

在单组分碱活性材料中广泛使用废玻璃： 迈向可持续的建筑实践

段伯纳, 兰吉特-萨马拉库恩, 陈文

所属单位: 澳大利亚土木工程系

摘要: 本文评估了在碱活性材料 (AAMs) 中广泛回收废玻璃的可行性。废玻璃在 AAMs 中的用途有两个: 部分激活剂和作为矿物前体。废玻璃与商业氢氧化钠混合, 然后加热以产生固体活化剂粉末。本文研究了以废玻璃为基础的活化剂的技术性能, 以取代商业硅酸钠, 一种常用于 AAM 的碱活化剂。本文利用强度和微观结构特征研究了废玻璃在粉煤灰/矿渣基单组分 AAMs 中仅作为活化剂 (WGA) 和同时作为活化剂和前体 (WGAP) 的效果。对废玻璃基 AAMs (WGA 和 WGAP) 进行了质量成本和排放分析, 并将其结果与普通波特兰水泥 (OPC) 进行了比较。废玻璃基活性物质的特征测试表明, 随着活性物质在水中的充分溶解, 释放出活性碱和二氧化硅, 有效形成了硅酸钠矿物。WGA 和 WGAP 在 56 天时都表现出相当的强度, 在环境固化下的微观结构更加密集。根据质量分析, 按质量计算, 废玻璃可以利用到总粘合剂的 17%。根据成本和二氧化碳排放的分析, WGA 和 WGAP 比 OPC 便宜 23% 和 15%, 更加环保 84% 和 82%。废玻璃在 AAMs 中作为活化剂和前驱体的双重作用扩大了水泥工业中玻璃废料的回收, 有利于技术和环境的发展。

关键词: 废玻璃; 单组份碱活性材料; 废弃物回收利用

Extensive Use of Waste Glass in One-part Alkali-activated Materials: Towards Sustainable Construction Practices

Bernard Duan, Ranjith Samarakoon, Wen Chen

Affiliation: Department of Civil Engineering, Australia

Abstract: The feasibility of the extensive recycling of waste glass in alkali-activated materials (AAMs) was evaluated. The waste glass was utilised in AAMs for two purposes: a partial activator and a mineral precursor. The waste glass was blended with commercial sodium hydroxide and then heated to produce the solid activator powder. The technical performance of waste glass-based activator was investigated to replace commercial sodium silicate, a common alkali-activator used in AAMs. The effect of waste glass using only as the activator (WGA) and using as both activator and precursor (WGAP) in fly ash/slag-based one-part AAMs was studied using strength and microstructure characterisations. A mass-cost and emission analysis of waste glass-based AAMs (WGA and WGAP) was conducted, comparing the results with ordinary Portland cement (OPC). Characterisation tests of waste glass-based activator showed the effective formation of sodium silicate minerals with the adequate dissolution of activator in water by releasing reactive alkali and silica. Both WGA and WGAP showed comparable strengths at 56 days with a denser microstructure under ambient curing. According to mass analysis, waste glass could be utilised up to 17% by mass of total binder. Based on the analysis of cost and CO₂ emissions, WGA and WGAP are around 23% and 15% cheaper and 84% and 82% greener than OPC. The dual role of waste glass in AAMs as an activator and as a precursor broadens the recycling of glass waste in the cement industry by favouring technical and environmental outcomes.

Keywords: Waste glass; One-part alkali-activated materials; Waste recycling

引言:

随着采矿业的发展和不断增长的人口的复杂生活方式,废物的产生正以惊人的速度增长,破坏了可持续消费和生产模式。在水泥粘合剂中加入废物是克服废物产生的不利影响的一个可行的解决方案。目前,在非波特兰水泥粘合剂中使用各种副产品和废物,如煤灰、金属渣、废玻璃、水泥窑粉尘、城市固体废物焚烧炉灰(MSW)和矿山废物,是一个适当的且不断增长的研究领域。

在替代性水泥粘结剂中重新使用这些类型的废物的主要目的是为了生产成本和排放有效的粘结剂,其能源消耗比普通波特兰水泥(OPC)低。波特兰水泥的制造是一个能源密集的过程,会释放出非常多的温室气体。因此,使用废茨坦替代部分波特兰水泥正受到广泛关注。研究员在开发替代性胶凝材料方面也做出了其他努力。一个有希望的发现是使用一种叫做碱活性材料(AAMs)或地质聚合物的铝硅酸盐材料。

随着人们对将一些副产品转向制造AAMs的兴趣越来越大,已经有人尝试使用磨碎的MSW作为前体,因为这些通常是铝硅酸盐。这将创造出一种固体材料,具有显著的机械性能,可以取代其他传统的建筑产品,它也将导致通常在MSW中发现的有害元素的更大固定化。

Jo等人研究了固化程序对碱活化的城市固体废物焚烧炉飞灰和底灰强度发展的影响,使用的是基于 Na_2SiO_3 和 NaOH 混合物的溶液。作者观察到,当试样在室温下固化24小时后,在 90°C 下进行24小时的湿润固化时,抗压强度的发展更大。含有这两种灰烬的混合料在90天后观察到的抗压强度值约为20兆帕。

另一个目的是减少长期处理和储存废物的不利影响。与工业和城市废物的长期储存有关的一些重大后果是缺乏合适的储存空间,由于沥滤而造成的地下水污染,尘土飞扬的空气污染和滑坡,特别是在雨季。例如,澳大利亚的燃煤发电站每年从燃煤中产生1200万吨灰烬,每年人均500公斤。澳大拉西亚的炼钢厂也产生了超过260万吨的铁和钢渣。然而,在2016年,这些钢铁渣废物的95%被利用于水泥基、非水泥基和填充物的应用。

在这些类型的废物中,由于密集消费和缺乏再利用/回收能力,废玻璃也显示出潜在的高废物产生率。世界玻璃生产中超过85%的大规模产出来自集装箱和平板玻璃部门,而其余部分则与高价值的技术和消费产品有关。这些废玻璃主要产生于城市固体废物(MSW)、建筑/拆除(C&D)和商业/工业(C&I)部门的主要废物流。

2016-2017年,澳大利亚产生了约5400万立方米的核心废物,其中包括砖石材料、金属、有机物、纸张和纸板、塑料、玻璃、纺织品和有害废物,但不包括1200万立方米的灰烬废物。都市垃圾部分主要由家庭和地方政府活动提供,通过路边的回收服务收集。路边回收箱接受的材料类型通常包括纸张和纸板、包装玻璃、塑料和金属(铝和钢罐)。这些包装玻璃在路边垃圾箱中的份额超过35%,仅次于纸张和纸板垃圾(57%),显示出大量的玻璃垃圾通过都市垃圾流进入。

根据化学成分的不同,废玻璃可以被分为不同的类型。与其他主要的废玻璃类别,如硼硅玻璃、铅玻璃、钡玻璃和铝硅酸盐玻璃相比,钠钙玻璃是这些废玻璃流中最主要的类型。碱石灰玻璃通常用于食品和饮料行业,被称为容器或包装玻璃。这种类型的玻璃通常具有较短的生命周期,主要用于包装,相比之下,平板玻璃的生命周期较长,广泛用于机动车和建筑行业。

建筑应用中的废玻璃回收包括将其作为路基的填充物,替代混凝土中的天然砂,并作为补充材料加入水泥和混凝土中。这些应用通过在宏观上利用废玻璃来促进可持续的建筑实践。此外,它还减少了填埋废玻璃的不利影响,如重金属对地下水或底土的污染,长期处理和储存空间以及与填埋有关的成本、能源和排放。废玻璃的加入进一步降低了成本、能源和排放,同时节约了与波特兰水泥生产相关的原始材料。然而,这些再生玻璃的替代市场在澳大利亚仍然没有得到充分的开发和利用,存在着巨大的扩展机会。

在回收废玻璃的几种方式中,由于其潜在的大规模回收能力,在水泥粘结剂中加入玻璃废料(主要是钠钙型)需要更多关注。根据最近的研究,在波特兰和非波特兰粘结剂中加入废玻璃,在新鲜和硬化方面都显示出有利的特性。玻璃废料可以用于OPC和AAMs中。在每种类型的粘结剂中,它都扮演着不同的角色,如集料、前驱体或活化剂。一般来说,玻璃废料在OPC和AAM中都可以作为集料或矿物前体使用,主要取决于所用废玻璃的颗粒大小。如果废玻璃的颗粒大小在微米范围内,并与其他前驱体的颗粒大小相当,它通常表现为提供二氧化硅的固体前驱体。然而,使用废玻璃作为活化剂只适用于非波特兰粘结剂或AAMs。

在最近的研究中,研究人员在双组分AAM中使用废玻璃(钠钙型)作为前体,因为它含有丰富的二氧化硅。加入废玻璃作为前体,在碱性介质中显示出更好的溶解特性,硬化的粘结剂的强度也逐渐提高。Lu和Poon

研究了在不同粒径范围的碱活化粉煤灰-矿渣砂浆中,将钠钙玻璃既作为前驱体又作为细集料加入。粒度范围为0.15-10mm的玻璃渣作为细骨料加入,增加了工作性,但降低了粘合剂的抗压强度。加入玻璃粉作为前驱体也显示出由于较低的反应性而使强度逐渐下降。相反,一些研究人员发现,随着作为前驱体的废玻璃的替代水平的增加,抗压强度也在增加。然而,一些研究表明,在玻璃的最佳替代水平之前,强度会有所提高,然后随着作为前体的玻璃的进一步加入,强度会下降。当玻璃被用来部分替代OPC作为矿物前驱体时,随着玻璃粉的进一步加入,强度也会出现类似的下降。一些研究将废玻璃作为骨料替代OPC基砂浆或混凝土中的沙子,在新鲜和硬化状态下都获得了有利的结果。

实验方法、结果和讨论

一、玻璃活化剂的表征

XRF和XRD分析

将废玻璃与商业NaOH混合的主要目的是为了产生结晶的 Na_2SiO_3 。来自废玻璃的二氧化硅和来自NaOH的碱在 150°C 下发生反应,生成结晶的 Na_2SiO_3 ,随后激活粘合剂的矿物前体。然而,来自城市固体废物流的废玻璃通常包括许多二氧化硅以外的杂质。因此,需要评估固体激活剂中产生结晶 Na_2SiO_3 的效率。

在所有的重复实验中,固体活化剂的总质量所产生的结晶 Na_2SiO_3 的百分比都超过70%。这种量化是基于参考强度比(RIR)方法,这是一种用于分析矿物相的半定量技术。主要的结晶峰代表 Na_2SiO_3 相,还有少量的 CaAl_2O_4 、 Na_2CO_3 和一些其他形式的硅酸钠等其他小矿物相。除了 Na_2SiO_3 之外,其他矿物的很大一部分由 CaAl_2O_4 组成,因为废碱石灰玻璃中含有大量的氧化钙。

ICP-OES分析

由于生产的废玻璃基活化剂打算以干燥的形式用于单组分AAMs,所以研究了固体活化剂在水中的溶解情况。溶解结果通过监测Si和Na的溶解离子浓度来表示。在分析选定的5、15、30和60分钟后提取的DA溶解样品之前,根据已知浓度的Si和Na元素的强度(每秒计数-cps)与浓度(mg/L)曲线,校准曲线显示这两种元素的线性拟合较好。最初,固体活化剂的硅释放量很低,但随着时间推移逐渐增加。然而,固体活化剂的Na释放量从一开始就很高,并在整个时间内显示出恒定的浓度。60分钟后,Na离子显示出比Si高约94%的浓度。这是由于Na离子以较低的键能从固体活化剂的结晶 Na_2SiO_3 结构中容易释放。由于所有硅酸钠结晶结构中Si-O的键能

较高,Si的释放量相对较低。然而,在固体活化剂中,除 Na_2SiO_3 以外的矿物形式可能对矿物前体的活化没有贡献,因为它们的溶解度较低。

SEM/EDS分析

硅、钠和钙被选为制图的主导元素,因为它们是废玻璃和商业NaOH的主要化学氧化物组成。在废玻璃制图中,硅含量最高,其次是钙和钠。然而,在固体活化剂中,硅和钠都表现出同等的对比和分布,钙的含量较少。固体活化剂粉末中Na的浓度增加表明在生产过程中NaOH与钠石灰玻璃的适当混合和搅拌。这些观察结果证明了固体活化剂中产生的硅酸钠的均匀分布。

二、单组分粘结剂的表征

单轴抗压强度

两种类型的AAMs的强度与固化年龄进行了比较。在56天以内的每个固化期,WGA显示出比WGAP更高的抗压强度。在固化28天时,WGA显示出超过30MPa的强度,比WGAP AAMs高40%左右。然而,WGAP AAMs在28天时显示出约22兆帕的抗压强度,WGA从1到28天有类似的增长趋势。在56天时,WGA和WGAP都显示出约40兆帕的强度,突出了WGAP在固化过程中逐渐和缓慢的强度发展。WGAP在早期的强度较低是由于废玻璃粉的部分反应性,它被添加了20%,取代了粉煤灰作为矿物前体。尽管废玻璃是一种类似于粉煤灰的富含硅的矿物前体,但它显示出较慢的水化产物的形成,特别是在环境固化时。

此外,与双组分AAMs相比,废玻璃作为矿物前体在单组分AAMs中的矿物溶解速度较慢,随后的反应迟缓,这一点也可以强调。然而,WGAP AAMs预计在56天后会有进一步的强度增长,正如以前对粉煤灰/矿渣基AAMs中作为矿物前体的废玻璃的研究报告。WGA在早期年龄显示出相对较高的强度增益,这是由于在粘结剂相中加速了凝胶的形成,表明矿物前体被固体激活剂充分激活。

XRD分析

WGA的XRD图案显示出比WGAP更多的石英和莫来石峰,这是因为WGA AAMs中未反应的粉煤灰颗粒含量更高。然而,未反应的石英和莫来石随着WGAP AAMs中废玻璃对粉煤灰的部分替代而减少。尽管废玻璃具有较高的石英(SiO_2)含量,但废玻璃的所有可用矿物相都是无定形的,在矿物特征测试中没有发现明显的结晶峰。因此,WGAP显示,随着废玻璃对粉煤灰20%的替代,石英峰明显减少。

在所有的XRD图案中, 在34.3附近发现了硅酸钙水合物(C-S-H)相, 这一结果与以前的研究相一致, C-S-H型凝胶是粉煤灰/炉渣基AAMs的主要反应产物。粉煤灰中的铝含量使C-S-H型凝胶变为水合硅酸铝钙(C-A-S-H), 特别是在粉煤灰含量高的WGA AAMs中。WGA在1天和28天时都显示出比WGAP更高的C-S-H凝胶的峰值, 表明随着固化加速了凝胶的形成。这证实了与WGAP相比, WGA在每个固化龄期的强度更高。此外, 与1天相比, 两种类型的AAMs在28天固化时都增加了C-S-H凝胶的形成, 表明强度随着固化年龄的增加而增加。在这里, 所有的糊状混合物在28天内的XRD图案没有证实AAMs中有任何沸石相。因此, 典型的地质聚合物中的纯硅酸铝钠水合物(N-A-S-H)型凝胶不存在于这些类型的AAMs中。

SEM/EDS分析

粉煤灰颗粒是球形的, 因此可以很容易地在粘结剂相中识别。矿渣和废玻璃颗粒都是不规则的形状, 根据它们的构造很难区分。然而, 矿渣颗粒由于含有较多的钙, 所以比较亮, 废玻璃颗粒是深灰色的, 与粉煤灰类似, 含有较多的硅。凝胶相一般显示为浅灰色, 而孔隙在BSE图像中为黑色。固化1天后, WGA和WGAP都显示出较多的未反应的粉煤灰、矿渣和废玻璃颗粒(仅在WGAP中), 这一点被1天的XRD结果所证实。

此外, 1天固化的AAMs在粘结剂相中显示出部分反应的阶段, 微孔的数量相当高。在这两种AAM中, 随着固化的进行, 出现了密集的微观结构, 未反应的颗粒和微孔较少, 水化产物紧凑。然而, 在固化28天时, 在WGAP AAMs中发现部分反应的水化相和一些未反应的玻璃颗粒。在最近的几项研究中, 在AAMs中也有未反应的玻璃颗粒聚集的报道, 这些研究将废玻璃作为矿物前体。然而, WGA AAMs在硬化的水泥基体中没有表现出任何未反应的废玻璃, 这表明在固体活化剂生产过程中, 废玻璃更好地转化为结晶的 Na_2SiO_3 。这一观察结果为WGA在28天时比WGAP的强度提高提供了证据。

水泥粘合剂的质量-成本和排放分析

为了比较废旧材料在AAMs中的利用情况, 本文对两种类型的AAMs(WGA和WGAP)进行了基于质量的原材料分析, 并将结果与OPC的分析进行了比较。所有原材料的质量比例都是在根据拟议的AAMs混合设计浇注水泥样品的实验工作的基础上获得的。在比较的情况下, 还考虑了OPC泥浆的混合物, 使用相同的水胶比0.5, 没有任何外加剂。WGA和WGAP AAMs的原材料总

质量具有相似的价值, 约为2082公斤, 而OPC显示出水泥和水的总质量含量略高(约4%)。这可能是由于OPC水泥的密度比AAMs固体混合物的平均密度高。对两种AAMs的比较表明, WGAP可以利用高达17%的废玻璃质量: 11%作为矿物前体(替代20%的粉煤灰), 6%作为部分活化剂(在固体活化剂粉末中)在1立方米的AAMs泥浆中。这表明在具有良好特性的AAMs中废玻璃的消耗量很大, 避免了其直接被填埋。

结论

本研究描述了在以粉煤灰/矿渣为基础的AAMs中以两种方式广泛地回收废碱石灰玻璃: 作为矿物前体代替粉煤灰, 作为活化剂代替商业硅酸钠。主要的研究结果可以归纳如下:

1) d_{50} 为11.5毫米的磨碎的钠钙玻璃可以成功地与商业氢氧化钠一起作为二氧化硅的供应者加入到固体活化剂的生产中。基于废玻璃的固体活化剂粉末显示出70%以上的结晶 Na_2SiO_3 的形成, 具有最佳的碱模量, 并且通过释放碱和硅离子, 在水中具有更好的溶解特性。因此, 在铸造单组分AAM时, 它是商业固体硅酸钠的潜在替代品。

2) 用废玻璃作为矿物前体替代WGAP中20%的粉煤灰, 与WGA相比, 对早期强度和随后的微观结构发展有负面影响, 因为废玻璃作为矿物前体在常温固化中的溶解和反应速度较慢。WGA和WGAP在56天时都表现出相当的强度, 最大抗压强度约为40MPa。

3) 在AAMs中, 废玻璃可以成功地被利用, 其质量占总粘结剂的17%, 既可以作为碱性活化剂(6%)也可以作为矿物前体(11%)。根据成本和二氧化碳排放的分析, 与OPC粘合剂相比, WGA便宜23%, 更环保84%, WGAP便宜15%, 更环保82%。在这三种粘合剂中, OPC的质量、成本和排放量最高, 与AAMs相比, OPC的碳排放是最重要的因素。

本文强调了废碱石灰玻璃粉在单组分粉煤灰/矿渣基AAMs中的双重作用, 它既是替代商业硅酸钠的碱活性物质, 又是替代粉煤灰的矿物前体。这将扩大玻璃废料在碱活性水泥工业中的回收潜力, 在促进可持续建筑实践的同时取得有利的技术和环境成果。另外, 本文建议进行进一步研究, 特别是调查两种类型的AAMs的耐久性能。

参考文献:

[1] Ismail ZZ, Al-Hashmi EA. Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete. Waste

Management 2009; 29: 655 – 659.

[2]Jani Y, Hogland W. Waste glass in the production of cement and concrete – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2004; 2: 1767 – 1775.

[3]Ke X, Bernal SA, Ye N, et al. One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. *Journal of the American Ceramic Society* 2015; 98: 5 – 11.

[4]Khandelwal M, Rai R, Shrivastva B. Evaluation of dump slope stability of a coal mine using artificial neural network. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources* 2015; 1: 69 – 77.

[5]Lee H, Hanif A, Usman M, et al. Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material. *Journal of Cleaner Production* 2018; 170: 683 – 693.

[6]Moukannaa S, Loutou M, Benzaazoua M, et al. Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers. *Journal of Cleaner Production* 2018; 185: 891 –

903.

[7]Nasvi M, Rathnaweera T, Padmanabhan E. Geopolymer as well cement and its mechanical integrity under deep down-hole stress conditions: application for carbon capture and storage wells. *Geomechanics and Geophysics for GeoEnergy and Geo-Resources* 2016; 2: 245 – 256.

[8]Silva RV, de Brito J, Lynn CJ, et al. Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali-activated materials, ceramics and granular applications: A review. *Waste Management* 2017; 68: 207 – 220.

[9]Sultan ME, Abo-El-Enein SA, Sayed AZ, et al. Incorporation of cement bypass flue dust in fly ash and blast furnace slag-based geopolymer. *Case Studies in Construction Materials* 2018; 8: 315–322.

[10]Zhang T, Gao P, Gao P, et al. Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials—An overview. *Resources, Conservation and Recycling* 2013; 74: 134 – 143.