

超高强碳矿化材料的设计与制备

赵思雪^{1,2}, 刘志超^{1,2}, 王发洲¹

(1. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 碳矿化材料是由固碳胶凝材料通过与 CO₂ 在常规环境下的碳化反应快速形成以碳酸钙为主要基体组成的复合材料, 是实现工业烟气 CO₂ 建材化利用的重要技术途径。本工作以 γ -C₂S 为固碳胶凝材料, 研究了 Fe 掺杂、壳聚糖引入、养护制度设计 3 种复合增强措施对碳矿化材料力学性能与产物组成的影响规律。结果表明, 不同的增强措施并非简单的叠加效应, 也存在矛盾关系, 其中, 可以获得超高强度的组别有: Fe- γ -C₂S+壳聚糖引入的碳矿化材料在养护 24 h 后抗压强度达到 200 MPa 以上, 壳聚糖引入组可以在延长养护时间后获得更高的强度上限, 养护 7 d 后抗压强度可达约 230 MPa。Fe- γ -C₂S 组的碳酸钙晶型以方解石为主, 而长期 CO₂ 养护下的 γ -C₂S 组则为文石相组成。不同的产物组成也是影响强度增长的重要因素, 由此提出超高强碳矿化材料的理想结构模型: 壳聚糖存在于硅凝胶与碳酸钙之间, 连接两相, 方解石生长于内部, 文石包裹于外部。方解石为碳矿化体养护早期提供强度, 文石则在外侧占据了主要的孔隙空间, 为后期养护过程中 CO₂ 提供扩散通道。

关键词: 碳矿化材料; 碳化反应; 超高强; 碳酸钙; 固碳胶凝材料

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2128-10

网络出版时间: 2023-05-29



Design and Preparation of Ultra-High Strength CO₂ Solidified Carbonate Materials

ZHAO Sixue^{1,2}, LIU Zhichao^{1,2}, WANG Fazhou¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: CO₂ solidified carbonate material is defined as a calcium carbonate-based composite material with a rapid strength obtained via the carbonation reaction of carbonatable binders with CO₂ under normal conditions. In this paper, the mechanical properties and product composition of the CO₂ solidified carbonate materials with Fe doping, chitosan inducing and curing regime designing were investigated as γ -C₂S was used as a carbonatable binder. The results show that the enhancing strategies have a conflicting connection with one another. The Fe- γ -C₂S group with chitosan inducing (*i.e.*, 200 MPa after 24 h curing) and the chitosan induced γ -C₂S group with long curing time (*i.e.*, 230 MPa after 7 d curing) have a high strength. The crystalline form of calcium carbonate in γ -C₂S group is mainly aragonite, while the calcium carbonate in Fe- γ -C₂S group is calcite. The product composition of the CO₂ solidified carbonate material is another crucial factor influencing the strength. The CO₂ solidified carbonate material with an ultra-high strength has a structural feature, *i.e.*, chitosan connects two phases (silica gel and calcium carbonate), and calcite exists inside in the calcium carbonate layer and aragonite outside. The presence of calcite can provide the strength at early curing stage, while aragonite occupies the main pore space on the outside, providing a diffusion channel for CO₂ at the later curing stage.

Keywords: carbon dioxide solidified carbonate material; carbonation; ultra-high strength; calcium carbonate; carbonatable binder

建材工业是我国最大的工业二氧化碳排放源之一, 2020 年碳排放达 1.48×10^9 t, 占全国工业碳排放的 7% 以上^[1]。以水泥为例, 2020 年碳排放

1.32×10^9 t, 其中碳酸钙分解和化石燃料燃烧排放的二氧化碳分别占到了 60% 和 30%^[2-3]。因此, 建材工业, 尤其是水泥工业的碳中和对中国“双碳”战

收稿日期: 2023-04-10。 修订日期: 2023-05-02。

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(51925205)。

第一作者: 赵思雪(1993—), 女, 博士。

通信作者: 王发洲(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-10. Revised date: 2023-05-02.

First author: ZHAO Sixue (1993—), female, Ph.D.

E-mail: zhaosixue@whut.edu.cn

Correspondent author: WANG Fazhou (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fzhwang@whut.edu.cn

略目标的实现具有重要意义,也是目前建材工业面临的最紧迫、最艰巨的任务。

碳矿化材料是由固碳胶凝材料通过与 CO_2 在常规环境下的碳化反应快速形成以碳酸钙为主要基体组成的复合材料,也是建材工业 CO_2 高效资源化利用的重要技术途径^[4]。碳矿化材料的胶凝组分为固碳胶凝材料,通常建立在低钙硅酸钙体系上^[5-7],不仅可以利用低钙组成减少碳酸钙分解所排放的二氧化碳,还可以在养护过程中进行应用固碳,是目前水泥行业节能降碳的重要工作方向之一^[8-9]。在几种常见的硅酸盐矿物中, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 碳化反应活性高、力学性能优异,同时其极低的水化活性可以排除水化反应对研究碳化体系的干扰^[10-11]。与传统水泥混凝土制品不同的是, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 在加速碳化养护下以碳化反应为唯一强度发展机制,提供强度的不再是 C-S-H 等水化产物,而是碳酸钙与高聚度硅胶^[12-14]。以 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 为固碳胶凝材料的碳矿化材料体系可以在短时间内获得较高强度,如果能充分发挥碳矿化材料快硬高强的特点,则有望突破长期以来利用工业烟气 CO_2 反应只能制备低端建材产品的局限性。

以碳酸钙为主要强度来源的碳矿化材料与大自然中很多结构都有着相似的组成,其中最具有启发意义的当属生物甲壳。甲壳类动物的壳体组成为约 95%(质量分数)碳酸钙与 5%有机质^[15-16],通过有序排列可以使壳体具有超高强度以保护柔软生物体抵抗外界环境^[17],这种生物有机质就是甲壳素,甲壳素在生物体中与碳酸钙的相互作用经历了上亿年的进化与自然选择^[16]。如果将甲壳素引入碳矿化材料的制备中提高性能可能会获得意想不到的结果。为实现更佳的应用效果,在以往研究中,最终选择甲壳素的脱乙酰基产物壳聚糖进行试验,通过引入壳聚糖使 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 基碳矿化材料的抗压强度提升至约 150 MPa^[18]。这一性能上的突破也给为进一步提升碳矿化材料力学性能提供了基础。

在不断的探索中,发现使用工业级原料(砂岩与石灰石等)制备的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 先比分析纯原料具有更高强度,通过将工业原料中含量较高的杂质离子分别掺杂进分析纯试剂进行 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的合成制备,并分析不同杂质离子对碳化活性的影响,最终发现 Fe 的增强效果格外明显^[19]。同时,考虑到碳矿化材料的性能发展受制于 CO_2 由外至内的扩散过程,以往研究也发现通过梯度养护设计可以有效提升材料的碳化反应程度^[20]。如果将 3 种作用于碳矿化材料制备不同阶段的增强措施进行复合是否会使得材料性能进一

步实现突破是值得深入探究的。

本工作从原料活化、反应过程增强以及反应阶段调控 3 个维度通过 Fe 掺杂、壳聚糖引入以及养护制度设计等增强措施进行复合,以探求更高强碳矿化材料的设计路径,最终制备出抗压强度可以超过 200 MPa 的超高强碳矿化材料,并对其增强机理与性能来源进行了探讨。

1 实验

1.1 原材料

化学试剂均为分析纯试剂。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 为实验室制备。按钙硅摩尔比为 2:1 称取一定质量的氢氧化钙与二氧化硅后,将其与去离子水按照 2:1 的质量比进行混合并放入混料桶中,并在其中加入氧化锆研磨球后置于混料机上,其中转速为 300 r/min,混料时间为 2 h。混料结束后将混合料置于平盘中铺开并置于烘箱中烘干 24 h。烘干后取出料饼,使用硅钼炉对其进行高温烧成,烧成制度为 1 400 °C 保温 3 h 并随炉冷却至室温。通过甘油乙醇法测得 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的游离氧化钙含量为 0.2%(质量分数)。

称取 10 g $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 粉体,按照水灰比为 0.15 加入去离子水混合均匀,使用底面直径为 20 mm 的圆柱形模具压制成型。压制时,在 30 MPa 压力下保压 3 min。最终试样尺寸约为 20 mm×20 mm。压制成型的试块即可放入 CO_2 养护设备内进行养护。将待养护的试块置于海绵多孔气垫上并置于养护设备内,密封后,使用真空泵将罐中的残留空气泵出至罐内气压为 -0.1 MPa,此过程约持续 3 min。随后关闭真空泵及阀门,通入纯度为 99.99%的 CO_2 至罐内气压为 0.3 MPa。为保证长期养护下,罐体内湿度维持在相对稳定的状态,在养护罐体中放入饱和 NaCl 溶液。 CO_2 养护的整个过程处于恒温室内(20~25 °C),并养护至不同龄期。

1.2 增强方法

1.2.1 Fe 掺杂 在 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的合成过程中,Fe 以 Fe_2O_3 外掺的形式引入,其在 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 中的掺量与工业原料砂岩及石灰石中的 Fe 含量相近,在此我们选择 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 总质量的 1.66%进行掺杂。其他烧成步骤与纯 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 烧成步骤一致。 $\text{Fe-}\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 试样的制备与 1.1 节所述一致。

1.2.2 壳聚糖引入 首先配置不同浓度的壳聚糖溶液,所选用壳聚糖为低分子量壳聚糖(数均摩尔质量为 529 g/mol,质均摩尔质量为 722 g/mol),分别配置浓度为 0.02、0.04、0.06 g/mL 的壳聚糖溶液。

用壳聚糖溶液取代去离子水进行碳化试样的制备, 其他方法与 1.1 节所述一致。其中壳聚糖相对于 γ -C₂S 含量分别为 0、0.3%、0.6%、0.9%。

1.2.3 养护制度 恒压养护过程始终采用 0.3 MPa 的气压, 而梯度养护制度为常压(0.1 MPa)养护 1 h 后加压至 0.2 MPa 养护至 24 h, 然后继续加压至 0.3 MPa 养护至 72 h。其他养护条件与 1.1 节所述一致。

1.2.4 复合增强 在复合增强实验中所选用的增强措施包括: 1) Fe 掺杂改性; 2) 壳聚糖引入; 3) 延长养护时间(养护至 3 d)及梯度碳化养护。其中梯度碳化的养护制度如 1.2.3 所述。几种增强措施及其编号如表 1 所示。将几种增强措施进行复合, 其组别及其编号如表 2 所示。

表 1 实验原料及养护制度
Table 1 Raw materials and curing regime

Material	Liquid	Curing condition
A1(pure)	B1(water)	C1(24 h, constant pressure)
A2(Fe doped)	B2(Chitosan solution)	C2(72 h, constant pressure)
		C3(72 h, continuous pressurization)

表 2 实验组别与编号
Table 2 Experimental groups and the related numbers

Groups	Methods
A1B1C1	γ -C ₂ S+water+constant 24 h
A1B1C2	γ -C ₂ S+water+constant 72 h
A1B1C3	γ -C ₂ S+water+pressurized 72 h
A1B2C1	γ -C ₂ S+chitosan+constant 24 h
A1B2C2	γ -C ₂ S+chitosan+constant 72 h
A1B2C3	γ -C ₂ S+chitosan+pressurized 72 h
A2B1C1	Fe- γ -C ₂ S+water+constant 24 h
A2B1C2	Fe- γ -C ₂ S+water+constant 72 h
A2B1C3	Fe- γ -C ₂ S+water+pressurized 72 h
A2B2C1	Fe- γ -C ₂ S+chitosan+constant 24 h
A2B2C2	Fe- γ -C ₂ S+chitosan+constant 72 h
A2B2C3	Fe- γ -C ₂ S+chitosan+pressurized 72 h

1.3 样品表征

1.3.1 抗压强度 抗压强度的测定选用微机控制电子万能试验机(CMT5105, 美特斯)对试块进行测试, 加载速率为 1.0 mm/min, 每组测试 6 个试样, 排除偏差最大的组别, 最终测试结果为剩余组别的平均值。

1.3.2 反应程度 碳化反应程度是根据实际吸收的 CO₂ 除以理论吸收的 CO₂ 而计算的。实际吸收的 CO₂ 由 300~1 000 °C 的烧失量决定, 取 3 个测完抗压强度的试样破碎成小块, 置于坩埚并放入高温炉中煅烧, 测量试样在 300~1 000 °C 的质量损失,

即为实际吸收的 CO₂。理论吸收的 CO₂ 是根据不同硅酸钙与 CO₂ 反应的化学式来计算的。根据化学反应式, 每 1 kg 硅酸二钙理论吸收 CO₂ 约为 512 g。两者之比即为试样的实际碳化反应程度。

1.3.3 物相组成 选择荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪对碳化试样的物相组成进行分析。首先将完整的试样使用振动磨磨细至可以通过 74 μ m 方孔筛, 使得试样内外部混合均匀, 然后称取 0.9 g 样品及 0.1 g α -Al₂O₃ 作为内标物, 将其一起放入玛瑙研钵中, 加入适量酒精配制成悬浮液, 研磨至酒精挥发完全, 使样品与内标物充分混合均匀。测试参数为: 扫描角度 10°~70°, 步长 0.01°, 扫描速率为 2(°)/min。使用 High Score 软件对 XRD 测量数据进行精修可以获得碳化试样的物相组成, 根据 10%(质量分数)内标物 α -Al₂O₃ 进行校正可以获得物相组成中的非晶相含量, 精修后以 R 值低于 10 为标准。

使用固体核磁对 ²⁹Si 的化学环境进行了分析。采用德国布鲁克公司生产的 AVANCE III HD 400M 宽腔型固体核磁共振波谱仪进行测试, 测试核为 ²⁹Si, 测试模式为 onepulse, 弛豫时间为 10 s, 扫描次数为 550, 选用 7 mm 探头。数据结果使用 Origin 2021 对 ²⁹Si 不同化学环境的峰进行分峰处理, 模拟函数选用 Gaussian 函数。

1.3.4 微观形貌 产物的微观形貌通过场发射扫描电镜(FEI QUANTA FEG 450 ESEM)和透射电子显微镜(JEM-2100, JEOL)进行表征。其中使用 SEM 对试样断面进行形貌观察时, 加速电压选择 15 kV, 工作距离为 10 mm。使用 TEM 对产物进行观察时, 将碳化试样进行粉磨, 取少量粉磨置于酒精中并进行超声, 制成悬浮液, 用铜网对上清液进行捞取并烘干用于 TEM 观察, 加速电压为 200 kV。

对于背散射成像分析, 先使用金刚石砂纸(400、800、1 200、2 500、5 000 目)及 1 μ m 金刚石抛光液对碳矿化试样断面进行逐级抛光, 并置于酒精中超声清洗 30 s, 然后将样品在 40 °C 真空干燥, 表面镀铂, 对抛光样品进行背散射成像分析, 工作距离为 11 mm, 加速电压选择 20 kV。

1.3.5 反应放热 碳化养护期间的温度变化通过在压制成型的试样表面中心位置钻 1 个 10 mm 深、直径为 2 mm 的孔并在其中插入 1 个热电偶来监测。热电偶置于碳矿化反应釜上, 并用环氧树脂进行密封防止漏气, 热电偶外侧连接着 1 个数据采集器(OMB-DAQ-56, OMEGA), 以每秒 1 个数据点的速

率对温度变化进行不间断记录。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为 3 种增强措施的复合效果。由图 1 可见, 抗压强度达到 150 MPa 左右的组别有: A1B2C1 (γ -C₂S+壳聚糖+恒压 24 h) 143.73 MPa; A1B2C3 (γ -C₂S+壳聚糖+梯度 72 h) 169.99 MPa; A2B2C3 (Fe- γ -C₂S+壳聚糖+梯度 72 h) 145.46 MPa。抗压强度达到 200 MPa 以上的有 2 组: A1B2C2 (γ -C₂S+壳聚糖+恒压 72h) 212.6 MPa; A2B2C2 (Fe- γ -C₂S+壳聚糖+24h) 207.8 MPa。

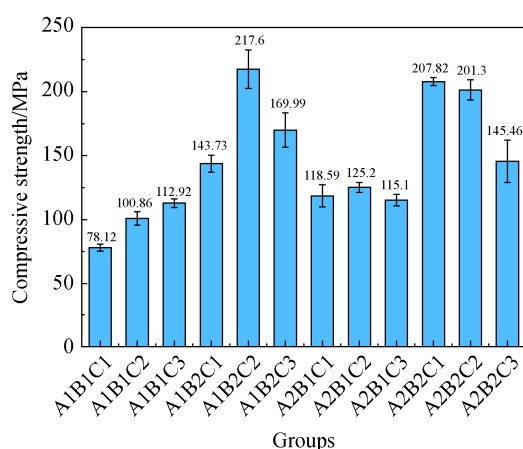


图 1 复合增强各组别抗压强度

Fig. 1 Compressive strength of each group

各组别的碳化反应程度如图 2 所示, 具有较高强度的组别具有较高的反应程度。然而, 试样强度高于 200 MPa 的组别并不具有非常显著增高的碳化程度, 如 A2B2C1 组与 A1B2C1 组有相似的碳化程度, 但是其抗压强度却远高于 A1B2C1, 这说明碳化程度并不是影响强度的唯一因素。

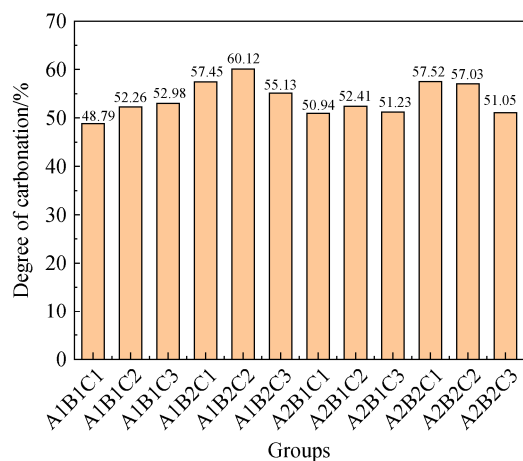


图 2 复合增强各组别碳化反应程度

Fig. 2 Degree of carbonation of each group

2 组抗压强度超过 200 MPa 的超高强碳矿化材料 (A1B2C2、A2B2C2) 性能随养护时间变化如图 3 所示。由图 3 可见, γ -C₂S+壳聚糖在持续高压养护下可以获得较为持续的强度增长, 24 h 抗压强度达 143.73 MPa, 72 h 抗压强度达 212.6 MPa, 养护 7 d 后强度可达 234.1 MPa。Fe- γ -C₂S+壳聚糖组早期强度增强更快, 养护 5 h 后即可达到 141.21 MPa, 与 γ -C₂S+壳聚糖 24 h 抗压强度相当, 在 24 h 后已经达到 207.82 MPa。然而, 在养护 24 h 后, 强度却不再增长。

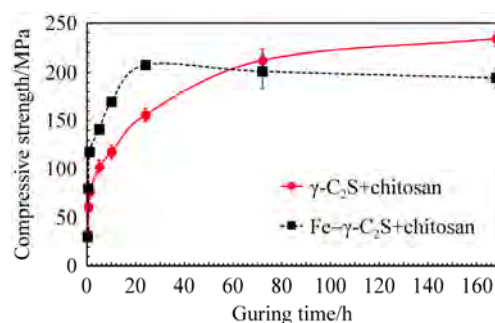


图 3 超高强组碳矿化材料的抗压强度

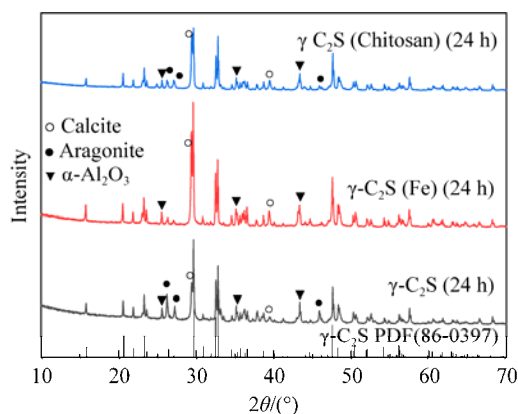
Fig. 3 Compressive strength of ultra-high strength CO₂ solidified carbonate materials

2.2 产物组成

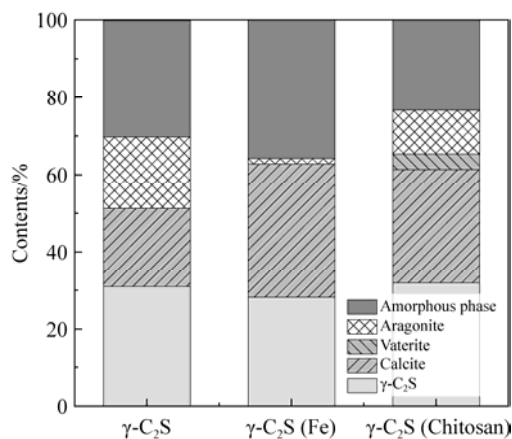
通过观察壳聚糖引入及 Fe 掺杂对碳矿化材料碳化产物的影响可以发现, 在未掺杂前, 碳化产物中碳酸钙晶型包括文石及方解石(图 4), 从产物形貌可以发现大量短棒状文石(图 5a); 而 Fe- γ -C₂S 碳化产物中碳酸钙则以方解石为主, 含有极少量文石相(图 4), 从 SEM 照片中可以看出典型的立方体方解石形貌(图 5b); 在壳聚糖引入组中, 从产物组成来看, 其产物依然包括方解石与一定含量文石, 但是方解石含量明显提升, 并超过文石含量(图 4), 在 SEM 照片中也可以观察到明显的方解石形貌, 同时其中, 还夹杂着一些短棒状的文石形貌(图 5c)。在以往研究中发现, 方解石是碳化的早期产物, 文石在后期会逐渐生成^[11,20], Fe 掺杂及壳聚糖引入的结果则显示 Fe 掺杂可以抑制文石相的生成, 使方解石成为主要产物晶型, 壳聚糖的引入并不会抑制文石相生成, 而只会促进早期方解石的形成, 使得方解石含量略高于文石相, 这一点由高强组在不同养护时间下的晶型变化也可以看出。

图 6 为 Fe 掺杂及壳聚糖引入后碳矿化材料养护 1 d 和 7 d 产物组成。由图 6 可以看出, 仅引入壳聚糖的情况下, 在养护早期方解石含量明显增加, 但是随着养护时间的延长方解石含量不再增加, 文石

则逐渐增多,这说明方解石在养护早期会被促进生成,但这并不影响后期文石相的形成,由此可以发现,在养护后期 SEM 形貌除呈现较为致密的结构外,还可以在孔隙中发现大量棒状文石的生成(图 7b)。以往研究表面^[18],壳聚糖带有大量极性基团可以与钙离子发生络合成键作用,这使得壳聚糖附着于 γ -C₂S 表面并大幅提升早期液相反应中钙离子的浓度,从而诱导方解石的大量生成。然而早期快速的碳化反应也加剧了反应放热^[18],而较高的反应温度有利于文石的生成^[20–21]。因此,后期与空白组结果类似,依然会有一定量的文石生成。



(a) XRD patterns of carbonated compacts

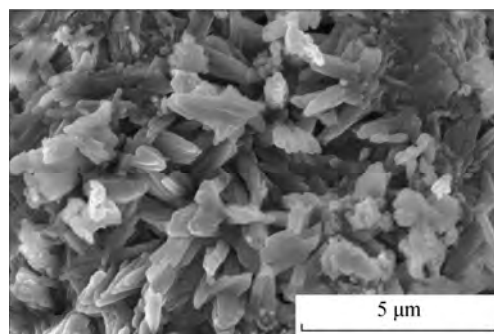


(b) Quantitative analysis results

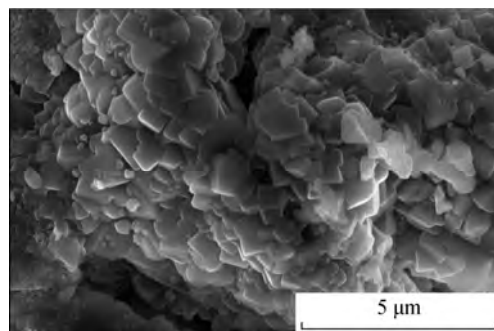
图4 Fe掺杂及壳聚糖引入后碳矿化材料养护24 h产物组成
Fig. 4 Phase assemblage of CO₂ solidified carbonate materials (Fe and chitosan) cured for 24 h

Fe- γ -C₂S 碳化产物中并不会随着养护时间的延长而出现文石相,而是表现为方解石的逐渐增加。由 Fe 掺杂的反应放热曲线(图 8)可以看出,Fe 掺杂明显降低了碳化反应放热,较低的反应热不会促进文石的生成^[21–22]。同时球霏石也会逐渐减少,这是由于球霏石的不稳定性,其在高温、研磨、持续养护等条件下均易转变为方解石^[21]。除展示了典型方

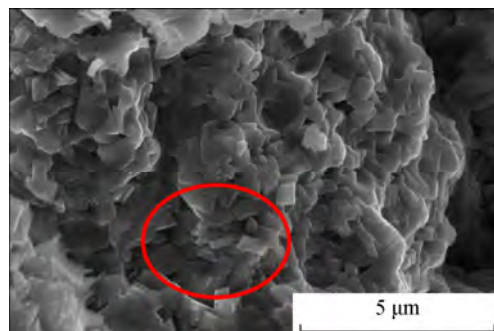
解石形貌的晶体外,还可以看出其晶体尺寸明显增加(图 7a)。



(a) Carbonated γ -C₂S



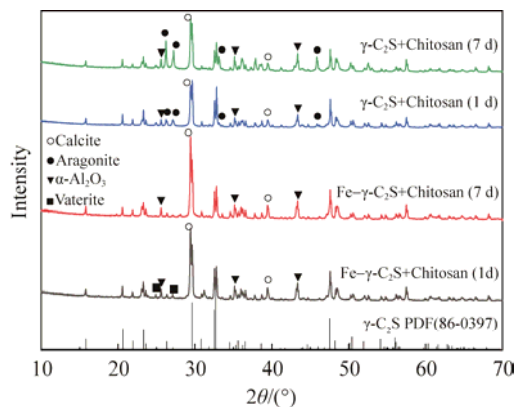
(b) Carbonated Fe- γ -C₂S



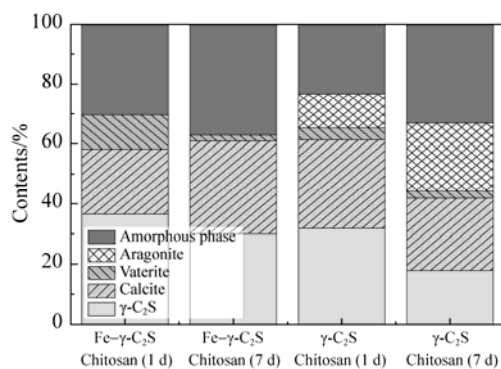
(c) Carbonated γ -C₂S with chitosan

图5 Fe掺杂及壳聚糖引入后碳矿化材料养护24 h产物形貌
Fig. 5 SEM images of CO₂ solidified carbonate materials (Fe and chitosan) cured for 24 h

从 XRD 定量分析结果可以发现,随着养护时间的延长,无定形量也在不断增加,主要为脱钙硅凝胶。图 9 为 γ -C₂S 碳矿化材料不同养护时间下的 ²⁹Si-NMR 谱。由图 9 可以看出,硅凝胶主要结构为 Q³与 Q⁴,通过 Q³与 Q⁴分峰结果来看,碳化养护 3 d 后, Q⁴占比明显上升,代表着其聚合度的不断增加。养护 7 d 后, Q³与 Q⁴占比分别为 16.51%与 83.49%。通过背散射图片(图 10)可以看出随着养护时间的延长,硅凝胶逐渐富集,主要聚合在未反应硅酸钙与碳酸钙之间,在两相之间形成了明显的硅凝胶相界面。

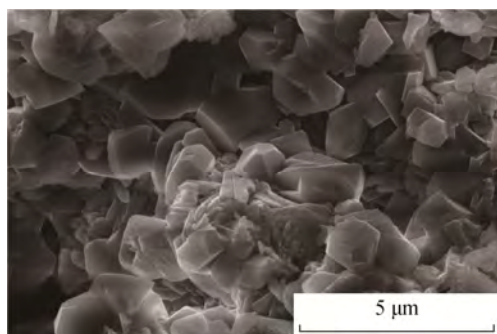


(a) XRD patterns of carbonated compacts

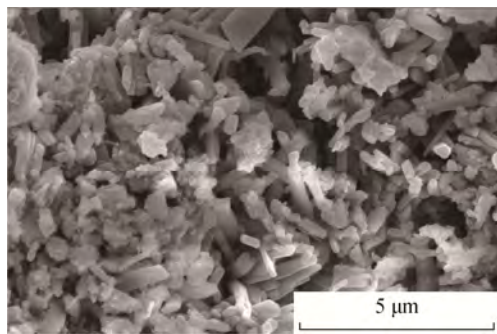


(b) Quantitative analysis results

图 6 Fe 掺杂及壳聚糖引入后碳矿化材料养护 1 d 和 7 d 产物组成

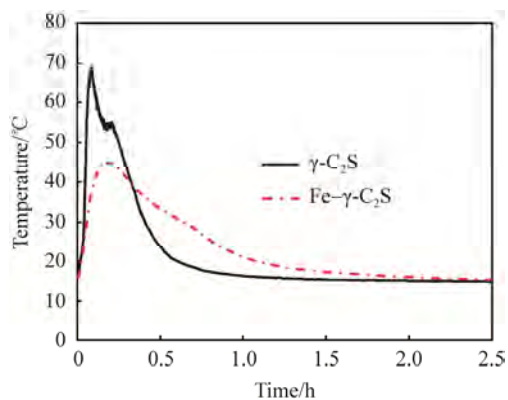
Fig. 6 Phase assemblage of CO₂ solidified carbonate materials (Fe and chitosan) cured for 1 d and 7 d

(a) SEM of the carbonated Fe-γ-C₂S

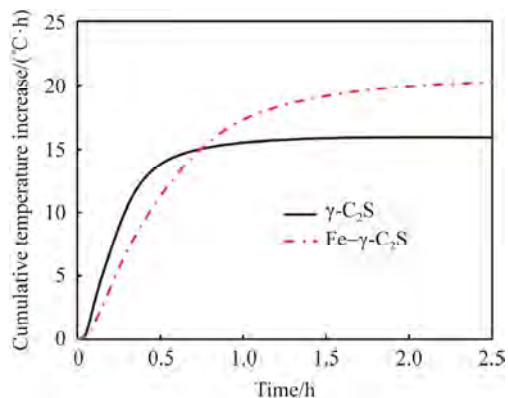


(b) SEM of the carbonated γ-C₂S with chitosan

图 7 Fe 掺杂及壳聚糖引入后碳矿化材料养护 7 d 后产物形貌

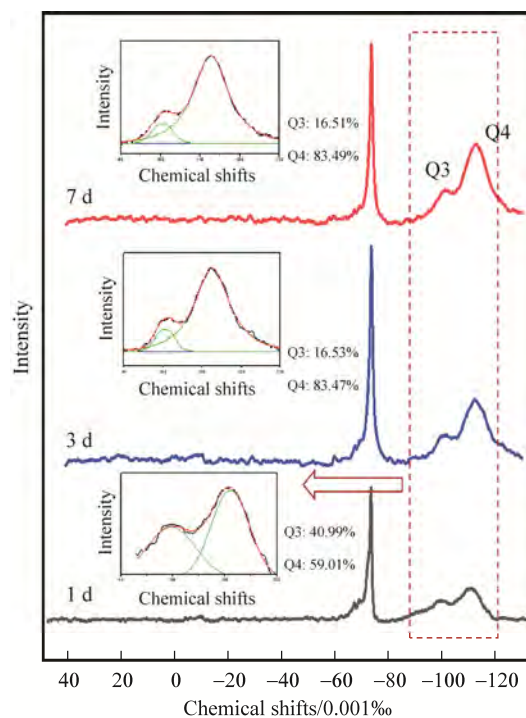
Fig. 7 SEM images of CO₂ solidified carbonate materials (Fe and chitosan) cured for 7 d

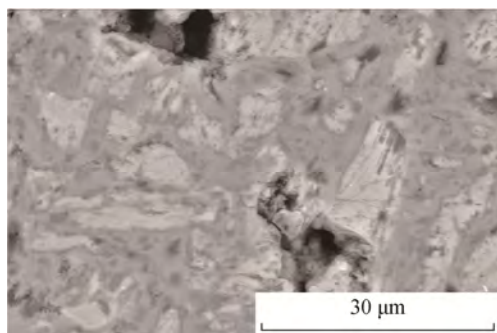
(a) Temperature evolution of the carbonated compacts



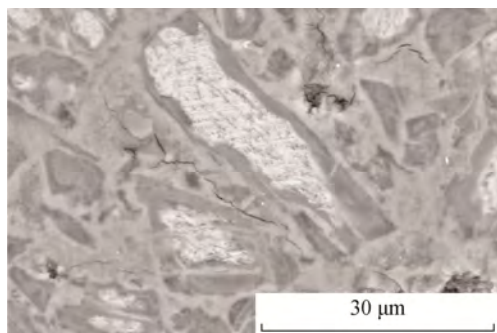
(b) Cumulative temperature increase by integration of temperature

图 8 Fe 掺杂前后碳矿化试样反应温度变化

Fig. 8 Temperature evolution of the carbonated γ-C₂S compacts before and after Fe doping图 9 γ-C₂S 碳矿化材料不同养护时间下的 ²⁹Si-NMR 谱Fig. 9 ²⁹Si-NMR patterns of carbonated γ-C₂S compacts with different curing time



(a) 1 d



(b) 7 d

图 10 不同养护时间 γ - C_2S 碳矿化试样抛光截面的背散射电子图像

Fig. 10 Backscattered electron images of polished carbonated compacts with different curing time

2.3 复合增强机理

2.3.1 增强措施之间的矛盾 结合以上结果可知, 3 种增强措施之间还存在矛盾, 如 Fe 掺杂后不利于长期性能增长; 壳聚糖引入及 Fe 掺杂则都与梯度养护矛盾。

Fe 掺杂不利于长期性能增长是由于 Fe 掺杂促进了方解石的形成(图 6), 方解石密度要低于文石, 同样质量的碳酸钙, 方解石将会带来更密实的结构^[23–24], 因此方解石有利于形成早期高强, 而不利长期性能的增长。

壳聚糖引入及 Fe 掺杂都与梯度养护矛盾是由于 2 种增强措施都会提高碳矿化材料早期反应速率, 而梯度养护早期采用低压养护, 会使得碳矿化材料表层迅速形成致密层, 而较低的气压无法使气体穿过迅速形成的表面致密层, 从而使试块内部无法被碳化。如图 11 块体的断裂面可以看出, 在梯度养护制度下, 无论是纯 γ - C_2S 引入壳聚糖(图 11a) 还是 Fe - γ - C_2S 引入壳聚糖(图 11b)均出现外层已形成致密的壳层, 而内部依然为松散的未反应 γ - C_2S 粉体。

2.3.2 产物结构与性能的关联 根据性能与碳化产物的对比研究可知, 除碳化反应程度外, 碳化材

料的产物结构对材料性能也有着非常重要的影响。根据产物结构演变, 可以将不同试样划分为方解石组与文石组, 其中 γ - C_2S 的碳化试样为文石组, Fe - γ - C_2S 的碳化试样为方解石组。

(a) Fracture of the carbonated γ - C_2S compacts with chitosan(b) Fracture of the carbonated Fe - γ - C_2S compacts with chitosan

图 11 部分梯度养护碳矿化材料断面

Fig. 11 Fracture surface of CO_2 solidified carbonate materials under pressurized curing

图 12 为 γ - C_2S 组与 γ - C_2S +壳聚糖组抗压强度与碳化反应程度的变化曲线, 其中, γ - C_2S 组数据参考以往的研究^[20], γ - C_2S +壳聚糖组仅选取高碳化反应程度的组别, 因为壳聚糖会促进早期方解石的形成。由图 12 可以看出, 文石组的抗压强度与碳化反应程度呈指数关系。

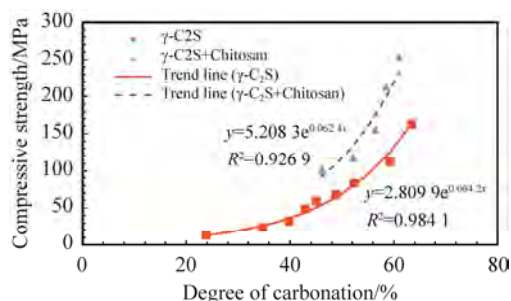


图 12 文石组性能

Fig. 12 Properties of the aragonite groups

图 13 为 Fe - γ - C_2S 组与 Fe - γ - C_2S +壳聚糖组。由图 13 可以看出, 方解石组的抗压强度与碳化反应程度呈线性关系, 这说明在反应早期, 文石组随反应

程度提升的强度增长速率要低于方解石组,而在反应后期,试样获得相同碳化反应程度增长的前提下,文石组会获得更高的抗压强度。

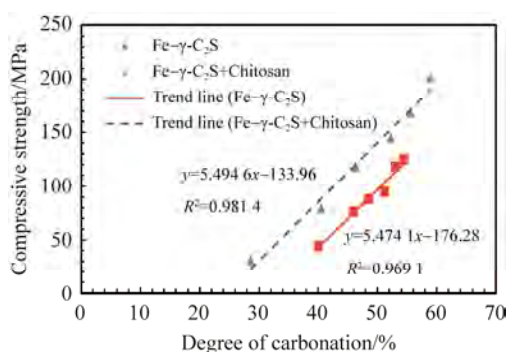


图 13 方解石组性能

Fig. 13 Properties of the calcite groups

基于以上研究可以发现碳矿化材料的产物结构对最终性能的影响是非常关键的,基于分别为文石结构与方解石结构的试样强度的指数发展与线性发展特性可知,以文石为主的材料早期性能发展较慢,以方解石为主的材料早期性能发展快;而方解石密度低,所带来的早期致密化会影响后期碳化反应的持续进行,因此,以文石为主的碳矿化材料将会带来更高的强度上限,这不仅源自文石结构所带来的更持续的碳化反应,而且文石的物理化学特性(密度更高、硬度更高)^[22]以及长棒状的交织结构都会给碳矿化材料带来更优异的力学性能。因此,本实验中强度最高的组别可能具有以下结构:

图 14 为高强碳化材料的理想结构模型。由图 14 可见,碳化产物可以分为多个产物层,由内向外分别为:硅凝胶、方解石、文石。硅凝胶位于未反应颗粒与碳酸钙之间^[11],连接 2 个不同的相组成,壳聚糖等生物有机纤维存在于硅凝胶与碳酸钙之间,起到加固界面的作用。利用 TEM 观察不同养护时期的碳矿化材料的产物层可以发现,产物层的衍射条纹显示 2 种晶型(图 15),方解石生长于内部,文石包裹于外部。方解石为碳矿化材料养护早期提供强度,文石则在外侧占据了主要的孔隙空间,为早期养护过程中 CO_2 提供扩散通道,由此形成了 1 个完整的高强结构。如果将 2 个独立的硅酸钙颗粒之间的区域进行放大,可以近似地模拟成 1 个多层结构。由图 15b 可见,壳聚糖的存在可以让 2 相之间的连接更加紧密,这种微观有序的结构也许是碳矿化材料可以在常规养护条件下达到超高强度的重要原因。

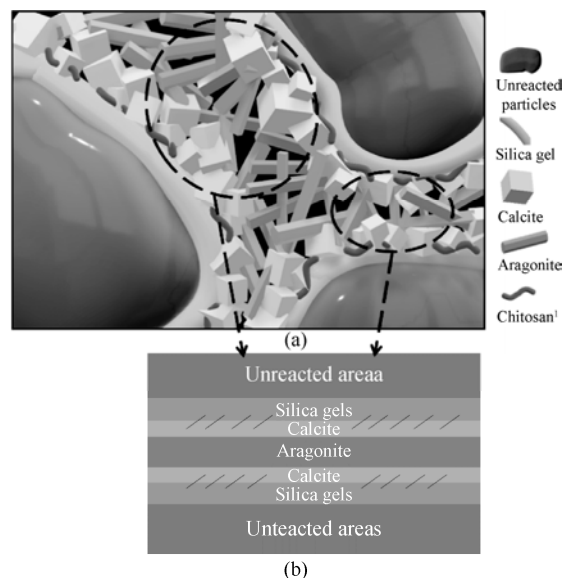
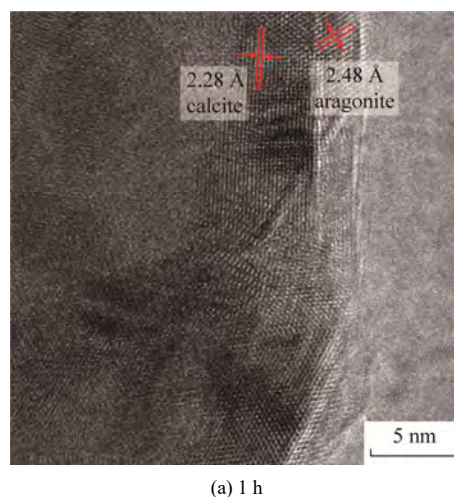
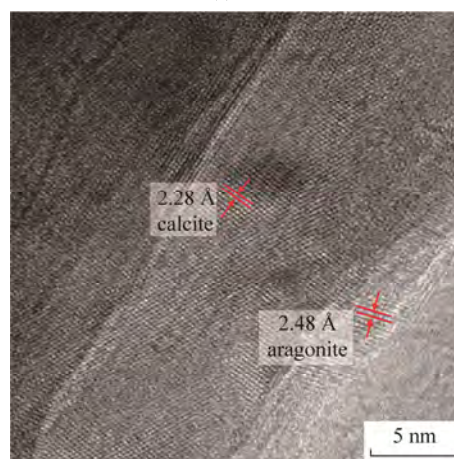


图 14 超高强碳化材料理想结构模型

Fig. 14 Ideal structure of ultra-high strength CO_2 solidified carbonate materials



(a) 1 h



(b) 3 d

图 15 不同养护时期超高强碳化材料产物层 TEM 照片
Fig. 15 TEM images of the carbonation products layer of ultra-high strength CO_2 solidified carbonate materials with different curing time

3 结论

本工作对 Fe 掺杂、壳聚糖引入、梯度养护 3 种增强措施的复合增强效应进行研究发现, 可以在养护 24 h 后达到 200 MPa 以上强度的组别为 Fe- γ -C₂S 复合壳聚糖组, 除此之外, 壳聚糖引入 γ -C₂S 组可以在延长养护时间时获得更高的强度上限, 养护 7 d 后抗压强度可达 234 MPa, 而 Fe- γ -C₂S 复合壳聚糖引入即使延长养护时间也不能获得更高的强度。这是由于不同的产物结构导致。

文石组的抗压强度与反应程度呈现指数型关系, 而方解石组呈现线性关系。根据高强组(壳聚糖引入 γ -C₂S 组)的性能发展与产物结构可以看出, 其碳化产物分为多个产物层, 其中, 由内向外分别为: 硅凝胶、方解石、文石。硅凝胶位于未反应颗粒与碳酸钙之间, 连接 2 个不同的相组成, 壳聚糖可以存在于硅凝胶与碳酸钙之间, 起到加固界面的作用, 方解石提供早期强度, 文石则在外侧占据了主要的孔隙空间。这种微观有序的结构可能是碳矿化材料获得超高强度的重要原因。

参考文献:

- [1] 高长明. 2050年世界及中国水泥工业发展预测与展望[J]. 新世纪水泥导报, 2019, 25(2): 1–3.
GAO Changming. Cem Guide New Epoch(in Chinese), 2019, 25(2): 1–3.
- [2] 中国建筑材料工业碳排放报告(2020年度)[J]. 中国建材, 2021, 70(4): 59–62.
China Build Mater(in Chinese), 2021, 70(4): 59–62.
- [3] 李琛, 董诗婕. 碳达峰碳中和背景下水泥行业结构调整之路[J]. 中国水泥, 2021(9): 10–15.
LI Chen, DONG Shijie. China Cem(in Chinese), 2021(9): 10–15.
- [4] 赵思雪. 碳矿化反应机制及其材料结构性能调控[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
ZHAO Sixue. CO₂ Solidifying Mechanism of Calcium Silicate Minerals and the Structure-property Regulation of Engineered LimeStone (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022.
- [5] ASHRAF W, OLEK J, JAIN J. Microscopic features of non-hydraulic calcium silicate cement paste and mortar[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 361–372.
- [6] 阎友华. 武汉理工大学联合山东京博成功研发减碳新材料[N]. 中国建材报, 2021-07-27(2).
- [7] HOU G H, CHEN J N, LU B, et al. Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker[J]. Cem Concr Res, 2020, 127: 105926.
- [8] 刘志超, 王发洲, 胡曙光. 固碳胶凝材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1–12.
- LIU Zhichao, WANG Fazhou, HU Shuguang. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(5): 1–12.
- [9] 张程, 刘松辉, 畅祥祥, 等. 固碳低钙胶凝材料碳化硬化性能的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12036–12042.
ZHANG Cheng, LIU Songhui, CHANG Xiangxiang, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2021, 52(12): 12036–12042.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 穆元冬. 硅酸钙矿物碳化固化机理及其材料性能提升机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
MU Yuandong. Study on carbonation curing mechanism of calcium silicate mineral and its material performance improvement mechanism (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [13] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials[J]. J Mater Sci, 2016, 51(13): 6173–6191.
- [14] CHEN Z X, CHU S H, LEE Y S, et al. Coupling effect of γ -dicalcium silicate and slag on carbonation resistance of low carbon materials[J]. J Clean Prod, 2020, 262: 121385.
- [15] ZHAO H W, GUO L. Nacre-inspired structural composites: performance-enhancement strategy and perspective[J]. Adv Mater, 2017, 29(45): 1702903.
- [16] 黄亚平, 赵莹, 过梅丽, 等. 甲壳素和壳聚糖在生物矿化和模拟矿化过程中的调控作用研究进展[J]. 高分子通报, 2007(2): 1–7.
HUANG Yaping, ZHAO Ying, GUO Meili, et al. Polym Bull(in Chinese), 2007(2): 1–7.
- [17] ZHANG Y, TIAN J W, ZHONG J, et al. Thin nacre-biomimetic coating with super-anticorrosion performance[J]. ACS Nano, 2018, 12(10): 10189–10200.
- [18] ZHAO S X, LIU Z C, MU Y D, et al. Effect of chitosan on the carbonation behavior of γ -C₂S[J]. Cem Concr Compos, 2020, 111: 103637.
- [19] 明心昭. 基于工业原料的 γ -C₂S制备与碳化性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
MING Xinzhaoh. Study on preparation and carbonization properties of γ -C₂S based on industrial raw materials (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2021.
- [20] ZHAO S X, LIU Z C, WANG F Z, et al. Effect of extended carbonation curing on the properties of γ -C₂S compacts and its implications on the multi-step reaction mechanism[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(19): 6673–6684.

- [21] RAMAKRISHNA C, THENEPALLI T, HUH J H, et al. Preparation of needle like aragonite precipitated calcium carbonate (PCC) from dolomite by carbonation method[J]. J Korean Ceram Soc, 2016, 53(1): 7–12.
- [22] TEGETHOFF F W, ROHLEDER J, KROKER E. from the Cretaceous period into the 21st century[M]. Basel: Birkhauser Verlag, 2001.
- [23] PERIĆ J, VUČAK M, KRSTULOVIĆ R, et al. Phase transformation of calcium carbonate polymorphs[J]. Thermochim Acta, 1996, 277: 175–186.
- [24] CARLSON W D, ROSENFELD J L. Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics: metamorphic implications[J]. J Geol, 1981, 89(5): 615–638.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



赵思雪，北京建筑材料科学研究总院研发工程师，博士毕业于武汉理工大学材料科学与工程学院，主要从事新型固碳建材以及低钙固碳胶凝材料等相关研究。在相关领域，曾作为研究骨干参与国家重点研发计划项目、国家自然科学基金项目等多项，承担金隅集团重点科研项目。



王发洲，教授，博士生导师。国家杰出青年基金获得者，入选国家高层次特殊人才支持计划，享受国务院政府津贴，武汉理工大学副校长，硅酸盐建筑材料国家重点实验室主任，获中国硅酸盐学会青年科技奖，湖北五四青年奖章，2021 年入选国家建材行业十大科技突破领军人物。主要研究方向为先进胶凝材料的应用基础研究，在胶凝新原理、零碳/负碳胶凝材料、高性能混凝土等方面取得重要研究成果，先后主持国家重点研发计划课题、国家科技支撑计划课题等 30 余项，获国家科技进步二等奖 2 项、省部级一等奖 4 项，发表 SCI 论文 180 余篇。