

活性炭及其碱改性对超硫酸盐水泥抗碳化性能的影响

宋中旭¹, 王 洋², 陈 衡¹, 葛 勇²

(1. 济南大学山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022;

2. 哈尔滨工业大学交通科学与工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 超硫酸盐水泥(SSC)是一种由矿粉、石膏以及少量碱激发剂(5%以内, 质量分数)组成的低碳胶凝材料, 其抗碳化性能极差, 已为其规模化应用重要瓶颈。将具有高 CO₂ 吸附能力的活性炭和经氢氧化钙(CH)改性的活性炭掺入 SSC(0.5%和 1.0%, 质量分数), 探究它们对 SSC 碳化前后力学性能、碳化深度、物相组成、微观形貌的影响规律和机理。结果表明, 活性炭可为 SSC 中 C-(A)-S-H 凝胶提供成核位点, 增加 C-(A)-S-H 凝胶的生成量, 提升 C-(A)-S-H 凝胶的 Ca/Si 比, 密实孔隙结构, 改善 SSC 的力学性能与抗碳化性能。然而, CH 改性活性炭降低 C-(A)-S-H 凝胶的含量, 增加浆体的碳化深度和孔隙率, 显著降低 SSC 的力学性能与抗碳化性能。活性炭作为一种提升 SSC 抗碳化性能的有效组分, 在其孔内负载其他功能组分, 亦有望为 SSC 乃至其他水泥基材料的功能化提供重要手段。

关键词: 超硫酸盐水泥; 活性炭; 抗碳化性能; 微观结构

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0406-10

网络出版时间: 2024-08-29



超硫酸盐水泥(SSC)主要由矿粉(~75%, 质量分数)、硫酸钙(~20%)和碱激发剂(~5%)组成, 其碳排放仅约为硅酸盐水泥的 10%, 且具有低水化热、耐硫酸盐侵蚀等优点, 是一种极具潜力的低碳胶凝材料^[1]。然而, SSC 水泥石的钙矾石(Aft)含量较高, 导致其抗碳化性能较差, 严重制约了其工程应用^[2]。SSC 水泥石中 Aft 占 20%以上, 且无氢氧化钙(CH)。在碳化环境下, SSC 没有硅酸盐水泥石的碳化增强作用(CH 碳化后体积膨胀, 密实孔隙的作用), Aft 将直接与 CO₂ 反应, 并分解为无胶结作用的石膏、铝胶和水, 导致水泥石结构粉化破坏^[3]。目前, 提升 SSC 抗碳化性能的研究相对较少, Ioannou 等^[4]研究发现织物模具的使用有助于吸收过量的水分并降低了样品的孔隙率, 使得 SSC 混凝土的碳化深度显著减少了约 35%。Zhou 等^[5]发现乳酸钠和乳酸钾可减少大孔隙数量, 密实结构, 一定程度上提高 SSC 的抗碳化性。新型高效提升 SSC 抗碳化性能的方法仍待深入探究。

活性炭是一种多孔材料, 其结构包含大量微小孔隙, 具有很强的 CO₂ 吸附能力^[6]。Shafeeyan 等^[7]发现, 活性炭在室温条件下的 CO₂ 吸附能力较高, 高温情况下反而会降低其吸附力。方嘉等^[8]指出, 相对于其他 CO₂ 吸附剂, 活性炭成本较低且使用周期长。此外, Tan 等^[9]研究发现, 经氢氧化钠改性的活性炭具有更高的碱度, 从而具有更大 CO₂ 的吸附容量。Hamad 等^[10]将碱性与酸性改性的活性炭掺入透水混凝土中, 发现碱性活性炭具有更高 CO₂ 吸收能力。由此, 将活性炭加入 SSC 中, 或许可以吸附侵入的 CO₂, 提升其抗碳化性能。另外, CH 具有高于其他水化产物(Aft 与 C-(A)-S-H 凝胶)的碳化优先级^[11-12], 较慢的碳化速率, 用其饱和溶液处理活性炭, 掺入 SSC 中, 有望进一步提升其抗碳化性能。

因此, 将活性炭和 CH 改性活性炭加入 SSC, 以期提升 SSC 抗碳化性能, 并探究其影响规律和机理。将 0.5%、1.0%的活性炭、以及相同占比 CH 改性活性炭掺入 SSC, 在 20% (体积分数) CO₂ 下加速

收稿日期: 2024-01-11。 修订日期: 2024-03-04。

基金项目: 国家自然科学基金(52102021); 山东省自然科学基金(ZR2021QE058)。

第一作者: 宋中旭(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈 衡(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-01-11. Revised date: 2024-03-04.

First author: SONG Zhongxu (1999—), male, Master candidate.

E-mail: songzhxu@163.com

Correspondent author: CHEN Heng (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mse_chenh@ujn.edu.cn

碳化, 分析(改性)活性炭对 SSC 碳化力学性能、碳化深度、物相组成、孔隙结构等微结构演变的影响规律, 并揭示(改性)活性炭对 SSC 结构和抗碳化性能的影响机理, 以期获得提升 SSC 抗碳化性能的新方法。

1 实验

1.1 原材料与配比

原材料主要为 P·I 42.5 硅酸盐水泥(基准水泥)、S95 矿粉(济南鲁新新型建材股份有限公司)、二水石

膏(上海麦克林科技生化有限公司)和椰壳基活性炭颗粒(江苏哈特碳材料科技有限公司), 原材料的主要化学组成和比表面积见表 1。活性炭粉颗粒经过球磨后过 150 μm 筛网, 取用筛网下部分。将磨细后活性炭颗粒浸泡于饱和氢氧化钙(CH)溶液中, 浸泡 48 h 后, 将其取出烘干, 即得 CH 改性活性炭。

SSC 砂浆样品的配合比见表 2, 砂浆样品的水胶比为 0.4, 胶砂比为 1:3, 其中活性炭取代矿粉内掺入砂浆中。

表 1 原材料的主要化学组成和比表面积
Table 1 Chemical composition of raw materials

Material	m/g							SSA/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	LOI	
Cement	18.77	65.60	4.41	3.82	1.78	3.38	2.58	379
Slag	31.95	37.87	15.77	0.41	8.51	2.52	1.43	531

SSA is specific surface area. LOI is loss on ignition

表 2 试验配合比
Table 2 Mix proportions of SSC

Group	Cement	GGBS	Gypsum	Activated carbon	CH-activated carbon	CH*	Quartz sand	Water
Blank	13.50	369.00	67.50				1350	180
C0.5	13.50	366.75	67.50	2.25			1350	180
C1.0	13.50	364.50	67.50	4.50			1350	180
C0.5CH	13.50	366.75	67.50		2.25	0.11	1350	180
C1.0CH	13.50	364.50	67.50		4.50	0.23	1350	180

*: CH is $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content in activated carbon.

1.2 制备

根据 GB/T 17671—2023《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》要求, 试验前 24 h 将基准水泥、矿粉、二水石膏、活性炭放置于试验室。制备砂浆试样时, 首先将活性炭与胶材干混 2 min, 然后加水慢速搅拌 2 min, 最后快速搅拌 2 min。由于活性炭含量较低, 且粒径相对水泥较粗, 其对新拌浆体的流动性的影响甚小。砂浆搅拌完毕后, 浇筑至 40 mm×40 mm×160 mm 的钢模具, 覆保鲜膜, 置于标准养护室内 24 h 后脱膜, 继续养护至相应龄期, 测试时间点包括标准养护 3、28 d, 以及加速碳化 3、7、10 d。同时, 成型相同水胶比的净浆样品, 浇筑至 20 mm×20 mm×20 mm 的钢模具中, 养护到相应龄期后, 使用异丙醇浸泡 72 h 中止水化, 经 45 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 48 h 后, 放入真空干燥器中保存, 以备后用。

1.3 试验方法

1.3.1. 抗压强度 根据 GB/T 17671—2023《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》进行测试, 获得对相应龄期砂浆试块的抗压强度, 取 6 个样品的平均值为测试值。

1.3.2 碳化深度 根据 GB/T 42277—2022《水泥胶砂碳化性试验方法》进行, 试验的碳化条件为: CO_2 体积分数为 20%、相对湿度 $\text{RH}=(70\%\pm 5\%)$ 、温度 $=(20\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 。试件是 40 mm×40 mm×160 mm 砂浆块。首先将砂浆试件相对的 2 个非成型面均匀间隔 10 mm 用铅笔沿长轴方向划平行线, 作为测量标记线。砂浆试块达到龄期后, 在试块中心处沿短边垂直切开, 喷洒标准酚酞溶液在横截面上。在横截断面按标记线共计取 6 处测量碳化深度, 并取其平均值作为最终碳化深度。

1.3.3 X 射线衍射(XRD) 干燥的样品经粉磨后, 过 0.045 mm 筛, 与内标物刚玉(占总质量的 20%)混匀。采用 Cu 靶 K_{α} 线, 扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}(2\theta)$, 扫描速率为 10 ($^{\circ}$)/min。采用 Rietveld 方法进行物相定量分析。

1.3.4 热重分析(TGA)及基于结合水的物相定量分析 称取前述过 0.045 mm 筛的样品粉磨 20 mg 左右, 在氮气气氛下, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 将温度由 20 $^{\circ}\text{C}$ 升至 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

热重分析谱中 50~150 $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失源于 C-(A)-

S-H 凝胶、AFt 以及石膏的结合水^[13]。1 mol AFt 通常 32 mol 水分子，1 mol 石膏含 2 mol 水分子，所以 AFt 与石膏的结合水质量分数(ω_{AFt})可由式(1)计算：

$$\omega_{\text{AFt}} = \frac{M_{\text{H}} \times 32}{M_{\text{A}}}; \omega_{\text{Gyp}} = \frac{M_{\text{H}} \times 2}{M_{\text{G}}} \quad (1)$$

其中： M_{H} 为 H_2O 质量分数； M_{AFt} 为 AFt 质量分数； M_{G} 为石膏质量分数。由此可得，AFt 和石膏的结合水含量(W_{AFt} 和 W_{Gyp})可通过式(2)计算而得：

$$W_{\text{AFt}} = M_{\text{AFt}} \times \omega_{\text{AFt}}; W_{\text{Gyp}} = M_{\text{Gyp}} \times \omega_{\text{Gyp}} \quad (2)$$

其中： M_{AFt} 和 M_{Gyp} 分别为 SSC 水泥石中 AFt 和石膏的质量分数(通过定量 XRD 分析获得)。

从总结合水含量(W_{Total})中减去石膏和 AFt 的结合水含量，可得 C-(A)-S-H 凝胶的结合水含量($W_{\text{C-(A)-S-H}}$)：

$$W_{\text{C-(A)-S-H}} = W_{\text{Total}} - W_{\text{AFt}} - W_{\text{Gyp}} \quad (3)$$

假设 C-(A)-S-H 凝胶中结合水的质量分数($\omega_{\text{C-(A)-S-H}}$)为 20%^[14-15]，则 C-(A)-S-H($M_{\text{C-(A)-S-H}}$)凝胶的质量分数可由式(4)估算：

$$M_{\text{C-(A)-S-H}} = W_{\text{C-(A)-S-H}} / \omega_{\text{C-(A)-S-H}} \quad (4)$$

1.3.5 浆体微观结构和组成分析 选取经干燥水泥石样品的新鲜断面喷金，利用场发射扫描电子显微镜(ZEISS GeminiSEM 560)测试水泥石微观形貌，并利用所配能量色散 X 射线能谱仪(EDX)测试元素分布，测试电压皆为 10 kV。

1.3.6 浆体孔隙结构分析 成型 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的净浆圆柱体试样，采用 CPMG 脉冲序列测定试件样品的横向弛豫时间 T_2 分布。根据式(5)估算孔径分布：

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{pore}} = F_s \times \frac{\rho_2}{r} \quad (5)$$

其中： T_2 为横向弛豫时间； ρ_2 为表面弛豫率，取 $10 \text{ } \mu\text{m/s}$ ^[16-17]； $(S/V)_{\text{pore}}$ 为孔隙的比表面积； F_s 为几何系数，对于圆柱体孔隙，几何系数为 2.0^[16]； r 为孔径大小。

2 结果与讨论

2.1 碳化深度

图 1 为各组砂浆样品的碳化深度演变规律，其中虚线为基于 Elovich 方程的碳化深度预测发展曲线。Elovich 方程是一个描述具有先快后慢反应特征的化学反应动力学经验模型，已被成功应用于硅酸盐水泥基材料长期碳化深度的预测^[18]。Elovich 方程为：

$$L = a \ln t + b \quad (6)$$

其中： L 为碳化深度； t 为碳化时间； a 、 b 为拟合所得常数。

由图 1 可见，活性炭可以有效降低 SSC 的碳化速率，当掺量 0.5% 时，作用效果最佳(碳化 10 d 深度降低 42.8%)；掺量过大时，作用效果减弱。然而，改性活性炭却显著提高 SSC 的碳化速率，其抗碳化性能甚至低于空白组。虽然 Di Fidio^[19]指出碱性处理活性炭可以提升其 CO_2 吸附能力；但对于 SSC 体系，碱改性反而降低抗碳化性能。为了进一步探究其中机理，选取空白组、C0.5 与 C0.5CH 等 3 组进行微观分析。

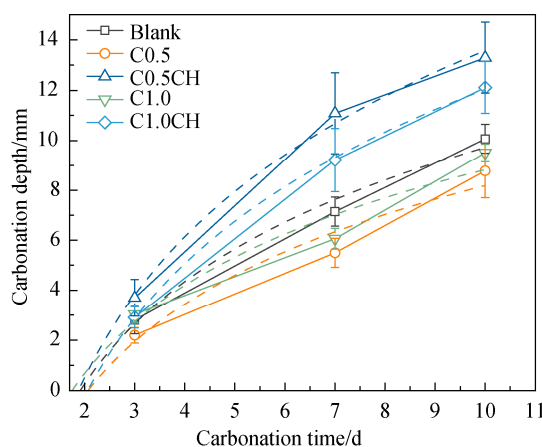


图 1 (改性)活性炭对 SSC 碳化深度影响

Fig. 1 Effect of (modified) activated carbon on the carbonation depth of SSC

2.2 浆体物相组成分析

图 2a 为各组净浆样品物相组成随碳化时间的演变情况。由图 2a 可见，各组样品的碳化产物基本相同，主要为方解石(Calcite)、文石(Aragonite)、球霏石(Vaterite)和二水石膏(Gypsum)等，它们是 SSC 水化产物 AFt 与 C-(A)-S-H 凝胶的主要碳化产物^[12]。

由图 2b 可见，随着碳化的进行，空白组的 AFt 快速分解，碳化 3 d 时已无 AFt 残存。掺入 0.5% 活性炭可在一定程度上增加碳化前后 AFt 的含量，碳化 3 d 时仍有部分 AFt，从而提升其抗碳化侵蚀能力。掺入 0.5% 的改性活性炭虽然会进一步增加 AFt 的含量，但碳化 3 d 后 AFt 被完全碳化，这表明用于改性活性炭的 CH 显著影响了 AFt 的稳定性^[3, 20]，使得内部水化结构不稳定，从而对 SSC 的宏观性能产生负面影响。

由图 2c 可见，各组样品碳化后的总碳酸盐含量

的变化趋势基本一致, 而且都在碳化 3 d 时产生了文石, 这些文石主要源于 C-(A)-S-H 凝胶的碳化。根据先前研究可知 C-(A)-S-H 凝胶碳化分 2 阶段: 首先, 在 C-(A)-S-H 凝胶碳化的初期, 主要是层间钙被碳化, 此时凝胶的 Ca^{2+} 占比和 pH 值都较高, 有利于方解石形成^[11], 碳化产物为低 Ca/Si 比的 C-(A)-S-H 凝胶与方解石。随着碳化进行, 低 Ca/Si 比的 C-(A)-S-H 凝胶的主层钙也被碳化, 此时凝胶的 pH 值与 Ca^{2+} 浓度都较低, 使得碳化产生的碳酸钙晶型主要为文石^[13, 21-23]。

值得注意的是, 碳化 1 d 和 3 d 时, C0.5 的方解石高于其他组 (见图 2d), 可能有 2 方面原因:

1) 方解石主要为 C-(A)-S-H 凝胶第一步碳化过程的产物^[11], C-(A)-S-H 凝胶的占比越高, 碳化样品中方解石的含量就越高; 2) C-(A)-S-H 凝胶的第一步碳化主要是层间钙的碳化^[21], 层间钙占比越高, 碳化样品中方解石的含量亦将越高。这说明 C-(A)-S-H 凝胶的含量高和 C-(A)-S-H 凝胶的 Ca/Si 较高都可能导致碳化样品的方解石含量较高。另外, 活性炭具有较强的 Ca^{2+} 吸附作用^[24], 可为 C-(A)-S-H 凝胶提供成核位点, 同时亦可能增加高 C-(A)-S-H 凝胶的 Ca/Si 比。这表明 C0.5 中 C-(A)-S-H 凝胶较多亦或凝胶中 Ca^{2+} 的占比较高, 均有利于提高 SSC 抗碳化性能^[25]。

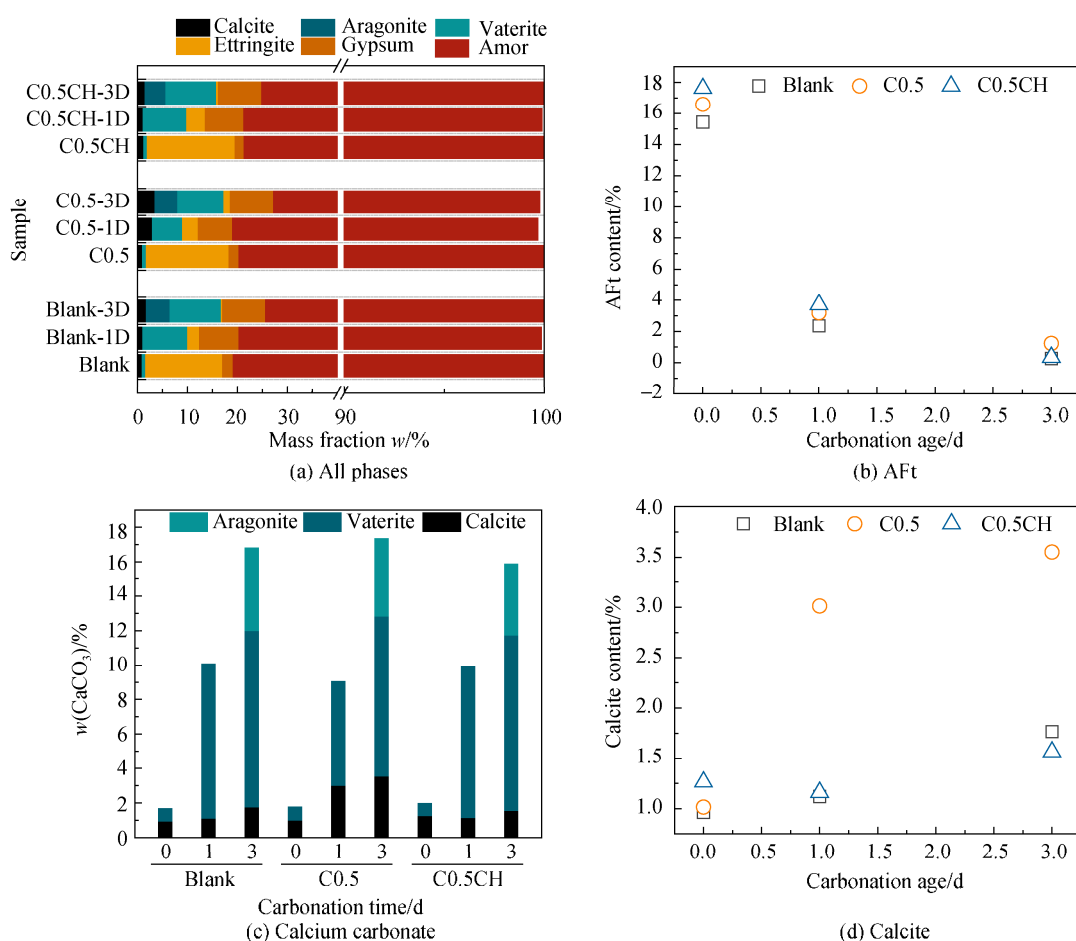


图 2 (改性)活性炭对 SSC 中各物相占比的影响

Fig. 2 Effect of (modified) activated carbon on the percentage of different phases in SSC

2.3 碳化前浆体 C-(A)-S-H 凝胶含量分析

AFt 和 C-(A)-S-H 凝胶是 SSC 力学性能和抗碳化性能的来源。由于 C-(A)-S-H 凝胶的无定形特征, 其定量需结合 TG 和 XRD 结果。碳化前, SSC 的净浆 TG-DTG 曲线如图 3a 所示, 其中 C-(A)-S-H 凝胶与 AFt 的分解峰出现在 50~150 °C 左右, 石膏分

解峰为 180 °C 左右, 而碳酸钙的分解峰出现在 650 °C 左右^[13]。根据式(1)~式(4)计算, 可得 C-(A)-S-H 凝胶的含量(见图 3b)。

碳化前 C0.5 组中 C-(A)-S-H 凝胶占比最高, 说明活性炭的加入促进了 C-(A)-S-H 凝胶的生成。SSC 水化产物中, C-(A)-S-H 凝胶的抗碳化性能优

于 AFt^[11, 25]。Sevelsted 等^[26]也提出, C-(A)-S-H 凝胶具有更高的 CO₂ 结合能力, 有利于提高抗碳化性能。而 C0.5CH 组中, 改性活性炭虽然能促进 AFt 的生成, 却抑制 C-(A)-S-H 凝胶形成。这是可能由于 C0.5CH 中的 CH 释放并充当了 SSC 的激发剂, 提高了碱度, 使 SO₄²⁻ 与矿渣具有较高的反应速率, 导致水化反应优先生成 AFt 而不是 C-(A)-S-H 凝胶^[27]。

2.4 浆体微观结构和组成分析

图 4 为各组净浆样品碳化前后的微观形貌和 EDS 面扫描分析图。对于空白组, 碳化前其存在大量呈放射性杂乱分布的 AFt, 周边存在无定形的

C-(A)-S-H 凝胶; 碳化后, AFt 和 C-(A)-S-H 凝胶被碳化分解为无定形的硅胶、铝胶与晶体碳酸钙。

对于 C0.5 组, 碳化前, 活性炭周围存在大量 C-(A)-S-H 凝胶等水化产物, 形成了活性炭-水化产物团簇, 这证实了活性炭在 SSC 中的晶核作用, 活性炭对 Ca²⁺ 的吸附作用, 使其表面成为 C-(A)-S-H 凝胶的成核位点, 有助于 C-(A)-S-H 凝胶的形成^[24]。碳化 1 d, 长方体状晶体物质为碳酸钙晶体(EDS 面扫), 而根据黄富宁等^[28]的研究, 长方体状碳酸钙为方解石与球霏石的混合物。碳化 3 d 时, 观察到 C0.5、C0.5CH 的活性炭-水化产物团簇被碳化。同时, C0.5CH 组碳化前与 C0.5

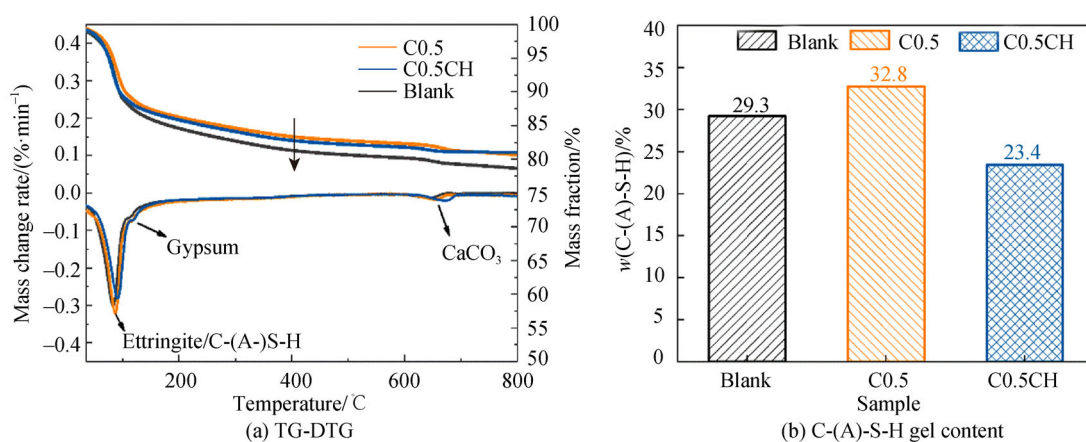


图 3 碳化前 SSC 的 TG-DTG 曲线和 C-(A)-S-H 凝胶含量
Fig. 3 TG-DTG curves and C-(A)-S-H gel content of SSC pastes before carbonation

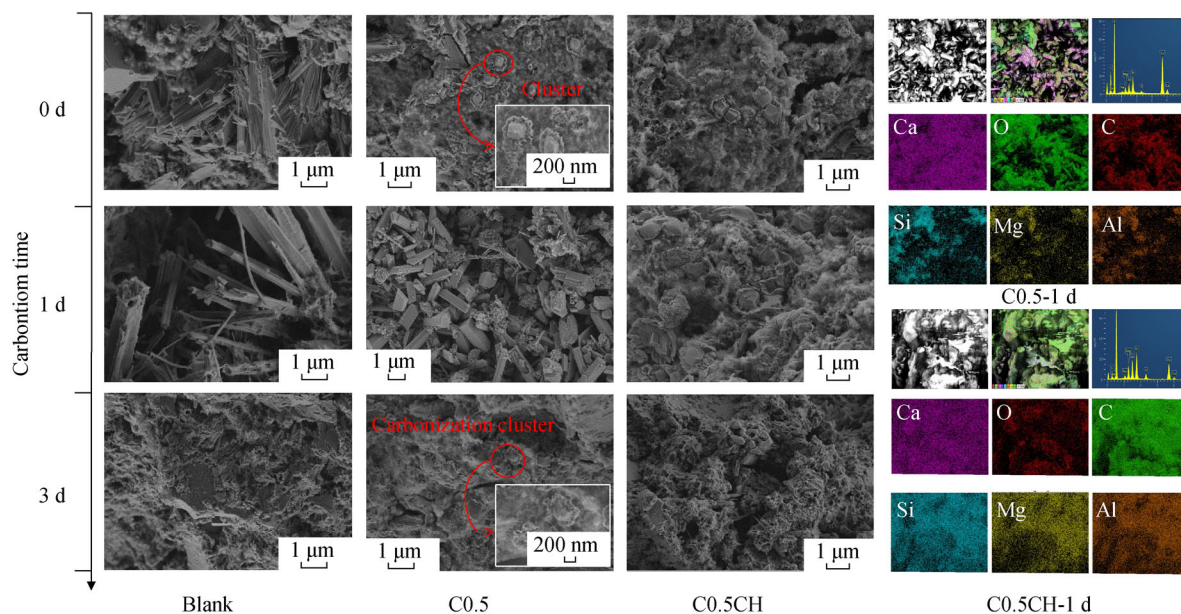


图 4 SSC 净浆碳化前后的微观形貌与元素分布图
Fig. 4 Micromorphology and element mapping images of the SSC pastes before and after carbonation

形貌相似,然而碳化 1 d, 活性炭团簇附近出现大量长片状碳酸钙晶体(EDS 面扫), 长片状的碳酸钙与主要为文石与球霰石^[28]。这与 XRD 的结果一致。

2.5 浆体孔隙结构分析

碳化前后各组净浆样品的孔隙率(由 LF-NMR 分析所得)如图 5 所示。在碳化 0 d(碳化前), C0.5CH 的孔隙率与空白组基本相同, C0.5 组的孔隙率较空白组和 C0.5CH 组降低了 40%, 这是由于活性炭的晶核效应促进更多的 C-(A)-S-H 凝胶, 这与前述结果一致。碳化 1 d, 水化产物的持续分解导致 3 组样品的孔隙率都有明显增加。碳化 3 d, 空白组的孔隙率不再变化, 表明其已完全被碳化。C0.5 组的孔隙率持续增加, 说明其中水化产物仍在碳化; 而其孔隙率仍低于未碳化的空白组, 表明其较好抗碳化性能, 这与其较高的耐碳化组分 C-(A)-S-H 凝胶密切相关。C0.5CH 组的孔隙率亦在持续增加, 已经明显高于碳化彻底的空白组, 表明其较差的抗碳化性能, 这与其较低的 C-(A)-S-H 凝胶含量和较高的 AFt 含量有关。

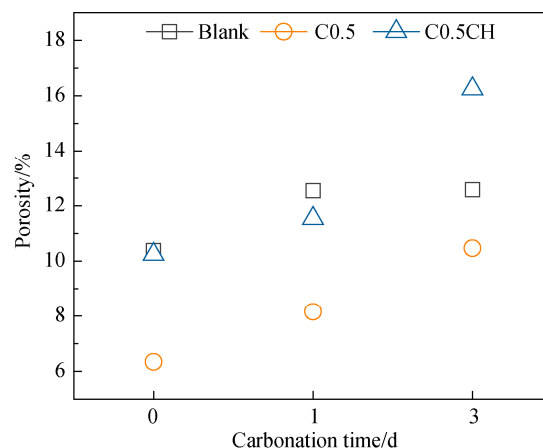


图 5 SSC 净浆碳化前后的孔隙率变化

Fig. 5 Changes in porosity of SSC pastes before and after carbonation

碳化前后各组净浆样品及活性炭的孔径分布(由 LF-NMR 分析所得)如图 6 所示。在碳化前, 各组样品的孔径都分为 2 部分: 凝胶孔(100 nm 以内)和毛细孔(大于 1 μm)。空白组的毛细孔孔径分布较宽, 存在较多大毛细孔(大于 10 μm)。C0.5 组样品的毛细孔主要集中在 10 μm 以内, 这部分孔隙主要

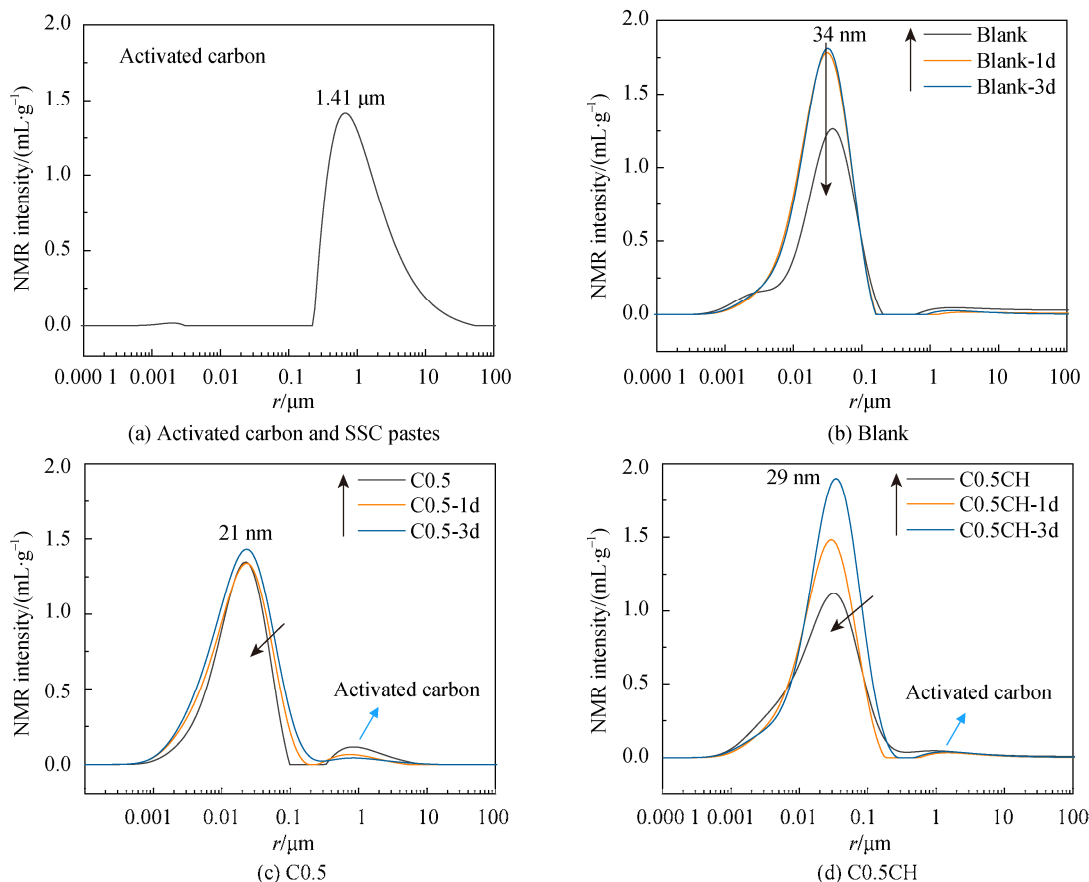


图 6 碳化前后的孔径分布变化(<0.1 μm)

Fig. 6 Changes in the pore structure before and after carbonation (< 0.1 μm)

来自活性炭(见图 6a); 同时, C0.5 组凝胶孔的临界半径较空白组降低了约 38%, 且不存在大毛细孔, 这与前述活性炭的增强作用一致。C0.5CH 组样品中小于 10 μm 的毛细孔数量明显小于 C0.5 组, 主要是由于 CH 填充了活性炭的部分孔隙, 且其临界孔径与空白组接近。

碳化后, 各组净浆样品的毛细孔(0.1~100.0 μm)峰值都逐渐降低, 表明碳化产物在一定程度上起到了填充孔隙的作用。各组样品的凝胶孔临界孔径基本未变, 但凝胶孔隙数量都出现不同程度的增加, SSC 中的 C-(A)-S-H 凝胶碳化生成结构疏松的无定型硅胶、铝胶, 使得凝胶孔峰值上升^[29]。空白组在碳化 1 d 时已彻底碳化, 故其碳化 3 d 时临界孔径和孔隙率基本未变。C0.5 碳化后凝胶孔基本稳定, 只是峰形少量变宽和变高, 可能由于其含有更多的 C-(A)-S-H 凝胶, 其内部凝胶较为致密, AFt 被充分包裹, 其碳化产生的无定形胶体亦较为密实。C0.5CH 碳化后凝胶孔峰值快速攀升, 可能由于其 C-(A)-S-H 凝胶含量较少, 无法充分包裹 AFt, 其碳化形成的无定形胶体亦较为松散。

2.6 抗压强度

图 7 为碳化前(改性)活性炭对 SSC 砂浆样品抗压强度的影响。由图 7a 可见, 随着活性炭掺量的增加, SSC 的 3 d 抗压强度逐渐增加。养护 28 d 时, SSC 砂浆抗压强度随活性炭掺量先增大后减小, 活性炭掺量为 0.5% 时达到最大值, 这说明活性炭对 SSC 前后期的抗压强度均有增强作用。根据物相分析可知, 活性炭表面分布大量不饱和官能团^[18], 可为 C-(A)-S-H 凝胶的成核生长提供活性位点, 促进了 C-(A)-S-H 凝胶生成, 这有助于提高试样的抗压强度。然而, 活性炭过量时提升效果变弱, 大量活

性炭可能存在分散不均的问题, 从而引入缺陷, 削弱活性炭的提升作用。Justo-Reinoso 等^[30]研究了活性炭代替细骨料对水泥砂浆力学性能的影响, 仅当活性炭掺量低于 2% 时, 可以将砂浆的抗压强度提升 10.6%, 这与本结果一致。然而, 相对活性炭组, 碱改性活性炭组(C0.5CH、C1.0CH)的抗压强度均下降, 结合微观分析可知, CH 降低了 C-(A)-S-H 凝胶的生成, 使得孔隙率上升, 这说明碱性处理会减弱活性炭对抗压强度的增强作用。

SSC 的抗压强度随碳化时间的演变规律如图 7b 所示, 随着各组试样被逐渐碳化, 抗压强度均呈现下降趋势。由碳化产物分析可知, 由 C-(A)-S-H 凝胶等水化产物生成的碳化产物为各种晶型的碳酸钙与无定型硅胶, 无法组成致密的胶凝结构(孔隙分析), 其强度远低于未碳化部分, 导致抗压强度下降。活性炭可以减缓 SSC 抗压强度损失程度, 其中 C0.5 组的性能最佳。结合物相分析可知, C0.5 组中的 C-(A)-S-H 凝胶较多亦或凝胶中 Ca^{2+} 的占比较高, 较其他组更耐碳化, 降低碳化后的强度损失。相对于活性炭组, 改性活性炭组(C0.5CH、C1.0CH)的强度损失较为严重。这与它们对未碳化 SSC 抗压强度的影响规律一致。结合碳化后 AFt 迅速下降可知, 加入 CH 会显著影响 AFt 的稳定性^[3, 20], 使得内部水化结构不稳定, 从而对 SSC 的宏观性能产生负面影响。

由碳化深度结果可知, 碳化后期, 虽然 CH 改性活性炭组的碳化深度远高于空白组与活性炭组, 但抗压强度差距较小。这是由于当碳化深度到一定程度时, 样品外层被完全碳化后, 内部未碳化部分无法对整体结构提供有效支撑, 导致此时样品的抗压强度仅取决于外部碳化部分的强度, 因此在碳化后期, 各组抗压强度差距较小。

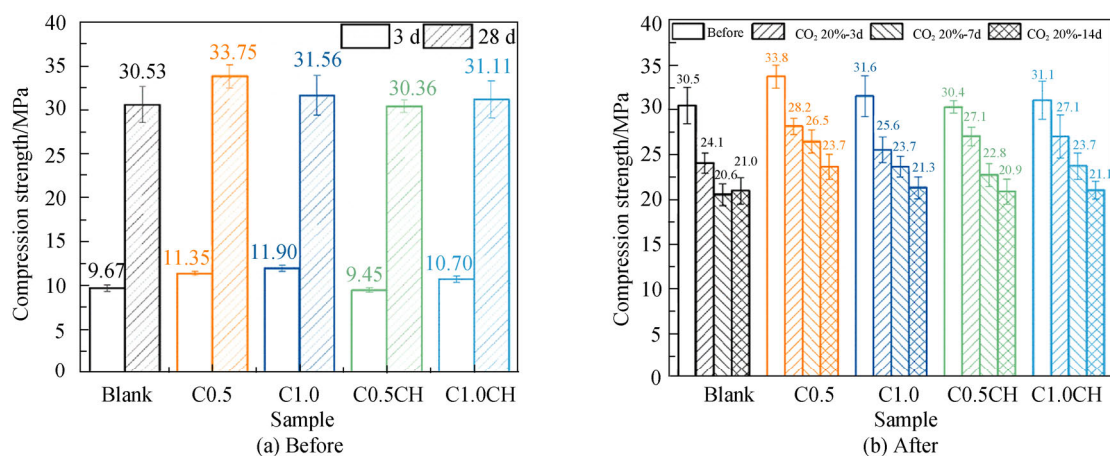


图 7 (改性)活性炭对 SSC 碳化前后的抗压强度影响

Fig. 7 Effect of (modified) activated carbon on the compressive strength of SSCs before and after carbonation

2.7 讨论

与碳纳米管^[31]等纳米材料类似, 活性炭表面的活性官能团可为 C-(A)-S-H 凝胶的成核、生长提供活性位点, 具有显著晶核效应, 且被 SEM 结果证实。结合 TG 与 XRD 定量分析可知, 这个效应增加了 SSC 中 C-(A)-S-H 凝胶的数量, 降低了孔隙率和临界孔径(LF-NMR 结果), 从而提高碳化前后的抗压强度。另外, 碳化后, 掺入活性炭组产生的方解石高于空白组和改性活性炭组, 表明活性炭促进 C-(A)-S-H 凝胶的生成, 同时也可能提高了凝胶中 Ca^{2+} 的占比, 这与活性炭对 Ca^{2+} 的强吸附作用有关^[24]。基于此, 活性炭提升 SSC 抗碳化性能的机理为: 活性炭可为 C-(A)-S-H 凝胶提供成核位点, 促进 C-(A)-S-H 凝胶的生成, 密实孔隙结构, 从而改善 SSC 的力学性能与抗碳化性能。同时, 在 SSC 中形成活性炭 C-(A)-S-H 凝胶团簇, 增加其分布均匀性, 提高结构稳定性。此外, 活性炭具有高 CO_2 吸附性能, 包裹在活性炭表面的 C-(A)-S-H 凝胶碳化分解后, 暴露出的活性炭可吸附侵入的 CO_2 气体, 而吸附饱和的活性炭或许可以充当 CO_2 “势垒”, 阻碍 CO_2 的渗透, 进一步提高抗碳化性能。

碱改性活性炭的作用效果明显低于活性炭, 甚至差于空白组。分布于活性炭中的碱(CH)在孔溶液的作用下, 扩散到液相中, 主要起到了碱激发剂的作用, 而非设计的吸附 CO_2 , 这导致 SSC 体系的碱激发剂掺量过大, C-(A)-S-H 凝胶含量减少, AFt 含量增加, 整体结构更为疏松易腐^[32]。

3 结论

1) 活性炭可为 C-(A)-S-H 凝胶的成核、生长提供活性位点, 在 SSC 内部形成 C-(A)-S-H 凝胶包裹的活性炭团簇结构, 提高 C-(A)-S-H 凝胶的生成量, 密实孔隙结构, 提高抗压强度 10.6%(活性炭掺量 0.5%时), 但过量时提升作用降低。

2) 活性炭可降低 SSC 的碳化速率(10 d 碳化深度降低 42.8%), 提高碳化后 SSC 的抗压强度, 提高抗碳化性能。

3) 活性炭可以提高 SSC 的碳化产物中方解石的生成量, 这可能由于活性炭引起的 C-(A)-S-H 凝胶含量增加, 或者凝胶层间钙含量的增加(即 C-(A)-S-H 凝胶的 Ca/Si 比增加)。

4) CH 改性活性炭增加 SSC 浆体的碳化深度和孔隙率, 显著降低其力学性能与抗碳化性能。这可能是由于 CH 改性活性炭未起到吸附固化 CO_2 的作

用, 反而提高 SSC 的碱激发剂掺量, 使 SSC 中 C-(A)-S-H 凝胶减少, AFt 含量增加, 整体结构更加疏松易碳化。

相比于传统的纳米晶核(纳米二氧化硅、石墨烯、碳纳米管等), 活性炭作为一种低成本的晶种, 显著提升 SSC 的力学性能和抗碳化性能, 具有重要应用价值。另外, 活性炭的多孔结构为其赋予了更大的功能化潜力, 在孔内负载其他功能组分, 可望为 SSC 乃至其他水泥基材料的功能化提供重要手段。

参考文献:

- [1] 陈宇, 季军荣, 周洲, 等. 超硫酸盐水泥早期强度影响因素及提高途径[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(5): 1413-1419.
CHEN Yu, JI Junrong, ZHOU Zhou, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2021, 40(5): 1413-1419.
- [2] WU Q Y, XUE Q Z, YU Z Q. Research status of super sulfate cement[J]. J Clean Prod, 2021, 294: 126228.
- [3] MASOUDI R, HOOTON R D. Examining the hydration mechanism of supersulfated cements made with high and low-alumina slags[J]. Cem Concr Compos, 2019, 103: 193-203.
- [4] IOANNOU S, BADR A, KOSTOVA K, et al. Utilization of fabric formwork for improving the durability of concrete from supersulfated cement[J]. Key Eng Mater, 2016, 711: 615-621.
- [5] ZHOU Y, PENG Z C, CHEN L C, et al. The influence of two types of alkali activators on the microstructure and performance of supersulfated cement concrete: Mitigating the strength and carbonation resistance[J]. Cem Concr Compos, 2021, 118: 103947.
- [6] CHEN Z H, DENG S B, WEI H R, et al. Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture—A review[J]. Front Environ Sci Eng, 2013, 7(3): 326-340.
- [7] SHAFEEYAN M S, DAUD W M A W, HOUSHMAND A, et al. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(9): 3936-3942.
- [8] 方嘉, 许汐龙, 衣程程, 等. CO_2 吸附捕集技术研究综述[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2024, 43(2): 59-69.
FANG Jia, XU Xilong, YI Chengcheng, et al. J Xihua Univ Nat Sci Ed, 2024, 43(2): 59-69.
- [9] TAN Y L, ISLAM M A, ASIF M, et al. Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed[J]. Energy, 2014, 77: 926-931.
- [10] HAMAD HEBA M A. Modification and performance of activated carbon for CO_2 sequestration in pervious concrete[D]. Cambridge, East of England, UK: University of Cambridge, 2019.
- [11] STEINER S, LOTHENBACH B, PROSKE T, et al. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite[J]. Cem Concr Res, 2020, 135: 106116.
- [12] PINTO S R, ANGULSKI DA LUZ C, MUNHOZ G S, et al. Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress[J]. Constr Build Mater, 2020, 263: 120640.
- [13] 赖创林, 刘乐平, 刘剑辉, 等. 碳化养护水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2890-2904.
LAI Chuanglin, LIU Leping, LIU Jianhui, et al. J Chin Ceram Soc,

- 2023, 51(11): 2890–2904.
- [14] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, SNELLINGS R. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [15] LOTHENBACH B, NONAT A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 57–70.
- [16] 韦峻峰, 刘乐平, 刘剑辉, 等. 碳酸水溶液环境里氯离子在水泥基材料中的迁移[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 2942–2954.
- WEI Junfeng, LIU Leping, LIU Jianhui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(11): 2942–2954.
- [17] 李文郁, 尹健昊, 王健, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 2992–3008.
- LI Wenyu, YIN Jianhao, WANG Jian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(11): 2992–3008.
- [18] HWANG K Y, KIM J Y, PHAN H Q H, et al. Effect of CO₂ concentration on strength development and carbonation of a MgO-based binder for treating fine sediment[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25(23): 22552–22560.
- [19] DI FIDIO N, LICURSI D, PUCCINI M, et al. Closing a biorefinery cycle of giant reed through the production of microporous and reusable activated carbon for CO₂ adsorption[J]. *J Clean Prod*, 2023, 428: 139359.
- [20] MATSCHEI T, BELLMANN F, STARK J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements[J]. *Adv Cem Res*, 2005, 17(4): 167–178.
- [21] XIE Y F, SUN T, SHUI Z H, et al. The impact of carbonation at different CO₂ concentrations on the microstructure of phosphogypsum-based supersulfated cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 340: 127823.
- [22] 常钧, 房延凤, 李勇. 钙硅比对水化硅酸钙加速碳化的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1377–1382.
- CHANG Jun, FANG Yanfeng, LI Yong. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1377–1382.
- [23] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, et al. Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 289(1): 269–274.
- [24] 湛含辉, 罗彦伟. 多孔吸附材料对钙离子的吸附研究[J]. *矿冶工程*, 2006, 26(6): 35–38.
- ZHAN Hanhui, LUO Yanwei. *Min Metall Eng*, 2006, 26(6): 35–38.
- [25] ZHANG Y, ÇOPUROĞLU O. The role of hydrotalcite-like phase and monosulfate in slag cement paste during atmospheric and accelerated carbonation[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 132: 104642.
- [26] SEVELSTED T F, SKIBSTED J. Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 71: 56–65.
- [27] RUBERT S, ANGULSKI DA LUZ C, VARELA M V F, et al. Hydration mechanisms of supersulfated cement[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 134(2): 971–980.
- [28] 黄富宁, 王彩霞, 高健强, 等. 碳酸钙的形貌可控制备和性能研究[J]. *化学工程*, 2020, 48(8): 7–11.
- HUANG Funing, WANG Caixia, GAO Jianqiang, et al. *Chem Eng China*, 2020, 48(8): 7–11.
- [29] WU B, YE G. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 145: 52–61.
- [30] JUSTO-REINOSO I, SRUBAR W V III, CAICEDO-RAMIREZ A, et al. Fine aggregate substitution by granular activated carbon can improve physical and mechanical properties of cement mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 164: 750–759.
- [31] TIONG M, GHOLAMI R, ABID K, et al. Nanomodification: An efficient method to improve cement integrity in CO₂ storage sites[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2020, 84: 103612.
- [32] LI J Y, CHANG J. Effect of crystal/amorphous ratio on mechanical properties in a C₄A₃\$-C₂S hydration system with or without gypsum addition[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 208: 36–45.

Influence of Activated Carbon and Its Alkaline Treatment on Carbonation Resistance of Supersulfated Cement

SONG Zhongxu¹, WANG Yang², CHEN Heng¹, GE Yong²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, Jinan University, Jinan 250022, China;

2. School of Transportation Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Extended Abstract

Introduction Supersulfated cement (SSC) is a low-carbon material made from slag, gypsum, and a small amount of alkali activator. However, the poor carbonation resistance limits its large-scale application. In this study, activated carbon with high CO₂ adsorption capacity, as well as activated carbon modified by calcium hydroxide (CH), were doped into SSC (0.5% and 1.0%, in mass) to investigate the effects on the mechanical properties, carbonation depth, phase composition and microscopic morphology before and after the carbonation of SSC. This research aims at providing a effective method to increase the carbonation resistance of SSC.

Methods P·I 42.5 Portland cement (conforming to GB 175—2023), S95 powder, gypsum and coconut shell-based activated carbon particles (Jiangsu Hartel Carbon Materials Technology Co., Ltd.) were used. The activated carbon powder particles were ball-milled and passed through a 150 μm sieve. The activated carbon particles were immersed in saturated CH solution for 48 h and dried to obtain CH-modified activated carbon. The water-cement ratio of both paste and mortar specimens was 0.4. The dosage of activated carbon was 0, 0.5%, and 1.0% of the total mass, respectively. The compressive strength of mortar specimens (40 mm×40 mm×160 mm) were tested after curing for standard cured for 3, 28 d and after carbonation for 1, 3, 7, 14 d. The hydration degree of slag in SSC before carbonation was analyzed by EDTA method. The phase composition of hardened SSC before and after carbonation were

measured by combination of a thermal gravimetric analyzer (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The pore structure and micro-morphology hardened SSC before and after carbonation was tested by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR, field emission scanning electron microscopy (ZEISS GeminiSEM 560), respectively.

Results and Discussion Activated carbon significantly improved the carbonation resistance and mechanical properties of SSC. Similar to nanomaterials such as carbon nanotubes, the active functional groups on the surface of activated carbon can provide nucleation sites for the growth of C-(A)-S-H gels, a phenomenon that has been confirmed by SEM results. Combined with the analysis of TG and XRD, it can be seen that this nucleation effect increases the number of C-(A)-S-H gels in the SSC. Meanwhile, according to the LF-NMR, the activated carbon would decrease the porosity and critical pore size of the SSC, thus enhance the compressive strength before and after carbonation.

After carbonation, the activated carbon group generated more calcite than the control group. This indicates that activated carbon promotes the formation of C-(A)-S-H gel and possibly increases the proportion of Ca^{2+} in the gel. This is related to the strong adsorption capacity of activated carbon for Ca^{2+} . Therefore, the mechanism by which activated carbon enhances the carbonation resistance of SSC is as follows: Activated carbon provides nucleation sites for C-(A)-S-H gel, promotes the formation of C-(A)-S-H gel, densifies the pore structure, thereby improving the mechanical properties and carbonation resistance of SSC. Furthermore, the clusters formed by activated carbon and C-(A)-S-H gel contribute to improve the distribution uniformity of the gel within SSC, further enhancing structural stability.

Furthermore, activated carbon has a high CO_2 adsorption capacity. After the carbonation decomposition of the C-(A)-S-H gel encapsulated on the surface of activated carbon, the exposed activated carbon can absorb the invading CO_2 . Saturated activated carbon might act as a 'barrier' to CO_2 , preventing CO_2 penetration and further enhancing carbonation resistance.

The carbonation resistance effect of CH-modified activated carbon is significantly lower than that of activated carbon. The CH distributed in the activated carbon could have dissolved into the liquid phase of the SSC and mainly act as an alkali activator. This leads to an excessive amount of alkali activator in the SSC system, thus reducing the C-(A)-S-H gel content, increasing the Aft content, and making the overall structure looser and more susceptible to carbonation. Therefore, activated carbon is effective in enhancing SSC's carbonation resistance and can also be used to load other functional components.

Conclusions This study demonstrates that activated carbon could significantly enhance the performance of SSC, particularly the mechanical properties and carbonation resistance. The results show that activated carbon can provide more nucleation sites for the generation of C-(A)-S-H gels, enhance the Ca/Si of C-(A)-S-H gels, increase the amount of C-(A)-S-H gel, densify the pore structure, and improve the compressive strength by 10.6% at the dosage of 0.5%. However, the enhancement effect diminishes at higher activated carbon content.

In contrast, CH-modified activated carbon would lead to increase in the carbonation depth and porosity of SSC, significantly reducing its mechanical properties and carbonation resistance. This could be due to CH-modified activated carbon fails to effectively adsorb and immobilize CO_2 , instead of raising the alkali activator content in SSC. The excess alkali activator results in a decrease in C-(A)-S-H gel content, an increase in Aft content, and a more porous and easily carbonated structure.

This paper demonstrates the significant practical value of activated carbon as a low-cost material. It not only greatly enhances the mechanical properties and carbonation resistance of SSC, but also offers greater functionalization potential due to its porous structure. By loading other components into the pores of activated carbon, activated carbon is expected to provide an effective means for the functionalization of SSCs and even other materials. The multifunctionality of activated carbon not only opens up new paths for optimizing the properties of materials, but also offers the possibility in a wider range of construction materials in the future.

Keywords supersulfated cement; activated carbon; carbonation resistance; micro-structure