



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115321861 B

(45) 授权公告日 2023.08.15

(21) 申请号 202210954805.4

(22) 申请日 2022.08.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115321861 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡香港理工大学

(72) 发明人 麋人杰 余涛 向宇

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理人 王欢

(51) Int.Cl.

C04B 20/02 (2006.01)

C04B 18/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2016121298 A1, 2016.05.05

WO 2021129021 A1, 2021.07.01

FR 3102171 A1, 2021.04.23

JP 2013234083 A, 2013.11.21

CN 113387650 A, 2021.09.14

CN 114426419 A, 2022.05.03

CN 105174766 A, 2015.12.23

CN 109942255 A, 2019.06.28

CN 105884230 A, 2016.08.24

CN 108203261 A, 2018.06.26

WO 2021127728 A1, 2021.07.01

唐薇. 再生混凝土骨料固碳关键技术的研究. 中国优秀硕士学位论文全文数据库(工程科技I辑). 2020, B015-56.

审查员 孟德悦

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法
和混凝土

(57) 摘要

本发明提供一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法,包括以下步骤:将多孔骨料浸泡在含Ca²⁺和/或Mg²⁺的无腐蚀性离子的悬浮液中,充分搅拌后烘干,得到预处理骨料;所述多孔骨料选自珊瑚骨料、陶粒骨料和再生砖骨料中的一种或多种;所述多孔骨料的孔隙率为40~60%;将所述预处理骨料置于密闭环境中并通CO₂气体碳化,再次烘干,得到改性多孔骨料。该方法能够有效地将CO₂存储在多孔骨料的孔隙中(约占1m³混凝土的20%),并避免采用常规方法吸碳固碳造成水泥基体的pH值下降,进而减小对混凝土钢筋造成的不利影响。改性多孔骨料应用在混凝土中,能够提高混凝土的吸碳量;提高其物理性能,如吸水率。

1. 一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法,包括以下步骤:

将多孔骨料浸泡在含 Ca^{2+} 和/或 Mg^{2+} 的无腐蚀性离子的悬浮液中,充分搅拌后烘干,得到预处理骨料;所述多孔骨料选自珊瑚骨料、陶粒骨料和再生砖骨料中的一种或多种;所述多孔骨料的孔隙率为40~60%;所述悬浮液的粘度为0.03~0.10 $\text{Pa} \cdot \text{s}$;所述悬浮液选自 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$ 悬浮液、 Ca(OH)_2 悬浮液、 CaCl_2 悬浮液、 CaO 悬浮液、 MgO 悬浮液和 Mg(OH)_2 悬浮液中的一种或多种;

将所述预处理骨料置于密闭环境中并通 CO_2 气体碳化,再次烘干,得到改性多孔骨料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述浸泡的温度为20~30℃,搅拌时间为5~10min。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烘干的温度为35~45℃,时间为2~6h。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳化的湿度为50~70%,碳化的温度为20~30℃,碳化的 CO_2 浓度为3~100%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述再次烘干的温度为55~65℃,再次烘干的时间为22~26h。

6. 一种混凝土,包括权利要求1~5任一项所述方法制备的改性混凝土多孔骨料。

一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法和混凝土

技术领域

[0001] 本发明属于新型建筑材料技术领域,尤其涉及一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法和混凝土。

背景技术

[0002] 中国、欧洲、美国已经先后提出了于2060年前后完成碳中和的目标。在建筑行业中,水泥的制备会产生大量的CO₂,并对环境造成不可逆的污染。水泥混凝土是用量最大的建筑材料,如何降低混凝土的碳排放量或者如何有效地提高混凝土的吸碳量已经成为学者和工程师面临的主要问题。目前,已报道文献主要利用混凝土水泥基体的水化产物(如Ca(OH)₂与CSH)与CO₂的化学反应进行吸碳固碳。具体地,CO₂和水泥基体水化产物会在水溶液中发生化学反应,生成CaCO₃,其分解温度为500-900℃,故CO₂可以稳定地储存在混凝土中,达到有效固碳的目的。例如,采用CO₂气体养护混凝土,可以将CO₂封存在混凝土中。同样地,再生骨料表面附着一部分老砂浆,其含有未被碳化的Ca(OH)₂与CSH,所以CO₂气体也被用来强化再生骨料,不仅可以将CO₂存储在再生骨料的老砂浆中,又可以提高再生骨料的物理力学性能,从而提高再生骨料的利用率。

[0003] 但是,采用混凝土的水泥基体吸碳固碳会给混凝土结构带来潜在的危险。水泥基体的水化产物Ca(OH)₂给钢筋提供了碱性环境,从而保护钢筋不被锈蚀。但是,采用以上吸碳方法会消耗大量的Ca(OH)₂,降低混凝土孔溶液的pH值,将钢筋暴露在危险的环境中,从而影响结构的安全性,进而限制了混凝土吸收CO₂技术的推广和发展。对于再生骨料,虽然采用CO₂养护技术不会影响包裹钢筋的水泥基体孔溶液的pH值,但是,部分再生骨料老砂浆的水化产物已经在旧建筑服役期间被空气中的CO₂碳化,故该方法固碳效率有限。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法和混凝土,该方法能够有效地将CO₂存储在多孔骨料的孔隙中(约占1m³混凝土的20%),并避免采用常规方法吸碳固碳造成水泥基体的pH值下降,进而减小对混凝土钢筋造成的不利影响。

[0005] 本发明提供了一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法,包括以下步骤:

[0006] 将多孔骨料浸泡在含Ca²⁺和/或Mg²⁺的无腐蚀性离子的悬浮液中,充分搅拌后烘干,得到预处理骨料;所述多孔骨料选自珊瑚骨料、陶粒骨料和再生砖骨料中的一种或多种;所述多孔骨料的孔隙率为40~60%;

[0007] 将所述预处理骨料置于密闭环境中并通CO₂气体碳化,再次烘干,得到改性多孔骨料。

[0008] 本发明提供的方法是采用含Ca²⁺和/或Mg²⁺等离子的悬浮液浸泡混凝土多孔骨料,利用CO₂与该溶液的化学反应,将CO₂气体以稳定的CaCO₃或4MgCO₃·Mg(OH)₂·nH₂O存储在多孔骨料的孔隙中。该方法可以有效地将CO₂存储在多孔骨料的孔隙中(约占1m³混凝土的20%),并避免采用常规方法吸碳固碳造成水泥基体的pH值下降,进而减小对混凝土钢筋造

成的不利影响。

[0009] 在本发明中,所述多孔骨料选自珊瑚骨料、陶粒骨料和再生砖骨料中的一种或多种;所述多孔骨料的孔隙率为40~60%。所述含Ca²⁺和/或Mg²⁺的无腐蚀性离子的悬浮液选自C₄H₆CaO₄悬浮液、Ca(OH)₂悬浮液、CaCl₂悬浮液、CaO悬浮液、MgO悬浮液和Mg(OH)₂悬浮液中的一种或多种。采用混凝土骨料作为吸碳固碳的基体,而非传统地采用混凝土水泥基体,可以避免因吸碳造成水泥基体的pH下降,进而避免传统方法对混凝土钢筋造成的不利影响。所述悬浮液的固液比可以根据悬浮液的黏度确定,保证悬浮液可以最大化地存储在骨料的孔隙中,且不易流出;所述悬浮液的粘度为0.03~0.10Pa·s。在本发明中,所述悬浮液的固液比为0.2g/mL、0.4g/mL或0.6g/mL。

[0010] 在本发明中,所述浸泡的温度为20~30℃,搅拌时间为5~10min。将多孔骨料浸泡在含Ca²⁺和/或Mg²⁺的无腐蚀性离子的悬浮液中充分搅拌后放到烘箱中烘干;所述烘干的温度为35~45℃,时间为2~6h;具体实施例中,所述烘干的温度40℃,烘干的时间为4h。

[0011] 本发明将所述预处理骨料置于密闭环境中并通CO₂气体碳化,再次烘干,得到改性多孔骨料。在本发明中,所述碳化采用常压的混凝土加速碳化箱或加压碳化箱,它们可以调节温度、湿度和CO₂浓度;所述碳化的湿度为50~70%,碳化的温度为20~30℃,碳化的CO₂浓度为3~100%。具体实施例中,所述碳化的湿度为70%,温度为20℃,CO₂浓度为100%。

[0012] 在本发明中,所述再次烘干的温度为55~65℃,再次烘干的时间为22~26h;具体实施例中,所述再次烘干的温度为60℃,时间为24h。

[0013] 本发明提供了一种混凝土,包括上述技术方案所述制备方法制备的改性混凝土多孔骨料。

[0014] 在本发明中,所述混凝土包括质量比为1:2.5~5.5:3~8.5:3.0~10.0的水、水泥、砂和改性混凝土多孔骨料;具体实施例中,所述混凝土包括质量比为1:3.33:3.88:5.82的水、水泥、砂和改性珊瑚多孔骨料;或所述混凝土包括质量比为1:5:7.59:9.09的水、水泥、砂和改性再生砖骨料;或所述混凝土包括质量比1:2.85:4.78:3.49的水、水泥、砂和改性再生陶粒骨料。

[0015] 该混凝土采用上述技术方案所述的改性混凝土多孔骨料具有较高的物理性能,如骨料的吸水率降低了4~30%。

[0016] 本发明提供了一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法,包括以下步骤:将多孔骨料浸泡在含Ca²⁺和/或Mg²⁺的无腐蚀性离子的悬浮液中,充分搅拌后烘干,得到预处理骨料;所述多孔骨料选自珊瑚骨料、陶粒骨料和再生砖骨料中的一种或多种;所述多孔骨料的孔隙率为40~60%;将所述预处理骨料置于密闭环境中并通CO₂气体碳化,再次烘干,得到改性多孔骨料。该方法能够有效地将CO₂存储在多孔骨料的孔隙中(约占1m³混凝土的20%),并避免采用常规方法吸碳固碳造成水泥基体的pH值下降,进而减小对混凝土钢筋造成的不利影响。该方法制备的改性多孔骨料应用在混凝土中,能够提高混凝土的吸碳量;实验结果表明:采用原状珊瑚骨料成型的混凝土28d强度为50.3MPa。采用实施例1、2、3中的改性珊瑚骨料成型的混凝土28d强度分别为55.8MPa、49.7MPa、43.5MPa。采用原状再生砖骨料成型的混凝土28d强度为38.3MPa。采用实施例4中的改性再生砖骨料成型的混凝土28d强度分别为41.5MPa。采用原状陶粒骨料成型的混凝土28d强度为43.3MPa。采用实施例5中的改性陶粒骨料成型的混凝土28d强度分别为45.5MPa。

附图说明

- [0017] 图1为本发明实施例1中珊瑚骨料吸碳前后的截面示意图；
- [0018] 图2为本发明实施例2中珊瑚骨料吸碳前后的截面示意图；
- [0019] 图3为本发明实施例3中珊瑚骨料吸碳前后的截面示意图；
- [0020] 图4为本发明实施例4中再生砖骨料表面粉末的XRD图谱；
- [0021] 图5为本发明实施例5中陶粒骨料表面粉末的XRD图谱。

具体实施方式

[0022] 为了进一步说明本发明，下面结合实施例对本发明提供的一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法和混凝土进行详细地描述，但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

- [0023] 实施例1

- [0024] 一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法，包括以下步骤：

[0025] 步骤1，按照0.2g/mL的固液比配置Ca(OH)₂悬浮液，悬浮液的黏度为0.0317Pa·s，将质量为m₁的珊瑚骨料（其截面如图1中a所示）放在的Ca(OH)₂悬浮液中，充分搅拌后，随后将骨料放在40℃的烘箱中4h，待水分蒸发；

[0026] 步骤2，将烘干后的珊瑚骨料放到加压碳化箱中，并向容器中通工业制备的CO₂气体，湿度为70%，温度为20℃，CO₂浓度为100%，箱内压力为2个大气压；

[0027] 步骤3，碳化3天后，将珊瑚骨料（其截面如图1中b所示）取出称重，质量为m₂，随后采用1%的酚酞酒精溶液喷洒珊瑚骨料的表面和内部粉末。

[0028] 由图1可知，Ca(OH)₂悬浮液可以有效地填充到珊瑚骨料的孔隙中，且经过碳化后，酚酞酒精溶液不变色，这说明Ca(OH)₂已经转变为CaCO₃。所以，CO₂可以有效地存储在珊瑚骨料的孔隙中。进一步地，每1kg珊瑚骨料可以吸收的CO₂含量可以采用以下公式计算：

$$[0029] m_{CO_2} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \frac{44}{100}}{m_1} \cdot 1 \quad \text{公式 (1);}$$

[0030] 由式(1)可知，采用固液比为0.2g/mL的Ca(OH)₂悬浮液浸泡1kg珊瑚骨料可以吸收20gCO₂，即每1m³珊瑚混凝土（水、水泥、砂和改性珊瑚骨料的比为1:3.33:3.88:5.82）可以吸收12kgCO₂。

[0031] 此外，采用固液比为0.2g/mL的Ca(OH)₂悬浮液浸泡珊瑚骨料，其浸出液的Cl⁻浓度、SO₄²⁻浓度和NO₃⁻浓度由3.5g/L、0.53g/L、0.21g/L降低为2.8g/L、0.27g/L、0.17g/L。改性珊瑚骨料的吸水率由20.3%（未改性）降低为14.9%；吸水率根据规范GB/T14685-2011《建设用碎石、卵石》测试。因此，本发明方法可以提高多孔改性珊瑚骨料的物理性能，进而提高其在混凝土中的应用，并增大混凝土的吸碳量。

- [0032] 改性珊瑚骨料成型的混凝土28d强度为55.8MPa。

- [0033] 实施例2

[0034] 步骤1，按照0.4g/mL的固液比配置Ca(OH)₂悬浮液，悬浮液的黏度为0.0598Pa·s，将质量为m₁的珊瑚骨料（其截面如图2中a所示）放在的Ca(OH)₂悬浮液中，充分搅拌后，随后将骨料放在40℃的烘箱中4h，待水分蒸发；

[0035] 步骤2,将烘干后的珊瑚骨料放到加速碳化箱中,并向容器中通工业制备的CO₂气体,湿度为70%,温度为20℃,CO₂浓度为100%,箱内压力为2个大气压;

[0036] 步骤3,碳化3天后,将珊瑚骨料(其截面如图2中b所示)取出称重,质量为m₂,随后采用1%的酚酞酒精溶液喷洒珊瑚骨料的表面和内部粉末。

[0037] 由图2可知,Ca(OH)₂悬浮液可以有效地填充到珊瑚骨料的孔隙中,且经过碳化后,酚酞酒精溶液不变色,这说明Ca(OH)₂已经转变为CaCO₃。所以,CO₂可以有效地存储在珊瑚骨料的孔隙中。进一步地,每1kg珊瑚骨料吸收的CO₂含量可以采用公式(1)计算。由式(1)可知,采用固液比为0.4g/mL的Ca(OH)₂悬浮液浸泡1kg珊瑚骨料可以吸收50gCO₂,每1m³珊瑚混凝土可以吸收30kgCO₂。

[0038] 此外,采用固液比为0.4g/mL的Ca(OH)₂悬浮液浸泡珊瑚骨料,其浸出液的Cl⁻浓度、SO₄²⁻浓度和NO₃⁻浓度由3.5g/L、0.53g/L、0.21g/L降低为2.2g/L、0.16g/L、0.16g/L。改性珊瑚骨料的吸水率由20.3%(未改性)降低为16.1%。因此,本发明方法可以提高珊瑚骨料的物理性能,进而提高其在混凝土中的应用,并增大混凝土的吸碳量。

[0039] 改性珊瑚骨料成型的混凝土28d强度为49.7MPa。

[0040] 实施例3

[0041] 步骤1,按照0.6g/mL的固液比配置Ca(OH)₂悬浮液,悬浮液的黏度为0.0765Pa·s,将质量为m₁的珊瑚骨料(其截面如图3中a所示)放在的Ca(OH)₂悬浮液中,充分搅拌后,随后将骨料放在40℃的烘箱中4h,待水分蒸发;

[0042] 步骤2,将烘干后的珊瑚骨料放到加压碳化箱中,并向容器中通工业制备的CO₂气体,湿度为70%,温度为20℃,CO₂浓度为100%,箱内压力为2个大气压;

[0043] 步骤3,碳化3天后,将珊瑚骨料(其截面如图3中b所示)取出称重,质量为m₂,随后采用1%的酚酞酒精溶液喷洒珊瑚骨料的表面和内部粉末。

[0044] 由图3可知,Ca(OH)₂悬浮液可以有效地填充到珊瑚骨料的孔隙中,且经过碳化后,酚酞酒精溶液不变色,这说明Ca(OH)₂已经转变为CaCO₃。所以,CO₂可以有效地存储在珊瑚骨料的孔隙中。进一步地,每1kg珊瑚骨料可以吸收的CO₂含量可以采用公式(1)计算。由式(1)可知,采用固液比为0.6g/mL的Ca(OH)₂悬浮液浸泡1kg珊瑚骨料可以吸收150gCO₂,每1m³珊瑚混凝土可以吸收90kgCO₂。

[0045] 此外,采用固液比为0.6g/mL的Ca(OH)₂悬浮液浸泡珊瑚骨料,其浸出液的Cl⁻浓度、SO₄²⁻浓度和NO₃⁻浓度由3.5g/L、0.53g/L、0.21g/L降低为1.9g/L、0.15g/L、0.14g/L。改性珊瑚骨料的吸水率由20.3%(未改性)降低为19.5%。因此,本发明方法可以提高改性多孔珊瑚骨料的物理性能,进而提高其在混凝土中的应用,并增大混凝土的吸碳量。

[0046] 改性珊瑚骨料成型的混凝土28d强度为43.5MPa。

[0047] 实施例4

[0048] 步骤1,按照0.2g/mL的固液比配置Mg(OH)₂悬浮液,悬浮液的黏度为0.0323Pa·s,将再生砖骨料放在的Mg(OH)₂悬浮液中,充分搅拌后,随后将骨料放在40℃的烘箱中4h,待水分蒸发;

[0049] 步骤2,将烘干后的陶粒骨料放到加速碳化箱中,并向容器中通工业制备的CO₂气体,湿度为70%,温度为20℃,CO₂浓度为20%;

[0050] 步骤3,将改性再生砖骨料的内部粉末取出,采用XRD衍射仪测试该粉末的晶体形

态,结果如图4所示。

[0051] 由图4可知,附着粉末含有水菱镁矿。因此粉末的主要成分已经由Mg(OH)₂转变为4MgCO₃ • Mg(OH)₂ • 4H₂O,所以,CO₂可以通过Mg(OH)₂有效地存储在再生砖骨料的孔隙中。

[0052] 改性再生砖骨料的吸水率由15.2% (未改性)降低为14.1%。因此,本发明方法可以提高改性再生砖骨料的物理性能,进而提高其在混凝土中的应用,并增大混凝土的吸碳量。

[0053] 改性再生砖骨料成型的混凝土(质量比为1:5:7.59:9.09的水、水泥、砂和改性再生砖骨料)28d强度为41.5MPa。

[0054] 实施例5

[0055] 步骤1,按照0.2g/mL的固液比配置Mg(OH)₂与Ca(OH)₂的混合悬浮液,悬浮液的黏度为0.0328Pa • s,即将0.1g的Mg(OH)₂和0.1g的Ca(OH)₂放到1g的水中搅拌,将陶粒骨料放在混合悬浮液中,充分搅拌后,随后将骨料放在40℃的烘箱中4h,待水分蒸发;

[0056] 步骤2,将烘干后的陶粒骨料放到加速碳化箱中,并向容器中通工业制备的CO₂气体,湿度为70%,温度为20℃,CO₂浓度为20%;

[0057] 步骤3,将改性陶粒骨料的内部附着粉末取出,采用XRD衍射仪测试该粉末的晶体形态,结果如图5所示。

[0058] 由图5可知,附着粉末含有三水菱镁矿和方解石。因此粉末的主要成分已经由Mg(OH)₂和Ca(OH)₂转变为MgCO₃ • 3H₂O和CaCO₃,所以,CO₂可以通过Mg(OH)₂和Ca(OH)₂有效地存储在陶粒骨料的孔隙中。

[0059] 改性陶粒骨料的吸水率由6.3% (未改性)降低为5.5%。因此,本发明方法可以提高改性陶粒骨料的物理性能,进而提高其在混凝土中的应用,并增大混凝土的吸碳量。

[0060] 改性陶粒骨料成型的混凝土(质量比为1:2.85:4.78:3.49的水、水泥、砂和改性再生陶粒骨料)28d强度为45.5MPa。

[0061] 由以上实施例可知,本发明提供了一种利用混凝土多孔骨料吸碳固碳的方法,包括以下步骤:将多孔骨料浸泡在含Ca²⁺和/或Mg²⁺的无腐蚀性离子的悬浮液中,充分搅拌后烘干,得到预处理骨料;所述多孔骨料选自珊瑚骨料、陶粒骨料和再生砖骨料中的一种或多种;所述多孔骨料的孔隙率为40~60%;将所述预处理骨料置于密闭环境中并通CO₂气体碳化,再次烘干,得到改性多孔骨料。该方法能够有效地将CO₂存储在多孔骨料的孔隙中(约占1m³混凝土的20%),并避免采用常规方法吸碳固碳造成水泥基体的pH值下降,进而减小对混凝土钢筋造成的不利影响。该方法制备的改性多孔骨料应用在混凝土中,能够提高混凝土的吸碳量;实验结果表明:采用原状珊瑚骨料成型的混凝土28d强度为50.3MPa。采用实施例1、2、3中的改性珊瑚骨料成型的混凝土28d强度分别为55.8MPa、49.7MPa、43.5MPa。采用原状再生砖骨料成型的混凝土28d强度为38.3MPa。采用实施例4中的改性再生砖骨料成型的混凝土28d强度分别为41.5MPa。采用原状陶粒骨料成型的混凝土28d强度为43.3MPa。采用实施例5中的改性陶粒骨料成型的混凝土28d强度分别为45.5MPa。

[0062] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



图1

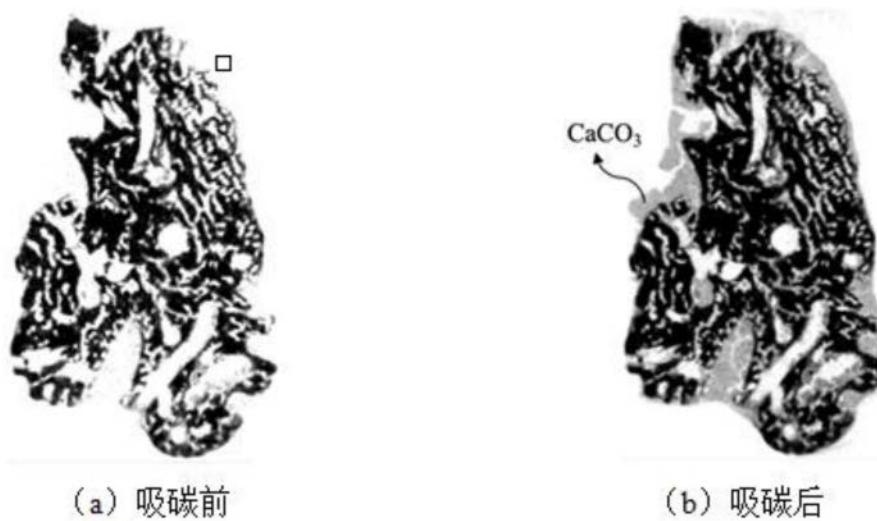


图2

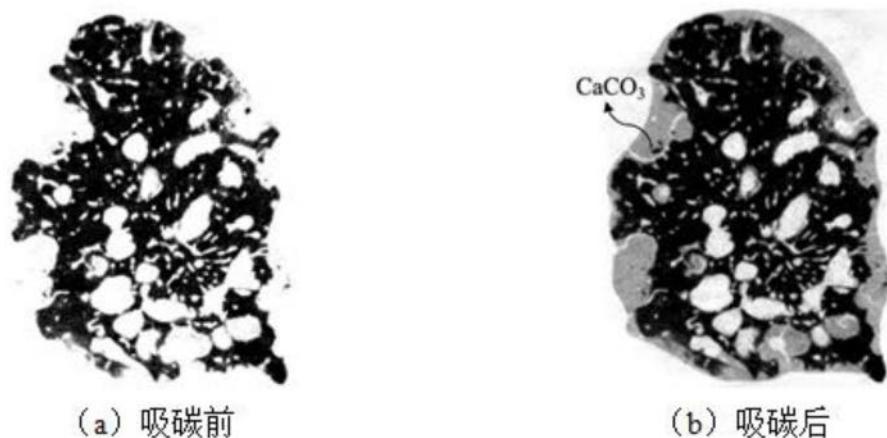


图3

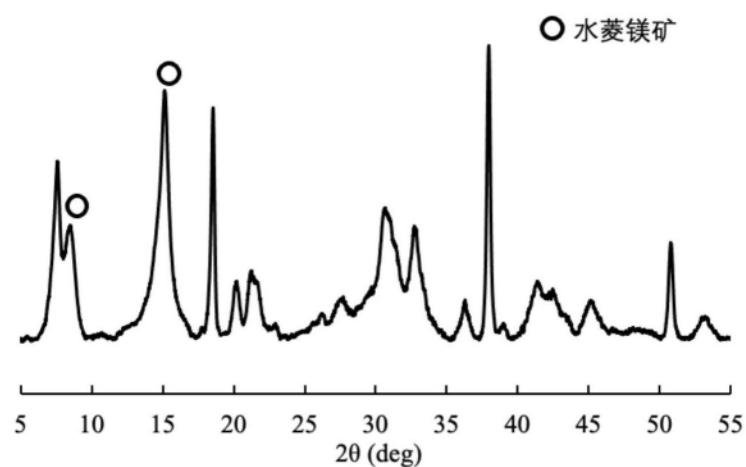


图4

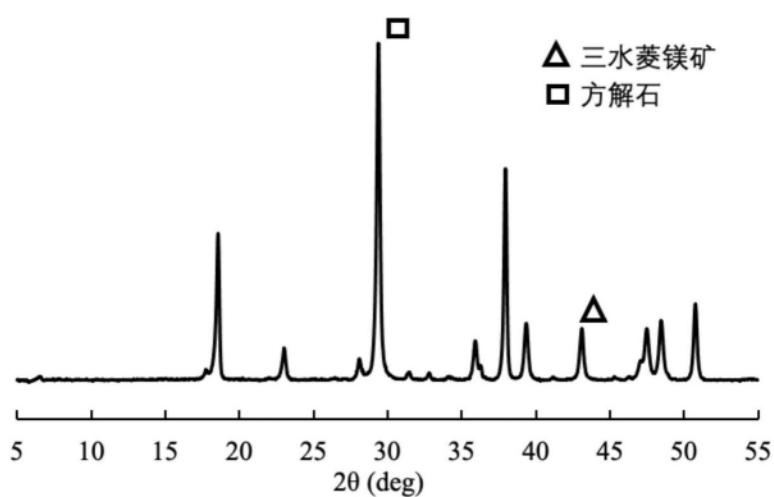


图5