



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1082

二氧化碳养护混凝土活性组分固碳率评价方法

郭若楠, 易臻伟, 王涛, 宋佳奕, 方梦祥

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: CO₂ 养护混凝土技术作为一种新型的 CO₂ 利用技术, 既能实现工业固废的资源化利用, 又能实现温室气体的永久封存, 近年来受到越来越多的关注。由于混凝土原料组分复杂、养护工艺路线多样, 关键指标固碳率的评价方法也各不相同, 因此亟需形成适用于不同工业固废混凝土产品体系的固碳率通用评价新方法。在对已有诸多评价方法进行比较后, 本文提出一种适用性和可操作性较好的增重法-烘至绝干法的固碳量评价新方法和基于修正后活性组分质量的折算基准, 在 Steinour 公式基础上, 通过对工业固废中常见的钙、镁组分中惰性部分进一步辨别、扣除, 可以直观地反映原料中活性组分的有效反应程度。水泥净浆体系实验表明, 烘至绝干法可以更合理地补偿水蒸发带来的误差, 适用于工业规模的固碳率评价。多种固废混凝土体系实验表明, 以修正后的活性组分质量为基准可以体现试件中活性组分的碳酸化程度, 排除了试件中含水率和惰性组分的影响。最后, 利用本文提出的评价方法, 对河南焦作 CO₂ 养护混凝土工业单釜试验产品的固碳率进行评价, 为 CO₂ 养护技术的指标评价提供了更完善的科学依据。

关键词: 二氧化碳养护; 混凝土; 活性组分; 固碳率

中图分类号: X705; TQ178; TU502

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2022) 05-2722-11

Assessment method of CO₂ uptake ratio of carbonation-cured concrete based on reactive compositions

GUO Ruonan, YI Zhenwei, WANG Tao, SONG Jiayi, FANG Mengxiang

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: As a new CO₂ utilization technology, carbonation curing can not only recycle industrial solid wastes, but also sequester greenhouse gases permanently, which has attracted more and more attention in recent years. However, due to the complex compositions of raw materials and diverse curing processes, the assessment methods for CO₂ uptake ratio are different. Thus, it is urgent to form a universal assessment method suitable for different concrete products and curing processes. After comparing many assessment methods of CO₂ uptake ratio, a new weight gain and oven-dry method with good applicability and operability and a new basis based on the revised mass of reactive compositions have been proposed. Based on the Steinour formula, the inert compositions in calcium and magnesium components are further deducted, which can help for reasonable assessment of the effective reaction degree of reactive compositions. For cement paste samples, results showed that oven-dry method could compensate the error caused by water evaporation more reasonably, and it was suitable for industrial-scale CO₂ uptake ratio

收稿日期: 2021-05-21; 修改稿日期: 2021-08-26。

基金项目: 国家自然科学基金 (U1810128); 浙江省杰出青年基金 (LR19E060002); 浙江省属基本科研业务费专项 (2021XZZX012)。

第一作者: 郭若楠 (1994—), 女, 博士研究生, 研究方向为二氧化碳养护混凝土。E-mail: 3130104228@zju.edu.cn。

通信作者: 王涛, 博士, 教授, 研究方向为二氧化碳捕集和矿化利用控制技术、纳米流体等。E-mail: oatgnaw@zju.edu.cn。

引用本文: 郭若楠, 易臻伟, 王涛, 等. 二氧化碳养护混凝土活性组分固碳率评价方法[J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2722-2732.

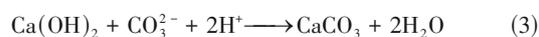
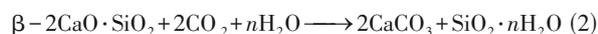
Citation: GUO Ruonan, YI Zhenwei, WANG Tao, et al. Assessment method of CO₂ uptake ratio of carbonation-cured concrete based on reactive compositions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2722-2732.

evaluation. For solid waste concrete samples, results showed that the basis of modified reactive compositions mass reflected the carbonation degree of the reactive compositions, and the influences of moisture content and inert components were excluded. Finally, the assessment method proposed in this paper was used to evaluate the CO₂ uptake ratio of carbonation-cured concrete in the industrial demonstration of Jiaozuo, Henan, which provided a more reasonable method of the carbonation curing technology.

Keywords: carbon dioxide(CO₂) curing; concrete; reactive compositions; CO₂ uptake ratio

随着温室效应的不断加剧，政府间气候变化专门委员会（IPCC）在2018年发布特别报告表明，将全球温升控制在1.5℃将会减少对生态系统、人类健康的影响，这需要社会各方面进行快速、深远和前所未有的变革^[1]。CO₂捕集、封存和利用技术（CCUS）是应对气候变化、控制碳排放的有效手段，有望成为我国2030年后碳排放快速去峰的关键技术^[2-4]。其中，CO₂矿化技术通过CO₂与天然矿物或工业固废中的钙镁碱性组分反应转化为碳酸盐，实现温室气体的稳定封存。针对天然矿石（蛇纹石、橄榄石等）的传统矿化技术路线往往需要经过热活化或机械活化等步骤，能耗和成本较高；针对工业固废为主的液相矿化技术路线也需要复杂的工艺过程和物料流程^[2]。CO₂矿化养护混凝土技术直接利用成型后的混凝土与CO₂气体进行反应，无须进行活化，且能缩短养护时间至数小时^[5]，同时提高力学性能和耐久性^[6-8]，近年来受到越来越多的关注^[9-10]。

混凝土体系中的多种组分均可与CO₂反应。硅酸盐水泥（OPC）作为混凝土中使用最广泛的水化胶凝材料，同时具有碳酸化反应活性。OPC的水化产物水化硅酸钙凝胶（C—S—H）、钙矾石以及未水化的硅酸三钙及硅酸二钙等均为碳酸化反应活性物质。在CO₂矿化养护混凝土体系中，CO₂扩散进入内部的微孔隙液环境中与析出的Ca²⁺、Mg²⁺结合为碳酸盐（如方解石、文石等^[2]），并填充内部微孔结构，在固定CO₂的同时提升混凝土的力学性能。主要碳酸化反应如式(1)~式(4)所示^[11]，矿化过程中释放大量热量，并带来内部孔隙水的蒸发^[5]。



此外，由于水泥在1400~1500℃高温烧制过程中会排放大量CO₂（每吨水泥约排放866kg CO₂）^[12]，为了进一步降低整个生产过程中的碳排放量，可利

用多种固体废弃物替代水泥作为胶凝材料，主要包括钢渣、高炉渣、电石渣、粉煤灰和金属冶炼过程中产生的尾渣等^[13]。通过化学成分分析，典型钢渣中CaO及MgO的含量可达30%~70%^[14]，典型高炉渣中可达35%~60%^[14]，低钙粉煤灰中为3%~5%^[15]，中高钙粉煤灰可达15%及以上^[15]，而电石渣中可高达80%以上^[16]，均具有CO₂反应活性。因而，通过添加多种工业固废作为矿化养护混凝土的原料，既能替代部分水泥降低碳排放，又能实现工业固废的资源化利用。

在矿化养护固废混凝土技术中，固碳率是评价其低碳性能的关键指标。目前，国内外已有多个研究机构开展了相关研究，固碳率评价方法也不尽相同，其评价过程可分为固碳量评价和折算基准两部分。Tu等^[17]在矿化养护前后的质量增加基础上，通过补偿吸水纸收集的蒸发水质量来评估试件的固碳量，并将固碳量与Steinour公式计算得到的水泥干料最大理论固碳量的比值作为矿化养护转化率，用于评价不同试件的固碳能力。结果表明，石灰石掺比从0增大到20%时，相应的矿化转化率从22.9%增加到31.6%。Wei等^[18]利用饱和湿度下的CO₂气体进行矿化，并将矿化养护前后的质量增加量与粉煤灰干料的比值作为固碳率，结果表明，在45~75℃的养护温度下，固碳率由约6%增加到11%（质量分数）。此外，Mahoutian等^[19]通过碳硫分析仪测得矿化养护前后试件中CO₂含量的差异，并将其与试件中钢渣干料质量的比值作为固碳率，得到钢渣砌块的固碳率为3.4%~4.6%（质量分数）。本文作者课题组^[5]通过测量矿化养护前后反应器内CO₂气体的温度和压力，得到CO₂气体的消耗量作为试件的固碳量，将固碳量与矿化反应前的试件质量的比值作为固碳率，结果表明硅灰石水泥砌块的固碳率为12%~20%（质量分数）。另将矿化养护前后的试件质量增加量与试件中干料质量的比值作为试件的固碳率，得到多元固废粉煤灰-高炉渣混凝土试件的固碳率为3.8%~13.39%（质量分数）^[20]。

由此可见, 在不同研究中由于混凝土原料组分复杂、养护工艺路线多样, 对固碳量和折算基准的评价方法也各有不同, 见图1。其中, 固碳量的测量方法可分为增重法、取样分析法、气体计量法三类。另外, 折算基准也存在多种评价方法, 包括试件矿化养护前质量^[5]、试件中所有干料质量(如试件中水泥或其他干料的质量)^[18, 19, 21]以及试件中活性组分的质量^[17]等, 尚未形成统一的评价方法。

本文首先对不同固碳量和折算基准评价方法的原理和特点进行比较分析。在此基础上, 针对混凝土体系中物料组分复杂导致固碳量评价方法和折算基准难以统一的问题, 本文提出一种适用性和可操作性较好的增重法-烘至绝干法的固碳量评价新方法和基于修正后活性组分质量的折算基准。以水泥净浆体系为实验对象, 对不同固碳量的评价新方法进行定量比较, 判断其合理性和可靠性。进一步, 以多种固废混凝土体系为实验对象, 对不同折算基准的评价结果进行比较。最后, 利用本文提出的活性组分固碳率评价方法, 对河南焦作CO₂养护混凝土工业试验产品的固碳率进行评价。

1 固碳率评价方法比较

1.1 固碳量评价方法

1.1.1 增重法

目前, 增重法是大多数研究中普遍采用的固碳量评价方法, 具体又可分为直接增重法、养护釜整体增重法、蒸发水补偿法、饱和湿度法, 见表1。

直接增重法以矿化养护前后试件的质量增加量作为该试件的固碳量。该方法操作简单, 但缺少对碳酸化反应放热造成的内部游离水蒸发的质量补偿^[18]。养护釜整体增重法以包含样品在内的养护釜

整体在矿化养护前后的质量增加量作为试件的固碳量, 因为蒸发水冷凝在养护釜内壁, 因此无须进行额外补偿^[21], 但该方法不适用于大型工业养护装置。蒸发水补偿法用吸水纸收集冷凝在内壁的蒸发水并测量吸水纸前后质量增加量, 以试件本身的质量增加量和吸水纸质量增加量之和作为试件的固碳量^[17, 19]。该方法仅适用于实验室及密闭养护系统, 不适用于大型工业养护装置, 不适用于CO₂流通养护工艺^[22], 因为流通气体会同时携带蒸发水, 难以用吸水纸收集。饱和湿度法通过将试件置于饱和湿度环境中以避免试件中游离水的蒸发, 或将CO₂气体先鼓泡至盛水容器中再与试件接触^[18], 以矿化养护前后试件的质量增加量作为该试件的固碳量。该方法考虑了蒸发水的影响, 但在加压矿化养护中较难获得饱和湿度环境。另外, 饱和环境湿度对CO₂养护的影响机制目前尚不清楚, 可能会影响气体的扩散过程。

1.1.2 取样分析法

取样分析法可分为热重法和碳元素分析法两类。

热重法利用热重分析仪对从试件上取得的微量样品(5~30mg)中的CO₂质量损失进行测量, 以局部的CO₂质量损失率代表该试件的固碳量占养护后试件总质量的比例(表2)。通常, 在N₂气氛下448~467℃出现Ca(OH)₂的质量损失峰, 在390~424℃出现Mg(OH)₂的质量损失峰, 在700~773℃出现碳酸钙晶态(主要为方解石, 可能伴有少量文石或球霏石)的质量损失峰。考虑到矿化反应产物可能含有非晶态和部分结晶性差的碳酸钙, 其分解温度比碳酸钙晶体的分解温度更低, 500~850℃可以覆盖大部分类型碳酸钙的分解温度^[23], 实际评价过程中需根据不

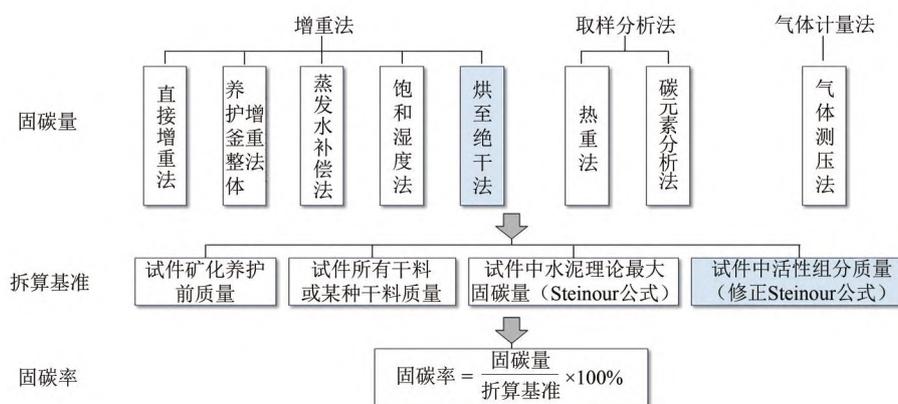


图1 CO₂养护混凝土固碳率的评价方法

无底色—文献中已有方法; 有底色—本文提出的新方法及修正方法

表1 增重法的固废混凝土固碳率评价

评价方法	计算方法	折算基准	水蒸发的影响	矿化养护试件类型	固碳率 (质量分数)	参考文献
直接增重法	$\varphi = \frac{m_{\text{before}} - m_{\text{after}}}{m_{\text{dry}}} = \frac{m_{\text{before}} - m_{\text{after}}}{m_{\text{before}} \times (\frac{1}{1 + \alpha})} \times 100\%$	试件中所有干料质量	忽略	固废轻质混凝土 (含水泥/粉煤灰/高炉渣)	3.8% ~ 13.39%	胡戊涛 ^[20]
养护釜整体增重法	$\varphi = \frac{m_{\text{total-after}} - m_{\text{total-before}} - m_{\text{calibration}}}{m_{\text{cement}}} \times 100\%$	试件中水泥干料质量	蒸发水冷凝在养护釜内壁, 无须额外考虑	粉煤灰水泥浆体试块/混凝土	浆体 24.10% ~ 28.20%; 混凝土 17.38%	Zhang等 ^[21]
蒸发水补偿法	$\varphi = \frac{m_{\text{after}} + m_{\text{vap}} - m_{\text{before}}}{m_{\text{cement}}} \times 100\%$	试件中水泥干料质量	吸水纸收集养护釜内壁蒸发水质量	粉煤灰水泥浆体试块/混凝土	浆体 23.36% ~ 26.98%; 混凝土 17.06%	Zhang等 ^[21]
	$\varphi = \frac{m_{\text{after}} + m_{\text{vap}} - m_{\text{before}}}{m_{\text{slag}}} \times 100\%$	试件中钢渣干料质量	吸水纸收集养护釜内壁蒸发水质量	钢渣砌块 (不含水泥)	3.3%	Mahoutian等 ^[19]
	$\eta = \frac{m_{\text{after}} + m_{\text{vap}} - m_{\text{before}}}{m_{\text{cement}} \times w_{\text{max}}} \times 100\%$	试件中水泥理论最大固碳量	吸水纸收集养护釜内壁蒸发水质量	掺石灰石混凝土	22.9% ~ 31.6%	Tu等 ^[17]
	$w_{\text{max}} = 0.785(w_{\text{CaO}} - 0.7w_{\text{SO}_3}) + 1.091w_{\text{MgO}} + 1.420w_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.935w_{\text{K}_2\text{O}}$					
饱和湿度法	$\varphi = \frac{m_{\text{after}} - m_{\text{before}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\%$	试件中粉煤灰干料质量	置于饱和湿度环境中避免水蒸发的影响	粉煤灰砌块 (不含水泥)	6% ~ 11%	Wei等 ^[18]

注: φ —矿化养护试件的固碳率(质量分数), %; η —矿化养护试件的碳酸化转化率, %; m_{before} 、 m_{after} —矿化养护前、后试件质量, g; m_{dry} —矿化养护前试件中所有干料质量, g; $m_{\text{total-before}}$ 、 $m_{\text{total-after}}$ —矿化养护前、后养护釜和样品总质量, g; $m_{\text{calibration}}$ —使用相同体积的对CO₂不敏感的泡沫聚苯乙烯样品重复测试得到的系统质量增加量(用于校准), g; m_{cement} —矿化养护前试件中水泥干料质量, g; m_{vap} —吸水纸收集的蒸发水质量, g; α —矿化养护前试件中剩余拌合水占所有固体原料质量分数(%), 简称剩余水固比, 其中水是经预养护后的剩余拌合水; w_{max} —Steinour公式计算的水泥理论最大固碳率, gCO₂/g_{cement}。

表2 取样分析法的固废混凝土固碳率评价

评价方法	计算方法	折算基准	仪器和方法	矿化养护试件类型	固碳率(质量分数)	参考文献
热重法	$\varphi = \frac{\Delta m_{550-700\text{C}}}{m_{950\text{C}}} \times 100\%$	试件中所有干料质量	热重分析仪(TG)测得550 ~ 700°C下的质量损失	镁渣试块	13.4% ~ 15.6%	Mo等 ^[24]
碳元素分析法	$\varphi = \frac{\Delta m}{m_{\text{slag}}} \times 100\%$	试件中钢渣干料质量	碳硫分析仪测得样品中二氧化碳含量差	钢渣砌块 (不含水泥)	3.4% ~ 4.6%	Mahoutian等 ^[19]

注: $\Delta m_{550-700\text{C}}$ —热重测试在550 ~ 700°C特定温度区间内的质量损失, g; $m_{950\text{C}}$ —热重测试加热至950°C剩余样品质量, g; Δm —样品反应前后二氧化碳质量差, g; m_{slag} —矿化养护前试件中固废渣干料质量, g。

同样品的热重曲线, 采用不同的温度范围。Mo等^[23]在研究水泥-粉煤灰-氧化镁混合物碳酸化时, 采用质量损失温度范围为500 ~ 850°C, 在研究碳酸化镁渣净浆时^[24], 根据实际热重曲线, 采用质量损失温度范围为550 ~ 700°C。另外, 若未养护的原料中本身碳酸钙含量较多, 应扣除原料中的碳酸钙带来的质量损失。碳元素分析法采用碳硫分析仪分别对矿化养护前后的试件上取得的少量(50 ~ 300mg)样品中的碳元素含量进行测量, 利用两者的差值来评价该试样在矿化养护过程中的固碳量。

相比增重法, 取样分析法具有分析精度高的特点, 且避免了增重法中对蒸发水的补偿, 能够精确地测量试件局部的固碳量。但由于碳化过程中由外至内的矿化反应程度差异较大^[25], 受CO₂气体扩散控制的影响, 即使外层已完全反应, 内部仍未完全碳酸化。Ho等^[26]由酚酞试验测得的碳化面试验结果显示, 碳酸化深度与试样在不同固化条件下的暴

露时间的平方根成正比, 直径为100mm的水泥砂浆经矿化养护后其碳化深度为14 ~ 16mm, 故取样位置对测量结果的影响不可忽略。在大规模工业生产中, 不仅在单个试件内部存在矿化反应程度的差异, 在大型养护釜中多个试件堆叠的内外层同样存在差异。因此, 用局部取样分析法得到的固碳量更适用于实验室研究, 对工业产品的分析则需要通过有代表性的多点取样来完成。另外, 此类方法需借助精密的分析仪器, 操作相对复杂, 分析时间长。

1.1.3 气体计量法

气体计量法通过测量CO₂气体在矿化养护过程中的消耗量获得试件的固碳量(表3)。该方法避免了增重法中对蒸发水补偿带来的误差, 且不存在取样分析法的取样位置不同带来的误差, 能够相对准确地对试件固碳量进行测量。值得注意的是, 由于气体的可压缩性, 在加压情况下, 并不能完全按照理想气体状态方程计算, 需查表得到CO₂气体在

表3 气体计量法的固废混凝土固碳率评价

计算方法	折算基准	基础数据	矿化养护试件类型	固碳率 (质量分数)	参考文献
$\Delta m = \left[\frac{P_{m1}V_1}{z_1RT_1} - \frac{(P_{m2} - P_w)V_2}{z_2RT_2} - \frac{P_{m3}V_3}{z_3RT_3} \right] \times M_{CO_2}$ $\varphi = \frac{\Delta m}{m_{before}} \times 100\%$	矿化养护前试件质量	养护室和缓冲室内的温度和压力	硅灰石水泥试块	12% ~ 20%	Wang等 ^[5]

注: P_{m1} 、 P_{m2} 、 P_{m3} —缓冲室矿化养护前初始压力、养护室矿化养护后最终压力、缓冲室矿化养护后最终压力, Pa; P_w —养护室在矿化养护后温度下的饱和蒸气压, Pa; T_1 、 T_2 、 T_3 —缓冲室矿化养护前、养护室矿化养护后、缓冲室矿化养护后的温度, K; V_1 、 V_2 —缓冲室气体容积、养护室剩余气体容积, L; z_1 、 z_2 、 z_3 —CO₂气体在缓冲室矿化养护前、养护室矿化养护后、缓冲室矿化养护后在相应温度压力下的压缩因子; R —气体常数, 8.314J/(mol·K); M_{CO_2} —CO₂的摩尔质量, g/mol。

不同工况(压力、温度)下的压缩因子进行修正。由于压缩因子对压力较敏感, 因此使用此方法需对反应器内部温度和压力进行精准测量。

1.2 不同的固碳率折算基准比较

常见的折算基准包括试件养护前质量、试件中所有干料质量(如试件中水泥或其他干料的质量)以及试件中水泥理论最大固碳量, 不同折算基准的侧重点各有不同。

以试件养护前质量为基准可以反映单位质量试件的固碳能力, 但无法直接反映干料的固碳能力差异。对于总质量相同而含水量不同的试件, 或干料质量相同但含水量不同的试件, 折算至养护前试件质量的固碳率会呈现较大的差异性^[25]。

进一步以试件中所有干料或某种干料质量为基准, 考虑了含水率不同对固碳量结果的影响, 能够反映单位质量干料在不同矿化条件下的固碳能力。而对于含有多种混合干料的混凝土配方, 如水泥、高炉渣、钢渣、粉煤灰等, 每种干料含碳化活性组分的比例相差较大。表4为不同研究中固废的化学组分, 其中碱性Ca、Mg等组分在不同干料中的质量分数低至1.17%、高至66.50%, 各原料的碳化化潜力差异较大。因此采用干料质量作为折算基

准, 无法直接反映干料中碳化活性组分的固碳能力差异。

Steinour^[30]在1959年提出根据混凝土原料中的化学组分来估算原料的理论CO₂固定能力, 认为CaO、MgO、Na₂O和K₂O组分均可以与CO₂进行碳化反应, 但应扣除CaO组分与SO₃结合生成硫酸盐的部分。结合组分分析中氧化物与CO₂反应的化学计量数的配比来估算原料的理论最大固碳率, 如式(5)。

$$w_{max1} = 0.785(w_{CaO} - 0.7w_{SO_3}) + 1.091w_{MgO} + 1.420w_{Na_2O} + 0.935w_{K_2O} \quad (5)$$

Tu等^[17]利用增重法-蒸发水补偿法得到的固碳量与水泥的理论最大固碳量的比值评价试件的固碳能力。在计算折算基准时, 考虑其中水泥组分的基于Steinour公式的理论最大固碳量, 不考虑石灰石部分, 如式(6)。由式(6)计算得到, 掺石灰石混凝土的碳化化转化率为16% ~ 34%。

$$w_{max2} = C_{cement} \times [0.785(w_{CaO} - 0.7w_{SO_3}) + 1.091w_{MgO} + 1.420w_{Na_2O} + 0.935w_{K_2O}] \quad (6)$$

式中, C_{cement} 为水泥占整个矿化养护前试件的质量分数, %。

Pan等^[13]在Steinour公式的基础上, 通过式(7)对不同固废的最大理论固碳率进行评估, 扣除固废原

表4 不同水泥和固废的化学组分及理论固碳率

种类	组成及其质量分数/%									Steinour理论固碳率/%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	其他	
粉煤灰1 [#] ^[18]	35.44	17.40	7.15	26.45	5.73	2.34	1.90	0.53	3.06	28.92
粉煤灰2 [#] ^[18]	53.97	20.45	5.62	12.71	2.84	0.52	0.57	1.11	2.21	14.64
粉煤灰3 [#] ^[21]	54.39	23.65	3.90	11.30	1.17	—	2.91	0.75	1.93	14.98
水泥1 [#] ^[21]	19.80	4.90	2.00	63.10	2.00	3.80	0.85	—	3.55	50.83
水泥2 [#] ^[27]	18.00	3.41	4.02	66.50	3.48	3.16	—	1.02	0.41	55.22
水泥3 [#] ^[28]	14.20	8.60	3.20	54.90	1.20	2.60	0.20	0.80	14.3	44.01
氧氨精炼炉渣(AODS) ^[27]	25.80	12.00	11.30	34.40	6.21	6.56	1.80	0.78	1.15	33.46
粒化高炉矿渣(GBFS) ^[27]	30.70	12.70	0.43	47.00	3.93	3.43	—	0.59	1.22	39.85
碱性氧气转炉渣(BOFS) ^[29]	14.76	3.44	21.69	47.61	6.59	0.32	—	—	5.59	44.39

料CaO组分中与CaCO₃和硫酸盐结合的部分，但未考虑Na₂O、MgO、K₂O等其他组分的碳酸化反应活性。

$$w_{\max 3} = 0.785(w_{\text{CaO}} - 0.56w_{\text{CaCO}_3} - 0.7w_{\text{SO}_3}) \quad (7)$$

在实际矿化反应过程中，通常由于钝化层的形成或未反应的组分对碳酸化呈惰性^[31]而导致反应深度不足，即使在反应转化率非常高的完全液相矿化条件下，也几乎无法实现Steinour公式中的完全转化。Doucet^[32]通过酸化研究了转炉渣中主要硅酸盐和铁素体矿物的溶解度，发现经0.5mol/L HNO₃溶解后，炉渣对CO₂的反应量可能至少比理论最大固碳量低25%。总体来说，Steinour公式从理论上提供了一种评价不同种类、不同来源水泥、固废等原料的折算基准，但仍需进一步修正。

2 实验部分

本文提出一种新的适用性和可操作性较好的增重法-烘至绝干法的固碳量评价方法和基于修正后活性组分质量的折算基准，并以水泥净浆体系为实验对象，对固碳量的评价结果进行定量比较。进一步，以固废混凝土体系为实验对象，对不同折算基准的评价结果进行比较。根据本文提出的改进固碳率评价方法，对工业规模CO₂养护混凝土工业试验产品进行评价。

2.1 原料与制备方法

水泥净浆体系实验中，原料水泥为市售海螺牌P.O 42.5水泥，将水泥与水搅拌混合（水固比为0.326~0.347），将充分搅拌后的浆体填充进40mm×40mm×40mm的塑料模具，经过24h水化成型，样品脱模并置于烘箱中干燥至相同剩余水固比（0.2左右）。

固废混凝土体系实验中，水泥原料同上，粉煤灰来自杭联热电厂，钢渣为河北灵寿县某公司的水淬钢渣，研磨后粒径约15μm。实验室用CO₂气体由杭州市今工气体有限公司提供，纯度99.9%。各原料的化学组分由X射线荧光光谱仪(XRF)测试，结果如表5。各原料的热重测试结果如表6，则折算后相应CaCO₃中CaO占水泥、粉煤灰、钢渣原料

的质量分数分别为3.366%、0.269%和1.061%。各原料按表7中3种配比进行混合，代号C、F、S分别代表水泥、粉煤灰与钢渣。经前期研究发现，粉煤灰能够有效增加试件的孔隙率，提供CO₂气体的扩散通道，而钢渣具有较高的CO₂反应活性，能提供更高的力学强度，其最佳配比通过实验优化获得。本实验中为体现固废含量不同对折算基准的影响，选取水泥质量分数均为40%，选取粉煤灰与钢渣质量分数分别为10%和50%、30%和30%、50%和10%，设计配比中两种固废含量差距较大，对折算基准的影响更加明显，便于说明实验结果。搅拌及成型过程同水泥净浆实验，固废混凝土C4F1S5、C4F3S3、C4F5S1的剩余水固比分别为0.286、0.275和0.269。

表5 实验室研究中各原料的化学组成及其质量分数

原料	组成及其质量分数/%									
	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O ₃	TiO ₂	其他
水泥	51.56	14.07	2.49	7.81	3.82	1.86	0.999	0.253	0.370	13.9
粉煤灰	23.62	21.23	9.45	26.78	3.59	0.79	0.52	0.85	1.1	12.07
钢渣	45.00	26.29	1.99	13.73	0.49	9.05	0.41	0.36	1.85	0.83

工业规模试验中，原料均来自当地水泥厂、电厂、钢铁厂等。水泥为P.O 42.5水泥，CO₂气体由当地CO₂液罐车运送。各原料的化学组分如表8。各原料的热重测试结果如表9，各原料配比如表10。

2.2 矿化养护系统

水泥净浆体系和固废混凝土实验在小型CO₂养护平台进行。养护釜、缓冲釜的设计容积分别为1067.38mL和512.65mL，缓冲釜用于在反应前充入足够CO₂气体并在反应过程中向养护釜补气维持压力恒定。各釜内均内置温度、压力和湿度传感器。养护压力为1.0MPa，养护时间为4h。实验时将试件置于养护釜中，先将CO₂气体通入缓冲釜中约至3.53MPa并保持5min稳定后，开始向养护釜通气进行矿化养护，实时记录温度、压力和湿度变化。

在增重法-饱和湿度法实验中，先将敞口热水容器置于养护釜中密闭，待湿度增加到80%后，

表6 实验室研究中原料（烘干后）的热重测试结果及未烘干原料含水率

原料	550℃质量损失率/%	850℃质量损失率/%	CO ₂ 质量损失率/%	碳酸盐对应CaO含量/%	原料未烘干含水率θ/%
水泥	98.735	96.090	2.645	3.366	5.51
粉煤灰	99.747	99.536	0.211	0.269	3.89
钢渣	99.356	98.522	0.834	1.061	0.08

表7 实验室研究中固废混凝土的组成配比

原料	组成及其质量分数/%		
	水泥	粉煤灰	钢渣
C4F1S5	40	10	50
C4F3S3	40	30	30
C4F5S1	40	50	10

表8 矿化养护工业试验中各原料的组成

原料	组成及其质量分数/%				
	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
水泥	58.094	4.387	4.41	0.767	0.599
粉煤灰	2.53	1.435	0.499	1.005	0.722
灰渣 1 [#]	9.334	11.462	3.038	1.14	3.04
灰渣 2 [#]	94.413	0.465	0.128	1.14	0.218
灰渣 3 [#]	37.721	0.797	20.721	0	0.355

表9 矿化养护工业试验中各原料的热重测试结果及未烘干原料含水率

原料	原料含水率			
	550℃质量损失率/%	850℃质量损失率/%	CO ₂ 质量损失率(550~850℃)/%	原料(湿料)的入斗含水率θ/%
水泥	98.034	95.100	2.934	0
粉煤灰	99.673	99.39	0.283	3.16
灰渣 1 [#]	96.900	90.949	5.951	20.68
灰渣 2 [#]	78.903	71.846	7.057	22.3
灰渣 3 [#]	95.789	94.870	0.920	3.04

表10 矿化养护工业试验中各原料的配比

原料	质量分数/%
水泥	10
粉煤灰	20
灰渣 1 [#]	25
灰渣 2	20
灰渣 3 [#]	25

打开养护釜放入试件并密闭, 形成高湿度养护环境。养护完成后, 打开密闭的养护釜后立即用吸水纸擦拭内部的所有冷凝水, 并称量吸水纸的质量增加量。在烘至绝干法试验中, 分别取养护前和养护后的试件 A、B 放入烘箱中(105±5)℃下烘至恒重, 测量养护前后的游离水质量变化。

工业试验中 CO₂ 养护在大型反应釜中进行, 单釜总体积为 147m³, 内部可容纳混凝土试件总体积为 66.67m³, 养护釜内设温度和压力传感器。CO₂ 罐车在向大型养护釜排气前和排气后的总质量分别通过地磅获得。

2.3 固碳量评价方法

2.3.1 基于增重法-烘至绝干法的固碳量评价方法

综合考虑已有研究中不同固碳量的评价方法的特点, 本文提出改进的增重法-烘至绝干法的固碳量评价方法。其原理是, 在矿化反应过程中蒸发的水来自于试件中的游离水, 因此可通过试件在(105±5)℃下烘至恒重后的质量减少量, 近似得到该试件中的游离水质量, 并通过养护前后试件中游离水含量的差值估计蒸发水量, 进而对直接增重法得到的固碳量进行补偿, 见式(8)~式(10)。

$$m_{CO_2} = m_{B-after} - m_{B-before} + (m_{B-before} \times \delta_{before} - m_{B-after} \times \delta_{after}) \quad (8)$$

$$\delta_{before} = \frac{\Delta m_{A-drying}}{m_{A-before}} \times 100\% \quad (9)$$

$$\delta_{after} = \frac{\Delta m_{B-drying}}{m_{B-after}} \times 100\% \quad (10)$$

实际操作过程中, 因完全烘干后对试件养护过程有影响, 因此取同批次养护前后试件 A、B 分别烘干进行养护前后含水率的测定。取养护前试件 A, 置于烘箱中(105±5)℃下烘至恒重, 将烘干质量损失 $\Delta m_{A-drying}$ 占养护前试件 A 的质量分数记为含游离水率 δ_{before} ; 另取试件 B 记录矿化养护前、后质量分别为 $m_{B-before}$ 和 $m_{B-after}$, 将养护后试件 B 置于烘箱中(105±5)℃下烘至恒重, 将烘干质量损失 $\Delta m_{B-drying}$ 占养护后试件 B 的质量分数记为含游离水率 δ_{after} , 由式(8)计算得试件的固碳量。最终固碳量结果取 3 次单独测量的平均值。

特别注意的是, 若矿化养护试件原料中电石渣含量较多, 则需考虑养护过程中由化合水生成游离水的部分。不同于水泥和粉煤灰、钢渣等固废原料的混凝土养护前, 试件中水化产物为水化硅酸钙凝胶和少量氢氧化钙 (<15%)^[33], 电石渣中含有的大量 Ca(OH)₂ (质量分数>80%)^[34] 与 CO₂ 反应生成等物质的量的游离水, 根据消耗 CO₂ 与生成游离水的化学计量数之比为 1:1, 则试件固碳量可用式(11)替代式(8)来计算。

$$m_{CO_2} = [m_{B-after} - m_{B-before} + (m_{B-before} \times \delta_{before} - m_{B-after} \times \delta_{after})] \times \frac{44}{26} \quad (11)$$

2.3.2 基于气体计量法的固碳量评价方法

对工业规模的矿化养护混凝土的固碳量进行测量时, 可直接通过进口 CO₂ 质量和出口 CO₂ 质量的差值来确定 CO₂ 吸收质量, 见式(12)和式(13)。

$$m_{CO_2} = m_{inlet} - m_{outlet} \quad (12)$$

$$m_{outlet} = \frac{P_{m_2} V_2 M_{CO_2}}{z_2 RT_2} \quad (13)$$

其中，进口质量 m_{inlet} 由 CO_2 罐车在排气前和排气后两次过地磅的质量差值确定；矿化养护结束时，养护釜内部达到平衡状态，记录此时 CO_2 气体的温度、压力，养护釜剩余气体容积为养护釜容积与混凝土砌块容积之差； CO_2 气体的压缩系数 z_2 根据相应的温度和压力在 Aspen Plus 物性数据库 (PSRK 物性方法) 中查表得到；由式(13)计算出口质量 m_{outlet} 。

2.3.3 其他固碳量评价方法

在取样分析法-热重法实验中，对矿化养护后试件的不同深度区域取样，可分为距表层0、0~0.5cm、0.5~1.0cm、1.0~1.5cm、1.5~2.0cm共5个区域，收集粉碎的碎屑进行热重分析。对矿化养护前的试件从表层取样。热重分析在梅特勒TGA/DSC3+同步热分析仪中完成，将约15mg粉末样品置于带盖铂金坩埚中，测温范围50~1000℃、升温速率10℃/min、测试气氛为 N_2 。

2.4 折算基准评价方法

本文提出一种以修正后的活性组分质量为折算基准的固碳率评价方法。由于Steinour公式中仅扣除了与硫酸钙结合的CaO组分惰性部分，本文延续Pan等^[13]的思路，进一步对固废原料中与碳酸钙结合的CaO惰性组分进行修正。考虑到水泥、粉煤灰、高炉渣等固废中MgO相较CaO组分含量低得多，故本方法仅考虑扣除与 $CaCO_3$ 和 $CaSO_4$ 结合的CaO组分。若对含其他MgO组分含量较多的固废原料，则相应扣除含镁碳酸盐中的MgO组分。修正后活性组分质量计算如式(14)~式(16)。

$$m_{reactive} = \frac{m_{before} \times \omega_{reactive}}{1 + \alpha} \quad (14)$$

$$\omega_{reactive} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times (1 - \theta_i) \times (\omega_{i,CaO} + \omega_{i,MgO} + \omega_{i,K_2O} + \omega_{i,Na_2O} - 0.7 \times \omega_{i,SO_3} - \omega_{i,CaO(碳酸盐)}) \quad (15)$$

$$\omega_{i,CaO(碳酸盐)} = \omega_{i,(550-850^\circ C)} \times \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} \quad (16)$$

式中， M_{CaO} 为CaO的摩尔质量，g/mol。

以修正后活性组分为折算基准的固碳率计算如式(17)。

$$\varphi_{reactive} = \frac{m_{CO_2}}{m_{reactive}} \times 100\% \quad (17)$$

式中， $m_{reactive}$ 为混凝土试件养护前活性组分质量，g； λ_i 为第 i 种原料占混凝土固体原料质量分数，%； θ_i 为第 i 种原料的入斗含水率，%； $\omega_{reactive}$

为活性组分质量占混凝土固体原料质量分数，%； $\omega_{i,CaO(碳酸盐)}$ 为第 i 种原料 (烘干后) 在热重测试中，550~850℃范围内碳酸盐对应的 CO_2 质量损失折算得到CaO活性组分含量，%； $\omega_{i,x}$ 为CaO、MgO、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 组分质量占第 i 种原料 (烘干后) 质量分数，%； $\omega_{i,(550-850^\circ C)}$ 为第 i 种原料 (烘干后) 在热重测试中550~850℃范围内的质量损失率，%。

3 结果与讨论

3.1 对不同固碳量评价方法的比较

从宏观上讲，气体计量法能更准确地获得统计意义上的固碳量，需对反应器内部温度和压力进行精准测量；从微观上，取样分析法可以更精确地获得取样位置的固碳量，有利于定量分析不同样品、不同空间位置等的差异性。因为本文侧重对矿化养护整体试件的固碳量分析，因此将经过温度和压力准确测量得到的气体计量法结果作为最接近真实固碳量的测量值，与其他方法的测量结果进行比较。

对比增重法、取样分析法与气体计量法的实验结果 (见图2)，增重法折算至试件养护前质量的固碳率测量结果为9.8%~11.7%，气体计量法折算至试件养护前质量的测量结果为11.5%，两者结果范围接近，基本一致，取样分析法的测量结果在5.6%~15.4%，误差较大。

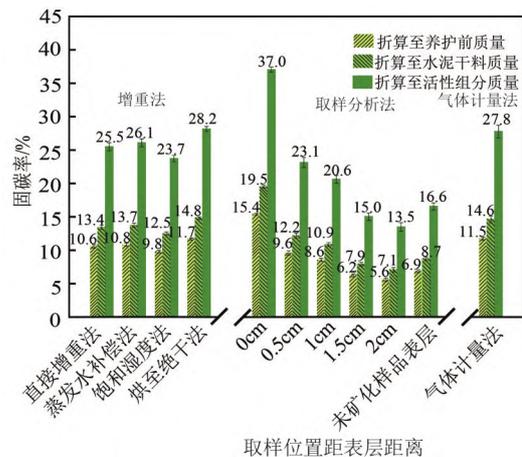


图2 不同固碳量评价方法比较

增重法中直接增重法和饱和湿度法的测量结果相对最低，可见在加压矿化养护环境下，通过在养护釜中提供高湿度环境仍未能完全避免水分蒸发。当未采用饱和湿度法时，见图3(a)，养护釜密闭时的湿度为环境湿度65%，从开始充入 CO_2 气体后的30min内，矿化反应剧烈进行，温度从室温25℃左

右迅速上升至43℃, 密闭养护釜内的相对湿度急剧下降至40%; 在反应中后期, 随着温度的缓慢下降, 相对湿度呈上升趋势; 而在饱和湿度法实验中, 见图3(b), 养护釜密闭时的湿度约82%, 但随着反应初期25min内试件温度的升高, 相对湿度仍然大幅度降低至45%左右, 试件内部的游离水仍向周围环境中蒸发, 与未放置盛水容器的环境差别不大。因此, 在加压矿化养护过程中该方法并不能有效避免水蒸发对固碳量测量的影响。

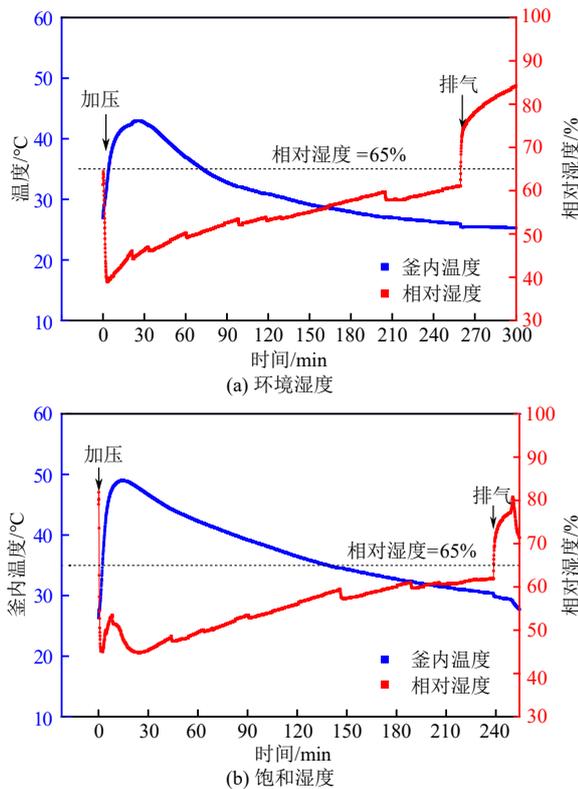


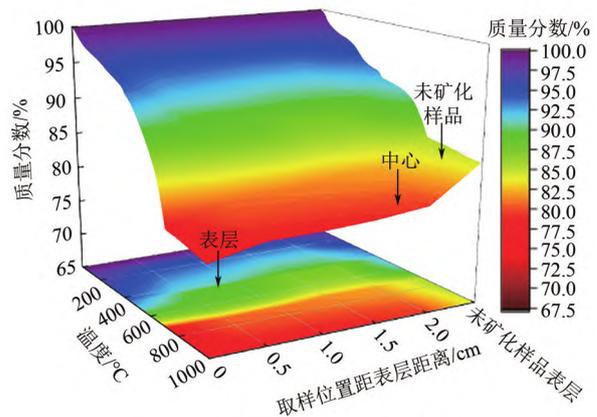
图3 未采用饱和湿度法与饱和湿度法实验中密闭养护釜内部的温湿度变化

蒸发水补偿法可在直接增重法的基础上, 利用吸水纸增重补偿部分蒸发水带来的影响, 使得固碳率从直接增重法的10.6%补偿至10.8%。但用吸水纸收集内壁周围的冷凝水珠并不能完全补偿所有蒸发水的质量, 在排气过程中, 仍可能有部分水蒸气随CO₂气体排出, 使吸水纸收集的测量结果偏小。

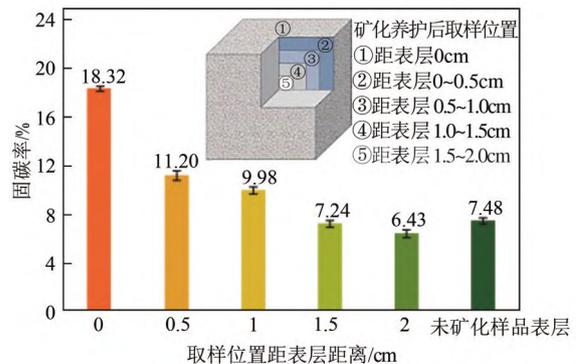
增重法各类方法中, 烘至绝干法的测量结果11.7%与气体计量法的结果11.5%最为接近, 通过测量养护前后试件中游离水含量的差异, 进而对蒸发水的质量进行补偿。相较于其他增重法, 可以较合理地补偿水蒸发带来的误差, 且无须对养护釜的压力、温度和容积进行测量, 适用于工业规模的固

碳量评价。

取样分析法在三类方法中误差最大, 其固碳率结果在5.6%~15.4%波动。表层反应程度最完全, 固碳率随取样位置深入内部而逐渐减小, 在矿化后试件的中心部分(距表层1.0~1.5cm和1.5~2.0cm), 与未矿化养护试件表层的CO₂质量损失基本一致, 热失重曲线最接近, 见图4(a)、(b)。可见在距表层0~1.0cm为反应区, 距表层1.0~2.0cm区域为未反应区, 表层CO₂质量损失为中心部分质量损失的2.5倍左右。由于原理基本相似, 可推测碳元素分析法也存在同样的取样位置对测量结果影响显著的问题。如采用取样分析法对固碳率进行评估, 应对样品表层、过渡区、内部分别取样, 并取平均值来评价该样品的整体固碳率。



(a) 热重法不同取样位置的失重曲面图



(b) 热重法不同取样位置的固碳率

图4 热重法不同取样位置的热重结果曲面图及固碳率 (以950℃剩余样品质量为折算基准)

3.2 对不同折算基准的比较

不同折算基准对固碳率结果的影响如图5所示。以试件养护前质量为折算标准, 3组不同配方的固废混凝土的固碳率随着粉煤灰含量的增多, 先升高(13.80%)后降低(12.46%), C4F3S3样品具

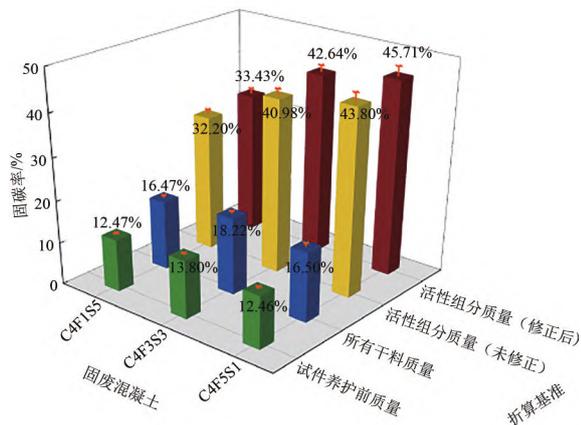


图5 基于烘至绝干法不同折算基准的固废混凝土的固碳率

有最高的固碳率。以试件中所有干料质量为折算基准（扣除剩余拌合水和原料本身含水后），固碳率同样表现出先升高后降低的趋势，C4F3S3样品的固碳率最高（约18.22%）。针对本实验配方和养护工况，因含水率差别不大，以试件中所有干料质量为折算基准和以试件养护前质量为折算基准的结果相近。

以试件中活性组分为折算基准和其他两种折算基准得到的结果趋势不同。随着样品中粉煤灰含量的增多，以修正后活性组分质量为折算基准的固碳率从33.43%增大至42.64%、45.71%。由此可见，粉煤灰含量的增加对活性组分的碳酸化程度有明显的促进作用，可能与其粒径较小，对水泥和钢渣的分散作用有关。比较未修正与修正后的固碳率结果，修正后由于扣除了原料中CaCO₃中结合的CaO惰性组分，对活性组分的定义更加合理，其固碳率相比未修正增大1.23%~1.91%。相较于其他折算基准，以修正后的活性组分质量为基准更能体现试件中活性组分的碳酸化程度，同时排除了试件中含水率、惰性组分对固碳率结果的影响。

3.3 工业实验单釜矿化养护试件的固碳率评价

利用增重法-烘至绝干法和气体计量法两种固碳量评价方法对河南焦作工业试验单釜养护的矿化养护混凝土试件进行评价，结果见表11。采用气体计量法以修正后活性组分质量为折算基准的固碳率为24.65%，采用增重法-烘至绝干法以修正后活性组分质量为折算基准的固碳率为26.24%，两者评价结果接近。

4 结论

当前常用的固碳量评价方法包括增重法、取样

表11 工业单釜试验测量结果

方法	测试内容	测量值
折算基准	矿化养护前试件中剩余拌合水占所有固体原料质量比例 α	0
	活性组分质量占混凝土固体原料质量比例 $\omega_{\text{reactive}}/\%$	33.84
气体计量法	整釜试件养护前总质量 $m_{\text{before}}/\text{t}$	102
	养护釜进口CO ₂ 质量 $m_{\text{inlet}}/\text{t}$	9.56
	养护釜出口CO ₂ 质量 $m_{\text{outlet}}/\text{t}$	1.05
	整釜矿化试件总固碳量 m_{CO_2}/t	8.51
	整釜试件固碳率-以修正后活性组分为基准 $\varphi_{\text{reactive}}/\%$	24.65
增重法-烘至绝干法	某块矿化养护前实心砖质量 $m_{\text{before}}/\text{g}$	2470
	矿化养护前实心砖含游离水率 $\delta_{\text{before}}/\%$	9.6
	矿化养护后实心砖质量 $m_{\text{after}}/\text{g}$	2500
	矿化养护后实心砖含游离水率 $\delta_{\text{after}}/\%$	5.5
	实心砖固碳率-以矿化养护前试件质量为基准 $\varphi/\%$	8.88
	实心砖固碳率-以修正后活性组分为基准 $\varphi_{\text{reactive}}/\%$	26.24

分析法和气体计量法三类，增重法的主要误差来自于对蒸发水量的估计，取样分析法的误差主要来自于局部取样对整体样品的代表性，气体计量法相对准确，但需要对反应器内部温度和压力进行准确测量。当前常用的折算基准侧重点各有不同，包括矿化养护前试件质量、试件中所有干料或某种干料质量、试件中活性组分质量三类。

本文提出一种适用性和可操作性较好的增重法-烘至绝干法的固碳量评价新方法，并在Steinour公式基础上，通过对工业固废中常见的钙镁组分中与CaCO₃结合的CaO惰性组分进行修正，提出基于修正后活性组分质量的折算基准，可以直观地反映原料中钙、镁等活性组分的有效反应程度。

水泥净浆体系实验结果表明，烘至绝干法的测量结果可以相对更合理地补偿水蒸发带来的误差，适用于工业规模的固碳率评价。固废混凝土体系实验表明，修正的活性组分质量基准由于扣除了原料中CaCO₃中结合的CaO惰性组分，其固碳率比未修正增大1.23%~1.91%。相对于其他折算基准，以修正后的活性组分质量为基准更能体现试件中活性组分的碳酸化程度，同时排除了试件中含水率、惰性组分的影响。CO₂养护混凝土工业单釜试验产品的固碳率评价结果表明，基于气体计量法与增重法-烘至绝干法的固碳量评价结果相近，为新型CO₂养护技术的指标评价提供了更完善的科学依据。

参考文献

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). IPCC's issues special report on global warming of 1.5°C[R]. 2018.
- [2] 黄浩, 王涛, 方梦祥. 二氧化碳矿化养护混凝土技术及新型材料研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(10): 4363-4373.
HUANG Hao, WANG Tao, FANG Mengxiang. Review on carbon dioxide mineral carbonation curing technology of concrete and novel material development[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(10): 4363-4373.
- [3] 白宏山, 赵东亚, 田群宏, 等. CO₂捕集、运输、驱油与封存全流程随机优化[J]. 化工进展, 2019, 38(11): 4911-4920.
BAI Hongshan, ZHAO Dongya, TIAN Qunhong, et al. Stochastic optimization of the whole process of CO₂ capture, transportation, utilization and sequestration[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(11): 4911-4920.
- [4] 王涛, 刘飞, 方梦祥, 等. 两相吸收剂捕集二氧化碳技术研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(4): 1186-1196, 1525.
WANG Tao, LIU Fei, FANG Mengxiang, et al. Research progress in biphasic solvent for CO₂ capture technology[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(4): 1186-1196, 1525.
- [5] 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]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 320-329.
- [6] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J. Carbonation curing versus steam curing for precast concrete production[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012, 24(9): 1221-1229.
- [7] ZHANG D, SHAO Y X. Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 516-526.
- [8] CABRAL M R, NAKANISHI E Y, FIORELLI J. Evaluation of the effect of accelerated carbonation in cement-bagasse panels after cycles of wetting and drying[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(6): 04017018.
- [9] JANG J G, KIM G M, KIM H J, et al. Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials[J]. Construction and Building Materials, 2016, 127: 762-773.
- [10] ZHANG D, GHOULEH Z, SHAO Y X. Review on carbonation curing of cement-based materials[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 119-131.
- [11] KASHEF-HAGHIGHI S, SHAO Y X, GHOSHAL S. Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 67: 1-10.
- [12] WINNEFELD F, EPIFANIA E, MONTAGNARO F, et al. Further studies of the hydration of MgO-hydromagnesite blends[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 126: 105912.
- [13] PAN S Y, CHEN Y H, FAN L S, et al. CO₂ mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction[J]. Nature Sustainability, 2020, 3(5): 399-405.
- [14] CARLOS T, JULIA R, JUAN A P, et al. New trends in eco-efficient and recycled concrete[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019: 169-190.
- [15] 白新春, 贾建勋. 火力发电厂粉煤灰的工程分类[J]. 电力勘测设计, 2018(10): 1-3.
BAI Xinchun, JIA Jianxun. Engineering classification for fly-ash of fossil fuel power plant[J]. Electric Power Survey & Design, 2018(10): 1-3.
- [16] YI YUANRONG, CHEN FEI, CHANG JIESHAN. On the application of calcium carbide slag as CO₂ absorbent[J]. Journal of Chongqing University, 2015, 14(4): 119-126.
- [17] TU Z J, SHI C J, FARZADNIA N. Effect of limestone powder content on the early-age properties of CO₂-cured concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30(8): 04018164.
- [18] WEI Z H, WANG B, FALZONE G, et al. Clustering-free cementation by fly ash carbonation[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 23: 117-127.
- [19] MAHOUTIAN M, SHAO Y X. Production of cement-free construction blocks from industry wastes[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 137: 1339-1346.
- [20] 胡戎涛. 固体废弃物轻质混凝土的二氧化碳矿化养护研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
HU Xutao. Study on mineral carbonation curing of solid waste lightweight concrete[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [21] ZHANG D, CAI X H, SHAO Y X. Carbonation curing of precast fly ash concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(11): 04016127.
- [22] HE Z, LI Z, SHAO Y X. Effect of carbonation mixing on CO₂ uptake and strength gain in concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(10): 04017176.
- [23] MO L W, ZHANG F, PANESAR D K, et al. Development of low-carbon cementitious materials via carbonating Portland cement-fly ash-magnesia blends under various curing scenarios: a comparative study[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 163: 252-261.
- [24] MO L W, HAO Y Y, LIU Y P, et al. Preparation of calcium carbonate binders via CO₂ activation of magnesium slag[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 121: 81-90.
- [25] MO L W, PANESAR D K. Accelerated carbonation - A potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 43: 69-77.
- [26] HO L S, NAKARAI K, OGAWA Y, et al. Effect of internal water content on carbonation progress in cement-treated sand and effect of carbonation on compressive strength[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 85: 9-21.
- [27] MOON E J, CHOI Y C. Carbon dioxide fixation via accelerated carbonation of cement-based materials: Potential for construction materials applications[J]. Construction and Building Materials, 2019, 199: 676-687.
- [28] GUO R N, CHEN Q Y, HUANG H, et al. Carbonation curing of industrial solid waste-based aerated concretes[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2019, 9(2): 433-443.
- [29] CHANG J, WANG D, FANG Y F. Effects of mineralogical changes in BOFS during carbonation on pH and Ca and Si leaching[J]. Construction and Building Materials, 2018, 192: 584-592.
- [30] STEINOUR H H. Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion[J]. Journal of the American Concrete Institute, 1959, 30: 905-907.
- [31] BODOR M, SANTOS R M, GERVEN T, et al. Recent developments and perspectives on the treatment of industrial wastes by mineral carbonation—a review[J]. Central European Journal of Engineering, 2013, 3(4): 566-584.
- [32] DOUCET F J. Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(3): 262-269.
- [33] CHOUDHARY H K, ANUPAMA A V, KUMAR R, et al. Observation of phase transformations in cement during hydration[J]. Construction and Building Materials, 2015, 101: 122-129.
- [34] 程军, 周俊虎, 刘建忠, 等. 电石渣动态煅烧及烧结过程的微观结构分析[J]. 化工学报, 2003, 54(7): 984-988.
CHENG Jun, ZHOU Junhu, LIU Jianzhong, et al. Microstructure change in dynamic calcination and sintering of carbide slag[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2003, 54(7): 984-988.