

废弃混凝土碳化资源化技术研究进展

姜 义, 马梓涵, 申培亮, 潘智生

(香港理工大学土木及环境工程学系, 香港理工大学碳中和资源工程研究中心, 中国 香港 999077)

摘 要: 废弃混凝土的产生和大量堆积会造成土地资源浪费及环境污染。在建筑行业内部循环利用废弃混凝土不仅可以缓解自然资源短缺造成的建筑材料成本增加, 同时也可以推动解决环境问题。本文以碳化资源化技术为切入点, 对废弃混凝土不同粒径组分的研究和利用现状进行了综合评述, 其中, 主要包括再生粗细骨料的碳化强化和改性、再生微粉的直接碳化活化、再生微粉的高附加值碳化等方面的内在机理与实际应用。通过对现有研究的总结发现, 废弃混凝土的碳化资源化不仅可以减少砂石骨料、石灰石和黏土材料等自然资源的消耗, 同时可以直接化学固化 CO_2 , 推动建材行业“双碳”目标按期实现。

关键词: 再生粗骨料; 再生细骨料; 再生微粉; 加速碳化

中图分类号: TU526 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2433-13

网络出版时间: 2023-06-07



Research Progress on Carbonation Technologies For Valorising Waste Concrete: A Review

JIANG Yi, MA Zihan, SHEN Peiliang, POON Chi Sun

(Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Research Centre for Resources Engineering towards Carbon Neutrality, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: The massive generation of concrete wastes occupies land resources and causes environmental pollutions. Recycling concrete wastes back to the construction industry can relieve pressures caused by shortages of natural resources, and solve some environmental problems. This review represented the research progress on the key technologies of re-utilizing recycled coarse aggregates (RCAs), recycled concrete fines (RCFs), and recycled concrete powders (RCPs), mainly including the strengthening and modification of RCAs and RCFs through accelerated carbonation, the direct re-activation of RCPs, and its value-added applications. The mechanisms and practical application both were discussed, and the results indicated that the full utilization of concrete wastes could reduce the consumption of river sand, natural gravels, limestone and clay and sequester CO_2 , thus promoting the carbon neutrality.

Keywords: recycled coarse aggregates; recycled concrete fines; recycled concrete powders; accelerated carbonation

建筑材料行业的发展重度依赖于自然资源, 同时也排放大量二氧化碳。据统计, 在 2012~2019 年之间, 全球每年生产约 40 亿吨的水泥以及 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3$ 的混凝土^[1-2], 需要消耗约 $5.4 \times 10^9 \text{ t}$ 石灰石、 $1.6 \times 10^9 \text{ t}$ 黏土以及 $1.75 \times 10^{10} \text{ t}$ 砂石骨料^[1], 并

释放出近 $5.7 \times 10^9 \text{ t}$ 的 CO_2 ^[3-4]。废弃混凝土是混凝土达到使用寿命且拆除之后产生的主要固体废弃物, 占建筑固体废弃物总量的 60%~70%^[5]。据估算, 我国每年产生约 $6 \times 10^8 \text{ t}$ 废弃混凝土^[6-7]。在水泥混凝土行业内部消纳这些废弃混凝土不仅可以有

收稿日期: 2023-02-27。 修订日期: 2023-03-24。

第一作者: 姜 义(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 申培亮(—1988), 男, 博士, 研究助理教授;

潘智生(—1959), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-27. Revised date: 2023-03-24.

First author: JIANG Yi (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yi289.jiang@connect.polyu.hk

Correspondent author: SHEN Peiliang (—1988), male, Ph.D., Research Assistant Professor;

POON Chisun (—1959), male, Ph.D., Professor.

E-mail: peiliang.shen@polyu.edu.hk;

chi-sun.poon@polyu.edu.hk

效地缓解砂石骨料和水泥熟料生产的资源及市场压力,是建筑业绿色发展的必然趋势;同时,废弃混凝土本身也可以作为减少碳排放的载体吸附以及固定 CO_2 ,推动实现碳中和目标。

目前,约有 50%~80%的废弃混凝土以再生骨料的形式回收利用,其中主要包括粒径在 5.0 mm 以上的再生粗骨料以及粒径在 5.0 mm 以下的再生细骨料。这些再生骨料包含残余水泥浆体、界面过渡区以及破碎过程中产生的微裂缝,因此有比天然骨料更高的孔隙率、吸水率和压碎指标^[8]。将再生粗骨料直接用于混凝土再生产,会劣化混凝土的工作性能、力学性能以及耐久性^[9]。再生细骨料比再生粗骨料含有更多的残余水泥浆体,会进一步降低混凝土的流动度,影响干缩和传输性能。此外,肖建庄等^[10]曾指出,在制备再生粗、细骨料双取代的再生骨料混凝土时,再生粗骨料对抗压强度的影响比再生细骨料大,再生细骨料对工作性能的影响则比再生粗骨料大。基于以上原因,再生骨料在混凝土中的掺量一般限制在较低的水平(10%~30%),而且需要通过增加减水剂或者水泥用量来补偿性能损失,增加了利用成本。在实际应用中,未经处理的再生骨料更多地被用作低附加值的路面填料,明显降低了其利用价值。机械剥脱残余浆体、酸洗、火山灰质浆液浸泡等技术手段曾被认为是提升骨料质量的有效途径,处理后的再生骨料可以实现大掺量替代砂石骨料制备再生混凝土并降低其对混凝土工作性能、力学性能和耐久性能的不利影响,将废弃混凝土的回收价值最大化。除了再生骨料,废弃混凝土处理过程中也会产生粒径小于 0.15 mm 的再生混凝土微粉,其占比约为 20%~50%,且含有比再生细骨料更多的残余水泥浆体。再生微粉具有高吸水率以及低水化活性等特点,被用作混凝土掺合料时会引发胶凝材料的稀释效应,因此即便是不高的替代率(如 20%)也会导致较高的强度损失(约 33%)^[11–12]。目前,再生微粉仍以填埋处理为主,会造成土地资源的浪费以及环境污染。因为废弃混凝土残余水泥浆体中含有大量水化产物,如氢氧化钙、水化硅酸钙、钙矾石等,具有较高的碳化反应活性,所以使用加速碳化技术处理废弃混凝土进行处理越来越受到重视。研究表明,碳化处理后生成的碳化产物可以增加水泥浆体中固相的总体积,从而填充孔隙和修复微裂缝,增强再生骨料的基体,并提升其物理和力学性能。而再生微粉作为再生骨料制备的副产品,既可以通过碳化激发其活性,又可以作

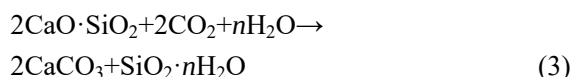
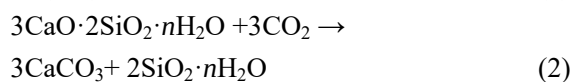
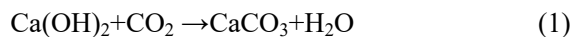
为钙硅质自然资源,用于制备高附加值产品。以上所述的废弃混凝土资源化技术,不但可以直接固化大量 CO_2 ,减少碳排放,而且还能改善再生骨料和再生微粉对混凝土性能的不利影响,对于我国建材行业实现“双碳”目标和大宗固体废弃物资源化利用具有重要战略意义。

本文针对废弃混凝土不同粒径组分的主要特点及其潜在应用,以废弃混凝土碳化资源化技术为重点,对近些年来的关键研究进展进行了综述,以期废弃混凝土资源的循环再利用和建材行业节能减排技术的发展提供借鉴与参考。

1 再生粗骨料的碳化资源化

1.1 再生粗骨料的碳化机理

再生粗骨料的碳化资源化指的是使用加速碳化技术对再生粗骨料的薄弱部分进行加强,该过程主要利用骨料中残余水泥浆体具备高 CO_2 活性的特点,促进水化产物和未水化水泥与 CO_2 反应并生成碳酸钙和无定形凝胶等碳化产物[如式(1)~式(3)]。如图 1a 的热力学模拟结果所示,在碳化过程中, CO_2 首先与氢氧化钙反应;其次是高钙硅比的水化硅酸钙(C-S-H),两者的碳化能够产生约 40%的碳酸钙并产生约 3%的总体积膨胀^[13]。所生成的碳化产物会填充孔隙、微裂缝和原生界面过渡区,提升再生粗骨料的物理和力学性能(如图 1b 所示)。在实际应用中,骨料碳化过程的物相组成和体积变化并不完全符合热力学模拟的结果,其主要原因是碳化过程中 CO_2 在骨料颗粒内外的扩散程度不同,导致表层具有更高的碳化程度,而随着深度的增加碳化程度逐渐降低。同时,由于再生骨料在露天堆置时会发生天然碳化,为了进一步增强碳化效果,一些学者也采用了预处理方法来补充外层的可碳化物相,例如将骨料浸泡在饱和石灰水中增加骨料中氢氧化钙含量等^[14]。



1.2 碳化方法和再生粗骨料的关键性能变化

1.2.1 碳化方法 近年来,为了实现再生粗骨料的碳化资源化,国内外学者提出了多种碳化增强的方法,主要包括:1) 干法碳化,具体为将骨料直接暴露在富 CO_2 的气体环境,通过气体扩散的方式

促进碳化反应; 2) 湿法碳化, 将骨料浸泡在液体环境中, 通过碳酸根离子扩散的方式促进碳化反应。干法碳化需要严格控制骨料的含水率、相对湿度以及 CO_2 压力或浓度, 并且通常需要数天的时间达到理想的碳化程度和增强效果^[15-17], 其主要原因是 CO_2 气体先扩散后溶解, 气体在骨料的扩散速率决定了整体的碳化反应速率。降低骨料的含水率以及控制碳化环境湿度可以避免过量的水分阻塞连通孔隙(如图 2a 所示), 促进 CO_2 向内部扩散。另外, 提高 CO_2 的压力或浓度也可以加快扩散速度, 提高反应速率和碳化程度。研究数据表明, 干法碳化通过预先的干燥处理降低再生骨料的含水率、控制碳化环境相对湿度为 40%~80%、提高 CO_2 压力在 1 bar 以上或者浓度在 20% 以上, 可以达到最佳的碳化效果^[17-18]。湿法碳化采用全液体环境, 在反应过程中, CO_2 气体先溶解后扩散; 同时, 基于毛细吸力, 液体能够迅速充满并连通骨料中的孔隙, 为溶解后的 CO_2 (主要是 CO_3^{2-} 或者 HCO_3^-) 提供充足的离子扩散通道。Liu 等^[19]对比探究干法和湿法碳化发现, 湿法碳化的效率比干法碳化高, 前者能够在碳化 1~6 h 之后获得与后者碳化 24 h 相近的性能

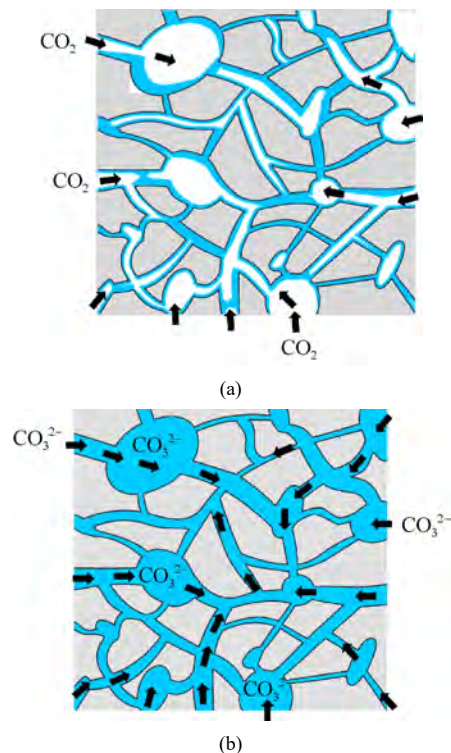


图 2 (a)干法碳化时孔隙中气液共存, CO_2 先扩散后溶解, 因此过高的含水量及相对湿度会阻塞 CO_2 的气体传输通道; (b)湿法碳化时孔隙中充满液体, 且 CO_2 先溶解后扩散, CO_3^{2-} 离子扩散通道畅通

Fig. 2 (a) Gas and liquid co-exist in the pore network during dry carbonation, thus excess water content and high relative humidity may block the diffusion pathway of gaseous CO_2 , while (b) the pore network is saturated with liquid during wet carbonation which is favorable for the diffusion of CO_3^{2-} after CO_2 dissolves in the bulk liquid environment

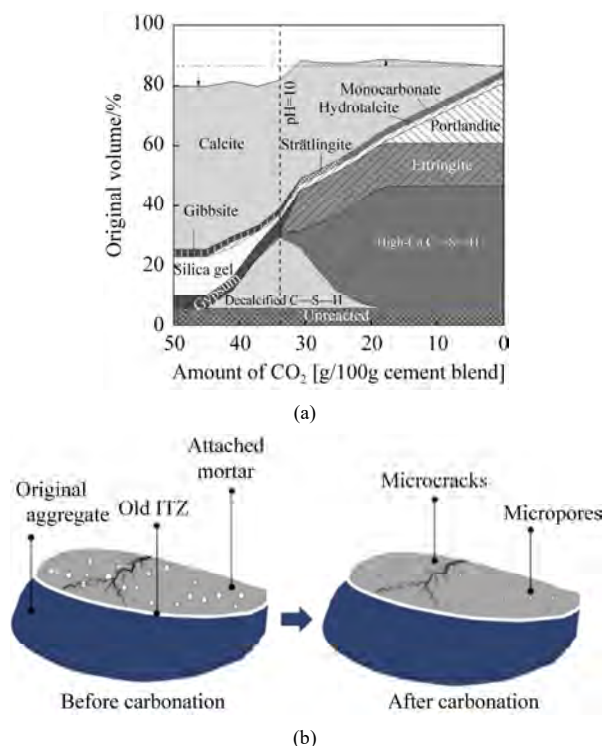


图 1 (a)碳化水泥浆体过程中的物相组成以及总固体体积变化^[13], 以及(b)碳化前后微观结构变化示意图^[15]

Fig. 1 (a) Evolution of phase assemblage and total solid volume upon the carbonation of hydrated cement paste^[13] and (b) illustration for the microstructure changes before and after carbonation^[15]

提升, 同时有效地提高再生混凝土的性能。此外, 研究表明, 湿法碳化可以通过人为添加反应助剂(例如氢氧化钠或者碳酸钠)的方式突破 CO_3^{2-} 浓度的物理限制, 进一步加强离子扩散和碳化反应速度, 提高骨料品质^[20]。

1.2.2 碳化再生粗骨料的关键性能变化 再生粗骨料中的毛细孔孔径和总孔隙率会在碳化之后出现明显的下降, 压汞法测试结果显示降幅可达 30%^[18, 21]。吸水率是影响再生粗骨料循环利用的关键性质, 不同来源再生粗骨料在碳化强化之前的吸水率主要在 3%~14% 之间波动, 在碳化后得益于孔结构的密实, 其吸水率会降低至 2%~10%, 降幅为 5%~45%^[22-24]。同时, 骨料本身的传输性能, 包括导电率和氯离子渗透等也都会在碳化后降低 70%^[15]。Wu 等^[25]在研究碳化对再生骨料原有界面过渡区的影响时发现碳化产生的碳酸钙不仅可以降低该区域的孔隙率和厚度, 也显著提升了显微硬

度、弹性模量等微观力学性能, 进一步提高再生粗骨料的总体质量。此外, 使用饱和石灰水对骨料进行预处理可以进一步提高碳化效率以及增强碳化效果, 与普通碳化的骨料相比, 其孔隙率和吸水率额外降低了约 10%~30%^[14, 26–27] (如图 3 所示)。

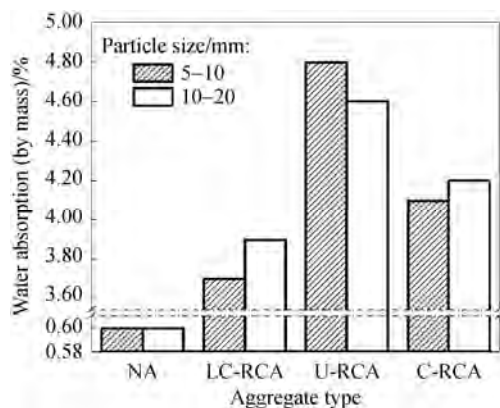


图 3 天然骨料 NA、未碳化的再生粗骨料 U-RCA、普通碳化的再生粗骨料 C-RCA 以及经过石灰水处理之后的碳化再生粗骨料 LC-RCA 的吸水率对比^[14]

Fig. 3 The water absorption of natural aggregate (NA), uncarbonated recycled coarse aggregate (U-RCA), carbonated recycled coarse aggregate (C-RCA) and carbonated recycled coarse aggregate with limewater pretreatment (LC-RCA)^[14]

文献中也对不同强度等级再生粗骨料在碳化处理后的性质进行了比较^[23, 28–29], 结果表明碳化对不同骨料均带来明显的强化作用。其中, 高强度等级的再生粗骨料在碳化之后的性能提升幅度相较于普通再生粗骨料低, 主要原因是前者本身的结构更密实、孔隙率低导致 CO_2 更难扩散。

1.3 碳化再生粗骨料的应用

1.3.1 在再生骨料混凝土中的性能表现 碳化再生骨料的应用场景主要还是在再生骨料混凝土。试验结果表明, 由于碳化再生骨料吸水率的下降, 新拌混凝土的流动度有所提升, 坍落度经时损失下降^[22]。此外, 使用碳化后的再生粗骨料也有效补偿了再生混凝土的强度损失, 当天然粗骨料被碳化再生粗骨料完全替代时, 再生混凝土的强度损失一般可以控制在 10% 左右^[30–31]。同时, 碳化再生骨料混凝土的应力–应变曲线表明其峰值应力增加而峰值应变减少, 表明弹性模量明显增加且数值与普通混凝土更接近^[22]。使用碳化再生粗骨料对混凝土耐久性的提升效果比物理及力学性能更明显, 相较于使用未碳化的再生粗骨料的混凝土, 其电导率能够降低 15%, 干燥收缩降低 25%, 对水以及其他外部离子的抗渗透能力提高 36%^[21, 24, 30]。

1.3.2 碳化再生粗骨料混凝土的增强机理 碳化再生粗骨料混凝土力学和耐久性能增强的主要原因如下: 首先, 骨料本身孔隙率的降低使得混凝土的总孔隙率下降, Xuan 等^[21]的研究结果表明, 碳化再生粗骨料混凝土的总孔隙率相对与再生骨料混凝土降低了 6%~16%; 其次, 碳化再生粗骨料表面的碳酸钙颗粒多方位地参与了水泥水化反应(如图 4

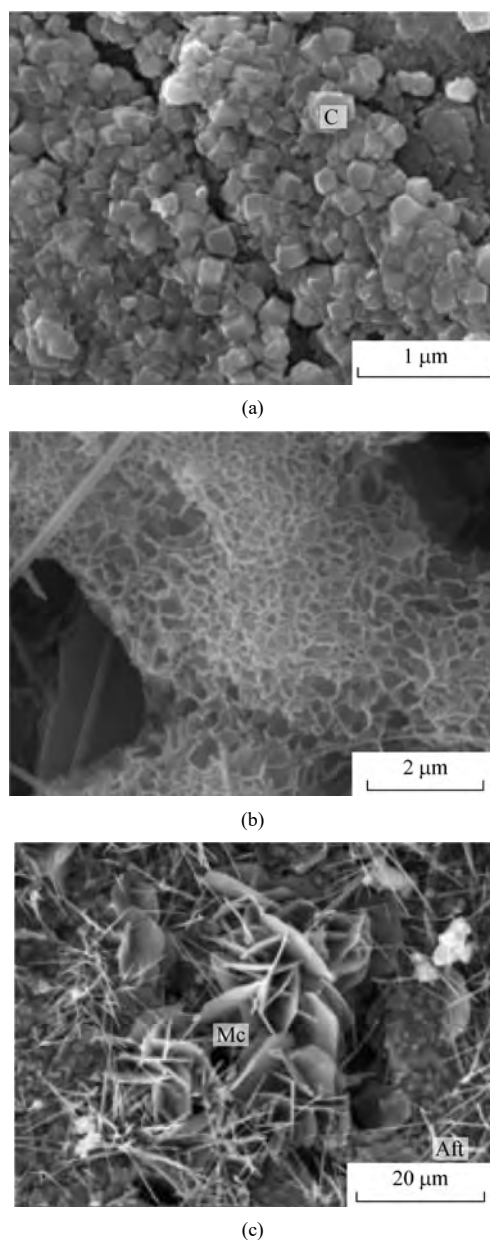


图 4 碳化再生粗骨料的表面(a)充满斜方六面体的方解石 (b) C-S-H 以碳酸钙为成核位点大量生长在骨料表面, 以及(c)与新浆体交互之后产生的单碳型水化铝酸钙(Mc)^[28]

Fig. 4 Images of (a) Carbonated RCAs surfaces (full of rhombohedral calcite), (b) Preferential growth of C-S-H on Cc surfaces and (c) Formation of monocarbonate (Mc)^[28]

所示), 包括为硅酸三钙和硅酸二钙水化提供晶核、吸引 C-S-H 在骨料表面生成, 以及直接与铝酸三钙反应生成单碳型的水化铝酸钙, 反应方程式见式(4); 此外, 碳化再生粗骨料的面层会形成少量无定形的硅胶, 可以与新浆体中的氢氧化钙发生火山灰反应, 生成额外的 C-S-H 并缓解氢氧化钙在新界面过渡区的堆积^[28]。综合以上原因, 碳化再生粗骨料混凝土的孔隙率下降、碳酸钙参与水化反应、骨料和新浆体的界面增强等协同作用改善了再生粗骨料混凝土的力学性能和耐久性能。



1.3.3 在其他低碳建筑材料中的应用 Xuan 等^[32]将碳化再生粗骨料应用于制备混凝土砌块, 试验结果表明, 碳化再生粗骨料可以用于替代天然粗骨料, 结合砌块整体的碳化养护技术, 骨料替代率在达到 75% 时仍能满足抗压强度(大于 45.0 MPa)、抗弯强度(大于 3.7 MPa)以及干燥收缩要求, 大大地提高了骨料利用效率。Pan 等^[33]则将碳化再生粗骨料与碳化活性氧化镁水泥的使用相结合, 所得混凝土的微观结构更致密、孔隙率比对照组降低近一半, 在 0.55 水灰比的前提下抗压强度可以达到 47.0 MPa, 此外还吸收了总共 15% 的 CO_2 , 具有较高的环境效益。

2 再生细骨料的碳化资源化

2.1 再生细骨料特点及碳化增强机理

与再生粗骨料相比, 再生细骨料具有更小的粒径和更高的残余水泥浆体量, 因此具有更高的 CO_2 活性和固碳能力, 能够在相同碳化条件下产生更多碳酸钙用于填充孔隙和微裂缝^[34-35]。同时, 再生细骨料在碳化后会产生更多的硅胶, 可以更充分地氢氧化钙反应, 密实界面过渡区^[19]; 此外, 在碳化过程中使用外加剂可以改变骨料表面的形貌, 增强其与新浆体的黏结性能^[36]。

2.2 再生细骨料的碳化方法和关键性能变化

未处理的再生细骨料一般比同源的再生粗骨料具有更高的吸水率。而在碳化处理之后, 其吸水率可以降低到 2%~11%, 总体降幅为 6%~62%^[29, 37-39]。使用含氢氧化钙的废水对骨料进行预处理, 可以额外降低骨料约 21% 的吸水率^[38]。通过固体核磁技术对模拟再生细骨料进行测试发现, 水化产物 C-S-H 中有 7%~17% 的硅氧四面体会参与碳化聚合反应形成硅胶, 这些硅胶主要由 Q^3 和 Q^4 构成, 具备较高的反应活性^[37]。使用干法碳化所得骨料中的硅胶会与碳酸钙混杂生长, 形成更密实的微观结构; 而

使用湿法碳化所得骨料, 由于碳化早期钙离子的浸出与重结晶, 会在表面形成核壳结构: 最外层是碳酸钙, 内部则是脱钙产生的富硅碳化产物^[40]。Jiang 等^[37]研究了不同粒径再生细骨料在湿法碳化条件下的产物和性能演变过程, 试验结果表明, 碳化程度随骨料粒径下降而上升, 其中相对较粗的细骨料(大于 0.6 mm)在碳化之后的孔隙率会显著下降, 结构密实; 而颗粒较小的细骨料(<0.6 mm)的孔隙率变化不明显, 但是会形成更多的碳酸钙和硅胶等产物, 为碳化后再生细骨料提供更多的活性组分。Liu 等^[19]指出, 湿法碳化比干法碳化操作难度更低、碳化效率更高, 并且所得的碳酸钙等产物颗粒更小、聚集程度更低、活性更高, 能与新浆体更充分地反应, 促进水泥水化并改善界面过渡区。

在通常情况下, 碳化再生细骨料表面形成的是斜方六面体状的方解石, 但是 Leng 等^[41]也观察到如图 5a 所示的纤维状碳酸钙。这些纤维状的碳酸钙能够将骨料和新浆体更好地连接起来, 提升黏结强度^[41]。此外, Jiang 等^[36]也借助了少量的 Mg^{2+} 作为形貌调节剂, 在碳化之前对再生细骨料进行了预处理。试验结果显示, 骨料表面在碳化之后会形成如图 5b 所示细长形态的含镁方解石, 其化学式为 $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}(\text{CO}_3)$, 能够以一种三维表面结构的形式显著增加骨料表面的粗糙程度, 进而提升与新水泥浆体的黏结能力。

2.3 碳化再生细骨料的应用进展

2.3.1 在普通混凝土中的应用 碳化后的再生细骨料, 其吸水率仍然偏高, 在使用过程中一般需要将再生细骨料预湿到饱和面干状态^[42]或者额外添加一部分水^[43]。实际操作过程中, 可以选择将骨料与附加水预先混合, 改善因吸水率高导致新拌混凝土工作性能差的问题^[44]。此外, 骨料表面碳酸钙提供的成核位点会影响水泥浆体凝结硬化进程, 水化热结果显示水泥水化速度会明显加快, 水泥的凝结时间也会因此提前, 导致运输过程的流动度损失增加^[44]。Xiao 等^[43]使用碳化再生粗骨料和碳化再生细骨料并完全取代天然骨料, 在不调整水泥用量的前提下, 可以成功制备出与对照组强度相当且等级至少为 C40 的混凝土。Liang 等^[24]则测试了此类混凝土的耐久性能, 结果显示相较于使用未碳化骨料的混凝土, 其抗氯离子渗透能力提高了 68%, 钢筋锈蚀的风险降低了 12%。

在混凝土中使用碳化再生细骨料时, 活性成分(包括碳酸钙和硅胶)都是以骨料的形式引入的, 所

以不会造成水泥熟料的稀释效应。相反,它们可以当作混凝土中额外的胶凝材料去针对性地改善骨料与新浆体的黏结性能,从而提高混凝土的性能。文献[45–47]指出,为了更大程度地发挥碳酸钙的作用,可以在再生混凝土配合比中添加富铝的活性成分,例如偏高岭土或者粉煤灰,其中的铝相也可以和碳酸钙反应生成更多的单碳型水化铝酸钙;此外,也可以将碳化再生细骨料与硫铝酸盐水泥一同使用,促进在骨料周边生成额外的单碳型水化铝酸钙,

以帮助提高混凝土的整体表现。

2.3.2 在 3D 打印混凝土中的应用 Zou 等^[48]探究发现再生细骨料可用于 3D 打印混凝土,骨料的高吸水率及其持续吸水的性质能够提高混凝土的黏度和静态屈服应力(如图 6a 所示),从而改善打印之后的抗变形能力,即可建造性。而使用碳化再生细骨料,还可以提升总体的抗压和抗折强度以及层间的黏结力(如图 6b 所示)^[49],为再生细骨料扩展了应用场景。

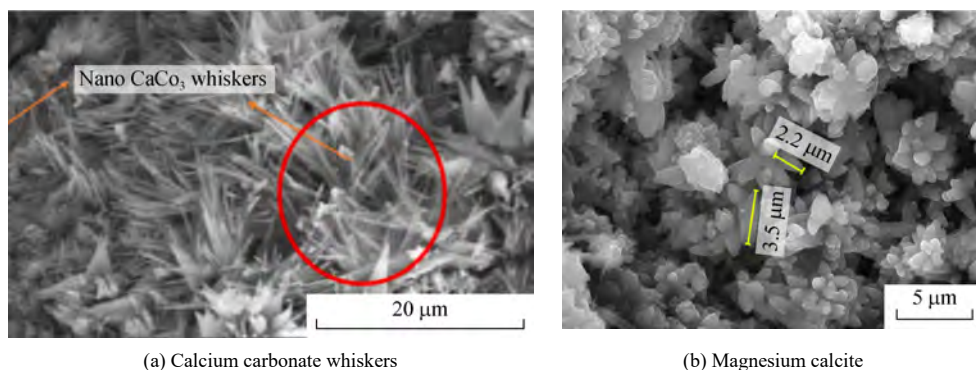
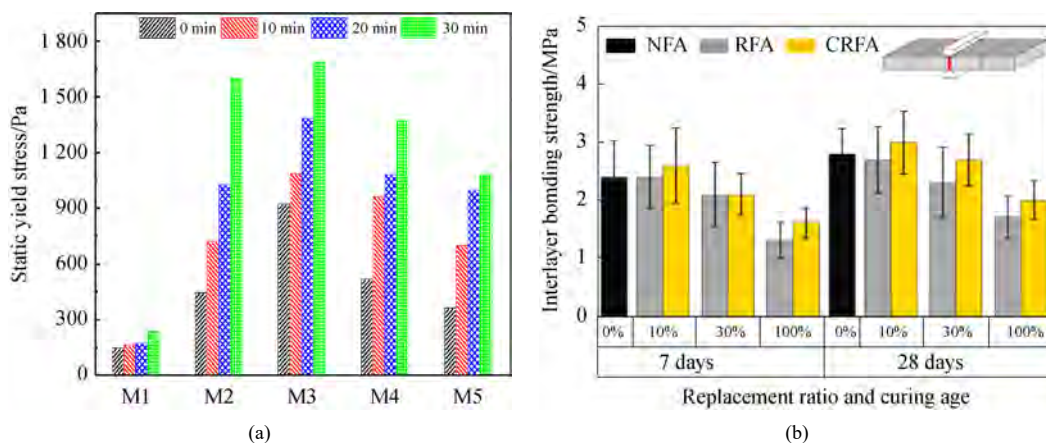


图 5 碳化细骨料表面形成的特殊表面形貌碳酸钙纤维^[41]以及含镁碳酸钙^[36]

Fig. 5 Modified surface structure of carbonated recycled concrete fines calcium carbonate whiskers and magnesium calcite^[36]



M1 represents the mortar with 100% river sand, M2 represents the mortar with 50% recycled concrete fines, and M3 represents the mortar with 100% recycled concrete fines; NFA represents natural fine aggregate, RFA represents the recycled concrete fines, and CRFA represents the carbonated recycled concrete fines.

图 6 (a)使用再生细骨料提高了 3D 打印砂浆的静态屈服应力^[48]; (b)使用碳化后的再生细骨料提高了打印后材料的层间黏接力^[49]

Fig. 6 (a) Using the recycled concrete fines improved the static yield stress of the 3D printing mixture^[48], and (b) Using the carbonated recycled concrete fines improved the interlayer bonding strength^[49]

3 再生微粉的碳化资源化

3.1 再生微粉的直接碳化激活

3.1.1 再生微粉碳化激活原理 混凝土再生微粉曾被直接用作辅助胶凝材料替代水泥,但是这样的利用方式存在可替代掺量低且效果差等问题^[50–51]。Zajac^[52]和 Lu 等^[53]则提出利用加速碳化技术对再生

微粉进行直接碳化活化。依据图 1 的热力学模拟结果,完全碳化的再生微粉可以实现矿物成分的重构,即原有的水化产物,包括氢氧化钙、C-S-H、钙矾石、单碳型水化铝酸钙以及水滑石等,会在碳化之后形成碳酸钙、无定形硅胶、铝胶以及石膏^[52, 54]。理论上,这些碳化产物不仅可以提供晶核促进水化产物生长,也可以和水泥熟料中的铝酸

三钙以及水化后产生的氢氧化钙反应, 再次生成钙矾石、单碳型水化铝酸钙、C-S-H 等产物。

3.1.2 再生微粉的碳化方法和性质变化 干法碳化曾是再生微粉碳化处理最常用的技术路径。试验数据表明使用干法碳化的再生微粉最大碳酸钙产率约为 55%, 其余部分包括碳化后产生的所有无定形凝胶、石膏、未碳化的水化产物以及少量水泥熟料^[12, 53]。所产生的碳酸钙主要是结晶良好的方解石, 同时也夹杂少量文石、球霏石以及无定形的碳酸钙^[34, 55]。材料本身的含水率以及碳化过程中的湿度是影响碳酸钙晶型的关键因素, 文献^[55]指出: 在 80% 相对湿度的环境下碳化混凝土再生微粉, 所得碳酸钙中只有 26% 是方解石, 45% 是球霏石, 3% 是文石, 余下 36% 是无定形的碳酸钙。这些亚稳态碳酸钙具有亚微米级的粒径以及更高的溶解度, 所以比天然石灰石粉具有更高的活性^[56-57]。无定形凝胶也是碳化的主要产物, 主要成分是 SiO₂, 依据固体核磁硅谱的结果, 碳化后 Q⁰、Q¹ 以及 Q² 的相对强度大幅度下降, Q³ 以及 Q⁴ 则显著上升, 这表明, 未水化的熟料相以及 C-S-H 中的硅氧四面体在脱钙后进行了高度聚合, 生成了硅胶。

文献^[53, 58]结果证明, 干法碳化即使在 28 d 之后也不能达到完全碳化, 这是由于干法碳化的特点决定的: 一方面, 再生微粉本身水分含量较低, 当碳化反应进行到颗粒内部时, 自由水的含量不足以让所有水化产物溶解以及为碳化产物结晶提供条件; 另一方面, 碳化反应本身是放热反应, 会导致水分的加速流失; 此外, 产生的碳酸钙会填充颗粒内部的孔隙, 使得 CO₂ 扩散速度减慢, 阻碍内部水化产物碳化。氮气吸脱附试验的结果显示, 使用干法碳化之后再生微粉的总孔隙会下降约 70%, 进一步证实以上结论^[59]。另外, 由于水分少以及孔隙率逐步下降的原因, 位于颗粒最内部的未水化的熟料颗粒碳化程度最低^[12, 55]。

再生微粉的湿法碳化方法近些年被广泛地研究和应用。Zajac 等^[55]和 Shen 等^[60]指出, 湿法碳化的碳化速率是干法碳化的 3 倍以上, 并且可以在几个小时之内达到几乎完全碳化的程度, 所得碳酸钙的产率超过 60%。使用湿法碳化的碳酸钙基本为方解石, 其他亚稳态碳酸钙含量比干法碳化低。其主要原因是湿法碳化具有很高的液固比, 固相中的钙离子可以充分溶解, 碳酸钙也可以充分重结晶并转换到热力学最稳定的状态^[55, 60]。湿法碳化所得硅胶在

固体核磁图谱上呈现 1 个宽钝的大峰, 位置横跨 -80 ppm 到 -120 ppm, 中心位于约 -100 ppm^[52, 58, 60]。固体核磁铝谱测试结果表明, 该硅胶中也掺杂有铝氧四面体, 形成硅-铝凝胶, 此外, 铝谱结果也表明可能存在单独的铝胶^[52]。热力学模拟结果表明, 完全碳化之后的再生微粉会失去所有的化学结合水, 相应的固体总体积也会下降约 11%。孔结构和比表面积结果表明, 湿法碳化后再生微粉的总孔隙增加约 65%, 比表面积大幅度增加至 4 倍^[55], 其主要原因包括: 1) 碳化形成的硅胶本身有大量的凝胶孔以及非常高的比表面积; 2) 固体总体积减小使颗粒内部产生新孔隙。由于湿法碳化采用了较高的液固比, 固体颗粒能够充分分散在液体环境中, 这样不仅有利于固体溶解, 同时也会让碳酸钙在整个液体空间中结晶及沉淀, 导致再生微粉的细度增加, 颗粒粒径减小^[61]。由图 7 的背散射图像以及对应的能谱面扫图像可知, 碳化后的再生微粉完全解体, 结构疏松, 并且存在大量分散的碳酸钙颗粒以及富硅铝的颗粒, 进一步证实了以上结论。

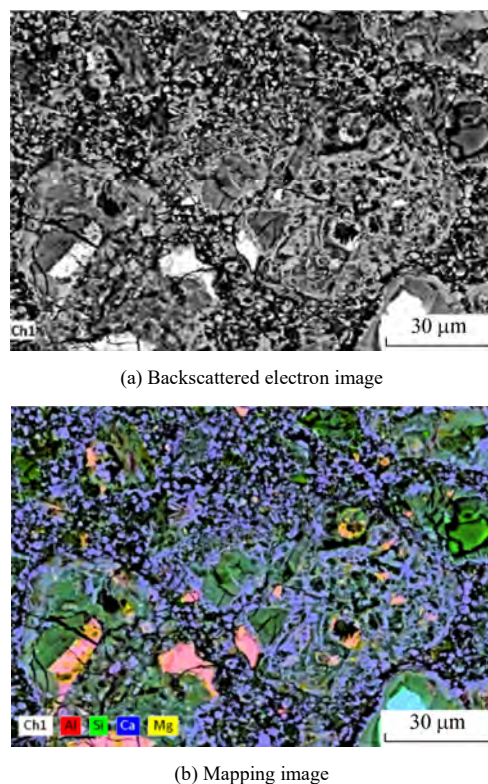


图 7 碳化再生微粉的背散射图像以及能谱面扫图像^[62]
Fig. 7 Backscattered electron image and mapping image of the carbonated recycled concrete powders^[62]

3.1.3 碳化再生微粉的应用 目前碳化后的混凝土再生微粉主要用作辅助胶凝材料替代水泥, 本节

针对其对水泥水化过程、新拌浆体工作性能、力学性能等方面的影响进行了回顾。

1) 对水泥水化的影响: 使用等量热仪对掺有碳化再生微粉的水泥浆体进行放热监测, 会出现 3 个放热峰, 第 1 个放热峰与熟料溶解有关, 第 2 个峰是由于硅酸三钙的水化反应, 第 3 个则是由于石膏的耗尽和铝相的再反应。不论是采用干法还是湿法碳化, 碳化后的再生微粉都会加速熟料的溶解, 同时由于碳酸钙的晶核作用强化和提前第 2 个放热峰。因为碳化所得碳酸钙的颗粒尺寸为亚微米级别且夹杂着亚稳态碳酸钙, 所以表现出比石灰石粉更明显的晶核作用^[63]。此外, 使用碳化再生微粉也会促进石膏的消耗并加速铝相的再反应时间^[59, 64]。而无定形硅、铝胶则可以迅速消耗氢氧化钙, 加速水泥熟料水化反应。这些凝胶的火山灰反应速率比常规矿物掺合料更快, 在 1 d 之内就能剧烈反应, 而在 28 d 时就几乎完全结束^[64]。

2) 对新拌浆体工作性能的影响: 使用碳化再生微粉会明显减低新拌浆体的流动性, Mehdizadeh 等曾指出 30% 的替换率会导致浆体的流动度下降 50%^[12]。浆体的流变性能测试结果也表明, 在相同剪切速率下其剪切应力最大会增加 180%^[58]。浆体流动度下降主要与碳化再生微粉的高比表面积有关, 文献结果表明, 碳化再生微粉的比表面积为 20~40 m²/g, 接近甚至高于偏高岭土和硅灰的比表面积。

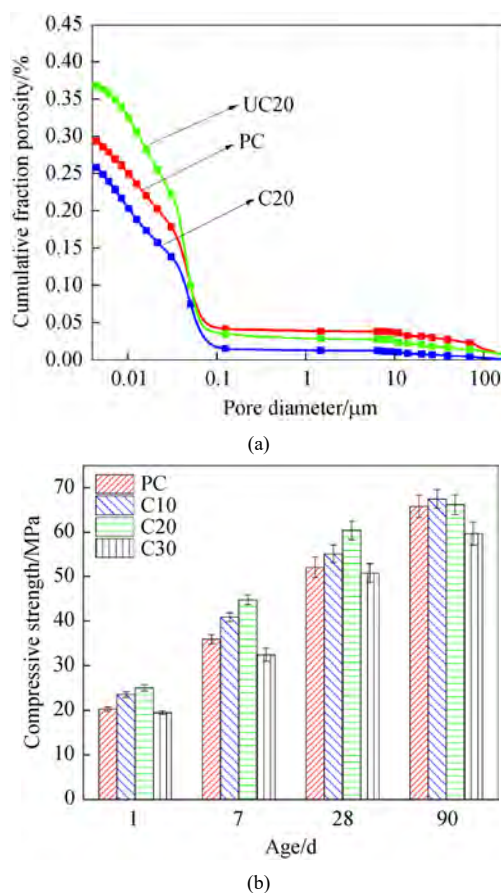
3) 对力学性能的影响: 研究表明碳化再生微粉的合适掺量为 10%~30%, 所得混合浆体的孔隙率可能与纯水泥组相当甚至更低(如图 8a 所示), 其力学性能也会增强(如图 8b 所示)。掺入碳化再生微粉的浆体在水胶比是 0.55、0.40、0.30 的时候所得强度分别可达约 43、50、61 MPa, 比掺入同等数量未碳化再生微粉的强度高 10%~40%^[12, 53, 64]。

3.2 再生微粉的碳化高附加值利用

除了对混凝土再生微粉进行碳化加强并直接利用之外, 为了提高其附加值, 近些年很多文献也基于碳化技术对再生微粉进行改性或提纯, 从而制备出功能性碳酸钙或者纯硅胶。

3.2.1 功能性碳酸钙 如前所述, 碳酸钙具有多种晶型及对应形貌, 其中包括呈纤维状的文石。Shen 等^[65]提出以再生微粉为原材料, 湿法碳化手段, 氯化镁(MgCl₂)为晶型控制剂制备富文石晶须材料。通过调节碳化温度至大于 40 °C, 镁离子浓度大于 0.2 mol/L, 再生微粉在 1 h 内就能产出近

50% 的文石(见图 9a)。这些有特殊形貌的产物与纤维的功能类似, 可以增强水泥浆体的抗拉能力以及抵抗微裂缝扩展的能力^[66]。



UC20 represents the blended cement paste with 20wt% uncarbonated recycled concrete powders, while C20 represents that with carbonated recycled concrete powders and PC represents the reference group with pure cement; PC represents the plain cement paste, while C10, C20 and C30 represent the cement pastes blended with 10%, 20% and 30% carbonated recycled concrete powders.

图 8 (a) 掺有再生微粉的水泥浆体在硬化后的总孔隙率; (b) 掺有不同含量碳化后再生微粉的净浆 28 d 抗压强度^[53]

Fig. 8 (a) Cumulative porosity of hardened cement paste with recycled concrete powders, and (b) the compressive strength of cement paste with different amount of carbonated recycled concrete powders^[53]

球霏石也是一种亚稳态的碳酸钙晶型。Mehdizadeh 等^[67]提出以再生微粉为原料, 以间接碳化的方式来制备球霏石, 其主要技术路径包含 2 个步骤: 1) 使用氯化铵(NH₄Cl)溶液将再生微粉中的钙离子浸出; 2) 将 CO₂ 通入含钙离子的浸出液。其中铵根离子不仅是脱钙剂, 也是球霏石的稳定剂。所制得球霏石如图 9b 所示, 纯度可达约 98%, 平均粒径为 12 μm, 并且每千克再生微粉最高可以产出约 615 g 的球霏石。

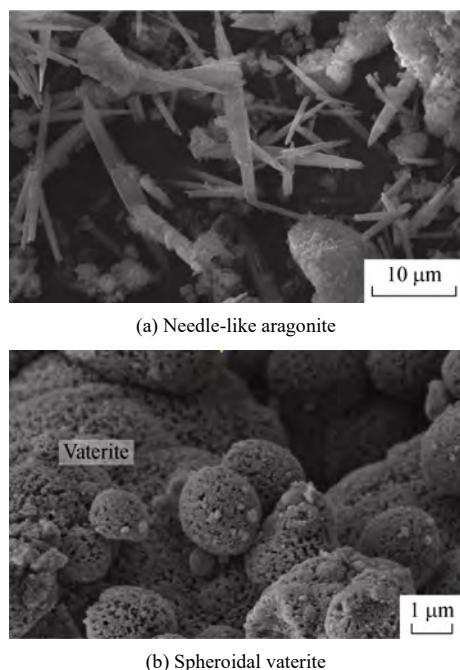


图 9 使用碳化混凝土再生微粉制备的纤维状文石^[65]以及球形球霏石^[67]的扫描电子显微镜形貌

Fig. 9 SEM images of needle-like aragonite^[65] and spheroidal vaterite^[67] prepared from the carbonation of RCPs

3.2.2 纳米硅胶 基于碳化再生微粉所含硅铝产物活性高的特点, Shen 等^[68]提出采用两步碳化法制备高纯度的硅胶。其主要的技术路径见图 10, 包括: 1) 以湿法碳化为基础, 将再生微粉和水的混合溶液进行第 1 次碳化, 将再生微粉转化为碳酸钙和硅胶; 2) 使用碱溶液(例如氢氧化钠)通过浸泡第一步中的产物进行中间处理, 使得其中的硅胶溶解而保留碳酸钙沉淀, 并进行固液分离; 3) 将前 1 步所得溶液进行第 2 次湿法碳化处理, 使硅胶沉淀, 经过清洗之后即得纯化的硅胶。以此两步碳化法得到的硅胶高度聚合, 平均粒径小于 10 nm, 比表面积为 662 m²/g, 因此具有非常高的活性, 理论产率约为 50~100 g/kg 再生微粉。Fang 等^[69]也采用了类似方法成功制备了纳米硅胶, 其主要的不同在于采用了三乙胺以及碳酸钠加强了脱钙过程。

3.3 再生胶凝材料

Zhu 等^[70]和 Fang 等^[71]曾直接使用混凝土再生微粉作为胶凝材料制备压制成型的试块, 并探究碳化养护对其强度的影响, 相关试验结果表明, 使用 0.15 水固比以及 10~20 MPa 压力成型的试块在碳化养护 24 h 之后可以获得超过 60.0 MPa 的抗压强度。碳化养护促进了再生微粉中水化产物的物相重构, 新生成的碳酸钙和硅胶可以填充孔隙并将颗粒黏结起来快速形成强度。汪鹏等^[72]则以混凝土再生

微粉为主要原材料, 通过 1 050 °C 煅烧 3 h 的方式, 得到了一种低温烧成的再生胶凝材料, 其主要成分为 β -C₂S, 质量分数超过 50%。将所得再生胶凝材料与水以 0.20 的水固比混合、10 MPa 压制成型并进行 12 h 的碳化养护之后, 得到了抗压强度为 73.1~106.3 MPa 的高强建筑制品。Zhang 等^[73]曾使用更低的温度(650 °C)对再生混凝土微粉进行煅烧脱水, 同样得到了富 β -C₂S 的再生胶凝材料, 利用压制成型所得试块在碳化养护 2 h 之后即可达到约 50 MPa 的抗压强度。此外, 上述再生胶凝材料在碳化养护过程中可以捕获约 20% 的 CO₂^[71], 充分体现了其低碳高强的特性。

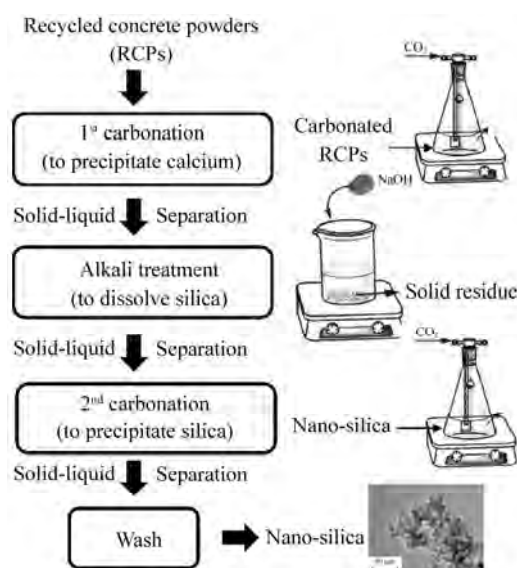


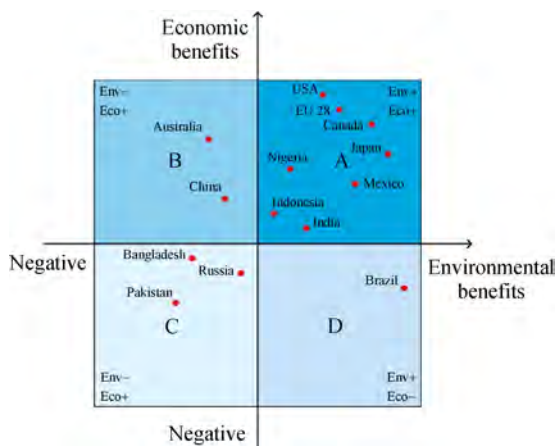
图 10 使用两步碳化法制备纳米硅胶的主要技术路径^[68]

Fig. 10 Processes of synthesizing nano silica via two-step carbonation^[68]

4 环境及经济效益评价

以碳化再生骨料的工业化为背景, Zhang 等^[74]计算了包括中国在内的全球 14 个国家或地区的环境和经济净收益, 其计算的系统边界包括废弃混凝土的收集、运输、破碎筛分等基本处理以及整个碳化过程。由图 11 及相关计算数据可知, 美国、欧洲、加拿大、日本等国家或地区, 已经能通过碳化再生骨料产业获得环境和经济的双向净收益。目前我国可以通过碳化每吨再生骨料获得大约 5 美元的收益, 但是相关资源化途径的综合碳排放尚处于临界位置, 每吸收 1 t 的 CO₂ 仍会释放约 1.02 t 的 CO₂, 每年合计约 9 000 t 净排放。通过敏感度分析可知, 限制我国环境和经济效益的主要原因是: 1) 再生骨料的运输距离较长; 2) 单位用电量碳排放较高;

3) 碳化效率较低。Torrenti 等^[75]也曾基于法国的 FastCarb 工业化示范项目得出相似结论, 即: 将碳化再生骨料进行工业化是可行的, 通过碳化再生细骨料已经可以获得环境 and 经济成本角度的净收益。但是碳化处理过程中的运输距离仍是影响其经济性的主导因素。综合以上研究结论可以发现, 将再生骨料碳化的上下游产业链集中化并提升产业规模, 可以使碳化再生骨料产业更具优势。王佃超等^[35]曾以中国 2020~2060 年的预计再生骨料产量为基础, 建立再生骨料的碳化减碳贡献模型。相关研究结果指出, 碳化再生骨料的年度固碳量在现阶段 (2020~2025 年之间) 依然较低, 但是会在 2025 年之后快速提升, 并在 2049 年达到峰值 5.01×10^8 t, 表明了再生骨料固碳的巨大潜能。



Positive values indicate positive effects.

图 11 全球 14 个国家及区域在碳化再生骨料方面的环境及经济效益评价^[74]

Fig. 11 Environmental and economic accounting in terms of recycling and carbonation of recycled concrete aggregates in 14 global regions^[74]

废弃混凝土的碳捕获能力会随粒径的下降而提升, 依据部分试验结果, 碳化再生微粉最高可以固定约占自身重量 25% 的 CO_2 ^[67-68], 显著高于碳化再生骨料^[16, 18]。将碳化再生微粉用作新型辅助胶凝材料替代水泥, 或者结合碳化养护技术直接利用再生微粉, 可以从源头上直接减少 CO_2 排放。因此, 再生微粉的碳化资源化预计会产生比使用传统辅助胶凝材料和碳化再生骨料更高的效益。但是目前主要面临的问题是相关的环境及经济评估工作较少, 有待进一步研究分析。

5 问题与展望

碳酸钙作为最主要的碳化产物存在方解石、文

石、球霰石以及无定形等多重形态, 它们有不同的物理形貌、晶粒尺寸和溶解度^[56, 65], 会显著影响水泥基材料的微观结构和宏观性能。如前所述, 纤维状的文石可以提升水泥浆体的抗拉能力和骨料的界面黏结能力, 而具有高溶解度的无定形碳酸钙则可能显著提高水泥熟料水化早期的钙离子浓度, 改变 C-S-H 的生长。由于碳酸钙的结晶过程受到原材料组成、相对湿度、 CO_2 浓度/压力、pH 值和杂质离子等耦合因素的影响, 通常碳化再生骨料和碳化再生微粉中有多种晶型碳酸钙共存, 而目前的研究工作尚未对碳酸钙的组成与碳化条件之间建立系统和全面的联系。因此, 在不同碳化条件下对废弃混凝土进行针对性的碳酸钙晶型及形貌调控是推动废弃混凝土高质量回收利用的关键内容。

同时, 以往文献曾对来自于不同地域以及不同强度等级的再生骨料进行碳化处理, 以探究不同来源再生骨料在碳化后的性能变化^[28-29]。但由于它们的水化产物组成并未存在明显不同, 所以碳化效果更多地受到物理层面, 即微观结构的影响。而传统辅助胶凝材料的使用不仅会显著改变混凝土中水化产物的组成, 例如减少氢氧化钙含量、降低 C-S-H 的钙硅比、提高 C-S-H 的铝硅比等, 还会使其微观结构更加致密^[76], 对再生骨料在碳化后的增强效果以及再生微粉在碳化激活后的活性造成影响。目前鲜有文献在此方面开展研究, 因此与掺有辅助胶凝材料废弃混凝土的碳化效果相关的科学问题, 仍有待深入探索, 以丰富废弃混凝土碳化资源化的理论体系。此外, 为了避免杂质对材料表征的影响, 较多的前期基础研究使用水泥净浆模拟再生微粉, 忽略了可能混杂的石英粉、花岗岩粉等组分以及其他杂质离子对碳化过程、碳化后活性以及对新拌混凝土性能的影响, 因此通过使用真实再生微粉在其碳化资源化效果方面建立更完善和深入的认知, 可以为其产业化利用奠定基础。

此外, 在废弃混凝土的工业化技术方面也存在较大发展空间, 主要涉及工业碳化设备及其碳化效率问题。在文献中, 干法碳化通常使用可控温控湿的碳化环境箱^[77]、可加压的碳化釜^[21]以及流过式的碳化反应器^[78], 其中碳化环境箱耗能且维护成本较高^[79], 碳化釜的操作复杂、安全风险高。法国的 FastCarb 工业化示范项目^[75]采用类似于流过式碳化反应器的滚筒碳化装置进行干法碳化, 其长度为 11 m、直径为 2 m, 可以接驳水泥厂尾气, 同时进行转动, 实现再生骨料的动态和半连续碳化, 提高

碳化效率;而德国的海德堡水泥公司则设计了湿法碳化^[62]和半干法碳化^[55]的工业设备,其类似于大型循环流化床,可以实现再生微粉的碳化工业化。在现有废弃物产生和处理环节中设计、改造以及优化废弃混凝土的碳化资源化设施是实现工业化需要开展的主要工作。

综上所述,目前在废弃混凝土碳化基础理论、碳化设备和效率等方面仍存在一定的不足,需要进一步开展相关研究和应用工作。

6 结论

1) 再生粗骨料可以通过碳化实现更高效的资源化。与未碳化骨料相比,碳化后再生粗骨料的孔隙率和吸水率均显著下降,且自身力学性能显著改善,进一步实现再生粗骨料混凝土的力学强度和耐久性能的协同提升。

2) 再生细骨料含有比再生粗骨料更多的残余水泥浆体以及更高的比表面积,因此有更高的 CO_2 活性,直接碳化后再生细骨料的性能提升幅度比再生粗骨料更明显。使用湿法碳化或者改性碳化则可以建立更丰富的表面结构从而进一步提升界面黏结能力。碳化后的再生细骨料不仅可以应用于普通混凝土,也可以应用于 3D 打印建筑材料来提升其可建造性。

3) 再生微粉的性质成分更接近于水泥浆体,可以快速碳化并转变成成为碳酸钙、无定形硅胶、铝胶以及石膏等产物。其中的碳酸钙能够提供成核位点加速水泥水化并且参与水化反应,而无定形凝胶则拥有比传统辅助胶凝材料更高的活性,能够在反应初期触发火山灰反应,提升水泥浆体强度。除了直接碳化资源化,也可以通过间接碳化手段制备功能性碳酸钙、通过两步碳化法制备纳米硅胶以及结合碳化养护制备低碳高强建筑材料。

以上所述技术不仅可以解决废弃混凝土的全面资源化难题,还可以直接固定 CO_2 或者从源头上减少 CO_2 排放,推动建筑材料的低碳化发展。

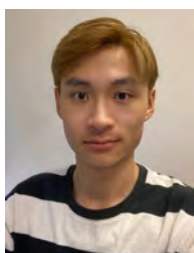
参考文献:

- [1] MILLER S A, HORVATH A, MONTEIRO P J M. Readily implementable techniques can cut annual CO_2 emissions from the production of concrete by over 20%[J]. *Environ Res Lett*, 2016, 11(7): 074029.
- [2] HABERT G, MILLER S A, JOHN V M, et al. Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries[J]. *Nat Rev Earth Environ*, 2020, 1(11): 559–573.
- [3] HUANG L Z, KRIGSVOLL G, JOHANSEN F, et al. Carbon emission of global construction sector[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 1906–1916.
- [4] LIAO S M, WANG D, XIA C Y, et al. China's provincial process CO_2 emissions from cement production during 1993–2019[J]. *Sci Data*, 2022, 9(1): 165.
- [5] OFFICE OF LAND AND EMERGENCY MANAGEMENT. Advancing sustainable materials management: 2018 Facts Sheet[R]. Washington: The U.S. Environmental Protection Agency, 2020: 19–23.
- [6] EUROPEAN COMMISSION. Report on the management of construction and demolition waste in the EU[R]. [2023-02-01]. https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/construction-and-demolition-waste_en. 2011
- [7] 国家发展和改革委员会. 中国资源综合利用年度报告[R]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2014: 15.
- [8] NATIONAL DEVELOPMENT AND REFORM COMMISSION. Annual report on Comprehensive Utilization of Resources in China[R]. Beijing: National Development and Reform Commission, 2014: 15.
- [9] LI L, XUAN D X, SOJOBI A O, et al. Efficiencies of carbonation and nano silica treatment methods in enhancing the performance of recycled aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 308: 125080.
- [10] 段珍华, 侯少丹, 潘智生, 等. 再生细骨料混凝土流变性及其对强度和耐久性的影响[J]. *建筑结构学报*, 2020, 41(增刊2): 420–426.
- [11] DUAN Zhenhua, HOU Shaodan, PAN Zhisheng, et al. *J Build Struct(in Chinese)*, 2020, 41(Suppl 2): 420–426.
- [12] 肖建庄, 马旭伟, 刘琼, 等. 全再生混凝土概念的衍化与研究进展[J]. *建筑科学与工程学报*, 2021, 38(2): 1–15.
- [13] XIAO Jianzhuang, MA Xuwei, LIU Qiong, et al. *J Archit Civ Eng(in Chinese)*, 2021, 38(2): 1–15.
- [14] CANTERO B, BRAVO M, DE BRITO J, et al. Mechanical behaviour of structural concrete with ground recycled concrete cement and mixed recycled aggregate[J]. *J Clean Prod*, 2020, 275: 122913.
- [15] MEHDIZADEH H, LING (BILL) T C, CHENG X F, et al. Effect of particle size and CO_2 treatment of waste cement powder on properties of cement paste[J]. *Can J Civ Eng*, 2020, 48(3): 522–531.
- [16] GREVE-DIERFELD S, LOTHENBACH B, VOLLPRACHT A, et al. Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC[J]. *Mater Struct*, 2020, 53(6): 1–34.
- [17] 张春生, 李雅婧, 丁亚红, 等. 预浸石灰水碳化再生粗骨料混凝土的力学性能[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(11): 1143–1150.
- [18] ZHANG Chunsheng, LI Yajing, DING Yahong, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2022, 25(11): 1143–1150.
- [19] ZHAN B J, XUAN D X, ZENG W L, et al. Carbonation treatment of recycled concrete aggregate: effect on transport properties and steel corrosion of recycled aggregate concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103360.
- [20] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S. Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 65: 67–74.
- [21] FANG X L, XUAN D X, POON C S. Empirical modelling of CO_2 uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions[J]. *Mater Struct*, 2017, 50(4): 200.
- [22] GHOLIZADEH-VAYGHAN A, BELLINKX A, SNELLINGS R, et al. The effects of carbonation conditions on the physical and microstructural properties of recycled concrete coarse aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 257: 119486.
- [23] LIU S H, SHEN P L, XUAN D X, et al. A comparison of liquid-solid and gas-solid accelerated carbonation for enhancement of recycled concrete aggregate[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 118: 103988.
- [24] ZAJAC M, SKIBSTED J, BEN HAHM M. Effect of alkalis on

- enforced carbonation of cement paste: mechanism of reaction[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(2): 1076–1087.
- [21] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S. Durability of recycled aggregate concrete prepared with carbonated recycled concrete aggregates[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 84: 214–221.
- [22] LUO S R, YE S C, XIAO J Z, et al. Carbonated recycled coarse aggregate and uniaxial compressive stress–strain relation of recycled aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 188: 956–965.
- [23] LIANG C F, LU N, MA H W, et al. Carbonation behavior of recycled concrete with CO₂-curing recycled aggregate under various environments[J]. *J CO₂ Util*, 2020, 39: 101185.
- [24] LIANG C F, MA H W, PAN Y Q, et al. Chloride permeability and the caused steel corrosion in the concrete with carbonated recycled aggregate[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 218: 506–518.
- [25] WU K Y, LUO S R, ZHENG J L, et al. Influence of carbonation treatment on the properties of multiple interface transition zones and recycled aggregate concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 127: 104402.
- [26] ZHAN B J, XUAN D X, POON C S. Enhancement of recycled aggregate properties by accelerated CO₂ curing coupled with limewater soaking process[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 89: 230–237.
- [27] FANG X L, ZHAN B J, POON C S. Enhancing the accelerated carbonation of recycled concrete aggregates by using reclaimed wastewater from concrete batching plants[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 239: 117810.
- [28] ZHAN B J, XUAN D X, POON C S, et al. Characterization of interfacial transition zone in concrete prepared with carbonated modeled recycled concrete aggregates[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 136: 106175.
- [29] SERENG M, DJERBI A, METALSSI O O, et al. Improvement of recycled aggregates properties by means of CO₂ uptake[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(14): 6571.
- [30] RUSSO N, LOLLINI F. Effect of carbonated recycled coarse aggregates on the mechanical and durability properties of concrete[J]. *J Build Eng*, 2022, 51: 104290.
- [31] WANG J G, ZHANG J X, CAO D D, et al. Comparison of recycled aggregate treatment methods on the performance for recycled concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 234: 117366.
- [32] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S. Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation[J]. *J Clean Prod*, 2016, 133: 1235–1241.
- [33] PAN C Y, SONG Y F, ZHAO Y X, et al. Performance buildup of reactive magnesia cement (RMC) formulation via using CO₂-strengthened recycled concrete aggregates (RCA)[J]. *J Build Eng*, 2023, 65: 105779.
- [34] CHEN D Y, CHEN M Z, SUN Y H, et al. Sustainable use of recycled cement concrete with gradation carbonation in artificial stone: preparation and characterization[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 364: 129867.
- [35] 王佃超, 肖建庄, 夏冰, 等. 再生骨料碳化改性及其减碳贡献分析[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(11): 1610–1619.
WANG Dianchao, XIAO Jianzhuang, XIA Bing, et al. *J Tongji Univ: Nat Sci(in Chinese)*, 2022, 50(11): 1610–1619.
- [36] JIANG Y, LI L, LU J X, et al. Enhancing the microstructure and surface texture of recycled concrete fine aggregate via magnesium-modified carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 162: 106967.
- [37] JIANG Y, LI L, LU J X, et al. Mechanism of carbonating recycled concrete fines in aqueous environment: the particle size effect[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 133: 104655.
- [38] PAN G H, ZHAN M M, FU M H, et al. Effect of CO₂ curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 154: 810–818.
- [39] DOS REIS G S, CAZACLIU B G, ARTONI R, et al. Effect of the accelerated carbonation treatment on the recycled sand physicochemical characteristics through the rolling carbonation process[J]. *J CO₂ Util*, 2020, 39: 101181.
- [40] JIANG Y, SHEN P L, POON C S. Improving the bonding capacity of recycled concrete aggregate by creating a reactive shell with aqueous carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 315: 125733.
- [41] YONG L, YU R, SHUI Z H, et al. Development of an environmental Ultra-High Performance Concrete (UHPC) incorporating carbonated recycled coarse aggregate[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 362: 129657.
- [42] CHINZORIGT G, LIM M, YU M, et al. Strength, shrinkage and creep and durability aspects of concrete including CO₂ treated recycled fine aggregate[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 136: 106062.
- [43] XIAO J Z, ZHANG H H, TANG Y X, et al. Fully utilizing carbonated recycled aggregates in concrete: strength, drying shrinkage and carbon emissions analysis[J]. *J Clean Prod*, 2022, 377: 134520.
- [44] YACIOUB A, DJERBI A, FEN-CHONG T. Water absorption in recycled sand: new experimental methods to estimate the water saturation degree and kinetic filling during mortar mixing[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 158: 464–471.
- [45] FRANCO Z, KAREN S. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106307.
- [46] BIZZOZERO J, SCRIVENER K L. Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 159–169.
- [47] MARTIN L H J, WINNEFELD F, MÜLLER C J, et al. Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 62: 204–211.
- [48] ZOU S, XIAO J Z, DUAN Z H, et al. On rheology of mortar with recycled fine aggregate for 3D printing[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 311: 125312.
- [49] BU C M, LIU L, LU X Y, et al. The durability of recycled fine aggregate concrete: a review[J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(3): 1110.
- [50] LIU X Y, LIU L, LYU K, et al. Enhanced early hydration and mechanical properties of cement-based materials with recycled concrete powder modified by nano-silica[J]. *J Build Eng*, 2022, 50: 104175.
- [51] LI S J, GAO J M, LI Q Y, et al. Investigation of using recycled powder from the preparation of recycled aggregate as a supplementary cementitious material[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 267: 120976.
- [52] ZAJAC M, SKIBSTED J, SKOCEK J, et al. Phase assemblage and microstructure of cement paste subjected to enforced, wet carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 105990.
- [53] LU B, SHI C J, ZHANG J K, et al. Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 699–708.
- [54] SHI Z G, LOTHEBACH B, GEIKER M R, et al. Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 88: 60–72.
- [55] ZAJAC M, SKIBSTED J, BULLERJAHN F, et al. Semi-dry carbonation of recycled concrete paste[J]. *J CO₂ Util*, 2022, 63: 102111.
- [56] BREČEVIĆ L, NIELSEN A E. Solubility of amorphous calcium carbonate[J]. *J Cryst Growth*, 1989, 98(3): 504–510.
- [57] BRIKI Y, ZAJAC M, BEN HAHM M, et al. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106515.

- [58] OUYANG X W, WANG L Q, XU S D, et al. Surface characterization of carbonated recycled concrete fines and its effect on the rheology, hydration and strength development of cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103809.
- [59] WU Y Q, MEHDIZADEH H, MO K H, et al. High-temperature CO₂ for accelerating the carbonation of recycled concrete fines[J]. *J Build Eng*, 2022, 52: 104526.
- [60] SHEN P L, ZHANG Y Y, JIANG Y, et al. Phase assemblance evolution during wet carbonation of recycled concrete fines[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 154: 106733.
- [61] HO H J, IIZUKA A, SHIBATA E, et al. CO₂ utilization via direct aqueous carbonation of synthesized concrete fines under atmospheric pressure[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(26): 15877–15890.
- [62] ZAJAC M, SKIBSTED J, DURDZINSKI P, et al. Kinetics of enforced carbonation of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 131: 106013.
- [63] 史才军, 王德辉, 贾煌飞, 等. 石灰石粉在水泥基材料中的作用及其对其耐久性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1582–1593.
- SHI Caijun, WANG Dehui, JIA Huangfei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(11): 1582–1593.
- [64] ZAJAC M, SKOCEK J, DURDZINSKI P, et al. Effect of carbonated cement paste on composite cement hydration and performance[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 134: 106090.
- [65] SHEN P L, JIANG Y, ZHANG Y Y, et al. Production of aragonite whiskers by carbonation of fine recycled concrete wastes: an alternative pathway for efficient CO₂ sequestration[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 173: 113079.
- [66] SHEN P L, LU J X, ZHANG Y Y, et al. Preparation aragonite whisker-rich materials by wet carbonation of cement: towards yielding micro-fiber reinforced cement and sequestering CO₂[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 159: 106891.
- [67] MEHDIZADEH H, MO K H, LING T C. CO₂-fixing and recovery of high-purity vaterite CaCO₃ from recycled concrete fines[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2023, 188: 106695.
- [68] SHEN P L, SUN Y J, LIU S H, et al. Synthesis of amorphous nano-silica from recycled concrete fines by two-step wet carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106526.
- [69] FANG X L, XUAN D X, ZHAN B J, et al. A novel upcycling technique of recycled cement paste powder by a two-step carbonation process[J]. *J Clean Prod*, 2021, 290: 125192.
- [70] ZHU C H, FANG Y H, WEI H. Carbonation-cementation of recycled hardened cement paste powder[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 192: 224–232.
- [71] FANG Y F, CHANG J. Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 76: 360–365.
- [72] 汪鹏, 何永佳, 吕林女, 等. 硅质组分对再生胶凝材料碳化反应活性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(8): 1722–1731.
- WANG Peng, HE Yongjia, LV Linnv, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(8): 1722–1731.
- [73] ZHANG Y H, CHEN H P, WANG Q. Accelerated carbonation of regenerated cementitious materials from waste concrete for CO₂ sequestration[J]. *J Build Eng*, 2022, 55: 104701.
- [74] ZHANG N, ZHANG D, ZUO J, et al. Potential for CO₂ mitigation and economic benefits from accelerated carbonation of construction and demolition waste[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 169: 112920.
- [75] TORRENTI J M, AMIRI O, BARNES DAVIN L, et al. The FastCarb Project: taking advantage of the accelerated carbonation of recycled concrete aggregates[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 17(5): e01349.
- [76] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1244–1256.
- [77] LU B, SHI C J, CAO Z J, et al. Effect of carbonated coarse recycled concrete aggregate on the properties and microstructure of recycled concrete[J]. *J Clean Prod*, 2019, 233: 421–428.
- [78] FANG X L, ZHAN B J, POON C S. Enhancement of recycled aggregates and concrete by combined treatment of spraying Ca²⁺ rich wastewater and flow-through carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 277: 122202.
- [79] LI L F, JIANG Y, PAN S Y, et al. Comparative life cycle assessment to maximize CO₂ sequestration of steel slag products[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 298: 123876.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



姜义, 香港理工大学土木及环境工程学系在读博士生, 师从潘智生教授及申培亮教授。硕士毕业于湖南大学, 师从林忠财教授。主要研究方向为固体废弃物的处理、碳化资源化以及碳化技术等。共发表 SCI 论文 17 篇, 其中第一作者 8 篇。申请和授权发明专利 3 项, 参编英文专著 3 部。



申培亮, 香港理工大学土木及环境工程学系助理教授(研究), 博士生导师。主要研究方向为低碳混凝土材料、水泥及混凝土材料固碳技术、固体废弃物碳化资源化、超高性能混凝土等; 主持香港科技创新项目、碳中和基金项目等 7 项, 参与国家重点研发计划、香港科技局和国家自然科学基金等项目 20 余项, 发表论文 70 余篇, 其中第一/通讯作者 30 余篇, 包括领域内顶级刊物 *Cem Concr Res* 9 篇、*Cem Concr Compos* 15 篇, 申请和授权国际和国内发明专利 10 余项, 参编英文专著 2 部, 获得香港绿色创新科技大奖银奖 1 项。