

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.145

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



CO₂ 强化再生骨料的特性及其对再生混凝土性能的影响

高越青^{1a}, 潘碧豪^{1a}, 梁超锋^{1a,2}, 肖建庄², 何智海^{1a,1b}

(1. 绍兴文理学院 a. 土木工程学院, b. 浙江省岩石力学与地质灾害重点实验室, 浙江 绍兴 312000;

2. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092)

摘要: CO₂ 强化不同品质和粒径再生骨料的特性研究尚不系统和完善。在约 20% CO₂ 浓度和自然环境压力条件下, 考虑再生粗骨料(RCA)品质和粒径的影响, 试验测试了 CO₂ 强化再生骨料(CRCA)的碳化率、CO₂ 吸收率、碱度、残留 CO₂ 气体含量、吸水率及 CO₂ 强化再生骨料混凝土(CRAC)的抗压强度和抗氯离子渗透性能。结果表明: CO₂ 强化再生骨料的碳化率和 CO₂ 吸收率随再生骨料水灰比的增加而增加; CO₂ 强化显著降低了再生骨料的碱度, 且 CO₂ 强化再生骨料粒径越小、水灰比越低, 其残留 CO₂ 气体含量越高; CO₂ 强化显著降低了再生骨料的吸水率, 明显提升 CO₂ 强化再生骨料混凝土的抗压强度和抗氯离子渗透性能。

关键词: 再生骨料; 再生骨料混凝土; CO₂ 强化; CO₂ 吸收率; 残留 CO₂

中图分类号: TU528.09 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2021)06-0095-08

Properties of CO₂-modified recycled aggregates and its effect on the performance of recycled aggregate concrete

GAO Yueqing^{1a}, PAN Bihao^{1a}, LIANG Chaofeng^{1a,2}, XIAO Jianzhuang², HE Zhihai^{1a,1b}

(1a. School of Civil Engineering; 1b. Key Laboratory of Rock Mechanics and Geohazards of Zhejiang Province,

Shaoxing University, Shaoxing 312000, Zhejiang, P. R. China; 2. College of Civil Engineering,

Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: The properties of CO₂-modified recycled aggregates with different qualities and particle sizes have not been investigated systematically and comprehensively. In the conditions of 20% CO₂ concentration and natural environmental pressure, considering the effect of recycled coarse aggregate (RCA) quality and particle size, the carbonization rate, CO₂ absorption, alkalinity, water absorption of CO₂-modified recycled coarse aggregate (CRCA) and residual CO₂ content in CRCA were investigated; the compressive strength and chloride penetration resistance of CO₂-modified recycled coarse aggregate concrete (CRAC) were also evaluated. The results show that the carbonization rate and CO₂ absorption of CRCA increase with the

收稿日期: 2020-06-01

基金项目: 国家自然科学基金中巴联合基金(51661145023); 浙江省自然科学基金(LY20E080012); 绍兴市科技计划创新项目(2018C30007)

作者简介: 高越青(1988-), 女, 博士, 主要从事建筑废弃物资源化应用研究, E-mail: gaoyueqing@usx.edu.cn.

梁超锋(通讯作者), 男, 副教授, E-mail: liangcf@tongji.edu.cn.

Received: 2020-06-01

Foundation items: Joint Research Project Between Natural Science Foundation of China and Pakistan Science Foundation (No. 51661145023); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY20E080012); Science and Technology Innovation Project of Shaoxing (No. 2018C30007)

Author brief: GAO Yueqing (1988-), PhD, main research interests: resource utilization and management of construction waste, E-mail: gaoyueqing@usx.edu.cn.

LIANG Chaofeng (corresponding author), associate professor, E-mail: liangcf@tongji.edu.cn.

increase of CRCA water-cement ratio; the CO₂ modification significantly reduces the alkalinity of RCA; the smaller particle size and lower water-cement ratio of CRCA, the more CO₂ sequestrates in CRCA; the CO₂ modification remarkably reduces the water absorption of CRCA and significantly improves the compressive strengths and chloride penetration resistance of CRAC.

Keywords: recycled aggregate; recycled aggregate concrete; CO₂ modification; CO₂ absorption; residual CO₂ content

CO₂ 过量排放导致全球变暖已成为世界性环境问题。水泥和混凝土作为使用最为广泛的建筑材料,其生产过程所排放的 CO₂ 气体约占目前人类 CO₂ 总排放量的 5%~8%^[1],建筑行业减少原材料的使用对减少 CO₂ 气体排放至关重要。随着中国城市化进程的推进,城镇化建设和基础设施建设对混凝土需求巨大,砂石等天然资源日益短缺;同时,中国每年产生建筑废弃物数量巨大,处置困难,对环境污染和工程安全造成极大隐患^[2]。因此,利用废弃混凝土生产再生骨料和制备再生骨料混凝土(RAC)可减少 CO₂ 排放,保存资源,保护环境,推进土木工程材料的可持续发展^[3]。

再生骨料表层附着多孔老砂浆,其吸水率和压碎值明显高于天然骨料;RAC 内存在更多薄弱界面过渡区,故其力学性能和耐久性能往往低于天然骨料混凝土(NAC)^[4-5],这都一定程度制约了 RAC 在结构工程中的应用。采用 CO₂ 强化再生骨料,可使其表层老砂浆中的氢氧化钙(Ca(OH)₂)和水化硅酸钙(C-S-H)与 CO₂ 反应,生成碳酸钙(CaCO₃)和硅胶,填充表层老砂浆中的孔隙和裂隙,改善再生骨料品质,提升 RAC 的性能^[6-8];同时,CO₂ 强化再生骨料可吸收水泥、热电等工业排放的 CO₂ 气体^[6-7];再者,CO₂ 强化再生骨料可降低其 Ca(OH)₂ 含量,从而减少再生骨料用作路基填料时因其高碱度对土壤植生环境的影响。因此,CO₂ 强化再生骨料是一种有效且环保的再生骨料改性方法,有利于推进再生骨料和 RAC 的工程应用。

再生骨料的品质和粒径是影响 CO₂ 强化对再生骨料性能改善效果和再生骨料 CO₂ 吸收率的主要因素。Kou 等^[9]和 Zhan 等^[10]在约 100%CO₂ 浓度和高气压条件下加速再生骨料碳化,发现再生骨料原生混凝土强度越高,CO₂ 强化再生骨料(CRCA)的吸水率降低越明显。CO₂ 强化对小粒径再生骨料性能改善效果更加显著^[9-11],其碳化率和 CO₂ 吸收率也越高^[10,12]。同时,CO₂ 气体浓度和压力也显著影响再生骨料的改性效果和 CO₂ 吸收率。适当增压可显著提升再生骨料的 CO₂ 吸收率^[12-13];

40%~60%的 CO₂ 浓度更有利于提升再生骨料品质^[12,14]。综上所述,以往 CO₂ 强化再生骨料以约 100%CO₂ 浓度及高压碳化条件为主;关于再生骨料品质和粒径对再生骨料 CO₂ 强化效果及碳化率的影响研究并不系统;迄今少有关于 CO₂ 强化再生骨料碱度及残留 CO₂ 气体含量的文献报道。

笔者在约 20%CO₂ 浓度和自然环境压力条件下,考虑再生粗骨料品质和粒径的影响,试验测试了 CO₂ 强化再生骨料的碳化率、CO₂ 吸收率、碱度及残留 CO₂ 气体含量,分析了 CO₂ 强化对再生骨料及再生骨料混凝土性能的影响。

1 试验概况

1.1 原材料

采用 PO42.5 水泥、河砂(细度模数 2.35)、再生粗骨料(RCA)及 CO₂ 强化再生骨料等原材料。为考虑 CO₂ 强化对不同品质再生粗骨料的影响,参照文献^[9],制备了骨灰比(河砂:水泥)为 1.2,水灰比分别为 0.55、0.45 和 0.35 的 3 类原生砂浆试块,经 28 d 浸水养护,测得原生砂浆 100 mm 立方体试块的抗压强度分别为 32.0、38.6、45.8 MPa。原生砂浆试块经颚式破碎机破碎得到再生粗骨料,再经 CO₂ 加速养护得到 CO₂ 强化再生骨料,两类再生粗骨料粒径为 5~20 mm,再生粗骨料特性如表 1 所示。

表 1 再生粗骨料性能

Table 1 Properties of recycled coarse aggregates

水灰比	骨料类型	表观密度/ (kg · m ⁻³)	含水率/%	吸水率/%
0.55	RCA55	2 603	10.8	16.6
	CRCA55	2 615	5.9	13.9
0.45	RCA45	2 609	9.8	15.1
	CRCA45	2 640	6.5	11.8
0.35	RCA35	2 537	9.7	13.7
	CRCA35	2 635	7.3	10.5

注:RCA_k 和 CRCA_k 中 *k* 与水灰比有关,55、45 和 35 分别表示水灰比 0.55、0.45 和 0.35。

1.2 配合比及试样设计

RAC 配合比如表 2 所示。试验配制了 0.35、0.45 和 0.55 三个水灰比的 RAC 和 CO₂ 强化再生骨料混凝土(CRAC)。为减小再生粗骨料高吸水性对新拌 RAC 和 CRAC 工作性能的影响,同时考虑再生粗骨料在 15 min 可达到饱和吸水率的 80%~90%^[15],试验按饱和吸水率的 80%掺加附加水,并

提前让其吸收附加水 15 min,再制备 RAC 和 CRAC。试验每组试样制备 3 个边长 100 mm 的立方体混凝土试块,用于测试 28 d 抗压强度;每组试样制备 6 个直径 100 mm、高 50 mm 的圆柱体试块,用于测试氯离子扩散系数。试样浇筑完成后,经 28 d 标准养护,再进行相关性能测试。

表 2 RAC 和 CRAC 配合比

Table 2 Mixture proportion of RAC and CRAC

混凝土类型	水灰比	水泥/(kg·m ⁻³)	水/(kg·m ⁻³)	砂/(kg·m ⁻³)	RCA 和 CRCA/(kg·m ⁻³)	附加水/(kg·m ⁻³)
RAC	0.55	400	220	623	1 157(RCA55)	28.7
	0.45	491	220	591	1 098(RCA45)	25.0
	0.35	629	220	543	1 008(RCA35)	12.7
CRAC	0.55	400	220	623	1 157(CRCA55)	60.4
	0.45	491	220	591	1 098(CRCA45)	31.2
	0.35	629	220	543	1 008(CRCA35)	11.1

1.3 测试方法

1.3.1 RCA 加速碳化及碳化率测试 RCA 的加速碳化在混凝土碳化箱中进行,碳化箱内 CO₂ 气体浓度为 20%±3%,温度为(20±2)℃,相对湿度为 70%±5%,RCA 加速碳化持续 14 d。

RCA 碳化率测试程序为:1)准备两种粒径(5~10 mm 和 10~20 mm)的 3 个水灰比(0.35、0.45 和 0.55)RCA 试样,共计 6 组 12 份试样(每组 2 份);2)将试样在 105℃下用烘箱烘至恒重,从每份烘干试样称取约 100 g,标记为初始质量 m_{RCA} ,并将其放置于混凝土碳化箱中;3)开始碳化后,间隔一定时间(先短后长)从碳化箱中取出试样,测得其碳化过程中的质量,直至试样质量基本保持不变(14 d);4)将碳化 14 d 后的试样再次在 105℃下用烘箱烘至恒重,称取质量并标记为 m_{CRCA} 。

RCA 碳化率 α 定义为 RCA 碳化实际质量增量 Δm_t 与 RCA 完全碳化的理论质量增量 Δm_t 的比值,如式(1)所示; Δm_t 如式(2)所示;波特兰水泥能够捕获 CO₂ 的理论最大量 $X CO_2(\%)$,可由式(3)计算得到^[16]。依据参考文献[12],普通波特兰水泥的 $X CO_2(\%)$ 介于 46.03%~57.77%之间,试验近似取 $X CO_2(\%)=50\%$ 。

$$\alpha = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_t} \times 100\% = \frac{m_{CRCA} - m_{RCA}}{\Delta m_t} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta m_t = \frac{m_c \times X CO_2(\%)}{(m_c + m_s + m_a + 0.23m_c)(1+Q)} \quad (2)$$

$$XCO_2(\%) = 0.785(XCaO - 0.7XSO_3) +$$

$$1.091XMgO + 1.420XNa_2O + 0.935XK_2O \quad (3)$$

式中: m_c 、 m_s 和 m_a 分别为 RCA 原生混凝土中水泥、砂子和天然粗骨料所占质量百分比,%; Q 为碳化前 RCA 的含水率,%; X 为某氧化物与水泥的质量比,%。

1.3.2 CRCA 的 CO₂ 吸收率测试 采用差热分析法测试 CRCA 的 CO₂ 吸收率。测试程序为:1)用烘箱在 60℃下将 CRCA 烘干至恒重;2)在研钵中将 CRCA 研磨至粉末;3)将粉末用 80 μ m 筛网过筛,每份试样称取约 30 mg 过筛粉末;4)将样品放入差热分析仪,以 10℃/min 的升温速率从室温加热至 900℃,测得试样的质量变化。差热分析仪(DTA 6300)如图 1 所示。



图 1 差热分析仪

Fig. 2 DTA equipment

1.3.3 CRCA 的碱度和残余 CO₂ 气体测试 采用工业高精度 pH 计测试 CRCA 碱度,并推算残留

CO₂ 气体含量。测试程序为:1)提前一天从碳化箱中取出 CRCA,准备 0.35、0.45、0.55 三个水灰比的两组粒径(5~10 mm 和 10~20 mm)的 RCA 和 CRCA 试样,共计 12 份试样,每组两份,每份试样约 200 g;2)将每份试样测试所需的 160 g 蒸馏水倒入量筒中;3)将测试试样沿筒壁倒入量筒,后迅速插入 pH 计测试电极,由 pH 计控制器测得 RCA 和 CRCA 溶液 pH 值随时间的演变;4)依据测得的 pH 值确定 RCA 和 CRCA 的碱度及 CRCA 内残留 CO₂ 气体含量,pH 值的测试如图 2 所示。

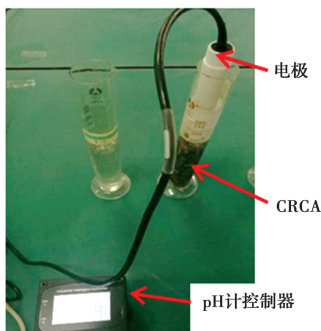


图 2 CRCA 的 pH 测试

Fig. 2 pH testing of CRCA

1.3.4 RAC 氯离子扩散系数测定 根据《混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)中的快速氯离子迁移系数法测试 RAC 的氯离子扩散系数 D_{RCM} ,计算公式如式(4)所示,测试设备及典型试样的 Cl⁻ 渗透深度如图 3 所示。试验采用 6 个试样的平均值来评定 RAC 的抗氯离子渗透性能。

$$D_{RCM} = 2.872 \times 10^{-6} \frac{Th(x_d - \alpha \sqrt{x_d})}{t} \quad (4)$$

式中: T 为阳极电解液初始和最终温度的平均值, K ; h 为试件高度,m; x_d 为 Cl⁻ 渗透深度,m; α 为辅助变量, $\alpha = 3.338 \times 10^{-3} \sqrt{Th}$; t 为通电时间,s。

2 测试结果及分析

2.1 CO₂ 强化对 RCA 性能的影响

RCA 和 CRCA 的物理力学特性如表 1 所示。由表 1 可见,相比于 RCA,水灰比分别为 0.55、0.45、0.35 的 CRCA 的吸水率分别降低了 16.27%、21.85%和 23.36%,表观密度分别提高了 0.46%、1.19%和 3.86%。这主要归因于 RCA 表层砂浆中的 Ca(OH)₂ 和 C—S—H 与 CO₂ 气体碳化反应生成 CaCO₃ 和硅胶,增加固相体积 11.8%~23.1%^[7],填充 RCA 孔隙和微裂缝。Zhan 等^[10]试

验测试表明,原生混凝土抗压强度分别为 C30、C45、C60 和 C80 时,RCA 的 CO₂ 强化可分别降低吸水率 20.2%、21.2%、22.5%和 24.1%,这与测试结果基本一致。RCA 原生混凝土强度越高,CRCA 吸水率降低越明显,这可能是因为 RCA 原生混凝土强度越高,RCA 初始孔隙数量越少,孔径越小,RCA 初始吸水率越低,故 CRCA 吸水率降低相对明显;同时,可能因 RCA 原生混凝土强度越高,RCA 小孔径孔隙越容易被碳化产物封堵。



(a) 氯离子扩散系数测试设备



(b) RAC 氯离子渗透深度

图 3 RAC 氯离子扩散系数测试

Fig. 3 Chloride diffusivity test of RAC

2.2 RCA 碳化率

RCA 试样质量随碳化龄期的变化如图 4 所示。由图 4 可见,随碳化龄期的增加,RCA 质量增长先快后慢,在 0~72 h(3 d)内,RCA 质量增长迅速,而在 72~336 h(14 d)范围内,RCA 质量增长幅度不大。在碳化龄期 168、336 h 时 10~20 mm 粒径的 3 个水灰比的 RCA 平均质量比 72 h 时仅增长了 1.8%和 2.3%。因此,在自然环境压力下,用混凝土碳化箱进行加速碳化时,20 mm 以下的 RCA 在 3 d 基本完成碳化。RCA 碳化速度随龄期增加而变小的主要原因是初期碳化产生的 CaCO₃ 和硅胶等碳化产物填充和细化了 RCA 的孔隙和微裂缝,减缓了水分和 CO₂ 气体向 RCA 内的渗入。

由图 4 可见,针对 10~20 mm 的 RCA,在 0~72 h 碳化龄期,其水灰比越小,RCA 质量增加越慢,即意味着碳化速度越慢,这是因为水灰比越小,RCA 表层砂浆越密实,CO₂ 和水分渗透越慢。针对 5~10 mm 的 RCA,即使在 0~72 h 碳化龄期,3 个水灰比的 RCA 质量增速基本一致,水灰比对 5~10 mm RCA 碳化速度影响不明显,这可能是因为 RCA 粒径越小,其比表面积越大,CO₂ 和水分渗透越快,RCA 粒径对 RCA 碳化速度的影响程度显著大于水

灰比的影响。在 0~72 h 碳化龄期,5~10 mm 粒径的 RCA 质量增速明显大于 10~20 mm 粒径情况,这是因为在相同质量条件下,RCA 粒径越小,其比表面积越大,与水分和 CO₂ 接触面更大,同时,碳化产物对水和 CO₂ 持续渗透的阻碍作用也更小,故其碳化速度越大。在 168~336 h 碳化龄期,5~10 mm 和 10~20 mm RCA 的质量差异很小,这是因为试验 RCA 为再生砂浆骨料,相同质量不同粒径的 RCA 可碳化物质基本相同,故完全碳化时 RCA 的质量增量基本一致。

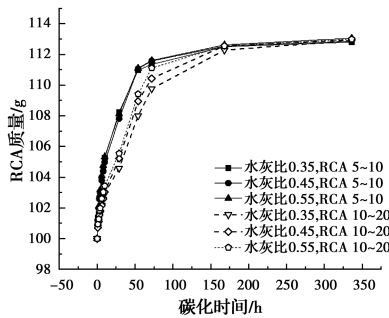


图 4 RCA 质量随碳化龄期的变化

Fig. 4 RCA mass variation with carbonation age

RCA 的质量增长率 Δm_r 和碳化率 α 如表 3 所示。由表 3 可知,对不同水灰比的 RCA,5~10 mm 和 10~20 mm 两种粒径 RCA 的 Δm_r 和 α 基本一致,这是因为试验采用再生砂浆骨料,同一水灰比 RCA 的可碳化物质质量基本一致,且在碳化龄期为 14 d 时,RCA 基本完成了碳化。对于不同水灰比的 RCA,其 Δm_r 和 α 随水灰比的减小而减小,水灰比为 0.45 和 0.35 时,两种粒径 RCA 的平均碳化率比水灰比为 0.55 时分别减小了 12.9% 和 27.9%,即意味着 RCA 骨料品质越差,碳化率越高。Zhan 等^[10]测试表明 RCA 碳化率随其孔隙率增加而增加,与本文结论一致。RCA 孔隙率越高,品质越差,RCA 开口孔隙越多,故 CO₂ 和水分越容易渗透,故其碳化率越高。

表 3 RCA 碳化率和 CO₂ 吸收率

Table 3 Carbonization rate and CO₂ absorption of RCA

水灰比	粒径/mm	质量增量 Δm_r /%	碳化率 α /%	CO ₂ 吸收率/%
0.55	5~10	6.35	34.27	13.91
	10~20	6.29	33.92	
0.45	5~10	5.51	29.48	13.21
	10~20	5.60	29.92	
0.35	5~10	4.56	24.36	12.26
	10~20	4.65	24.83	

2.3 RCA 的 CO₂ 吸收率

CRCA 的热重(TG)和差热热重(DTG)曲线如图 5 所示。硬化硅酸盐水泥浆体随温度升高所产生的质量损失可分为 5 个阶段,其中,430~550 °C 为 Ca(OH)₂ 分解温度;550~750 °C 时为结晶较差的 CaCO₃ 晶体分解温度;750~950 °C 为结晶较好的 CaCO₃ 晶体的分解温度^[17-18]。由图 5(a)可见,Ca(OH)₂ 特征峰不明显,表明 CRCA 中 Ca(OH)₂ 成分不多;在 750 °C 左右存在明显的 CaCO₃ 分解特征峰,且水灰比越大,特征峰越高,这可能是因为 RCA 水灰比越大,碳化率越高所致(如表 3 所示);而温度高于 800 °C 时,由图 5(b)可知,CRCA 和 RCA 的热重基本保持不变。因此,依据 550~800 °C 内的质量损失计算 RCA 的 CO₂ 质量吸收率 β ,计算公式为

$$\beta = \frac{m_{550} - m_{800}}{m_{150} - (m_{550} - m_{800})} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_{150} 、 m_{550} 和 m_{800} 分别为 CRCA 样品在 105、550、800 °C 时的质量,mg。

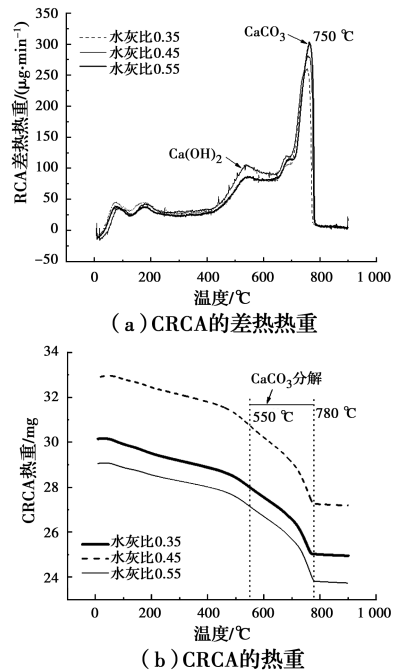


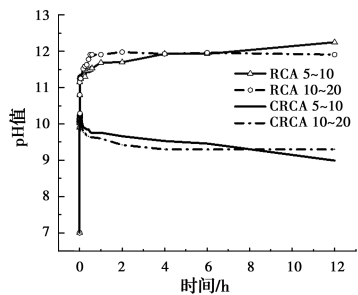
图 5 CRCA 的热重和差热热重
Fig. 5 TG and DTG of CRCA

RCA 的 CO₂ 吸收率 β 如表 3 所示。由表 3 可见,在相同条件下碳化 14 d,水灰比为 0.55、0.45 和 0.35 的 RCA 的 CO₂ 吸收率 β 分别为 13.91%、13.21%、12.26%;随水灰比的减小,RCA 的 β 略有减小,但差异不大,这可能是因为水灰比越小,RCA 越密实,CO₂ 和水分渗透越慢,碳化速度和程度偏低所致(如表 3 所示)。试验 RCA 的 CO₂ 吸收率高,

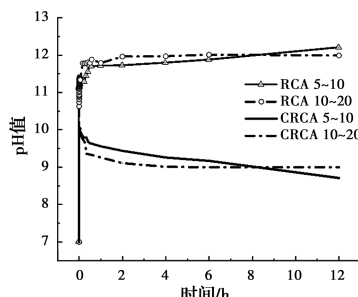
主要归因于试验 RCA 来源于砂浆试块,可碳化物质含量高。常规来源于天然骨料混凝土的 RCA,其老砂浆质量含量往往在 25%~45%之间^[19],如假设试验 RCA 来源于天然骨料混凝土,且老砂浆含量为 35%,由表 3 碳化率可推算该 RCA 的平均 CO₂ 吸收率为 4.6%,这与 Zhan 等^[8]的测试结果一致。

2.4 CRCA 碱度和残余 CO₂ 气体含量

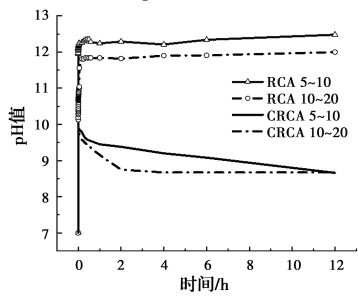
RCA 和 CRCA 溶液 pH 值如图 6 所示。由图 6 可知,RCA 溶液 pH 值随时间增加先快后慢地增加,12 h 后基本达到了 Ca(OH)₂ 饱和溶液的 pH 值;12 h 时 5~10 mm RCA 溶液 pH 值略大于 10~20 mm RCA 溶液 pH 值。CRCA 溶液 pH 值随时间增加先迅速达到 10 左右的最大值,随后先快后慢地降低,12 h 后基本稳定;12 h 时 5~10 mm CRCA 溶液 pH 值略低于 10~20 mm CRCA 溶液 pH 值。由图 6 可知,CO₂ 强化再生骨料显著降低了再生骨料的碱度,试验测得 12 h 后 CRCA 溶液 pH 值比 RCA 溶液 pH 值低 2.61~3.82。



(a) pH 值(水灰比 0.35)



(b) pH 值(水灰比 0.45)



(c) pH 值(水灰比 0.55)

图 6 RCA 和 CRCA 的 pH 值

Fig. 6 pH of RCA and CRCA

CRCA 溶液的峰值 pH 值和 12 h 时的 pH 值如表 4 所示。由图 6 知,在相同测试条件下,RCA 溶液 pH 值随时间增加先快后慢地增加,而 CRCA 溶液 pH 值达到峰值后随时间增加先快后慢地减小,这可能是因为 CO₂ 强化再生骨料后,CRCA 内残留了部分 CO₂ 气体,随 CRCA 浸水时间的增加,残留 CO₂ 气体先快后慢地溶解于水中,生成氢离子(H⁺),进而与氢氧根离子(OH⁻)发生中和反应,从而逐步使 CRCA 溶液 pH 值降低。通过溶液 pH 值的变化可近似估算 CRCA 孔隙中残留的 CO₂ 气体含量。以原生砂浆水灰比为 0.55 且粒径为 10~20 mm 的 CRCA 溶液为例,其峰值 pH 值为 9.84,相应的 OH⁻ 浓度为 C_{OH⁻} = 1.0 × 10^{-4.16} mol/L,12 h 后的 pH 值为 8.67,相应的 OH⁻ 浓度为 C_{OH⁻} = 1.0 × 10^{-5.33} mol/L,假设 CRCA 溶液 pH 值降低是由 CO₂ 溶解于水生成 H⁺ 与 CO₃²⁻ 离子所致,因此估算残留 CO₂ 气体含量,如表 4 所示。

表 4 CRCA 残余 CO₂ 含量

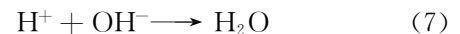
Table 4 Residual CO₂ content in CRCA

水灰比	粒径/ mm	pH 最 大值	12 h 后 pH 值	残留 CO ₂ 含量/ (10 ⁻³ g · kg ⁻¹)	
				测试值	平均值
0.55	5~10	9.94	8.66	1.46	1.30
	10~20	9.84	8.67	1.14	
0.45	5~10	10.16	8.71	2.46	1.80
	10~20	9.87	9.01	1.13	
0.35	5~10	10.18	8.99	2.50	2.32
	10~20	10.15	9.30	2.14	

160 mL 的 CRCA 溶液,其 pH 值从 9.84 降为 8.67 所消耗的 OH⁻ 量为

$$C_{OH^-} = (1 \times 10^{-4.16} - 1 \times 10^{-5.33}) \times 0.16 = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad (6)$$

由化学反应方程式(7)可估算 H⁺ 的消耗量为 1.03 × 10⁻⁵ mol。



由化学反应方程式(8)可估算 CO₂ 气体的消耗量为 0.52 × 10⁻⁵ mol。



依据 CO₂ 摩尔质量,可得消耗 CO₂ 的质量为 0.23 × 10⁻³ g,在标准状态下,CO₂ 气体密度为 ρ_{CO₂} = 1.96 g · L⁻¹,故消耗的 CO₂ 的体积为 0.12 mL。因此,原生砂浆水灰比为 0.55 且粒径为 10~20 mm 的 RCA 的加速碳化,200 g 试样残留 CO₂ 气体 0.23 × 10⁻³ g,约 0.12 mL,即意味着每千克 CRCA 残留 CO₂ 气体 1.14 × 10⁻³ g,约 0.60 mL。

表4列出了CRCA残余CO₂气体质量,由表4可见,CRCA水灰比和粒径越小,其CO₂气体含量越大。CRCA水灰比为0.45和0.35时的残余CO₂气体含量比CRCA水灰比为0.55时增大了38.5%和78.5%。这可能归因于RCA水灰比越大,其大孔隙和连通孔越多,故CO₂强化RCA后CO₂气体越容易逸出,即残余CO₂气体含量越小。

2.5 CO₂强化对RAC抗压强度的影响

RAC和CRAC的立方体抗压强度如图7所示。由图7可见,RAC和CRAC的立方体抗压强度均随水灰比的减小而显著增加;CO₂强化再生骨料,显著提高了RAC的抗压强度,水灰比为0.55、0.45和0.35的CRAC抗压强度分别比相应水灰比RAC抗压强度增大了28.4%、10.5%和19.6%。Lu等^[20]和Zhang等^[21]也发现CRAC抗压强度比RAC抗压强度提高了10.0%~32.9%,与测试结果一致。因此,CO₂强化再生骨料可显著提升低品质再生骨料制备的混凝土抗压强度。

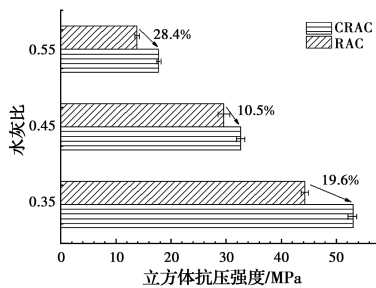


图7 RAC和CRAC 28 d立方体抗压强度

Fig. 7 28 d cube compressive strength of RAC and CRAC

2.6 CO₂强化对再生混凝土抗氯离子渗透的影响

RAC和CRAC的氯离子扩散系数如图8所示。由图8可见,RAC和CRAC的氯离子扩散系数随水灰比的减小而显著减小,如水灰比为0.45和0.35的RAC氯离子扩散系数比0.55时分别降低了68.2%和88.4%;而水灰比为0.45和0.35的CRAC氯离子扩散系数比0.55时分别降低了44.0%和67.7%。试验RAC和CRAC的氯离子扩散系数随水灰比减小而显著减小的原因为:1)新砂浆水灰比的减小可以显著减小混凝土的孔隙;2)水灰比越大的RAC和CRAC,其再生粗骨料来自于高水灰比的原生砂浆试块,即再生粗骨料品质越差。

由图8可见,CO₂强化再生骨料可显著降低再生混凝土的氯离子扩散系数。水灰比分别为0.55、0.45和0.35时的CRAC的氯离子扩散系数分别比RAC降低了79.9%、64.5%和44.0%,这意味着CO₂强化再生骨料品质越低,其再生骨料混凝土的

氯离子扩散系数降低越明显。这是因为低品质的RCA具有更多CO₂和水分渗透的孔隙,其碳化反应越快,碳化率越高(如表3所示),推测其孔隙率降低越多,其吸水率降低显著(如表1所示)。Kou等^[9]、Liang等^[22]和Shi等^[23]测试表明,CO₂强化再生骨料可降低RAC抗氯离子扩散系数46.0%~67.7%,这与测试结果基本一致,试验中CO₂强化低品质再生骨料降低RAC氯离子扩散系数程度偏高,可能是因为RCA来源于高水灰比的原生砂浆试块。

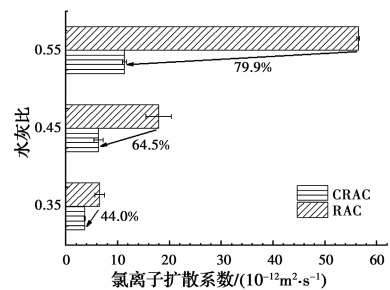


图8 RAC和CRAC氯离子扩散系数

Fig. 8 Chloride diffusion coefficient of RAC and CRAC

3 结论

通过CO₂强化再生骨料特性测试、CRAC抗压强度和抗氯离子渗透性能试验,得到如下结论:

1)在约20%CO₂浓度和自然环境压力条件下,5~20mm再生骨料在3d左右能基本完成碳化;碳化率和CO₂吸收率随RCA水灰比的增加而增加。

2)CO₂强化显著降低RCA碱度,CRCA溶液pH值比RCA溶液pH值降低了2.61~3.82;CRCA粒径和水灰比越小,其残留的CO₂气体含量越高。

3)CO₂强化降低了RCA吸水率,且RCA水灰比越小,其吸水率降低越明显;CO₂强化显著提高了RAC的抗压强度和抗氯离子渗透性能,且基本呈现RCA品质越差,CO₂强化提升RAC强度和抗氯离子渗透性能效果越显著的规律。

试验结果表明,RCA的CO₂吸收和封存(残留CO₂气体)能力随再生骨料粒径减小而增加,再生细骨料和再生混凝土粉体相比于RCA具有更小粒径,更高砂浆含量,且更易被完全碳化,因此,以后可加强再生细骨料和再生混凝土粉体的CO₂吸收和封存能力研究。同时,CO₂强化RCA一定程度降低了RCA的碱度,残留了部分CO₂气体,若CO₂强化再生骨料用作钢筋混凝土骨料时,CO₂强化再生骨料是否加速混凝土中钢筋的腐蚀,值得深入探讨。

参考文献:

- [1] GORDON L E, NICOLAS R S, PROVIS J L. Chemical characterisation of metakaolin and fly ash based geopolymers during exposure to solvents used in carbon capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 27: 255-266.
- [2] XIAO J Z, LI W G, FAN Y H, et al. An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996-2011) [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 31: 364-383.
- [3] ZHANG Y R, LUO W, WANG J J, et al. A review of life cycle assessment of recycled aggregate concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 209: 115-125.
- [4] GUO H, SHI C J, GUAN X M, et al. Durability of recycled aggregate concrete-A review [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 89: 251-259.
- [5] BEHERA M, BHATTACHARYYA S K, MINOCHA A K, et al. Recycled aggregate from C & D waste & its use in concrete - A breakthrough towards sustainability in construction sector: A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 68: 501-516.
- [6] LIANG C F, PAN B H, MA Z M, et al. Utilization of CO₂ curing to enhance the properties of recycled aggregate and prepared concrete: A review [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 105: 103446.
- [7] SHI C J, LI Y K, ZHANG J K, et al. Performance enhancement of recycled concrete aggregate - A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 466-472.
- [8] BEHFARNIA K, ROSTAMI M. An assessment on parameters affecting the carbonation of alkali-activated slag concrete [J]. *Journal of Cleaner Production*. 2017, 157: 1-9.
- [9] KOU S C, ZHAN B J, POON C S. Use of a CO₂ curing step to improve the properties of concrete prepared with recycled aggregates [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 45: 22-28.
- [10] ZHAN B J, POON C S, LIU Q, et al. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 67: 3-7.
- [11] LI Y, ZHANG S, WANG R J, et al. Effects of carbonation treatment on the crushing characteristics of recycled coarse aggregates [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 201: 408-420.
- [12] FANG X L, XUAN D X, POON C S. Empirical modelling of CO₂ uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions [J]. *Materials and Structures*, 2017, 50(4): 1-13.
- [13] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S. Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 65: 67-74.
- [14] PAN G H, ZHAN M M, FU M H, et al. Effect of CO₂ curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 154: 810-818.
- [15] QUATTRONE M, CAZACLIU B, ANGULO S C, et al. Measuring the water absorption of recycled aggregates, what is the best practice for concrete production [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 690-703.
- [16] STEINOUR H H. Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion [J]. *Journal of American Concrete Institute*, 1959, 30: 905.
- [17] 史才军, 何平平, 涂贞军, 等. 预养护对二氧化碳养护混凝土过程及显微结构的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(8): 996-1004.
- SHI C J, HE P P, TU Z J, et al. Effect of pre-conditioning on process and microstructure of carbon dioxide cured concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(8): 996-1004. (in Chinese)
- [18] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S. Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 133: 1235-1241.
- [19] DE JUAN M S, GUTIÉRREZ P A. Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(2): 872-877.
- [20] LU B, SHI C J, CAO Z J, et al. Effect of carbonated coarse recycled concrete aggregate on the properties and microstructure of recycled concrete [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 233: 421-428.
- [21] ZHANG J K, SHI C J, LI Y, et al. Influence of carbonated recycled concrete aggregate on properties of cement mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 98: 1-7.
- [22] LIANG C F, MA H W, PAN Y Q, et al. Chloride permeability and the caused steel corrosion in the concrete with carbonated recycled aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 506-518.
- [23] SHI C J, WU Z M, CAO Z J, et al. Performance of mortar prepared with recycled concrete aggregate enhanced by CO₂ and pozzolan slurry [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 86: 130-138.