

水热-热解生物炭影响硫铝酸盐砂浆力学性能与干湿耐久性机理研究

张新雁¹ 曹明皓¹ 樊昊天¹ 秦庆雨² 胡芝娟¹ 张祥坤¹ 王文龙¹

(1. 山东大学核科学与能源动力学院, 济南 250061; 2. 清华大学深圳国际研究生院, 深圳 518000)

摘要: 为推动制药污泥、果木枝条等农林与工业生物质固废资源化高值利用,同时提升硫铝酸盐水泥(SAC)在滨海农业、滩涂养殖、沿海农田水利工程等硫酸盐干湿循环环境下的服役性能,本研究以制药污泥与果木枝条为原料,采用共水热炭化及耦合热解工艺制备水热-热解生物炭(HPB),将其作为绿色改性组分掺入 SAC 砂浆,系统研究 HPB 掺量(1%、3%、5%)对砂浆力学性能、水化反应特性的影响,确定最优掺量并开展 150 次硫酸盐干湿循环实验,结合宏观性能测试与 XRD、TG、SEM 微观表征,揭示 HPB 对 SAC 砂浆的改性机制。掺量分析结果表明:砂浆抗压强度随 HPB 掺量的增加呈现先升高后降低的趋势;1% HPB 掺量条件下抗压强度最高,其 28 d 抗压强度达 48 MPa,较不掺 HPB 的对照组增加 9.1%;这主要是由于在 SAC 中添加 1% HPB 可延缓 SAC 砂浆中早期钙矾石的生成、促进后期水化反应持续进行,同时能够调控碳酸钙形成高稳定性方解石,并优化砂浆微观结构,从而使 HPB-SAC 1 砂浆的后期强度最高。干湿循环分析结果表明:经 150 次干湿循环后,HPB-SAC 1 砂浆的质量损失最低,仅为 1.09%,显著低于对照组的 2.35%,HPB-SAC 1 砂浆表观仅轻微砂化,无剥落与骨料裸露,且力学性能下降周期延后约 30 次干湿循环。HPB 能够通过抑制钙矾石过度生长、优化孔隙结构、降低硫酸根离子渗透,显著提升砂浆耐硫酸盐侵蚀能力。本研究实现了多源农林生物质固废制备功能改性剂调控水泥基材料特性的资源化利用新技术,为污泥、果木等生物质固废协同处置与滨海农业、滩涂养殖、沿海农田水利工程领域的胶凝材料绿色低碳改性提供科学依据与技术支持。

关键词: 生物质; 生物炭; 水热炭化; 热解; 硫铝酸盐砂浆; 干湿循环

中图分类号: S26⁺3; X712 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)21-0139-12 OSID: 

Effects and Mechanism of Hydrothermal – Pyrolysis Biochar on Mechanical Properties and Dry – Wet Durability of Sulphoaluminate Mortar

Zhang Xinyan¹ Cao Minghao¹ Fan Haotian¹ Qin Qingyu² Hu Zhijuan¹ Zhang Xiangkun¹ Wang Wenlong¹

(1. School of Nuclear Science, Energy and Power Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China

2. Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Aiming to realize high-value utilization of biomass solid wastes such as pharmaceutical sludge and fruit branches, and improve the service performance of sulphoaluminate cement (SAC) in sulfate dry – wet cycling environment of coastal agriculture, tidal flats aquaculture, and coastal farmland water conservancy projects, hydrothermal – pyrolysis biochar (HPB) was prepared by co-hydrothermal carbonization coupled with pyrolysis. The effects of HPB content (1%, 3%, 5%) on mechanical properties and hydration characteristics of SAC mortar were investigated, and 150 sulfate dry – wet cycles were conducted. Results showed that the compressive strength was firstly increased and then decreased with the increase of HPB content. The 28-day compressive strength reached 48 MPa at 1% HPB, 9.1% higher than that of the control. HPB retarded early ettringite formation, promoted late hydration, and optimized microstructure. After 150 cycles, the mass loss of 1% HPB mortar was only 1.09%, much lower than 2.35% of the control, and the performance degradation was delayed by about 30 cycles. HPB significantly enhanced sulfate resistance by inhibiting excessive ettringite growth, optimizing pore structure and reducing sulfate ion penetration. The research result can provide a scientific basis for

biomass waste recycling and green modification of SAC mortar in coastal agriculture, tidal flats aquaculture, and coastal farmland water conservancy projects.

Key words: biomass; biochar; hydrothermal carbonization; pyrolysis; sulphoaluminate cement mortar; dry – wet cycling

0 引言

农林生物质、农产品加工残余物及养殖/制药配套污泥是农业生产与农产品加工产业产生的大宗固体废弃物,来源广泛、产量巨大,也是当前农业工程领域固废资源化处置的重要对象^[1]。针对这些生物质固废,传统处理方式如露天焚烧、填埋,不仅浪费了其中蕴含的碳资源和养分,还会排放大量温室气体并引发空气、水体污染,具有诸多弊端^[2]。生物炭是一种由生物质废弃物在有限氧气环境中热化学转化而制成的具有复杂表面孔隙结构和官能团的有机材料,广泛适用于工业、农业和自然环境,可以作为水泥改性剂、土壤改良剂、水体或大气中污染物吸附剂以及电容材料等^[3-5]。在全球生物质固废日益增多的背景下,将生物质废弃物转化为生物炭,并扩大其应用范围,是实现“双碳”战略和促进经济社会绿色、循环、可持续发展的双赢策略^[6]。

不同于传统生物炭的生产方式,水热炭化 (HTC) 是一种在湿态条件下处理生物质的技术,该过程在高温高压水相环境中模拟自然界煤化过程,将生物质转化为富碳的水热炭^[7]。HTC 能够直接处理高含水率的湿生物质废弃物,如农业废弃物、污泥、畜禽粪便等,处理成本和能耗较低^[6,8-9]。此外,还可以将多种不同生物质原料共同水热炭化处理,这种处理方式又称为共水热炭化 (Co – HTC)。经过共水热炭化处理后得到的水热炭具有丰富的含氧官能团,表面基团具有较高的活性以及离子吸附能力^[10],有研究表明,这种炭材料能够促进水泥水化反应并提升水泥基材料的抗腐蚀性能。尽管水热炭具有诸多优点,但常规水热炭也存在一些特性方面的局限,制约了其在高强或功能性水泥基材料中的深度应用。研究发现,相较于热解炭,水热炭的碳含量通常较低,且水热炭结构稳定性较差^[11],这会影响其在水泥基材料中的长期改性效果。为了改善水热炭的性能,目前学者提出了一种将水热炭化和热解耦合制备生物炭的方法。研究表明,水热过程中芳香族炭骨架的形成避免了直接热解过程中有机物的大量挥发,减少了挥发对炭骨架的不利影响^[12]。同时,热解过程中水热炭的氢氧官能团分解产生了水蒸气,能够显著增加炭材料的比表面积和孔隙率^[13]。水热-热解生物炭 (HPB) 的碳含量和比表面

积更高、孔隙结构更丰富、稳定性更好,具有诸多优良特性。

生物炭因其高比表面积、丰富的含氧官能团等特性,已经被证实可以有效调控传统硅酸盐水泥基材料的结构及性能^[3,14-16]。生物炭可以增强水泥水化反应作用,并且通过物理作用填充砂浆的孔隙,从而形成更加致密的结构^[17]。Chen 等^[15]发现生物炭可以在水泥基质中发挥充填作用并为水化反应产物提供成核位点;同时,生物炭的加入促进了硅酸钙水合物 (C—S—H) 凝胶的形成,其聚合度也因内部养护作用得到显著增强。此外,研究表明生物炭具有丰富的含氧官能团,这些基团可以与水泥中的某些离子形成稳定的络合物,从而抑制腐蚀性离子的侵蚀^[16]。依托生物炭对水泥优异的改性增效潜力,将其应用场景从传统硅酸盐水泥拓展至硫铝酸盐水泥 (SAC) 改性,有望成为一种拓宽生物炭应用范围、提升硫铝酸盐水泥特性的新型研究思路。

近年来,随着海洋资源的日益开发,我国滨海农业、滩涂养殖、沿海农田水利工程也快速发展。与此同时,海洋砂浆的耐久性问题受到广泛关注。传统硅酸盐水泥基体在海水侵蚀条件下,表现出明显的劣化特征,难以满足海洋工程及滨海农业工程的需要^[17]。硫铝酸盐水泥 (SAC) 是一种以无水硫铝酸钙、硅酸二钙、硫酸钙等矿物为主的水硬性胶凝材料,有早强、高强、快硬的优势,且具有一定的抗氯离子渗透性^[18],从而其对于需要快速施工的海洋工程及滨海农业工程应用具有巨大潜力。然而,SAC 在潮汐区等特定海洋环境中的长期应用受到一定的制约,主要是由于在硫酸盐含量高的海洋环境中,又处于潮汐区长期干湿循环侵蚀的条件下,SAC 在水化反应过程中产生的钙矾石 (AFt) 数量更多、体积更大,这极易造成水化反应后期 AFt 过度生长,引发 SAC 砂浆膨胀劣化^[19],从而造成 SAC 砂浆强度下降,在一定程度上限制了 SAC 砂浆在海洋工程及滨海农业工程中的应用^[20]。

尽管生物炭在普通水泥体系中的改性机制已有探索,但 HPB 对 SAC 砂浆在硫酸盐及干湿循环耦合侵蚀下的耐久性和力学性能缺乏系统研究。普通硅酸盐水泥和 SAC 的化学成分显著不同,进而使得两者的水化反应存在差异,为此,本研究聚焦 HPB 对 SAC 砂浆耐久性能的影响,通过定量分析其在硫

酸盐干湿循环后的质量变化率、抗折强度及抗压强度变化规律,综合评估 HPB 对 SAC 砂浆宏观性能的增强效应;同时,结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及热重分析(TGA)等微观分析手段,深入解析生物炭掺入对 SAC 砂浆的调控机制,旨在探究不同 HPB 掺量对 SAC 砂浆的调控效果,以及探究最佳 HPB 掺量下 HPB-SAC 砂浆在干湿循环下的耐腐蚀效果。为生物炭增强 SAC 砂浆在海洋关键基础设施中的工程应用提供理论依据与技术支持,为农林生物质开拓资源化利用新途径。

1 实验

1.1 原材料

本研究所用的污泥取自某氨糖制药公司的生物有机废弃物,木质纤维类原料为果木枝条。果木枝条与氨糖污泥工业分析及元素相对含量分析如表 1 所示。

表 1 果木枝条与氨糖污泥工业分析及元素分析
Tab.1 Proximate analyses and elemental analyses
of fruit tree branches and glucosamine sludge %

参数	果木枝条	氨糖污泥
水分质量分数	8.50	9.32
灰分质量分数	2.51	24.50
挥发分质量分数	76.44	30.17
固定碳质量分数	12.55	36.63
C 质量分数	45.80	35.30
H 质量分数	6.10	4.65
O 质量分数	27.55	21.52
N 质量分数	0.55	6.35

1.2 HPB 制备工艺及性能测试方法

称取 30 g 果木枝条并将其粉碎至 1 mm 颗粒以下,再与同等质量的污泥混合均匀放置于水热反应釜中,加水控制固液比为 1:10 并将混合物搅拌均匀。随后,向反应容器中通入氮气,排出反应釜内的空气。设置水热炭化温度和时间分别为 230℃ 及 3 h。实验结束,通冷却水待反应釜降温至室温后取出产物。然后,通过真空过滤器分离出水热炭,在 40℃ 的烘箱内干燥 24 h。取干燥后的水热炭置于管式炉中热解,热解温度为 800℃,保温时间为 2 h,待反应完成冷却至室温后取出样品,最终得到 HPB。

使用工业分析仪(SDTGA5000)测定了水热炭及 HPB 的水分、灰分、挥发分、固定碳含量。使用元素分析仪(Vario MACRO CHN,德国)测定了水热炭及 HPB 的 C、H、O、N 元素含量(以空气干燥基 Ad 表示)。使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Nicolet 6700)测定了 HPB 的表面官能团,光谱记录范围为

400~4 000 cm⁻¹。使用比表面积分析仪(JW-BK 100)记录了 N₂ 吸附/解吸等温线,利用 Brunauer-Emmett-Teller 法测定水热炭及 HPB 样品的比表面积,同时使用 Barrett-Joyner-Halenda 法计算了平均孔径。

1.3 水热炭及 HPB 的理化性质分析

表 2 展示了水热炭与 HPB 的工业分析、元素分析、比表面积及平均孔径结果。由表 1 与表 2 对比可以看出,水热炭的空气干燥基含水量相较于两种原材料显著降低,碳元素质量分数升至 46.21%,高于果木枝条原料且显著高于氨糖污泥原料的碳元素含量,高于两种原材料的碳元素含量的平均值,这表明经水热炭化处理后材料已炭化。由表 2 可知,与水热炭相比,HPB 的空气干燥基含水量进一步降低,空气干燥基固定碳质量分数由 24.22% 升高至 26.75%,且碳元素质量分数增加至 48.61%,这表明热解处理使得水热炭进一步炭化,得到的 HPB 具有更高的碳含量。表 2 展示了水热炭及 HPB 的比表面积与平均孔径,由表 2 可知,HPB 具有较大的比表面积与适宜的孔径尺寸,这将有利于吸附水分与离子,并提供充足的表面活性位点,为砂浆持续水化提供更稳定的内养护环境^[21-22]。

表 2 水热炭与 HPB 工业分析、元素分析、比表面积
及平均孔径分析

Tab.2 Proximate analyses, elemental analyses, specific
surface area analyses and average pore size analyses
of hydrochar and HPB

参数	水热炭	HPB
水分质量分数/%	3.02	1.67
灰分质量分数/%	23.50	34.43
挥发分质量分数/%	49.26	37.15
固定碳质量分数/%	24.22	26.75
C 质量分数/%	46.21	48.61
H 质量分数/%	4.27	4.15
O 质量分数/%	17.97	13.26
N 质量分数/%	1.66	1.78
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	248.54	263.41
平均孔径/nm	5.71	4.68

图 1 为 HPB 的 FITR 曲线。由图 1 可知,HPB 在 3 150~3 650 cm⁻¹ 的区域内出现宽而强的吸收带,对应羟基(—OH)的伸缩振动。—OH 能通过与水分子形成氢键网络,显著提升混凝土砂浆体系的保水能力;这能够有效防止水泥水硬化初期因水分过快蒸发而导致水泥干燥收缩开裂,从而有利于机械强度的发展^[23]。同时,羟基能够促进生物炭颗粒与砂浆产生团聚,为水化反应产物提供成核位点^[24]。HPB 在 2 930 cm⁻¹ 附近区域出现烷基

(CH_x) 的伸缩振动峰, 烷基可以调控生物炭的表面特性, 从而增强其与砂浆基体的相互作用与相容性^[3]。

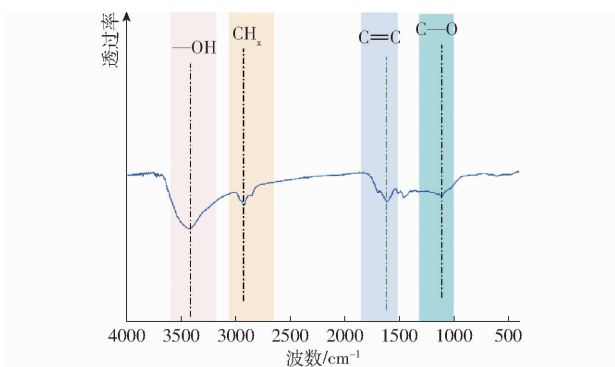


图1 HPB 的 FTIR 曲线

Fig.1 FTIR curves of HPB

1.4 SAC 砂浆样品制备

本研究采用的硫铝酸盐水泥(SAC)是山东云鹤新材料有限公司的成品水泥, 是以适当成分的生料经煅烧所得的无水硫铝酸钙和硅酸二钙为主要矿物成分的水泥熟料和石灰石、适量石膏共同磨细制成的, 是一种早期强度高、水硬性胶凝材料。

现有生物炭改性水泥基材料研究表明, 木质类生物炭仅在 0~5% 低掺区间可发挥孔隙填充、内养护、水化成核等正向改性作用; 掺量超过 5% 时易发生颗粒团聚、引入大量界面薄弱区, 显著劣化砂浆力学性能^[25-26]。本研究 HPB 由氨糖制药污泥与果木枝条共炭化制备, 灰分含量高达 34.43%, 高灰分会进一步加剧高掺量下的团聚缺陷^[27-28], 因此本研究优先选取 0~5% 低掺区间开展实验^[25-26]; 综合同类生物质炭改性硫铝酸盐水泥实验常用梯度设计, 初步设置 1%、3%、5% 3 组掺量梯度开展探索研究。SAC 与砂子的质量比为 1:2.5, 水与 SAC 的质量比为 0.45:1; 将 HPB 掺入 SAC 中, HPB 掺量分别为 SAC 总质量的 1%、3%、5%, 不同掺量砂浆分别记为 HPB-SAC 1、HPB-SAC 3、HPB-SAC 5; 同时设置未添加 HPB 的样品作为对照组(记为 SAC)。将 HPB 与水混合后静置 1 h; 将 450 g SAC、标准砂以及配制好的炭水混合物加入搅拌桶, 以 450 r/min 的转速充分搅拌 3 min, 直至混合物均匀。将搅拌均匀的混合物倒入标准三联模具中, 并进行轻微振动以去除内部残留空气; 制备好的样品连同模具先固化 3 h 然后脱模, 放入恒温、恒湿的标准养护室内, 分别进行 1、3、7、28 d 的浸水养护。样品达到设计固化龄期后, 分别对其进行特性测试, 分析不同 HPB 掺量及不同养护龄期对 SAC 砂浆性能的影响。

1.5 砂浆在硫酸盐溶液中的干湿循环实验

经强度测试, 选择 HPB-SAC 1 砂浆为实验组;

不添加 HPB 的砂浆(SAC)为对照组。按照 1.2 节中的方法制备砂浆并养护 28 d 后, 进行砂浆在硫酸盐溶液中的干湿循环实验。参考岩土工程领域的相关文献, 使用浓度高于原位盐离子平均含量的盐溶液是加速离子迁移和化学反应过程的常用方法。这种方法可以在有限的实验时间内观测到明显的侵蚀深度和浓度梯度^[29]。因此本研究选取质量分数为 10% 的 Na_2SO_4 溶液作为干湿循环溶液。循环条件为: 单次循环 8 h, 3 次循环/d, 共进行 150 次循环, 每 10 次循环更换一次溶液。具体操作步骤如下: ①浸没 3 h: 试件立式浸没于 PVC 栅篮, 保证四周液流速度 0.5 m/s (采用磁力循环泵)。②排液 15 min: 提起栅篮, 斜置 30°, 表面自由滴落, 控制室温 (20 ± 2) °C。③烘干 4 h: 强制通风, 烘箱 (60 ± 2) °C, 风速 1 m/s, 试件表面温度达 58 °C 开始计时, 相对湿度小于等于 30%, 保证 4 h 内质量降至恒定质量 ($\Delta m \leq 0.05\%$ /h)。④冷却 45 min: 移入 (20 ± 2) °C、(50 ± 5)% 环境, 强制通风冷却至室温, 立即开始下一循环。选取 0、30、60、90、120、150 次循环后的砂浆进行特性测试, 对照组与实验组砂浆分别命名为 SAC-X 和 HPB-SAC-X (其中 X 为循环次数)。

1.6 HPB-SAC 砂浆性能测试

1.6.1 强度测试

采用 40 mm × 40 mm × 160 mm 的标准长方体试样, 测试龄期 1、3、7、28 d 时 HPB-SAC 砂浆及其对照组的强度性能。抗压强度和抗折强度测试由伺服液压实验机(YAW-2000, MTS 公司, 美国)进行, 抗折与抗压测试加载速度分别为 50 N/s 与 2.4 kN/s。硫酸盐干湿循环实验中, 按相同方法测量 0、30、60、90、120、150 次循环后砂浆的力学性能。

1.6.2 表观分析和质量变化率分析

为了分析砂浆在硫酸盐干湿循环过程中物理劣化特性, 记录 90、120、150 次循环后砂浆的宏观形貌特征, 进行表观分析; 分析 0、30、60、90、120、150 次循环后砂浆质量变化率, 每 30 次干湿循环周期后在砂浆干燥条件下称量样品质量, 计算质量变化率, 测量精度为 0.01 g, 计算公式为

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_t} \times 100\%$$

式中 Δm ——砂浆质量损失率, %

m_0 ——砂浆初始干质量, g

m_t ——砂浆在硫酸盐干湿循环后剩余的干质量, g

1.6.3 理化特性分析

使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra 55) 观察不同 HPB 掺量和不同水化反应时间下的 HPB-

SAC 砂浆样品的微观形貌。使用热重分析仪 (TG, TGA/DSC1, Netzsch) 测定样品的热稳定性和组成成分。通过 X 射线衍射仪 (XRD, PAnalytical Aeris) 检测样品的结晶相, 并分析腐蚀及水化反应过程中水化反应产物的变化。进行上述测试前, 需将砂浆样品粉碎后浸泡在异丙醇中以终止其水化反应, 40℃ 下干燥 24 h 后研磨样品并过 200 目筛网。

2 不同 HPB 掺量对 HPB - SAC 砂浆理化特性影响实验结果分析

2.1 力学性能分析

图 2 展示了不同 HPB 掺量和不同水化反应时间下 HPB - SAC 砂浆抗折及抗压强度的变化。由图 2a 可知, 掺入 HPB 对 SAC 砂浆的抗折强度提升较小。由图 2b 可知, 水化反应时间相同条件下, 抗压强度均随生物炭 (HPB) 掺量的增加呈先增加后减少的趋势。当掺量在 1% ~ 3% 时, 强度达到峰值; 掺量为 5% 时, 强度开始下降。当 HPB 在 SAC 砂浆中的掺量相同时, 随着水化反应时间的延长抗压强度呈增加趋势。

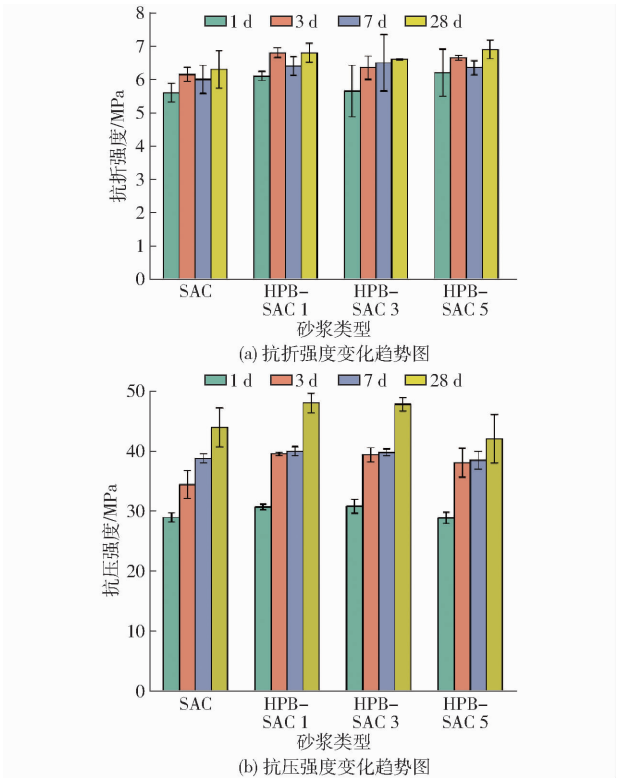


图 2 不同 HPB 掺量的 HPB - SAC 砂浆力学性能
Fig. 2 Effects of different HPB contents on mechanical properties of HPB - SAC mortar

如图 2b 所示, 水化反应第 28 天时 HPB - SAC 1 砂浆的抗压强度最高, 达到了 48 MPa, 相较于 SAC 砂浆的抗压强度增长了 9.1%, 提升效果显著, 这可能是由于 HPB 的掺入增加了砂浆微观结构密实度。

此外, 通过误差分析可知, 相较于 SAC 砂浆, HPB - SAC 1 砂浆平行组抗压强度、抗折强度差异较小, 原因可能是 HPB - SAC 1 砂浆中添加的 HPB 的比表面积、孔隙结构及官能团更适宜调节水泥水化反应, 适宜的比表面积可为水泥水化反应成核提供位点; 丰富的孔隙结构可先储存水分, 随着反应进行逐渐释放从而为水泥后期水化反应提供充足的反应物之一 (水分); HPB 及水泥中的官能团相互作用亦可使水泥与生物炭形成交联结构; 这些特性均有利于强度的稳定^[30]。而当 HPB 掺量达到 5% 时, 其砂浆平行组抗压强度差异显著增大, 且与其他掺量相比抗压强度显著降低, 这一现象可归因于高掺量下生物炭易发生聚集效应, 导致砂浆内部结构不均匀, 进而使得平行组砂浆的强度波动加剧, 也导致了抗压强度的下降。

从改性机理层面分析, 若设置低于 1% 的 HPB 掺量, 体系内生物炭总量不足, 可储存养护水的孔隙、水化产物成核位点数量不足, HPB 填充基体原生孔隙、调控钙矾石均匀生长的正向效应难以充分发挥^[31]; 已有相关研究证实, 0.5% 及以下低掺木质生物炭对硫酸盐砂浆强度、抗硫酸盐侵蚀性能提升幅度微弱^[32]。当掺量提升至 1% 时, HPB 的内养护、孔隙填充、诱导稳定方解石生成多重协同效应达到峰值; 掺量超过 1% 后, 炭颗粒团聚、界面缺陷增多等负面效应逐步凸显, 3%、5% 掺量组抗压强度依次降低。综合宏观力学性能、微观物相与形貌表征结果, 可判定 1% 为本实验体系最优掺量。因此, 选取 1% HPB 掺量组进行后续的硫酸盐干湿循环实验。

2.2 热稳定性分析

图 3 展示了不同 HPB 掺量和不同水化反应时间下各砂浆的热重曲线 (DTG)。如图 3 所示, 样品的 DTG 曲线显示出明显的钙矾石 (AFt) (80 ~ 150℃) 和氢氧化铝 (AH₃) (200 ~ 300℃) 及 CaCO₃ (600 ~ 800℃) 失重峰。由图 3b 可知, 水化反应第 3 天时 SAC 砂浆钙矾石含量显著高于其他组, 由图 3d 可知, 经过 28 d 水化反应后各组钙矾石的含量差异减少。HPB 具有高比表面积和多孔结构, 能够吸附部分游离水, 延缓前期水化反应; 但 HPB 吸附的游离水会在水化反应后期释放出来, 促进后期水化反应。对比图 3a、3b、3c、3d, 未掺入 HPB 的 SAC 砂浆前期钙矾石的生成量较快, 相较于水化反应第 1 天, 水化反应第 3 天的钙矾石含量显著增加, 但其后期增长减缓。钙矾石的快速形成不利于其基质结构密实度发展, 从而导致 SAC 砂浆后期强度低于其他掺量下的强度。

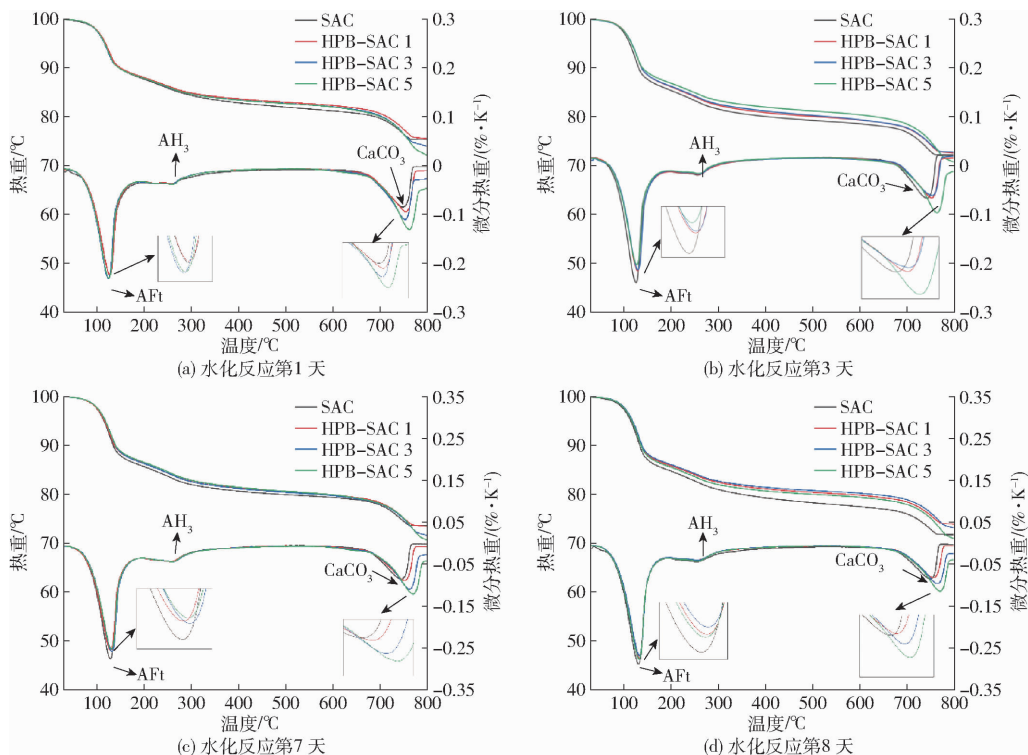


图 3 不同 HPB 掺量下砂浆的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curves of mortar with different HPB contents

热重结果显示,不同水化反应龄期内的 AH_3 含量几乎相同,这说明 HPB 的加入并没有显著影响 AH_3 的生成。不同的是,碳酸钙的 DTG 峰值存在显著差异,随着 HPB 掺量的增加其峰值高度有所增加,且峰值向高温移动,说明 HPB 的掺入提升了碳酸钙的热稳定性。HPB 的碱性和高比表面积显著影响了碳酸钙的成核与结晶过程,促进了热稳定性更高的方解石晶型的生成。部分方解石晶体能够填充砂浆内部的微小孔隙,提高材料的致密性,并改善水泥基体与骨料之间的界面过渡区结构^[33],从而有利于提升砂浆的强度。

2.3 物相成分分析

图 4 展示了不同 HPB 掺量、不同养护时间条件下 HPB-SAC 砂浆的 XRD 曲线。从图 4 可以看出,随着水化反应龄期的增加,同一掺量下,SAC 砂浆和 HPB-SAC 砂浆中钙矾石的峰强均显著增加。由图 4a、4b、4c 可以看出,在同一水化反应龄期内,不同 HPB 掺量下 HPB-SAC 砂浆的钙矾石峰强无显著差异;由图 4d 可以看出,相较于水化反应前期(1~7 d),水化反应后期(第 28 天)实验组钙矾石含量显著增长,表明 HPB 的掺入促进了后期水化反应。生物炭具有丰富的孔隙及较大的比表面积,这些特性能够为水泥水化反应产物提供优良的异相成核位点^[34],能够达到调控砂浆水化反应的作用。图 4d 显示水化反应第 28 天时,HPB-SAC 5 砂浆的钙矾石峰值高于其余各组;但其抗

压强度却较低(图 2b),原因可能是 HPB 的过量掺入导致了 HPB-SAC 5 砂浆中钙矾石晶体的过度生长,造成破坏性膨胀,伴随着砂子与水泥基体之间粘结效果的减弱,导致砂浆力学性能降低^[35]。这种反比关系强调,虽然 HPB 能增强水化反应动力学,但必须优化其总体掺量,以平衡积极的微观化学效应与有害的宏观结构缺陷。随水化反应龄期和 HPB 掺量的增加,各组碳酸钙(方解石)的含量逐步上升,碳酸钙含量上升主要与 HPB 成分的引入及碳化反应增强有关,这与热重测量结果相吻合。

在 SAC 砂浆体系中,钙矾石含量过低会导致内部结构不够紧密,而钙矾石含量过高会造成膨胀破坏。此外,钙矾石晶体的均匀、微晶生长也影响砂浆宏观强度。钙矾石微晶更倾向于填充孔隙而非引起宏观膨胀破坏^[34]。结合 TG 分析,HPB-SAC 1 砂浆水化反应过程中钙矾石含量稳定增长,且水化反应后期含量适中,两者共同提升了 HPB-SAC 1 砂浆的强度。

2.4 表面微观结构分析

图 5 展示了 HPB-SAC 1 砂浆水化反应 1、3、7、28 d 以及不同 HPB 掺量下砂浆水化反应 28 d 的微观形貌结构。由图 5a~5d 可知,1% HPB 掺量下,随水化反应时间的延长,HPB-SAC 1 砂浆的微观结构呈现从松散到致密变化,水化反应产物逐渐增多。从图 5b 可以看出,第 3 天时钙矾石含量较少,

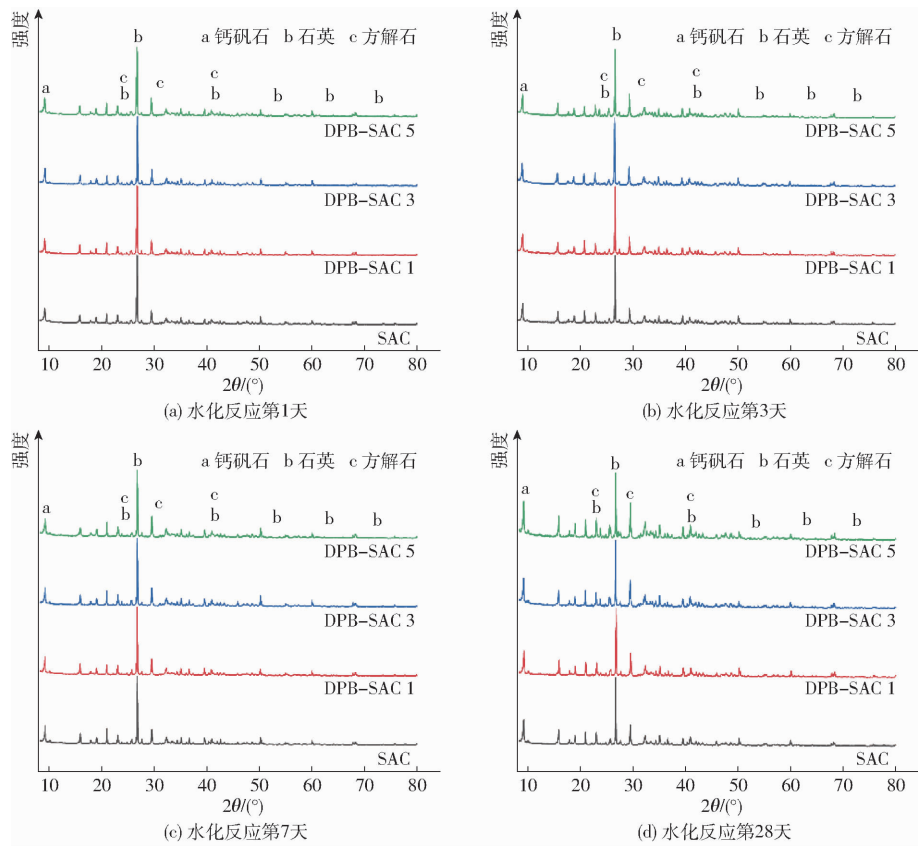


图 4 不同 HPB 掺量下砂浆的 XRD 曲线

Fig.4 XRD patterns of mortar with different HPB contents

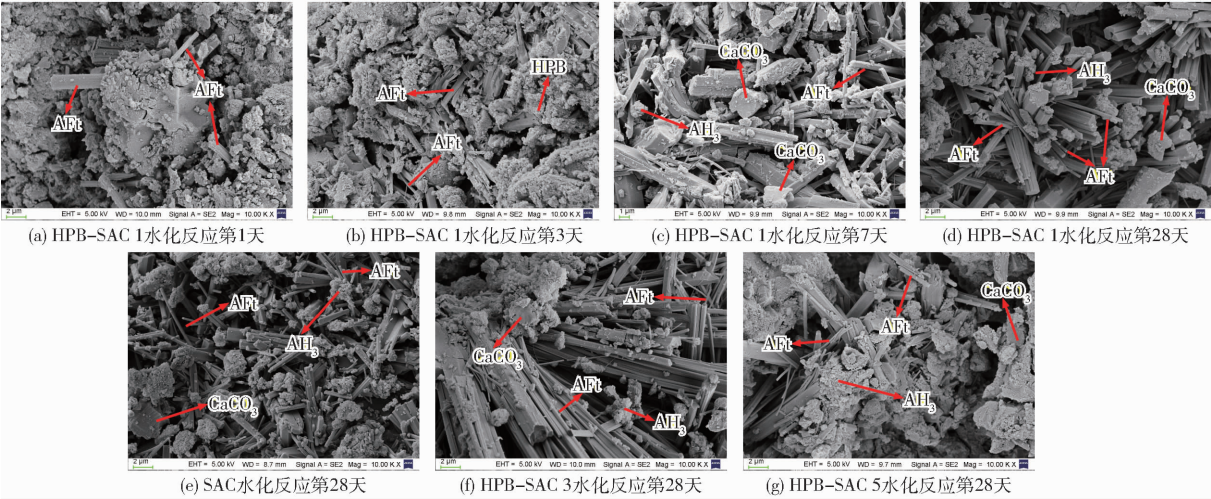


图 5 不同 HPB 掺量和不同水化反应时间条件下 HPB-SAC 砂浆的 SEM 图

Fig.5 SEM images of HPB-SAC mortar under different HPB contents and hydration ages

砂浆内存有裸露 HPB 颗粒,此时 HPB 还未与砂浆充分融合;图 5c 中未见裸露 HPB 颗粒,主要是由于随着水化反应的进行,HPB 颗粒逐渐被水化反应产物充分填充包裹^[15];对比图 5b、5c 可以看出,水化反应 3~7 d 期间钙矾石生成较快,能相互搭接形成连续的骨架网络,使得砂浆抗压强度随龄期稳定增长。水化反应 28 d 后微观结构更加致密,形成了以棒状钙矾石为核心骨架主体,AH₃等凝胶填充的微观形貌。HPB 具有较高的比表面积以及稳定的碳

骨架结构,使其可以存储足够的水分,并在水泥水化反应后期稳定释放存储的水分,使得水化反应持续进行,促使 HPB 与钙矾石相互交联,从而形成密实的内部结构,有利于砂浆后期强度增加^[32]。

从图 5d~5g 可以看出,所有砂浆样品都能观察到主体水化反应产物钙矾石。图 5e 显示出对照组微观结构较为松散,有部分未水化反应颗粒附着在钙矾石骨架表面。对比图 5d、5f 可知,生物炭掺量为 1%、3% 时,砂浆基体呈现出相似的微观结构形

貌,体系内均生成大量钙矾石晶体,但二者晶体发育形态存在显著差异。其中,HPB-SAC 1 砂浆钙矾石晶体以团簇状结构密集分布;而 HPB-SAC 3 砂浆的钙矾石晶体则呈现出典型的放射状生长特征,晶体排布与发育状态更为规整。由图 5g 可以看出,当生物炭掺量提升至 5% 时,砂浆微观结构发生劣化,与低掺量组结构特征存在显著差异。砂浆基体内部形成以凝胶相与钙矾石、生物炭颗粒相互包裹的核心区域,而该区域外围基体出现明显开裂现象。究其成因,是生物炭掺量过高引发颗粒团聚,且生物炭自身强吸水特性加剧了水分分布不均,进而导致生物炭团聚区域周边基体水分匮乏,阻碍了水化反应的正常进行,诱发了微裂缝的产生,导致砂浆力学强度下降^[36]。

3 硫酸盐干湿循环对 HPB-SAC 砂浆耐久性影响实验结果分析

3.1 力学性能分析

图 6 展示了对照组 (SAC) 和实验组 (HPB-SAC)

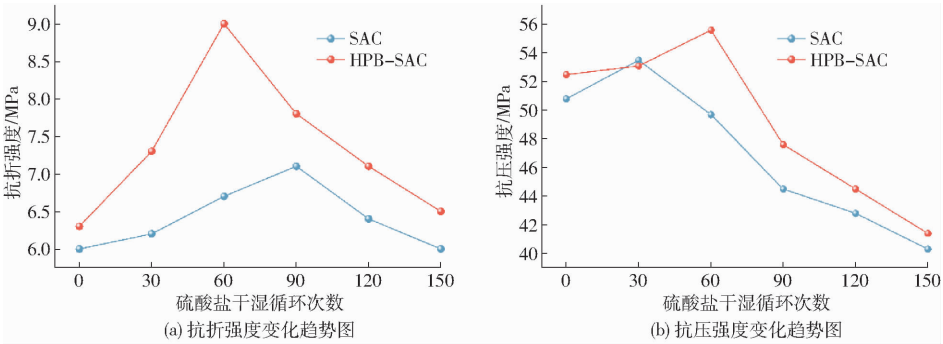


图 6 砂浆力学性能随硫酸盐干湿循环次数变化曲线

Fig. 6 Evolution of mechanical properties of mortar with sulfate dry-wet cycle times

在干湿循环早期阶段,多次干湿循环和高温干燥促进了砂浆的进一步水化反应,产生的水化反应产物填充到砂浆基体中,使 HPB-SAC 砂浆的密实程度增加,导致抗压强度增加^[37]。干湿循环第 60 次后,水泥基体原本组分水化反应基本停止,强度不再显著提高。随着干湿循环次数的增加,砂浆表面溶液中的硫酸根离子逐渐渗入砂浆基体内部,促进了更多高结晶性钙矾石在砂浆内部形成,随着更多钙矾石的形成其在砂浆内部产生膨胀应力,导致砂浆表观微裂缝产生,进而导致强度下降。

3.2 表观形貌及质量变化率分析

图 7 展示了 HPB-SAC 砂浆和 SAC 砂浆分别经过 90、120、150 次干湿循环后的表面宏观形貌。如图 7a 所示,砂浆在经过 90 次干湿循环后开始出现表面被腐蚀的现象;相较于实验组 (HPB-SAC-90),SAC-90 砂浆表面呈现一定程度上的砂化现

SAC) 砂浆抗折强度及抗压强度随硫酸盐溶液干湿循环次数的变化。从图 6a、6b 可以看出,随硫酸盐干湿循环次数的增加抗折强度及抗压强度均呈现先增加后降低的趋势。经过 150 次干湿循环后,HPB-SAC-150 砂浆的抗折强度相较于 HPB-SAC-0 砂浆升高了 3.17%,且高出 SAC-150 砂浆 8.30%。SAC 砂浆和 HPB-SAC 砂浆分别在干湿循环第 90 次和第 60 次时达到最大抗折强度;在达到抗折强度峰值时,相较于 SAC-0 砂浆的抗折强度,SAC-90、HPB-SAC-60 砂浆的抗折强度分别增加了 18.33% 和 50.00%。经过 150 次干湿循环后,与未经过循环的同一砂浆相比,SAC-150 砂浆和 HPB-SAC-150 砂浆的抗压强度均降低,但 HPB-SAC-150 砂浆的抗压强度仍然比 SAC-150 砂浆高 2.48%。SAC 砂浆和 HPB-SAC 砂浆分别在干湿循环第 30 次和第 60 次时达到最大抗压强度,相较于 SAC-0 砂浆的抗压强度,SAC-30 砂浆和 HPB-SAC-60 砂浆的抗压强度分别增加了 5.31% 和 5.91%。

象,表面粘结性遭到破坏,整体表现为以密集小孔为主的疏松多孔形貌;HPB-SAC-90 则保留了良好的表面粘结完整性,仅存在部分孤立大孔;且两组砂浆均未出现砂浆剥落、骨料裸露等现象。如图 7b 所示,经过 120 次干湿循环后,SAC-120 砂浆表面粘结完整性受到显著破坏,出现砂浆剥落和明显砂化的现象;HPB-SAC-120 砂浆仍能保留表面粘结完整性,部分区域存在轻微粉化特征,表面孤立性大孔数量增多,但孔之间没有出现连通现象。如图 7c 所示,经过 150 次干湿循环后,SAC-150 砂浆表观劣化特征突出,腐蚀孔隙连通性强并形成明显的渗透通道,出现裸露骨料且有明显的边角剥落现象;HPB-SAC-150 砂浆表面仍相对完好,保持了良好的表面粘结完整性,仅在部分区域存有砂化现象,无明显剥落现象。经过 150 次干湿循环后,SAC-150 砂浆与 HPB-SAC-150 砂浆表面均无明显裂隙出

现。总体而言,HPB 的掺入增强了 HPB - SAC 砂浆表面完整性的保留度,抑制了砂浆内部和表面孔隙扩张、砂浆脱落等表面劣化现象出现。

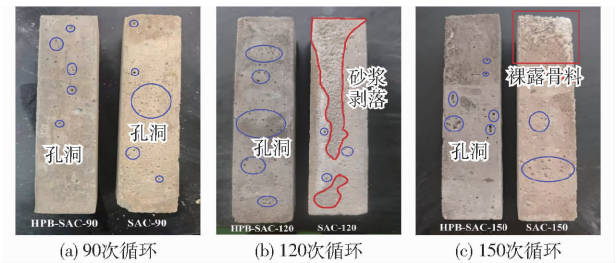


图 7 不同干湿循环次数后砂浆表面观测图
Fig. 7 Surface morphology of mortar after different dry - wet cycles

图 8 展示了 0 ~ 150 次干湿循环中 SAC 砂浆和 HPB - SAC 砂浆的质量变化率。如图 8 所示,HPB - SAC 砂浆和 SAC 砂浆的质量变化率均呈先增加后降低的趋势。经过 150 次干湿循环,SAC - 150 砂浆和 HPB - SAC - 150 砂浆的质量变化率分别为 - 2. 35% 和 - 1. 09%。SAC 砂浆和 HPB - SAC 砂浆分别在第 30 次干湿循环和第 60 次干湿循环时质量变化率达到峰值,分别增加了 1. 53 个百分点和 1. 70 个百分点。结合表面宏观形貌分析,干湿循环初期砂浆的质量显著提升,主要是由于在干湿循环过程中 SO_4^{2-} 逐渐渗入砂浆内部生成钙矾石;而在干湿循环后期,钙矾石的过度生长会造成砂浆的分层、剥落,甚至破坏^[37],导致质量减少。HPB 的掺入有效抑制了循环过程中孔隙的扩张,有利于保留砂浆表面的完整性,从而减少了 SO_4^{2-} 离子的侵蚀,减缓了前期质量增长与后期质量损失。

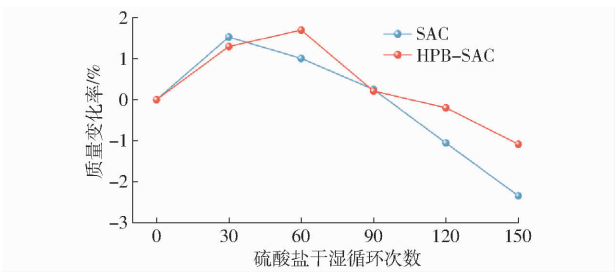


图 8 砂浆质量变化率随硫酸盐干湿循环次数的变化曲线
Fig. 8 Mass change rate of mortar with sulfate dry - wet cycle times

结合抗压强度与质量变化率分析,砂浆抗压强度先升高后降低的趋势及变化节点与砂浆质量的变化趋势及节点相似。SAC 砂浆在前 30 次干湿循环中质量快速上升主要是由于该过程中钙矾石的快速形成,从而使质量增加;随着钙矾石不断快速形成并快速积累,砂浆内部产生膨胀效应,进而导致微裂缝产生,导致更多硫酸根离子侵入,加剧了砂浆被腐蚀

的程度,使得 30 次干湿循环后的抗压强度急剧下降。HPB 的掺入能够达到填补砂浆内部孔隙的作用^[34],同时能够为钙矾石提供均匀生长的成核位点,使 HPB - SAC 砂浆内部更加密实,从而能够抑制 SO_4^{2-} 的侵入;同时 HPB 的掺入能够缓解钙矾石过度生长膨胀,提升砂浆抗压强度的同时延缓了内部结构的劣化,使得 HPB - SAC 砂浆的耐腐蚀性增强。

3.3 物相成分分析

3.3.1 XRD 分析

不同硫酸盐干湿循环次数下 HPB - SAC 砂浆和 SAC 砂浆的 XRD 曲线如图 9 所示。从图 9a、9b 可以看出,在循环过程中,石英衍射峰强度各组无显著差异,这表明硫酸盐干湿循环腐蚀过程中石英结构保持相对稳定。随着干湿循环次数的增加,SAC 砂浆与 HPB - SAC 砂浆的钙矾石特征峰强度均显著提高;这主要是由于循环过程中硫酸根离子逐步渗入到砂浆基体中,与水泥中的钙离子发生反应生成钙矾石晶体。经过 150 次干湿循环后,HPB - SAC - 150 砂浆的钙矾石峰强度显著低于 SAC - 150 砂浆的峰强度,表明 HPB 的掺入有效减缓了干湿循环后期钙矾石的生成,从而能够缓解钙矾石生长膨胀所引起的内部应力,使 HPB - SAC 砂浆内部结构更加致密稳定。结构的致密化有利于阻止硫酸根离子侵入,减少其对 HPB - SAC 砂浆微观结构的破坏,从

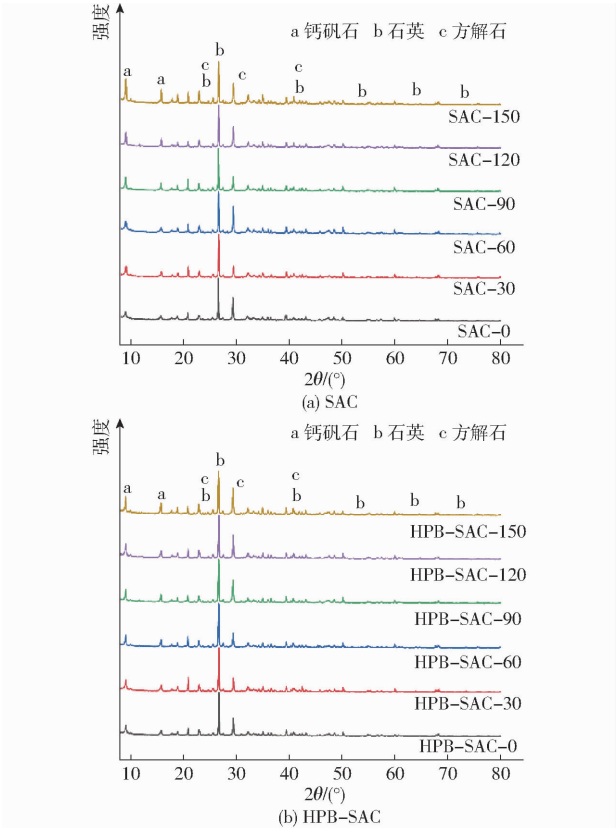


图 9 不同干湿循环次数下砂浆的 XRD 曲线
Fig. 9 XRD patterns of mortar under different dry - wet cycles

而提高了砂浆抵抗硫酸盐侵蚀的能力,使 HPB - SAC 砂浆在硫酸盐干湿循环条件下的耐久性更强。由图 9 可知,对应循环次数下,与 SAC 砂浆相比,HPB - SAC 砂浆的方解石 (CaCO_3) 峰强更高,表明 HPB 的掺入提高了碳酸钙结晶度,也有利于提高砂浆基体的密实度^[38]。

3.3.2 热重分析

图 10 展示了不同干湿循环次数对砂浆热稳定性的影响。如图 10 所示,DTG 曲线中观察到 3 个明显的失重峰,分别对应 AFt ($80 \sim 150^\circ\text{C}$)、 AH_3 ($200 \sim 300^\circ\text{C}$) 和 CaCO_3 ($600 \sim 800^\circ\text{C}$) 的热重峰。由图 10a、10b 可以看出,随着干湿循环次数的增加,SAC 砂浆与 HPB - SAC 砂浆的钙矾石含量均显著增加;150 次干湿循环后,SAC - 150 砂浆中钙矾石的失重峰值显著高于 HPB - SAC - 150 砂浆中钙矾石的失重峰,这与 XRD 结果一致。这进一步证明了 HPB 的掺入抑制了干湿循环过程中钙矾石的过度生长膨胀,延缓了砂浆内部结构的劣化。

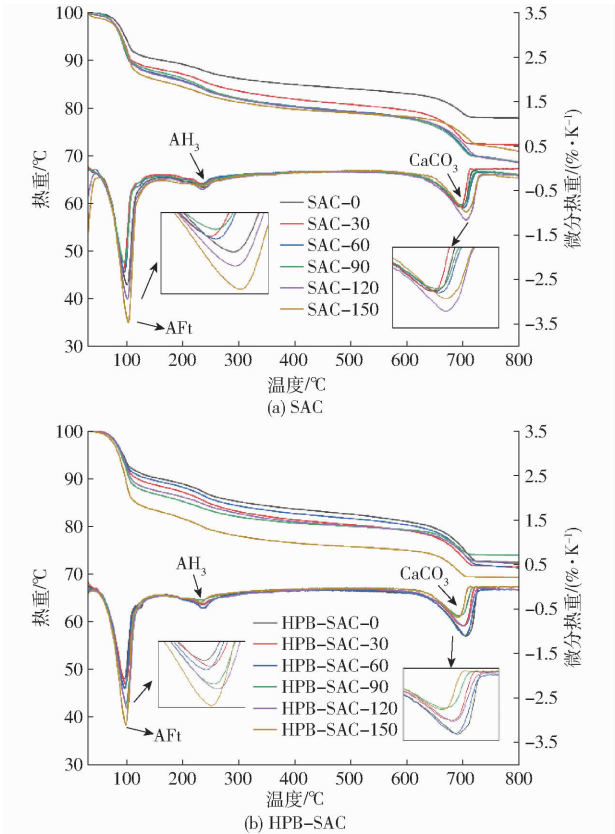


图 10 不同干湿循环次数下砂浆的热重曲线
Fig. 10 Thermogravimetric curves of mortar under different dry - wet cycles

在碳酸钙失重峰区间,HPB - SAC - 150 砂浆的失重率相较 SAC - 150 砂浆更低,这主要是由于 HPB 的掺入优化了孔隙结构,吸附部分游离二氧化碳,降低了砂浆的碳化速率,减少了碳酸钙的生成量;结合 XRD 结果(图 9),结晶度更高的碳酸钙颗

粒填充在水泥基体中,有助于减少砂浆的孔隙率和渗透性,从而提高砂浆对硫酸根离子等侵蚀性离子的抵抗力^[14]。

3.4 表面微观结构分析

图 11 展示了干湿循环前和 150 次干湿循环后 SAC 砂浆与 HPB - SAC 砂浆的表面微观结构。由图 11a、11c 可以看出,干湿循环前 SAC 砂浆与 HPB - SAC 砂浆均具有良好的水化反应结构,棒状钙矾石作为核心骨架主体, AH_3 等凝胶填充在骨架间,且 HPB - SAC 砂浆有 HPB 填充使其结构更加致密。从图 11b 可以看出,经过 150 次干湿循环,SAC - 150 砂浆中钙矾石晶体显著增长变粗,部分晶体表面出现裂隙,并出现明显孔洞;这表明在干湿循环条件下硫酸根离子的侵入会导致钙矾石过度生长,从而造成膨胀损坏等现象,进而导致了 SAC - 150 砂浆的抗压强度比 SAC - 0 砂浆低。对比图 11b、11c、11d 可以看出,经过 150 次干湿循环后,相较于 HPB - SAC - 0 砂浆,HPB - SAC - 150 砂浆的钙矾石数量显著增加;相较于 SAC - 150 砂浆,HPB - SAC - 150 砂浆的钙矾石数量增加仍呈现细棒状结构,保留了相对完整的钙矾石网络结构使得其致密性更强;同时 AH_3 等胶体及碳酸钙等晶体填充在 HPB - SAC - 150 砂浆的钙矾石缝隙中,亦使得其微观结构更加致密。HPB 的掺入还可以提供成核点位促进 AH_3 等凝胶的聚合生长^[9],增加砂浆基体内部的致密性,对阻碍硫酸根离子侵蚀具有关键作用。因此,相较于 SAC - 150 砂浆,HPB - SAC - 150 砂浆具有更高的抗折强度和抗压强度,表现出更好的抗硫酸盐干湿循环劣化性能。

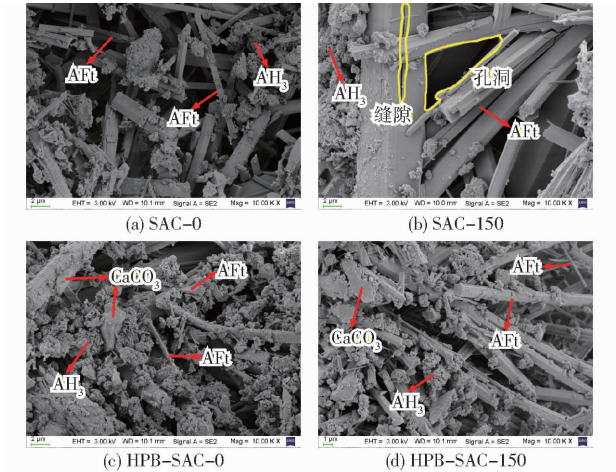


图 11 不同干湿循环次数条件下砂浆的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of mortar under different dry - wet cycles

4 结论

(1)提出了一种有机固体废弃物制备水热-热

解生物炭 (HPB) 用于改善硫铝酸盐胶凝材料强度及干湿持久性的高值化利用新途径。在 1% ~ 5% 掺量范围内,随 HPB 掺量的增加,HPB - SAC 砂浆的抗压强度呈先增加后减少的趋势,其中 HPB - SAC 1 砂浆 (HPB 掺入量 1%) 的抗压强度最高,水化反应第 28 天抗压强度达 48 MPa,较对照组 SAC 砂浆提升 9.1%。

(2)HPB 可延缓钙矾石的早期生成、促进 HPB - SAC 砂浆后期水化反应,同时调控碳酸钙成核结晶,生成热稳定性更高的方解石;HPB - SAC 1 砂浆可形成钙矾石骨架与 HPB 孔隙交联的致密微观结构,氢氧化铝凝胶均匀填充孔隙,未水化反应颗粒极少。

(3)1% HPB 的掺入提升了 SAC 砂浆在硫酸盐干湿循环下的耐久性,使 HPB - SAC 砂浆力学性能下降与质量损失较 SAC 砂浆延后 30 个循环周期;150 次干湿循环后,HPB - SAC - 150 砂浆仅出现轻微砂化,质量损失 1.09%,而 SAC - 150 砂浆出现骨料裸露、砂浆剥落,质量损失 2.35%,且 HPB - SAC 砂浆抗折强度保持稳定,抗压强度劣化幅度与 SAC 砂浆相近但峰值出现时间更晚。

(4)HPB 一方面可显著降低循环过程中钙矾石的生成量,减少内部膨胀应力引发的劣化;另一方面可优化孔结构、降低砂浆碳化速率,生成高结晶度方解石填充基体孔隙,降低渗透性,增强对硫酸根离子的阻隔能力。

参 考 文 献

[1] Zhang J, Wei J, Guo C L, et al. The spatial distribution characteristics of the biomass residual potential in China[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 338: 117777.

[2] Sri S S, Palanivelu K, Ramachandran A, et al. Biochar from biomass waste as a renewable carbon material for climate change mitigation in reducing greenhouse gas emissions: a review[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020, 11(5): 2247 - 2267.

[3] Senadheer S S, Gupta S, Kua H W, et al. Application of biochar in concrete-a review[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 143: 105204.

[4] 杨慧华,刘红叶,张晗,等. 果菜秸秆生物炭吸附设施土壤硝态氮性能与机制研究[J]. 农业机械学报,2024,55(5): 386 - 394.

Yang Huihua, Liu Hongye, Zhang Han, et al. Adsorption of nitrate nitrogen by solanaceous vegetables straw-derived biochar [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(5):386 - 394. (in Chinese)

[5] 刘冬冬,李金铭,赵博骏,等. 秸秆水热炭与热裂解炭结构表征及铅吸附机制研究[J]. 农业机械学报,2020,51(12): 304 - 314.

Liu Dongdong, Li Jinming, Zhao Bojun, et al. Pb²⁺ Absorption mechanism and structure characterization of hydrochar and pyrochar from straw [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(12):304 - 314. (in Chinese)

[6] Zhang Y, He M, Wang L, et al. Biochar as construction materials for achieving carbon neutrality[J]. Biochar, 2022, 4(1): 59.

[7] Du S, Zhang Q, Ye W, et al. Advancing hydrochar production and application: a critical examination of microwave irradiation and blended feedstocks synergy[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 426: 139049.

[8] Bever C G, Coronella C J. Carbon sequestration potential of manure-derived hydrochar aided by secondary stabilization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(14): 5705 - 5715.

[9] 张进红,林启美,赵小蓉,等. 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性分析与评价[J]. 农业机械学报,2018, 49(11):298 - 305.

Zhang Jinhong, Lin Qimei, Zhao Xiaorong, et al. Physico-chemical characteristics and evaluation of cow manure hydrochar at different carbonization temperatures and durations[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(11): 298 - 305. (in Chinese)

[10] Luo Y, Lan Y, Liu X, et al. Hydrochar effectively removes aqueous Cr(VI) through synergistic adsorption and photoreduction [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 317: 123926.

[11] Ercan B, Alper K, Ucar S, et al. Comparative studies of hydrochars and biochars produced from lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization, torrefaction and pyrolysis[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 109: 101298.

[12] Wang Q, Li Y, Yu Z, et al. Highly porous carbon derived from hydrothermal-pyrolysis synergistic carbonization of biomass for enhanced CO₂ capture[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 673: 131787.

[13] Ali M A, Chambers C, Reza M T, et al. Application of corn stover derived pyrolyzed hydrochars for efficient phosphorus removal from water: influence of pyrolysis temperature[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2024, 18: 100613.

[14] Lin X, Li W, Guo Y, et al. Biochar-cement concrete toward decarbonisation and sustainability for construction: characteristic, performance and perspective[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 419: 138219.

[15] Chen L, Zhang Y, Wang L, et al. Biochar-augmented carbon-negative concrete[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133946.

[16] Su Y, Meng Y, Xu W, et al. Microbial-induced carbonate precipitation doubles chloride binding capacity of biochar in cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2025, 493: 143141.

[17] Metalssi O O, Touhami R R, Barberon F, et al. Understanding the degradation mechanisms of cement-based systems in combined chloride-sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 2023, 164: 107065.

[18] Tao Y, Rahul A V, Mohan M K, et al. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 137: 104908.

[19] Yin G J, Li L B, Wen X D, et al. Numerical modelling on moisture and sulfate ion transport in unsaturated concrete slab under dry-wet cycles[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 89: 109296.

[20] Long Z, Long G, Tang Z, et al. Hydration, strength, and microstructure evolution of Portland cement-calcium sulphoaluminate cement-CSH seeds ultra-early strength cementitious system[J]. Construction and Building Materials, 2024, 430: 136492.

[21] Chai H, Liu S, Zhao L, et al. Enhancing sulfate resistance of sulfate-aluminate cement grouting material through acrylamide in-situ polymerization modification[J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133799.

[22] Chen T, Yang Z, Liu H, et al. Effect of biochar characteristics on freeze-thaw durability of biochar-cement composites[J]. Journal of Building Engineering, 2025, 102: 111959.

[23] Song N, Li Z, Wang S, et al. Biochar as internal curing material to prepare foamed concrete[J]. Construction and Building Materials, 2023, 377: 131030.

[24] Zhu X, Zhang Y, Chen L, et al. Bonding mechanisms and micro-mechanical properties of the interfacial transition zone (ITZ) between biochar and paste in carbon-sink cement-based composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 139: 105004.

[25] Zhang J Z, Wei G S, Yang D K, et al. Investigation of sludge-based iron-biochar material derived for cement: composites performance, hydration mechanism, and sustainability[J]. Construction and Building Materials, 2025, 474: 141099.

[26] Li M D, Liang J Y, Zhu X H, et al. Progressive development of cracks in biochar-cement composites through multiscale analysis[J]. Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering, 2025, 40(30): 5952 – 5971.

[27] Sun H L, Qing L B, Zhang Z K, et al. Biochar-cementitious materials: performance, carbon absorption and application[J]. Journal of Building Engineering, 2025, 111: 113264.

[28] Sanchez L M, Gaitan I M, Rubia M A D L, et al. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludge: plant growth effects of hydrochar and biochar[J]. Biomass and Bioenergy, 2026, 204: 108424.

[29] Qiu X, Chen W, Yuan J, et al. Equivalent relationship of accelerated corrosion based on the chloride ion diffusion property in calcium sulfoaluminate cement-based pastes[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2024, 152: 107283.

[30] Wang D, Jantwal A, Kaynak E, et al. Promoting internal curing in concrete by replacing sand with sustainable biochar[J]. Case Studies in Construction Materials, 2025, 22: e04542.

[31] Pokorny J, Ševčík R, Zarybníčka L, et al. Softwood-based biochar in the design of cement-blended binders with advanced properties[J]. Buildings, 2025, 15(11): 1949.

[32] Chen L, Zhou T, Yang J, et al. A review on the roles of biochar incorporated into cementitious materials: mechanisms, application and perspectives[J]. Construction and Building Materials, 2023, 409: 134204.

[33] Winters D, Boakye K, Simske S. Toward carbon-neutral concrete through biochar-cement-calcium carbonate composites: a critical review[J]. Sustainability, 2022, 14(8): 4633.

[34] Liu J, Liu G, Zhang W, et al. Application potential analysis of biochar as a carbon capture material in cementitious composites: a review[J]. Construction and Building Materials, 2022, 350: 128715.

[35] Sun H, Lin T, Zhuo K, et al. Sulfate optimization in ettringite rich cements by $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio: a comparative study of calcium sulfoaluminate and aluminate cements[J]. Case Studies in Construction Materials, 2024, 21: e03701.

[36] Sikora P, Wolinski P, Chougan M, et al. A systematic experimental study on biochar-cementitious composites: towards carbon sequestration[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 184: 115103.

[37] 王倩. 海水侵蚀下钢筋再生混凝土梁的耐久性与寿命预测[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.

Wang Qian. Durability and life prediction of reinforced recycled aggregate concrete beam exposed to seawater[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017. (in Chinese)