文章编号:1007-9629(2023)08-0831-07

生物炭对碳化养护水泥砂浆的改性机理

陈铁锋^{1,2}, 高小建^{1,2,*}

(1.哈尔滨工业大学土木工程学院,黑龙江哈尔滨 150090;

2.哈尔滨工业大学结构工程灾变与控制教育部重点实验室,黑龙江哈尔滨 150090)

摘要:研究了生物炭对碳化养护水泥砂浆抗压强度和固碳量的影响规律和机理.结果表明:生物炭能 有效促进水泥早期水化,改善碳化养护水泥砂浆的抗压强度和孔结构,且效果随着碳化养护时间的 延长而愈加明显;掺有生物炭试件的水泥石固碳量略有降低,但综合考虑生物炭封存与碳化养护捕 获的总固碳量则明显提高.

关键词:水泥基材料;碳化养护;抗压强度;固碳量;改性机理 中图分类号:TQ172.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.08.002

Modification Mechanism of Biochar on Carbonation-Cured Cement Mortar

CHEN Tiefeng^{1,2}, GAO Xiaojian^{1,2,*}

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;2. Key Lab of Structural Dynamic Behavior and Control of the Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract : The influence and mechanism of biochar on the compressive strength and carbon sequestration of carbonation-cured cement mortar were studied. The results show that addition of biochar can effectively promote early hydration reaction of cement, as well as improve compressive strength and pore structure of carbonation-cured cement mortar. This improvement effect becomes more obvious with the prolongation of carbonation duration. Besides, incorporation of biochar decreases carbon sequestration in carbonation curing, while the total carbon sequestration by biochar and carbonation curing increases significantly by considering both biochar and cement paste. **Key words:** cement-based material; carbonation-cured; compressive strength; carbon sequestration; modification mechanism

水泥基材料的碳化养护被认为是水泥混凝土制品绿色低碳化的重要技术手段之一.碳化养护利用 硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)、氢氧化钙(CH)等 水泥熟料矿物及水化产物与二氧化碳(CO₂)之间较 强的反应活性,将CO₂转化为稳定、不溶的碳酸盐,从 而实现高效的碳捕获与封存^[1-2].通常情况下,碳化养 护能够有效地改善水泥基材料的力学性能和耐久性. 但也有研究指出,长时间的碳化养护使水泥石中的 水分大量蒸发,会对后续的水化反应产生负面影响, 甚至导致严重的干燥收缩和开裂^[3].水泥石碳化程度 过高也可能使水化硅酸钙(C-S-H)凝胶体积收缩,导 致孔结构劣化^[4].生物炭是由生物质在缺氧或无氧条 件下高温热解生成的多孔固体颗粒物质,在固碳减 排、土壤改良及水污染治理等领域具有很高的应用 价值.据报道,生物炭储存的CO₂当量为400~ 900 kg/t^[5].近年来,国内外研究者尝试将生物炭作为 掺和料应用于水泥混凝土中.

鉴于此,本文主要研究了生物炭对碳化养护水

收稿日期:2022-10-26;修订日期:2022-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52108202);黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2022E071)

第一作者:陈铁锋(1993—),男,黑龙江双鸭山人,哈尔滨工业大学讲师,硕士生导师,博士.E-mail: chentf@hit.edu.cn 通讯作者:高小建(1976—),男,陕西白水人,哈尔滨工业大学教授,博士生导师,博士.E-mail: gaoxj@hit.edu.cn

泥砂浆抗压强度和固碳量的影响规律和机理,以期 为碳化养护技术的优化提供参考.

1 试验

1.1 原材料

水泥采用 P·I 42.5 硅酸盐水泥(PC);细骨料采 用河砂(S),细度模数为2.54;拌和水(W)为实验室 自来水;减水剂为聚羧酸高效减水剂(SP);生物炭 (B)以玉米秸秆为前体,在500℃绝氧条件下热解 1.5 h,其比表面积为515.3 m²/g,碳、氮、氢、硫、氧的 含量(质量分数,文中涉及的组成、比值等除特殊说 明外均为质量分数或质量比)分别为63.51%、 2.01%、0.89%、6.11%、13.12%.水泥的化学组成见 表1.生物炭和水泥的粒径分布见图1.

表1 水泥的化学组成 Table 1 Chemical composition of cement



1.2 配合比与试件制备

按照表2所示的配合比,制备边长为50 mm的 立方体标准养护水泥砂浆试件和碳化养护水泥砂浆 试件,设置生物炭的掺量 w_B 为0%、1%、3%、5%.试 件制备过程为:在(20±3) ℃、相对湿度RH为(60± 5)%下,将水泥砂浆试件带模预养护6h,拆模后再 预养护24h;预养护结束后,将试件放入碳化养护箱 内,在(20±1) ℃、RH为(70±2)%下进行碳化养 护,CO₂质量分数为20%,碳化养护时长 t_c 为0(标准 养护)、4、12、24h;碳化养护结束后,将试件放置于 (20±1) ℃、RH≥95%的标准养护室内继续养护至 3、7、28 d.

1.3 试验方法

水泥砂浆的抗压强度参照 ASTM C109/

表 2 水泥砂浆的配合比 Table 2 Mix proportion of cement mortar

Specimen	$w_{\rm B}/\%$	Mix proportion/(kg \cdot m ⁻³)				
		PC	В	SP	S	W
C0	0	350.00	0	1.23	875.00	140.00
C1	1	346.50	3.50	1.21	875.00	140.00
C3	3	339.50	10.50	1.19	875.00	140.00
C5	5	332.50	17.50	1.16	875.00	140.00

C109M-21《Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars》进行测试.水泥砂浆的渗透性采用毛细吸水法进行测试.测试过程为:将试件在 60 ℃下干燥后,用环氧树脂将4个侧面密封,并浸泡在5 mm 深的水中.得到水泥砂浆的毛细吸水率 $k_{[6]}$ 为:

$$k_{\rm c} = \sqrt{\frac{(\Delta m)^2}{\rho^2 A^2 t}} \tag{1}$$

式中: Δm 为试件的吸水量,g; ρ 为水的密度,g/mm³; A为试件浸泡在水中部分的横截面积,mm²;t为试件 在水中的浸泡时间,min.

水泥浆体的水化热采用 TAM Air 等温量热仪进 行测试.水泥砂浆的热重分析测试在 TA Discovery SDT 650 同步热分析仪上进行,样品从试件 10 mm 深度内取样.水泥石整体的固碳量采用高温煅烧方 法测得^[7]:将试件破碎后放入马弗炉中,分 2 次加热 至 550、950 ℃,2 次加热后的质量差即为试件整体的 碳捕获量.水泥砂浆的孔隙结构通过压汞法(MIP) 测试,在试件表面 10 mm 范围内取颗粒样品.水泥 砂浆的微观力学特征采用 Anton Paar 纳米压痕仪 进行测试,每组样品测试4个 10×10 点阵.水泥砂 浆的微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)分别在 二次电子(SE)模式和背散射(BSE)模式下进行 观测.

2 结果与分析

2.1 水化热

不同生物炭掺量对水泥浆体水化热的影响见图2. 由图2可见:水泥浆体的热流量曲线存在2个明显的峰 值,第1个峰值主要是由于水泥与水接触后硅酸钙矿物 的快速溶解,第2个峰值则是C_sS加速水化以及水化产 物C-S-H与CH的生成引起的;生物炭掺量的增加提高 了C_sS的水化放热量,这是由于生物炭较小的颗粒和较 大的比表面积为水化反应提供了更多了成核位点,同时 生物炭表面的羟基会吸引带正电的水泥颗粒并产生成 核团簇,从而进一步促进了水化产物在团簇表面沉淀^{is}; 试件C1在72h的总水化热与试件C0相近,而试件C3、 C5的72h总水化热相比试件C0分别提高了7.2%、 14.8%.



Fig. 2 Effect of different biochar dosages on hydration heat of cement pastes

2.2 抗压强度

水泥砂浆的抗压强度见图 3.由图 3可见:对于标 准养护(t_c =0h)和碳化养护试件,生物炭的掺入均能 提高水泥砂浆的抗压强度;在未掺入生物炭的情况 下, t_c 为4、12h的碳化养护试件3、7、28d抗压强度均 高于或近似等于标准养护试件,而 t_c =24h的碳化养 护试件抗压强度相比于标准养护试件则有所降低, 其3、7、28d抗压强度分别下降了17.1%、7.5%、 5.1%;掺入1%的生物炭后,各组试件的抗压强度均 略有提高;当生物炭掺量达到3%、5%后,各组试件的 抗压强度进一步提高,且24h碳化养护试件提升幅度 最大, t_c =24h的试件C5在3、7、28d抗压强度相当于 其在标准养护下的95.6%、103.1%、116.7%.由此可 见,生物炭的掺入不仅能提高水泥砂浆的抗压强度, 还能很好地弥补碳化养护时间过长带来的负面影响.





2.3 毛细吸水率与孔隙率

水泥砂浆的毛细吸水率见图 4. 由图 4 可见:对 于未掺入生物炭的试件 C0, t_c为 4、12 h的碳化养护 使试件的毛细吸水率比其在标准养护下略有降低, 而 t_c=24 h的碳化养护则使试件的毛细吸水率大幅 增大;在掺入了 5% 的生物炭后,各组试件的毛细吸 水率均有所降低,且碳化养护时间越长,降低效果越 显著;t_c=24h的碳化养护试件在掺入5%的生物炭后,其毛细吸水率大幅降低至0.0784 mm/min^{0.5}.由此可见,生物炭的掺入能弥补过度碳化对水泥砂浆 渗透性造成的不利影响.

压汞法测试了水泥砂浆的孔结构参数,结果见 图 5、6(图中 D 为孔径).由图 5、6可见:对于未掺入生 物炭的水泥砂浆试件 C0,t 为 4、12 h的碳化养护将水







泥砂浆孔隙率由标准养护的16.6%分别降低至 14.3%、13.8%,大孔体积分数由8.72%降低至 3.64%、3.75%,平均孔径也有所降低;但当t_e=24 h 后,水泥砂浆的孔隙率、大孔体积分数和平均孔径均 明显提高;5%的生物炭使水泥砂浆的孔隙率、大孔 体积分数和平均孔径均有所降低,且其在t_e=24 h时 降低最为明显,这与毛细吸水率的测试结果相吻合. 一方面,生物炭更细的颗粒尺寸改善了水泥砂浆的 颗粒堆积,使水泥石更加密实;另一方面,由于生物 炭多孔且比表面积较大,可以吸附一部分拌和水并 在后续养护中缓慢释放,促进后续的水化反应^[9].



图 5 水泥砂浆的孔径分布 Fig. 5 Pore size distribution of cement mortars



图 6 水泥砂浆的孔隙体积分数和半均孔径 Fig. 6 Pore volume fraction and average pore size of cement mortars

2.4 热分析与固碳量

水泥砂浆的热重曲线见图 7. 由图 7 可见: 100~350 ℃的放热峰对应 C-S-H、钙钒石(AFt)、单 硫型水化硫铝酸钙(AFm)等水化产物中化学结合 水的脱去;350~500 ℃的放热峰对应 CH的脱水; 550~950 ℃的放热峰对应 多种晶型 CaCO₃的 分解^[10].

水泥砂浆在不同温度范围内的质量变化率△W

见表 3(表中 $\Delta W_1, \Delta W_2, \Delta W_3$ 分别对应水泥砂浆在 100~350、350~500、500~950 ℃范围内的质量变化 率).由表 3可见:与CO相比,掺入5%生物炭试件C5 的 ΔW_1 和 ΔW_2 均有所提高,说明生物炭的掺入增加了 水化产物的含量;碳化养护后,由于AFt、AFm和CH 等水化产物在碳化反应中被大量消耗,水泥砂浆的 ΔW_1 和 ΔW_2 明显下降;掺入5%生物炭会使水泥砂浆 的 ΔW_3 略降低,这可能是由于生物炭降低了水泥砂浆





表 3 水泥砂浆在不同温度范围内的质量变化率 Table 3 Mass loss ratio of cement mortars within different temperature ranges

				w/ %	
A 117	(20	C5		
ΔW	$t_{\rm c}=0$ h	$t_{\rm c}$ =24 h	$t_c = 0 h$	$t_{\rm c}$ =24 h	
ΔW_1	6.11	3.10	6.93	2.89	
ΔW_2	2.77	1.96	3.35	1.74	
ΔW_3	2.03	8.40	1.53	7.18	

的孔隙率,导致CO2气体在水泥砂浆内部的扩散速率 变慢,从而降低了水泥石内部的固碳量.

由于生物炭含有大量的碳元素,因此水泥砂浆 的综合固碳量ρ(CO₂)也应考虑生物炭中封存的 CO₂.本研究中的生物炭中碳元素含量为63.51%, 由此可以计算出每立方米水泥砂浆中生物炭的等效 CO₂封存量.采用全生命周期评价方法(LCA)计算 得到的每千克玉米秸秆生物炭温室效应潜能值为 -0.57 kg等效CO₂^[11].这2种数据与马弗炉测得的 水泥石固碳量相结合,可以得到水泥砂浆的总固碳 量,结果见图8.由图8可见,尽管生物炭的掺入会 使水泥砂浆在碳养护过程中捕获的CO₂略有减少, 但生物炭封存和碳养护捕获的总固碳量则明显 增加.



Fig. 8 Total CO₂ sequestration in cement mortars ($t_c=24$ h)

2.5 纳米压痕

水泥石的组分可以根据纳米压痕测试得到的压 痕模量 M 进行判断^[12]:毛细孔的 M 为 5~15 GPa;低 密度 C-S-H(LD C-S-H)的 M为 15~25 GPa;高密度 C-S-H (HD C-S-H) 的 M 为 25~35 GPa; CH 与 C-S-H的混合物(CH/C-S-H)的M为35~60 GPa; $CaCO_3$ 的M为75~95 GPa;未水化熟料矿物的M为 100~150 GPa.采用纳米压痕测得水泥石的组分含 量(拟合峰面积占比)与平均压痕模量 $M_{\rm ave}$,结果见 表4.由表4可见:掺入生物炭后的水泥石毛细孔含 量明显提高,其原因可能是当热解温度小于1000℃ 时,生物炭的压痕模量通常小于10 GPa^[13],这与毛细 孔的压痕模量范围相重合;在标准养护条件下,掺入 5% 生物炭减少了水泥石中LD C-S-H的含量、增大 了CH/C-S-H的含量,同时也增大了其平均压痕模 量;对于t=24h的水泥石,LD与HDC-S-H峰的中 心位置均向左偏移,且HD C-S-H的含量也有所降 低,一部分C-S-H凝胶与CO2反应转化为压痕模量 略低的硅酸凝胶.此外,碳化过程也生成了大量压 痕模量较高的CaCO₃,因此碳化养护水泥石的平均 压痕模量仍高于标准养护样品.

	表 4	水泥石的组分含量与平均压痕机	莫量
hle 4	Proporti	ons of concent contents and M	of cement stones

Specimen	t _c /h –	Proportion(by area)/%					
		Micropore	LD C-S-H	HD C-S-H	CH/C-S-H	$CaCO_3$	- M _{ave} /GPa
C0	0	5.26	35.80	18.30	12.20	_	29.71
	24	9.18	37.70	15.40	3.32	15.60	32.91
C5	0	7.99	32.80	19.20	18.40	3.21	31.15
	24	8.26	39.10	16.90	—	17.50	32.51

2.6 SEM

采用SEM,在SE模式下对t。=24h的试件C5表

面(距表面距离*d*=0 mm)和内部(*d*=5 mm)进行观察,其微观形貌及EDS分析结果见图9.由图9可见:

生物炭被水泥石紧密包裹在内(见图9(a)),水化产物中可以观察到混杂着棱柱状的碳酸钙;图9(b)中点1为生物炭与水泥石的界面处,主要组成元素为碳、钙、硅;管状生物炭颗粒的表面可以观察到微米

级孔隙,且生物炭与水泥石之间胶结紧密;在生物炭的周边可以看到大量针状的C-S-H,其钙硅比为 1.77,这与已有研究中高钙硅比C-S-H的微观形貌相吻合^[14].



图 9 t_c =24 h的试件 C5表面和内部 SEM 照片与 EDS 分析结果 Fig. 9 SEM images and EDS analysis results of specimen C5 surface and interior at t_c =24 h

利用 SEM 的 BSE 模式,拍摄了水泥石的 BSE 照片(见图 10(a)),并利用图像处理软件对其灰度分 布进行统计,得到了水泥石中不同组分的灰度阈值, 结果见图 10(b).由图 10(b)可见,3个峰分别对应



(a) BSE image (C0, $t_c=0$ h)

C-S-H、CH和未水化的熟料矿物^[15],毛细孔的灰度阈 值对应图中2条切线交点的横坐标,未水化熟料矿物 的灰度阈值则为C-S-H与未水化熟料矿物的拟合峰 交点的横坐标.



图 10 水泥石的 BSE 照片及灰度阈值确定方法 Fig. 10 BSE image and determination of thresholds

由图 10(b)可得到毛细孔和未水化熟料矿物的 含量,对每组样品随机选择 10张 BSE 照片进行统计 并取平均值,结果见表 5.由表 5 可见:生物炭的掺入 能降低水泥石的毛细孔含量,但降低幅度相比于

表 5 水泥石中毛细孔与未水化熟料矿物含量 Table 5 Contents of micropores and unhydrated clinker cement stones

				w/%
Come on out	C0		C5	
Component	$t_{\rm c}=0$ h	$t_{\rm c}$ =24 h	$t_{\rm c}$ =0 h	$t_{\rm c}$ =24 h
Micropore	5.68	6.74	5.39	5.54
Unhydrated clinker	26.80	23.50	22.40	19.80

MIP测试结果偏小;生物炭的掺入和碳化养护均减 少了未水化熟料矿物的含量.

3 结论

(1)生物炭的掺入能促进水泥的早期水化、提高水泥砂浆的抗压强度,且该效果随着碳化养护时间延长而更加明显5%.掺量的生物炭能使水泥砂浆的72h水化热提高14.8%,使碳化养护24h的水泥砂浆28d抗压强度相比于同龄期标准养护试件提高16.7%.

(2)生物炭的掺入能降低水泥砂浆的渗透性、改善孔结构;24h碳化养护会对水泥砂浆的渗透性和孔结构造成明显的负面影响,而5%生物炭的掺入则能

有效地弥补过度碳化的劣化效果.

(3)生物炭的掺入会略降低水泥石的固碳量,但 生物炭封存与碳化养护捕获的总固碳量则明显高于 未掺入生物炭的碳化养护试件.

参考文献:

- [1] 曹伟达,杨全兵.碳化养护对钢渣-熟石灰固碳砖耐久性的影响[J].建筑材料学报,2023,26(3):1-12.
 CAO Weida, YANG Quanbing. Effects of carbonation process on the durability of carbonated steel slag-slaked lime brick[J].
 Journal of Building Materials, 2023, 26(3):1-12. (in Chinese)
- [2] 秦玲,毛星泰,高小建,等.碳化养护蒸压加气混凝土改性水泥 的抗硫酸盐侵蚀性能研究[J].建筑材料学报,2022,25(12): 1269-1276.

QIN Ling, MAO Xingtai, GAO Xiaojian, et al. Study on sulfate resistance of carbonation curing cement paste [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(12): 1269-1276. (in Chinese)

- [3] SCHWOTZER M, SCHERER T, GERDES A. Protective or damage promoting effect of calcium carbonate layers on the surface of cement based materials in aqueous environments[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(9): 1410-1418.
- [4] CHEN T F, GAO X J. Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 34: 74-86.
- [5] LEHMANN J. Bio-energy in the black[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2007, 5(7): 381-387.
- [6] KARATAŞ M, BENLI A, ERGIN A. Influence of ground pumice powder on the mechanical properties and durability of self-compacting mortars[J]. Construction and Building Materials, 2017, 150: 467-479.
- ZHANG D, ELLIS B R, JAWORSKA B, et al. Carbonation curing for precast engineered cementitious composites [J]. Construction and Building Materials, 2021, 313: 125502.
- [8] GUPTA S, MUTHUKRISHNAN S, KUA H W. Comparing

influence of inert biochar and silica rich biochar on cement mortar —Hydration kinetics and durability under chloride and sulfate environment[J]. Construction and Building Materials, 2021, 268: 121142.

- [9] GUPTA S, KUA H W. Carbonaceous micro-filler for cement: Effect of particle size and dosage of biochar on fresh and hardened properties of cement mortar [J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 952-962.
- [10] ZHANG D, GHOULEH Z, SHAO Y X. Review on carbonation curing of cement-based materials [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 119-131.
- [11] ROBERTS K G, GLOY B A, JOSEPH S, et al. Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential [J]. Environmental science and technology, 2010, 44(2): 827-833.
- [12] SORELLI L, CONSTANTINIDES G, ULM F, et al. The nano-mechanical signature of ultra high performance concrete by statistical nanoindentation techniques[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(12): 1447-1456.
- [13] 吕林女,赵晓刚,何永佳,等.钙硅比对水化硅酸钙形貌和结构的影响[C]//中国硅酸盐学会水泥分会首届学术年会.郑州:中国硅酸盐学会,2009:372-379.
 LÜ Linnü, ZHAO Xiaogang, HE Yongjia, et al. Effect of C/S ratio on morphology and structure of calcium silicate hydrate[C]// The 1st Academic Annual Meeting of Cement Branch of Chinese Silicate Society. Zhengzhou: Chinese Ceramic Society, 2009: 372-379. (in Chinese)
- [14] 胡曙光,袁盼,王发洲,等.背散射电子图像分析法在水泥基 材料孔结构研究中的应用[J].建筑材料学报,2017,20(2): 316-320.

HU Shuguang, YUAN Pan, WANG Fazhou, et al. Application of backscattered electron imaging and image analysis in the research of pore structure of cement-based materials[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(2): 316-320. (in Chinese)

 [15] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: Understanding and quantification
 [J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(8): 935-945.