

DOI: 10.16198/j.cnki.1009-640X.2015.04.012

张慧. 淤泥-稻壳灰基胶凝材料试验研究[J]. 水利水电工程学报, 2015(4): 75-80. (ZHANG Hui. Experimental studies on manufacturing cementitious materials with sludge and rice husk ash[J]. Hydro-Science and Engineering, 2015(4): 75-80.)

淤泥-稻壳灰基胶凝材料试验研究

张 慧

(黄淮学院, 河南 驻马店 463000)

摘要:探讨了以河道淤积泥沙和农业废料稻壳灰为主要原料的新型胶凝材料的可行性。试验研究了稻壳灰和石灰掺量、水玻璃用量及养护龄期对试件抗压强度和软化系数的影响,并用扫描电子显微镜观察了试件的微观形貌。试验结果表明:养护龄期、稻壳灰掺量及水玻璃用量对试件的抗压强度和耐水性能影响明显。试件抗压强度和软化系数呈现随养护龄期、稻壳灰掺量及水玻璃用量增加而增长的趋势,其中稻壳灰掺量对试件抗压强度的影响最为明显,水玻璃次之,石灰掺量影响最弱。试件 56 d 抗压强度最高可达 15.30 MPa,相应软化系数为 0.93。扫描电镜观察(SEM)结果表明:淤泥-稻壳灰基胶凝材料的反应产物主要是均匀致密的絮状凝胶物质(水化硅酸钙凝胶 C-S-H)和少量的 CaCO_3 晶体。

关 键 词:淤泥; 稻壳灰; 胶凝材料; 强度; 微观结构

中图分类号: TU528.044

文献标志码: A

文章编号: 1009-640X(2015)04-0075-06

中国地域辽阔,江河湖泊众多,每年由于泥沙大量淤积,导致河床不断升高,湖泊和水库对江河的调蓄能力下降、航运萎缩,以及水质污染、水环境质量日趋下降等一系列问题^[1-2]。据有关部门统计,中国每年仅湖泊和河道清淤量高达 8 000 万 t,再加上城市下水道淤泥,每年淤泥的排放量可达 1 亿 t 以上^[3]。如此巨量的淤泥如果得不到科学合理的处置,随意排放,将侵占大量农田耕地,还会污染周围水体、土壤,造成严重的环境问题。稻壳灰是我国主要的农业废料之一,每年产量超过 4 000 万 t 的稻壳,除了极少一部分用于燃料、动物饲料、酿酒发酵的填料和田间肥料外,大部分作为农业废弃物或者野外焚烧,对道路交通安全和环境造成很大危害^[4-5]。目前,对淤泥的主要处理方式之一是用其替代黏土制成烧结砖,而烧结砖烧制过程中会产生大量温室气体^[6-7],消耗大量能源,不利于节能减排。因此,有效地处理淤泥和稻壳,将其变废为宝,研发成一种低碳环保的绿色材料,具有重要意义。

淤泥是一种以水铝硅盐为主、多种矿物共存的混合物,而稻壳灰富含硅铝质物质。因此,在碱环境下可以激发其潜在活性,生成胶凝物质。本文尝试用水玻璃溶液来激发淤泥和稻壳灰中的活性组分,生成胶凝物质来研制一种新型材料。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

淤泥取自驻马店市宿鸭湖。将取来的淤泥自然晾晒后在烘箱内烘干(105 ℃),然后磨细至 300 m²/kg,测得其自然堆积密度为 1.16 g/cm³。稻壳灰取自驻马店市郊区农村,用前将其做煅烧处理。石灰为市售建

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90815005)

作者简介: 张 慧(1991—),男,河南驻马店人,工程师,硕士,主要从事建筑工程方向研究。

E-mail: hnzhanguihh@163.com

筑用生石灰。水玻璃采用市售工业用液态水玻璃,水为一般自来水。淤泥、稻壳灰及石灰主要化学成分见表 1。

表 1 淤泥、稻壳灰及石灰主要化学成分

Tab. 1 Chemical composition (XRF) of raw materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	NaO	K ₂ O	其他
淤 泥	68.30	14.89	1.95	3.64	3.33	0.62	4.87	2.40
稻壳灰	64.35	1.31	1.08	6.20	0.74	—	18.68	7.67
石 灰	3.26	2.61	5.13	87.63	1.03	—	0.04	0.30

1.2 试件制作及养护

稻壳用前需先经高温煅烧以提高其活性,并以分段煅烧效果较好^[7]。因此,本试验中稻壳先(270~280℃)煅烧 2 h,后(570~580℃)煅烧 4 h。稻壳灰煅烧活化后与处理好的淤泥和石灰按表 2 的设计比例混合均匀。由于淤泥沙颗粒较为粗大,保水性和和易性比普通砂浆差,难以振实成型,因此采用压制成型。将配置好的水玻璃溶液添加到混合料中搅拌 5 min,将拌合好的物料倒进成型模具中,试件设计尺寸为直径 50 mm,高 100 mm(高度与直径比为 2),设计密度为 2.0 g/cm³。混合料的总质量控制 392.5 g。在压力机上将物料压制成型,控制好压杆的压入深度,保证试件尺寸。试件压制成型后立刻将其从模具中推出,用密封袋密封,放置在试验室自然养护至预定龄期,测试其强度。

表 2 胶凝材料试件配比

Tab. 2 Mix proportion of mixture

试件编号	淤泥	稻壳灰	石灰	水玻璃	水
H1	80	0	0	3	17
H2	70	10	0	3	17
H3	60	20	0	3	17
H4	50	30	0	3	17
L1	55	20	5	3	17
L2	50	20	10	3	17
L3	45	20	15	3	17
S1	50	20	10	1	19
S3	50	20	10	5	15

2 试验结果与分析

2.1 抗压强度

用微机控电子万能试验机(WDW-50)对养护至预定龄期的试件进行抗压强度测试,测试前将试件两端涂上一层很薄的润滑剂,以减小试件端部的影响,每组 3 个试件,取 3 个试验值的平均值,不同龄期试件强度与稻壳灰掺量关系见图 1。

由图 1 可见,不同稻壳灰掺量试件抗压强度均随龄期的增长而增长,养护时间对试件强度影响明显。7 d 龄期时,试件强度在 2.0 MPa 左右。对稻壳灰掺量为 10%,20% 和 30% 的试件,28 d 试件强度由 7 d 时的 1.85,1.91 和 2.02 MPa,分别增长到 6.55, 7.10 和 7.21 MPa,至 56 d 时,增长至 8.30, 10.40 和 11.32 MPa,相对 7 d 时,分别增长了 348%,445% 和 460%。可见,养护时间对试件强度增长影响明显,这是因为随着养护龄期的增长,淤泥与稻壳灰里的活性硅铝质物质,在水玻璃激发下,不断发生化学反应,生成硅铝质胶凝物质^[4]。这些提供强度的胶凝物质的量随着龄期的增长不断增加,因此,试件强度呈现出随龄期增长而增加的趋势。另外,还可看出,稻壳灰掺量对试件强度的影响也与龄期有紧密关系。7 d 时,不同稻壳灰掺量试件强度差别不大,这是因为 7 d 时,试件内的反应程度很低。随着龄期增长,反应不断进行,到 56 d 时,试件强度随稻壳灰掺量增长的趋势已十分明显,对 56 d 试

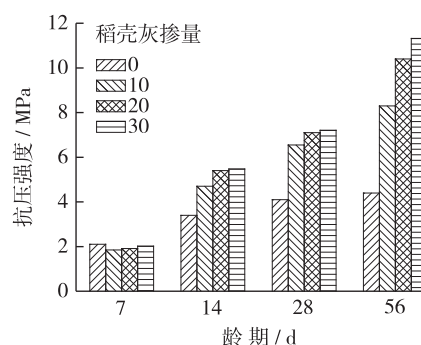


图 1 不同龄期试件强度与稻壳灰掺量关系

Fig. 1 Effect of rice husk ash dosage on compressive strength

件,未掺稻壳灰的试件强度仅为 4.4 MPa,而稻壳灰掺量为 10%, 20% 和 30% 的试件强度则分别达到了 8.30, 10.40 和 11.32 MPa,相对未掺稻壳灰试件,分别增长了 89%, 136% 和 157%。这是因为稻壳灰的掺量越多,生成的胶凝物质就越多,试件强度也就越高。

稻壳灰掺量为 20% 时,不同养护龄期下,石灰掺量与试件强度的关系见图 2。可见,对掺石灰试件,养护龄期对试件的强度发展影响明显。相对于 7 d 强度,当石灰掺量为 5%, 10% 和 15% 时,试件 28 d 强度分别由 2.11, 2.30 和 2.38 MPa,增长到 8.03, 7.80 和 8.41 MPa,分别增长了 281%, 239% 和 153%,增长幅度明显。但同时也可看出,石灰掺量对试件强度影响并不明显,试件强度随石灰掺量增长不明显。可见,相对于稻壳灰掺量,石灰掺量对强度发展的影响较弱,是一个次要因素。这是因为两者的反应产物不同,稻壳灰中的硅铝质物质,在碱作用下生成类似水泥水化产物的水化硅酸钙凝胶,水化硅酸钙凝胶是材料强度的主要来源,石灰的反应产物主要是氢氧化钙及其碳化产物碳酸钙,它们在材料内部起到填充作用,胶凝作用较弱,对材料强度的贡献相比水化硅酸钙凝胶变小。

水玻璃掺量对试件强度有所影响,图 3 为不同龄期试件抗压强度与水玻璃掺量的关系。可见,对较早(7 和 14 d)龄期试件,试件强度随水玻璃掺量增长并未呈现出清晰的增长趋势,如 7 d 试件,水玻璃掺量为 1%, 3% 和 5% 时,试件强度分别为 2.28, 2.30 和 2.04 MPa(变化甚微,甚至还略有下降)。而 28 和 56 d 试件,试件强度则随水玻璃掺量的增加呈现出较好的正相关关系,如 28 d 试件,水玻璃掺量为 1%, 3% 和 5% 时,试件抗压强度分别为 5.7, 7.8 和 8.5 MPa。这是因为在早期龄期(7 和 14 d),水玻璃与淤泥和稻壳灰里硅铝质物质的反应并不充分,多余的硅酸根离子包裹在颗粒的周围,反而影响了反应的进行,导致反应速度不高,强度发展缓慢^[8-9],之后随着龄期的增长,反应逐渐进行,硅酸根离子与硅铝质物质反应生成水化硅酸钙(C-S-H),水玻璃掺量越多,则反应的程度也就越深,有更多的水化硅酸钙生成,对试件的强度发展贡献也就越大^[10-12],试件在 28 和 56 d 时,试件强度呈现出明显的随水玻璃掺量增加而增长的趋势。

综上,对淤泥-稻壳灰胶凝材料强度发展影响较为显著的因素是稻壳灰的掺量,其次是水玻璃和石灰的掺量。试验所取得的 90 d 试件强度最高为 15.3 MPa,与一般碱激发胶凝材料(如碱激发矿渣、硅灰胶凝材料等)相比^[13-14],本文的胶凝材料强度偏低,这是因为淤泥-稻壳灰材料的活性与矿渣、硅灰相比活性偏低,可激发的硅铝质组分较少。但相比原材料取材方便,材料造价较为低廉。

2.2 耐水性

耐水性一般是指材料在保水强度下维持强度的能力,在保水状态下依然能维持满足要求的强度,对一些涉水材料十分重要。软化系数是评价材料耐水性能的一个重要参数,其值可由下式计算而得:

$$K_f = f_b / f_0$$

式中: K_f 为软化系数; f_b 为饱水强度; f_0 为干燥强度。

图 4 表示的是试件软化系数与稻壳灰,石灰,水玻璃掺量关系随龄期变化。由图 4 可以看出,对不同稻壳灰,石灰和水玻璃掺量试件,其软化系数均呈现出随龄期增长而增长的趋势。材料的耐水性能与材料的孔

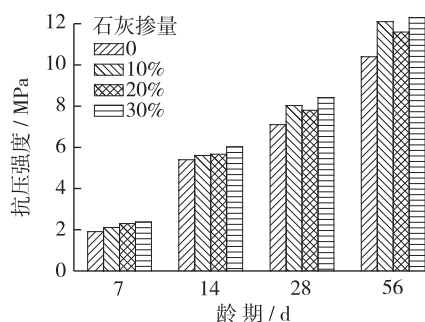


图 2 不同龄期试件强度与石灰掺量关系

Fig. 2 Effect of lime dosage on compressive strength

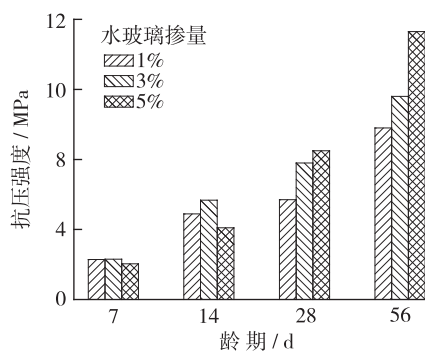


图 3 不同龄期试件强度与水玻璃掺量关系

Fig. 3 Effect of water-glass dosage on compressive strength

隙结构和颗粒间的粘连胶结方式有十分紧密的关系。对于早龄期试件,试件内部的水化反应程度很低,颗粒间机械咬合和少量的胶结物质结合在一起,颗粒间孔隙较大,水容易通过这些孔道进入材料内部,降低材料的强度。随着龄期增长,反应程度逐渐增加,胶凝物质不断增加,颗粒间的胶结更加牢固,材料的饱水强度大大增加。

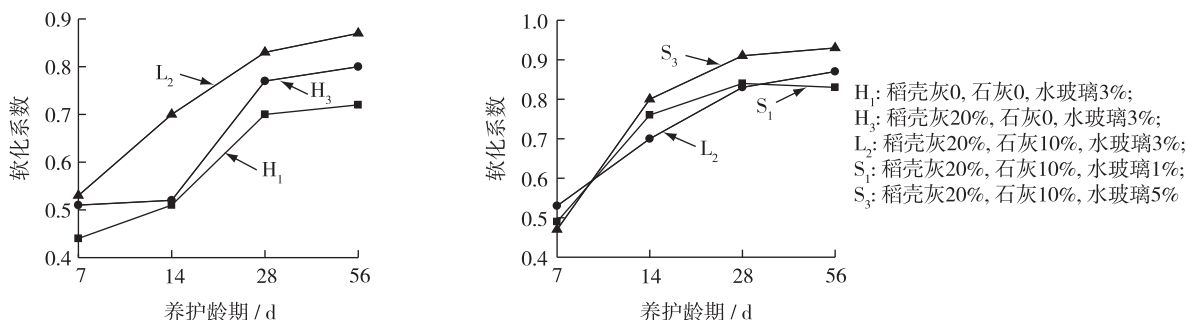


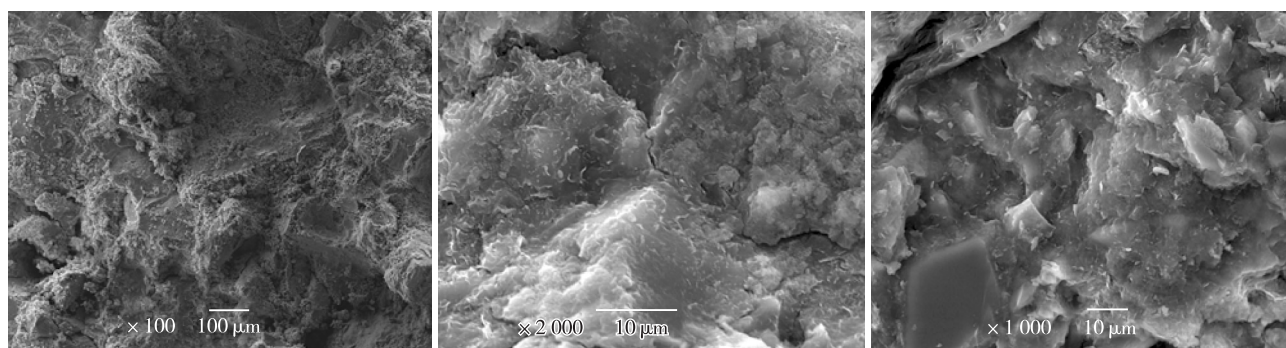
图 4 试件软化系数与稻壳灰、石灰及水玻璃掺量关系

Fig. 4 Relationships between dosages of rice hush ash, lime, water-glass and specimen's softening coefficient

由图 4 还可看出,稻壳灰和石灰的加入,一方面能够使材料变得更加密实,材料结构更为紧凑,从而提高材料的耐水性能和饱水强度;另一方面,稻壳灰和石灰水化后的反应产物也能增加材料的致密性,增加颗粒间的粘结牢固程度,从而增强材料的耐水性,提高材料的软化系数。

2.3 微观结构

使用扫描电镜(SEM)对淤泥-稻壳灰的微观结构进行观察,分析了淤泥-稻壳灰的微观结构及胶结物质形貌。淤泥-稻壳灰的微观结构分析如图 5 所示。



(a) H₁: 稻壳灰0, 石灰0, 水玻璃3%

(b) H₂: 稻壳灰20%, 石灰0, 水玻璃3%

(c) L₂: 稻壳灰20%, 石灰10%, 水玻璃3%

图 5 56 d 龄期淤泥-稻壳灰胶凝材料 SEM 图

Fig. 5 SEM of specimen at 56 days

图 5(a) 为水玻璃直接激发淤泥试件,可以看出水玻璃直接激发淤泥反应程度较低,材料主要是淤泥颗粒粘结咬合在一起,反应产物较少。图 5(b) 是水玻璃激发淤泥-稻壳灰试件,可见反应产物主要是一些质地均匀致密的絮状凝胶物质,凝胶物质将未反应的颗粒包裹起来,材料强度高,耐水性好。图 5(c) 是水玻璃激发淤泥-稻壳灰-石灰试件微观结构,可见水玻璃与淤泥-稻壳灰-石灰的反应产物主要是絮状凝胶物质,其中还有一些块状晶体物质,这些块状晶体物质是石灰水化成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生碳化生成的 CaCO_3 晶体。絮状凝胶与晶体状 CaCO_3 紧密结合在一起,形成致密结构。

3 结 语

对淤泥-稻壳灰基胶凝材料的力学、耐水性能及微观结构进行了试验研究,结论可归结如下:

(1)淤泥与稻壳灰里含有大量硅铝质物质,这些硅铝质物质经水玻璃激发,生成硅铝质胶凝。养护龄期和稻壳灰掺量对试件强度有较明显影响。稻壳灰掺量试件7 d强度最高达2.02 MPa;56 d时,最高可达11.32 MPa,增长了460%。稻壳灰的掺量越多,龄期越长,胶凝物质生成越多,试件强度也就越高。

(2)石灰掺量对试件强度影响不明显,相对于稻壳灰,石灰对强度发展的影响较小,主要影响试件强度的是稻壳灰的掺量。在养护早期(7和14 d),因反应程度较低,水玻璃掺量对试件强度影响不大,随着龄期增长,反应逐渐进行,越来越多的硅酸根离子与硅铝质物质反应生成水化硅酸钙,28和56 d时,试件强度呈现出明显的随水玻璃掺量增加而增长的趋势。

(3)材料耐水性能与生成胶凝物质的量和颗粒间的粘连胶结方式有紧密关系。对早龄期试件,其内部水化反应程度较低,生成胶凝物质较少,水容易进入材料内部,降低材料强度。随着龄期增长,胶凝物质的量随反应进行而不断增加,材料的饱水强度大大增加。稻壳灰和石灰的加入,能够使材料变得更为密实,同时稻壳灰和石灰水化后的反应产物也增加颗粒间的粘结牢固程度,从而增强材料的耐水性,提高材料的软化系数。

(4)SEM结果说明水玻璃直接激发淤泥反应程度较低,材料主要是淤泥颗粒粘结咬合在一起,反应产物较少,而水玻璃激发淤泥-稻壳灰试件,反应产物主要是一些质地均匀致密的水化硅酸钙凝胶,凝胶物质将未反应的颗粒包裹起来,材料强度高,耐水性好。

参 考 文 献:

- [1] 吴华林, 赵德招, 程海峰. 我国疏浚土综合利用存在问题及对策研究[J]. 水利水运工程学报, 2013(1): 8-14. (WU Hua-lin, ZHAO De-zhao, CHENG Hai-feng. Comprehensive utilization of dredged material in China——problems and countermeasures[J]. Hydro-Science and Engineering, 2013(1): 8-14. (in Chinese))
- [2] 赵德招, 刘杰, 程海峰, 等. 长江口深水航道疏浚土处理现状及未来展望[J]. 水利水运工程学报, 2013(2): 26-32. (ZHAO De-zhao, LIU Jie, CHENG Hai-feng, et al. Current situation and future prospect of dredged material disposal in the Yangtze estuary deepwater navigation channel[J]. Hydro-Science and Engineering, 2013(2): 26-32. (in Chinese))
- [3] 张云升, 倪紫威, 李广燕. 免烧淤泥砖的力学性能与微观结构[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(2): 298-305. (ZHANG Yun-sheng, NI Zi-wei, LI Guang-yan. Mechanical properties and microstructure of non-calcination sludge brick[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 298-305. (in Chinese))
- [4] 余其俊, 赵三银, 冯庆革, 等. 高活性稻壳灰的制备及其对水泥性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(1): 15-33. (YU Qi-jun, ZHAO San-yin, FENG Qing-ge, et al. Preparation of high reactive rice hush ash and its effect on cement properties[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2003, 25(1): 15-33. (in Chinese))
- [5] SUGITA S. Fundamental study on the effective utilization of rice husk ash as concrete materials[D]. Hokkaido: Hokkaido University, 1996.
- [6] 吴其胜, 耿佳杰, 徐海涛, 等. 河道淤泥烧结节能砖的研究与开发[J]. 新型建筑材料, 2008(5): 32-35. (WU Qi-sheng, GENG Jia-jie, XU Hai-tao, et al. Development and study on energy saving sintered brick using river silt[J]. New Building Materials, 2008(5): 32-35. (in Chinese))
- [7] 蒋正武, 王君若, 孙振平. 河道淤泥烧结多孔砖的性能研究[J]. 新型建筑材料, 2007, 34(9): 26-28. (JIANG Zheng-wu, WANG Jun-ruo, SUN Zheng-ping. Study on properties of sintered porous brick made of river silt[J]. New Building Materials, 2007, 34(9): 26-28. (in Chinese))
- [8] HU M, ZHU X, LONG F. Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(10): 762-768.
- [9] KOMNITSAS K, ZAHARAKI D, PERDIKATIS V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 760-768.

- [10] ZHANG Zu-hua, YAO Xiao, ZHU Hua-jun. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer[J]. Applied Clay Science, 2009, 43: 218-223.
- [11] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997: 113-114.
- [12] BEN HAHM M, LE SAOUT G, WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41: 301-310.
- [13] 孙小巍, 吴陶俊. 碱激发矿渣胶凝材料的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(11): 3036-3040. (SUN Xiao-wei, WU Tao-jun. Experimental research of alkali-activated slag cementitious material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(11): 3036-3040. (in Chinese))
- [14] 王亚超, 张耀君, 徐德龙. 碱激发硅灰-粉煤灰基矿物聚合物的研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(1): 50-54. (WANG Ya-chao, ZHANG Yao-jun, XU De-long. Study on alkali-activated silica fume and fly ash based geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(1): 50-54. (in Chinese))

Experimental studies on manufacturing cementitious materials with sludge and rice hush ash

ZHANG Hui

(*Huanghuai University, Zhumadian 463000, China*)

Abstract: In this paper, experimental studies of a new kind of cementitious materials by using sludge and rice hush ash as the raw materials and sodium silicate as activator are introduced. The effects of the rice hush ash, lime content, sodium silicate dosage and curing age upon the mechanical properties and water resistance of the cementitious materials are analysed, and the scanning electron microscope (SEM) is used to observe the microstructure of the new cementitious materials. The experiment results show that the mechanical strength and water resistance of the cementitious materials are impacted notably by the curing age, rice hush ash, lime content and sodium silicate dosages, and that the influence factors in order of importance are rice hush ash dosage, sodium silicate dosage and lime dosage. The maximum compressive strength of the specimen was up to 15.30 MPa and the corresponding softening coefficient was 0.93 at 56 days. The observed results of the scanning electron microscope (SEM) show that the flocculent reaction products based on silt-rice husk ash cementitious materials are mainly uniform dense floccule gel (hydrated calcium silicate gel C-S-H) and a small amount of the block crystal CaCO_3 .

Key words: sludge; rice hush ash; cementitious materials; compressive strength; microstructure