

引用本文:吴 维,卢玉南,覃英宏,等.生物炭混凝土生命周期 CO₂ 排放评价[J].建筑科学与工程学报,2023,40(3):20-29.

WU Wei, LU Yunan, QIN Yinghong, et al. Life cycle assessment on CO₂ emission for biochar concrete[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2023, 40(3): 20-29.

DOI:10.19815/j.jace.2021.11046

生物炭混凝土生命周期 CO₂ 排放评价

吴 维^{1,2}, 卢玉南^{1,3}, 覃英宏^{1,2,3}, 谢金利^{1,2}, 谭康豪^{1,2}

(1. 广西大学 土木建筑工程学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西大学 工程防灾与结构安全教育部重点实验室, 广西 南宁 530004; 3. 广西华蓝岩土工程有限公司, 广西 南宁 530001)

摘要:为评价生物炭混凝土的 CO₂ 排放量,采用生命周期评价技术构建了生物质热解生产生物炭过程的碳排放计算模型、生物炭混凝土从原材料生产到混凝土拆除废弃阶段 CO₂ 排放量化模型和生物炭混凝土服役期碳化-吸收模型,同时研究了生物炭按质量比例取代水泥对混凝土力学性能的影响。在此基础上,计算了 1 m³ C30 生物炭混凝土的 CO₂ 排放量,并与普通 C30 混凝土 CO₂ 排放量进行对比。结果表明:生物炭作为一种碳负性材料,其碳元素含量越高,CO₂ 减排效果越好;当生物炭取代率小于 5.0% 时,研磨后的超细炭颗粒可以充分发挥填充和内固化效应,有效地提高混凝土的力学性能;生物炭混凝土生命周期 CO₂ 排放量随生物炭取代率的提高而降低,5% 取代率的 1 m³ 木屑生物炭混凝土相比普通 C30 混凝土,可减排 CO₂ 66.5 kg,减排率为 20.7%;生物炭混凝土在服役期内因碳化吸收 CO₂ 占总碳排放量的 1.8%~2.5%,而拆除废弃阶段由于混凝土的比表面积呈指数增长,碳化吸收量需要进一步研究。

关键词:生物炭混凝土;生命周期;CO₂ 排放量;农林废弃生物质

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

文章编号:1673-2049(2023)03-0020-10

Life cycle assessment on CO₂ emission for biochar concrete

WU Wei^{1,2}, LU Yunan^{1,3}, QIN Yinghong^{1,2,3}, XIE Jinli^{1,2}, TAN Kanghao^{1,2}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;

2. Key Laboratory of Disaster Prevention and Structural Safety of Ministry of Education, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 3. Guangxi Hualan Geotechnical Engineering Limited Company, Nanning 530001, Guangxi, China)

Abstract: To evaluate the CO₂ emissions of biochar concrete, life cycle assessment technology was used to construct a carbon emission calculation model for the production of biochar by biomass pyrolysis, a CO₂ emission model for biochar concrete from raw material production to concrete demolition and abandonment, and a carbonation-absorption model for biochar concrete during service period. Meanwhile, the effect of biochar replacing cement in mass ratio on the mechanical properties of concrete was studied. On this basis, the CO₂ emission for 1 m³ C30 biochar concrete were calculated and compared with that of ordinary C30 concrete. The results show that biochar is a carbon negative material and the higher carbon content, the better the CO₂ reduction effect.

收稿日期:2021-11-12

基金项目:广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(2019);广西研究生教育创新计划资助项目(YCBZ2021022)

作者简介:吴 维(1993-),男,工学硕士,E-mail:wuweia403@163.com。

通信作者:谭康豪(1990-),男,工学博士,助理教授,E-mail:haokangtan@163.com。

When the replacement rate of biochar is less than 5.0%, the ultrafine carbon particles after grinding can give full play to the filling and internal curing effects and effectively improve the mechanical properties of concrete. The life-cycle CO₂ emission of biochar concrete decreases with the increase of biochar replacement rate. Compared with ordinary C30 concrete, the CO₂ emission of 1 m³ wood biochar concrete with 5% replacement rate can reduce 66.5 kg CO₂ emissions with a reduction rate of 20.7%. During the service period of biochar concrete, the absorption of CO₂ by carbonation accounts for 1.8%-2.5% of the total carbon emissions. However, due to the exponential growth of the specific surface area of concrete in the demolition and abandonment stage, the amount of carbonation absorption needs further study.

Key words: biochar concrete; life cycle; CO₂ emission; agriculture and forestry biomass

0 引言

目前,中国是全球 CO₂ 排放量最高的国家,发展低碳经济所面临的压力巨大。因此,寻找新的固碳减排方法,并开发其固碳潜力具有重大意义。水泥作为使用最广泛的建筑材料,是世界第二大 CO₂ 排放行业,占全球 CO₂ 排放的 7%,占中国碳排放总量的比例已从 1990 年的不足 5% 迅速提升至 2020 年的 13.5%^[1-2]。水泥原料之一碳酸盐矿物(主要为石灰石)热分解过程排放的 CO₂ 量在熟料总排放中占比最大,超过 60%,因此使用碳排放量较低的替代原料生产水泥或低碳排放的辅助胶凝材料替代水泥是减少建筑领域碳排放的重要途径。在替代原料方面,电石渣作为电石法生产乙炔的工业废渣,主要成分为 Ca(OH)₂,生产水泥过程的碳排放相比碳酸盐矿物大大减少,若将其完全替代石灰石原料生产水泥,每生产 1 t 水泥可以减少 550 kg CO₂ 排放^[3]。其他工业废弃物如煤矸石,含有部分氧化钙,也可作为替代原料生产水泥从而减少碳排放。在辅助胶凝材料方面,天然火山灰、粉煤灰、石灰石粉、硅灰、矿渣等材料碳排放较少,替代部分水泥可以在保证水泥基材料性能的基础上发挥优异的固碳减排潜力^[4]。日本土木工程学会认为使用 B 型粉煤灰水泥可以减少 15% 的 CO₂ 排放,B 型高炉矿渣水泥则可减少 40% 的 CO₂ 排放。Higuchi 等^[5]使用一种特殊添加剂和粉煤灰替代部分水泥制备混凝土,并使其在充满发电厂尾气的室内凝固养护以吸收 CO₂,最终可以生产出碳排放量低于零的生态混凝土。因此使用低碳排放的辅助胶凝材料替代水泥是减少混凝土、砂浆等水泥基材料碳排放的重要途径之一。

生物炭(BC)是由废弃生物质在缺氧条件下高温裂解而成的富碳固体产物,因能提高土体的保水

能力,降低土壤密实度而被广泛应用于土壤改良领域^[6-7]。最近,研究发现生物炭作为一种可替代水泥的辅助胶凝材料,部分掺入混凝土可发挥填充和内固化效应,提高胶凝材料的力学性能和耐久性,成为一种潜在的碳捕捉和封存技术^[8-10]。Praneeth 等^[11]研究表明生物炭的高比表面积和高孔隙率给水泥-粉煤灰净浆试块提供了额外的 CO₂ 吸收位点,增加了试块碳化过程的 CO₂ 吸收能力。Gupta 等^[9]评价多种热解条件制备的生物炭作为建筑材料的碳封存与碳捕捉潜力,表明生物炭有可能使建筑结构减少 25% 的温室气体排放。中国农林废弃生物质资源丰富,每年可利用总量约 6.03×10^8 t^[12],具有规模化生产生物炭的基础。然而,建筑领域涉及的碳排放环节众多,目前有关文献较少涉及生物炭规模化生产应用后生物炭混凝土的碳排放量计算评价,部分研究的碳排放过程分析也不完备。

本文采用生命周期评价(LCA)方法,通过收集公开发表的资料确定清单数据库,建立从原材料生产到混凝土拆除废弃阶段全生命周期生物炭混凝土 CO₂ 排放量化模型,并提出生物质热解生产生物炭过程碳排放量的计算方法,建立生物炭混凝土碳化-吸收模型,同时通过力学性能试验分析生物炭取代水泥质量的适宜比例。通过清单数据和量化模型评估 1 m³ C30 生物炭混凝土的 CO₂ 排放量,并与普通 C30 混凝土 CO₂ 排放量进行比较,以考核生物炭混凝土的固碳潜力,为生物炭混凝土的应用推广提供参考。

1 生物炭混凝土碳排放计算方法

量化生物炭混凝土产品全过程的 CO₂ 排放需要采用整体化的方法。LCA 就是整体化的评价方法,其具有大尺度的时空跨度,可在原材料获取-生产加工生产-废弃处理的全过程产品生命周期内,系

统量化各种资源消耗和环境排放。LCA 的技术框架如图 1 所示,分为目标与范围的确定、清单分析、影响评价和解释阶段,其中解释阶段是对前 3 个相互关联阶段的双向解释^[13]。

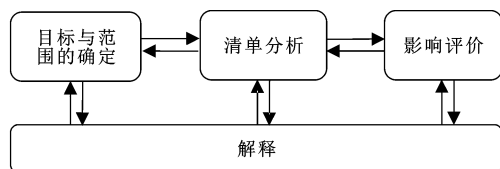


图 1 生命周期评价技术框架

Fig. 1 Life cycle assessment technical framework

1.1 碳排放目标和范围的确定

不同的产品会根据实际条件选取不同的系统边界,本文的研究目的在于量化并评价生物炭混凝土全生命周期的 CO_2 排放,故采取从摇篮到坟墓(Cradle to Grave)的系统边界,即从原材料的生产到服役至废弃的所有阶段(图 2)。功能单位是产品系统边界内输入输出功能的量度指标,有助于系统数据输入、输出的标准化,保证 LCA 结果的可比性。本文选取单位体积(1 m^3)混凝土为系统功能单位来分析不同配合比设计的生物炭混凝土 CO_2 排放量。

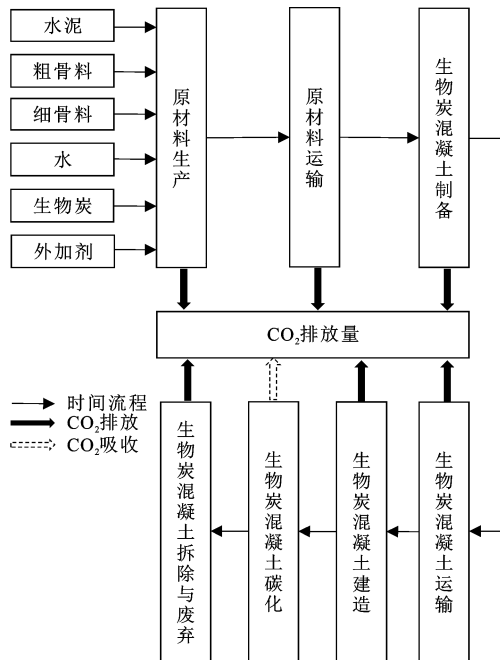


图 2 生物炭混凝土碳排放系统边界

Fig. 2 Carbon emission system boundary of biochar concrete

1.2 碳排放清单分析

根据生物炭混凝土生产过程 LCA 的系统边界,碳排放过程涉及 7 个阶段:①水泥、粗细骨料、水

和生物炭等原材料的生产;②原材料的运输;③生物炭混凝土的制备;④生物炭混凝土的运输;⑤生物炭混凝土的施工建造;⑥生物炭混凝土服役阶段的碳化;⑦生物炭混凝土的废弃与拆除。

1.2.1 原材料生产阶段

水泥生产过程的碳排放主要由两部分组成:水泥原料煅烧时的碳酸盐矿物分解产生的碳排放以及水泥生产过程中能源消耗导致的碳排放。中国水泥生产的碳排放量目前存在不同的估算值,中国碳排放交易网和 Liu 等^[14]在 2015 年计算时所取的中国水泥的碳排放因子为 $740 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$,本文根据中华人民共和国住房和城乡建设部在 2019 年最新颁布的《建筑碳排放计算标准》(GB/T 51366—2019)^[15]取普通硅酸盐水泥平均的碳排放因子为 $735 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。根据规范^[15],粗骨料、细骨料和自来水的碳排放因子分别取为 2.18 、 2.51 、 $0.168 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

生物炭生产过程的碳排放因子可从生物炭制备过程的碳排放、生物炭自身封存的稳定碳和收集运输原材料时消耗能源排放的 CO_2 三个方面计算。生物质热解会生成生物炭、生物油和生物气 3 种产物,其产率与原材料和热解条件有关,Laird 等^[16]总结美国农林废弃生物质热解后的产物组成,得出慢速热解生物炭产率最高,此过程生物炭、生物油和生物气的产率分别为 35% 、 30% 和 35% 。生物炭制备过程的副产品生物油和生物气均可以作为可再生能源应用与生产从而减少碳排放。目前的技术条件下生物油无法用于电力生产,但是可以作为生物质热解过程的能量来源^[17-19]。本文假设生物气用于电力生产,根据发电效率折算为火力发电可抵消的煤炭当量,进而计算可减少的碳排放量。生物油则作为生物质热解的能源供应,实现可持续生产(图 3)。据计算,生产 1 t 生物气替代煤炭发电减少的 CO_2 排放量为 624 kg (表 1),由于慢速热解生物炭和生物气的产率均为 35% ,故生物炭制备过程可减少 CO_2 排放量 $624 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

生物炭作为富碳固体产物,其所含 C 元素主要是芳香环形式的固定碳,含量与原材料和热解条件有关。《IPCC 2006 年国家温室气体清单指南 2019 修订版》总结归纳了全球不同生物质原料热解为生物炭后的有机碳含量,相同热解条件下,木材和坚果壳类生物炭的 C 元素含量最高,有机污泥类生物炭的 C 元素含量则最低(图 4);热解温度和恒温时间的增加也会提高生物炭中的 C 元素含量^[20]。本文选取木屑和水稻秸秆为原料在实验室慢速热解自制

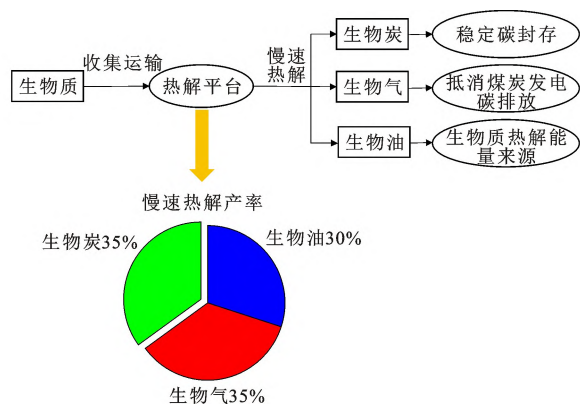


图 3 生物炭慢速热解过程及产率

Fig. 3 Slow pyrolysis process and yield of biochar

表 1 生物气替代煤炭发电的固碳潜力

Table 1 Carbon sequestration potential of syngas replacing coal for power generation

项目	计算数据	数据来源与计算过程	计算编号
生物气热值/(MJ·kg ⁻¹)	6	文献[16]	(1)
电力转化系数/%	35	文献[18]	(2)
煤炭发电 CO ₂ 排放量/[kg·(kW·h) ⁻¹]	1.07	文献[19]	(3)
1 t 生物气替代煤炭发电减少 CO ₂ 排放量/kg	624	1 t×(1)×(2)×(3)×1 000/3.6	(4)

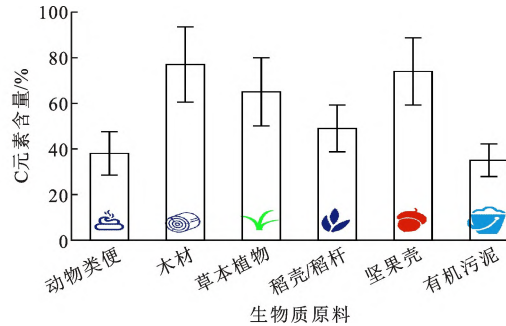


图 4 热解制备生物炭的 C 元素含量

Fig. 4 C content of biochar prepared by pyrolysis

表 2 生物炭碳封存能力

Table 2 Carbon sequestration ability of biochar

项目	计算数据	数据来源与计算过程	计算编号
木屑/水稻秸秆生物炭含碳量/%	72.68, 44.15	实验室制备生物炭并进行元素分析	(5a), (5b)
生物炭稳定部分比率/%	80	文献[21]	(6)
C-CO ₂ 换算系数	3.67	摩尔质量比	(7)
1 t 木屑生物炭封存 CO ₂ 量/kg	2 134	1 t×(5a)×(6)×(7)×1 000	(8a)
1 t 水稻秸秆生物炭封存 CO ₂ 量/kg	1 296	1 t×(5b)×(6)×(7)×1 000	(8b)

需原料收集运输阶段的 CO₂ 排放量为 15.9 kg。

综合生物炭制备过程 CO₂ 减排量、生物炭中稳定碳封存量和生物质运输过程碳排放,可以得出 WBC 和 RBC 生命周期 CO₂ 排放因子分别为 -2 742 kg·t⁻¹ 和 -1 904 kg·t⁻¹。

1.2.2 原材料运输阶段

不同运输方式的能耗不同,本文假设所有原材料采用柴油汽车运输。李小冬等^[24]调研骨料厂和

生物炭。在制备过程中,首先将这 2 种生物质原料烘干、粉碎、筛选后,于 70 ℃ 环境中干燥 24 h。然后将这些生物质装入坩埚放置于控温马沸炉内,以 10 ℃·min⁻¹ 升温速率加热到 500 ℃,并恒温 2 h 使其完全碳化,冷却后取出即为经过高温裂解碳化的生物炭。最后将其机械研磨 3 min,过 100 目筛网后存贮,即为混凝土用生物炭颗粒。利用能谱仪(EDS)结合扫描电子显微镜(SEM)分析生物炭的化学成分,结果表明木屑生物炭(WBC)和水稻秸秆生物炭(RBC)的 C 元素含量分别为 72.68% 和 44.15%。Roberts 等^[21]研究表明,生物炭中存在约 20% 的不稳定碳,易在环境中分解,因此采用 80%

的稳定碳作为可永久封存的碳,故 WBC 和 RBC 中稳定碳的封存量换算成 CO₂ 排放当量为 2 134 kg·t⁻¹ 和 1 296 kg·t⁻¹ (表 2)。

生物质原料需要收集并运输至生物炭制备工厂,假设采用柴油拖拉机运输,柴油拖拉机油耗为 35 L·(100 km)⁻¹,单车平均运量 8 t,运距 40 km,则 1 t 生物质运输 40 km 油耗为 1.75 L^[22]。柴油的碳排放因子为 3.178 kg·L⁻¹^[23],故柴油拖拉机运输原料的碳排放量为 0.139 kg·(km·t)⁻¹,根据慢速热解生物炭 35% 的产率,生产 1 t 生物炭所

搅拌站,得到水泥和骨料运输阶段柴油消耗分别为 2.16 L·(50 km)⁻¹ 和 6.50 L·(150 km)⁻¹,柴油的碳排放因子为 3.178 kg·L⁻¹^[23],故水泥和骨料运输阶段碳排放因子分别为 0.137 kg·(km·t)⁻¹ 和 0.138 kg·(km·t)⁻¹。表 3 为原材料生产运输阶段碳排放清单数据。生物炭运输采用与生物质原料运输相同的运距和碳排放,水为当地市政自来水,运距为 0,骨料和水泥的运输距离应根据实际原材

表 3 原材料生产运输阶段碳排放清单数据

Table 3 Carbon emission inventory data of raw material production and transportation stage

原材料	水泥	粗骨料	细骨料	水	WBC	RBC
CO ₂ 排放因子/(kg · t ⁻¹)	735.000	2.180	2.510	0.168	-2 742.000	-1 904.000
运距/km	30	100	100	0	40	40
运输碳排放系数/[kg · (km · t) ⁻¹]	0.137	0.138	0.138	0.000	0.139	0.139

料产地与混凝土搅拌站的距离确定,根据调研本文暂定水泥和骨料的运距分别为 30 km 和 100 km。

1.2.3 生物炭混凝土制备与运输阶段

生物炭混凝土的制备工艺和运输方式与普通混凝土相同,碳排放主要来自电力和柴油等能源消耗。颜小波等^[25]评估了中国 34 家预拌混凝土绿色示范工厂的能源消耗,计算得出预拌混凝土制备能耗和运输能耗的平均值分别为 0.45 kgce · m⁻³ 和 1.77 kgce · m⁻³ (以标准煤计算)。中国常用的原煤折标准煤的系数为 0.714,原煤的碳排放因子为 2.618 kg · kg⁻¹^[23],故预拌的生物炭混凝土在制备与运输阶段的碳排放量分别为 1.65 kg · m⁻³ 和 6.49 kg · m⁻³。

1.2.4 生物炭混凝土建造阶段

假定建筑物施工部位为梁板混凝土,采用固定泵(混凝土输送速率 45 m³ · h⁻¹)浇筑,则生物炭混凝土建造阶段的能耗为梁板混凝土在输送、浇筑、振捣和养护过程的电能用量。根据国家定额《房屋建筑与装饰工程消耗量定额》(TY 01-31—2015)可以计算梁板混凝土建造阶段的能源用量为 2.264 kW · h · m⁻³,中国南方区域电网平均 CO₂ 排放因子为 0.527 1 kg · (kW · h)⁻¹^[15],计算得生物炭混凝土建造阶段的 CO₂ 排放量为 1.19 kg · m⁻³。

1.2.5 生物炭混凝土拆除废弃阶段

混凝土拆除废弃阶段的碳排放量主要由拆除过程和废弃混凝土运输过程的能源消耗所产生的碳排放组成。混凝土拆除阶段的能耗因地域和拆除方式的不同具有较大的不确定性,本文按照混凝土拆除阶段能耗为施工阶段能耗的 90%^[26]计算生物炭混凝土拆除阶段的碳排放量为 1.07 kg · m⁻³。废弃生物炭混凝土运输耗能产生的 CO₂ 排放量参考混凝土运输阶段碳排放量,取 6.49 kg · m⁻³。

1.3 生物炭混凝土碳化-吸收模型

水泥生产主要是将石灰石原料中的碳酸盐矿物煅烧为大量 CaO 和少量 MgO 并释放大量 CO₂ 的过程。普通硅酸盐水泥中 CaO 的质量占比约为 65%,制备混凝土时 CaO 会发生水化反应生成氢氧化钙、硅酸钙、铝酸钙等碱性物质,这些性质不稳定

的物质与空气中的 CO₂ 反应后会生成 CaCO₃ 和 SiO₂ 等稳定的中性物质,称为混凝土的碳化。碳化过程可将 CO₂ 稳定封存于混凝土中,并在混凝土浇筑完成后持续进行,以往的研究忽视了这部分碳封存量的计算。混凝土的碳化程度由碳化深度 d 和碳化率 γ 表征,受混凝土的渗透性和 Ca(OH)₂ 等碱性物质含量影响。生物炭的物理化学性质稳定,受外部环境影响小,因此生物炭混凝土的碳化过程类似于普通混凝土。

混凝土的碳化率与碳化深度主要受材料本身的影响,如水泥品种与用量、水灰比、胶凝掺合料、骨料种类及粒径、外加剂和表面覆盖层等,CO₂ 浓度、温度、相对湿度等外界环境也会改变混凝土碳化速率。研究表明混凝土碳化速率与碳化深度满足菲克第二扩散定律,如式(1)所示^[27-28]。基于菲克第二扩散定律,学者们开发出了混凝土碳化吸收模型[式(2)],进而提出了混凝土碳化过程吸收 CO₂ 的重要功能^[27,29-30]。

$$d = k\sqrt{t} \quad (1)$$

$$C_{ca} = dACR\gamma M_r \quad (2)$$

式中: k 为碳化速率系数; t 为暴露时间; C_{ca} 为混凝土服役阶段的碳吸收量; A 为混凝土的暴露表面积,基于混凝土结构的平均使用厚度获得,本文 A 取值为 5.68 m²^[31]; C 为 1 m³ 混凝土含有的水泥量,根据实际配合比确定; R 为水泥中 CaO 的占比,根据实际配合比确定; M_r 为 CO₂ 与 CaO 的摩尔比,取值为 0.786;碳化深度 d 和碳化率 γ 与混凝土的配合比和环境条件有关,本文通过碳化试验和计算模型确定两者的值。

1.4 碳排放影响评价

根据 LCA 碳排放边界的界定(图 2),生物炭混凝土全生命周期的碳排放总量 C_{tot} 可按式(3)计算。

$$C_{tot} = C_{rp} + C_{rt} + C_{cm} + C_{ct} + C_{cb} + C_{ca} + C_{end} \quad (3)$$

$$C_{rp} = \sum l_i m_i \quad (4)$$

$$C_{rt} = \sum k_i s_i m_i \quad (5)$$

式中: C_{rp} 为水泥、粗细骨料、水和生物炭等原材料生产加工过程排放的 CO₂ 量; C_{rt} 为原材料运输阶段的

碳排放量; C_{cm} 为生物炭混凝土制备过程因能源消耗而产生的 CO₂ 排放量; C_{ct} 为生物炭混凝土运输阶段的碳排放量; C_{cb} 为生物炭混凝土建造过程耗能而产生的碳排放量; C_{end} 为生物炭混凝土拆除废弃阶段因能源消耗产生的碳排放量; l_i 为第 i 类原材料生产的碳排放因子; k_i 为第 i 类原材料运输的碳排放因子; s_i 为第 i 类原材料的运输距离; m_i 为 1 m³ 生物炭混凝土中第 i 类原材料的用量。

表 4 生物炭混凝土配合比
Table 4 Mix proportions of biochar concrete

编号	取代率 $\omega/\%$	各材料用量/(kg·m ⁻³)					备注
		水泥	粗骨料	细骨料	水	生物炭	
RBC_1	1	373.23	1 216	666	170	3.77	RBC 混凝土
RBC_3	3	365.69	1 216	666	170	11.31	
RBC_5	5	358.15	1 216	666	170	18.85	
RBC_8	8	346.84	1 216	666	170	30.16	
WBC_1	1	373.23	1 216	666	170	3.77	WBC 混凝土
WBC_3	3	365.69	1 216	666	170	11.31	
WBC_5	5	358.15	1 216	666	170	18.85	
WBC_8	8	346.84	1 216	666	170	30.16	
CK	0	377.00	1 216	666	170	0.00	普通混凝土

密度为 2 720 kg·m⁻³,细骨料为细度模数为 2.7 的中砂。

图 5 为不同生物炭掺量的混凝土 28 d 抗压强度和抗折强度。可以看出:随着生物炭取代率的增加,混凝土试件的抗压强度和抗折强度呈先提高后降低的趋势,且不同类型生物炭对其强度影响不明显。当生物炭取代率在 5% 以内时,生物炭混凝土的抗压强度和抗折强度可以不低于甚至高于普通混凝土,并在 1%~3% 的取代率范围达到强度最大值。这是因为在合适的取代率范围(5% 以内),生物炭可以充分发挥其填充和内固化效应,在水泥浆体内提供更多成核位点,增强水化作用,减少大孔隙数量,使得水泥胶体更加致密,从而提高混凝土强度^[8,32]。同时水泥浆体中的炭颗粒会引起裂缝的多重分支,并导致裂缝扩展变得曲折,从而避免了复合材料的脆性破坏^[33]。然而,炭颗粒的进一步增加会引起稀释效应,生物炭较强的亲水性能使水泥颗粒之间的游离水大量减少,阻碍水泥水化反应的进行。当生物炭取代率超过 5% 时,生物炭混凝土的强度发展明显低于普通混凝土,过量的炭颗粒增加了界面区(ITZ)周围局部孔洞和裂缝的数量。此外,高取代率容易受搅拌分散工艺水平的限制,使生物炭在水泥胶凝材料中发生团聚,形成更多的孔洞和裂缝,造成局部应力集中,有效承载面积减小,导致混

2 生物炭混凝土碳排放量算例

2.1 生物炭混凝土配合比及力学性能

设计强度等级为 C30 的混凝土基准配合比,在此基础上将生物炭按 1%、3%、5% 和 8% 质量取代水泥制备生物炭混凝土,具体配合比详见表 4。水灰比为 0.45,水泥采用 42.5 级海螺牌普通硅酸盐水泥,粗骨料为粒径 5~20 mm 的玄武岩碎石,表观

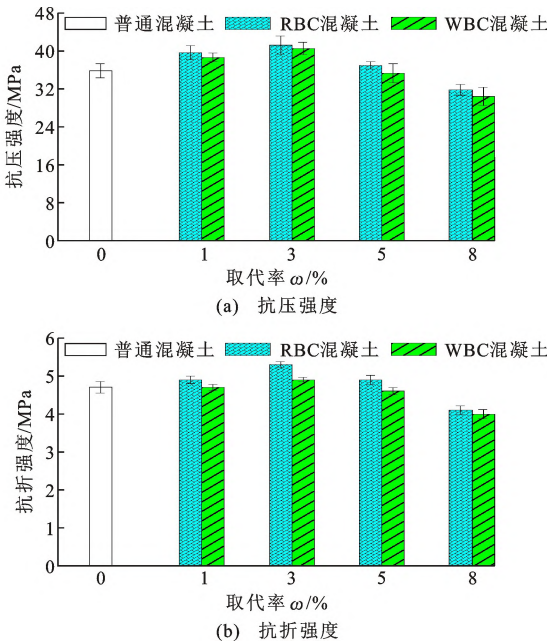


图 5 混凝土 28 d 强度

Fig. 5 28 d strength of concrete

凝土宏观力学性能降低^[32,34]。因此在不降低混凝土力学性能的情况下,生物炭的取代率宜在 5% 以内,由此计算生物炭混凝土碳排放量,并与普通的 C30 混凝土对比分析。

2.2 生物炭混凝土碳化吸收 CO₂ 量

生物炭混凝土在使用阶段因碳化而吸收 CO₂,

这部分碳吸收量与混凝土的配合比和养护条件有关,根据碳化-吸收模型,生物炭混凝土碳化深度和碳化率通过试验获取。虽然加速碳化的试验周期短,能够快速比较混凝土的碳化性能,但前期试验结果表明混凝土在高浓度 CO_2 下加速碳化试验的深度结果与自然碳化存在一定差异,无法准确表征混凝土在使用期限内自然环境中的碳化深度。为了准确地计算使用过程混凝土碳化的固碳量,本文采用张誉等^[35]提出的碳化深度实用计算模型[式(6)]预测生物炭混凝土使用阶段碳化深度。

$$d = 839(1 - R_H)^{1.1} \sqrt{\frac{W/(\gamma_c B) - 0.34}{\gamma_{HD} \gamma_c C_x}} C_0 \sqrt{t_x} \quad (6)$$

式中: R_H 为环境相对湿度,取南宁年平均相对湿度 79%; W/B 为混凝土水胶比; γ_{HD} 为水泥水化程度修正系数,养护 90 d 取 1,养护 28 d 则取 0.85; γ_c 为水泥种类修正系数,普通硅酸盐水泥取 1,有外掺料则取 $1 - \eta$, η 为外掺料取代率; C_x 为混凝土中的水泥用量; C_0 为 CO_2 体积分数,取值为 0.03%; t_x 为碳化时间。

通过自然碳化试验,采用酚酞指示剂法测量木屑生物炭混凝土 1 年碳化深度,并与数学模型预测值进行比较(图 6)。数学模型推导的碳化深度理论值与自然碳化试验值较为接近,因此可使用数学模型预测混凝土使用年限内的碳化深度值。按照混凝土使用年限 50 年和南宁室外暴露条件,通过数学模型预测混凝土使用阶段的碳化深度值,如表 5 所示。

选取与生物炭混凝土相同水灰比和水泥含量的净浆浇筑后在标准养护室中养护 28 d,然后于自然环境中养护 1 年,通过美国 TA SDT 650 同步热分析仪分析生物炭对水泥浆体的碳化影响。采用热重-差示扫描热试验(TG-DSG)测量碳化浆体在 550~1 000 °C 温度区间的失重率,从而计算出生物炭对水泥浆体碳化率 γ 的影响(表 5)。已知碳化深度和碳化率,根据式(2)可以计算生物炭混凝土 50

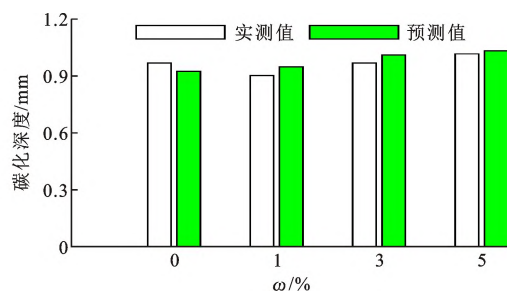


图 6 WBC 混凝土 1 年碳化深度实测值与预测值

Fig. 6 Measured and predicted values of 1 year carbonization depth of WBC concrete

年服役年限在室外暴露条件下因碳化而封存的 CO_2 含量(表 5),由此可知生物炭混凝土的碳化-固碳量随生物炭取代率的提高而增加,取代率为 5% 时,生物炭混凝土可比普通混凝土增加约 17% 的碳化-固碳潜力。

2.3 计算结果与分析

根据生物炭混凝土生命周期系统边界内碳排放清单数据,结合混凝土配合比,可以计算 1 m^3 生物炭混凝土从原材料生产至混凝土拆除废弃阶段全生命周期的 CO_2 排放总量(表 6)。

生物炭混凝土生命周期碳排放量中原材料生产阶段 CO_2 排放量 C_p 占比最高,在 85.1%~87.8% 之间。由于水泥的碳排放因子高,用量大,水泥生产的碳排放占普通混凝土原材料生产阶段碳排放量的比重超过 98.4%。生物炭作为碳负性材料,替代水泥制备混凝土可以减少原材料生产阶段的 CO_2 排放量,生物炭取代水泥比例越高,原材料生产阶段的碳排放量越少。从表 6 可以看出,RBC 取代率分别为 1%、3%、5% 时,1 m^3 C30 RBC 混凝土的碳排放量相比普通混凝土可分别减少约 10.2、30.5、50.7 kg,减少率为 3.2%、9.5%、15.8%。WBC 取代率为 5% 时,可减少混凝土碳排放 66.5 kg,减少率为 20.7%,减排效果优于 RBC。这是由于 WBC 的含碳量更高,在相同取代率条件下,WBC 混凝土的碳

表 5 生物炭混凝土 50 年服役期碳化吸收 CO_2 量

Table 5 Amount of CO_2 absorbed by biochar concrete during 50 year service period

参数	CK	WBC_1	WBC_3	WBC_5	RBC_1	RBC_3	RBC_5
碳化深度 d/mm	6.53	6.70	7.15	7.30	6.70	7.15	7.30
暴露面积 A/m^2	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68	5.68
水泥含量/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	377.00	373.23	365.69	358.15	373.23	365.69	358.15
CaO 占比 $R/\%$	63.57	63.57	63.57	63.57	63.57	63.57	63.57
碳化率 $\gamma/\%$	77.6	78.2	80.8	85.5	78.2	80.8	85.5
CO_2 与 CaO 摩尔比 M_r	0.786	0.786	0.786	0.786	0.786	0.786	0.786
碳化-固碳量/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	5.42	5.55	6.00	6.34	5.55	6.00	6.34

表 6 生物炭混凝土生命周期 CO₂ 排放量
Table 6 Life cycle CO₂ emissions of biochar concrete

编号	C _{tp} /kg	C _{rt} /kg	C _{cm} /kg	C _{ct} /kg	C _{cb} /kg	C _{ca} /kg	C _{end} /kg	C _{tot} /kg
WBC_1	268.3	27.5	1.65	6.49	1.19	-5.55	7.56	307.2
WBC_3	242.1	27.5	1.65	6.49	1.19	-6.00	7.56	280.5
WBC_5	215.9	27.5	1.65	6.49	1.19	-6.34	7.56	254.0
RBC_1	271.5	27.5	1.65	6.49	1.19	-5.55	7.56	310.3
RBC_3	251.6	27.5	1.65	6.49	1.19	-6.00	7.56	290.0
RBC_5	231.7	27.5	1.65	6.49	1.19	-6.34	7.56	269.8
CK	281.4	27.5	1.65	6.49	1.19	-5.42	7.56	320.5

排放量少于 RBC 混凝土。因此,在保证混凝土各项性能不降低的情况下,通过选取含碳量更高的生物炭,增加生物炭取代水泥比例可以显著地减少混凝土生命周期碳排放量。各原材料的运输碳排放因子相近,此阶段的碳排放量主要与运输距离有关,故生物炭混凝土与普通混凝土的原材料运输阶段碳排放量相差不大,由于混凝土搅拌施工工艺和拆除废弃过程相同,生物炭混凝土的制备、运输、建造和拆除废弃阶段碳排放量与普通混凝土保持一致。

生物炭混凝土服役阶段碳化吸收的 CO₂ 量高于普通混凝土,占生命周期总碳排放量的 1.8%~2.5%,且随生物炭取代率的增加而增大。根据式(6),混凝土碳化过程的 CO₂ 吸收量与混凝土的表面积成正比,在拆除废弃阶段混凝土表面积呈指数级增长,CO₂ 碳化吸收量迅速增加。Pade 等^[27]在冰岛的研究发现混凝土在拆除破碎后有约 37%的混凝土会在 7~30 d 内碳化;Kjellsen 等^[36]发现 75%的预制混凝土在拆除后的 5 年内会被碳化,结合使用阶段的碳化过程,混凝土碳化吸收量可以减少相当于水泥生产过程 25%的 CO₂ 排放量。可以看出,拆除后破碎混凝土的碳化过程相比使用阶段会吸收更多的 CO₂,其碳汇量取决于破碎混凝土粒径的大小、暴露条件和暴露时间,部分废弃混凝土还存在二次资源化利用阶段,因此生物炭混凝土拆除废弃阶段碳化过程的 CO₂ 吸收量还需进一步研究,忽视这部分碳汇量会一定程度高估生物炭混凝土全生命周期碳排放量。

3 结 语

(1)基于生命周期评价方法,以原材料的生产与运输到混凝土的制备至废弃阶段为系统边界,提出了各子阶段碳排放量的计算方法,建立了 1 m³ 生物炭混凝土生命周期碳排放量的计算模型。对生物质慢速热解成生物炭的碳排放进行生命周期评价,得到木屑生物炭和水稻秸秆生物炭的 CO₂ 排放因子

分别为-2 742 kg·t⁻¹和-1 904 kg·t⁻¹,表明生物炭是一种碳负性材料,碳元素含量更高的生物炭的碳排放因子更小。

(2)混凝土的抗压强度和抗折强度会随生物炭取代率的增加呈先增加后降低的趋势,在 1%~3%取代率范围内,混凝土强度发展到最大值,而大于 5%的取代率会使生物炭混凝土的强度低于普通混凝土。因此,建议混凝土中生物炭的取代率不超过 5%。

(3)生物炭混凝土生命周期碳排放量随生物炭取代水泥质量的提高而减少。当水稻秸秆生物炭取代率为 1%、3%、5%时,C30 生物炭混凝土的 CO₂ 排放量相比普通混凝土可减排 10.2、30.5、50.7 kg,减排率为 3.2%、9.5%、15.8%。5%取代率的 1 m³ 木屑生物炭混凝土相比普通 C30 混凝土,CO₂ 可减排 66.5 kg,减排率为 20.7%。相同取代率木屑生物炭混凝土的 CO₂ 减排效果更好的主要原因是木屑生物炭的有机碳含量更高,能在混凝土中封存更多的稳定碳。生物炭混凝土在使用阶段因碳化而吸收的 CO₂ 占生命周期碳排放量的比重为 1.8%~2.5%。在拆除废弃阶段破碎混凝土表面积呈指数级增长,碳化过程持续进行并吸收更多的 CO₂,这部分 CO₂ 吸收量需要进一步研究,从而完善生物炭混凝土从摇篮到坟墓的全生命周期碳排放评价体系。

(4)中国生物炭原料丰富,具有大规模应用潜力,相比普通混凝土,使用生物炭混凝土可减少建筑业碳排放量,具有农林废弃物资源化利用与固碳减排双重价值。目前中国生物炭应用规模较小,制备成本较高,需要综合对比农林废弃物原料的收集成本与应用效益,以选择最优的生物质利用方案。

参考文献:

References:

[1] ANDRES R J, MARLAND G, BODEN T, et al. Car-

- bon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture [R]. Jonesboro: Arkansas State University, 1994.
- [2] 齐冬有, 张 标, 罗 宁. 水泥工业碳减排的技术路径 [EB/OL]. (2021-06-08) [2023-03-29]. <https://www.ccement.com/news/content/13050268544005001.html>.
 QI Dongyou, ZHANG Biao, LUO Ning. Technical path for carbon emission reduction in cement industry [EB/OL]. (2021-06-08) [2023-03-29]. <https://www.ccement.com/news/content/13050268544005001.html>.
- [3] 马忠诚, 汪 澜. 水泥工业 CO₂ 减排及利用技术进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(19): 150-154.
 MA Zhongcheng, WANG Lan. Technical progress of emission-reduction and utilization of carbon dioxide in cement industry [J]. Materials Review, 2011, 25(19): 150-154.
- [4] ENVIRONMENT U N, SCRIVENER K L, JOHN V M, et al. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 114: 2-26.
- [5] HIGUCHI T, MORIOKA M, YOSHIOKA I, et al. Development of a new ecological concrete with CO₂ emissions below zero [J]. Construction and Building Materials, 2014, 67: 338-343.
- [6] 李金文, 顾 凯, 唐朝生, 等. 生物炭对土体物理化学性质影响的研究进展 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2018, 52(1): 192-206.
 LI Jin-wen, GU Kai, TANG Chao-sheng, et al. Advances in effects of biochar on physical and chemical properties of soils [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2018, 52(1): 192-206.
- [7] 张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
 ZHANG Weiming. Physical and chemical properties of biochar and its application in crop production [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2012.
- [8] AKHTAR A, SARMAH A K. Novel biochar-concrete composites: manufacturing, characterization and evaluation of the mechanical properties [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616-617: 408-416.
- [9] GUPTA S, KUA H W. Factors determining the potential of biochar as a carbon capturing and sequestering construction material: critical review [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(9): 04017086.
- [10] GUPTA S, KUA H W, KOH H J. Application of biochar from food and wood waste as green admixture for cement mortar [J]. Science of the Total Environment, 2018, 619-620: 419-435.
- [11] PRANEETH S, GUO R, WANG T, et al. Accelerated carbonation of biochar reinforced cement-fly ash composites: enhancing and sequestering CO₂ in building materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 244: 118363.
- [12] 姜志翔, 郑 浩, 李锋民, 等. 生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估 [J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2486-2492.
 JIANG Zhixiang, ZHENG Hao, LI Fengmin, et al. Preliminary assessment of the potential of biochar technology in mitigating the greenhouse effect in China [J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2486-2492.
- [13] Environmental management — life cycle assessment — principles and framework: ISO 14040: 2006 [S]. Geneva: IOS, 2006.
- [14] LIU Z, GUAN D B, WEI W, et al. Reduced carbon emission estimates from fossil fuel combustion and cement production in China [J]. Nature, 2015, 524(7565): 335-338.
- [15] 建筑碳排放计算标准: GB/T 51366-2019 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
 Standard for building carbon emission calculation: GB/T 51366-2019 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019.
- [16] LAIRD D A, BROWN R C, AMONETTE J E, et al. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar [J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2009, 3(5): 547-562.
- [17] SHACKLEY S, HAMMOND J, GAUNT J, et al. The feasibility and costs of biochar deployment in the UK [J]. Carbon Management, 2011, 2(3): 335-356.
- [18] GAUNT J L, LEHMANN J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(11): 4152-4158.
- [19] 狄向华, 聂祚仁, 左铁镛. 中国火力发电燃料消耗的生命周期排放清单 [J]. 中国环境科学, 2005, 25(5): 632-635.
 DI Xianghua, NIE Zuoren, ZUO Tiejong. Life cycle emission inventories for the fuels consumed by thermal power in China [J]. China Environmental Science, 2005, 25(5): 632-635.
- [20] WEBER K, QUICKER P. Properties of biochar [J]. Fuel, 2018, 217: 240-261.
- [21] ROBERTS K G, GLOY B A, JOSEPH S, et al. Life

- cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 827-833.
- [22] 刘俊伟,田秉晖,张培栋,等. 秸秆直燃发电系统的生命周期评价[J]. *可再生能源*, 2009, 27(5): 102-106.
LIU Junwei, TIAN Binghui, ZHANG Peidong, et al. Life cycle assessment on straw directly combustion for power generation system[J]. *Renewable Energy Resources*, 2009, 27(5): 102-106.
- [23] 肖建庄,黎 鹭,丁 陶. 再生混凝土生命周期 CO₂ 排放评价[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(5): 1088-1092.
XIAO Jianzhuang, LI Ao, DING Tao. Life cycle assessment on CO₂ emission for recycled aggregate concrete[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2016, 46(5): 1088-1092.
- [24] 李小冬,王 帅,孔祥勤,等. 预拌混凝土生命周期环境影响评价[J]. *土木工程学报*, 2011, 44(1): 132-138.
LI Xiaodong, WANG Shuai, KONG Xiangqin, et al. Life cycle assessment of environmental impacts of ready-mixed concrete [J]. *China Civil Engineering Journal*, 2011, 44(1): 132-138.
- [25] 颜小波,师海霞,张 晋,等. 2019 年全国预拌混凝土绿色示范工厂评选结果分析[J]. *混凝土世界*, 2020(4): 33-35.
YAN Xiaobo, SHI Haixia, ZHANG Jin, et al. Analysis on the selection result of national ready-mixed concrete green demonstration plant in 2019 [J]. *China Concrete*, 2020(4): 33-35.
- [26] GONG X Z, NIE Z R, WANG Z H, et al. Life cycle energy consumption and carbon dioxide emission of residential building designs in Beijing[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2012, 16(4): 576-587.
- [27] PADE C, GUIMARAES M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(9): 1348-1356.
- [28] ANDERSSON R, FRIDH K, STRIPPLE H, et al. Calculating CO₂ uptake for existing concrete structures during and after service life[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11625-11633.
- [29] GALAN I, ANDRADE C, MORA P, et al. Sequestration of CO₂ by concrete carbonation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3181-3186.
- [30] WORRELL E, PRICE L, MARTIN N, et al. Carbon dioxide emissions from the global cement industry [J]. *Annual Review of Energy and the Environment*, 2001, 26: 303-329.
- [31] LEE S H, PARK W J, LEE H S. Life cycle CO₂ assessment method for concrete using CO₂ balance and suggestion to decrease LCCO₂ of concrete in South-Korean apartment [J]. *Energy and Buildings*, 2013, 58: 93-102.
- [32] TAN K H, PANG X J, QIN Y H, et al. Properties of cement mortar containing pulverized biochar pyrolyzed at different temperatures[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 263: 120616.
- [33] KHUSHNOOD R A, AHMAD S, RESTUCCIA L, et al. Carbonized nano/microparticles for enhanced mechanical properties and electromagnetic interference shielding of cementitious materials[J]. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2016, 10(2): 209-213.
- [34] GUPTA S, KUA H W, PANG S D. Biochar-mortar composite: manufacturing, evaluation of physical properties and economic viability[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167: 874-889.
- [35] 张 誉, 蒋利学. 基于碳化机理的混凝土碳化深度实用数学模型[J]. *工业建筑*, 1998, 28(1): 16-19, 47.
ZHANG Yu, JIANG Lixue. A practical mathematical model of concrete carbonation depth based on the mechanism[J]. *Industrial Construction*, 1998, 28(1): 16-19, 47.
- [36] KJELSEN K O, GUIMARAES M, NILSSON A. The CO₂ balance of concrete in a life cycle perspective [R]. Taastrup: DTI, 2005.