

高强预糊化糯米灰浆制备与力学性能提升机制

曹泽杰¹, 陆建鸿¹, 张运华^{1,2}

(1. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉 430068; 2. 广西建筑新能源与节能重点实验室, 桂林理工大学, 广西 桂林 541000)

摘 要: 为提高传统糯米灰浆的力学性能, 以预糊化糯米为增强剂, 通过加速碳酸化养护得到高强预糊化糯米灰浆(HPR-LM)。研究了预糊化糯米掺量和水固比对 HPR-LM 反应程度与力学性能的影响规律和作用机制。结果表明: 水固比为 0.3 时, 反应介质水充足, 孔隙率较高, HPR-LM 的反应程度达到最高, 预糊化糯米作用下饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液电导率与 pH 值变化减缓, HPR-LM 反应温升降低, HPR-LM 的碳酸化反应被抑制, 预糊化糯米分子链模板作用使 CaCO_3 沉淀形成纺锤状方解石; 当预糊化糯米掺量为 3% 时, 方解石晶粒尺寸达到最小, 颗粒堆积最为致密, HPR-LM 抗压强度较纯石灰灰浆提升 56.8%。

关键词: 糯米灰浆; 预糊化糯米; 加速碳酸化; 力学性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2119-10

网络出版时间: 2022-07-04



Preparation and Mechanical Properties Improvement Mechanism of High Strength Pregelatinized Sticky Rice-Lime Mortar

CAO Zejie¹, LU Jianhong¹, ZHANG Yunhua^{1,2}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430064, China; 2. Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving Guilin University of Technology, Guilin 541000, Guangxi, China)

Abstract: To improve the mechanical properties of conventional sticky rice-lime mortar, high strength pregelatinized sticky rice-lime mortar (HPR-LM) was modified with a pregelatinized sticky rice via accelerated carbonation. The effects of mass fraction of pregelatinized sticky rice and water-solid ratio on the carbonation properties of HPR-LM were investigated. The results show that the maximum carbonation reaction degree of HPR-LM with sufficient water and larger porosity can be obtained at a water-solid ratio of 0.3. The change of conductivity and pH value of saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution slows down, and the temperature increase of HPR-LM reduces due to the action of pregelatinized sticky rice, thus retarding the carbonation of HPR-LM. CaCO_3 precipitation forms fusiform calcite on the template of molecular chain of pregelatinized sticky rice. The compressive strength of HPR-LM with 3% pregelatinized sticky rice is 56.8% higher than that of pure lime mortar, and calcite grain reaches the minimum size and the density of HPR-LM becomes the maximum value.

Keywords: sticky rice-lime mortar; pregelatinized sticky rice; accelerated carbonation; mechanical properties

糯米灰浆是 1 种由糯米浆和石灰组成, 通过与 CO_2 反应硬化而成的有机无机复合材料^[1]。与纯石灰灰浆相比, 糯米灰浆的黏结强度、表面硬度、韧性等力学性能、防渗性能和耐久性等均显著提高^[2]。由于糯米灰浆可明显提高砖石构筑物的牢固程度和耐久性, 中国古代水利工程、城墙、寺庙、墓穴

等重要建筑结构中采用糯米复合灰浆作为砌筑材料^[3-5], 在现代, 糯米灰浆也被用作文物修复加固材料来修复加固砖石类古建筑^[1, 6-7], 并在土改性和地质灾害结构修复中得到应用^[8-10]。目前, 对糯米灰浆的研究主要集中在石灰种类^[11]和糯米品种^[12]对自然养护糯米灰浆性能的影响以及纤维^[12-13]、偏

收稿日期: 2021-11-18。 修订日期: 2021-12-13。

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划(D20211405); 广西建筑新能源与节能重点实验室开放基金(桂科能 19-J-22-6)基金项目类别: 湖北工业大学大学生创新创业训练计划项目(201810500088)。

第一作者: 曹泽杰(2000—), 男, 本科生。

通信作者: 张运华(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-11-18. Revised date: 2021-12-13.

First author: CAO Zejie (2000—), male, Undergraduate.

E-mail: 1910421311@hbut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Yunhua (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yhzhang@whut.edu.cn

高岭土^[14]、石膏^[15–16]、明矾^[15]、硫酸铝^[15–16]、硅酸盐^[17]等改性剂对自然养护糯米灰浆力学性能和耐久性提升等方面。

制备糯米灰浆时一般是先将糯米磨成糯米粉，再将糯米粉加热糊化成糯米浆，然后将新鲜的糯米浆加入石灰浆中搅拌均匀成新拌糯米灰浆，最后在空气中自然碳化养护得到糯米灰浆^[6–18]。糯米灰浆制备工艺特点使其在现代实际应用中还存在以下问题：1) 糯米浆易腐败，存储时间短，在制备糯米灰浆时需提前加热糊化所需用量的新鲜糯米浆，生产工序繁杂，生产效率低下；2) 糊化糯米浆易分层离析，现场拌和时难以保证添加的糯米浆浓度的一致性，不便控制产品质量；3) 由于空气中 CO₂ 浓度低(约 0.04%)，普通糯米灰浆碳化反应速率慢，空气中自然养护 3 个月后抗压强度一般小于 1 MPa^[6, 15]。

研究表明^[19]，糯米中具有微晶束定向排列的 β 型淀粉经糊化后定向排列的微晶束结构被破坏，转变成溶于水的 α 型淀粉，真空脱水干燥后得到预糊化糯米。含有 α 型淀粉的预糊化糯米可在常温下溶于水再次形成糯米浆。预糊化糯米粉已被广泛用于医药、食品、纺织等行业^[20]。同时，加速碳化是一种实现建筑材料可持续发展的潜在技术，用于气硬性胶凝材料的养护可显著缩短养护周期，提高生产效率^[21]，当采用 20%浓度的 CO₂ 加速碳化养护糯米灰浆，28 d 龄期糯米灰浆力学性能显著提升^[22]。对于加速碳化养护，水是关键影响因素之一：当含水量过高时，水会堵塞材料孔隙，制约了 CO₂ 由外向内扩散进入材料内部，使反应发生在材料表面；而当含水量过低时，降低了 CO₂ 在颗粒表面水膜中的溶解度，亦会降低整体反应程度^[21, 23]。因此，需要探究合适的含水量以提升材料的整体反应程度。

基于此，本工作以预糊化糯米为增强剂，通过加速碳化养护得到高强预糊化糯米灰浆(HPR-LM)。研究预糊化糯米掺量与和水固比对 HPR-LM 碳化反应程度与力学性能的影响规律。通过饱和 Ca(OH)₂ 与 CO₂ 反应过程中电导率与 pH 值的变化和碳化反应温升探究 HPR-LM 加速碳化反应历程，通过 X 射线衍射技术(XRD)、红外光谱分析(IR)、热重分析(TG)等表征手段分析 HPR-LM 碳化硬化体组成与结构，探究预糊化糯米对 HPR-LM 力学性能的提升机制。

1 实验

基体材料采用江西明缘化工材料有限公司生产的 Ca(OH)₂，主要成分含量>99%，粉体真密度为 2.24 g/cm³，平均粒径 D_{50} 为 45.7 μm；增强剂采用盛达生物科技有限公司生产的预糊化糯米粉，纯度>99%；拌合水为去离子水；养护气体为 CO₂，浓度为 99%。

HPR-LM 的制备步骤：将 Ca(OH)₂ 和预糊化糯米粉加入搅拌锅内低速搅拌预混合 1 min，再加入拌合水低速(62±5) r/min 拌和 1 min，高速(125±10) r/min 拌和 5 min，低速拌和 2 min。最后将搅拌均匀的一定质量(m_0)的拌合物浇筑入 4 cm×4 cm×4 cm 模具成型，1 d 后脱模。预糊化糯米掺量[占 Ca(OH)₂ 质量比]为 0~4%。为保证新拌高强预糊化糯米灰浆具有合适的工作性能，设定初始水固比为 0.9。

将脱模样品放入真空干燥箱中，在(65±1) °C 进行干燥处理，使样品含水量下降至预设质量，分别得到水固比为 0.1~0.4 的 HPR-LM。将干燥后 HPR-LM 样品分别放入密封袋中均化 2 h，使样品中不同深度含水率近似相同。均化处理后的样品被放入碳化养护罐中，通入 CO₂ 气体在常压下养护，为了使 HPR-LM 具备较高的反应程度，养护时间确定为 24 h。之后将完成养护的样品放入干燥箱中干燥至恒重。

作为对比，采用糯米浆制备高强糯米浆灰浆：将糯米粉在 95 °C 熬煮 4 h 制备糯米浆(固含量 6%)，控制糯米浆固含量掺量为 Ca(OH)₂ 的 3%，水固比为 0.9，采用与 HPR-LM 相同搅拌工艺制备糯米灰浆浆体。糯米灰浆脱模后 1 组与 HPR-LM 养护工艺相同，得到高强糯米浆灰浆。

采用万能材料测试机(MTS 公司 Criterion 43)测试 HPR-LM 抗压强度，加载速率为 0.02 mm/s，每组测试 3 个样品，平均值作为抗压强度。HPR-LM 的碳化反应程度(η)通过式(1)计算：

$$\eta = \left[\frac{m_1 - m_0}{m \cdot (1 + w)} \right] \times 35\% \quad (1)$$

式中： m_1 为试样加速碳化养护后的干燥质量，g； m_0 为试样浇筑时的质量，g； w 为预糊化糯米掺量，%。

采用浸泡乙醇法测试 HPR-LM 的孔隙率：测试试样尺寸得到其体积(V)，将干燥质量恒定(m_0)的样品浸入乙醇中，在真空条件下浸泡 4 h，取出后测试饱和面干质量(m_1)，HPR-LM 的孔隙率(p)通过式(2)

计算:

$$p = (m_1 - m_0) / (V \times \rho) \times 100\% \quad (2)$$

其中: m_1 为浸泡乙醇后试样的质量, g; m_0 为干燥后试样的质量, g; V 为试样的体积, mL, ρ 为乙醇的密度, g/mL。

将热电偶埋于试件中央, 碳酸化反应时试件放热, 温度升高, 通过数据采集器记录 HPR-LM 碳酸化反应过程中的温度变化。采用 pH 计(上海雷磁精密酸度计 PHSJ-3F)和电导率仪(上海雷磁电导率仪 DDSJ-318)同时测量饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中加入预糊化糯米(添加量为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量的 3%)和通入 CO_2 后的 pH 值和电导率的变化, 测试时通过恒温水浴保持溶液温度在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 范围内, 同时通过磁力搅拌使体系物质快速混合均匀。

使用 Fourier 红外光谱分析仪(FTIR, Nicolet 170SX)、X 射线衍射分析仪(Empryean 锐影)和热重-差示扫描分析仪(STA 449 F5 Jupiter[®])分析 HPR-LM 的组成, 并结合扫描电子显微镜(FEI Quanta FEG 450)分析 HPR-LM 的微观形貌。

通过测量 XRD 谱中衍射峰半高宽, 使用 Scherrer 公式(式 2)计算得出高强预糊化糯米灰浆的碳酸化产物晶粒尺寸 D 。

$$D = 0.89\lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (3)$$

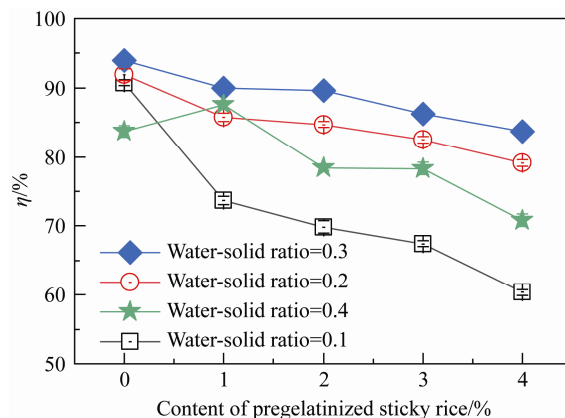
式中: λ 为 X 射线波长, nm; β 为衍射峰半高宽, rad; θ 为衍射布拉格角, $^\circ$ 。

2 结果与讨论

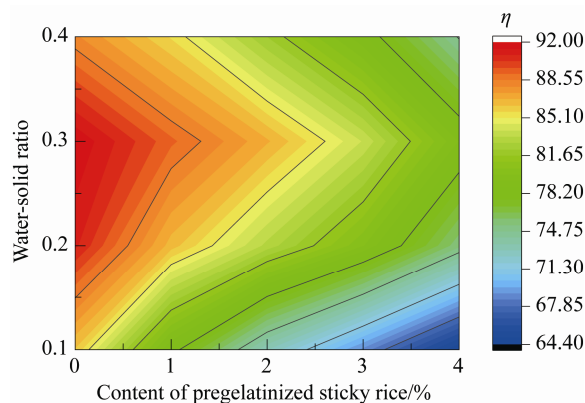
2.1 预糊化淀粉掺量和水固比对 HPR-LM 的碳酸化反应程度 η 的影响

计算得到了不同预糊化糯米掺量和不同水固比时 HPR-LM 的 η 。如图 1a 所示, 在相同水固比时, 随着预糊化糯米掺量的增加, HPR-LM 的 η 逐渐降低; 预糊化糯米掺量相同时, 水固比较低(0.1)或较高(0.4)时, HPR-LM 的 η 均较低, 水固比为 0.3 时, HPR-LM 的 η 达到最高。将图 1a 中数据转换为如图 1b 所示的等高线图后可以直观看出, 当水固比在 0.3 附近且预糊化糯米掺量较低时, HPR-LM 的 η 在较高区域; 当水固比低至 0.1 且预糊化糯米掺量达到 4% 时, HPR-LM 的 η 在较低区域。由此表明, 预糊化糯米的掺入降低了 HPR-LM 的 η , 即抑制了其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳酸化反应, 同时只有在合适的水固比条件下(0.2~0.3), HPR-LM 才具有较高的 η 。Shi 等^[24]研究也表明通过预干燥使混凝土制品含水量

降低至合适值(0.16~0.20)时, 水泥混凝土制品的 CO_2 养护程度相对较高。



(a) Line chart



(b) Contour plot

图 1 HPR-LM 的碳酸化反应程度 η
Fig. 1 Degree of carbonation η of HPR-LM

常温下, 水是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 发生反应的介质, HPR-LM 的碳酸化反应需要水的参与。同时, 块体材料与 CO_2 反应时, CO_2 需由外向内逐步扩散, 而 CO_2 在水中的渗透率仅为空气中的 $1/10\ 000$ ^[25], 因此块体材料需具有足够的孔隙, 以利于 CO_2 渗透获得较高的反应程度。图 2 为预糊化糯米掺量为 3% 时不同水固比条件下 HPR-LM 碳酸化反应前的孔隙率, 随着水固比的降低, HPR-LM 的孔隙率逐渐增加。预干燥前, HPR-LM 的水固比为 0.9, 孔隙全部被水填充, 孔隙率几乎为 0, CO_2 很难渗透进入 HPR-LM 内部, 材料整体碳酸化反应程度极低。通过干燥处理, 水固比由 0.4 降低至 0.1 时, 孔隙率由 36.3% 增加至 58.0%。当水固比较高时(0.4), 孔隙率较小, 不利于 CO_2 的渗透, 整体碳酸化反应程度较低。当水固比较低时(0.1), 孔隙率较大, 利于 CO_2 的渗透, 但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面的水分不足, 溶解电

离的 CO_2 量少, 亦不利于碳酸化反应的进行, 导致整体碳酸化反应程度较低。因此, 只有在合适水固比(0.2~0.3)条件下才能得到较高的 η 。

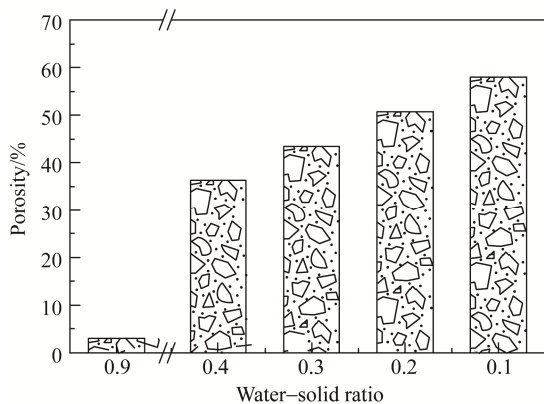
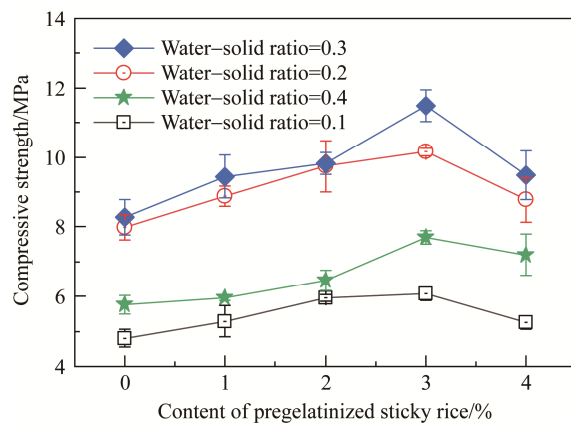


图2 碳酸化反应前不同水固比下 HPR-LM 的孔隙率
Fig. 2 Porosity of HPR-LM with various water/solid ratio before carbonation

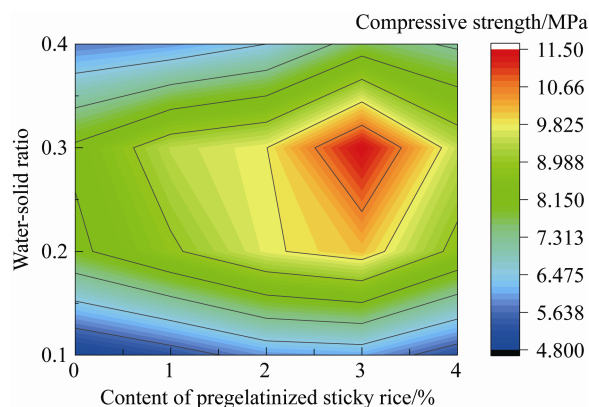
特别的, 水固比为 0.4 且预糊化糯米掺量为 1% 时, 由于预糊化糯米的保水作用吸附了一定的水分^[9], 增加了灰浆孔隙率, 利于碳酸化反应的进行, 得到较高的 η , 但随着预糊化糯米掺量的增加, 其吸附水分增加, 而能用于溶解 CO_2 的自由水分逐渐减少, η 反而降低。同样, 由于预糊化糯米的保水性, 在水固比为 0.1 时, 掺入预糊化糯米时, HPR-LM 的 η 较低, 但不掺预糊化糯米的纯石灰灰浆的碳酸化反应受水分不足的影响较小, 也具有较高 η 。

2.2 预糊化淀粉掺量和水固比对 HPR-LM 的抗压强度的影响

如图 3 所示, 随着预糊化糯米掺量的增加, HPR-LM 的抗压强度先增加后降低, 当预糊化糯米掺量为 3% 时, HPR-LM 的抗压强度达到极大值, 且 HPR-LM 的抗压强度均高于不掺预糊化糯米的纯石灰灰浆的抗压强度。Zhang 等^[26-27]的研究亦表明: 在空气中自然养护时, 糯米浆(固含量)掺量为 3% 时, 糯米灰浆的抗压强度达到最大值。同时, 水固比对 HPR-LM 的抗压强度亦有显著影响, 同等预糊化糯米掺量条件下, 水固比过高或过低时, HPR-LM 的抗压强度均较低, 当水固比为 0.3 时, HPR-LM 的抗压强度达到极大值, 且在预糊化糯米掺量为 3% 的最优条件下, HPR-LM 的抗压强度达到最大值 (11.7 MPa), 较不掺预糊化糯米的纯石灰灰浆的抗压强度增加了 56.8%。



(a) Line chart



(b) Contour plot

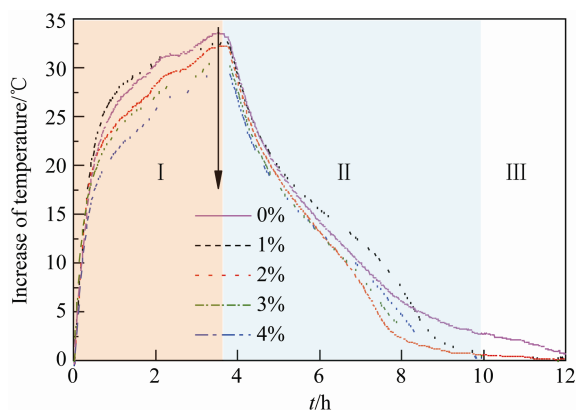
图3 HPR-LM 的抗压强度
Fig. 3 Compressive strength of HPR-LM

由以上分析此可知, 虽然预糊化糯米抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳酸化反应, 降低了 HPR-LM 的 η , 但其对 HPR-LM 的抗压强度有显著的提升作用, 这可能是预糊化糯米影响了 HPR-LM 的碳酸化反应历程, 同时影响了 HPR-LM 硬化体的微观结构。

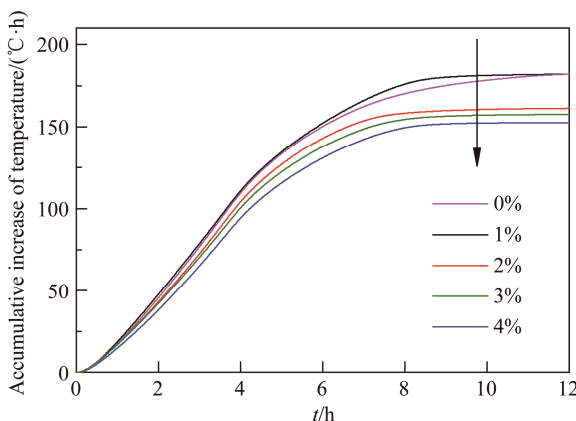
2.3 HPR-LM 碳酸化反应历程分析

测试了水固比为 0.3, 预糊化糯米掺量为 0~4% 的 HPR-LM 的碳酸化反应历程。如图 4 所示, HPR-LM 与 CO_2 接触即开始急剧放热, 温度迅速升高, 当温度升高至最大值后迅速下降, 直至温度缓慢降低。通过分析温度随时间的变化规律, 可以将 HPR-LM 的碳酸化反应历程分为 3 个阶段: I, 加速阶段, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 接触后即加速反应, 此阶段一般持续 3~4 h; II, 减速阶段, 温度到达峰值后, 反应速率减慢, 温度迅速降低, 一般持续约 6 h, 碳酸化反应逐渐受 CO_2 扩散速率控制; III, 稳定阶段, 反应速率低, 基本处于稳定阶段, 碳酸化反应完全受 CO_2 扩散速率控制。类似的, Wang 等^[28]通过微

量热仪测量反应热, 也将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 的反应分为 3 个阶段, 但各阶段持续时间相对较短。另外, 随着预糊化糯米掺量的增加, HPR-LM 温升的最高温度逐渐降低, 且累计温升亦逐渐降低, 这也表明预糊化糯米对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳酸化反应有明显抑制的作用, 此结论与预糊化糯米对 HPR-LM 的 η 影响规律一致。



(a) Increase of temperature of HPR-LM



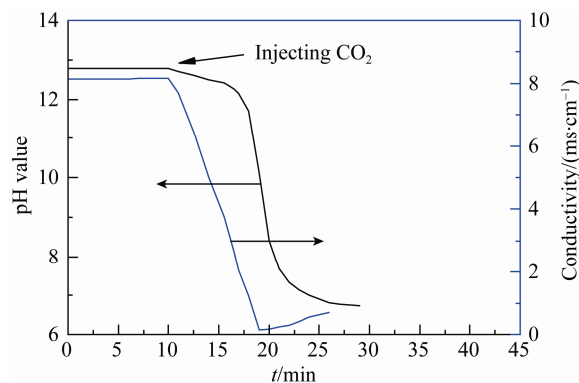
(b) Accumulative increase of temperature of HPR-LM

图 4 HPR-LM 的温升及累计温升

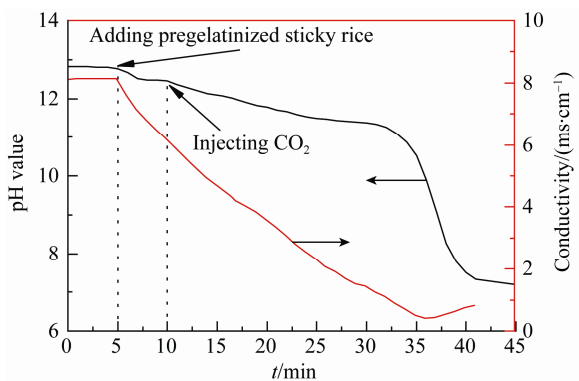
Fig. 4 Increase of temperature and accumulative increase of temperature of HPR-LM

通过 CO_2 与饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应时溶液的 pH 值和电导率变化来模拟 CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应过程。如图 5a 所示, 10 min 时在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中通入 CO_2 后, 分散体系电导率由初始值 8.1 ms/cm 急剧下降, 19 min 时即趋于 0, 之后缓慢上升; 而体系 pH 值先缓慢降低, 17 min 后急剧降低, 22 min 后再缓慢下降。饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中存在电离的 Ca^{2+} 和 OH^- , 使体系具有较高的 pH 值和电导率, 当通入 CO_2 之后, CO_2 溶于水离出 H^+ , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 等, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 反应生产 CaCO_3

沉淀, H^+ 与 OH^- 中和生成 H_2O , 上述两个反应的进行均会降低体系的自由离子浓度, 进而使体系的电导率和 pH 值均降低; 随着 CO_2 的继续通入, CO_2 电离出的自由离子使体系 pH 继续降低, 电导率则缓慢上升。



(a) Pure saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution



(b) Saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution + pre-gelatinized sticky rice

图 5 CO_2 对饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的 pH 值和电导率的影响
Fig. 5 Effects of CO_2 on pH value and conductivity of saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

为了研究预糊化糯米对 CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应的影响, 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中加入预糊化糯米, 测试了体系电导率与 pH 值得变化规律。如图 5b 所示, 5 min 时加入预糊化糯米后, 体系 pH 值由 12.78 降至 12.70, 而电导率由 8.1 ms/cm 降至 6.5 ms/cm, 这是由于预糊化糯米再糊化后的淀粉分子吸附 Ca^{2+} 形成稳定的淀粉- Ca^{2+} 金属配合物^[29], 而对 OH^- 的吸附较弱, 导致电导率下降幅度大而 pH 值降低幅度小。随着 10 min 时 CO_2 的通入, 溶液体系电导率缓慢减低, 直至 36 min 达到最低值后再缓慢上升; pH 值也缓慢降低, 直至 30 min 后开始急剧降低, 至 40 min 后再缓慢降低。比较图 5a 和图 5b 中电导率和 pH 值的变化速率可知, 预糊化糯米的加入减缓了

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 的反应速率。这是由于淀粉- Ca^{2+} 金属配合物阻碍了 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合生成 CaCO_3 沉淀。

2.4 HPR-LM 碳酸化产物的组成与结构

对水固比为 0.3, 预糊化糯米掺量为 0~4% 的 HPR-LM 碳酸化产物进行了 IR、XRD、TG 和微观形貌分析。如图 6 所示, 任一预糊化糯米掺量下, HPR-LM 碳酸化产物 IR 谱中均出现了 713、874、1 436、1 794、2 512、2 927、3 646 cm^{-1} 等的吸收峰, 其中 713 cm^{-1} 属于碳酸根的面内变形振动峰, 2 927 cm^{-1} 为 1 436 cm^{-1} 的一级倍频(1 436 cm^{-1} 为碳酸根的反称伸缩振动峰), 2 512 cm^{-1} 为 1 436 cm^{-1} 和 1 082 cm^{-1} 的合频(1 082 cm^{-1} 为碳酸根的对称伸缩振动峰), 1 794 cm^{-1} 为 1 082 cm^{-1} 和 713 cm^{-1} 的合频, 874 cm^{-1} 为碳酸根的面外变形振动峰。结果表明: 经碳酸化反应后, HPR-LM 中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为 CaCO_3 。同时 1%~4% 预糊化糯米掺量的 HPR-LM 红外谱中还出现了氢氧根的伸缩振动峰(3 646 cm^{-1}), 而纯石灰灰浆无明显氢氧根的伸缩振动峰, 此与其碳酸化程度极高, 剩余 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量非常少有关。另外所有样品中未出现明显的淀粉类物质基团的吸收峰, 可能与复合材料中预糊化糯米掺量较少有关。

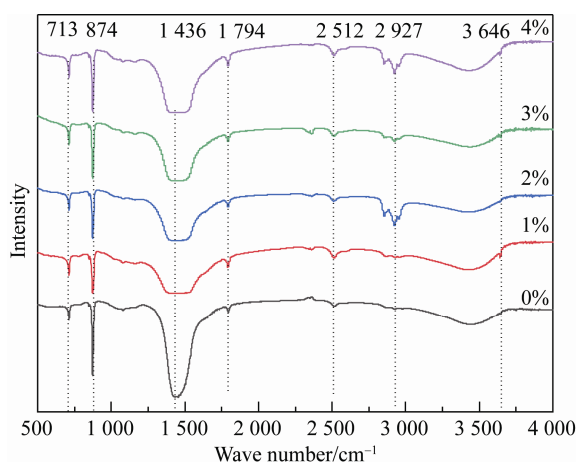


图 6 HPR-LM (水固比为 0.3) 的红外谱

Fig. 6 Infrared spectra of HPR-LM with water-solid ratio of 0.3

图 7 为预糊化糯米掺量为 0~4% 的 HPR-LM (水固比为 0.3) 的 TG 曲线。从图 7 可看出, 在 TG 曲线中有 2 个明显的质量损失区域, 分别为 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 和 600~900 $^{\circ}\text{C}$, 其中: 600~900 $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失是由方解石的分解产生; 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水产生^[30]。在图 7 可以看到, 随着预糊化糯米掺量的增加, 质量损失率逐渐增加, 表明产物中方解石的量逐渐增加, 此结果与图 1 中随着

预糊化糯米掺量的增加 DOC 逐渐降低的结果一致。

图 8 为不同预糊化糯米掺量 HPR-LM (水固比为 0.3) 样品的 XRD 谱。比对 PDF#47-1743 (方解石) 和 PDF#84-1266 (氢氧化钙) 标准谱, 上述样品中均出现了明显的方解石的特征衍射峰(23.0°、29.4°、35.9°、39.2°、43.1°) 和微弱的氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 的特征衍射峰(47.2°), 这说明碳酸化反应后的 HPR-LM 中还存在少量未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 此结果与 DOC 和 IR 的分析结果一致。同时, 随着预糊化糯米掺量的增加, 方解石最强峰衍射强度逐渐降低, 表明预糊化糯米对方解石的晶体结构有一定的影响, 可能与预糊化糯米分子链中极性基团对 Ca^{2+} 的吸附进而影响碳酸钙晶体的形成有关。

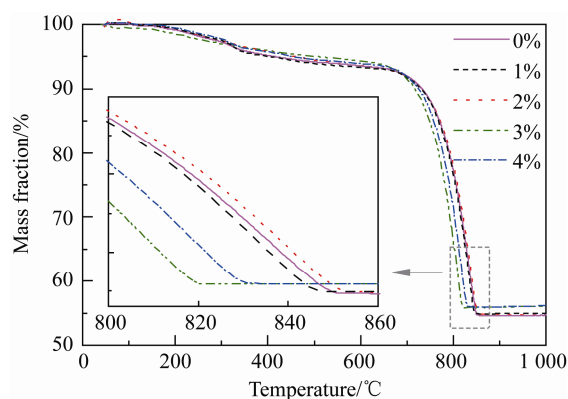


图 7 HPR-LM (水固比为 0.3) 的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of HPR-LM with water/solid ratio of 0.3

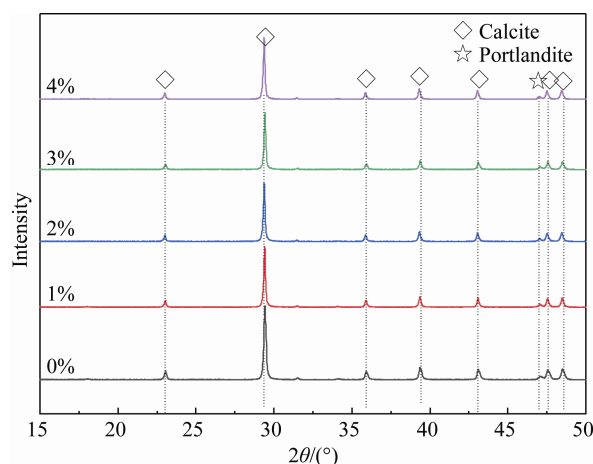


图 8 HPR-LM (水固比为 0.3) 的 XRD 谱

Fig. 8 XRD spectra of HPR-LM with water/solid ratio of 0.3

选择方解石最强衍射峰(29.4°), 采用 Scherrer 公式(式 2)计算得到了不同预糊化糯米掺量 HPR-LM (水固比为 0.3) 样品中方解石的晶粒尺寸。如图 9 所示, 随着预糊化糯米掺量的增加, 方解石晶粒尺寸

由 32.7 nm 减小至 26.9 nm 后又增加至 28.8 nm, 当预糊化糯米掺量为 3% 时, 方解石晶粒尺寸达到最小, 在预糊化糯米含量较高时(4%), 方解石晶粒尺寸有所增加, 但仍小于空白样。结果表明, 与其他有机物对 CaCO_3 沉淀结晶影响一样^[31], 预糊化糯米影响了方解石晶粒的生长, 晶粒尺寸的细化增加了颗粒间的接触面积, HPR-LM 破坏时需要更多能量, 由此其力学性能得到提升, 当晶粒尺寸最小时, HPR-LM 抗压强度达最大值(图 3)。

对比图 10a 和图 10b 可以看到, 掺加少量预糊化糯米的 HPR-LM 中碳酸化产物纺锤状方解石的颗粒粒径有所变小, 且颗粒堆积更加致密。图 10c 显示, 掺加 3% 预糊化糯米时, HPR-LM 的方解石粒

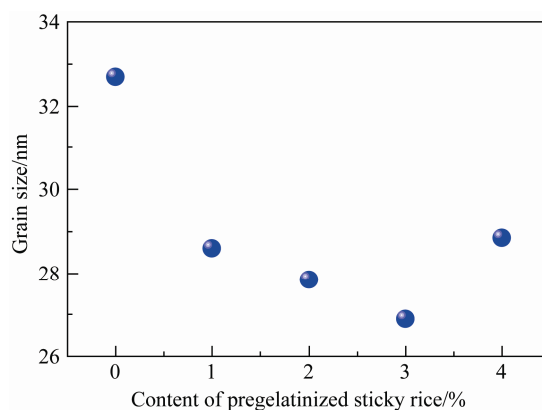


图 9 不同预糊化糯米掺量 HPR-LM 中方解石的晶粒尺寸
Fig. 9 Grain size of calcite in HPR-LM with various content of pregelatinized sticky rice

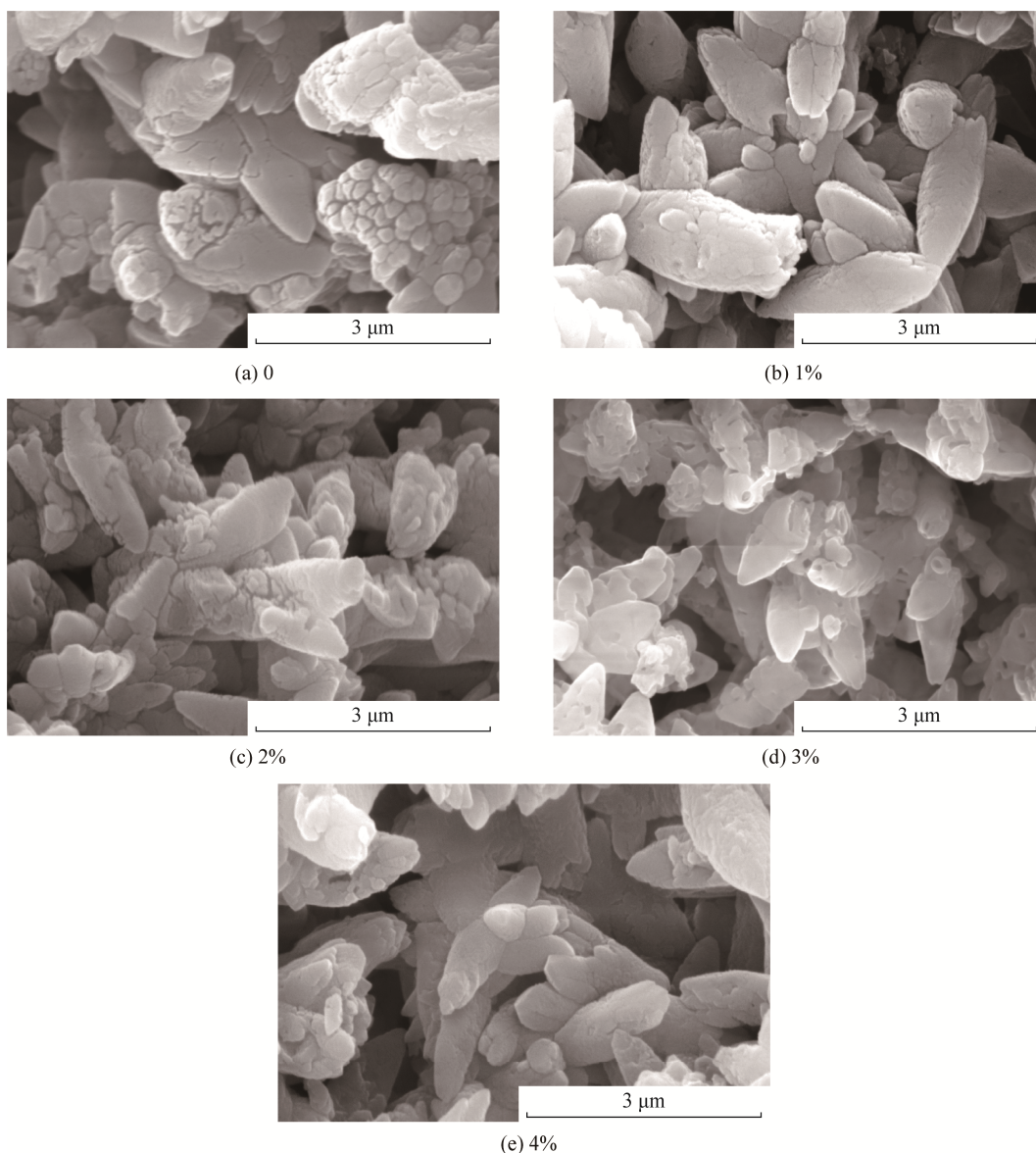


图 10 不同预糊化糯米掺量 HPR-LM 碳酸化产物的微观形貌

Fig. 10 SEM images of HPR-LM with various content of pregelatinized sticky rice after carbonation

径明显减小, 且颗粒堆积致密, 孔隙变小, 此结构利于力学性能的提升。当预糊化糯米掺量提高至 4% 时, 由于方解石晶粒变大(图 9), 方解石颗粒尺寸亦变大(图 10d), 且结构变得疏松, HPR-LM 抗压强度较最大值有所降低(图 3)。

2.5 预糊化糯米对 HPR-LM 的增强机制

通过综合分析预糊化糯米对 HPR-LM 的 η 、抗压强度、反应历程及微观结构的影响, 提出如图 11 所示的增强机制示意图。首先, 预糊化糯米遇水再糊化成 α 型淀粉, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在其颗粒表面水膜中溶解电离出 Ca^{2+} 并吸附在淀粉分子链上的极性基团上; 当通入 CO_2 后, CO_2 溶解电离出大量 CO_3^{2-} ,

其即与淀粉分子链上吸附的 Ca^{2+} 反应生产 CaCO_3 结晶核, 随着沉淀反应的持续进行, CaCO_3 结晶核逐渐生长形成方解石晶体。由于淀粉分子链的模板作用^[32], 淀粉分子链上的结晶核生长成纺锤状方解石, 晶粒尺寸减小, 同时也抑制了碳酸化反应的进行, 降低了 η , 延长了第 I 阶段反应时间。当预糊化糯米掺量较低时, 模板作用有限, 晶粒尺寸减小幅度低; 当预糊化糯米掺量过高时, 淀粉分子聚集无法舒展开, 模板作用发挥受限, 亦影响了 HPR-LM 力学性能的进一步提升; 当预糊化糯米掺量为最优的 3% 时, 其模板作用最大, 晶粒尺寸最小, 方解石堆积最为紧密, HPR-LM 力学性能最佳。

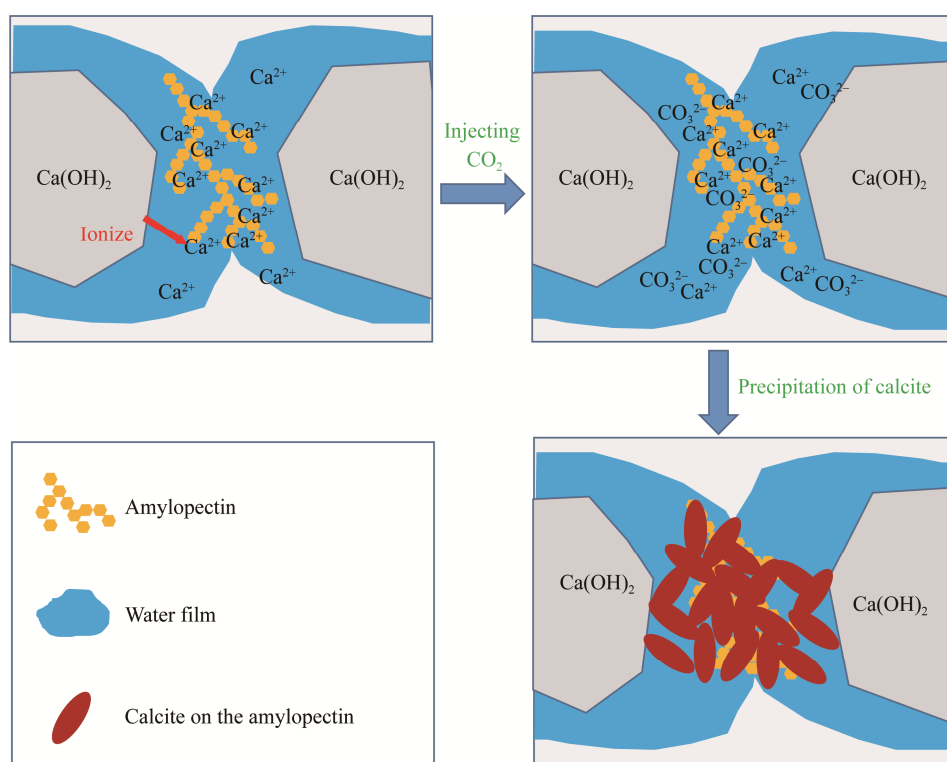


图 11 HPR-LM 微结构形成过程示意图

Fig. 11 Sketch map of formation of micro structure of HPR-LM

2.6 HPR-LM 与高强糯米浆灰浆的性能对比分析

比较了 HPR-LM 与高强糯米浆灰浆的抗压强度、 η 和干密度等性能。由表 1 可知, HPR-LM 的抗压强度(11.7 MPa)略低于高强糯米浆灰浆的抗压强度(13.2 MPa), 这可能是预糊化糯米回生, 再糊化时可溶型 α 型淀粉含量降低导致的^[33]。HPR-LM 抗压强度大于 10 MPa, 密度小于 $1\,000\text{ kg/m}^3$, 具备制备轻质砖类建材制品的潜质。在保证力学性能的前提下, 如能以含钙碱性工业固废为原材料, 通过适度发泡降低材料干密度, 采用物理化学激

发进一步提高 HPR-LM 的 η , 以此制备出轻质 HPR-LM, 其有望在轻质砖类建材制品中得到广泛的应用。

表 1 HPR-LM 与高强糯米浆灰浆性能对比分析

Table 1 Comparative analysis of HPR-LM and high-strength glutinous rice mortar

Types of glutinous rice mortar	Compressive strength/MPa	$\eta/\%$	Dry density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
HPR-LM	11.7	86.2	952
High-strength glutinous rice mortar	13.2	86.4	958

3 结论

1) 过高或过低的水固比会导致 HPR-LM 的碳酸化反应程度较低, 当水固比为 0.3 时, 水分充足且孔隙率较高, HPR-LM 的反应程度达到最高; 随着预糊化糯米掺量的增加, HPR-LM 的碳酸化反应程度逐渐降低, 而 HPR-LM 的抗压强度先增加后降低, 预糊化糯米掺量为 3% 时, HPR-LM 抗压强度达最大值 11.7 MPa, 较纯石灰灰浆抗压强度增加 56.8%;

2) HPR-LM 的碳酸化反应分为 3 个阶段: I, 加速阶段, 反应速率极快, 一般持续 3~4 h; II, 减速阶段, 反应速率减慢, 一般持续 6 h, 碳酸化反应逐渐受 CO_2 扩散速率控制; III, 稳定阶段, 反应速率很低, 处于基本稳定状态, 碳酸化反应完全受 CO_2 扩散速率控制;

3) 预糊化糯米作用下, 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液电导率与 pH 值变化减缓, HPR-LM 反应温升降低, HPR-LM 的碳酸化反应被抑制, 且 HPR-LM 的碳酸化产物为纺锤状方解石, 其晶粒尺寸随预糊化糯米掺量的增加而先降低后增加, 当预糊化糯米掺量为 3% 时, 方解石晶粒尺寸达到最小, 颗粒堆积最为致密。

参考文献:

- [1] 张秉坚, 方世强, 李佳佳. 中国传统复合灰浆[M]. 中国建材工业出版社, 2020: 165–173.
- [2] YANG Fuwei, ZHANG Bingjian, MA Qinglin. Study of sticky rice-lime mortar technology for the restoration of historical masonry construction[J]. Account Chem Res, 2010, 43(6): 936–944.
- [3] LUO Yaobing, ZHANG Yujie. Investigation of sticky-rice lime mortar of the Horse Stopped Wall in Jiange[J]. Heritage Sci, 2013, 1(1): 1–5.
- [4] XIAO Ya, FU Xuan, GU Haibing, et al. Properties, characterization, and decay of sticky rice-lime mortars from the Wugang Ming dynasty city wall (China)[J]. Mater Charact, 2014, 90: 164–172.
- [5] LI Jiajia, ZHANG Bingjian. Why ancient chinese people like to use organic-inorganic composite mortars?—Application history and reasons of organic-inorganic mortars in ancient chinese buildings[J]. J Archaeol Method Theory, 2018, 26: 1–35.
- [6] WEI Guofeng, ZHANG Hui, WANG Hongmin, et al. An experimental study on application of sticky rice-lime mortar in conservation of the stone tower in the Xiangji Temple[J]. Constr Build Mater, 2012, 28: 624–632.
- [7] YANG Tao, MA Xiao, ZHANG Bingjian, et al. Investigations into the function of sticky rice on the microstructures of hydrated lime putties[J]. Constr Build Mater, 2016, 102: 105–112.
- [8] 赵佩. 糯米灰浆对遗址土的加固效果及机理研究[D]. 兰州大学, 2017.
ZHAO Pei. The Effects and Mechanism Study of Earthen (in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University, 2017.
- [9] 范明明, 裴向军, 杜杰, 等. 改性糯米灰浆基本物理力学特性及微观结构试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(5): 1559–1565.
FAN Mingming, PEI Xiangjun, DU Jie, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2020, 39(5): 1559–1565.
- [10] 范明明, 裴向军, 杜杰, 等. 改性糯米灰浆的室内研究及在九寨沟钙华地质裂缝修复中的应用[J]. 水文地质工程地质, 2020, 47(4): 183–190.
FAN Mingming, PEI Xiangjun, DU Jie, et al. Eng Geol Hydrogeol (in Chinese), 2020, 47(4): 183–190.
- [11] 魏国锋, 周虎, 方世强, 等. 石灰种类对传统糯米灰浆性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(5): 873–878.
WEI Guofeng, ZHOU Hu, FANG Shiqiang, et al. J Build Mater (in Chinese), 2015, 18(5): 873–878.
- [12] 魏国锋, 方世强, 康予虎, 等. 米浆种类对传统灰浆性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(4): 618–622.
WEI Guofeng, FANG Shiqiang, KANG Yuhu, et al. J Build Mater (in Chinese), 2014, 17(4): 618–622.
- [13] 阳令明, 张维祥, 周绍青. 玄武岩纤维对传统糯米灰浆性能的影响及机理分析[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(12): 3924–3931.
YANG Lingming, ZHANG Weixiang, ZHOU Shaoqing. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2020, 39(12): 3924–3931.
- [14] 卢喆, 王社良, 王善伟, 等. 氯盐侵蚀-冻融循环耦合作用下改性糯米灰浆耐久性能增强方法[J]. 材料导报, 2021, 35(3): 3033–3040.
LU Zhe, WANG Sheliang, WANG Shanwei, et al. Mater Rep (in Chinese), 2021, 35(3): 3033–3040.
- [15] 李祖光, 方世强, 魏国锋, 等. 无机添加剂对糯米灰浆性能影响及机理研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(3): 462–468.
LI Zuguang, FANG Shiqiang, WEI Guofeng, et al. J Build Mater (in Chinese), 2013, 16(3): 462–468.
- [16] 魏国锋, 张秉坚, 方世强. 添加剂对传统糯米灰浆性能的影响及其机理[J]. 土木建筑与环境工程, 2011, 33(5): 143–149.
WEI Guofeng, ZHANG Bingjian, FANG Shiqiang. J Civ Archit Environ Eng (in Chinese), 2011, 33(5): 143–149.
- [17] 郑晓平, 魏国锋, 张秉坚. 自制硅酸盐对传统糯米灰浆性能的影响[J]. 土木建筑与环境工程, 2017, 39(4): 128–133.
ZHENG Xiaoping, WEI Guofeng, ZHANG Bingjian. J Civ Archit Environ Eng (in Chinese), 2017, 39(4): 128–133.
- [18] YANG Rongwei, ZHANG Zhiling, XIE Meijie, et al. Microstructural insights into the lime mortars mixed with sticky rice sol-gel or water: A comparative study[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 974–980.
- [19] HONG Y, LIU X. Physical Modifications of Sticky Rice[M]. Springer Singapore, 2018: 51–61.
- [20] OBADI Mohammed, CHEN Yu, QI Yajing, et al. Effects of different pre-gelatinized starch on the processing quality of high value-added Tartary buckwheat noodles[J]. J Food Measure Charact, 2020, 14(6): 3462–3472.
- [21] 曾海马, 刘志超, 王发洲. 碳化养护对大掺量钢渣砂浆的力学性能及显微结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1801–1807.
ZENG Haima, LIU Zhichao, WANG Fazhou. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1801–1807.
- [22] 李广燕. 古城墙泥灰类粘结材料的性能研究与机理探讨[D]. 东南大学, 2012: 36–41.
LI Guangyan. Study on properties and mechanism of ancient city wall marl binder (in Chinese, dissertation). Nanjing Southeast University, 2012: 36–41.

- [23] ZHANG Yunhua, WANG Ruoxin, LIU Zhiyi, et al. A novel carbonate binder from waste hydrated cement paste for utilization of CO₂[J]. *J CO₂ Utili*, 2019, 32: 276–280.
- [24] 史才军, 何平平, 涂贞军, 等. 预养护对二氧化碳养护混凝土过程及显微结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(8): 996–1004.
- SHI Caijun, HE Pingping, TU Zhenjun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(8): 996–1004.
- [25] BALEN K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(4): 647–657.
- [26] ZENG Y, ZHANG B, LIANG X. A case study and mechanism investigation of typical mortars used on ancient architecture in China[J]. *Thermochim Acta*, 2008, 473(1/2): 1–6.
- [27] 杨富巍, 张秉坚, 潘昌初, 等. 以糯米灰浆为代表的传统灰浆——中国古代的重大发明之一[J]. *中国科学(E 辑: 技术科学)*, 2009, 39(1): 1–7.
- YANG Fuwei, ZHANG Bingjian, PAN Changchu, et al. *Sci China (Series E: Tech Sci) (in Chinese)*, 2009, 39(1): 1–7.
- [28] WANG Dan, CHANG Jun. Comparison on accelerated carbonation of β -C₂S, Ca(OH)₂, and C₄AF: Reaction degree, multi-properties, and products[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 224: 336–347.
- [29] COLE M, EGGLESTON G, WANG Y J. Understanding the causes of calcium carbonate crystal growth and inhibition during the carbonation refining of raw sugars[J]. *Food Chem*, 2018, 275: 24–31.
- [30] Morandea A, Thiéry M, Dangla P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 56(10): 153–170.
- [31] SADOWSKI A, CARROLL R. Biomimetic promotion and inhibition of crystal growth in calcium carbonate[J]. *Mount Undergrad Res Rev*, 2009, 1(1): 67–75.
- [32] PRAJONGTAT P, SAPARPAKORN P, ASAMO S, et al. Alkali-treated starches as a new class of templates for CaCO₃ spherulite formation: Experimental and theoretical studies[J]. *J Cryst Growth*, 2019, 522: 45–52.
- [33] SONG Yunping, GONG Heng, FU Shuilin, et al. Study on the inhibition of trehalose on starch retrogradation[J]. *Food Sci*, 2005, 26(10): 94–98.