

碳化废弃混凝土微粉的特性及作辅助性胶凝材料的研究进展

王明新^{1,2}, 毛宇光^{1,2}, 胡翔^{1,2}, 郭帅成^{1,2}, 史才军^{1,2}

(1. 湖南大学土木工程学院, 绿色先进土木工程材料及应用技术重点实验室, 长沙 410082; 2. 湖南省绿色先进土木工程材料国际科技创新合作基地, 长沙 410082)

摘 要: 废弃混凝土微粉(WCP)是在废弃混凝土破碎分离成骨料过程中从骨料表面剥离出的富含水泥水化物的粉体材料, 因其具有高吸水性和低反应活性, 难以直接用作辅助性胶凝材料(SCM)替代水泥熟料使用。加速碳化 WCP 可生成碳酸钙和高火山灰活性的无定形硅胶等碳化产物, 激发了 WCP 的潜在反应活性并有效固存 CO₂, 实现其作为 SCM 的高质量资源化利用。本文以碳化废弃混凝土微粉(cWCP)的产物特性为切入点, 综述了 WCP 的碳化, 包括碳化方法、碳化程度和碳化产物的调控; 并分析了 cWCP 通过碳化产物的多种效应对水泥基材料性能, 如新拌浆体流变性能、水泥水化、力学性能和耐久性能等的耦合影响。现有研究表明, cWCP 主要通过碳酸钙的填充效应、成核效应、与 C₃A 之间的化学反应以及硅胶的火山灰效应相互耦合去影响水泥基材料的性能。掺 cWCP 不仅能够加速水泥水化、增强微观结构, 提升抗压强度, 还能增强砂浆的抗渗性, 但会导致流变性能恶化。

关键词: 碳化废弃混凝土微粉; 辅助性胶凝材料; 碳酸钙; 硅胶; 性能; 水化

中图分类号: TU526 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)05-1313-15

网络出版时间: 2025-01-10



据估算, 2023 年全球产生了超 100 亿 t 建筑垃圾^[1], 给环境带来了巨大的负担。将拆除后的混凝土循环利用作再生混凝土骨料是解决骨料资源匮乏和减少碳排放的有效策略之一。再生骨料与天然骨料的不足之处在于其表面附着的水泥浆体。附着的水泥浆体孔隙率比再生骨料高, 且表现出低胶凝活性, 使得应用了再生骨料的混凝土具有较差的力学性能和薄弱的界面过渡区, 最终导致再生骨料的低资源化利用^[2]。基于此, 近年来提出了将废弃混凝土粉碎分离成骨料、沙子和附着在混凝土骨料表面的富含水泥水化物的水泥浆粉等物质的方法。这不仅提高了骨料和沙子的质量, 还得到了一种粒径小于 0.075 mm 的水泥浆粉。将其回收后, 这种材料通常被称为废弃混凝土微粉^[3](WCP), 可用作辅助性胶凝材料(SCM)部分取代水泥。然而, WCP 具有高吸水性和低反应活性, 直接用作 SCM 将导致基体孔隙率增大、力学性能下降^[4-5], 限制了 WCP 的利用。

对 WCP 进行碳化处理可以生成碳酸钙(CaCO₃)

和高火山灰活性的无定形硅胶等产物, 改善了 WCP 的颗粒基质并激发了 WCP 的潜在反应活性^[3, 6-7]。WCP 的碳化反应可固碳 190 kg/t^[8], 比再生骨料的固碳能力更高^[9]。将碳化的废弃混凝土微粉(cWCP)用作 SCM 时, CaCO₃ 具有填充效应、成核效应并能与 C₃A 发生化学反应, 无定形硅胶具有较高的火山灰活性。这些理化特性使 cWCP 成为一种有价值的新型 SCM^[10-11]。

尽管文章^[12-13]已经对 cWCP 用作 SCM 取代部分水泥进行了综述, 但它们不曾聚焦于 cWCP 的碳化产物特性, 且未对碳化产物在水泥基材料中产生的多种耦合效应做系统性分析。本文将从碳化产物的固碳能力、激发 WCP 的潜在活性等方面引出碳化必要性, 并基于干、湿法碳化对碳化产物形成过程的影响, 概述了 cWCP 的碳化程度和碳化产物特性的调控。然后进一步阐明碳化产物的各种理化效应对水泥基材料新拌浆体的流变性能、水泥水化、力学性能、耐久性能的影响机理。可为 WCP 的碳化研究及 cWCP 用作 SCM 的应用提供理论参考。

收稿日期: 2024-07-24。 修订日期: 2024-11-12。

基金项目: 国家自然科学基金(U22A20122, 52078204)。

第一作者: 王明新(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-07-24. Revised date: 2024-11-12.

First author: WANG Mingxin (2000—), female, Master candidate.

E-mail: mxwang@hnu.edu.cn

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cshi@hnu.edu.cn

1 废弃混凝土微粉的特性

1.1 组成特性

WCP 的化学成分和矿物成分取决于母体混凝土中胶凝材料的组成及所用骨料, 杂质较多, 成分复杂^[6]。其矿物组成主要包括水化产物(氢氧化钙(CH)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和 C-S-H 凝胶)、少量未水化熟料(C₃S、C₂S 等), 以及在机械加工剥离水泥浆粉过程中残留的一定量的惰性砂。其中, 碱性水化物(CH、C-S-H 凝胶)为主要可碳化相。为避免杂质组分的影响, 通常采用实验制备接近完全水化的水泥浆粉模拟 WCP。因此, 文献中的数据常被视为 WCP 碳化反应活性的上限, 下限则通过来

自废弃混凝土的实际样品确定。Jiang 等^[14]通过对真实 WCP 和模拟 WCP 的回收效率评估, 指出真实 WCP 的碳化效率及其对砂浆性能的影响仅略低于模拟 WCP, 模拟 WCP 可被视为具有大量残留水泥浆的真实 WCP。

图 1 总结了文献[15–24]中 WCP 的化学组成, 主要为 SiO₂、CaO、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, 分别占 WCP 样品质量的 31.00%~39.83%、24.20%~44.50%、3.40%~12.50% 及 2.48%~6.20%^[15–24]。根据式(1)^[25], CO₂ 吸收量与钙含量呈正相关关系。则 WCP 中较高的 CaO 含量展现了其优异的碳封存能力。

$$X_{\text{CO}_2, \text{max}} = 0.785(\text{CaO} - 0.56\text{CaCO}_3 - 0.7\text{SO}_3) + 1.091\text{MgO} + 1.42\text{Na}_2\text{O} + 0.93\text{K}_2\text{O} \quad (1)$$

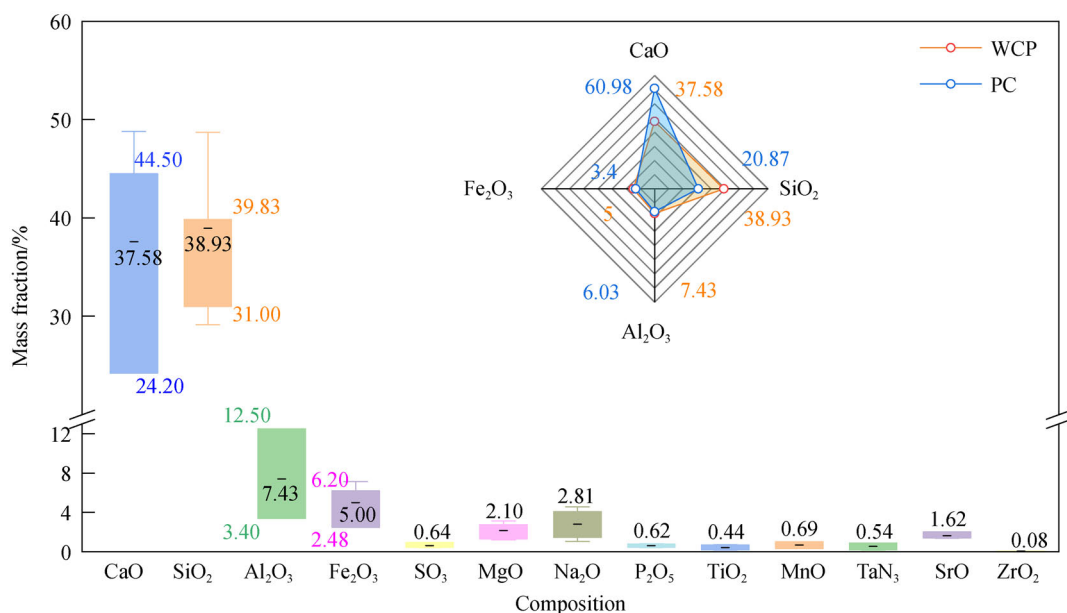


图 1 WCP 与硅酸盐水泥(PC)的化学成分^[15–24]

Fig. 1 Chemical composition of WCP and portland cement (PC) ^[15–24]

1.2 潜在活性

活性指数是评价 SCMs 活性潜力的一个重要指标^[20]。表 1 汇总了文献中 WCP 的平均粒度、掺量和活性指数。掺入粒径小于 20 μm 的 WCP, 28 d 活性指数几乎都能满足国标 GB/T 1596—2017 不低于 70% 的要求, 并且活性指数随粒径减小而升高^[25]。当掺入纳米 SiO₂^[26]或进行热处理^[27–28]、碳化处理^[29]时, WCP 的活性均可得到提升。特别是碳化处理的 cWCP, 活性指数提升效果显著^[29], 可使常规粒径的 WCP 更易满足活性指数的要求。

2 碳化废弃混凝土微粉

2.1 碳化方法

2.1.1 干法碳化

WCP 在干法碳化过程中, 碳化

反应在多个局部碳化前沿进行。当碳化前沿向 WCP 内部推进时, CO₂ 被有限数量的反应位点快速抽取, 阻碍 CO₂ 进一步扩散。此时 WCP 孔溶液中的离子饱和度和成为控制碳化反应速率的关键因素, 并对碳化产物特性产生影响。

就反应物相而言, WCP 主要与含钙相(如 CH、C-S-H 凝胶)发生碳化反应。如图 2 所示, 文献[30]研究了 WCP 碳化过程中的碳酸钙生成量与 CH 消耗量之间的关系, 发现在相对湿度(RH)低于 90% 的干法碳化中(见图 2 红色部分), 碳化前几分钟可观察到 CO₂ 从反应开始就与所有含钙相发生反应。其中 CH 的碳化速率高于 C-S-H 凝胶。而在 RH 为 100% 的干法碳化中(见图 2 蓝色部分)发现, CH 消耗量几乎达到一半时才开始偏离理

论线,即此时 WCP 的碳化优先表现为 CH 的快速溶解,而后才开始 C-S-H 凝胶的脱钙^[30]。这种物相反应顺序的区别在于 WCP 孔溶液的水分含量的差异。在 CH 的快速消耗后,碳化带形成了致密的 CaCO_3 层,限制了 WCP 中剩余 CH 的溶解,碳化速率陡然下降^[31]。随着碳化前沿向 WCP 内部的 C-S-H 凝胶推进, Ca^{2+} 主要通过 C-S-H 凝胶脱钙并

在微孔和迂曲的 CaCO_3 层中进行扩散。理论上碳化前期释放的水分对 WCP 的溶解动力有促进作用,但碳化反应放热会加速内部水分流失,进一步降低碳化后期孔隙中的含水量,最终导致离子传输受限,难以实现完全碳化^[3]。因此,干法碳化过程中, WCP 的碳化动力受水含量的影响显著,这导致碳化程度较低(如表 2 所示),碳化产物相对较少。

表 1 WCP 的平均粒度、掺量和活性指数
Table 1 Average particle size, replacement and activity index (AI) of WCP

Standard	AI requirement/%	Replacement/%	Category	$D_{50}/\mu\text{m}$	Treatment	28 d AI/%	Ref.
GB/T 1596	70	30	Coarse WCP	104.0		54.0(Dissatisfy)	[5]
BS EN 450-1			Fine WCP	12.0		72.7	
			Finer WCP	9.0		81.0	
GB/T 17671-1999	70	30	WCP	12.0		80.0	[15]
GB/T 1596	70	30	WCP	52.3	Nano SiO_2	71.0	[26]
GB/T 1596	70	30	WCP	10.8	Thermal	73.7	[27]
GB/T 17671	65	30	WCP	2.4	Thermal	75.7	[28]
ASTM C311	75	20	WCP	26.5		76.0	[29]
			cWCP	38.4	Carbonation	77.0	
GB/T 1596	70	30	WCP	9.0		70.0	[32]
GB/T 1596	70	30	WCP	19.0		72.6	[33]

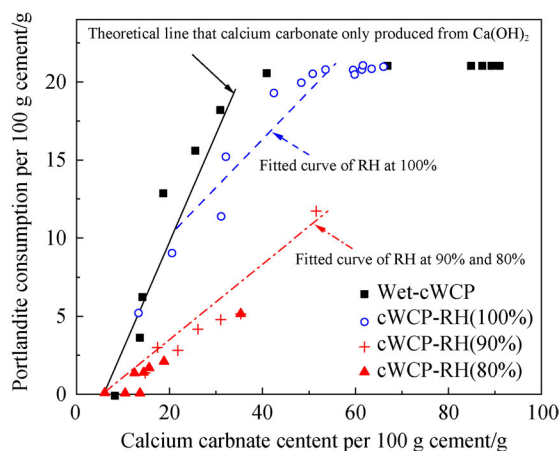


图 2 WCP 碳化过程中的碳酸钙生成量(碳化程度)与 CH 消耗量之间的关系^[30]

Fig. 2 Relation between calcium carbonate formation (carbonation degree) and portlandite consumption^[30]

2.1.2 湿法碳化 WCP 的湿法碳化在溶液介质中进行, CO_2 不再高度依赖气体扩散,而是溶解在溶液中。与此同时,含钙水化物在溶液中不断持续浸出,从而加碳化产物的沉淀。因此,相比于干法碳化,湿法碳化显著提高了碳化效率(见表 2)^[6, 34-37], WCP 在几个小时内即可达到 80% 以上的碳化水平^[30]。

WCP 湿法碳化中物相反应的顺序与干法不尽相同(见图 2 中的黑色散点)。CH 在溶液中具有较高

的溶解度, C-S-H 凝胶在 CH 几乎耗尽时才开始脱钙^[30]。本文根据 Shen 等^[38]的研究将 WCP 的湿法碳化过程分为 4 个阶段并绘于图 3。第 1 阶段, CO_2 在水中溶解并电离出 CO_3^{2-} 和 H^+ , 同时 Ca^{2+} 由 CH 释放。这一阶段 pH 值略有升高,表明 WCP 的溶出速率超过了 CO_2 的溶解速率^[38]。值得注意的是,在碱环境下进行碳化时,第一阶段 Al、Si 浓度增加^[34],这可能会影响 CaCO_3 的沉淀。此时 CO_2 的溶解或 CaCO_3 的沉淀都可能制约碳化进程。第 2 阶段, Ca^{2+} 来自 CH 溶解和 C-S-H 凝胶脱钙。WCP 表面逐渐富集的 CaCO_3 限制了 Ca^{2+} 从颗粒内部传输到表面, pH 值迅速下降,较低的溶出速率限制了碳化反应进程。进入第 3 阶段,碳化速率逐渐放缓。WCP 表面的 CaCO_3 层持续增厚,阻碍了 WCP 内部 C-S-H 凝胶脱钙,此时反应速率取决于水化物的溶解。Qian 等^[39]的研究表明,采用 pH 值循环碳化法可保证碳化循环间隔内溶液中的离子保持较高欠饱和度,促进了 WCP 的溶解动力,能有效缓解碳化 2、3 阶段进程缓慢的局面。第 4 阶段,无定形硅胶和氧化铝凝胶快速形成。 CaCO_3 层变得均匀,内核收缩多孔,最终发生分解。尽管此时 CaCO_3 层不再阻碍 Ca^{2+} 的扩散,但低钙硅比的 C-S-H 脱钙困难, Ca^{2+} 扩散缓慢^[40],碳化反应趋于平稳。

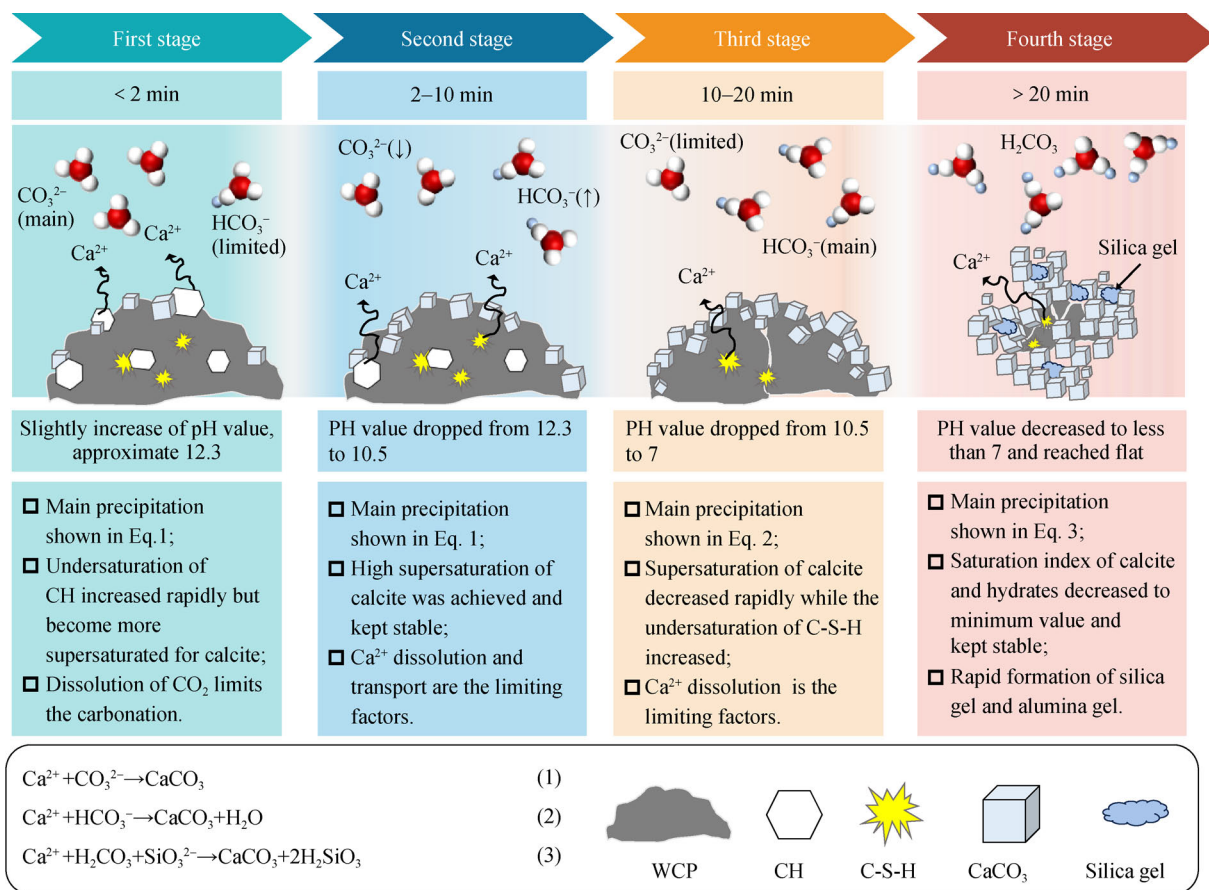


图3 WCP 湿法碳化过程的4个阶段示意图, 根据文献[38]绘制

Fig. 3 Schematic diagram of the four stages of the wet carbonation process of WCP, based on [38]

2.2 碳化影响因素

2.2.1 干法碳化影响因素 为提高 WCP 的干法碳化效率, 研究人员对 RH 值、碳化温度、碳化压力、 CO_2 浓度及碳化持续时间等多个影响因素进行了研究[30, 41–43, 45–48]。

RH 值是 WCP 干法碳化中的关键因素, 适当的 RH 值对确保碳化反应的高效进行至关重要。Galan 等[41]提出较高的 RH 值会阻碍 CO_2 扩散, 随着水饱和度和干燥增加到接近饱和, CO_2 的扩散系数可降低 7 个数量级。基于此, 干法碳化通常需要进行预处理, 保证 WCP 中的 RH 值在 50%~70% 的最优区间内[41–43]。然而, Zajac 等[30]发现在 RH 值为 80%~100% 范围内, 碳化程度随 RH 值的升高而急剧增加, 并远超 50%~70% 区间的碳化程度(见图 4a 中柱形图)。这归因于较高的含水量促进了钙溶解。这种促进作用甚至可使 WCP 在 RH=100% 的碳化条件下, 初期碳化速率超过湿法碳化[30](见图 4a)。

温度升高能够促进 CO_2 扩散[44], 从而使碳化速率总体加快, 进而提高碳化程度。但粉末状的 WCP 比表面积较大, 高温下碳化易发生水分蒸发[44], 一

旦超过温度阈值, 碳化速率反而降低[45–46]。Wu 等[46]推测 WCP 的碳化温度阈值可能在 100 °C 附近, 当温度介于 20~100 °C 区间, WCP 的碳化速率随温度升高而加快, 温度进一步升高, 水分蒸发加剧, 碳化速率下降。

较高的 CO_2 浓度与碳化压力通过较大浓度差或压差带动 CO_2 向 WCP 深处扩散[47–48], 可有效降低 CaCO_3 层的负面影响, 显著提高碳化程度和碳化速率。然而, CO_2 浓度对碳化程度的影响具有时间依赖性, 当碳化持续时间足够长, 碳化程度之间的差异将逐渐缩小(见图 4a)。这是由于碳化产物层在碳化过程中不断堆积, 阻碍了 CO_2 气体的扩散, 碳化速率增长缓慢, 甚至出现停滞现象。根据 Algourdin 等[49]的研究, WCP 的碳化反应只持续到 17 h 后便趋于平稳, 此后碳化程度变化不再明显。他还指出 CO_2 浓度(体积分数)为 18% 也可在碳化 17 h 后达到理想的 CO_2 吸收量。基于该研究, 水泥厂排放的富含 CO_2 (浓度为 15%~30%) 并带有余温的烟气具有巨大的工业化应用前景[50]。这既可免去从捕获气体中分离 CO_2 的工序, 还能获得碳化所需的热能。不

过需要注意烟气中含有少量 NO_2 和 SO_2 , 这些杂质气体对碳化的影响机理尚不清楚。

2.2.2 湿法碳化影响因素 WCP 的湿法碳化过程由溶解-沉淀控制, 因此湿法碳化一般可通过优化碳化温度、 CO_2 浓度和碳化持续时间等影响因素调控 CO_2 和 Ca^{2+} 的溶解速率以及碳化产物的沉淀析出, 从而提高碳化效率。碳化温度、碳化持续时间对湿法碳化的影响与干法基本一致, 区别在于过高的温度是通过降低 CO_2 和离子的溶解度来制约碳化

速率^[53]。另外, 在湿法碳化中 CO_2 浓度以 CO_2 流速控制, Mao 等^[6]指出在碳化前 10 min 内, CO_2 流速从 3 L/min 增加到 5 L/min 显著提高了 CaCO_3 含量, 这种提升效果比升温的影响更加明显。

由于湿法碳化在溶液中进行, 因此还可通过控制溶液环境^[14, 51-52, 54]提高碳化程度。图 4b 总结了 Zajac 等^[51-52]对不同溶液环境下碳酸钙含量随碳化时间的变化的研究, 发现尽管碱溶液(NaOH 浓度为 0.1 mol/L 和 0.4 mol/L)加速了碳化反应的初始阶段,

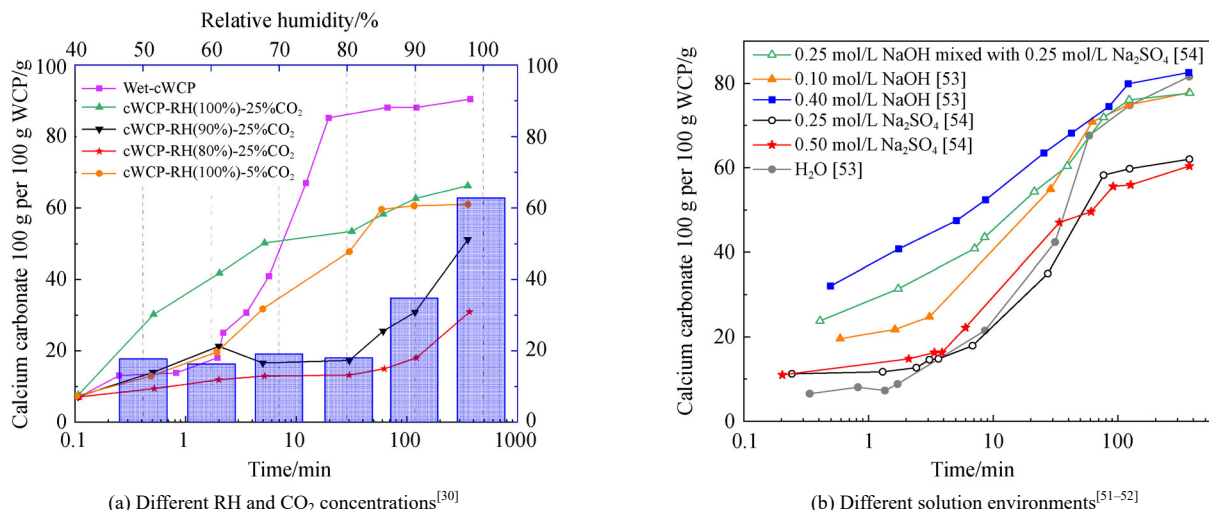


图 4 WCP 在不同碳化条件中碳酸钙含量随碳化时间的变化

Fig. 4 Variation of calcium carbonate content with carbonation duration when WCP is carbonated at different conditions

表 2 WCP 的碳化程度及条件

Table 2 Carbonation degree and conditions of waste concrete powder

Carbonation degree	Dry/Wet	Particle size/ μm	Carbonation condition					Ref.
			Liquid-solid ratio	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	CO_2 concentration (%) / CO_2 flow rate (L/h, per g WCP)	Duration/h	Relative humidity % / Aqueous	
48.60	Dry	2-75		20 $\pm$ 1	99/-	24	60 $\pm$ 5	[3]
30.83	Dry	$D_{90}<100$		20	25/-	6	80	[30]
50.84	Dry	$D_{90}<100$		20	25/-	6	90	
66.15	Dry	$D_{90}<100$		20	25/-	6	100	
59.52	Dry	$D_{90}<253$		20	25/-	6	100	
4.00	Dry	$D_{90}<150$	0.3	20	20/-	0.5	5-10	[46]
16.30	Dry	$D_{90}<150$	0.3	60	20/-	0.5	5-10	
30.60	Dry	$D_{90}<150$	0.3	100	20/-	0.5	5-10	
18.20	Dry	$D_{90}<150$	0.3	140	20/-	0.5	5-10	
60.19	Wet	$D_{90}<100$	10 g/100 mL	25	100/0.06	1	Aqueous	[6]
61.35	Wet	$D_{90}<100$	10 g/100 mL	80	100/0.06	1	Aqueous	
90.74	Wet	$D_{90}<100$	10 g/100 mL	20	25/0.16	6	Aqueous	[30]
81.20	Wet	$D_{90}<100$	15 g/100 mL	20 $\pm$ 1	10 (with N_2)/0.16	6	Deionized water	[51]
77.42	Wet	$D_{90}<100$	15 g/100 mL	20 $\pm$ 1	10 (with N_2)/0.16	6	0.1 mol/L NaOH	
82.78	Wet	$D_{90}<100$	15 g/100 mL	20 $\pm$ 1	10 (with N_2)/0.16	6	0.4 mol/L NaOH	
61.56	Wet	$D_{90}<100$	15 g/100 mL	20 $\pm$ 1	10 (with N_2)/0.16	6	0.25 mol/L Na_2SO_4	[52]
60.13	Wet	$D_{90}<100$	15 g/100 mL	20 $\pm$ 1	10 (with N_2)/0.16	6	0.5 mol/L Na_2SO_4	

却延迟或不影响碳化后期,对最终的碳化程度影响甚微^[51]。然而,文献[14]同样使用碱溶液碳化(NaOH浓度为0.5 mol/L和1.0 mol/L),却得出碱溶液可促进碳化速率、提高碳化程度,导致CaCO₃沉积深度增加3倍左右的结论。Jiang等^[14]解释说NaOH在高浓度碱溶液中充当类似催化剂的角色,可在持续促进CO₂溶解的同时建立更高的CaCO₃过饱和度,推动CaCO₃沉淀析出。虽然在碳化后期形成的反应层会限制CaCO₃沉积前沿推进^[55–56],但过量存在的碳酸盐将产生高浓度梯度,增强了WCP内部基质的扩散推动力并突破CaCO₃层的限制,在WCP内部更深区域建立碳化平衡^[57]。由于WCP母材中存在硫酸根离子,当湿法碳化WCP时,硫酸根离子将从WCP中迅速浸出。工业生产循环使用碳化溶液,可能导致硫酸盐浓度升高^[34],进而产生硫酸钙沉淀影响碳化程度。研究结果^[52]显示,硫酸盐溶液会提升初期的碳化程度,但在碳化30 min后降低碳化速率,最终碳化程度比水环境降低约25% (见图4b)。而在硫酸盐与碱混合的溶液中,通过防止硫酸钙沉淀,加速了碳化进程,碳化程度显著提高,可与水溶液环境相当^[52]。

2.3 碳化产物

碳化WCP(cWCP)的活性主要来自CaCO₃和无定形硅胶^[30, 37–38],其中无定形硅胶具有较高的火山灰活性(将在2.3.3节进行详述),其含量通常较低,每克cWCP最多仅能提取0.1 g硅胶^[35]。CaCO₃含量相对较高,掺入水泥中主要起填充作用与成核作用。

2.3.1 碳化产物分布 Herterich等^[58]认为CaCO₃的分布取决于C-S-H的来源:内层C-S-H或外层C-S-H(内层C-S-H较致密)。通常在干法碳化所得的cWCP中可观察到CaCO₃析出位置主要在WCP颗粒中,CaCO₃和脱钙的C-S-H在外层C-S-H区域混杂生长。这是因为内层C-S-H的致密形貌会抑制CaCO₃晶体生长,导致Ca²⁺迁移到更易形成的外产物区域。而在湿法碳化中,CaCO₃主要沉淀在WCP颗粒之间。有研究^[37]指出湿法碳化所得的cWCP,内层C-S-H区域也存在CaCO₃沉淀。这归因于湿法碳化溶液中较高的浓度促进CO₃²⁻向基质内部扩散。另外,氧化铝-硅胶的分布也因碳化条件的不同而存在差异^[54]:无碱的湿法碳化中,硅胶均匀分布,而在碱溶液中硅胶呈非均匀分布且密度较低。不仅如此,CaCO₃与硅胶的相对分布在干、湿法碳化中也存在差异。干法碳化中,CaCO₃被硅胶层覆盖在下

方^[6, 59],具有明显层次感;而在湿法碳化中,硅胶与CaCO₃混合分布,无明显分层^[6]。

2.3.2 碳酸钙 CaCO₃是通过Ca²⁺与CO₃²⁻结合并沉淀析出得到,其晶粒尺寸一般是90~120 nm^[60]。较小的纳米晶粒尺寸使其能够填充在WCP的微小孔隙中。研究^[52, 54]发现,cWCP中CaCO₃的晶粒尺寸受溶液环境影响。在高碱溶液或硫酸钠溶液中,CaCO₃以大晶体的形式存在,而在低碱溶液或水溶液中晶体尺寸较小。

CaCO₃包括无定形碳酸钙(ACC)和多种晶型:球状的球霏石、纤维状文石以及立方状的方解石。cWCP中的CaCO₃通常是多晶型共存,其中方解石为主要的晶型。每种晶型在水泥基材料中都有其独特的优势:球霏石因其多孔的内部结构,有作混凝土内部固化剂延迟水分释放的潜力,可减少固化过程中自收缩^[61]。文石具有独特的纤维形貌,一方面可在混凝土中阻止微裂纹的产生与扩展^[62],另一方面将显著影响水泥浆体的流变性能,这将在3.1节详述。而对方解石而言,其常见解理面的微观结构与C-S-H结构的相似度高于文石,更易作为C-S-H成核与生长的位点^[63]。当具有相同比表面积时,方解石表现出更加显著的成核效应^[64]。

由于传统混凝土是一种脆性材料,在热应力、收缩应力和其他外部荷载作用下易产生裂缝。用文石替代纤维来提高水泥基材料韧性和抗拉强度具有广阔应用前景^[62]。因此国内外学者对cWCP中的文石晶型调控极为关注^[46, 65–69]。在Zajac等^[30, 70]的研究中,RH=100%的干法碳化条件下CaCO₃以方解石、文石和球霏石的形式存在,文石含量较多。这一现象可归因于其水分含量较湿法碳化低,抑制了文石向方解石转换的溶解与重结晶过程。基于相同原理,湿法碳化中通常文石含量较低。因此,WCP的湿法碳化需通过改变碳化条件进行文石晶型调控,包括控制CO₂流速、碳化温度以及添加晶型控制剂等方法。Mao等^[6]指出,CO₂流速对文石的影响不大,但温度的提升将降低文石临界成核能并减缓文石向方解石的转变^[71–72],导致文石的生成速率超过其转变为方解石的速率,从而促进文石的成核与生长。除此之外,晶型控制剂对CaCO₃文石晶型调控有显著作用。镁质外加剂是最常见的晶型控制剂。Mg²⁺取代文石中的Ca²⁺所需的能量远大于方解石^[73],因此Mg²⁺更易取代方解石中的Ca²⁺。当方解石中含有Mg²⁺时,表面能和溶解度增加,成核速率显著降低,从而使碳酸钙多以文石形态析出^[67–68]。

特别在较高的 Mg/Ca 溶液中, 文石的成核速率比方解石的成核速率高出 10 个数量级^[73]。基于以上原理, Shen 等^[69]在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.05 mol/L MgCl_2 溶液中快速合成单晶长度为 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、直径为 $0.5\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 的文石。虽然文石比例随初始 MgCl_2 浓度的增加而升高, 但 CaCO_3 的总量却在逐渐减少, 即碳化程度降低^[68-69]。鉴于此, 为保证 cWCP 的碳化程度, 应选择适宜的 MgCl_2 浓度。当考虑温度与 MgCl_2 耦合作用时, 温度对文石晶体的形成并非单一的促进作用。过高的温度将降低溶液中的有效 Mg^{2+} 浓度, 不利于文石大量合成^[68], You 等^[68]模拟得到此时最优的温度大致在 $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。

2.3.3 硅胶 无定形硅胶是 WCP 碳化的另一重要产物, 主要通过 C-S-H 凝胶持续脱钙聚合而成。碳化过程中, 溶解的 CO_2 逐渐穿透富硅区, 促进 Ca^{2+} 从结构中去除。脱钙的 C-S-H 变为 $[\text{SiO}_4]$ 并质子化形为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 稳定性较低, 会迅速聚合形成硅胶。

硅胶的一大特征在于其可与 CH 迅速发生火山灰反应, 形成次生的 C-S-H 凝胶, 这是 cWCP 火山灰效应的主要来源。文献[74]使用热力学模型通过氢氧化钙消耗量计算火山灰效应的反应活性, 发现氧化铝-硅胶反应迅速, 仅 7 d 就接近完全反应, 火山灰活性高于矿渣^[74-76] (见图 5)。较高的火山灰活性导致硅胶对水泥基材料的早期强度有重要贡献。不少学者^[6, 35, 70]就碳化条件对 cWCP 中硅胶含量与聚合度的影响展开研究。研究结果^[70]显示, 相同碳化时间, 湿法碳化 WCP 的硅胶含量较干法碳化高, 且温度升高, 溶液环境设置都将对此产生重要影响^[14, 35]。据文献[35]报道, 湿法碳化中, 温度从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硅胶含量增加 11.4% (质量分数), 聚合度提高 68.2%。Jiang 等^[14]利用 NaOH 碱溶液促进 CO_2 溶解的方法也提高了硅胶的形成效率。在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 mol/L 的碱溶液中获得 22.0% 的硅胶, 其中 11.5% 的硅胶完全聚合。

硅胶还具有较强的亲水特性, 这会对材料的流变性能产生不利影响^[59]。硅胶的高吸水率主要取决于孔隙结构和表面形态。一方面, 硅胶分子结构中含大量亲水性羟基, 可通过与水分子形成氢键而化学吸附水分子。但应当注意, 其内部的结构羟基对吸水性能没有影响^[77], 因此单独测定硅胶表面羟基数量才是正确表征硅胶亲水性的方法。另一方面, 硅胶表面的微小孔洞内壁带有微弱负电, 可产生静电引力物理吸附周围环境的水分子。碳化过程中,

温度升高或 CO_2 流速增加会促进硅胶中的毛细孔向较细的凝胶孔转变^[6], 从而增加微小孔洞, 最终导致亲水性进一步增强。

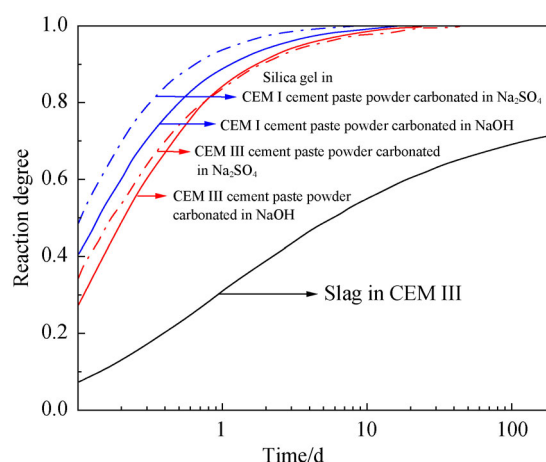


图 5 热力学模型计算的 cWCP 与氢氧化钙混合物中氧化铝硅胶和矿渣的反应度^[74]

Fig. 5 Degrees of reaction for the alumina-silica gel and slag in cWCP-portlandite mixes calculated by thermodynamic modelling^[74]

3 cWCP 作为 SCM 对水泥基材料性能的影响

3.1 新拌浆体流变性

cWCP 对浆体流变性能的影响与其表面 5 种理化特性有关: 较高的比表面积、表面硅胶的亲水性、表面 CaCO_3 的几何特性和填充作用、表面电学特性。与未碳化的废弃混凝土微粉(uWCP)相比, 掺入 cWCP 通常会导致水泥浆产生较高的屈服应力和塑性黏度^[59, 78], 屈服应力和塑性黏度随 cWCP 掺量增加而显著升高^[78]。这主要归因于 cWCP 较高的比表面积与较强的亲水特性。一方面, 较高的比表面积导致 cWCP 需要更大的润湿表面并表现出更高的吸水量^[44], 吸水量随粒径的减小而增加^[79]。另一方面, 硅胶较强的亲水特性影响显著。一旦 cWCP 与水泥浆体混合, 浆体中的大量水分被 cWCP 颗粒表面的硅胶吸附, 流变性能显著降低^[59]。cWCP 掺量增加, 硅胶含量升高, 上述机制增强。然而, Mehdizadeh 等^[79-80]提出, 尽管掺入 cWCP 和 uWCP 的水泥浆体流动性均比纯水泥浆体差, 但掺入 cWCP 的流动性却明显高于 uWCP (平均提高 58.7%)。这是由 cWCP 表面 CaCO_3 的填充作用和表面电学特性造成的。cWCP 表面细尺寸的 CaCO_3 通过填充浆体内部孔隙, 不仅改善了 cWCP 的吸水性能, 还释放了孔隙

中的游离水。cWCP 中 CaCO_3 主要以方解石形式存在，方解石表面电势绝对值较高，会破坏水泥浆体的絮凝结构，进一步促进游离水的释放，从而改善了掺 cWCP 浆体的流变性能。但 Mao 等^[81]研究发现，与 cWCP 对流变性能的综合影响相比， CaCO_3 对流变性能的上述影响甚微。Mehdizadeh 等^[79–80]的研究中均采用干法碳化，碳化程度较低，未出现较高含量硅胶，这或许是其结果与其他研究不一致的原因。而 uWCP 同样具备较高的比表面积特性。由此可推测硅胶的亲水性可能在 cWCP 对流变性能的劣化机理中占据主导地位。另外，Peng 等^[78]认为硅胶的火山灰效应会对水泥浆体流变性造成影响，火山灰效应缩短浆体凝结硬化时间，从而增加 cWCP 与浆体颗粒之间的摩擦阻力。根据先前的研究^[35, 75]，硅胶的火山灰效应在水化 1~6 h 才发生，晚于新拌浆体流变特性的测试时间，对流变学的影响轻微，通常不予考虑。

基于 cWCP 表面 CaCO_3 的多态性，文石形貌对水泥浆体的流变性能的显著影响也受到了广泛关

注。文石因其特殊的纤维状几何特性，对周围液体流线影响巨大(见图 6)。相比于方解石和球霏石，掺入文石不仅增加了水泥浆体的初始静态屈服应力、动态屈服应力和储能模量，还提高了结构堆积速率^[82]，并引起了水泥浆体较高的触变性，即较高的静态屈服应力和较低动态屈服应力。此外，文石表面电化学特性与方解石、球霏石相反，其表面带正电。这将影响文石对孔隙溶液中离子的吸引以及文石与水泥体系中的物相间的相互电荷作用。但该影响较为复杂且微弱，目前尚未有相关研究。

基于上述分析，碳化产物，尤其是硅胶的亲水特性以及 CaCO_3 的多晶型对流变性能的不利影响显著。通过控制碳化条件降低 cWCP 自身的硅胶含量、减小硅胶比表面积或放弃 CaCO_3 的多晶型调控将严重影响 cWCP 对力学性能的积极贡献，此法并非明智之举。目前一般通过添加高效减水剂、黏度调节剂或复掺有“滚珠效应”的粉煤灰等常规手段，在改善流变性能的同时保证 cWCP 对力学性能和耐久性能的积极效应。

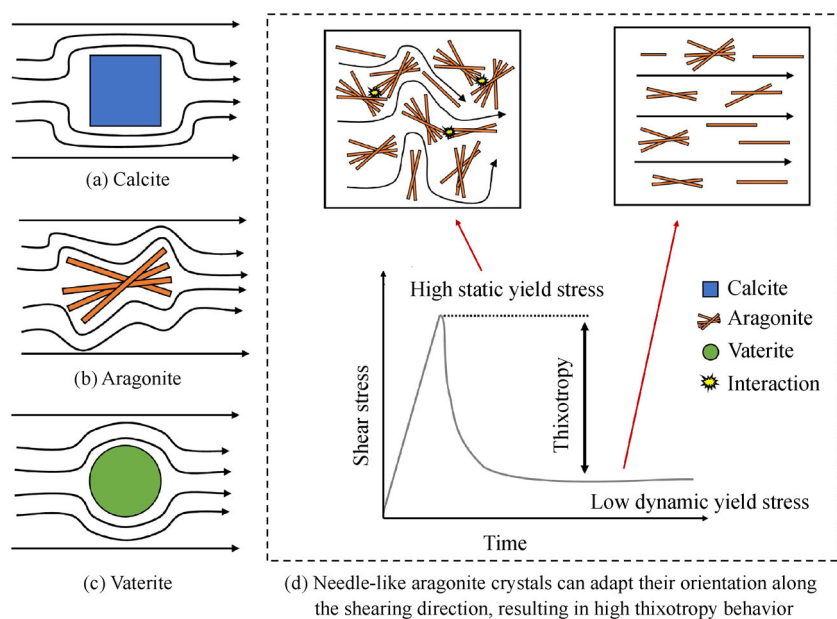


图 6 不同 CaCO_3 晶型对周围液体流线影响及针状文石引发水泥浆体高触变性^[82]

Fig. 6 Schematic illustration of how the shapes of different calcium carbonate polymorphs interrupt and deflect the flow lines of the liquid flowing around them and needle-like high thixotropy of the cement paste caused by aragonite^[82]

3.2 水泥水化

多项研究表明^[59, 70, 75, 78]，掺入 cWCP 可显著加快水泥基材料早期水化，增加累计放热量并影响量热曲线的 3 个主要放热峰：增强第 1 个与熟料相初始润湿和形成钙矾石(Aft)有关的放热峰，峰强随 cWCP 掺量的增加而显著增加；提前第 2 个与 C_3S

水化形成 C-S-H 和 CH 相关的放热峰并增大放热强度^[78]；显著提前第 3 个与石膏消耗和铝酸盐加速反应有关的放热峰^[70, 78]。

放热峰的提前或增强是 cWCP 中氧化铝-硅胶的高火山灰活性和 CaCO_3 的成核效应、 CaCO_3 与 C_3A 化学反应耦合作用的结果。如 2.3.3 节所述，

氧化铝-硅胶的高火山灰活性是掺 cWCP 的水泥体系早期水化显著加快的关键因素, 硅胶含量越多、聚合度越高, 水化加速效果越明显^[83]。第 1 放热峰的显著增加可能是火山灰效应消耗大量 CH, 加速离子溶解所致^[78]。而第 2 放热峰的提前与增强可归因于火山灰效应产生的次生 C-S-H 凝胶和 CaCO_3 的成核效应。一方面, 次生的 C-S-H 凝胶可作为水化后期形成的 C-S-H 凝胶的理想成核位点, 有利于水化物的成核与生长^[82]。另一方面, CaCO_3 吸附 Ca^{2+} 的驱动力是强烈的酸碱相互作用^[59]。在掺 cWCP 的水泥体系中, 硅胶溶解后, 裸露的 CaCO_3 将通过这种强烈的化学作用促进 C-S-H 晶核形成, 稳定 C-S-H 相, 从而促进早期水泥水化^[59]。当 CaCO_3 的粒径降低, 比表面积增加, 成核位点增多, 成核效应得到增强。另外, CaCO_3 的化学反应导致了第 3 放热峰的提前。 CaCO_3 与 C_3A 反应生成单碳酸盐和半碳酸盐, 加速了铝酸盐反应。

3.3 微观结构

水泥基材料的微观结构随水泥水化进程发生改变, 并对力学性能与耐久性能产生重要影响。水化初期, 在掺 cWCP 样品中, 针状的 C-S-H 堆积在颗粒表面, 形成致密结构。而在掺 uWCP 的样品中只观察到少量水化产物, 孔隙明显^[35]。研究结果^[78, 84]显示, 掺入 cWCP 的水泥体系孔隙结构细化: 大于

10 nm 的毛细孔比例减少, 小于 10 nm 的凝胶孔占比增加^[78]; 总孔隙率降低^[3], 降幅可达 41.30%~48.81%^[85]。另有研究^[59]发现, cWCP 颗粒和基质之间的界面更为致密, 具有更高的界面强度(见图 7)。在 uWCP 体系中, 始终可以观察到裂纹沿 uWCP 与基质的界面扩展, 进一步的水化也无法增强界面。而在 cWCP 体系中, cWCP 与基质的界面强度更高, 28 d 龄期已经很难观察到裂纹沿二者的界面扩展。随着龄期增加, 水泥浆体中的裂纹逐渐倾向于在 cWCP 内部扩展。

掺 uWCP 与 cWCP 的水泥体系之间的微观结构差异源于火山灰效应、成核效应、化学反应以及填充效应的耦合作用。将其解耦分析如下: 1) CaCO_3 的成核效应促使 C-S-H 凝胶紧密、均匀且垂直地在 cWCP 表面生长, 桥接 cWCP 颗粒与基质, 导致 cWCP 与基质之间界面强度提高^[59]; 2) 火山灰效应形成了平均链长更长、聚合度更高的次生 C-S-H 凝胶, 从而使 cWCP 体系具有优异的微观力学性能(更高的弹性模量和硬度)^[78]; 3) CaCO_3 与 C_3A 反应稳定了早期形成的 AFt, 抑制 AFm 的形成。AFt 摩尔体积($707 \text{ cm}^3/\text{mol}$)明显大于 AFm 摩尔体积($309 \text{ cm}^3/\text{mol}$), 增大了水化产物固相体积, 降低基体孔隙率; 4) CaCO_3 具有纳米尺寸, 在水泥基材料中可填充到微小孔隙中, 提高基体密度, 阻断孔隙连通性。

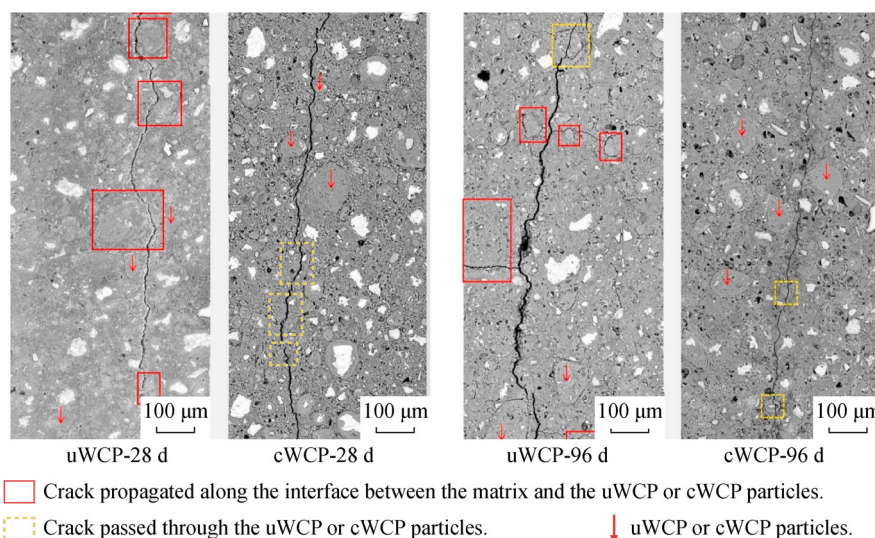


图 7 含 30% 的 uWCP 或 cWCP 的水泥浆体水化 28 d 和 96 d 后受压的裂纹扩展对比^[59]

Fig. 7 Crack propagation in cement paste after 28 d and 96 d of hydration with 30% uWCP or cWCP^[59]

3.4 力学性能

cWCP 对水泥基材料力学强度的研究主要集中在抗压强度。相比于 uWCP, cWCP 的掺入对抗

压强度增强效果显著^[3, 35, 78-79]。这种增强效果得益于前文详述的 4 种效应耦合。本文根据文献^[3, 35, 78-79]绘制了 uWCP、cWCP 在不同掺量区间和

不同碳化方法下对抗压强度的归一化影响(见图 8)。较低掺量时,干、湿法碳化都可补偿力学性能的损失,使抗压强度与纯水水泥试样相当,甚至更高。大掺量时(30%、40%,质量分数),稀释效应占据主导地位^[35],掺 cWCP 会严重损失水泥基材料的抗压强度。此时抗压强度离散性较大,增强效果主要取决于碳化程度。

前文对 4 种效应耦合的机理已做详述,本节重点讨论何种效应的贡献对抗压强度起主导作用并量化各效应在不同阶段产生的贡献度。Lu 等^[3]称掺入 cWCP 对抗压强度的提高是由 CaCO_3 的成核效应、化学反应及填充效应共同主导。Zajac 等^[75]则认为硅胶产生的火山灰效应是促进早期强度快速发展的关键性因素。而 Ouyang 等^[59]表示成核效应是掺 cWCP 的水泥基材料抗压强度显著高于 uWCP 的主要原因。为解决上述争论, Mao 等^[35]通过孔隙率解耦并量化了 4 种效应在不同水化阶段对抗压强度的贡献值,提出填充效应在任何水化阶段都是对提高抗压强度贡献最大的因素,并指出较低的硅胶含量将限制火山灰效应的贡献度。同时可观察到,在水化 1 d 时干法碳化的成核效应低于大部分湿法碳化的成核效应。这种结果反映在 2.3.1 节中 cWCP 干法和湿法碳化后 2 种碳化产物相对位置分布的差异上。此外,成核效应的贡献仅发生在水化早期^[86–87],对后期的影响可忽略不计。相比之下,化学反应的贡献度在水化 28 d 大幅增加,最高可达 10.9%^[35]。

目前对于 cWCP 能提高抗压强度的最大掺量阈值尚无统一定论。因为 cWCP 不同的碳化程度以及碳化产物的不同形貌都会影响掺量阈值,这无法一概而论。在保证抗压强度的情况下,替代率有限。想要大幅提高 cWCP 的替代率需要显著提高碳化程度,通过增强化学反应、火山灰效应以及成核效应来抵消稀释效应带来的负面影响。但提升碳化程度所需的能耗与大掺量取代水泥所降低的能耗之间存在矛盾。因此,应当建立碳化程度、cWCP 掺量以及能源损耗与力学性能之间系统而全面的联系,找到经济效益和环境效益之间的平衡点,这将有助于推动 cWCP 的高质量资源化利用。

3.5 抗渗性能

水渗透是诱发混凝土劣化的主要原因之一,3.3 节表明掺入 cWCP 使水泥基材料孔隙结构致密,裂缝减少,可有效阻断水分与侵蚀物质的渗透。图 9 汇总了文献^[85, 88]中不同掺量(30%和 33%)和不同母材强度(72.6、45.9、61.4、69.5 MPa)的 uWCP

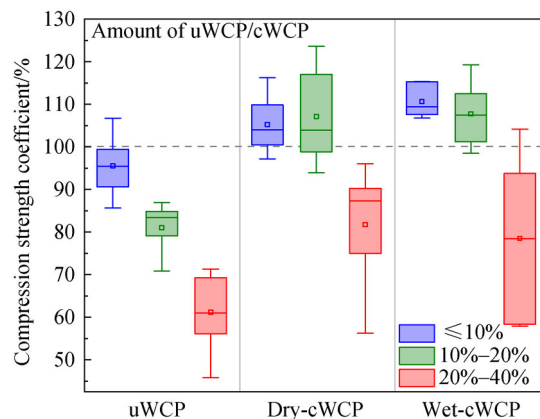


图 8 掺 uWCP、cWCP 对水泥浆抗压强度的影响^[3, 35, 78–79]
Fig. 8 Influence of uWCP and cWCP on compressive strength of cement paste^[3, 35, 78–79]

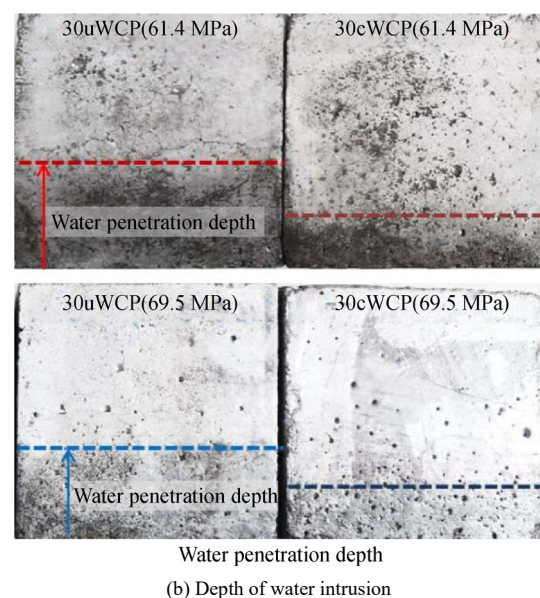
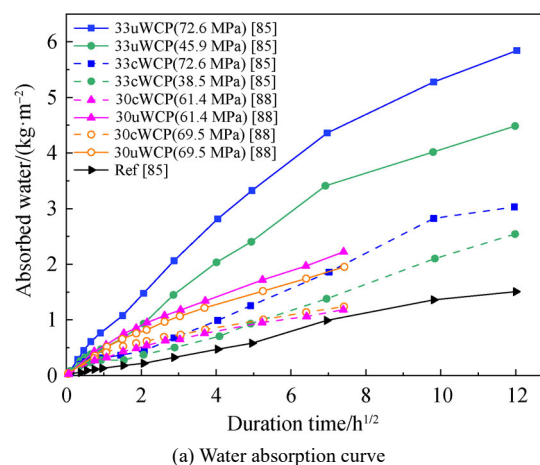


图 9 掺 cWCP 和 uWCP 的水泥砂浆吸水曲线与水入侵深度^[85, 88]
Fig. 9 Water absorption curve and depth of water penetration of mortar with cWCP and uWCP^[85, 88]

水泥砂浆、cWCP 水泥砂浆和普通砂浆(ref)的吸水曲线和水侵深度。与 uWCP 相比,掺 cWCP 的砂浆

吸水率显著降低,水侵深度减小,可与普通砂浆相当。其中掺量为 33%,28 d 实测抗压强度为 72.6 MPa 的 cWCP 砂浆样品最大吸水量可降低约 50%^[85]。不同母材强度的 cWCP 掺入砂浆对吸水率改善效果影响差异不大。这意味着在实际工程中可忽略 WCP 母材质量的影响而进行统一处理,显著降低 WCP 的回收难度并提高利用效率。

4 结论与展望

本文对碳化废弃混凝土微粉的特性及其作辅助性胶凝材料的研究进展进行了综述和分析,得出以下结论:

1) WCP 具有粒径小,比表面积高, CaO 含量高 等特性。碳化 WCP 可得到 CaCO_3 和无定形硅胶 2 种主要产物,不仅能激发其反应活性,还可固存大量 CO_2 , 提高 WCP 的高质量资源化利用。

2) cWCP 的碳化程度和碳化产物的形貌特征、化学特性以及相对分布等与碳化方法和碳化条件有关。干、湿法碳化的反应环境和碳化动力有所不同,最终导致 cWCP 的碳化程度、碳化产物存在差异。通过优化碳化条件可提高 WCP 的碳化程度并调控碳酸钙的晶型或硅胶的聚合度。

3) cWCP 的 5 种表面理化特性:较高的比表面积、表面硅胶的亲水性、表面 CaCO_3 的几何特性和填充作用、表面电化学特性是影响浆体流变性能的内在机制。 CaCO_3 的填充作用和表面电化学特性对新拌浆体流变性能的改善效果不及硅胶亲水性、高比表面积以及 CaCO_3 的几何特性对流变性能的消极影响,最终导致流变性能显著降低。其中硅胶的亲水性在流变性恶化机制中占据主导地位。

4) cWCP 作辅助性胶凝材料时,碳化产物中的 CaCO_3 具有成核效应、填充效应并能与 C_3A 发生化学反应,硅胶具有较高的火山灰效应。当碳化程度较高时,上述 4 种效应耦合的积极影响超过稀释作用的负面影响,cWCP 的掺入能够加速水泥水化,增强微观结构,提高抗压强度和抗渗透性。

基于上述结论,为了深入了解掺 cWCP 的水泥基材料性质并将其推广应用,作出如下展望:

1) 基于上述结论,WCP 的碳化具有可行性。但将 WCP 从骨料表面剥离的过程复杂且高成本,这对 WCP 碳化的实际应用提出挑战。因此,关于骨料分离技术的研究还需进一步加深推进。

2) 与 cWCP 相关的碳化参数众多,如何根据目标产物精确控制碳化参数以达到优化效果至关重

要。针对性地设计碳化条件模型将有助于推进 WCP 碳化的研究进程。

3) cWCP 的掺入对抗压强度与流变性能的影响呈现矛盾性。尽管添加高效减水剂或复掺有滚珠效应的粉煤灰能缓解流变性能的恶化,但掺外加剂的经济性或复掺粉煤灰对力学性能的影响都有待考究。另外,cWCP 中调控的文石会显著改变水泥浆体屈服应力和触变性,其掺入的水泥体系可能成为未来理想的 3D 打印建筑材料,有助于拓宽 cWCP 水泥体系的应用渠道。

4) 现阶段对于掺 cWCP 的水泥体系在耐久性方面的研究仍然缺乏,尤其是在耐钢筋腐蚀方面并未涉及 cWCP 掺量、碳化程度与钢筋腐蚀之间的关系。解耦并量化各个效应对钢筋腐蚀的贡献将有助于完善对 cWCP 水泥体系中钢筋腐蚀行为的认知,为 cWCP 产业化利用奠定基础。

5) cWCP 因碳化产物富集而导致碳化程度难以提升的问题成为其推广应用的一大障碍。使用 MAE 作为内部 CO_2 源的技术已经被证明可以显著提高碳化程度,但高成本与化学危害性将限制其应用。未来的研究可以考虑寻找低成本并可重复吸收和解吸 CO_2 的材料作为内部 CO_2 的供给源。

参考文献:

- [1] 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: 559–573.
- [2] OUYANG K, SHI C J, CHU H Q, et al. An overview on the efficiency of different pretreatment techniques for recycled concrete aggregate[J]. J Clean Prod, 2020, 263: 121264.
- [3] 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.
- [4] ZHANG J K, SHI C J, LI Y K, et al. Influence of carbonated recycled concrete aggregate on properties of cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2015, 98: 1–7.
- [5] WU H X, YANG D Y, XU J G, et al. Water transport and resistance improvement for the cementitious composites with eco-friendly powder from various concrete wastes[J]. Constr Build Mater, 2021, 290: 123247.
- [6] MAO Y G, HE P P, DRISSI S, et al. Effect of conditions on wet carbonation products of recycled cement paste powder[J]. Cem Concr Compos, 2023, 144: 105307.
- [7] LU B, HUO Z, XU Q Y, et al. Characteristics of CSH under carbonation and its effects on the hydration and microstructure of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2023, 364: 129952.
- [8] HO H J, IIZUKA A, SHIBATA E, et al. CO_2 utilization via direct aqueous carbonation of synthesized concrete fines under atmospheric

- pressure[J]. ACS Omega, 2020, 5(26): 15877–15890.
- [9] 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.
- [10] KWON E, AHN J, CHO B, et al. A study on development of recycled cement made from waste cementitious powder[J]. Constr Build Mater, 2015, 83: 174–180.
- [11] LIKES L, MARKANDEYA A, HAIDER M M, et al. Recycled concrete and brick powders as supplements to Portland cement for more sustainable concrete[J]. J Clean Prod, 2022, 364: 132651.
- [12] POON C S, SHEN P L, JIANG Y, et al. Total recycling of concrete waste using accelerated carbonation: A review[J]. Cem Concr Res, 2023, 173: 107284.
- [13] ZAJAC M, MARUYAMA I, IIZUKA A, et al. Enforced carbonation of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2023, 174: 107285.
- [14] JIANG Y, PENG L G, MA Z H, et al. Enhancing the treatment efficiency of recycled concrete fines with aqueous carbonation[J]. Cem Concr Res, 2023, 174: 107338.
- [15] HE Z H, HAN X D, ZHANG M Y, et al. A novel development of green UHPC containing waste concrete powder derived from construction and demolition waste[J]. Powder Technol, 2022, 398: 117075.
- [16] WU H X, LIANG C F, XIAO J Z, et al. Early-age behavior and mechanical properties of cement-based materials with various types and fineness of recycled powder[J]. Struct Concr, 2022, 23(2): 1253–1272.
- [17] SUN C, CHEN L L, XIAO J Z, et al. Effects of eco powders from solid waste on freeze-thaw resistance of mortar[J]. Constr Build Mater, 2022, 333: 127405.
- [18] GAO Y Q, CUI X Z, LU N, et al. Effect of recycled powders on the mechanical properties and durability of fully recycled fiber-reinforced mortar[J]. J Build Eng, 2022, 45: 103574.
- [19] WANG X, YAN Y R, TONG X F, et al. Investigation of mineral admixtures on mechanical properties of alkali-activated recycled concrete powders cement[J]. Buildings, 2022, 12(8): 1234.
- [20] HORSAKULTHAI V. Effect of recycled concrete powder on strength, electrical resistivity, and water absorption of self-compacting mortars[J]. Case Stud Constr Mater, 2021, 15: e00725.
- [21] LIANG C F, ZHANG Y M, WU R X, et al. The utilization of active recycled powder from various construction wastes in preparing ductile fiber-reinforced cementitious composites: A case study[J]. Case Stud Constr Mater, 2021, 15: e00650.
- [22] LI X L, LV X R, ZHOU X T, et al. Upcycling of waste concrete in eco-friendly strain-hardening cementitious composites: Mixture design, structural performance, and life-cycle assessment[J]. J Clean Prod, 2022, 330: 129911.
- [23] LIU C, LIU H W, WU J. Effect of recycled mixed powder on the mechanical properties and microstructure of concrete[J]. J Renew Mater, 2022, 10(5): 1397–1414.
- [24] SUN C, CHEN L L, XIAO J Z, et al. Compound utilization of construction and industrial waste as cementitious recycled powder in mortar[J]. Resour Conserv Recycl, 2021, 170: 105561.
- [25] H.H. STEINOUR, Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion[J], J Am Concrete Institut, 1959, 30(2): 905–907.
- [26] 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.
- [27] WU H X, XU J G, YANG D Y, et al. Utilizing thermal activation treatment to improve the properties of waste cementitious powder and its newmade cementitious materials[J]. J Clean Prod, 2021, 322: 129074.
- [28] SUI Y W, OU C P, LIU S, et al. Study on properties of waste concrete powder by thermal treatment and application in mortar[J]. Appl Sci, 2020, 10(3): 998.
- [29] KALIYAVARADHAN S K, LI L F, LING T C. Response surface methodology for the optimization of CO₂ uptake using waste concrete powder[J]. Constr Build Mater, 2022, 340: 127758.
- [30] ZAJAC M, SKIBSTED J, BULLERJAHN F, et al. Semi-dry carbonation of recycled concrete paste[J]. J CO₂ Util, 2022, 63: 102111.
- [31] THIERY M, VILLAIN G, DANGLA P, et al. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1047–1058.
- [32] ZHANG H H, XIAO J Z, TANG Y X, et al. Long-term shrinkage and mechanical properties of fully recycled aggregate concrete: Testing and modelling[J]. Cem Concr Compos, 2022, 130: 104527.
- [33] MA Z M, YAO P P, YANG D Y, et al. Effects of fire-damaged concrete waste on the properties of its preparing recycled aggregate, recycled powder and newmade concrete[J]. J Mater Res Technol, 2021, 15: 1030–1045.
- [34] ZAJAC M, SKIBSTED J, DURDZINSKI P, et al. Kinetics of enforced carbonation of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2020, 131: 106013.
- [35] MAO Y G, DRISSI S, HE P P, et al. Quantifying the effects of wet carbonated recycled cement paste powder on the properties of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107381.
- [36] ZHAN B J, XUAN D X, POON C S, et al. Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime[J]. Cem Concr Compos, 2019, 97: 78–88.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] QIAN X L, XU W, WANG Y H, et al. Revisiting the carbonation of recycled concrete fine: A pH-cycle carbonation method[J]. J Build Eng, 2023, 77: 107438.
- [40] 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.
- [41] GALAN I, ANDRADE C, CASTELLOTE M. Natural and accelerated CO₂ binding kinetics in cement paste at different relative humidities[J]. Cem Concr Res, 2013, 49: 21–28.
- [42] LÓPEZ-ARCE P, GÓMEZ-VILLALBA L S, MARTÍNEZ-RAMÍREZ S, et al. Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs[J]. Powder Technol, 2011, 205(1–3): 263–269.

- [43] ZHANG Y, YE G, Development of interior relative humidity due to self-desiccation in blended cementitious system[C]. International Rilem Conference on Materials, 2016.
- [44] DROUET E, POYET S, TORRENTI J M. Temperature influence on water transport in hardened cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 37–50.
- [45] DROUET E, POYET S, LE BESCOP P, et al. Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 445–459.
- [46] 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.
- [47] WANG T, HUANG H, HU X T, et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate[J]. *Chem Eng J*, 2017, 323: 320–329.
- [48] MORANDEAU A, THIÉRY M, DANGLA P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 56: 153–170.
- [49] ALGOURDIN N, LARBI K S, SANTOS I, et al. Experimental and numerical investigation of accelerated carbonation of recycled fines[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 382: 131286.
- [50] HE Z, WANG S, MAHOUTIAN M, et al. Flue gas carbonation of cement-based building products[J]. *J CO₂ Util*, 2020, 37: 309–319.
- [51] ZAJAC M, SKIBSTED J, BEN HAH M. Effect of alkalis on enforced carbonation of cement paste: Mechanism of reaction[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(2): 1076–1087.
- [52] ZAJAC M, SKIBSTED J, LOTHENBACH B, et al. Effect of sulfate on CO₂ binding efficiency of recycled alkaline materials[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 157: 106804.
- [53] ZHAN B J, XUAN D X, POON C S, et al. Effect of curing parameters on CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 71: 122–130.
- [54] ZAJAC M, SKIBSTED J, DURDZINSKI P, et al. Effect of alkalis on products of enforced carbonation of cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 291: 123203.
- [55] CASTELLOTE M, ANDRADE C. Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(12): 1374–1384.
- [56] GALAN I, GLASSER F P, BAZA D, et al. Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 74: 68–77.
- [57] LEE D. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide[J]. *Chem Eng J*, 2004, 100(1–3): 71–77.
- [58] HERTERICH J. Microstructure and Phase Assemblage of Low-clinker Cements during Early Stages of Carbonation[D]. PhD Thesis University of Leeds, 2017.
- [59] 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.
- [60] MCDONALD L J, CARBALLO-MEILAN M A, CHACARTEGUI R, et al. The physicochemical properties of Portland cement blended with calcium carbonate with different morphologies as a supplementary cementitious material[J]. *J Clean Prod*, 2022, 338: 130309.
- [61] CHEN P Y, WANG J L, WANG L, et al. Producing vaterite by CO₂ sequestration in the waste solution of chemical treatment of recycled concrete aggregates[J]. *J Clean Prod*, 2017, 149: 735–742.
- [62] CAO M L, ZHANG C, LV H F, et al. Characterization of mechanical behavior and mechanism of calcium carbonate whisker-reinforced cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 66: 89–97.
- [63] LI L, CAO M L, YIN H. Comparative roles between aragonite and calcite calcium carbonate whiskers in the hydration and strength of cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103350.
- [64] ZHAO D D, WILLIAMS J M, LI Z Z, et al. Hydration of cement pastes with calcium carbonate polymorphs[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 173: 107270.
- [65] LU B, DRISSI S, LIU J H, et al. Effect of temperature on CO₂ curing, compressive strength and microstructure of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 157: 106827.
- [66] GHOLIZADEH-VAYGHAN A, SNELLINGS R. Beneficiation of recycled concrete fines through accelerated carbonation[J]. *Mater Struct*, 2022, 55(7): 171.
- [67] 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.
- [68] YOU X J, HU X, XIAO Z Q, et al. Thermodynamic modelling of CaCO₃ polymorphs during CO₂ sequestration by cement slurry with the addition of MgCl₂[J]. *J Clean Prod*, 2023, 410: 137294.
- [69] 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.
- [70] ZAJAC M, SONG J Y, SKOCEK J, et al. Composite cements with aqueous and semi-dry carbonated recycled concrete pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 407: 133362.
- [71] PAN Y, ZHAO X, SHENG Y, et al. Biomimetic synthesis of dendrite-shaped aragonite particles with single-crystal feature by polyacrylic acid[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2007, 297(1–3): 198–202.
- [72] MONTES-HERNANDEZ G, RENARD F, GEOFFROY N, et al. Calcite precipitation from CO₂-H₂O-Ca(OH)₂ slurry under high pressure of CO₂[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 308(1): 228–236.
- [73] SUN W H, JAYARAMAN S, CHEN W, et al. Nucleation of metastable aragonite CaCO₃ in seawater[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112(11): 3199–3204.
- [74] ZAJAC M, SONG J Y, ULLRICH P, et al. High early pozzolanic reactivity of alumina-silica gel: A study of the hydration of composite cements with carbonated recycled concrete paste[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 175: 107345.
- [75] 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.
- [76] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. *Cem Concr Res*,

- 2019, 124: 105799.
- [77] Chapter 5 The distribution of the silanol types and their desorption energies[M]//Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1995: 93–126.
- [78] PENG L G, JIANG Y, BAN J X, et al. Mechanism underlying early hydration kinetics of carbonated recycled concrete fines-ordinary Portland cement (CRCF-OPC) paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 144: 105275.
- [79] MEHDIZADEH H, LING T C, CHENG X F, et al. Effect of particle size and CO₂ treatment of waste cement powder on properties of cement paste[J]. *Can J Civ Eng*, 2021, 48(5): 522–531.
- [80] MEHDIZADEH H, LING T C, CHENG X F, et al. CO₂ treatment of hydrated cement powder: Characterization and application consideration[J]. *J Mater Civ Eng*, 2021, 33(4): :04021041.
- [81] MAO Y G, DRISSI S, HU X, et al. Effect of wet carbonated recycled cement paste powder on the rheology of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 181: 107553.
- [82] ZHAO D D, WILLIAMS J M, PARK A H A, et al. Rheology of cement pastes with calcium carbonate polymorphs[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107214.
- [83] KUBILIŪTĖ R, KAMINSKAS R. The pozzolanic activity of calcined clay–silica gel composites[J]. *Mater Sci-Medzg*, 2013, 19(4): 453–460.
- [84] CHEN X, LI Y, BAI H L, et al. Utilization of recycled concrete powder in cement composite: Strength, microstructure and hydration characteristics[J]. *J Renew Mater*, 2021, 9(12): 2189–2208.
- [85] PAN B H, MAO Y M, HOU S D, et al. Corrosion mechanism of recycled mortar prepared from CO₂-treated hardened cement paste powder[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 384: 131321.
- [86] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A quantitative study on physical and chemical effects of limestone powder on properties of cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 204: 58–69.
- [87] BAI S, GUAN X C, LI G Y. Early-age hydration heat evolution and kinetics of Portland cement containing nano-silica at different temperatures[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 334: 127363.
- [88] WU H X, LIANG C F, XIAO J Z, et al. Properties and CO₂-curing enhancement of cement-based materials containing various sources of waste hardened cement paste powder[J]. *J Build Eng*, 2021, 44: 102677.

Properties of Carbonated Waste Concrete Powder and Its Use as Supplementary Cementitious Materials: A Review

WANG Mingxin^{1,2}, MAO Yuguang^{1,2}, HU Xiang^{1,2}, GUO Shuaicheng^{1,2}, SHI Caijun^{1,2}

(1. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technologies of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. International Science and Technology Innovation Center for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

As an energy-intensive industry, cement manufacturing is a significant contributor to CO₂ emissions. Simultaneously, the increasing volume of construction waste has also exerted significant pressure on the environment. Recycling demolished concrete has been proposed as a strategy to address the depletion of aggregate resources. In addition, it facilitates the disposal of construction waste and reduce carbon emissions. A particularly promising approach is the recycling of waste concrete powders (WCP) as a supplementary cementitious material (SCM), which has garnered significant attention. However, the high absorption and low reactivity of WCP pose a challenge to its direct use as SCM. Accelerated carbonation of WCP produces calcium carbonate (CaCO₃) and amorphous silica gel. These products enhance the reactivity of WCP and facilitate the effective sequestration of CO₂. This process not only promotes the high-quality utilization of WCP but also helps to mitigate the environmental and energy burdens associated with cement production.

This study reviews the properties of carbonated waste concrete powder (cWCP) and provides an in-depth analysis of the carbonation process of WCP. It covers various carbonation methods, the regulation of carbonation degree and the properties of carbonation products. Furthermore, the review evaluates the influence of cWCP on the performances of cement-based materials, including rheology, hydration behavior, mechanical properties, and impermeability.

The carbonation products of cWCP are influenced by the carbonation conditions. In turn, cWCP influences the properties of cement-based materials through the properties of these carbonation products. The primary products of cWCP are CaCO₃ and amorphous silica gel. Their composition, morphological characteristics, chemical properties, and relative distribution depend significantly on the carbonation method and conditions used. The reaction environments and carbonation kinetics of dry and wet carbonation processes differ significantly, resulting in variations in both the degree of carbonation and the polymorphs of products. By optimizing these carbonation conditions, it is possible to improve the degree of carbonation of cWCP while also controlling the polymorphs of CaCO₃ and polymerization degree of silica gel. Furthermore, the influence exerted by these carbonation products on cement-based materials primarily stems from their surface characteristics combined with various effects. Surface properties include both geometrical and surface electrochemical characteristics of CaCO₃ in diverse polymorphs, as well as the hydrophilicity of the silica gel. The effects of carbonation products include the filler effect, nucleation effect, chemical reaction with C₃A, and the

pozzolanic effect attributed to silica gel. Notably, improvements in rheological properties are not significantly influenced by either the filler effect or surface electrochemical characteristics of CaCO_3 . Instead, more pronounced negative influences arise from the hydrophilicity of silica gel and the fibrous geometry of aragonite. These factors contribute to a significant deterioration in rheological properties, with hydrophilicity being the primary mechanism behind this deterioration. When the degree of carbonation is sufficiently high, the combined positive effects of the filler effect, nucleation effect, chemical reaction, and pozzolanic effect can surpass the negative influence of dilution effect. As a result, the incorporation of cWCP accelerates the hydration, improves the microstructure, and enhances the compressive strength and impermeability.

Summary and Prospects Existing studies have shown that the incorporation of cWCP accelerates cement hydration, improves microstructure, enhances compressive strength, and strengthens mortar impermeability. However, it may also result in a degradation in rheology.

Base on these findings, further advancements are essential to fully understand the properties of cWCP-based cementitious materials and to support their widespread application. Key areas for development include: 1) establishing a model that correlates carbonation conditions with carbonation products to precisely control their performance, 2) addressing the contradiction between compressive strength and rheological properties, 3) deepening our understanding of the durability of cement-based materials containing cWCP, particularly concerning corrosion of steel reinforcement, and 4) overcoming challenges related to improving the degree of carbonation in cWCP due to an accumulation of carbonation products. These efforts will lay the groundwork for the industrial adoption of cWCP and drive the concrete industry toward more sustainable and environmentally friendly practices.

Keywords carbonated waste concrete powder; supplementary cementitious material; calcium carbonate; silica gel; property; hydration