

生物质和煤粉灰作为水泥替代材料 及其对混凝土水化和碳化的影响

阿吉亚尔, 特谢拉, 方格罗

所属机构: 葡萄牙土木工程系

摘要: 世界各地的建筑部门在混凝土生产中一直使用辅助材料, 如粉煤灰。现在, 研究员已经研究了几种子产品或废物, 以便将其纳入建筑材料中, 其中一种废物就是生物质粉煤灰。然而, 使用大量的这些材料有一些缺点, 其中之一就是碳化。为了解这样的现象, 研究添加物和水泥水化之间的相互作用是很重要的。本文通过热重分析和X射线衍射分析以及加速碳化试验, 重点研究了含有生物质粉煤灰和/或煤粉煤灰的水泥浆的水化和碳化。生物量粉煤灰呈现出与煤粉煤灰不同的化学和矿物成份。结果显示, 将生物质粉煤灰纳入建筑材料中, 它们具有与煤粉煤灰相似的碳化行为。生物质粉煤灰似乎给混合物带来一些额外的碱性, 这可能给建筑材料和灰烬管理带来好处。

关键词: 生物质粉煤灰; 粉煤灰; 水化; 碳化

Recycling of Biomass and Coal Fly Ash as Cement Replacement Material and Its Effect on Hydration and Carbonation of Concrete

F. Aguiar, J. Teixeira, R. Figueiro

Affiliation: Department of Civil Engineering, Portugal

Abstract: The construction sector has been using supplementary materials in concrete production worldwide, such as coal fly ash. Nowadays, several sub/products or wastes have been studied to be incorporated in construction materials, and one of those wastes is biomass fly ash. However, using high volumes of these materials has some drawbacks, one of them being carbonation. To understand phenomena such as this, it is important to study the interaction between the additions and hydration of cement. This paper focuses on the study of hydration and carbonation of cementitious pastes containing biomass fly ash and/ or coal fly ash by using thermogravimetric analysis and X-ray diffraction analysis and by accelerated carbonation tests. BFA present different chemical and mineralogical composition than CFA. The results show that incorporating biomass fly ash into construction materials has a similar carbonation behaviour to coal fly ash. Biomass fly ash seems to give some extra alkalinity to the mixtures, and this may present benefits to the construction materials and for the ash management.

Keywords: Biomass fly ash; Coal fly ash; Hydration; Carbonation

引言:

今天, 从降低成本和其他技术利益的角度来看, 使用波茨兰材料在现代混凝土的形成中起着重要的作用, 如增强强度, 减轻水泥的热效应和防止混凝土的化学侵蚀。掺合料被定义为硅质或铝硅质材料, 它很少或没有胶凝价值, 但在细碎的形式和水分的存在下, 会在普通温度下与氢氧化钙发生化学反应, 形成具有胶凝特性的化合物。坡结石材料已经被用来替代水泥, 其重量占水

泥的20%到30%。一些作者指出, 有可能用超过30%的水泥重量的宝珠岩来替代水泥。众所周知, 在混凝土中使用沸石材料是生产可持续混凝土的可能方法之一。

氢氧化钙是波特兰水泥水化过程中最重要的反应产物之一。它对水化水泥浆的机械强度贡献不大。然而, 它的存在对保护混凝土钢筋免受腐蚀有非常重要的贡献, 因为它们有助于形成碱性的pH值。掺杂物与氢氧化钙反应并产生硅酸盐水合物, 这是水泥中的主要结合化合物。

坡结石使水泥的局限性最小化,并增加了额外的胶凝材料,这导致了混凝土强度的增加。掺杂物导致强度增加较慢,凝固时间较长,但经过长期的固化时间,混凝土通常比普通水泥混凝土更强,更耐用。

近年来,利用可再生资源(如生物质)生产热能和电力的情况越来越多,它是全世界能源战略的一部分。与生物质热化学转换为能源有关的一个重要问题是与产生的灰烬、其特征和管理有关。在葡萄牙,没有关于生物质粉煤灰管理的指导方针。灰烬被归类为工业固体废物,代码为100103,通常以填埋方式进行管理。然而,这种处理方式具有经济、环境和可持续的影响。在一些国家,粉煤灰有时被回收到农田或森林中,但在大多数情况下没有受到控制。因此,重要的是找到生物质燃烧产生的粉煤灰的替代应用,以使这种材料的价值最大化,并节省自然资源。

几种生物质在燃烧过程中产生的灰烬具有类似于混凝土中最常见的粉煤灰(煤粉煤灰)的活性,如:稻壳、小麦秸秆、甘蔗秸秆和木材。然而,它们在砂浆和混凝土中的有效应用之前,首先需要控制使用研磨和分类过程,使其达到符合行业标准的细度和均匀性。灰的特性及其管理在操作和环境方面是非常重要的。

使用生物质粉煤灰(BFA)作为建筑材料中水泥的部分替代品,将最大限度地减少水泥生产中使用的自然资源,减轻温室气体排放,并为灰烬管理提供更好的解决方案,避免生物质燃烧残留物的填埋。如今,粉煤灰在混凝土中的使用受到欧洲标准的管制。一些研究表明,在混凝土中使用煤和生物质粉煤灰的混合物或只使用生物质粉煤灰时,性能良好。

BFA对混凝土性能的影响取决于生物质粉煤灰的物理化学特性(燃烧的生物原料类型、热转换系统和烟气净化系统)。Siddique和Wang等人观察到,混凝土的机械强度随着木灰含量的增加而下降,但是,当存在沸石活性时,强度会随着年龄的增长而增加。此外,具有高钙含量的生物质粉煤灰可以包含反应性的结晶相,可以促进强度的发展,一些研究将他们的工作集中在更高的替代物上(20-40%wt)。

热重分析(TGA)是一种当目标是表征坡结石混合物的反应性时采用的方法,主要是在水化和动力学反应速率方面以及研究水化反应产物。这种方法的主要目的是确定归属于不同化合物的损失质量,这些损失发生在不同的温度等级。例如,C-S-H的损失质量基本上是在100-200℃的级别。另一方面,波特兰石在350-450℃的

范围内。还可以使用其他几种方法,如通过X射线衍射(XRD)或扫描电子显微镜的矿物学分析。

这项工作的主要目的是通过TGA和XRD分析以及加速碳化试验,评估使用BFA作为水泥替代品对水泥浆中水化合物和碳化程度的影响。在研究过程中,作者对普通水泥浆和含有BFA或/和CFA的水泥浆进行了比较。

结果和讨论

一、水泥、CFA和BFA的物理和化学特征

水泥的物理和化学分析数据是通过制造商提供的数据表获得的。波特兰水泥的比重为3.12g/cm³,布兰比表面为4072cm²/g。在化学成分方面,观察到氧化钙的比例较高,超过63%,其次是氧化硅(约20%)和氧化铝(3.4%)。这些数值对于波特兰水泥来说是预期的,也是通常的。BFA显示LOI值为6.27%,CFA的值为2.73%。硅石是CFA中的主要化学元素(54.08%wt),其次是Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO和K₂O。SiO₂也是BFA中存在的主要化学元素(36.03%),其次是CaO、Al₂O₃、K₂O、Fe₂O₃、MgO。CFA代表了F级粉煤灰的典型组成。然而,BFA不包括在ASTM C618等级中,因为SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃之和低于50%。

根据对水泥登记的热重(TG)和DTA信号,在100℃左右观察到两种灰烬都有轻微的下降。这种重量的损失与灰烬中吸附的水的释放有关。随着温度的升高,在600-835℃范围内观察到两种粉煤灰的重量明显下降,与内热过程有关。这种重量损失必须与碳酸盐(如CaCO₃)的热分解有关。CFA的总重量损失约为2-3%,BFA为6-7%。

二、热分析

化学组合水和浆料的水化程度

TG/DTA曲线显示了水泥水合浆料在温度持续升高时发生的典型反应,这些差异与每个水合产品和碳酸产品的质量损失值有关。在TG/DTA的图表中观察到的第一个峰值与发生在0到105℃之间的自由水的损失有关。大孔隙中的水在温度达到35℃时蒸发了。在这个温度以上,保留的水通过毛细孔中的毛细管张力释放出来。没有化学结合的水不用于计算水化水平。在150和400℃之间的温度,观察到样品的重量减少。这是由于物理结合的水从反应产物(例如C-S-H凝胶和硅酸铝凝胶)中蒸发所致。

Ca(OH)₂含量

Ca(OH)₂是在水泥中含有的硅酸二钙(C₂S)和硅酸三钙(C₃S)的水化过程中形成的。一些作者表明,

对于水泥CEM I 42.5, 这是在固化3天时形成的。TG/DTA曲线上最引人注目的一个峰值与氢氧化钙的脱羟作用有关, 它发生在410和480℃之间。游离氢氧化钙的含量是评估水合作用的一个重要参数。

与水泥浆相比, 使用CFA和BFA的浆料显示, 随着水化年龄的增加, 游离氢氧化钙的含量明显减少。这可以通过水化反应和水泥水化产生的氢氧化钙(CH)来解释。对每个浆糊样品进行了50wt%的水泥替代研究。如果灰分没有对水曲柳反应做出任何贡献, 在有灰分的样品中出现的Ca(OH)₂应该是普通水泥浆的50wt%。相反, 如果这两种灰分具有高度的水化作用, 那么Ca(OH)₂将非常低。在28天时, 50wt%的CFA、50wt%的被BFA取代的水泥以及两个灰分的混合体的Ca(OH)₂分别是水泥浆所得值的38、67和55%。结果表明, BFA对沸石反应没有贡献, 似乎在浆料中添加了一些氢氧化钙。

含有CFA和BFA的浆料在90天时呈现出Ca(OH)₂含量的下降, 但在这些浆料中没有观察到总消耗。这与波茨兰反应有关, 但也与碳化作用有关, 因为在化学反应过程中, Ca(OH)₂被消耗掉, 产生碳酸钙。

CaCO₃含量

热重分析中观察到的最后一个峰值与碳酸钙有关(650-800℃)。CaCO₃分析是非常重要的, 因为它与碳化现象有关, 并不会因此影响混凝土钢筋的腐蚀。然而, TG/DTA分析显示, CFA在500-650℃左右, BFA在300-600℃左右有放热信号, 这种重量损失很可能是碳元素氧化的结果。

含有两种粉煤灰的浆料的碳酸钙含量比只含水泥的浆料高。除了水泥浆(100℃)外, 碳酸钙的含量在固化28至90天内重复。这是因为碳化机制是一个漫长的过程, 因为大气中的二氧化碳浓度很低, 而且材料的物理特性允许对二氧化碳的渗透有一些阻力。就总的损失质量而言, 随着固化时间的增加, 作者观察到质量损失的增加, 这与90天时CaCO₃含量的增加有关。

三、浆料的矿物学分析

硅酸钙负责提高建筑材料的机械强度, 是波特兰水泥化学成分的一部分。对于含有粉煤灰的浆料, 可以观察到两个龄期的C₂S峰的存在, 这表明未水化的水泥颗粒的存在。作者没有观察到C₃S峰, 这是预期的, 因为相对于C₂S, 这种化合物的反应速度更高。

经证实, 普通水泥混合物的波特兰石(Ca(OH)₂)峰的强度明显较高。这表明水化程度较高, 并证实了通过TG/DTA从化学结合的水和CHF获得的数值。

所有浆料在28天到90天之间都观察到方解石峰的明显增加, 但这与水泥水化有关。BFA浆料的CaCO₃峰有明显增加。正如在TGA分析中观察到的, 方解石的含量随着固化时间的增加而变化, 这可以从XRD分析中的峰值强度增加中看出。

BFA和CFA(单独或混合)样品中石英的存在是由于每种灰分的化学成分中存在这种化合物。CFA通常比波特兰水泥细一点, 它的主要化学成分是二氧化硅、氧化铝以及铁和钙的氧化物。通常, BFA呈现出高含量的硅化合物, 这也与生物质的化学成分有关, 但也与惰性材料有关, 如土壤颗粒, 在燃烧过程中与生物质混合。硅含量高的原因是来自与生物质混合的惰性材料的细小颗粒, 在鼓泡流化床反应器的情况下, 属于床砂的细小颗粒, 通过燃烧烟气减少并被控制装置捕获。

四、使用酚酞指示剂和pH值对水泥基浆料进行加速碳化试验

在两个固化龄期暴露于二氧化碳之前, 作者没有观察到任何浆料的初始碳化。参考浆料在碳化深度方面显示出非常缓慢的进展。在两个固化阶段, 与参考浆料相比, 含有灰分的浆料具有非常高的碳化深度。在各种研究中也观察到类似的结果, 这是由于氢氧化钙的消耗和随之而来的pH值下降。

测试进行到样品在喷洒酚酞时不出现颜色变化为止, 这意味着样品已经完全碳化了。经过20天的测试, 所有粉煤灰浆都完成了碳化。另一方面, 在这一时期, 水泥浆呈现出较低的碳化深度值。对于固化90天的浆料也观察到类似的结果。再一次, 含粉煤灰的浆料在测试36天后达到了样品的完全碳化, 而水泥浆呈现出低碳化深度值。在含有粉煤灰的浆料中没有观察到碳化深度值的明显差异, 这证实了TGA分析中显示的结果。50C-25FA-25BFA在固化28天时呈现最高的碳酸钙值。在90天时, 样品50C-50BFA呈现出较高的碳化深度值, 但在测试结束时, 所有浆料样品的结果都相似。

含有粉煤灰的浆料呈现出比新鲜样品的参考值(100℃)略高的数值。一些作者观察到, 随着糊状样品中两种粉煤灰的增加, pH值会增加。与新鲜样品相比, 在水化28天和90天的固化过程中, pH值有增加。当碳化增加时, pH值下降, 从最初的12.7左右到样品完全碳化后的9-10之间。这种下降被认为是由于高钙C-S-H被碳化脱钙的C-S-H和碳酸钙的结果。碳化试验后固体样品的pH值分析与酚酞指示剂一致, 酚酞指示剂的颜色变化在9左右。

结论

本文研究了使用生物质粉煤灰对建筑材料的水化过程和碳化的影响。与水泥浆相比,用煤/生物质粉煤灰替代50wt%的水泥浆表现出较少的化学结合水,由此可以推断出水泥水化的水平较低。XRD分析证实了这一成就,并表明粉煤灰增加了水泥水化的动力学,并且仍然在发生着沸石反应。结果表明,含有生物质粉煤灰的浆料促进了具有较高碱度储备的混合料,也许生物质粉煤灰增加了在其沸石反应中形成的水合硅酸钙。与水泥浆相比,在这些浆料中可以看到氢氧化钙的减少。然而,这种化合物的含量比含有粉煤灰的浆料高得多,即使在90天的龄期。

在碳酸钙的形成方面,使用煤粉煤灰或生物质粉煤灰之间没有观察到明显的差异,这表明对碳化的抵抗力相似。然而,在煤粉煤灰浆的碳化机制中,观察到更高的氢氧化钙消耗。在碳化方面,使用生物质粉煤灰似乎与使用煤粉煤灰有类似的行为。结果表明,在混凝土中使用生物质粉煤灰进行未来的研究是很重要的,因为它的使用对浆料的水化和碳化及其随时间的发展有很大影响。

参考文献:

[1]Atis CD. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Constr. Build. Mater.* 2003; 17: 147 - 152.

[2]Baert G, Hoste S, De Schutter G, et al. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008; 94:

485 - 492.

[3]Hasanbeigi A, Price L, Lin E. Emerging energy-efficiency and CO₂ emission reduction technologies for cement and concrete production: a technical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012; 16: 6220 - 6238.

[4]Isaia GC, Gastaldini ALG, Moraes R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2003; 25: 69 - 76.

[5]Jain N. Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. *Constr. Build. Mater.* 2012; 27: 39 - 44.

[6]Jiang L, Lin B, Cai Y. A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete. *Cem. Concr. Res.* 2000; 30: 699 - 702.

[7]Lothenbach B, Scrivener K, Hooton RD. Supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* 2011; 41: 1244 - 1256.

[8]McPolin DO, Basheer PA, Long AE, et al. New test method to obtain pH profiles due to carbonation of concretes containing supplementary cementitious materials. *J. Mater. Civ. Eng.* 2007; 19: 936 - 946.

[9]Siddique R. Utilization of wood ash in concrete manufacturing. *Resour. Conserv. Recycl.* 2012; 67: 27 - 33.

[10]Sisomphon K, Franke L. Evaluation of calcium hydroxide contents in pozzolanic cement pastes by a chemical extraction method. *Constr. Build. Mater.* 2011; 25: 190 - 194.