



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116891373 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202311166366.1

(22) 申请日 2023.09.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116891373 A

(43) 申请公布日 2023.10.17

(73) 专利权人 河海大学
地址 210000 江苏省南京市鼓楼区西康路1号

(72) 发明人 朱延涛 唐洪武 徐文磊 李志鹏
柳梦阳 王浩然 张康

(74) 专利代理机构 南京千语知识产权代理事务所(普通合伙) 32394
专利代理师 尚于杰

(51) Int. Cl.
C04B 28/26 (2006.01)
C04B 38/10 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01)
C04B 111/40 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2022262319 A1, 2022.12.22
US 2008210135 A1, 2008.09.04

CN 113264717 A, 2021.08.17
CN 113387620 A, 2021.09.14
CN 103086666 A, 2013.05.08
CN 104788063 A, 2015.07.22
CN 108516755 A, 2018.09.11
CN 105601313 A, 2016.05.25
CN 105970979 A, 2016.09.28
CN 107500703 A, 2017.12.22
CN 110342862 A, 2019.10.18
CN 114621023 A, 2022.06.14
CN 116119980 A, 2023.05.16

高鹤等. “阴离子表面活性剂及其与稳泡剂协同作用对泡沫混凝土性能的影响”. 《新型建筑材料》. 2020, 摘要.

Cherdsak Suksiripattanapong et al.. “Unit weight, strength and microstructure of a water treatment sludge-fly ash lightweight cellular geopolymer”. “Unit weight, strength and microstructure of a water treatment sludge-fly ash lightweight cellular geopolymer”. 2015, 摘要、“2. Materials and methods”.

审查员 温馨

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

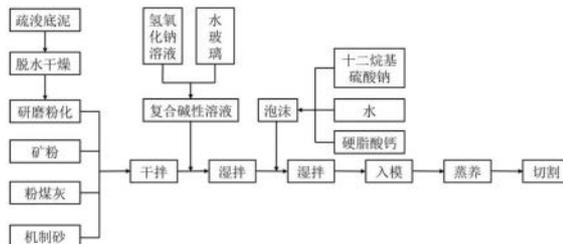
(54) 发明名称

一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法,采用高浓度的氢氧化钠溶液提供强碱环境,快速激发粉煤灰和矿粉中的硅铝酸盐固体的溶解,促使硅氧键和铝氧键的断裂和重组,从而形成硅氧四面体结构。水玻璃通过提供可参与凝胶形成和生长的硅酸根离子,特别是在链状结构的形成方面起到重要作用,最终这些链状结构缩聚成致密的三维网状凝胶结构,改善了疏浚底泥的强度。本发明在疏浚底泥和固化材料混合物中加入绵密泡沫,发挥反应前期快

速固化的优势和特点,在气泡逸出前浆体迅速固化形成骨架,使得制备的砌块孔径分布均匀,提高了砌块的抗压强度/干密度比值,满足使用强度的同时兼具轻质的特点。



CN 116891373 B

1. 一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤S1:将氢氧化钠溶液和水玻璃按重量比例2:1均匀混合,制得复合碱性溶液;

氢氧化钠溶液浓度为6-10 mol/L;水玻璃模数为2-3,波美度为48-52 °Bé,氧化钠含量不低于13%,二氧化硅含量不低于30%;

步骤S2:将发泡剂十二烷基硫酸钠与水按重量比例1:40混合制得泡沫溶液,在该泡沫溶液中加入硬脂酸钙,并混合均匀,然后在0.8MPa发泡压力下经发泡机制备绵密泡沫;所述硬脂酸钙的重量为泡沫溶液的1%;绵密泡沫密度为40-50 g/L,1h沉降距不大于10mm;

步骤S3:将采集的疏浚底泥置于自然通风环境下晾晒,使其经脱水干化后含水率不高于10%;

步骤S4:将干燥后的疏浚底泥进行粉碎,并经200目孔筛进行筛分,取过筛后的底泥粉体;

步骤S5:将步骤S4制得的粉化底泥与矿粉、粉煤灰、机制砂按重量份数60:30:10:100的比例搅拌均匀,制得干料;

矿粉为S95级,比表面积400-500 m²/kg,7d活性指数不低于75%,28d活性指数不低于95%,氧化物成分中游离氧化钙含量低于35%,二氧化硅和三氧化二铝的总含量不低于50%;

粉煤灰为F类Ⅱ级粉煤灰,比表面积300-400 m²/kg,需水量比90%-105%,7d活性指数不低于75%,28d活性指数不低于95%,氧化物成分中游离氧化钙含量低于1%,二氧化硅和三氧化二铝的总含量不低于85%;

步骤S6:将步骤1制备的复合碱性溶液加入干料中,然后搅拌均匀制得浆体;所述复合碱性溶液的加入量为干料重量的60%;

步骤S7:将步骤S2制备的泡沫加入浆体中,并搅拌均匀;所述泡沫的加入量为浆体重量的5-10%;

步骤S8:将步骤S7制得的混合物浇筑于模具中,经60°C蒸汽养护4h后脱模,然后切割成所需尺寸的轻质砌块。

2. 根据权利要求1所述的利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法,其特征在于,所述步骤S5中,机制砂需满足JGJ 52-2006《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》中二区砂的要求。

一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法

技术领域

[0001] 本发明属于疏浚底泥处理技术领域,具体涉及一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法。

背景技术

[0002] 疏浚工程对于提高航道深度、改善水质、修复生态系统至关重要,每年全世界产生近一亿吨的疏浚底泥,疏浚底泥是指利用机械设备或水动力清运出的水体底层软质沉积物,一般由砂粒、黏土、植物残渣等混合物质组成。大部分疏浚底泥被就近回填或直接盖覆,这种粗放的处置方式存在污染物二次扩散、土地利用冲突、土壤富营养化等潜在问题。

[0003] 目前已出现一些对疏浚底泥进行固化处理的技术,主要分为热处理固化和化学固化两类,其中热处理固化多采用烧结方式,需要消耗大量的能源,提升成本的同时增加了碳排放,不利于大规模推广应用。化学固化法利用固化材料生成具有胶凝性质的产物,改善疏浚底泥强度,无需高温处理,经济成本低,适用范围更广。

[0004] 目前固化材料主要采用硅酸盐水泥,如中国专利号为ZL201410415220.0、发明名称为一种河湖疏浚底泥为主料的免烧砖及其自然养护制作方法、中国专利号为ZL201510420943.4、发明名称为一种利用疏浚底泥免烧骨料制备透水砖的方法,均以水泥作为胶凝固化材料。这种免烧固化法依赖水泥水化反应时间,制备的实心砖块需要养护7-28天才能达到码垛和使用强度,生产周期较长,且抗压强度/干密度比值较低。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法,解决现有技术中利用疏浚底泥制备免烧骨料时依赖水泥水化反应时间,导致养护时间长,且抗压强度/干密度比值较低的技术问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下方案实现:

[0007] 一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤S1:将氢氧化钠溶液和水玻璃按重量比例2:1混合制得复合碱性溶液。

[0009] 步骤S2:将发泡剂十二烷基硫酸钠与水按重量比例1:40混合制得泡沫溶液,然后在该泡沫溶液中加入硬脂酸钙,并混合均匀,然后在0.8MPa发泡压力下经发泡机制备绵密泡沫;所述硬脂酸钙的重量为泡沫溶液的1%。

[0010] 所述十二烷基硫酸钠与水按重量比例1:40混合,该比例下混合液的起泡性能和泡沫稳定性达到平衡,过低的比例会降低泡沫稳定性,而过高的比例则会降低起泡性能;另外在混合液中加入重量1%的硬脂酸钙作为泡沫稳定剂,以进一步提升泡沫稳定性。

[0011] 步骤S3:将采集的疏浚底泥置于自然通风环境下晾晒,使其经脱水干化后含水率不高于10%;

[0012] 步骤S4:将干燥后的疏浚底泥进行粉碎,并经200目孔筛进行筛分,取过筛后的底泥粉体;

[0013] 步骤S5:将步骤S4制得的粉化底泥与矿粉、粉煤灰、机制砂,按重量份数60:30:10:100的比例搅拌均匀,制得干料。其中粉化底泥比例不宜过高,否则粉煤灰和矿粉无法形成足够的连续胶凝体包裹底泥,导致砌块强度降低且易遇水糊化。

[0014] 步骤S6:将步骤1制备的复合碱性溶液加入干料中,搅拌均匀制得浆体。氢氧化钠溶液提供高碱度的环境,促进硅铝酸盐溶解和聚合,形成C-A-S-H凝胶;水玻璃提供额外的硅源,增加凝胶中的硅含量,提高凝胶的凝聚度和强度。将二者重量比例控制在2:1,防止因为过多的水玻璃会增加轻质砌块的比重和收缩开裂风险。

[0015] 步骤S7:将步骤S2制备的泡沫加入浆体中,并搅拌均匀;

[0016] 步骤S8:将步骤S7制得的混合物浇筑于模具中,经60℃蒸汽养护4h后脱模,然后切割成所需尺寸的轻质砌块。

[0017] 本发明利用复合碱性溶液作为活化剂,高浓度的氢氧化钠溶液提供强碱环境,快速激发粉煤灰和矿粉中的硅铝酸盐固体的溶解,促使硅氧键和铝氧键的断裂和重组,从而形成硅氧四面体结构;水玻璃通过提供可参与凝胶形成和生长的硅酸根离子,特别是在链状结构的形成方面起到重要作用,最终这些链状结构缩聚成致密的三维网状凝胶结构,改善了疏浚底泥的强度;从而提高反应速率,配合蒸养机制进一步促进反应加速进行,实现了疏浚底泥的快速固化,缩短底泥处置时间,提升砌块的制备效率。

[0018] 中国专利号为ZL201410415220.0,发明名称为一种河湖疏浚底泥为主料的免烧砖及其自然养护制作方法;以及中国专利号为ZL201510420943.4,发明名称为一种利用疏浚底泥免烧骨料制备透水砖的方法,均以水泥作为胶凝固化材料,凝固时间慢(水泥终凝大概需要4~6h),需要养护7~28d后才能使用,主要是因为需要这么长时间制备的砖块才能具备一定的抗压强度并使强度稳定。而本发明中,在碱激发体系下反应速率快,能实现快速固化(终凝时间小于1h),当然为了达到使用强度,也需要一定时间的养护。另外,充分利用了碱激发快速固化的特点,本发明通过添加绵密泡沫,使气泡能够稳定存在砌块中,由此制备的砌块轻质多孔、抗压强度/干密度比值得到提升。而上述现有发明专利中,都是疏浚底泥制备实心砖,因为水泥+底泥凝固速度慢,泡沫加入后会随时间上浮逃逸,无法形成稳定的气孔,甚至会出现砌块“上轻下重”的分层情况。

[0019] 本发明中使用复合碱性溶液,虽然固化速度很快,但是砌块强度发展还是需要时间的,采用蒸汽养护就是为了提高反应速率,使蒸汽养护4h后砌块的强度就能接近自然养护的28d强度,大大缩短底泥处置时间,因此蒸汽养护更适合免烧轻质砖这种车间预制产品。

[0020] 进一步优化,所述步骤S1中,氢氧化钠溶液浓度为6-10 mol/L。

[0021] 进一步优化,所述步骤S1中,水玻璃模数为2-3,波美度为48-52 °Bé,氧化钠含量不低于13%,二氧化硅含量不低于30%。

[0022] 进一步优化,所述步骤S2中制得的绵密泡沫密度为40-50 g/L,1h沉降距不大于10mm。

[0023] 进一步优化,所述步骤S5中,矿粉为S95级,比表面积400-500 m²/kg,7d活性指数不低于75%,28d活性指数不低于95%,氧化物成分中游离氧化钙含量低于35%,二氧化硅和三氧化二铝的总含量不低于50%。

[0024] 进一步优化,所述步骤S5中,粉煤灰为F类Ⅱ级粉煤灰,比表面积300-400 m²/kg,

需水量比90%-105%，7d活性指数不低于75%，28d活性指数不低于95%，氧化物成分中游离氧化钙含量低于1%，二氧化硅和三氧化二铝的总含量不低于85%。

[0025] 进一步优化，所述步骤S5中，机制砂需满足JGJ 52-2006《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》中二区砂的要求。

[0026] 进一步优化，所述步骤S6中，所述复合碱性溶液的加入量为干料重量的60%。

[0027] 进一步优化，所述步骤S7中，所述泡沫的加入量为浆体重量的5-10%。

[0028] 与现有技术相比，本发明具有如下益效果：

[0029] 1、本发明采用高浓度的氢氧化钠溶液提供强碱环境，快速激发粉煤灰和矿粉中的硅铝酸盐固体的溶解，促使硅氧键和铝氧键的断裂和重组，从而形成硅氧四面体结构。水玻璃通过提供可参与凝胶形成和生长的硅酸根离子，特别是在链状结构的形成方面起到重要作用，最终这些链状结构缩聚成致密的三维网状凝胶结构，改善了疏浚底泥的强度。

[0030] 2、本发明利用碱活化提高反应速率，配合蒸养机制，进一步促进反应加速进行，实现了疏浚底泥的快速固化，缩短底泥处置时间，提升砌块的制备效率。

[0031] 3、本发明在疏浚底泥和固化材料混合物中加入绵密泡沫，发挥反应前期快速固化的优势和特点，在气泡逸出前浆体迅速固化形成骨架，使得制备的砌块孔径分布均匀，满足使用强度的同时兼具轻质的特点，提高了砌块的抗压强度/干密度比值。

附图说明

[0032] 图1为本发明利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的工艺流程图；

[0033] 图2为本发明实施例1-4及对比例1-5制备得到的砌块干密度、抗压强度、抗压强度/干密度比值结果图。

具体实施例

[0034] 下面给出发明的具体实施方法，并结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅是本发明的部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例1

[0035] 如图1所示，一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法，步骤如下：

[0036] 步骤S1：将16kg氢氧化钠溶液与8kg水玻璃混合静置24h，制得复合碱性溶液，其中氢氧化钠溶液浓度为6 mol/L，水玻璃模数为2.42，波美度为50 °Bé，氧化钠含量13.73%，二氧化硅含量32.35%。

[0037] 步骤S2：将0.5kg发泡剂十二烷基硫酸钠与20kg水混合，制得泡沫溶液；然后加入泡沫溶液重量1%的硬脂酸钙作为泡沫稳定剂，混合均匀后在0.8MPa发泡压力下经发泡机制备绵密泡沫，泡沫密度为42 g/L，1h沉降距8 mm。

[0038] 步骤S3：将采集的疏浚底泥置于自然通风环境下晾晒，使其经脱水干化后含水率不高于10%。

[0039] 步骤S4：将干燥后的疏浚底泥置于转速为400 rpm的球磨机中粉碎5分钟，并经200

目孔筛进行筛分,取过筛后的底泥粉体。

[0040] 步骤S5:称取12kg底泥粉体、6kg矿粉、2kg粉煤灰、20kg机制砂,混合搅拌2min得到干料;

[0041] 步骤S6:将步骤S1中制备的24kg复合碱性溶液加入搅拌机中,快速搅拌2min得到浆料。

[0042] 步骤S7:称取3.2kg泡沫加入搅拌机,快速搅拌2min,得到搅拌均匀的混合物。

[0043] 步骤S8:将混合物浇筑于长、宽、高分别为50cm×50cm×20cm的模具中,经60℃蒸汽养护4h后脱模,切割成轻质砌块,记为A。

实施例2

[0044] 与实施例1的区别在于,本实施例中制备复合碱性溶液所用氢氧化钠溶液的浓度为10 mol/L。

[0045] 其他步骤与实施例1中相同,制得的砌块记为B。

实施例3

[0046] 与实施例1中的区别在于,本实施例中称取6.4kg泡沫加入搅拌机。

[0047] 其他步骤与实施例1中相同,制得的砌块记为C。

实施例4

[0048] 其他步骤与实施例1中相同,区别在于本实施例中制备复合碱性溶液所用氢氧化钠溶液的浓度为8 mol/L,本实施例中称取5.1kg泡沫加入搅拌机。制得的砌块记为D。

[0049] 对比例1:

[0050] 与实施例1的区别在于,本实施例中制备复合碱性溶液所用氢氧化钠溶液的浓度为4 mol/L。

[0051] 其他步骤与实施例1中相同,制得的砌块记为E。

[0052] 对比例2:

[0053] 与实施例1的区别在于,本实施例中制备复合碱性溶液所用氢氧化钠溶液的浓度为12 mol/L。

[0054] 其他步骤与实施例1中相同,制得的砌块记为F。

[0055] 对比例3:

[0056] 其他步骤与实施例1中相同,区别在于本实施例中称取1.92kg泡沫加入搅拌机。制得的砌块记为G。

[0057] 对比例4:

[0058] 其他步骤与实施例1中相同,区别在于本实施例中称取9.6kg泡沫加入搅拌机。制得的砌块记为H。

[0059] 对比例5:

[0060] 一种利用碱活化疏浚底泥制备免烧砌块的方法,步骤如下:

[0061] 步骤S1:将16kg氢氧化钠溶液与8kg水玻璃混合静置24h,制得复合碱性溶液,其中氢氧化钠溶液浓度为6 mol/L。

[0062] 步骤S2:将采集的疏浚底泥脱水后置于球磨机中粉化。

[0063] 步骤S3:称取12kg底泥粉体、6kg矿粉、2kg粉煤灰和20kg机制砂置于的搅拌机中,慢速搅拌2min得到干料,再将24kg复合碱性溶液加入搅拌机快速搅拌2min得到浆料。

[0064] 步骤S4:将混合物浇筑于长、宽、高分别为50cm×50cm×20cm的模具中,经60℃蒸汽养护4h后脱模,切割成砌块,记为I。

[0065] 性能测试:

[0066] 实施例1-4及对比例1-5涉及的变量和取值如表1所示,对制备的砌块A-I分别进行干密度、抗压强度的性能测试。

[0067] 表1 实施例1-4及对比例1-5涉及的变量和取值

变量	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5
[0068] 氢氧化钠溶液浓度/M	6	10	6	8	4	12	6	6	6
泡沫量/%	5	5	10	8	5	5	3	15	0

[0069] 1、干密度测试:

[0070] 参考GB/T 11968-2020《蒸压加气混凝土砌块》,在105℃温度条件下将砌块烘至恒重,测量单位体积的质量,即干密度,结果如图2所示。

[0071] 2、抗压强度测试:

[0072] 参考GB/T 11968-2020《蒸压加气混凝土砌块》,用标准立方体试件(100 mm×100 mm×100 mm)测量抗压强度,结果如图2所示。

[0073] 从图2可以看出,砌块的干密度高度依赖于泡沫量,实施例3和实施例1的区别在于泡沫量从5%增加至10%,干密度从1020 kg/m³减小至801 kg/m³,对比例4和实施例1的区别在于泡沫量增加至15%,干密度减小至763 kg/m³,对比例3和实施例1的区别在于泡沫量减小至3%,干密度增加至1345 kg/m³,对比例5和实施例1的区别在于未添加泡沫,干密度增加至2166 kg/m³。此外从这几组案例不难看出,砌块干密度的减小伴随着抗压强度的降低,更多的泡沫占据了砌块中更多的体积,导致组成砌块承载骨架的基质体积减小,抗压强度衰减。

[0074] 实施例2和实施例1的区别在于复合碱性溶液中氢氧化钠溶液的浓度从6 mol/L增至10 mol/L,砌块的干密度略有增加,但抗压强度显著提升,从8.1 MPa增长至10.3 MPa,对比例1和实施例1的区别在于氢氧化钠溶液浓度从6 mol/L减至4 mol/L,干密度变化很小,而抗压强度减小至6.8 MPa,这说明砌块的抗压强度不仅取决于干密度,当氢氧化钠溶液浓度提升,混合物更高的pH值有利于激发固化材料中硅铝酸盐物质,同时更多的碱金属离子(Na⁺)可以通过离子交换到硅铝酸盐水合物中,增加凝胶含量和强度。

[0075] 对比例2和实施例2的区别在于氢氧化钠溶液浓度从10 mol/L增至12 mol/L,抗压强度仅从10.3 MPa增长至10.6 MPa,然而在蒸养后对比例2砌块表面出现泛碱现象,这是因为砌块内可溶性盐碱过多,未参与反应的部分随着水分迁移和蒸发在表面凝结结晶,氢氧化钠溶液浓度应控制在合理范围,故6-10 mol/L较为适宜。从抗压强度/干密度比值来看,实施例1-4达到了0.008 N·m/kg以上,尽管对比例2的抗压强度/干密度比值也较高,但由于泛碱现象不建议采用。

[0076] 由此可见,本发明所述的利用碱活化疏浚底泥制备免烧轻质砌块的方法,能够进行适当调整制备出干密度 $801-1032 \text{ kg/m}^3$,抗压强度 $6.4-10.3\text{MPa}$ 的轻质砌块,且无需对疏浚底泥进行烧结,利用碱活化提高反应速率,配合蒸养机制,进一步促进反应加速进行,实现了疏浚底泥的快速固化,缩短底泥处置时间,提升轻质砌块的制备效率。

[0077] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

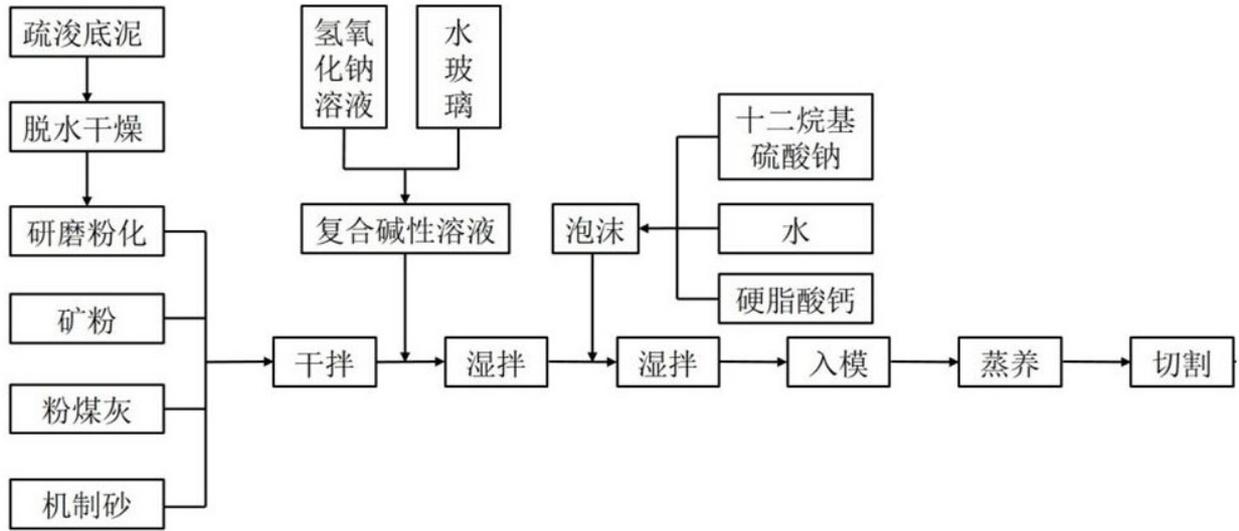


图 1

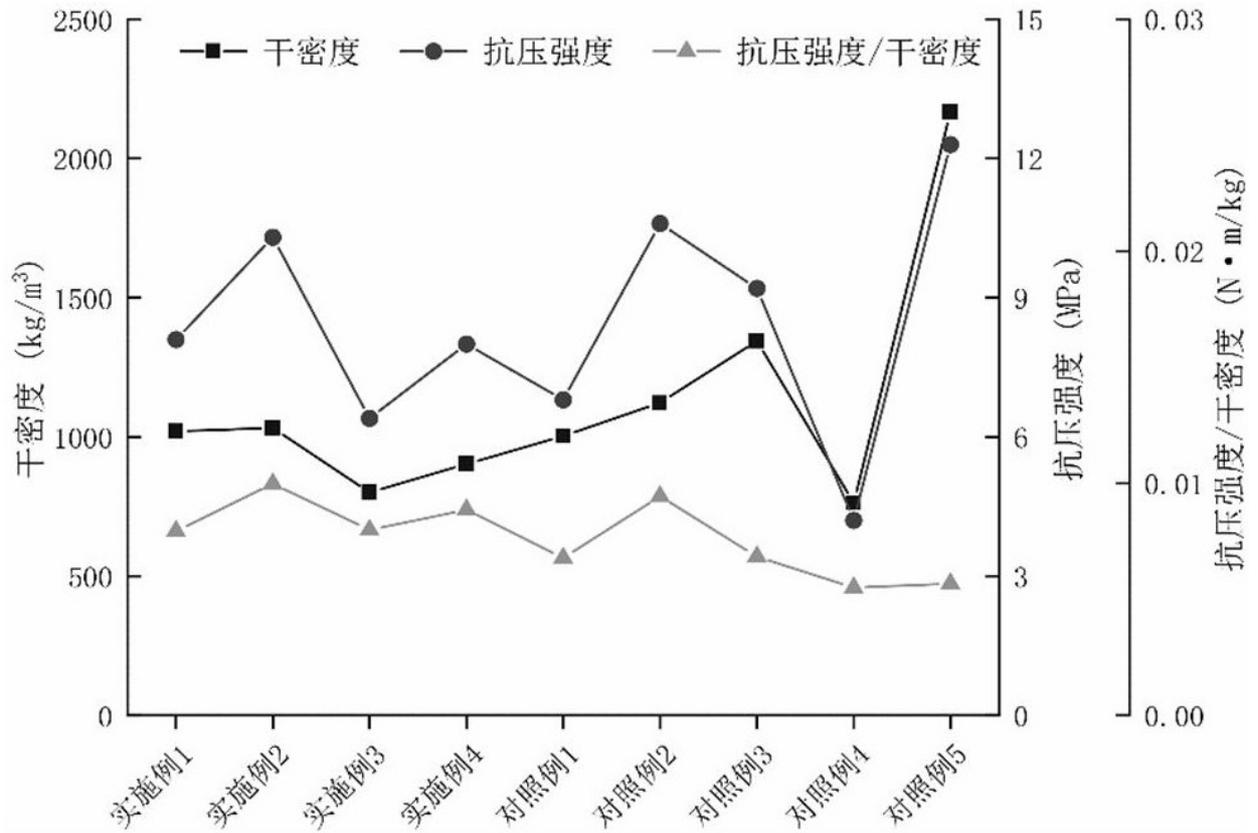


图 2