

木材生物质灰分储存对水泥复合材料性能的影响

察列维奇, 尼娜·乌克兰奇克

所属单位: 克罗地亚土木工程学院

摘要: 由于木质生物质的灰烬大多被填埋, 最近的研究集中在寻找其作为建筑业潜在的新原料的经济和环境附加值。然而, 为了使木灰在建筑业中得到工业化的使用, 必须确定适当储存的策略。适当储存WBA对于确保应用于水泥基复合材料的质量控制是很重要的。这项工作调查了从克罗地亚五个不同的发电厂收集的木质生物质灰(WBA)的老化及其对水泥基复合材料性能的影响。本文使用热重分析(TGA)、粉末X射线衍射(XRD)、等温量热法以及初凝和终凝时间对WBA和水泥浆在不同的老化时间(最长一年)进行了研究。结果表明, WBA在封闭和开放容器中的储存分别导致了主要是游离石灰和过氧化物的碳化和水化, 这影响了WBA水泥浆的反应性和凝结时间。

关键词: 木质生物质灰; 水泥基材料; 水泥部分替代; 老化; 水化; 碳化

Effect of Wood Biomass Ash Storage on the Properties of Cement Composites

Marijana Carevic, Nina Ukrainczyk

Affiliation: Faculty of Civil Engineering, Croatia

Abstract: Since ash from wood biomass mostly ends up in landfills, recent research has focused on finding its economic and environmental added value as a potential new raw material in the construction industry. However, for wood ash to be used on an industrial scale in construction, a strategy for its proper storage must be defined. Proper storage of WBA is important to ensure quality control for applications in cementitious composites. This work investigated the aging of wood biomass ash (WBA) collected from five different power plants in Croatia and its influence on the performance of cementitious composites. WBA and cement pastes were investigated at different aging times (up to one year) using thermogravimetric analysis (TGA), powder X-ray diffraction (XRD), isothermal calorimetry and initial and final setting times. The results showed that storage of WBA in closed and open containers resulted in carbonation and hydration of mainly free lime and periclase, respectively, which affected the reactivity and setting times of WBA cement pastes.

Keywords: wood biomass ash; cement-based materials; cement partial replacement; aging; hydration; carbonation

引言:

在欧洲能源市场上, 为能源目的部署可再生能源(RES)已经变得越来越重要。欧盟同意2020年20%的可再生能源目标(基于总能源最终消费或GFEC), 根据可再生能源指令(RED I)的要求, 该目标被分配到各个欧盟成员国的份额。修订后的可再生能源指令(RED II)为2030年确立了一个具有约束力的欧盟层面的目标, 即至少32%, 并在2023年审查增加这一数字。生物能源的作用对于实现可再生能源(RE)目标非常重要。根据补充效率指令, 生物质燃料应以有效的方式燃烧用于发电和供热。这可以最大限度地提高能源安全和节省温室气

体(GHG)排放, 以及限制空气污染物的排放, 并最大限度地减少对有限的生物质资源的压力(RED II)。最后, 需要在循环经济和各种生物质使用之间产生更大的协同作用, 特别是考虑到木材可以用于一系列具有更高附加值的产品而不仅仅是能源。在欧盟, 可再生能源的使用已从2010年的13.2%增长到2018年的18.0%。固体生物质显示出最大的增长之一, 在2010-2018年增长了近300PJ。在国家支持计划的支持下, 并考虑到减少温室气体排放的外部成本相对较低, 木质生物质, 特别是木质颗粒, 正越来越多地用于供暖和发电。要实现2020年(通过NREAP的20%)和2030年(通过NCEP的32%)

的未来可再生能源目标, 需要进一步增加可再生能源或减少最终能源需求, 或两者兼而有之。除了欧盟在2020年之前必须获得更多的固体生物质外, 研究减少温室气体的政策的影响也很重要。

作者估计, 2015年大约生产了15.5吨106吨的木质生物质灰烬(WBA), 而预计到2020年生产的WBA将增加两倍, 这意味着需要一个未来的WBA管理战略。WBA大多被处置, 所以最近的研究集中在为WBA寻找附加的经济和环境价值, 例如, 作为建筑业的潜在新原料。WBA的回收和再利用给木材生物质发电厂的所有者和管理者, 以及从发电厂收集WBA的公司带来了物流方面的挑战。特别是, 储存预处理和从发电厂到该副产品用户的运输似乎是一个关键点。适当的WBA储存不仅应包括防止污染和健康问题, 而且还可能大大影响WBA的质量。因此, WBA的详细特征是决定WBA的适当处理和使用的第一个和最重要的步骤。也就是说, 对于WBA作为矿物添加剂在水泥基复合材料中的应用, 有必要了解WBA在各种储存条件下引起的化学和矿物变化方面的老化。

WBA具有水力和潜在水力(沸石)特性, 因此显示出巨大的潜力, 可以部分取代传统水泥, 从而改善建筑材料的环境影响。一般来说, 水泥基原料以及WBA都具有高度的亲水性, 也就是说, 它们很容易吸收水蒸气, 这通常被称为预水化。预水化会导致水泥颗粒表面的部分水化。这种现象可能发生在生产过程中, 例如, 已经在熟料磨中, 或者后来在储存过程中。根据研究进行的实验室测试, 水泥在长期储存期间会失去其细度。当水泥吸收水分时, 水化过程开始, 在聚集的水泥颗粒之间形成化学水化键, 也称为“块状”。起初, 形成的块状物可能会破裂并变得细小, 但当储存时间延长时, 块状物不能破裂, 因此变得坚硬。随着水泥的老化, 其反应性下降, 导致抗压强度下降, 凝结时间延长, 需水量增加。已经发现, 水泥老化会导致早期反应产物的形成, 主要是在熟料颗粒的表面形成埃特灵石和辛格尼石, 以及碳酸盐。因此, 波特兰水泥的最佳保质期是不超过3个月。如果储存时间超过3个月, 应测试水泥的性能(如强度), 以确定老化是否对其性能产生了重大影响。然而, 如果在干燥条件和足够低的相对湿度(20℃和<35%r.h.)下适当储存, 可以预计水泥在几年内不会改变其性能。

与水泥的使用一样, 当考虑使用木质生物质灰(WBA)作为混凝土行业的补充胶凝材料时, 了解WBA的老化, 即储存期间的质量变化是很重要的。有关于材

料自然老化和加速老化过程的研究, 这也与WBA的情况有关。已经确定, 预水化和碳化可以通过降低WBA的pH值对其在农业和林业中的应用产生积极影响。此外, 预水化可能对减少WBA运输和应用过程中的灰尘产生积极作用, 并减少Ca浸出。WBA的CaO(和MgO)含量很高, 最初可能是以游离石灰(和过氧化物)的形式存在, 在潮湿的条件下可以自发水化并迅速碳化。特别是, 针对碳酸盐产品的游离CaO的数量不仅取决于正在燃烧的木材生物质的类型, 而且还取决于WBA的烧制、储存和运输条件。在储存期间, WBA的化学/矿物成分的任何变化都会对用WBA制成的复合材料的性能产生影响。由于这个原因, WBA的储存成为一个挑战: 必须确保WBA在储存期间不失去其反应性。

这项工作的主要目的是评估WBA老化对水泥复合材料性能的影响, 作为确定WBA在混凝土工业中作为原料使用时的最佳储存策略的一个步骤。该研究集中于从使用炉排燃烧系统(非水冷)的发电厂收集的五种不同类型的WBA样品。从这类工厂收集的WBA随着时间的推移显示出自凝的特性, 因此需要对其使用和储存有更多的了解。

结果和讨论

存放在封闭容器中的WBA样品的老化情况

为了研究WBA在封闭环境中的保质期和性能变化, 作者用TG和XRD监测了一个月和一年后矿物学成分的变化。根据从发电厂收集WBA粉末后立即和在封闭的塑料容器中储存一年后测量的WBA粉末和水泥的TGA结果, 通常可以分辨出预水化水泥的三个主要峰值。在50和250℃之间的第一个峰值归因于水化产物(C-S-H、ettringite和单硫酸盐)的分解; 第二个峰值指的是在400和600℃之间的硅酸盐分解为CaO和H₂O, 而在大约700℃的第三个峰值归因于碳酸钙分解为CaO和CO₂。所有的WBA样品在初始状态下(收集后立即)显示出一个明显的第三峰, 或者在收集后立即显示出很大份额的CaCO₃。WBA样品在收集后立即出现的CaCO₃含量从高到低的顺序如下。WBA2(32.74%)>WBA1(28.72%)>WBA5(27.26%)>WBA3(8.04%)>WBA4(6.99%)。在这项研究中, 收集后CaCO₃值较高的WBA样品, 主要是发现其颗粒也较细, 游离石灰的比例较高。作者表示, 炉排燃烧的温度可以达到1000–1200℃, 在流化床燃烧厂的燃烧温度较低(低于900℃), 而与其他燃烧系统相比, 在粉状燃料燃烧器厂的温度可以达到1600℃。WBA的矿物学随炉温的变化而变化: 在较低的温度下(约

600℃), 碳酸盐是主要的相, 而在较高的温度下(高达1300℃), 预计游离的MgO和CaO是主要相。本文收集WBA的发电机的所有温度都较低(700–950℃), 但这些温度是平均值, 炉内温度较高也是可以预期的。与从采用炉排燃烧技术的发电机收集的样品(WBA3和WBA4)相比, 采用鼓泡流化床的发电机的WBA5样品和采用粉状燃料燃烧器的发电机的WBA1和WBA2样品显示出更高的CaCO₃含量值。

28天后, TG和DTG曲线没有明显变化, 但在封闭容器中老化一年后, 从TGA可以看出, 水化产物(第一和第二峰)和碳化产物(第三峰)的数量有所增加。有必要额外强调WBA4样品一年后的结果。在很宽的温度范围内有明显的质量损失, 表明硅酸钙水合物。这可能表明WBA4的取样或储存条件可能影响了水分状况, 尽管已经在几个时间段内检查了密封性。此外, 对这个样品重复进行了TG测量, 但结果是一样的。在任何情况下, 除了碳化, WBA样品的老化表明了水力和/或沸石的反应性。WBA4的化学成分与其他WBA不同, 可以看到较高的宝珠岩氧化物, 这可能会影响老化过程, 但这需要进一步研究证实。在所有的WBA样品中都可以看到大量的碳酸盐相, 特别是在WBA1、WBA2和WBA5。必须强调的是, 当碳酸盐含量较高时, 如这些WBA样品, 有必要选择正确的方法来确定未燃碳(UC)的含量, 特别是LOI测试, 作为补充水泥基材料(SCM)的主要表征工具之一。一般来说, 如果与EN 450-1给出的要求相比, WBA的LOI值决定了WBA作为矿物掺合料应用的低质量灰分。由于高比表面积, UC含量高的矿物添加物会导致需水量增加。

为了区分WBA样品的碳化和水化的影响, 作者计算了不同温度范围内的预水化指数, 即测试样品在时间上的质量损失变化, 即按初始状态进行归一化。PI600主要包括水化的影响, 而PI950包括WBA样品的碳化和水化, 归一化为WBA初始状态的结果。

WBA在密闭容器中储存28天后, PI值没有增加, 或者说, WBA老化28天后, TGA结果没有明显变化。28天后的PI600值从0.15%(WBA4)到0.51%(WBA5), 而对于PI950的值从0.21(WBA4)到0.85%(WBA1)。然而, 一年后, 在35和600℃之间质量损失略有增加, 在35和950℃之间质量损失增加更明显, 这表明储存在封闭容器中的WBA样品在老化过程中碳化更明显。在这里, 样品WBA4脱颖而出, 因为它显示了从采集时(初始状态)到一年后储存在封闭容器中的所有研究样品中

最大的质量增加。对于样品WBA4, PI600和PI950的指数值分别为3.62%和8.39%。样品WBA3在陈化过程中质量增加第二高(PI600和PI950分别为1.54%和6.36%), 而样品WBA5的质量增加最低(0.96%和2.25%)。碳化产物增加最多的两个样品(WBA4和WBA3)都来自使用炉排燃烧技术的电厂(燃烧温度较高), 这意味着老化可能对这种技术产生的WBA有更大的影响, 因为它促进碳酸盐(CaCO₃和白云石)完全分解为游离石灰(和过氧化钙)。对WBA的每个化学和物理特性对碳化产物增加的影响进行了统计分析, 唯一具有统计学意义的参数是颗粒大小。粒度较大的样品表现出更快的碳化。在其他研究中可以看到类似的趋势, 与其他样品相比, 来自炉排燃烧的具有较大颗粒尺寸的WBA样品在室外储存时显示出较高的质量增长。应进一步研究燃烧技术对WBA样品碳化过程的可能影响。

根据测试的WBA样品的X射线衍射分析结果, 其中主要的相被识别如下: Cc-碳酸钙(CaCO₃), Q-石英(SiO₂), C-氧化钙(CaO), M-珍珠岩(MgO)和P-波特兰石(Ca(OH)₂)。比较初始样品的衍射图和封闭容器中储存一年后的衍射图, 可以看到氧化钙(石灰)和氧化镁(珍珠岩)的峰值强烈下降。因此, 可以预计封闭容器中的游离氧化钙的数量会有所减少。混凝土中含有大量游离氧化镁和游离氧化钙的材料在水化过程中会增加体积不稳定(膨胀)的风险, 并形成裂缝。与水泥相比, 收集的WBA的游离CaO值较高, 但健全性测试结果表明, 用15%的WBA作为水泥替代品的水泥浆混合料符合EN 450-1标准的要求。游离的CaO对大气中的水分和二氧化碳非常敏感, 导致材料内部发生相变。目前的结果表明, 当WBA被储存在封闭的容器中时, 游离石灰会随着时间的推移而稳定下来, 也就是说, 由于水和二氧化碳的质量运输有限, 它与水和二氧化碳的反应被大大延迟。这种形式的稳定可能是积极的, 因为当更高剂量的WBA被用作水泥替代品时, 游离石灰的减少会导致体积不稳定的风险降低。

为了评估封闭容器中的老化对水泥浆性能的影响, 对交付的WBA和在封闭容器中储存一年的WBA进行了凝结时间、标准稠度以及水泥浆温度的测试。根据15%的WBA作为水泥替代品(M-WBAi)的水泥浆的标准稠度、凝结时间和温度的结果, WBA是从发电厂收集的(初始状态), 经过一年的老化, 储存在封闭的容器中(一年后)。所有的结果都相对于参考混合料进行了归一化。

可以得出结论, 对于新鲜和老化的WBA来说, 当

WBA替代15%的水泥时,需水量增加。在用陈年WBA制备的所有样品中,浆体的温度都比用新鲜WBA制备的样品低。一个可能的解释是,储存一年后,游离的CaO(和periclase)会减少。游离的CaO(和periclase)水化反应会释放热量,当使用新鲜的WBA时,会导致温度上升。所有的水泥浆样品的初凝时间都增加了,不管使用的WBA的年龄如何,除了WBA4样品。终凝时间延长,而初凝时间减少。预水化水泥显示出不寻常的凝结行为。预水化水泥显示出初凝,然后再变成塑性,随后以常规方式硬化,尽管大大延迟了。随着水泥的老化,水化产物在其颗粒表面形成:硅酸钙的产物和铝酸钙的水合物、波特兰石和石膏。石膏的形成扰乱了硫酸盐的平衡,推迟了埃特灵石的形成,减缓了凝结时间。这导致了准闪速凝结,当石膏慢慢进入溶液并与铝酸钙水合物反应时,准闪速凝结就消失了。最有可能的是,这种趋势与WBA4样品的化学成分不同有关,与其他测试的WBA相比,WBA的CaO含量较低,波状氧化物含量较高。对于所有测试的带有老化WBA的浆体样品,最终凝结时间增加,也就是说,凝结时间预计会随着WBA的老化而增加。随着储存时间的延长,水泥的表现也是如此。最后,在以前的研究中已经观察到,木灰有助于水化过程中的热量演变。也就是说,随着木灰的加入,每克水泥在水化过程中会释放更多的热量。

储存在敞开容器中的WBA样品的老化情况

由于在欧盟,大约70%的WBA是在垃圾填埋场处理的,在克罗地亚是61%,因此有必要分析WBA在开放式垃圾填埋场(外部)的储存是否对WBA的特性有更大的影响。为了评估在垃圾填埋场户外储存期间矿物学成分的变化,进行了TGA测试。WBA样品被储存在开放的容器中,这样可以与空气中的水分发生反应。在开放式容器中储存3个月和6个月后,使用TG测量WBA粉末,根据公式确定的碳酸盐含量再次与初始状态进行了比较。结果表明,在开放式容器中储存的样品中,碳酸盐阶段从18.6%(WBA4)增加到52%(WBA5)。为了区分储存在开放式容器中的WBA样品的碳化和水化影响,计算了不同的预水化指数。

两种储存条件的比较清楚地表明,储存在空气中的WBA样品表现出更快的老化,即在更短的时间内PI值有更明显的增加,而不是储存在封闭容器中的样品。储存在开放容器中的WBA显示出PI值的增加,具体如下。在露天储存3个月后,PI600值从0.83%(WBA4)增加到2.82%(WBA2),而PI950则从1.45(WBA4)增

加到14%(WBA2)。由于水化和碳化引起的质量变化的显著增加按以下顺序观察(从高到低的值)。WBA2(13.97%)>WBA5(12.27%)>WBA1(11.93%)>WBA3(4.31%)>WBA4(1.45%)。在露天存放的情况下,注意到各阶段不同的反应趋势。那些游离CaO比例较高的WBA样品通过与空气中的水蒸气(环境湿度)发生反应,水合作用发生得更快。根据PI600和PI950与游离CaO的高度相关性($R^2=0.9519$ 和 $R^2=0.7757$),表明在露天存放的情况下,游离CaO值高的样品中碳化现象很明显。这可以在TGA图中通过第二峰看到,表明了硅酸盐的分解。

结论

本研究使用了来自五个不同发电厂的木质生物质飞灰,以评估WBA老化对水泥复合材料性能的影响。WBAs在封闭容器中老化28天后,TG结果没有明显变化。然而,WBAs在封闭容器中储存一年后,水化和碳化产物的数量增加,而游离的CaO数量减少。我们注意到,对于采用炉排燃烧技术生产的WBA来说,老化的影响更大,但是燃烧技术对WBA样品的碳化过程可能产生的影响应该进一步研究。一般来说,粒径较大的样品表现出较快的碳化。获得的结果表明,当WBA储存在封闭的容器中时,游离的石灰会随着时间的推移而稳定下来,这对于体积不稳定的风险是积极的。所有的水泥浆样品的需水量和初凝时间都增加了,不管使用的WBA的年限如何,而使用年限较长的WBA制作的样品的浆体温度较低,这可能是由于储存一年后游离石灰(和过氧化物)的减少。使用陈年WBA测试的所有糊状样品的最终凝固时间都有所增加。然而,每克水泥的水化热仍然较高,这表明即使在封闭的容器中储存一年后,WBA仍具有反应性。

在开放式储存条件下(模拟开放式垃圾填埋场),主要的机制是水化作用。CaO含量较高的灰烬与空气中的水分反应更迅速。仅仅3个月后,也出现了明显的碳化现象。预计材料的这些相变也会影响使用WBA的复合材料的性能。根据这一结果,不建议将反应性WBA储存在空气中,以避免其反应性的丧失。

两种储存条件的比较清楚地表明,储存在空气中的WBA样品比储存在封闭容器中的样品表现出更快的老化。根据所获得的结果,建议收集WBA并立即储存在封闭的容器中,以防止预水化和碳化。

这项研究应该有助于评估最终用户(发电厂作为WBA生产商和混凝土生产商作为WBA用户)的适用性。

目前的研究对发电厂和混凝土生产商很有价值,因为它提供了储存WBA的建议。适当地储存WBA可以确保其在水泥基复合材料中的使用,并最大限度地减少储存不当对WBA有益的胶凝特性的负面影响。

参考文献:

- [1]Sikkema, R.; Proskurina, S.; Banja, M.; Vakkilainen, E. How can solid biomass contribute to the EU' s renewable energy targets in 2020, 2030 and what are the GHG drivers and safeguards in energy- and forestry sectors? *Renew. Energy* 2021, 165, 758 – 772.
- [2]Doudart de la Gr é e, G.C.H.; Florea, M.V.A.; Keulen, A.; Brouwers, H.J.H. Contaminated biomass fly ashes— Characterization and treatment optimization for reuse as building materials. *Waste Manag.* 2016, 49, 96 – 109.
- [3]Carevi'c, I.; Serdar, M.; Štirmer, N.; Ukrainczyk, N. Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials. *J. Clean. Prod.* 2019, 229, 1045 – 1064.
- [4]Sigvardsen, N.M.; Kirkelund, G.M.; Jensen, P.E.; Geiker, M.R.; Ottosen, L.M. Impact of production parameters on physiochemical characteristics of wood ash for possible utilisation in cement-based materials. *Resour. Conserv. Recycl.* 2019, 145, 230 – 240.
- [5]Zagvozda, M.; Dimter, S.; Rukavina, T.; Grubeša, I.N. Possibilities of bioash application in road building. *Gradevinar* 2018, 70, 393 – 402.
- [6]Omran, A.; Soliman, N.; Xie, A.; Davidenko, T.; Tagnit-hamou, A. Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr. Build. Mater.* 2018, 186, 660 – 669.
- [7]Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 2013, 105, 19 – 39.
- [8]Jensen, O.M.; Hansen, P.F.; Lachowski, E.E.; Glasser, F.P. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cem. Concr. Res.* 1999, 29, 1505 – 1512.
- [9]Dubina, E.; Korat, L.; Black, L.; Strupi-šuput, J.; Plank, J. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Influence of water vapour and carbon dioxide on free lime during storage at 80 °C , studied by Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2013, 111, 299 – 303.