较低,进而降低了钢渣制品的力学性能,限制了其应用领域。

[0005] 因此,有必要研究一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法来应对现有技术的不足,以解决或减轻上述一个或多个问题。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明提供了一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法,能够提升碳化钢渣块的性能和对CO₂的封存量。

[0007] 一方面,本发明提供一种高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,所述方法包括:

[0008] S1、将提升剂与水混合均匀,得到提升剂溶液;

[0009] 所述提升剂为柠檬酸铵,或者柠檬酸铵与H₂SO₄、柠檬酸、柠檬酸钠中至少一种的混合物;

[0010] S2、将所述提升剂溶液和钢渣粉进行充分混合,得到湿润拌合物;

[0011] S3、对所述湿润拌合物进行压制,得到胚体;

[0012] S4、将所述胚体放置于富CO₂的环境中进行碳化处理,得到碳化钢渣胶凝材料。

[0013] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述提升剂的加入量占钢渣粉的0.1-2.0wt%。

[0014] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述提升剂溶液与所述钢渣粉的质量比为1:5-10。

[0015] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,当提升剂为所述混合物时, H_2SO_4 与柠檬酸铵质量比为0-1:3,柠檬酸和/或柠檬酸钠与柠檬酸铵质量比为0-1:2。

[0016] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,步骤S3中压制的压强为5MPa~10MPa,保压时间为1min~2min。

[0017] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,步骤S4中,碳化处理的碳化压力为0.1MPa~0.5MPa, CO_2 浓度为10%~100%,碳化时间为1h~24h,碳化温度为30℃~60℃,碳化处理时的相对湿度为50%~98%。

[0018] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述钢渣粉的粒径不超过0.3mm。

[0019] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述胚体为直径和高均为20mm的圆柱体。

[0020] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述提升剂溶液中,柠檬酸铵和水的质量比为1:45。

[0021] 另一方面,本发明提供一种高强度碳化钢渣胶凝材料,所述高强度碳化钢渣胶凝材料采用如上任一所述的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法制备得到;

[0022] 所述高强度碳化钢渣胶凝材料的抗压强度为99-108MPa,每百克钢渣粉的 CO_2 吸收量为16.2-17g,孔隙率为14.0-15.1%。

[0023] 与现有技术相比,上述技术方案中的一个技术方案具有如下优点或有益效果:本发明利用钢渣较大的 CO_2 封存潜力,在钢渣中引入提升剂,通过溶液中柠檬酸根与铵根的存在改善碳化前期钙离子不易浸出的和碳化后期 CO_2 不易溶解的问题,可以改善钢渣中钙离子浸出的同时也促进了 CO_2 的溶解,从而促进了钢渣样品在碳化前期和后期的钙离子和 CO_2 在液相中的碳化反应,提高了钢渣的碳化程度和碳酸钙的形成,促进了钢渣样品空隙的填充,进一步提升了钢渣样品的力学和耐久性;

[0024] 上述技术方案中的另一个技术方案具有如下优点或有益效果:本发明在一定程度上缓解了冶金渣大量堆放带来的土地资源浪费与生态环境污染问题,同时也减轻了 CO_2 的排放量的问题,促进了碳中和的实现;钢渣和 CO_2 的资源化利用最终可以实现经济效益的增长。

[0025] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有技术效果。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0027] 图1是本发明一个实施例提供的高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法的流程图;

[0028] 图2是本发明实施例1~4和对比例1的产物的抗压强度测试柱状图;

[0029] 图3是本发明实施例1~4和对比例1的产物的碳化程度统计结果柱状图;

[0030] 图4是本发明实施例1~4和对比例1的产物的孔隙率的统计结果柱状图。

具体实施方式

[0031] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合附图对本发明实施例进行详细描述。

[0032] 应当明确,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 一种高强度碳化钢渣胶凝材料的制备方法,如图1所示,其步骤包括:

[0034] (1)将磨细的钢渣粉与提升剂以及制备钢渣胶凝材料所需的液态物(比如水等)充分混合,形成湿润拌合物;具体地,先将液态物和提升剂混匀得到混合液,再将混合液与钢渣粉进行拌合,得到湿润拌合物;

[0035] 该提升剂为柠檬酸铵或柠檬酸铵与 H_2SO_4 、柠檬酸和柠檬酸钠中的至少一种进行混合得到;

[0036] 提升剂中的柠檬酸铵加入的质量占钢渣粉的0.1~2.0wt%,柠檬酸铵与 H_2SO_4 、柠檬酸和柠檬酸钠中的至少一种进行混合形成的提升剂加入的质量占钢渣粉的0.1~2.0wt%;提升剂溶液(即提升剂和水的混合液)与钢渣粉的质量比为1:5~10;

[0037] 柠檬酸铵与 H_2SO_4 、柠檬酸和柠檬酸钠中的至少一种进行混合形成的提升剂中: H_2SO_4 与柠檬酸铵质量比0~1:3,柠檬酸或柠檬酸钠与柠檬酸铵质量比0~1:2;

[0038] 钢渣粉的粒径不超过0.3mm;制备时,将待处理钢渣干燥、研磨和筛分,收集过筛后的原料,得到满足粒径要求的钢渣粉;干燥温度为100℃~110℃,干燥时间为22h~26h;

[0039] 本发明对液态物(水)的用量不做硬性要求,能够满足拌合需要以及后续胚体成模需要即可;

[0040] (2)将充分混合的湿润拌合物压制成所需的胚体;

[0041] 压制的压强在5~10MPa,保压时间在1~2min;

[0042] (3)将胚体放置于富 CO_2 的环境中进行碳化处理,即制备得到所述钢渣基碳化材料;

[0043] 碳化处理的碳化压力为0.1MPa~0.5MPa、 CO_2 浓度为10%~100%,碳化时间为1h~24h,碳化温度为30~60℃,碳化处理时的相对湿度为50~98%。

[0044] 实施例1:

[0045] 一种钢渣基碳化材料的制备方法,步骤如下:

[0046] (1)取0.1g柠檬酸铵与4.5g水充分混合制备提升剂溶液;

[0047] (2)取30g钢渣粉与步骤(1)所制备的提升剂溶液充分混合,得到湿润的拌合物;

[0048] (3)将步骤(2)中得到的湿润拌合物放置到不锈钢模具中,在8MPa的压力下保持压力2min,脱模后得到直径和高为20mm的圆柱形钢渣压胚;

[0049] (4)将步骤(3)中形成的钢渣压胚放置到富 CO_2 的环境中,碳化压力为0.1MPa、 CO_2 浓度为99%,碳化时间为12h,碳化温度为30℃,碳化处理时的相对湿度为80%。即得到碳化钢渣样品。

[0050] 实施例2:

[0051] 一种钢渣基碳化材料的制备方法,步骤如下:

[0052] (1)取0.02g H_2SO_4 、0.1g柠檬酸铵与4.5g水充分混合制备提升剂溶液;

[0053] (2)取30g钢渣粉与步骤(1)所制备的提升剂溶液充分混合,得到湿润的拌合物;

[0054] (3)将步骤(2)中得到的湿润拌合物放置到不锈钢模具中,在8MPa的压力下保持压力2min,脱模后得到直径和高为20mm的圆柱形钢渣压胚;

[0055] (4)将步骤(3)中形成的钢渣压胚放置到富 CO_2 的环境中,碳化压力为0.1MPa、 CO_2 浓度为99%,碳化时间为12h,碳化温度为30℃,碳化处理时的相对湿度为80%。即得到碳化钢渣样品。

[0056] 实施例3:

[0057] 一种钢渣基碳化材料的制备方法,步骤如下:

[0058] (1)取0.04g柠檬酸、0.1g柠檬酸铵与4.5g水充分混合制备提升剂溶液;

[0059] (2)取30g钢渣粉与步骤(1)所制备的提升剂溶液充分混合,得到湿润的拌合物;

[0060] (3)将步骤(2)中得到的湿润拌合物放置到不锈钢模具中,在8MPa的压力下保持压力2min,脱模后得到直径和高为20mm的圆柱形钢渣压胚;

[0061] (4)将步骤(3)中形成的钢渣压胚放置到富 CO_2 的环境中,碳化压力为0.1MPa、 CO_2 浓度为99%,碳化时间为12h,碳化温度为30℃,碳化处理时的相对湿度为80%。即得到碳化钢渣样品。

[0062] 实施例4:

[0063] (1)取0.04g柠檬酸钠、0.1g柠檬酸铵与4.5g水充分混合制备提升剂溶液;

[0064] (2)取30g钢渣粉与步骤(1)所制备的提升剂溶液充分混合,得到湿润的拌合物;

[0065] (3)将步骤(2)中得到的湿润拌合物放置到不锈钢模具中,在8MPa的压力下保持压力2min,脱模后得到直径和高为20mm的圆柱形钢渣压胚;

[0066] (4)将步骤(3)中形成的钢渣压胚放置到富 CO_2 的环境中,碳化压力为0.1MPa、 CO_2 浓度为99%,碳化时间为12h,碳化温度为30℃,碳化处理时的相对湿度为80%。即得到碳化钢渣样品。

[0067] 对比例1:

[0068] (1)取30g钢渣粉与4.5g水充分混合,得到湿润的拌合物;

[0069] (2)将步骤(1)中得到的湿润拌合物放置到不锈钢模具中,在8MPa的压力下保持压力2min,脱模后得到直径和高为20mm的圆柱形钢渣压胚;

[0070] (3)将步骤(2)中形成的钢渣压胚放置到富 CO_2 的环境中,碳化压力为0.1MPa、 CO_2 浓度为99%,碳化时间为12h,碳化温度为30℃,碳化处理时的相对湿度为80%。即得到碳化钢渣样品。

[0071] 性能测试:

[0072] 1.抗压强度测试:采用CL-3002自动压力测试机对实施例1-4和对比例1中制备的碳化钢渣样品进行抗压强度测试,抗压强度的测试结果见图2。

[0073] 2. CO_2 吸收量:采用样品碳化前后质量变化的方式对实施例1-4和对比例1中制备的碳化钢渣样品测试, CO_2 吸收量计算方法如公式(1),测试结果见图3。

[0074]
$$CO_2\text{吸收量} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

[0075] 公式(1)中:

[0076] M_0 表示碳化前样品经过干燥后的质量,即30g;

[0077] M_1 表示碳化后样品经过干燥后的质量。

[0078] 3.孔隙率:采用压汞测试仪对实施例1-4和对比例1中制备的碳化钢渣样品测试,碳化钢渣样品的孔隙率测试结果见图4。

[0079] 通过图3可知,与对比例1相比,提升剂的加入提高了钢渣样品的 CO_2 吸收量,从而有利于更多碳酸钙的产生。碳酸钙的大量产生填充了碳化钢渣样品的空隙结构,导致掺加有提升剂的碳化钢渣样品具有更小的孔隙率和更加致密的结构,如图4。正因为碳化钢渣样品的致密结构使得掺加有提升剂的碳化钢渣样品具有更优越的抗压强度,如图2。钢渣样品的碳化主要受到钙离子的浸出和 CO_2 的溶解两方面的限制,其中碳化前期液相pH值高,以钙离子的浸出为主要限制因素;碳化后期液相pH值低,以 CO_2 的溶解为主要限制因素。提升剂为样品空隙的水溶液中提供了柠檬酸根和铵根离子。在钢渣碳化初期,液相具有高的pH值,铵根离子可以与液相中的 OH^- 离子结合调节降低液相的pH值,同时结合柠檬酸根与钙离子的共价反应过程共同促进了钙从钢渣颗粒中的浸出过程;在碳化后期,由于碳化作用液相具有低的pH值,铵根离子结合的 OH^- 被释放,同时柠檬酸根结合液相中的 H^+ 离子进行pH值调节,促进在 CO_2 在液相中的溶解。从而促进了钢渣样品在碳化前期与后期的碳化过程,提高了 CO_2 吸收量和降低了碳化钢渣样品的孔隙率,改善了碳化钢渣样品的机械性能。

[0080] 以上对本申请实施例所提供的一种高强度碳化钢渣胶凝材料及制备方法,进行了详细介绍。以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本申请的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

[0081] 还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的商品或者系统不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种商品或者系统所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括所述要素的商品或者系统中还存在另外的相同要素。“大致”是指在可接收的误差范围内,本领域技术人员能够在一定误差范围内解决所述技术问题,基本达到所述技术效果。

[0082] 在本发明实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本发明。在本发明实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。在本申请中,使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

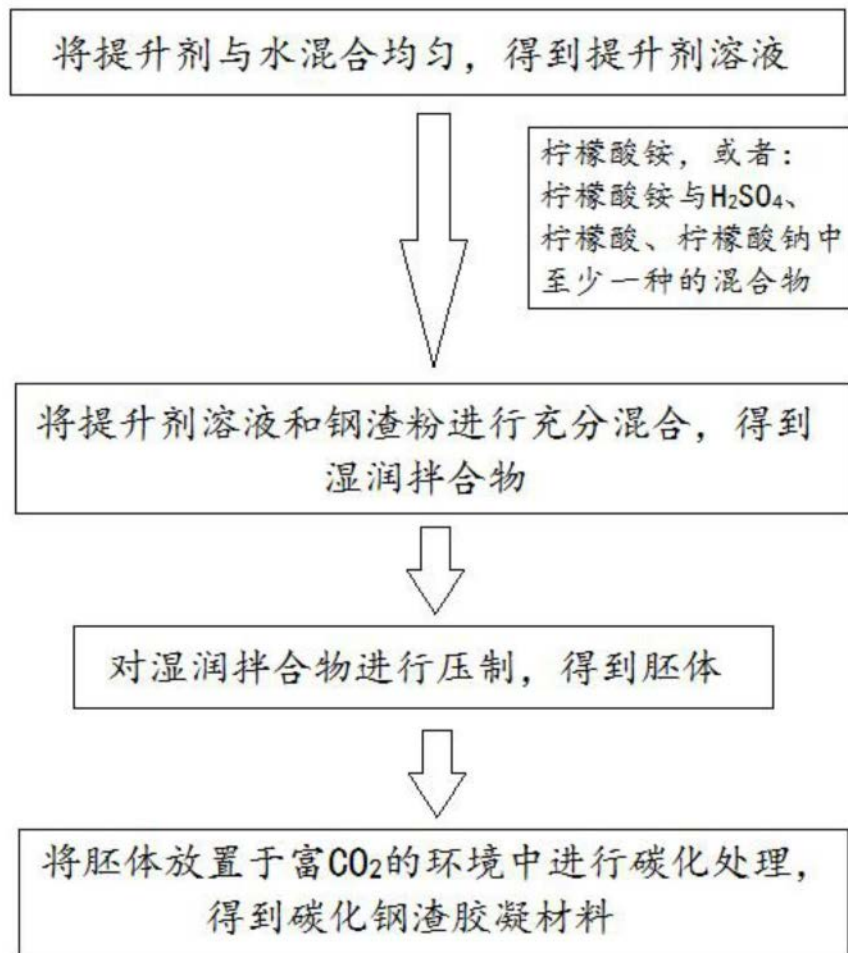


图1

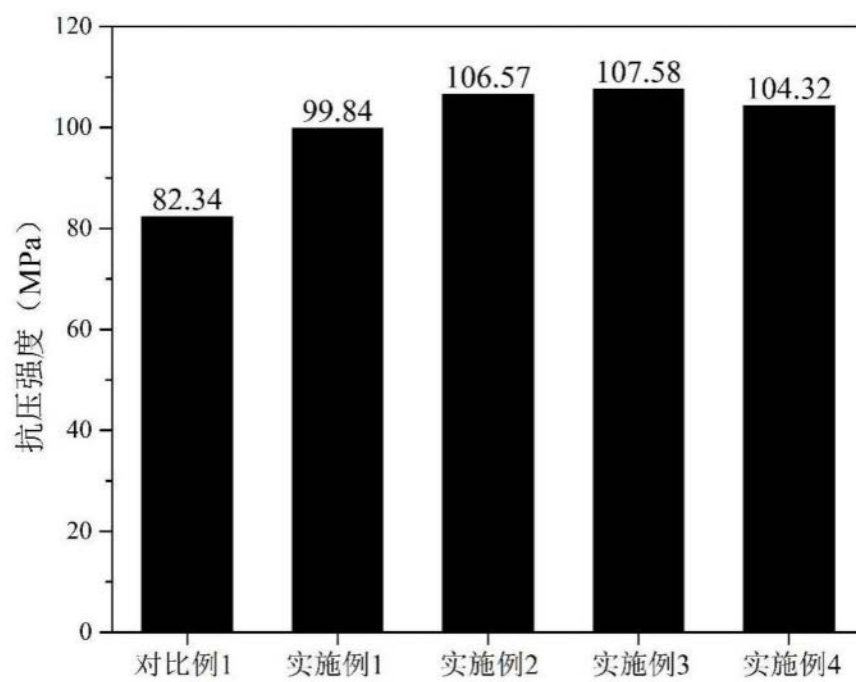


图2

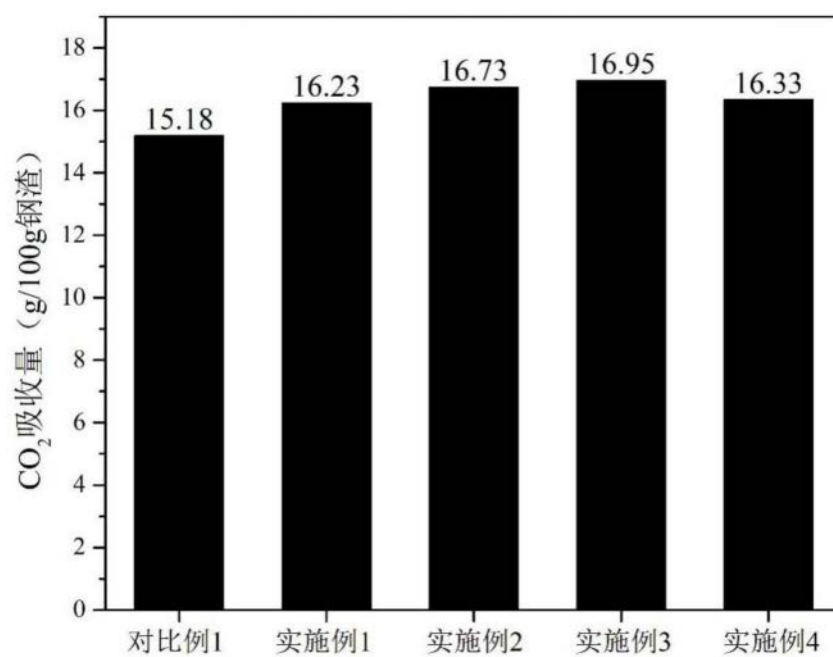


图3

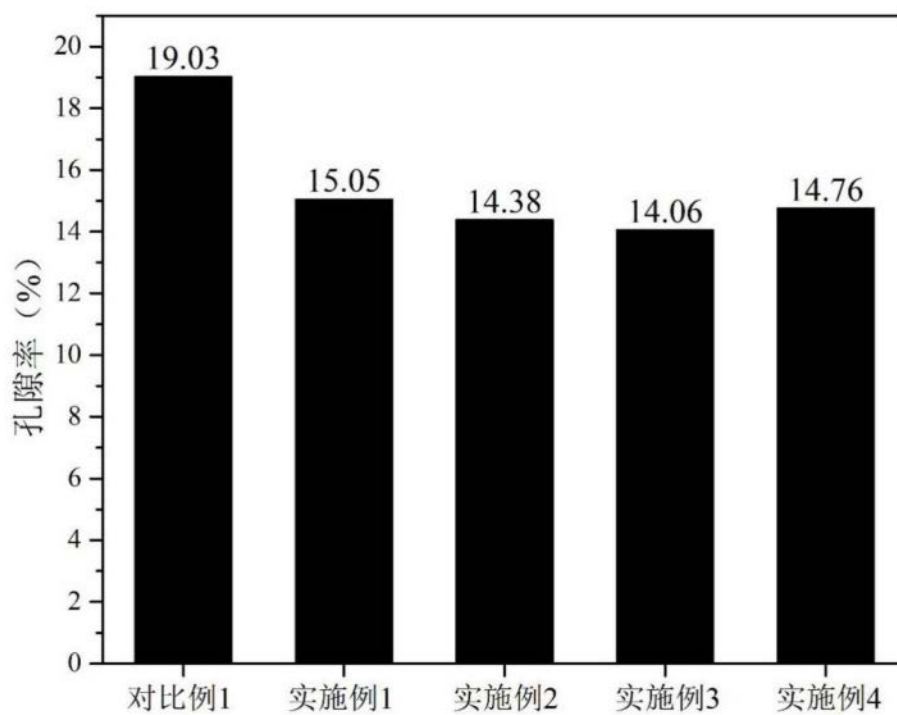


图4