秸秆环保节能材料性能的研究*

肖力光[1] 李晶辉※ 周宝玉※※ 邵东林[2]
(1:吉林建筑工程学院材料科学与工程学院,长春 130021; 2:吉林省军区,长春 130000)

摘要:对秸秆水泥基复合材料的性能进行了研究,利用秸秆制成的轻体保温砌块具有轻质、高强、保温性能好、吸水率低、抗冻融性能高、防火、防水、防虫鼠害及环保节能等特点,成本低廉,实现了北方寒冷地区单一墙体材料节能 50%(240 mm 厚)的目标.

关键词:秸秆;水泥基复合材料;环保节能;秸秆轻体保温砌块
中图分类号:TU 5 **文献标识码**:A **文章编号**:1009-1288(2008)02-0001-06

The Study on Preformance of the Straw Environmental Protection and Energy Saving Cement Composite Matreial

XIAO Li-guang[1], LI Jing-hui※, ZHOU Bao-yu※※, SHAO Dong-lin[2]
(1: *School of Material Science and Engineering, Jilin Architectural and Engineering Institute, Changchun* 130021;
2: *Jilin Military Area, Changchun* 130000)

Abstract: The performance of straw cement base composite matreial was studied. The new straw lightweight thermal insulation block made of straw cement—based composite materials has many advantages of lightweight, higher strength, higher thermal insulation, low water absorption, good resistance freezing, fireproof, mouseproof, resistance to craze, environmental protection and energy saving, and low cost. The light weight block of the single wall implemented energy—saving 50% in the cold north area of China.

Keywords: straw; cement base composite matreial; environmental protection and energy saving; straw lightweight thermal insulation block

绿色化是新型建材的发展趋势,绿色建材是指具有环保、节能、健康、安全、可靠、可再生等属性的建材,其核心内容是采用清洁的技术,从原料选用,产品制造,使用过程或再循环,以及废弃物处理等环节中进行污染控制设计,选用无毒和低毒的原材料,生产过程中尽可能减少污染的产生,副产物尽可能的做到回收利用,产品在使用过程中,不应对环境和人类健康产生污染和威胁.我国是一个农业大国,农副产品十分丰富,品种多数量大.据有关部门统计,我国农作物秸秆总产量超过 7 亿 t,但是,秸秆的利用率在我国却很低仅占 5% 左右.农作物收获后,为保证土地的再次耕种,大量的农作物秸秆被烧掉,既浪费了大量的自然资源,又对环境造成了污染,使空气中的二氧化碳、氮气严重超标.随着人们对环保意识的增强,对农作物秸秆的处理问题也逐步引起了人们的重视,更重要的是可再生天然资源的开发,可大量补充人类面临的不可再生资源的短缺,对人类的可持续发展有着重要意义.

收稿日期:2007—09—07.
作者简介:肖力光(1962～),男,吉林省长春市人,教授,博士.
* 基金项目:吉林省科技发展重大攻关项目(吉科合字 20020410—1);国家建设部科学技术计划项目—科研攻关项目(04—2—117).
※材料学院建筑技术科学专业(材料方向)在读硕士研究生.
※※材料学院无机非金属材料专业 07 届毕业生.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

笔者所讨论的“秸秆环保节能材料”就是利用农作物秸秆作为主要的原材料，添加一定的胶凝材料和外加剂而制成的复合材料，是一种很有前途的无公害的节能材料，并且市场前景广阔.

1 实验部分

1.1 秸秆纤维

实验采用的秸秆纤维是经破碎的玉米秸秆，其主要成份是SiO_2、木质素纤维素等.从微观结构来看，玉米秸秆是以网状高纯度SiO_2为骨架，再包裹一层致密的纤维素.因此，玉米秸秆孔隙度大、重量轻、保温性能好、耐腐蚀能力强.它不仅具有非常好的韧性，而且还具有一定的强度.玉米秸秆颗粒均匀，粒度适中，湿润后体积不膨胀，易于压实，这有利于拌和均匀和提高混合料的密实度.而采用的水泥和表面改性剂均为弱碱性物质，因此，玉米秸秆与水泥及表面改性剂拌和，其混合料的化学性能较稳定.植物纤维玉米秸秆，既可起增强作用，又可减轻复合材料的质量，使其具有隔音、隔热性能.玉米秸秆生命期较短，枯死后，切断破碎形成窄而薄的纤维碎料状态，干燥后粉碎1 mm～20 mm.

玉米秸秆在破碎后，形成窄而薄的纤维状态，长径比大的纤维含量大，加入一定的助剂时与水泥基体混合均匀、充分，且结合状态好、强度高.秸秆成分见表1.

表1 秸秆的化学成分 (mass%)

灰分	冷水抽出物	热水抽出物	1%NaOH抽出物	纤维素	木素	聚戊糖
4.66	10.56	20.4	45.62	18.38	18.38	24.58

1.2 水泥

以波特兰水泥(硅酸盐水泥)为基体的植物纤维水泥材料存在耐久性问题，在碱环境中，植物纤维的耐久性下降.Gram[1]认为，水泥基材孔隙中的高碱性液相对剑麻纤维有侵蚀作用，Velpari等将黄麻纤维浸泡在pH=13的波特兰水泥料浆的滤液中30 d，发现纤维的抗拉强度由50 MPa降至12 MPa.很多研究者认为，这可能与$Ca(OH)_2$在纤维孔隙内结晶有关[2-4].波特兰水泥料的pH值一般都超过13，避免植物纤维破坏的方法之一是，把水泥的碱性降到pH(12～12.5).由于硅酸盐水泥的碱性很高，所以不宜选用硅酸盐水泥.实验采用低碱性的氯氧镁水泥.

氯氧镁水泥也称Sorel[5]水泥或镁质水泥，是一种气硬性胶凝材料.它有许多性能优于波特兰水泥，如不需要湿养护，防火性能好，导热系数小，耐磨性好，早期强度高、耐油、抗普通盐和硫化物侵蚀性能也相当好.

镁水泥的水化产物主要是[6-12]：$5\ Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8\ H_2O$(简称5.1.8相或相5)和$3\ Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8\ H_2O$(简称3.1.8相或相3)，是由活性的MgO和$MgCl_2$水溶液发生水化反应形成的.因此，提高镁水泥的耐水性主要是提高5.1.8相和3.1.8相的稳定性.

如何解决耐水性的问题，一直是国内外研究人员关注的课题.除了控制好原料配比，尽量避免体系中过剩的氯化镁以外，在氯氧镁水泥中添加外加剂是提高气密性，改善其抗水性的一个重要途径.因此，研究如何提高氯氧镁水泥的抗水性，具有重要意义.

(1) 氧化镁.实验用的是轻烧镁粉，是用菱镁矿石($MgCO_3$)经750℃～850℃煅烧后再磨细而成，是一种浅黄色的粉末.其物理性能如下：密度3.2 g/cm^3，细度120目/cm^{2}筛余量1.5%.化学成分如下：MgO为81.4%；CaO为1.2%；烧失量为8%.

(2) 卤粉(块、片或粒状).卤粉应易溶于水，不溶解的沉淀物<0.5%，$MgCl_2$≥45%，SO_4^{2-}<2%，NaCl<2%.

1.3 磷酸

采用天津市化学试剂三厂生产的磷酸，其化学成分如下：H_3PO_4含量不少于85%；灼烧残渣0.2%.

1.4 粉煤灰

粉煤灰是火力发电厂煤粉燃烧后剩下的灰分，是工业废料，含有相当高的无定性硅质材料.粉煤灰是由各种颗粒机械混合而成的群体，其中多为球形玻璃体，比表面积较大，其矿物组成主要是玻璃相、莫来石相、石英、赤铁矿、磁铁矿及少量未燃烧碳粒.主要化学成分如下：Loss：7.78%；SiO_2：59.93%；Al_2O_3：20.16%；

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Fe_2O_3：4.24%；CaO：0.92%；MgO：1.45%．采用干燥磨细粉煤灰．

1.5　硅藻土

采用吉林长白硅藻土．我国是世界上硅藻土矿大国之一，有丰富的硅藻土资源，全国保有储量 6 636 万 t，远景储量 5 亿 t，可开采一千年以上．吉林长白硅藻土化学成分如下：SiO_2：79.80%；Al_2O_3：4.09%；MgO：0.16%；CaO：0.3%；TiO_2：0.2%；烧失量：9.70%．实验采用经过 600℃煅烧的硅藻土，由于有机质被烧掉，使硅藻土相对富集，孔隙度增大，比表面积提高，活性显著改善．

1.6　超细矿渣

通化钢铁集团超细粉磨厂生产，灰白色粉末状、高性能混凝土掺合料．矿渣粉比表面积：8 000 cm^2/g．化学成分见表 2．

表 2　矿渣化学成分

Loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
0.71	39.30	11.15	1.64	40.08	6.83

1.7　其它外加剂

(1) 脲醛树脂．乳白色液体．

(2) 有机硅(JHG－621 甲基硅酸钠)．外观：淡黄色液体；比重：1.20～1.26；游离碱(%)：10；甲基硅酸钠(%)：20；氯化钠(%)：3．

(3) 铁矾($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)．含量＜99.0%，

(4) 标准砂：采用湖南平潭产的标准砂．

1.8　耐水性实验过程

(1) 胶砂强度检验．根据 GB 177－85《水泥胶砂强度检验方法》，进行胶砂强度试验(对于氯氧镁水泥浆体来说，其用液量为达到标准稠度时 $MgCl_2$ 溶液用量)．

(2) 抗水性能试验．抗水性用软化系数表示．

(3) 扫描电子显微镜．采用 JEOL 日本电子株式会社生产的 JSM－5500 LV 扫描电子显微镜．

2　结果与讨论

2.1　秸秆掺量对复合材料力学性能的影响

从图 1～图 3 可以看出，随着秸秆掺量的增加，复合材料的 28 d 抗折强度在一定范围内有所提高．这是因为加入的秸秆能与胶凝材料很好的粘结，对材料基体起到增强的作用；但秸秆掺量超过一定的范围，由于体系内没有足够的胶凝材料来包裹它，这样抽出物大量析出，影响了界面的结合强度，所以，当秸秆掺量过大时，抗折强度也就会降低；28 d 抗压强度就随着秸秆掺量的增加而降低．但从总整体上看，随着秸秆掺量的增加，复合材料的折压比逐渐增大，说明材料的脆性下降，韧性增加．

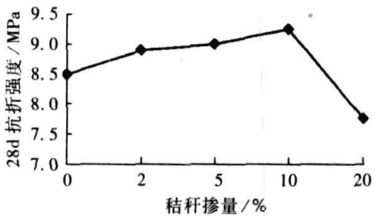

图 1　秸秆掺量与复合材料抗折强度的关系

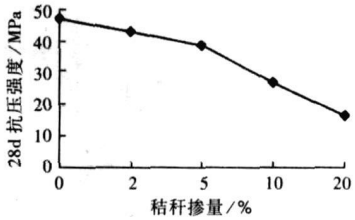

图 2　秸秆掺量与复合材料抗压强度的关系

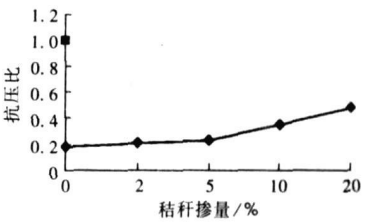

图 3　秸秆掺量与复合材料折压比的关系

2.2　超细矿渣对复合材料力学性能的影响

图 4～图 6 是秸秆掺量为 10%、树脂掺量为 2%，超细矿渣掺量对复合材料力学性能的影响．加入的活性 SiO_2，在氯氧镁浆体中能与 MgO 反应，生成水硬性的 $MgSiO_2$，而使镁水泥的结构稳定性和耐水性提高．所以，复合材料的 28 d 抗压和抗折强度都随着矿渣掺量的增加而提高；另一方面，加入的超细矿渣能够填充镁水泥水化过程中形成的孔隙，增加了复合材料的密实度，从而提高了复合材料的强度．但当加入的矿渣过

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

多时，与氯氧镁水泥浆中的 MgO 反应后剩余的矿渣不会再形成其它具有胶凝性的物质，这样就使复合材料的强度有所降低.

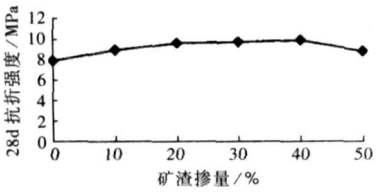

图 4 矿渣掺量与复合材料抗折强度的关系

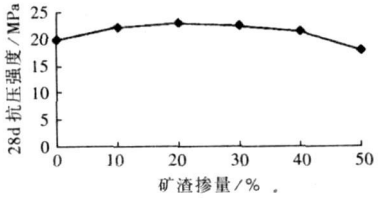

图 5 矿渣掺量与复合材料抗压强度的关系

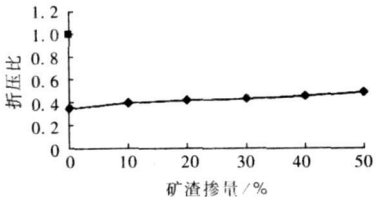

图 6 矿渣掺量与复合材料折压比的关系

2.3 脲醛树脂对复合材料力学性能的影响

图 7～图 9 是秸秆掺量为 10%、矿渣掺量为 10%，树脂掺量对复合材料力学性能的影响. 由于脲醛树脂与秸秆的粘结强度较高，且与镁水泥的界面结合较致密，加入树脂后可以提高复合材料的强度；当树脂的掺量为 2%，抗压强度和抗折强度达到最大值. 随着树脂掺量的增加，抗折强度缓慢降低，抗压强度大幅度降低，折压比增高. 这是由于树脂与氯氧镁水泥浆体浑然一体一起浸透粘接纤维，包裹和填充在纤维的表面和空隙中，提高了对纤维的握裹力. 在界面区内仍大量存在纤维与水泥晶体的粘接铆合；树脂与氯氧镁水泥浆体有较好的相容性，在氯氧镁水泥体系中错综交迭，其絮凝状物质堵塞了硬化过程中形成的毛细孔道，与 5.1.8 相晶体发生了紧密的胶结，大大提高了氯氧镁水泥的密实性，降低了空隙率，强化了晶体结构，减少了结晶接触点；同时，树脂胶乳对纤维有一定的保护作用，减弱了因 5.1.8 相结晶压力引起纤维表面裂纹的扩展. 树脂胶乳的加入还可以改善耐应力开裂性. 树脂胶乳分子内和分子间的活动性大，具有一定的柔韧性和弹性，当受到应力作用时，可以吸收一定的能量，减缓因应力引起的开裂破坏. 树脂胶乳加入到氯氧镁水泥中后，构成了胶体、晶体、纤维交错连生的整体，起到了强化界面的作用.

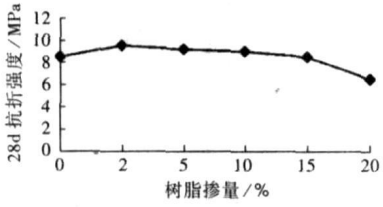

图 7 树脂掺量与复合材料抗折强度的关系

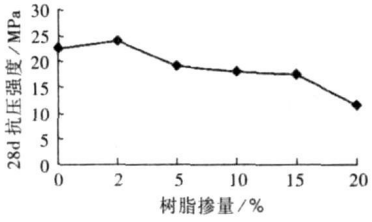

图 8 树脂掺量与复合材料抗压强度的关系

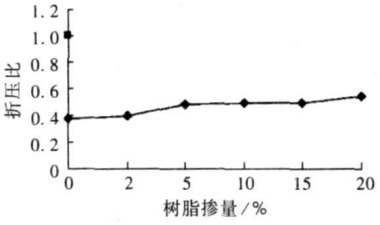

图 9 树脂掺量与复合材料折压比的关系

2.4 秸秆、矿渣、树脂对复合材料吸水性能的影响

秸秆、矿渣、树脂对复合材料吸水性能的影响见图 10～图 12.

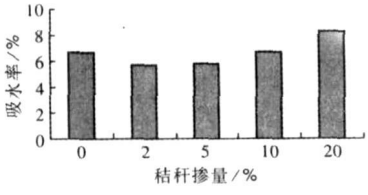

图 10 秸秆掺量与复合材料吸水性的关系

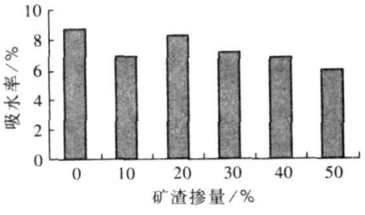

图 11 矿渣掺量与复合材料吸水性的关系

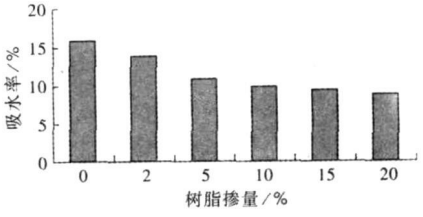

图 12 树脂掺量与复合材料吸水性的关系

2.5 矿渣、树脂对复合材料抗水性能的影响

图 13 是矿渣掺量对复合材料抗水性的影响. 可以看出，矿渣掺量增加，软化系数提高. 含活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 类物质(如工业粉煤灰、矿渣等)有潜在的碱激发活性，可以提高抗水性. 这是由于作为无机外加剂的矿渣中含有活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 可以和镁水泥中水化产物反应，生成耐水性的水化硅酸镁、水化铝酸镁，填充在结构中，使得材料的密实度和强度提高，结构稳定，抗水性能提高.

图 14 是树脂掺量 对复合材料抗水性的影响. 可以看出，掺加树脂使得复合材料的抗水性能提高. 实验

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

证明，水溶性或水乳性型的高分子聚合物对氯氧镁水泥的水化无不良影响，在菱镁胶凝材料中自身气硬交联，包裹在晶体外壁形成良好的防水保护层，同时还能堵塞材料内部的毛细通道，提高氯氧镁水泥的抗水性和防潮性．另一方面，由于掺加大量的树脂，材料中存在大量的有机聚合物憎水性物质包裹着秸秆，使秸秆不能与水接触，材料密实度和软化系数得到提高，从而提高了复合材料的抗水性能．

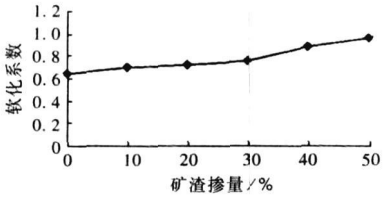

图 13　矿渣掺量与复合材料抗水性的关系

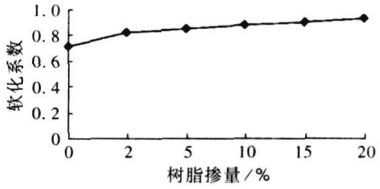

图 14　树脂掺量与复合材料抗水性的关系

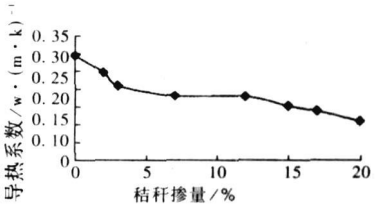

图 15　秸秆掺量与复合材料保温性能的关系

2.6　保温性能

通过导热系数测定仪测得材料的导热系数，精确到 0.001．

从图 15 可以看出，随着秸秆掺量的增加，复合材料的导热系数不断降低，即材料的保温性能随秸秆掺量的增加而提高．从秸秆的微观结构中可以看到，秸秆为多孔结构，当其被镁水泥的水化产物包裹后，这些孔隙就被封闭起来，这样的结构无异于其它保温材料的微观结构，所以，加入秸秆同样可以起到保温的作用．

2.7　微观分析

氯氧镁水泥的相 3 和相 5 皆为晶体结构，在显微镜下一般呈针杆状，受生长空间不同和外来因素的影响，有时也呈颗粒状、纤维状集合体，并相互交叉搭接成毛毡网状结构，产生较高的机械强度．随着水泥体的硬化，镁水泥石网架状结构中的孔隙不断被反应产生填充密实，其强度不断增加．但是，由于相 3 和相 5 在结构上属亚稳态，在网状结构中存在着大量热力学不稳定的接触点，当暴露在潮湿的空气中时，容易受水的作用而水解，失去强度且出现吸湿返卤现象．

图 16 为改性后镁水泥在扫描电镜下的微观结构．从图中可以看出，经过改性剂改性的镁水泥，不再是明显的针状结构，而是彼此交联、结构密实的一个整体．这样的结构显然强度会更高，而且，结构会更加稳定．

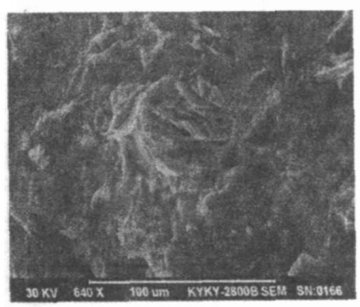

图 16　改性后氯氧镁水泥水化产物微观结构

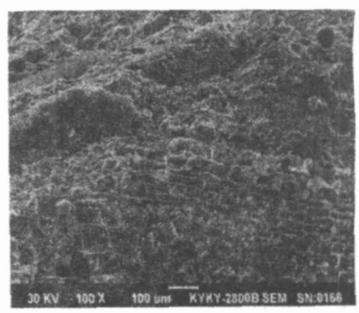

图 17　秸秆纤维与改性氯氧镁水泥界面微观结构

从图 17 中看出，秸秆与水泥基体之间结合紧密，几乎难以分辨出它们之间的界面．植物纤维的主要成分纤维素中含有大量的羟基，说明植物纤维具有亲水性，这样，在镁水泥水化的过程中加入的秸秆就能很好的和镁水泥结合，形成如图所示的结合致密的界面．

3　利用秸秆生产轻体节能保温砌块的研究

秸秆轻体节能保温砌块，芯材以破碎玉米秸秆为主要原材料，以改性耐水镁水泥为胶凝材料，配以调凝剂、抗水剂、防水剂、防腐剂及各种改性外加剂、活性粉煤灰等，芯材两侧配以保护层．经过吉林省建筑工程质量检测中心、吉林建筑工程学院建筑工程检测中心的测试，秸秆轻体节能保温砌块的技术性能如下：

容重(kg/m^3)：627；抗压强度(MPa)：8.41；抗折强度(MPa)：2.47；收缩值(mm/m)：0.247；吸水率(%)：7.9；导热系数(W/m·K)：0.101；抗冻性：(−25℃～20℃，25 个循环)合格；防火性：(1.5 h 不燃烧)合格．240 mm 厚砌块两侧混合砂浆各 15 mm：传热系数($W/m^2·K$)：0.525；热阻($m^2·K/W$)：1.756；传热阻($m^2·K/W$)：1.906．

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

该项目已经通过省级科技成果鉴定，鉴定结论认为：项目处于国际先进水平，取得了突破性的创新性研究成果，秸秆轻体保温砌块具有轻质、高强、保温性能好、吸水率低、抗冻融性能高、防火、防水、防渗、防虫鼠害等特点，成本低廉，实现了北方寒冷地区单一墙体材料节能50%(240 mm厚)的目标，现已申报国家发明专利.

4 结论

通过试验，得出以下结论：

(1) 镁水泥中加入一定比例的植物秸秆纤维可以提高复合材料的抗折强度，当秸秆的掺量为水泥质量10%的时候，抗折强度可以达到9.30 MPa，是不掺秸秆的试件强度的1.1倍.折压比明显提高，最高达到0.45，是空白样的2.5倍，提高了材料的韧性和抗裂性.

(2) 复合材料中加入超细矿渣，有效地提高了材料的力学性能和耐水性能，抗压强度达到23.5 MPa，是空白样强度的1.2倍，软化系数达到0.96，是空白样的2.2倍以上.

(3) 随着秸秆掺量的增加，材料的导热系数显著下降，掺量越大，保温性能越好.

(4) 利用秸秆制成的轻体保温砌块具有轻质、高强、保温性能好、吸水率低、抗冻融性能高、防火、防水、防渗、防虫鼠害等特点，成本低廉，实现了北方寒冷地区单一墙体材料节能50%(240 mm厚)的目标.

参考文献

[1] Hans－Erik Gram. Durability of natural fibres in concrete. In: R. N. Swamy ed. Natural fibre reinforced cement and concrete. London: Blackie, 1998: 143－172.

[2] Singh S M. Alkali resistance of some vegetables fibres and their adhesion with protland cement. Research and Industry, 1985, 15: 121－126.

[3] Shimizu G, Jorillo Jr P. Coir fibre reinforced cement based composite. Part 1: Microstructure and properties of fibre－mortar. In: R. N. Swamy ed. Reinforced cement and concrete. London: E and F N Spon, 1992: 1080－1095.

[4] Soroushian P. Shah Z. Won J－P. Ageing effects on the structure and properties of recycled wasterpaper fiber cement composites. Mater Struct/Mater constr, 1996, 29: 312－317.

[5] S. Sorel, On a new magnesium cement, Compt Rend 65 (1867): 102－104.

[6] T. Demediuk, W. F. Cole, H. V. Heuber, Studies on magnesium and calcium oxychloride cement, Aust J Chem 8 (2) (1955): 215－233.

[7] W. F. Cole, T. Demediuk, X－ray, thermal and dehydration studies on magnesium oxychlorides, Aust J Chem 8 (2) (1955): 234－251.

[8] L. Urwongse, C. Sorrell, The system $MgO－MgCl_2－H_2O$ at 23℃, J Amceram Soc 63 (9/10) (1980): 501－504.

[9] M. C. Ball, Reactions of compounds occurring in Sorrel's cement, Cem Concer Res 7(1977): 575－584.

[10] 徐玲玲，杨南如，陶洪亮，尹育航. MgO活性对氯镁石材料开裂和耐水性的影响[J]. 硅酸盐学报，2003, 31(8): 759－762.

[11] Deng Dehua, Zhang Chuanmei, The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement, Cement and Concrete Research 29(1999): 1365－1371.

[12] H. Bilinski, B. Matkovic, C. Mazuravic, T. A. Zunic, The formation of magnesium oxychloride phase in the system $MgO－MgCl_2－H_2O$ and $NaOH－MgCl_2－H_2O$, J Am Ceram Soc 1984(67): 266－270.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net