

文章编号:1007-9629(2023)11-1151-07

废弃石粉对混凝土的性能影响及碳排放分析

汪保印^{1,2}, 张洁³, 熊金伟³, 任强^{1,2}, 蒋正武^{1,2,*}

(1. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804; 3. 贵州桥梁建设集团有限责任公司, 贵州 贵阳 550001)

摘要:为解决机制砂生产过程产生的废弃石粉(WSP)处置难题,本文提出了将废弃石粉用作混凝土矿物掺合料的利用新途径,研究了废弃石粉的特征及其对混凝土抗压强度与孔结构的影响,并基于生命周期评价方法分析了利用废弃石粉带来的碳减排效益.结果表明:废弃石粉虽较磨细石粉(GSP)具有更高的亚甲基蓝值,但对砂浆流动度的影响较小;相比于磨细石粉和粉煤灰,废弃石粉会降低低强度等级混凝土的抗压强度,但对高强度等级混凝土的抗压强度影响较小;废弃石粉作为矿物掺合料可有效降低混凝土的生产碳排放,内掺20%废弃石粉的混凝土碳排放总量降低了近20%.

关键词:废弃石粉;矿物掺合料;抗压强度;孔结构;碳排放

中图分类号:TU528.5

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.11.002

Influence of Waste Stone Powder on Properties and Carbon Emissions of Concrete

WANG Baoyin^{1,2}, ZHANG Jie³, XIONG Jinwei³, REN Qiang^{1,2}, JIANG Zhengwu^{1,2,*}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. Guizhou Bridge Construction Group Co., Ltd., Guiyang 550001, China)

Abstract: In order to solve the disposal problem of waste stone powder(WSP) generated in the production of manufactured sand, a new strategy was proposed to reuse it as a mineral admixture for concrete. The characteristics of WSP and its influence on the compressive strength and pore structure of concrete were studied, and the carbon emissions reduction benefits brought by the use of WSP were analyzed based on the life cycle assessment method. The results show that although WSP has a higher methylene blue value than ground stone powder(GSP), it has little influence on the flowability of the mortar. Compared to GSP and fly ash, WSP reduces the compressive strength of low-strength grade concrete, but has a moderate influence on the compressive strength of high-strength grade concrete. WSP as a mineral admixture can effectively reduce carbon emissions from concrete production, and the total carbon emissions of concrete mixed with 20% WSP are reduced by nearly 20%.

Key words: waste stone powder; mineral admixture; compressive strength; pore structure; carbon emission

近年来,采用机制砂替代天然砂已成为混凝土可持续发展的必然趋势^[1].然而,受机制砂相关标准和当前生产工艺的限制,机制砂生产会产生大量

过剩石粉,通常采用堆置或填埋处理而废弃^[2-3].随着中国基建持续的推进,一方面对混凝土的需求量持续增大,另一方面优质的传统矿物掺合料如粉煤

收稿日期:2023-03-17; 修订日期:2023-05-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U22B2076, 51878480, 52078369);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目;贵州省交通运输厅科技项目(2022-122-024);宁波市重大科技攻关暨揭榜挂帅项目(2022Z030)

第一作者:汪保印(1999—),男,甘肃庆城人,同济大学硕士生. E-mail:2030611@tongji.edu.cn

通讯作者:蒋正武(1974—),男,安徽潜山人,同济大学教授,博士生导师,博士. E-mail:jzhw@tongji.edu.cn

灰、矿渣等日益缺乏,寻求合适的替代材料迫在眉睫^[4].

将机制砂中过剩的废弃石粉(WSP)用作矿物掺合料,不仅可以实现其高附加值利用,且能助力解决传统矿物掺合料短缺的问题.研究表明,粉磨获取的石灰石粉在混凝土中存在填料效应^[5]、稀释效应^[6]、成核效应^[7]和微弱的化学效应^[5].废弃石粉是机制砂生产的副产物,其特征如亚甲蓝值、细度等受母岩特性与加工工艺等因素影响,这些特征使得废弃石粉有别于传统的磨细石粉(GSP),亟需开展废弃石粉作为混凝土矿物掺合料的可行性研究.

基于此,本文研究了废弃石粉作为矿物掺合料对混凝土性能的影响.采用磨细石粉和粉煤灰(FA)作为参照对象,分析了废弃石粉与磨细石粉、粉煤灰之间的性能差异,研究了废弃石粉对砂浆流动性和混凝土强度的作用规律,并通过压汞法探究了混凝土的孔结构特征,最后采用生命周期评价(LCA)方法分析了废弃石粉作为矿物掺合料的减碳效益.本研究不仅为废弃石粉用作矿物掺合料提供理论与技术指导,且对实现中国混凝土行业“双碳”目标具有重要意义.

表1 水泥、石粉母材及粉煤灰的化学组成

Table 1 Chemical compositions of C, limestone parent rock and FA

Material	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	IL
C	57.45	4.99	19.22	1.42	5.82	0.72	4.29	0.81	3.56
Limestone parent rock	64.78	0.09	0.16	1.35	0.08	0.27	0.04		33.10
FA	2.53	20.28	44.90	1.03	13.41	1.74	1.67	2.26	7.21

1.2 配合比

流动度比试验拌和物的原材料用量为:胶凝材料450 g;标准砂1350 g;水225 g.除对照组M0(未掺矿物掺合料的拌和物)外,其余各组均内掺30%的矿物掺合料废弃石粉、磨细石粉、粉煤灰,将得到的拌和物命名为M-WSP、M-GSP、M-FA.混凝土的配合比见表2(表中L₁为水胶比0.47的承台用低强度等级混凝土;H₁为水胶比0.36的索塔用高强度等级混凝土;W、G分别为WSP、GSP).减水剂掺量 w_{sp} 根据混凝土工作性调整,以保证各组新拌混凝土的初始坍落度为(230±10) mm、扩展度为(600±25) mm.

1.3 测试方法

根据GB/T 51003—2014《矿物掺合料应用技术规范》,测试石粉亚甲蓝(MB)值和流动度比.混凝土抗

1 试验

1.1 原材料

水泥(C)为贵州省晴隆盘江水泥有限公司生产的P·O 42.5水泥,其熟料矿物组成中硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)、铝酸三钙(C₃A)、铁铝酸四钙(C₄AF)的含量(质量分数,文中涉及的含量、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)分别为54%、24%、10%、12%.细骨料、粗骨料分别为取自贵州晴隆马脚岩料场的机制砂(MS)、机制碎石(CS),均由石粉母材(石灰岩质岩石)粉碎得到,其中机制砂石粉含量为13%.废弃石粉为机制砂过75 μm筛孔的粉体;磨细石粉是由机制碎石经摆式磨粉机生产的粉体.粉煤灰为福能(贵州)发电有限公司生产的Ⅱ级粉煤灰.水泥、废弃石粉、磨细石粉和粉煤灰的比表面积分别为333、314、339、400 m²/kg.水泥、石粉母材及粉煤灰的化学组成见表1;石粉母材的X射线衍射仪(XRD)图谱见图1.由图1可见,石粉母材的主要矿物为方解石.原材料的级配曲线见图2.外加剂为贵州黔桥鑫烁特材科技有限责任公司生产的HSPC-8W型聚羧酸系高性能减水剂(SP).试验用水(W)为自来水.

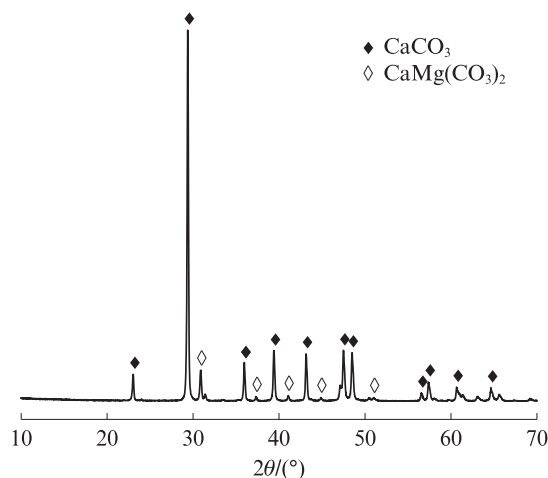


图1 石粉母材的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of limestone parent rock

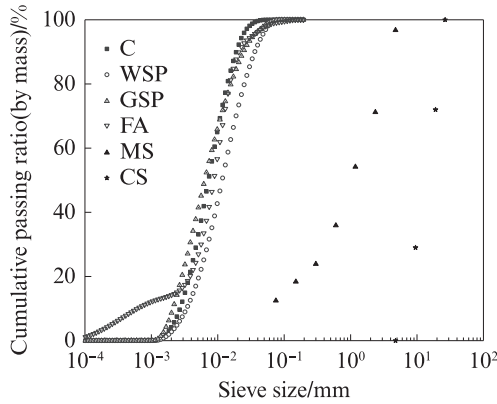


图 2 原材料的级配曲线

Fig. 2 Gradation curves of raw materials

表 2 混凝土的配合比

Table 2 Mix proportions of concretes

Specimen	Mix proportion/kg							$w_{sp}/\%$
	C	WSP	GSP	FA	W	MS	CS	
L0	340	0	0	0	160	931	969	0.99
L_W	272	68	0	0	160	931	969	1.17
L_G	272	0	68	0	160	931	969	1.08
L_FA	272	0	0	68	160	931	969	0.87
H0	450	0	0	0	162	901	937	1.37
H_W	360	90	0	0	162	901	937	1.31
H_G	360	0	90	0	162	901	937	1.30
H_FA	360	0	0	90	162	901	937	1.13

压强度测试试件为尺寸 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体,在标准养护 3、7、28、90、180 d 龄期后,根

据 GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》进行测试.采用美国 Micromeritics Auto Pore IV 9510 型高性能全自动压汞仪测试 28 d 龄期混凝土的孔径分布.为准确反映孔结构特征,制样过程剔除粗骨料,选取富含浆体的固体小块.

1.4 碳排放的计算

采用 Efootprint 软件,选取联合国政府间气候变化专门委员会 2013 评估报告评价方法的特征化因子,计算混凝土生产过程的全球变暖潜能值(GWP),将产生的主要温室气体转换成 CO₂ 当量指标,作为碳排放计算结果.温室气体的转换因子^[8]见表 3(表中 GWP20、GWP100、GWP100 分别为 20、100、500 a 时间内的 GWP).本文选取 GWP100 指标进行计算.

表 3 温室气体的 GWP 转换因子

Table 3 GWP conversion factor of greenhouse gases^[8]

Gas	kg CO ₂ -eq		
	GWP20	GWP100	GWP500
CO ₂	1	1	1
CH ₄	62	27	7
NO	275	296	156
N ₂ O	275	310	256

参考 GB/T 24044—2008《环境管理 生命周期评价要求与指南》及相关研究^[9-11],采用“从摇篮到大门”的系统边界来确定混凝土生命周期的系统边界,结果见图 3.

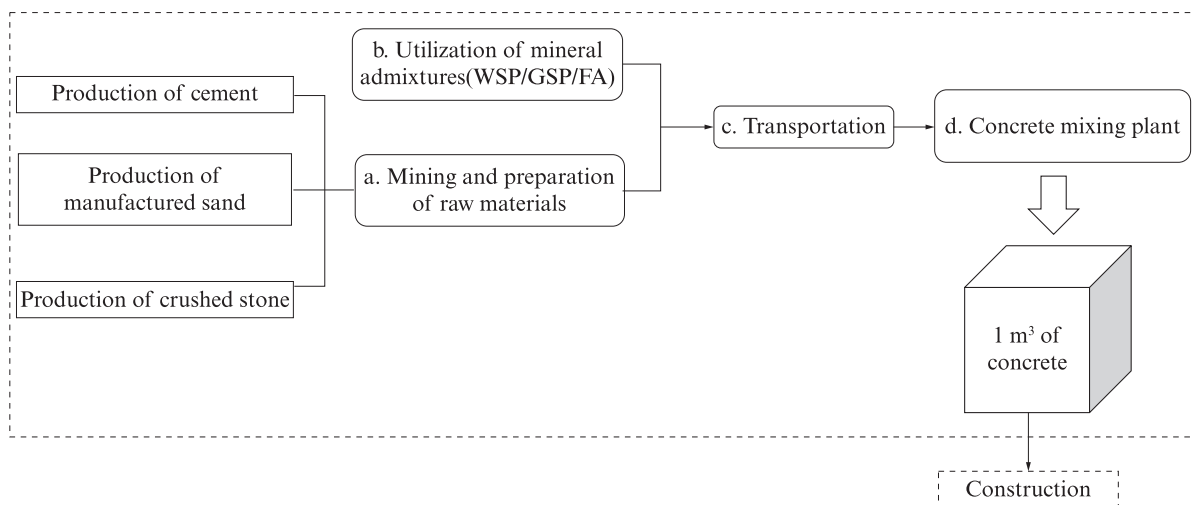


图 3 混凝土生命周期的系统边界

Fig. 3 Life cycle system boundary of concrete

选取生产 1 m³混凝土为生命周期评价研究的功能力单位,依据上述制定的混凝土生命周期系统边界,每个阶段的碳排放值 CE(见式(1))为该阶段的 GWP 值.

$$CE_{sum} = CE_{raw} + CE_{admixture} + CE_{transport} + CE_{mix} \quad (1)$$

式中:CE_{sum}、CE_{raw}、CE_{admixture}、CE_{transport}、CE_{mix} 分别为总碳排放值、原材料生产过程碳排放值、矿物掺合料生产过程碳排放值、运输过程碳排放值、拌和过程碳排放值.

结合贵州某桥梁工程实际建设情况,运输方式为8t中型柴油卡车,设定原材料水泥、废弃石粉、磨细石粉、粉煤灰、机制砂、碎石的运输距离分别为100、5、10、100、5、5 km. 机制碎石开采与混凝土搅拌过程清单数据源自美国NREL-USLCI数据库,其余原料的开采制备及运输数据源自中国生命周期参考数据库^[12].

2 结果与讨论

2.1 废弃石粉的亚甲蓝值

石粉对水泥基材料性能的主要影响因素之一是其含有的黏土矿物,亚甲蓝值可以反映石粉中黏土矿物的含量. 该类矿物在混凝土制备过程中会吸附大量拌和水和减水剂^[13],从而影响混凝土的工作性. 经试验测得,本文中的废弃石粉和磨细石粉的MB值分别为1.4、0.4 g/kg. 一般地,对相同岩性的石粉,比表面积越大,MB值越大,这是因为石粉比表面积的增加增大了其与亚甲蓝之间的接触面积,提高了石粉对亚甲蓝的吸附量,从而使MB值增大^[13-14]. 废弃石粉和磨细石粉的比表面积分别为314、339 m²/kg,磨细石粉虽较废弃石粉具有更大的比表面积,但其MB值显著低于后者. 分析认为,废弃石粉因母材层间夹杂、母材运输与机制砂生产工艺等因素含有黏土矿物,该类矿物具有层状晶体结构,水、亚甲蓝、外加剂等分子易进入其层间,且黏土矿物层间离子易被低价金属离子取代,从而使其呈现出较高的吸附性^[14],而磨细石粉生产原料为黏土矿物含量低的洁净碎石,导致其MB值更低.

2.2 拌和物的流动度比

拌和物的流动度比见图4. 由图可见:M-FA的流动度比为102%,表明粉煤灰小幅提升了拌和物的流动性,这归因于粉煤灰的“滚珠效应”^[13];M-WSP和M-GSP的流动度比均略低于100%,说明废弃石粉和磨细石粉略降低了拌和物的流动性,这归因于两

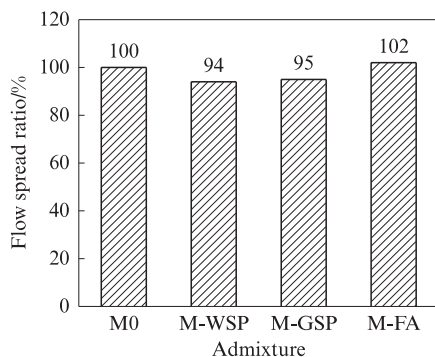


图4 拌和物的流动度比

Fig. 4 Flow spread ratio of admixtures

种石粉与水泥的粒径相似,未能有效改善胶凝材料的粒径分布,且石粉含有一定量的黏土矿物,对水有吸附作用^[6];废弃石粉的比表面积小于磨细石粉,故M-WSP流动度比应当比M-GSP大^[13],但试验结果相反,这归因于废弃石粉的MB值高于磨细石粉,废弃石粉含有更多的黏土矿物,吸附水的能力更大^[14]. 综上,废弃石粉与磨细石粉会略降低拌和物的流动性,粉煤灰会略改善拌和物流动性,但总体上三者对拌和物流动性的影响差异较小.

2.3 废弃石粉对混凝土抗压强度的影响

混凝土的抗压强度见图5. 由图5可见:(1)对承台用低强度等级混凝土,各组混凝土的抗压强度均随龄期增长而增大,但废弃石粉、磨细石粉、粉煤灰均会降低混凝土的抗压强度,这主要是由三者替代水泥带来的稀释效应导致的^[7];龄期为3、7 d时,试件L_W、L_G和L_FA的抗压强度差异较小;龄期为28 d时,试件L_FA抗压强度的增长幅度明显大于试件L_W和L_G,这是由于粉煤灰具有火山灰活性,火山灰反应生成的水化产物提高了混凝土密实度;龄期为90、180 d时,各组试件抗压强度差异增大;相比于粉煤灰和磨细石粉,废弃石粉对混凝土抗压强度的负面影响更大,如龄期为90 d的试件L_W抗压强度较试件L_G、L_FA分别降低了5.5%、11.9%,这归因于废弃石粉的化学惰性和高MB值以及黏土吸水膨胀失水收缩特性给混凝土基体带来的缺陷.(2)对索塔用高强度等级混凝土,与低强度等级混凝土类似,废弃石粉、磨细石粉、粉煤灰均会降低混凝土的抗压强度,但对高强度等级混凝土的强度降低幅度较低强度等级混凝土更小;此外,试件H_W与H_G、H_FA在各龄期下均具有相当的抗压强度,表明当仅考虑抗压强度性能且应用于高强度等级混凝土时,废弃石粉可以替代磨细石粉和粉煤灰用作混凝土的矿物掺合料.

2.4 废弃石粉对混凝土孔结构的影响

承台用低强度等级混凝土的孔结构信息见图6(图中d为孔径). 由图6可见:掺废弃石粉、磨细石粉与粉煤灰混凝土的孔径分布具有相似性,均提高了混凝土的总孔隙率,导致其抗压强度降低;粉煤灰虽提高了10~100 nm过渡孔的孔隙率,但降低了100~1 000 nm毛细孔及大孔的孔隙率;废弃石粉和磨细石粉均提高了毛细孔和大孔孔隙率,但降低了过渡孔的孔隙率. 两种石粉对毛细孔和大孔的影响均归因于石粉替代水泥的稀释效应,对过渡孔的影响归因于石粉的填充效应^[2]. 因毛细孔和大孔较过渡孔对混凝土强度影响更显著,上述影响的综合作用是使得两种石粉较粉煤灰对混凝土抗压强度的负面影响更显著.

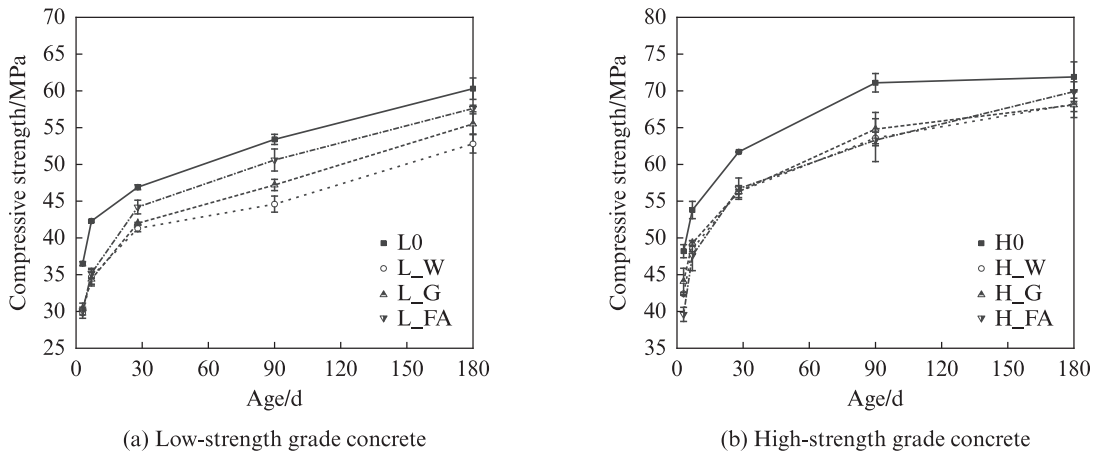


图 5 混凝土的抗压强度

Fig. 5 Compressive strength of concretes

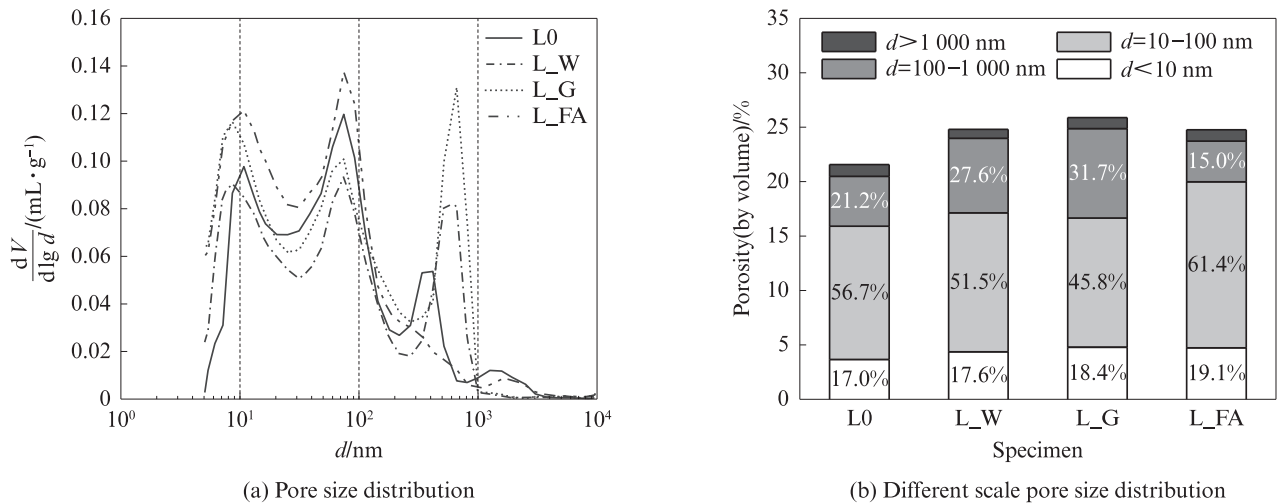


图 6 承台用低强度等级混凝土的孔结构信息

Fig. 6 Pore structure information of low-strength grade concretes for pile cap

索塔用高强度等级混凝土的孔结构信息见图 7。由图 7 可见: 相比于低强度等级混凝土, 废弃石粉、磨细石粉和粉煤灰对混凝土孔结构特征影响均较

小; 两种石粉虽提高了毛细孔和大孔比例, 但细化了过渡孔, 其综合作用使得两种石粉对高强度等级混凝土抗压强度的负面影响较小。

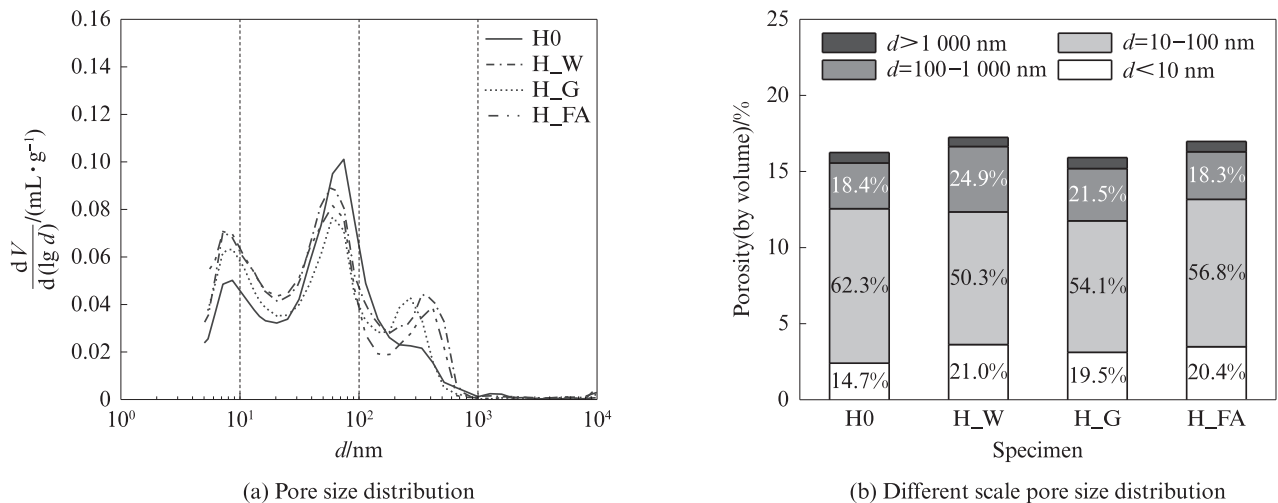


图 7 索塔用高强度等级混凝土的孔结构信息

Fig. 7 Pore structure information of high-strength grade concrete for cable tower

结合图6、7可知,在合适的范围内,胶凝材料总量的增多或水胶比的降低能让石粉更好地发挥其填充效应、弱化其稀释效应^[3]。

2.5 混凝土碳排放分析

废弃石粉是机制砂的副产品,几乎没有经济价值,其传统处置方式为堆置或填埋,因此可以认为其生产碳排放为零^[15]。结合贵州某桥梁工程实际情况,根据LCA评价得到混凝土生命周期内的全球变暖潜值,结果见图8。由图8可见:原料生产阶段碳排放占比最大,各组的GWP占比均达96.00%左右;运输阶段GWP占比约为3.00%;混合和配料阶段GWP占比不到1.00%。可见混凝土生命各阶段的碳排放大小

依次为原料生产、运输、混合和配料。对承台用低强度等级混凝土,试件L_W、L_G及L_FA的GWP分别为试件L0的80.7%、90.2%、86.9%,且试件L_W的GWP较试件L0降低了50.500 kg CO₂-eq。对索塔用高强度等级混凝土,试件H_W、H_G及H_FA的GWP分别为试件H0的80.5%、90.1%、86.8%,且试件H_W的GWP较试件H0降低了66.8 kg CO₂-eq。这表明无论何种强度等级系列,不掺矿物掺合料的混凝土总碳排放均最大,掺废弃石粉的混凝土总碳排放均最小。此外,高强度等级混凝土的GWP较相应的低强度等级混凝土高,这归因于高强度等级混凝土具有更高的胶凝材料总量。

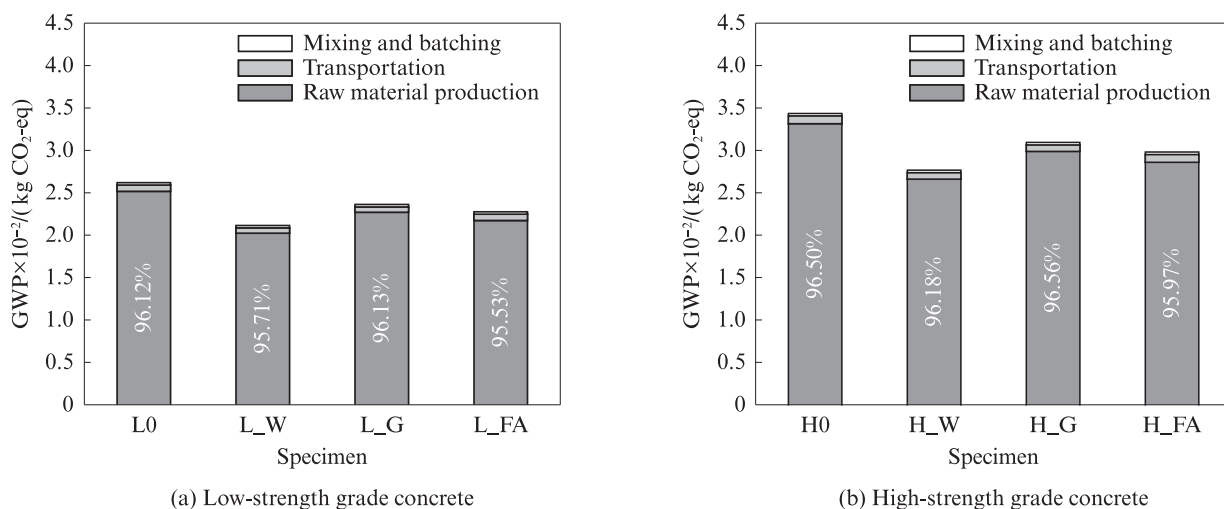


图8 混凝土生命周期的全球变暖潜能值

Fig. 8 GWP of concrete life cycle

为在同量纲的基础上对比混凝土生命周期碳排放,以180 d强度为基准^[16-17],混凝土的单位强度碳排放见表4。由表4可见:4组低强度等级混凝土中,掺废弃石粉的混凝土单位强度碳排放为4.004 kg CO₂-eq/MPa,虽然其较试件L0减碳7.8%,但减碳效

益仍不及掺粉煤灰的混凝土(较试件L0减碳9.7%);4组高强度等级混凝土中,掺废弃石粉的混凝土单位强度碳排放最小,为4.057 kg CO₂-eq/MPa,较试件H0减碳15.1%,均低于掺磨细石粉、粉煤灰的混凝土(其减碳效益分别为4.9%、10.8%)。

表4 混凝土的单位强度碳排放

Table 4 Carbon emissions per unit strength of concretes

Specimen	L0	L_W	L_G	L_FA	H0	H_W	H_G	H_FA
Carbon emissions per unit strength / (kg CO ₂ -eq·MPa ⁻¹)	4.343	4.004	4.256	3.951	4.777	4.057	4.543	4.263

综上,废弃石粉作矿物掺合料可有效降低混凝土生命周期碳排放,且其应用于高强度等级混凝土时减碳效益更显著。就碳排放总量而言,内掺废弃石粉20.0%时,两种强度等级混凝土的碳排放减少量均略小于20.0%,与废弃石粉的掺量基本相等;就单位强度碳排放而言,内掺废弃石粉20.0%时,低强度等级混凝土的减碳效益不及粉煤灰,但高强度等级混凝土的减碳效益仍显著高于磨细石粉和粉煤灰。

混凝土原料生产过程的全球变暖潜值见图9。由图9可见:混凝土各组分原材料的生产碳排放大小依次为水泥、矿物掺合料、机制碎石、机制砂(碳排放极小);3种矿物掺合料的生产碳排放大小依次为磨细石粉、粉煤灰、废弃石粉;矿物掺合料替换水泥带来的减碳效益远大于粗细骨料减少带来的减碳效益。因此,对于混凝土大幅度减碳而言,减少水泥用量是重中之重^[9]。

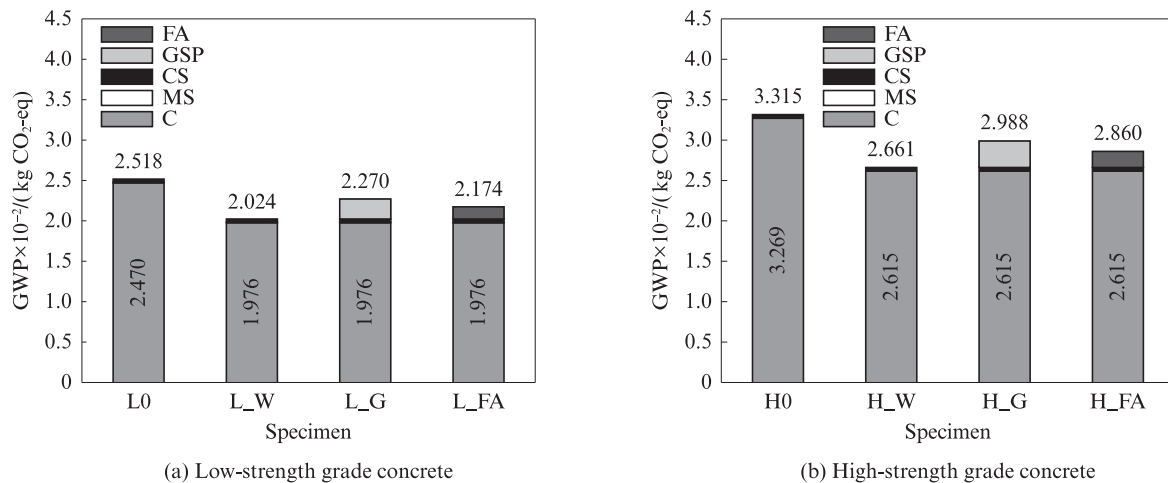


图9 混凝土原料生产过程的全球变暖潜能值

Fig. 9 GWP of raw material production process of concretes

3 结论

(1) 废弃石粉较磨细石粉具有更小的比表面积和更大的亚甲基蓝值,这归因于废弃石粉是机制砂的副产品,较磨细石粉含有更多的黏土矿物.废弃石粉与磨细石粉均会降低拌和物的流动性,但降低幅度较小.

(2) 废弃石粉会降低混凝土各龄期的抗压强度,且对高强度等级混凝土强度的降低程度较低强度等级混凝土更小,这是因为废弃石粉提高了低强度等级混凝土的孔隙率,但对其孔结构特征影响较小.

(3) 废弃石粉作矿物掺合料可有效降低混凝土生命周期碳排放,对碳排放总量的减碳百分比与其掺量基本相等,且废弃石粉应用于高强度等级混凝土时减碳效益更显著.

参考文献:

- [1] SHEN W G, LIU Y, WANG Z W, et al. Influence of manufactured sand's characteristics on its concrete performance [J]. Construction and Building Materials, 2018, 172:574-583.
- [2] JOUDI-BAHRI I, LECOMTE A, QUEZDOU M, et al. Use of limestone sands and fillers in concrete without superplasticizer [J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(6):771-780.
- [3] REN Q, XIE M J, ZHU X P, et al. Role of limestone powder in early-age cement paste considering fineness effects [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2020, 32(10):04020289.
- [4] 蒋正武, 尹军. 可持续混凝土发展的技术原则与途径 [J]. 建筑材料学报, 2016, 19(6):957-963.
JIANG Zhengwu, YIN Jun. Technical principles and approaches for development of sustainable concrete [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(6):957-963. (in Chinese)
- [5] 张静. 石灰石粉复合掺合料的制备及其对混凝土性能影响的研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2016.

ZHANG Jing. The preparation and the performance in concrete of limestone powder composite admixture [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)

- [6] BRIKI Y, ZAJAC M, HAHA M, et al. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 147:106515.
- [7] WEERDT K, HAHA M, SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(3):279-291.
- [8] STOCKER T, QIN D, PLATTNER G K, et al. The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [J]. Computational Geometry, 2013, 18(2):95-123.
- [9] LI J Q, ZHANG W X, LI C, et al. Eco-friendly mortar with high-volume diatomite and fly ash; Performance and life-cycle assessment with regional variability [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261:121224
- [10] 徐小宁, 陈郁, 张树深, 等. 复合硅酸盐水泥的生命周期评价 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(9):2632-2638.
XU Xiaoning, CHEN Yu, ZHANG Shushen, et al. Life cycle assessment of composite Portland cement [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(9):2632-2638. (in Chinese)
- [11] KOUREHPAZ P, MILLER S A. Eco-efficient design indices for reinforced concrete members [J]. Materials and Structures, 2019, 52(5):96.
- [12] 刘夏璐, 王洪涛, 陈建, 等. 中国生命周期参考数据库的建立方法与基础模型 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(10):2136-2144.
LIU Xialu, WANG Hongtao, CHEN Jian, et al. Method and basic model for development of Chinese reference life cycle database [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(10):2136-2144. (in Chinese)
- [13] 王振, 李化建, 黄法礼, 等. 典型岩性机制砂的吸附行为研究 [J]. 建筑材料学报, 2023, 26(3):251-258.
WANG Zhen, LI Huajian, HUANG Fali, et al. Study on

(下转第1206页)