

# 改性核桃壳在砂浆中的应用

罗伟<sup>1</sup>, 欧忠文<sup>1,2</sup>, 黄正峰<sup>1</sup>, 舒心<sup>1</sup>, 汪敏<sup>1</sup>, 王飞<sup>1</sup>, 陈汉杰<sup>1</sup>

(1.中国人民解放军陆军勤务学院 军事设施系, 重庆 400030;

2.四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:** **目的** 通过对核桃壳进行改性, 降低其亲水性、吸水率和微生物降解, 改善含核桃壳砂浆的工作性能和耐久性能; 增强核桃壳与水泥浆的界面结合, 提升含核桃壳砂浆的力学性能。**方法** 首先, 分别用不同浓度的硅烷偶联剂 KH560、不同浓度的钛酸酯偶联剂和不同热解温度对破碎核桃壳进行改性处理。然后, 用扫描电镜观察改性前后核桃壳表面形貌的变化, 用傅里叶红外光谱表征改性前后核桃壳官能团的变化。其次, 分别测试改性前后核桃壳静态接触角和吸水率的变化, 观察核桃壳与砂浆在界面处的结合情况。最后, 用核桃壳部分替代标准砂制备得到砂浆, 分别测试各组砂浆的流动度、抗压强度、抗折强度。**结果** 改性后核桃壳的静态接触角由 104.9°分别增加为 135.9°(KH 组)、133.3°(TO 组)和 128.5°(TI 组)。偶联剂用量越大, 核桃壳的吸水率越小。KH 组核桃壳 1 h 和 24 h 的最小吸水率分别为 17.6%和 25.5%, 分别比对照组低 43.6%和 35.6%; TI 组核桃壳 1 h 和 24 h 的最小吸水率分别为 17.6%和 28.7%, 分别比对照组低 43.6%和 27.5%; TO 组核桃壳 1 h 和 24 h 的最小吸水率分别为 17.5%和 34.3%, 分别比对照组低 43.9%和 13.3%。改性后, KH 组、TO 组、TI 组的砂浆流动度均大幅增加, 最大流动度分别为 250、200、200 mm。轻度热解能明显改善砂浆的力学性能, 砂浆的抗压强度和抗折强度最高分别可达 41.8、7.12 MPa。**结论** 3 种改性方法均能增加核桃壳的疏水性, 降低核桃壳的吸水率, 改善砂浆的流动性。KH560 改性处理方法引入的酸性物质抑制了水泥水化, 导致砂浆力学性能降低。钛酸酯偶联剂部分封堵了核桃壳内表面的孔隙, 弱化了水泥浆体与核桃壳的机械咬合, 导致砂浆力学性能降低。而轻度热解后, 核桃壳表面的灰分和半纤维素部分分解, 使多层堆叠形状的木质素结构凸显, 增加了核桃壳的比表面积, 有利于浆体与核桃壳的结合, 从而使砂浆的抗折强度和抗压强度均得到提升。150 °C 条件下轻度热解是提升含核桃壳砂浆综合性能的核桃壳最佳改性方案, 在该条件下, 砂浆的流动性增加 4.6%, 抗折强度增加 15.6%, 抗压强度增加 3.2%。同时 150 °C 轻度热解在有氧条件下进行, 便于操作, 而且施工成本不高, 有利于在工程中推广应用。

**关键词:** 改性核桃壳; KH560; 钛酸酯; 轻度热解; 疏水性; 砂浆性能

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)04-0399-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.036



扫码查看文章讲解

## Application of Modified Walnut Shell in Mortar

LUO Wei<sup>1</sup>, OU Zhong-wen<sup>1,2</sup>, HUANG Zheng-feng<sup>1</sup>, SHU Xin<sup>1</sup>, WANG Min<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>1</sup>, CHEN Han-jie<sup>1</sup>

收稿日期: 2022-03-25; 修订日期: 2022-06-13

Received: 2022-03-25; Revised: 2022-06-13

作者简介: 罗伟 (1995—), 男, 博士研究生。

Biography: LUO Wei (1995-), Male, Doctor student.

通讯作者: 欧忠文 (1965—), 男, 博士。

Corresponding author: OU Zhong-wen (1965-), Male, Doctor.

引文格式: 罗伟, 欧忠文, 黄正峰, 等. 改性核桃壳在砂浆中的应用[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 399-409.

LUO Wei, OU Zhong-wen, HUANG Zheng-feng, et al. Application of Modified Walnut Shell in Mortar[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 399-409.

(1. Department of Military Infrastructure, Army Logistics University of PLA, Chongqing 400030, China; 2. College of Material Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Sichuan Zigong 643000, China)

**ABSTRACT:** Silane coupling agent has been a highly efficient interface modifier, which can form a binding layer of organic matrix-silane coupling agent-inorganic matrix at the interface to enhance the compatibility between organic aggregate and cement matrix. Titanate coupling agent has a good effect in connecting inorganic fillers and polymer matrix. Mild pyrolysis can enhance the hydrophobicity of biomass materials, kill some bacteria, preventing the fungal degradation of biomass materials. Walnut shell has high content of organic matter and poor compatibility with inorganic cement matrix, so it's difficult to form effective chemical connection in the interface area, which leads to poor mechanical properties of mortar. Moreover, walnut shell is rich in strong polar hydroxyl groups, has a strong ability to absorb water and moisture, and the mechanical properties of saturated walnut shell are reduced, and it is easier to be biodegraded. When used as aggregate, the bearing capacity is greatly reduced. In this paper, walnut shell was modified by three methods, the effect of modification on the structure and properties of walnut shell was investigated, and the properties of mortar with modified walnut shell as aggregate were further studied.

The broken walnut shell was soaked in acidic KH560 ethanol solution for 2 hours. The dosage of KH560 was 1/16, 1/14, 1/12, 1/10, 1/8 and 1/6 of the quality of broken walnut shell to be treated, respectively. The titanate coupling agent was dispersed in anhydrous ethanol, and then the solution was uniformly sprayed on the broken walnut shell and stirred at the same time. The amount of titanate was 1/16, 1/14, 1/12, 1/10, 1/8 and 1/6 of the quality of the broken walnut shell, respectively. Walnut shells were pyrolyzed in natural atmosphere for 2 hours, and the pyrolysis temperatures were 105 °C, 150 °C, 180 °C, 200 °C and 220 °C, respectively. The apparent morphology of walnut and the interface connection between walnut shell and cement paste were observed by SEM. The characteristic functional groups of walnut shell and the chemical products of walnut shell-coupling agent-cement paste interface were observed by FTIR. The walnut shell of a certain quality was immersed in a non-woven filter bag and dehydrated, and the 1-hour and 24-hour water absorption of walnut shell was tested. The fluidity, apparent density, flexural strength and compressive strength of mortar were tested according to GB/T 2419—2005.

Silane coupling agent KH560 is grafted on the surface of walnut shell by dehydration condensation reaction between silyl alcohol and phenolic hydroxyl groups inside walnut shell. The polarity of organic functional group at the other end of it is weak and the compatibility of water is poor, which leads to the decrease of water absorption of KH560 modified walnut shell and the increase of mortar fluidity. However, the residual glacial acetic acid on the surface of walnut shell modified by KH560 will destroy the alkaline environment needed for cement hydration, thus inhibit cement hydration and reduce the mechanical properties of mortar.

Under the action of titanate coupling agent, the properties of substituents on walnut shell lignin changed, resulting in enhanced hydrophobicity of walnut shell and increased fluidity of corresponding mortar. The attachment of titanate to the walnut shell surface will block the pores on the surface of the walnut shell and weaken the mechanical occlusal of the interface between the cement paste and the walnut shell, resulting in the decrease of the mechanical properties of the walnut shell.

During the mild pyrolysis of walnut shell, hemicellulose and lignocellulose were partially decomposed, accompanied by hydroxyl dehydration and O-acetyl branched chain dissociation. The consumption of hydroxyl groups leads to the enhancement of hydrophobicity of walnut shell and the increase of fluidity of corresponding mortar. Under the aerobic environment of 150 °C, the ash and hemicellulose of walnut shell decompose, and the multi-layer stacking shape of lignin structure becomes more prominent, which promotes the mechanical occlusion of cement paste and aggregate, and makes the combination of walnut shell and paste closer. The mechanical properties of mortar have been improved.

Among the three modification methods, mild pyrolysis has the best effect on improving the comprehensive properties of mortar, in which the fluidity, flexural strength and compressive strength of mortar increase by 4.6%, 15.6% and 3.2% respectively at the pyrolysis temperature of 150 °C. At the same time, 150 °C mild pyrolysis is carried out under aerobic conditions, which is easy to operate, and the construction cost is not high, which is beneficial to popularization and application in engineering.

**KEY WORDS:** modified walnut shell; KH560; titanate; light pyrolysis; hydrophobicity; properties of mortar

为了缓解混凝土原材料紧缺,以及原材料开采制备带来的环境问题,几十年来,人们从再生资源综合利用的角度出发,已经成功地将工业废弃料,如粒化高炉矿渣<sup>[1]</sup>、再生混凝土<sup>[2]</sup>、废弃玻璃<sup>[3]</sup>、再生轮胎<sup>[4]</sup>和再生塑料<sup>[5]</sup>应用于混凝土。近年来,某些农业固体废弃物被成功用作结构和非结构混凝土的骨料,这些农业废弃物主要包括油棕榈壳<sup>[6]</sup>、椰子壳<sup>[7]</sup>、桃壳<sup>[8]</sup>等农作物的硬壳和麦秸<sup>[9]</sup>、玉米芯<sup>[10]</sup>、烟草废料<sup>[11]</sup>等农作物的杆茎。

核桃壳是一种来源于核桃产业的农业固体废弃物,其再生周期短、产量丰富,据联合国粮食及农业组织统计,2019 年全球核桃壳产量约为 450 万 t。将破碎后的核桃壳作为粗细集料应用在混凝土中是近几年才开始被关注的,这方面的研究主要集中在中国、伊拉克、土耳其等盛产核桃的温带地区国家。Mohammed 等<sup>[12]</sup>用核桃壳部分替代普通砂制备了轻质耐高温砂浆。Abdulwahid 等<sup>[13]</sup>用沸水浸泡后的核桃壳作为部分集料,制备了具有一定强度的保温砂浆。Hilal 等<sup>[14]</sup>用不同粒径范围的核桃壳分别替代混凝土的粗细骨料,获得了结构适用且环境友好的混凝土。Venkatesan 等<sup>[15]</sup>进一步探究了含核桃壳混凝土在酸碱盐浸渍条件下的耐久性。考虑到核桃壳集料对混凝土工作性能的改善,Nnh 等<sup>[16]</sup>以其替代粗骨料制备自密实混凝土。此外,Cheng 等<sup>[17]</sup>的研究表明,适量的核桃壳可以降低喷射混凝土的回弹率,增加混凝土的堆积厚度。以上研究表明,核桃壳的引入对混凝土能够起到降低容重、增加工作性能、改善热工性能的作用,但是会给予力学性能和耐久性能带来较严重的负面影响,而且这种负面影响来源于核桃壳自身的特性。

核桃壳的主要成分是纤维素、半纤维素、木质素等有机质,这些有机质与无机的水泥基体因为极性差异较大,相容性不好,在界面区域很难形成有效的化学连接。然而研究表明<sup>[18-19]</sup>,弱化的骨料-水泥基体界面是导致混凝土力学性能不佳的主要原因。此外,核桃壳的基本单元中包含纤维二糖、杂多糖等糖类物质,富含强极性的羟基<sup>[20]</sup>,因此,其吸水吸潮的能力较强。核桃壳良好的亲水性能,导致其作为骨料时吸收大量的水,限制了水泥水化的充分进行。此外,在潮湿的环境下,核桃壳等生物质材料上的菌落容易快速滋长,导致核桃壳被降解,承载能力逐渐下降<sup>[21]</sup>。

为了弥补核桃壳用作骨料时混凝土力学性能和耐久性能的弱化,本文借鉴生物质材料用作聚合物填料时的改性方法,选用硅烷偶联剂 KH560、钛酸酯偶联剂、轻度热解 3 种方法对核桃壳进行改性处理。偶联剂分子中含有不同化学性质的官能团,这些官能团能分别与其性质相似的基团反应,从而连接不同性质的物质。已有研究发现,经硅烷偶联剂处理后的油棕榈果壳和椰壳用于聚酯和天然橡胶,这些聚合物的力学性能都有明显增强<sup>[22-23]</sup>。而酞酸酯偶联剂在连接无机

填充料和聚合物时具有良好的效果<sup>[24]</sup>。从木质纤维素生物质中提炼生物燃料和生物基化学品领域的研究表明<sup>[25]</sup>,轻度热解可以增强生物质材料的疏水性,杀灭部分菌种,在阻止生物质材料真菌降解方面具有明显的作用。

本文首先借助傅里叶红外光谱和扫描电镜表征改性前后核桃壳特征官能团和表观形貌的变化;然后测试核桃壳疏水性的变化,观察在核桃壳和水泥基体界面是否形成有效连接;最后对比了改性方法和改性参数对砂浆性能的影响规律,优选出针对砂浆各项性能指标的最佳改性方案。

# 1 试验

## 1.1 原材料

普通硅酸盐水泥的化学成分见表 1。试验用砂为厦门 ISO 标准砂,KH560、钛酸酯由东莞冠威塑胶制品有限公司提供。核桃壳由汾阳阳光实业有限公司破碎加工,核桃壳加工及破碎的外观形态见图 1,其物理参数见表 2。

表 1 水泥的化学成分  
Tab.1 Chemical compositions of cement

wt. %						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Loss on ignition
24.60	3.75	5.6	62.25	2.18	1.02	2.8

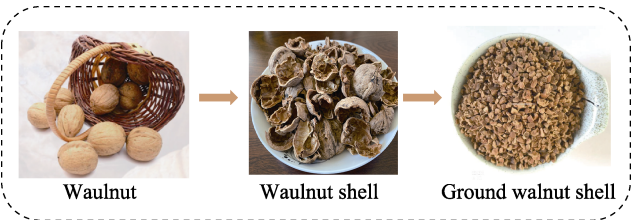


图 1 核桃壳与破碎核桃壳  
Fig.1 walnut shells and ground shells

表 2 核桃壳的物理参数  
Tab.2 Physical parameters of walnut shells

Oil content/ %	Bulk density/ (kg·m <sup>-3</sup> )	Mohs' hardness	Wear rate/%	Expansion rate/%
0.25	850	2.5-4	1.5	0.5

## 1.2 破碎核桃壳改性方法

破碎核桃壳的改性方法见图 2。

1) 破碎核桃壳的 KH560 改性: 配制质量分数为 95% 的乙醇溶液→用冰醋酸将溶液的 pH 值调节到 4.5~5→将 KH560 放入酸性溶液中水解 2 h→破碎核桃壳与水解后的 KH560 溶液反应 2 h→将破碎核桃壳滤出并在 105 ℃下烘烤 2 h。为了研究 KH560 用量

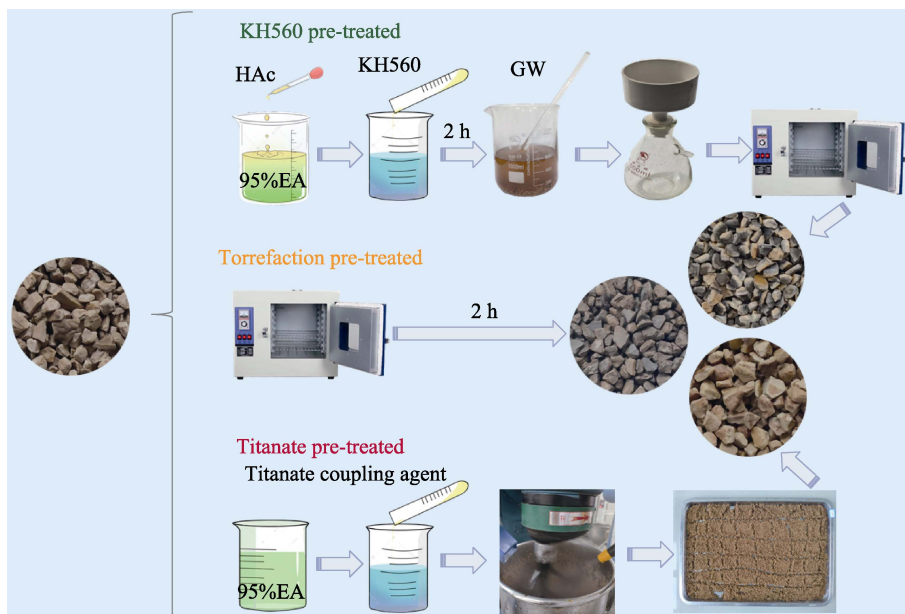


图2 破碎核桃壳的预处理过程  
Fig.2 Ground walnut shells pretreatment process

对改性效果的影响规律,本试验中,KH560的用量分别为待处理破碎核桃壳质量的1/16、1/14、1/12、1/10、1/8、1/6。

2) 破碎核桃壳的钛酸酯改性:将钛酸酯偶联剂以一定比例分散在无水乙醇中→将破碎核桃壳颗粒放在行星式搅拌机中高速搅拌,边搅拌边将钛酸酯溶液均匀喷洒在破碎核桃壳上,溶液应在5 min内喷洒完毕→继续将破碎核桃壳搅拌15 min,让破碎核桃壳和钛酸酯充分混合、反应→将处理后的破碎核桃壳在105℃下烘烤2 h。为了研究钛酸酯用量对改性效果的影响规律,本试验中,钛酸酯的用量分别为待处理破碎核桃壳质量的1/16、1/14、1/12、1/10、1/8、1/6。

3) 破碎核桃壳的轻度热解:以固定的温度将破碎核桃壳在无气氛保护的条件下烘烤2 h。由核桃壳的热重曲线可知,在250℃条件下,核桃壳的质量损失率已经超过13%,过高的质量损失率不利于核桃壳作为集料发挥承载功能,因此本试验将核桃壳轻度热解的温度分别设定为105、150、180、200、220℃。注意:所有的核桃壳均在105℃条件下干燥2 h,因此,在该条件下处理的核桃壳为其他组的空白对照组。

### 1.3 砂浆配合比

砂浆的配合比见表3。其中磨细核桃壳在细集料中的体积占比为20%,水灰比为0.4。

表3 砂浆的配合比  
Tab.3 Mix proportion of mortar

Cement/g	ISO standard sand/g	GW/g	Water/g
600	1 080	108	240

### 1.4 测试表征方法

用扫描电镜观察核桃壳的表观形貌以及核桃壳与水泥浆的界面结合情况。用傅里叶红外光谱表征核桃壳的官能团,为了分析改性后核桃壳与砂浆之间是否形成新的化学键,需要提前对核桃壳颗粒做裹浆处理,裹覆水泥浆的水灰比为0.5。核桃壳的吸水率参照GB 17431.1—2010中所阐述的方法测试。砂浆的流动性、表观密度、抗折强度、抗压强度等性能指标的测试方法均参照GB/T 2419—2005执行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核桃壳的微观结构

#### 2.1.1 微观形貌

核桃壳是一种典型的木质纤维素生物质,由纤维素、半纤维素和木质素3种主要成分组成,并含有少量抽出物和灰分<sup>[20]</sup>。如图3a所示,纤维素大分子有序聚集成坚韧的微纤维,作为石细胞细胞壁的骨架材料,在细胞壁表面分布有一定数量的气孔。半纤维素和木质素分别作为连接材料和坚硬固体不均匀地附着在细胞壁上<sup>[26-27]</sup>。

经KH560改性后(见图3b),核桃壳表面的半纤维素结构和木质素结构明显减少,石细胞气孔处形成白色点状物。由此推测,KH560可能通过与活性基团反应而接枝于核桃壳表面。经钛酸酯改性后(见图3c),核桃壳表面分散的灰分消失,这可能是由于该组分与核桃壳表面的结合较弱,在搅拌机的强力作用下,从表面脱离出来。轻度热解后,核桃壳表面的半



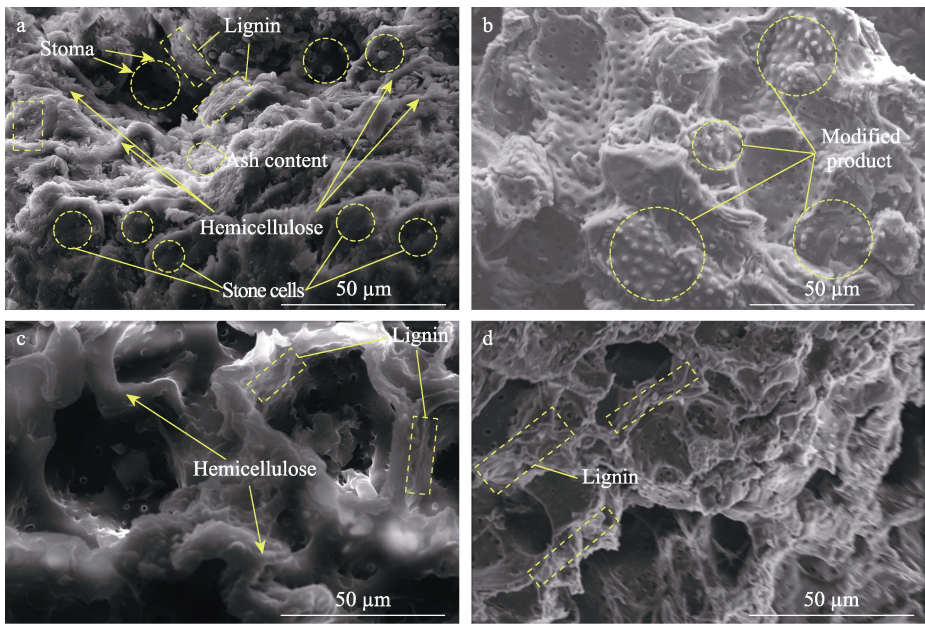


图 3 不同改性处理后核桃壳的表观形貌  
Fig.3 Apparent morphology of walnut shell after different modification

纤维素和灰分大大减少,木质素结构的多层堆叠形状更加明显(见图 3d),这可能是半纤维素和灰分在高温作用下分解所致。

2.1.2 特征官能团

在核桃壳中,组成纤维素的基本单元是纤维二糖,构成半纤维素的糖元主要包括己糖(葡萄糖、甘露糖和半乳糖)和戊糖(木糖和阿拉伯糖)<sup>[20]</sup>。木质素主要由 3 个基本单元组成,即对羟基苯基(H)、愈创木基(G)和丁香基(S)单元<sup>[28]</sup>。这些基本单元的结构如图 4 所示。

核桃壳的 FTIR 光谱如图 5a 所示。O—H

(3 440 cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、CH(2 960 cm<sup>-1</sup>)、C—OH 和 C—O—C(1 150~1 000 cm<sup>-1</sup>)是糖类物质的特征官能团。这些吸收峰的同时出现证明核桃壳中含有由糖组成的纤维素和半纤维素。芳环骨架(1 625~1 350 cm<sup>-1</sup>)、酚羟基(1 300~1 150 cm<sup>-1</sup>)和 C—H(896、776 cm<sup>-1</sup>)的特征峰证实了木质素组分的存在。图中没有明显的 C=C 键的吸收峰,表明对羟基苯基、愈创木基和丁香基的 C=C 键在聚合成木质素的过程中被消耗,这与 Brandt 等<sup>[29]</sup>的研究一致。此外,图中 1 730 cm<sup>-1</sup> 处的酯羰基峰对应核桃壳中的 O-乙酰支链。

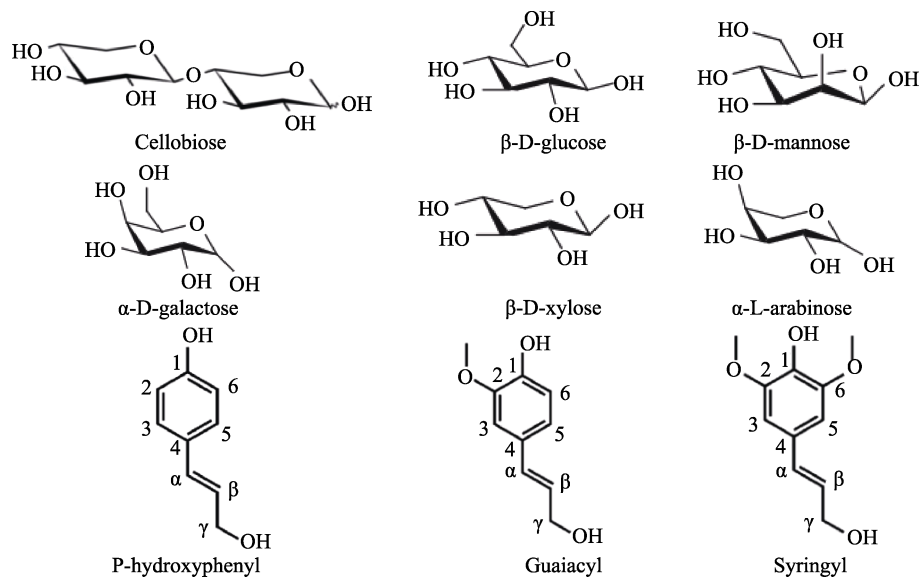


图 4 核桃壳的基本化学组成单元  
Fig.4 Basic chemical composition units of a walnut shell

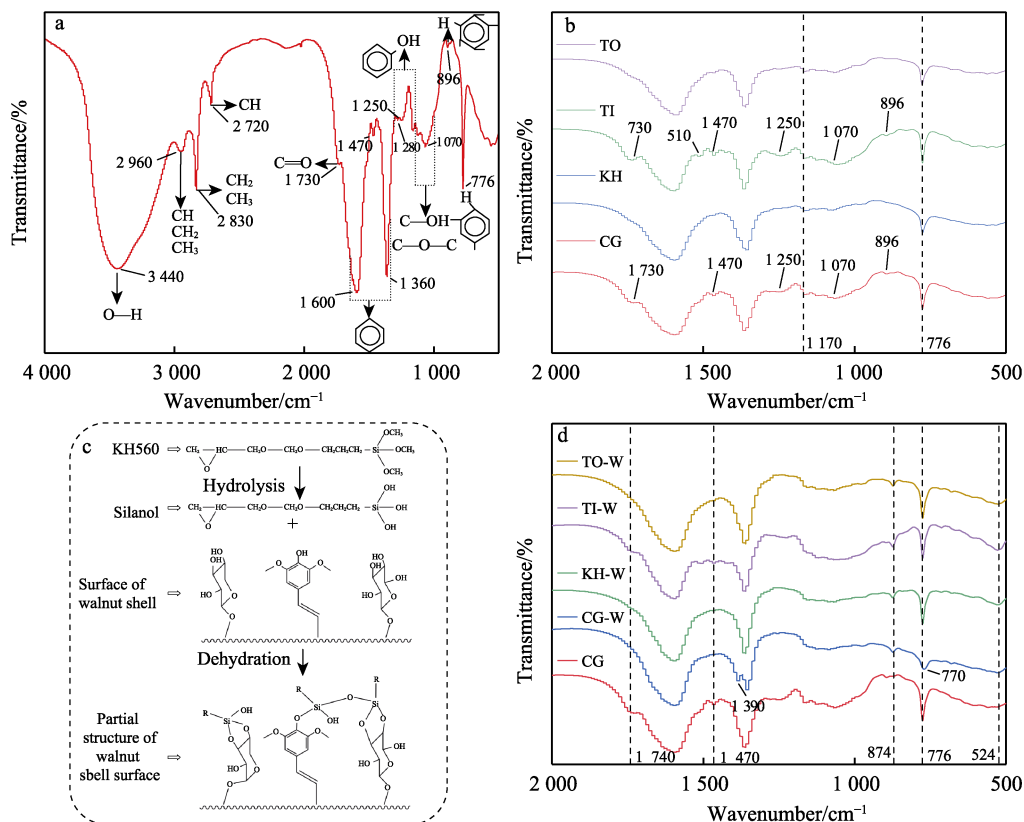


图5 核桃壳的红外光谱 (a); 不同方法预处理后核桃壳的红外光谱 (b); KH560 与核桃壳的反应机理 (c); 水泥砂浆包裹的各种预处理核桃壳的红外光谱 (d)

Fig.5 The FTIR spectrum of a walnut shell (a); the infrared spectra of a walnut shell after different pretreatment methods (b); the reaction mechanism between KH560 and walnut shells (c); the infrared spectra of various pretreated GW wrapped with cement mortar (d)

核桃壳经不同方法改性后的红外光谱如图 5b 所示。其中 CG、KH、TI、TO 分别代表空白组和经 KH560、钛酸酯、轻度热解改性的试验组。与 CG 组相比, KH 组在  $1250\text{ cm}^{-1}$  (酚羟基)、 $1070\text{ cm}^{-1}$  (醇羟基)、 $896\text{ cm}^{-1}$  (芳环上的氢)、 $1730\text{ cm}^{-1}$  (羰基) 和  $1470\text{ cm}^{-1}$  (芳环碳骨架) 的吸收峰几乎消失。结合刘继云等<sup>[30]</sup>的研究,可推测核桃壳中的醇羟基和苯酚羟基与 KH560 水解形成的硅醇发生脱水缩合反应形成了醚键,反应示意图见图 5c,扫描电镜观察到的白色点状物应该就是接枝在核桃壳表面的 KH560。 $1470\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的变化,说明苯环上碳骨架和氢原子的振动模式发生了变化,这种变化对应 KH560 接枝于木质素结构上。

TO 组的红外光谱变化与 KH 组相似。然而,导致这一变化的机制是不同的。在生物质热解过程中,半纤维素的分解是主要反应,并伴随着木质素的缓慢分解。在加热过程中,羟基的脱水和 O-乙酰支链的解离是主要反应<sup>[31-32]</sup>,这与本研究中 TO 组中醇羟基和苯酚羟基的吸收峰消失是一致的。 $1730\text{ cm}^{-1}$  处酯羰基消失对应 O-乙酰基支链的解离。

TI 组除了在  $1510\text{ cm}^{-1}$  处出现一个新的弱吸收峰外,没有其他差异,这可能是由于芳环上取代基的性质发生变化所致,这表明钛酸酯与核桃壳没有发生明

显的化学反应。

## 2.2 核桃壳的疏水性能与界面结合能力

### 2.2.1 静态接触角

核桃壳内外表面的结构差异性大,外表面结构致密,而内表面结构疏松,有较多凸起的石细胞,石细胞表面散布着较多的气孔。内表面的特殊结构是导致核桃壳亲水的重要原因,因此观察改性对核桃壳接触角的影响时,需重点关注内表面。3 种方式对核桃壳进行改性处理后,核桃壳内表面的静态接触角均有一定程度的提升(见图 6)。其中, KH560 改性后的核桃壳接触角最大,达到  $135.9^\circ$ ,相对未处理的核桃壳提升了 29.6%。核桃壳疏水性的提升与其亲水性羟基和 KH560 水解产物硅醇发生脱水反应而被消耗紧密相关。TO 组的接触角为  $133.3^\circ$ ,其疏水性的提升可归因于轻度热解过程中,核桃壳羟基脱水缩合,导致核桃壳表面的亲水性基团减少。

### 2.2.2 吸水率

本试验首先测试了粒径为  $2.4\sim 3.5\text{ mm}$  的核桃壳颗粒在不同改性条件下 1 h 和 24 h 的吸水率。KH560 和钛酸酯的用量均为核桃壳质量的 1/10,热解温度为  $200^\circ\text{C}$ 。试验结果如图 7a 所示。与 CG 组相比,其

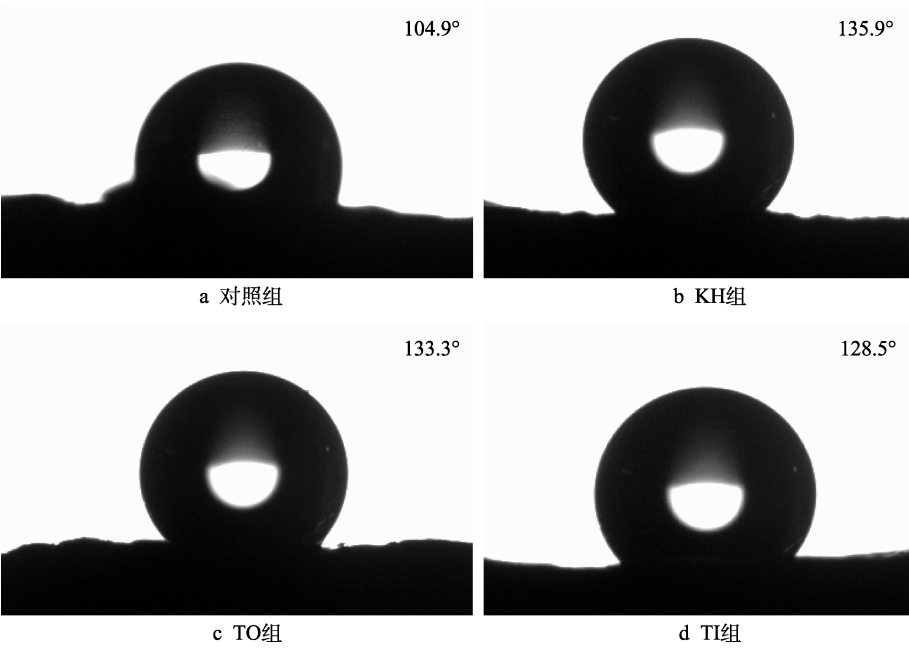


图 6 核桃壳静态接触角

Fig.6 Static contact angle of walnut shell in control group (a), KH group (b), TO group (c) and TI group (d)

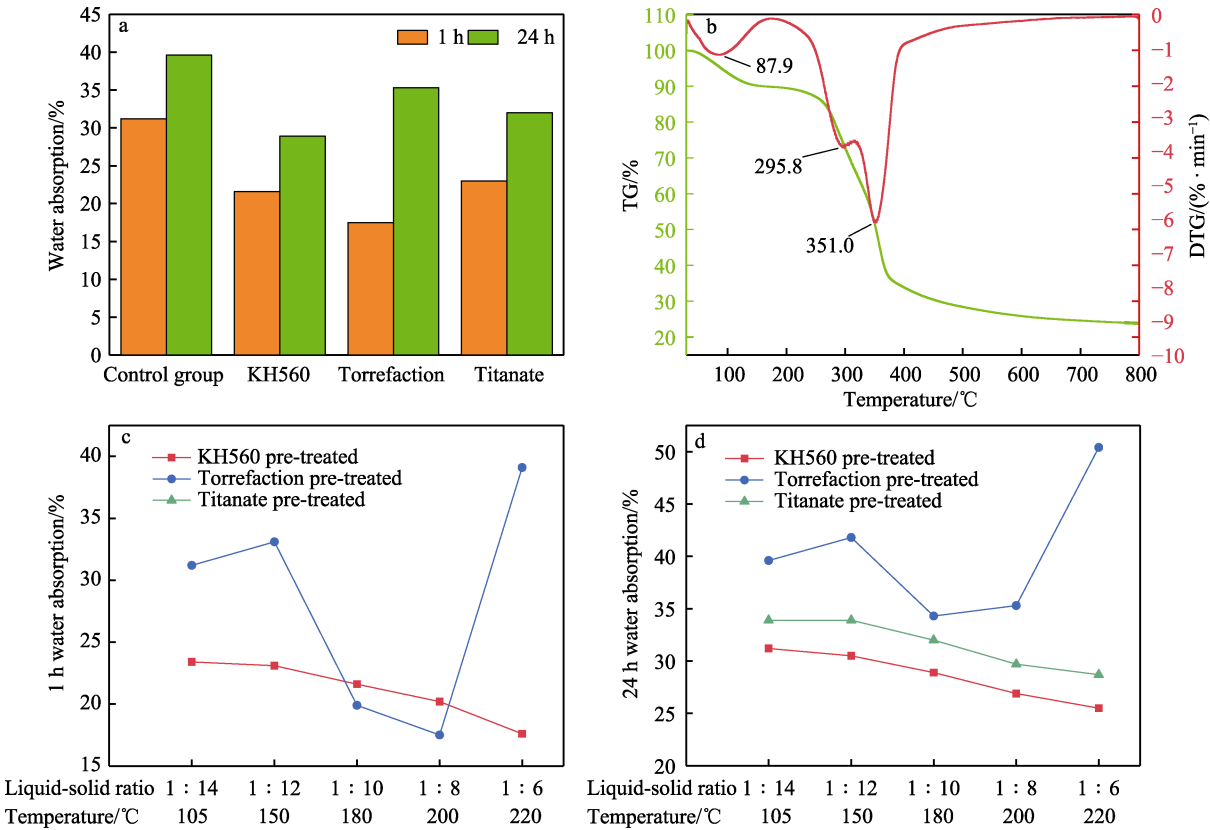


图 7 破碎核桃壳 (2.4~3.5 mm) 的吸水率 (a); 核桃壳的 TG/DTG 曲线 (b); 改性核桃壳 1 h 的吸水率 (c); 改性核桃壳的 24 h 吸水率 (d)

Fig.7 Water absorption of GW (2.4-3.5 mm) (a); TG/DTG curve of walnut shells (b); 1 h water absorption of GW after pretreatment (c); 24 h water absorption of GW after pretreatment (d)

他 3 组的 1 h 和 24 h 的吸水率均有所降低, 其中 TO 组的降低比率最明显, 分别降低了 49.4% (1 h) 和 27.2% (24 h)。3 种改性方法均能提升核桃壳疏水性,

降低其吸水率, 但其改性机理是有差异的。根据红外光谱结果, 轻度热解和 KH560 处理后, 核桃壳中的亲水性羟基均有一定程度的消耗, 轻度热解时主要发



生核桃壳自身羟基的脱水反应,而 KH560 处理时,主要是硅烷偶联剂水解产生的硅醇与核桃壳的羟基发生脱水反应,相对而言,前者反应时,消耗羟基的效率更高,因此改性后,核桃壳的疏水性更好,吸水率更低。钛酸酯改性后,疏水性的提升可能与核桃壳木质素上取代基的性质发生变化有关,但具体机理需进一步研究探讨。

图 7c 和图 7d 显示了不同改性参数对 0.8~1.2 mm 的核桃壳吸水率的影响。由图可知,随着 KH560 和钛酸酯用量增加,核桃壳 1 h 和 24 h 的吸水率逐渐下降。当偶联剂用量为核桃壳质量的 1/6 时, TI 组核桃壳 1 h 和 24 h 的吸水率分别为 17.6% 和 28.7%, 分别比对照组低 43.6% 和 27.5%; KH 组核桃壳 1 h 和 24 h 的吸水率分别为 17.6% 和 25.5%, 分别比对照组低 43.6% 和 35.6%。这表明偶联剂的用量越大,疏水效果越好。然而,偶联剂是黏性的,过高浓度的偶联剂处理会导致核桃壳表面黏度较大,增加改性的难度,对疏水效果产生负面影响。

在 150 °C 和 220 °C 时, TO 组的核桃壳均有较对照组更大的吸水率。这种现象可以结合核桃壳的热重曲线(图 7b)来分析,温度从 105 °C 增加至 150 °C 时,由于化学吸附水脱出,核桃壳的质量持续降低,导致 150 °C 热解的核桃壳初始含水率更低,吸水率更高。而热解温度为 220 °C 时,核桃壳在有氧条件下会被部分氧化分解生成吸水率较高的灰分,形成一些具有吸附作用的微孔结构,导致核桃壳的 24 h 吸水率高达 50.4%。而在 180~200 °C 温度区间内,极性较强的羟基因脱水缩合而被大量消耗,导致核桃壳的极性降低,疏水性能明显提高。

### 2.2.3 界面结合能力

使用不同方法改性后的核桃壳与水泥浆的界面结合情况如图 8a—d 所示。在 600 倍放大镜下,各组

界面处都存在微米级的裂缝,其中,对照组的裂缝最宽(57.98~70.84  $\mu\text{m}$ ),其他组的裂缝相对较低(TI 组 25.39~36.70  $\mu\text{m}$ 、KH 组 22.55~25.75  $\mu\text{m}$ ), TO 组裂缝的宽度最小(4.5~71  $\mu\text{m}$ )。表明改性前后核桃壳与水泥浆界面的连接较弱,均存在明显的缝隙,核桃壳的改性处理能在一定程度上降低裂缝宽度,轻度热解的效果最好。如图 8e—f 所示,界面处也存在部分紧密连接,但是这种紧密连接所占的比例较小,不超过 20%,这些紧密连接一部分为良好的机械咬合(如图 8e,来自 TO 组),一部分为化学连接(如图 8f,来自 KH 组)。

## 2.3 砂浆的性能

### 2.3.1 流动性能

用不同方法改性后的核桃壳用于砂浆中,新拌砂浆的流动度见图 9a。与对照组(核桃壳在 105 °C 干燥 2 h)相比,其他组砂浆流动度均有所提升,其中使用 KH560 改性核桃壳的一组砂浆流动度增加幅度最大,当 KH560 用量为核桃壳质量的 1/8 时,流动度最大,为 250 mm,较空白组增长了 44%。砂浆的流动度随热解温度和钛酸酯用量的增加先增大后减小,当热解温度为 180 °C、钛酸酯用量为核桃壳质量的 1/10 时,该指标的值均达到最大,都为 200 mm。

核桃壳改性后,亲水性羟基被消耗,疏水性增强,吸水率降低,吸收拌合水的能力降低,用水量一致时,有更多的水参与水泥的水化反应,导致拌合物的流动性更好。当热解温度过高时,核桃壳部分有机质被氧化分解,产生易吸水的孔隙与灰分,反而导致核桃壳吸水率增加,砂浆流动性减少。当钛酸酯偶联剂用量过大、特别是液固比超过 1/8 时,核桃壳表面的黏性增强,产生了对砂浆流动性不利的影响。当使用 KH560 改性核桃壳时,流动性显著增加,且在试验过

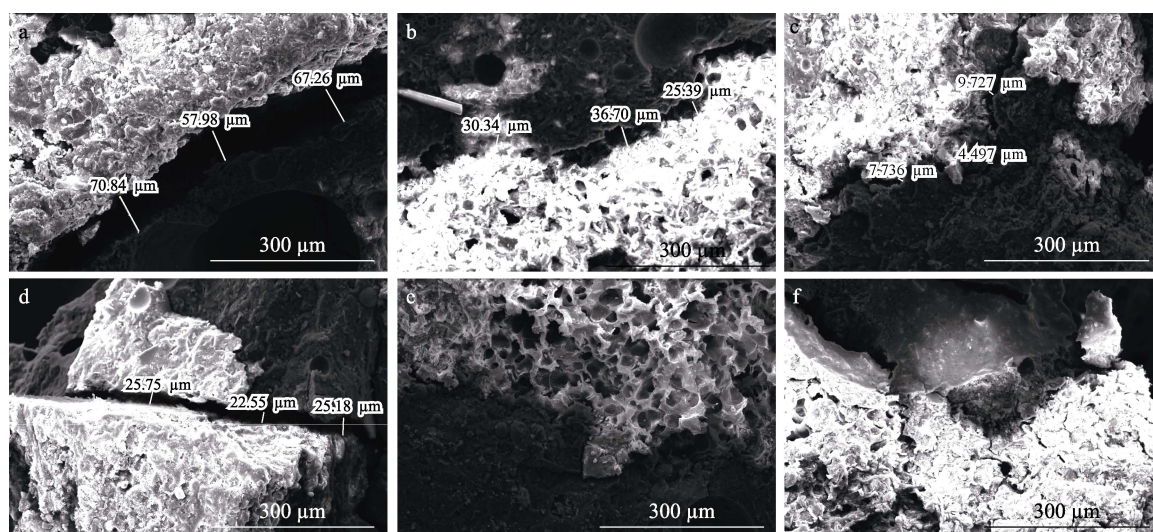


图 8 核桃壳与水泥浆的界面结合  
Fig.8 Interfacial bonding between walnut shell and cement slurry



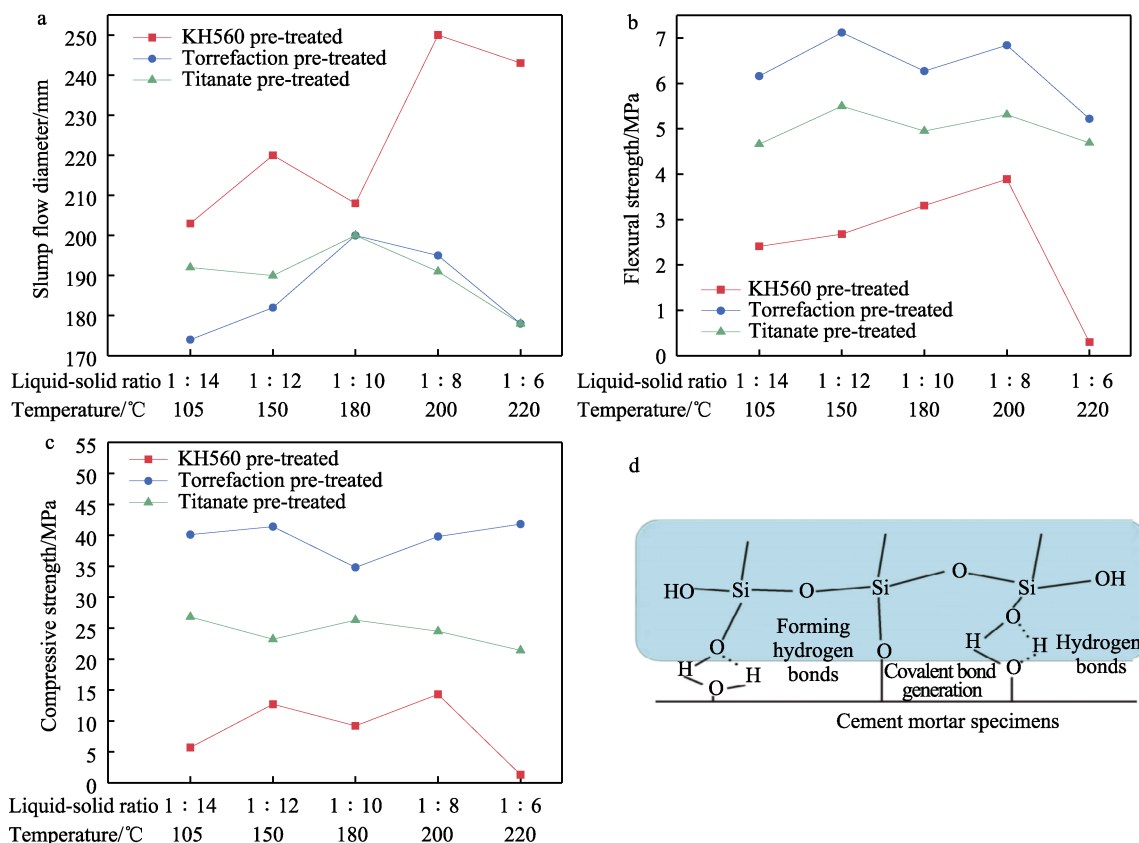


图 9 新拌砂浆的坍落流直径 (a); 砂浆的抗折强度 (b); 砂浆的抗压强度 (c); KH560 与砂浆的反应示意图 (d) [34]

Fig.9 The slump flow diameter of fresh mortar (a); flexural strength of mortar (b); compressive strength of mortar (c); the reaction between KH560 and slurry (d) [34]

程中,发现拌制后,拌合物中出现较多泡沫状的浮浆,且拌合物的保水性不佳。由此推测,KH560 对水泥的水化存在抑制作用,且浓度越高,抑制效果越明显,未参加水泥水化的自由水进一步增强了拌合物的流动性。

### 2.3.2 抗折强度

如图 9b 所示,对照组砂浆的抗折强度为 6.16 MPa,在抗折性能方面,本试验制备的砂浆显著优于 Hilal 等人制备的以核桃壳为集料的砂浆 [25]。此外,轻度热解组砂浆的抗折强度均保持在 5 MPa 以上,该指标在热解温度为 150 °C 时最高,达到 7.12 MPa。钛酸酯改性组的抗折强度相对较低,在 4.6 MPa 到 5.5 MPa 之间。KH560 改性组的抗压强度最低,不超过 3.9 MPa。

结合上文的界面结合情况和红外光谱分析可知,轻度热解对抗折强度的增强机理为:在一定热解条件 (150 °C 有氧环境) 下,少量灰分和半纤维素分解,木质素结构的多层堆叠形状更加凸显,促进了水泥浆体与骨料的机械咬合,使核桃壳和浆体结合更加紧密,力学性能增加;当使用钛酸酯偶联剂时,具有较强黏性的钛酸酯附着在核桃壳表面,部分封堵了核桃壳内表面的凹凸结构,减少了水泥浆体与核桃壳的机械结合面积,导致砂浆抗折强度降低。KH560 虽然能

够通过脱水缩合反应接枝于核桃壳表面,但其对水泥水化会产生明显的抑制作用,水泥无法充分发挥胶凝作用,导致砂浆强度明显降低。当 KH560 浓度较高时,砂浆甚至无法产生强度。

### 2.3.3 抗压强度

从图 9c 可以看出,砂浆的抗压强度与抗折强度表现出类似的变化规律。TO 组的抗压强度最高,介于 34.8 MPa 和 41.8 MPa 之间,在 180 °C 和 220 °C 的热解温度下,砂浆抗压强度分别取得最小值和最大值。TI 组砂浆的抗压强度介于 21.4 MPa 和 26.8 MPa 之间。随着钛酸酯用量增加,该指标逐渐降低。用 KH560 改性核桃壳时,KH560 用量为核桃壳质量的 1/8 和 1/6 时,砂浆抗压强度分别取得最大值 14.3 MPa 和最小值 1.3 MPa。

文献 [33] 表明,水解后的硅醇会与水泥水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  脱水缩合从而形成有效连接。文献 [34] 表明,KH560 可以与砂浆通过化学吸附作用生成共价键及氢键,如图 9d 所示。所以硅烷偶联剂是可以与水泥浆体形成良好连接的。但本试验的数据显示,使用 KH560 改性后,砂浆的力学性能急剧下降。这种现象与核桃壳改性处理的方法密切相关。KH560 的水解需要在 pH 为 4.5~5 的酸性环境下进行,且水解后,直

接将核桃壳烘干待用,这种处理方法,使得核桃壳表面残留了部分冰醋酸,在砂浆拌合时,残留的醋酸溶解于拌合水使其呈酸性,破坏了水泥水化所需要的碱性环境,因而水泥水化无法有效进行,最终导致砂浆的力学性能处于较低水平。为了降低 KH560 预处理残留酸性物质对水泥水化的影响,试验将拌制好的试件在碱性环境下养护(雾化质量分数为 5%的氢氧化钠溶液),发现试件表面硬化有所提升,但是试件强度提升有限,因为外部碱性水雾通过试件表面渗透到内部的深度有限,且表面硬化后,结构变得更加致密,会进一步限制碱性水雾进入试件内部。

### 3 结论

1) 硅烷偶联剂 KH560 通过端部硅烷氧基水解产生的硅醇与核桃壳内部的酚羟基和醇羟基脱水缩合而接枝于核桃壳表面,它另一端的有机官能基极性较弱,与水的相容性较差,导致 KH560 改性的核桃壳疏水性提升,吸水率下降,对应砂浆的流动性增加。但是经 KH560 改性的核桃壳表面残留的冰醋酸会破坏水泥水化所需的碱性环境,从而抑制水泥水化,导致砂浆力学性能降低。

2) 在钛酸酯偶联剂的作用下,核桃壳木质素上取代基的性质发生变化,导致核桃壳疏水性增强,对应砂浆流动性增加。钛酸酯附着在核桃壳表面会封堵表面的孔隙,使凹凸不平的表面结构变得平滑,削弱了水泥浆体与核桃壳界面的机械咬合,从而导致核桃壳力学性能降低。

3) 核桃壳在轻度热解时,半纤维素和木质纤维素部分分解,伴随着羟基脱水、O-乙酰支链解离。羟基的消耗导致核桃壳疏水性增强,对应砂浆的流动性增加。同时,150℃有氧环境下,核桃壳的灰分和半纤维素分解,木质素结构的多层堆叠形状更加凸显,促进了水泥浆体与骨料的机械咬合,使核桃壳和浆体结合更加紧密,砂浆的力学性能得到改善。

4) 4 种改性方法中,轻度热解对砂浆的综合性能的改善效果最佳,其中 150℃的热解温度条件下,砂浆的流动性增加 4.6%,抗折强度增加 15.6%,抗压强度增加 3.2%。同时 150℃轻度热解在有氧条件下进行,便于操作,而且施工成本不高,有利于在工程中推广应用。

#### 参考文献:

- [1] YOUNSI A, CHERIF R, TRABELSI A, et al. Hydration-Drying Interactions in a High-Volume Ground Granulated Blast-Furnace Slag Mortar[J]. Construction and Building Materials, 2021, 279: 122427.
- [2] JALILIFAR H, SAJEDI F. Micro-Structural Analysis of

Recycled Concretes Made with Recycled Coarse Concrete Aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 121041.

- [3] LU Jian-xin, ZHENG Hai-bing, YANG Shu-qing, et al. Co-Utilization of Waste Glass Cullet and Glass Powder in Precast Concrete Products[J]. Construction and Building Materials, 2019, 223: 210-220.
- [4] LI Ning, LONG Guang-cheng, MA Cong, et al. Properties of Self-Compacting Concrete (SCC) with Recycled Tire Rubber Aggregate: A Comprehensive Study[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117707.
- [5] BASHA S I, ALI M R, AL-DULAIJAN S U, et al. Mechanical and Thermal Properties of Lightweight Recycled Plastic Aggregate Concrete[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 32: 101710.
- [6] HAMADA H M, SKARIAH THOMAS B, TAYEH B, et al. Use of Oil Palm Shell as an Aggregate in Cement Concrete: A Review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 265: 120357.
- [7] PALANISAMY M, KOLANDASAMY P, AWOYERA P, et al. Permeability Properties of Lightweight Self-Consolidating Concrete Made with Coconut Shell Aggregate[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 3547-3557.
- [8] WU Fan, LIU Chang-wu, ZHANG Lian-wei, et al. Comparative Study of Carbonized Peach Shell and Carbonized Apricot Shell to Improve the Performance of Lightweight Concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 758-771.
- [9] FAROOQI M U, ALI M. Effect of Pre-Treatment and Content of Wheat Straw on Energy Absorption Capability of Concrete[J]. Construction and Building Materials, 2019, 224: 572-583.
- [10] ASWIN M, NOLA L, MARANATHA E. Study on Concrete Compressive Strength Due to the Cement Substitution Partially by Corncob Ash[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2021, 1122(1): 012025.
- [11] PRUSTY J K, PATRO S K, BASARKAR S S. Concrete Using Agro-Waste as Fine Aggregate for Sustainable Built Environment—a Review[J]. International Journal of Sustainable Built Environment, 2016, 5(2): 312-333.
- [12] MOHAMMED A S, HILAL N N, MOHAMMED ALI T K, et al. An Investigation of the Effect of Walnut Shell as Sand Replacement on the Performance of Cement Mortar Subjected to Elevated Temperatures[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1973(1): 012034.
- [13] ABDULWAHID M Y, ABDULLAH S F. The Utilization of Walnut Shells as a Partial Replacement of Sand in Mortar Mixes[J]. Structural Concrete, 2020, 22: E300-E307.
- [14] HILAL N, ALI T K M, TAYEH B A. Properties of Environmental Concrete that Contains Crushed Walnut Shell as Partial Replacement for Aggregates[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2020, 13(16): 812.

- [15] VENKATESAN B, LIJINA V J, KANNAN V, et al. Partial Replacement of Fine Aggregate by Steel Slag and Coarse Aggregate by Walnut Shell in Concrete[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 37: 1761-1766.
- [16] HILAL N N, SAHAB M F, MOHAMMED ALI T K. Fresh and Hardened Properties of Lightweight Self-Compacting Concrete Containing Walnut Shells as Coarse Aggregate[J]. *Journal of King Saud University- Engineering Sciences*, 2021, 33(5): 364-372.
- [17] CHENG Wei-min, LIU Guo-ming, CHEN Lian-jun. Pet Fiber Reinforced Wet-Mix Shotcrete with Walnut Shell as Replaced Aggregate[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(4): 345.
- [18] YILDIZ S, EMIROĞLU M, ATALAR O. Apricot Pip Shells Used as Aggregate Replacement[J]. *Journal of Civil Engineering and Management*, 2012, 18(3): 318-322.
- [19] WU Fan, LIU Chang-wu, DIAO Zhao-feng, et al. Improvement of Mechanical Properties in Polypropylene- and Glass-Fibre-Reinforced Peach Shell Lightweight Concrete[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018: 1-11.
- [20] WANG Shu-rong, DAI Gong-xin, YANG Hai-ping, et al. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art Review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [21] YUAN Jie, LIU Yang, LI Xian-Jun. Effect of High Temperature Heat Treatment on XRD Properties of Chinese Fir Wood[J]. *Forestry Machinery & Woodworking Equipment*, 2009, 49(2): 176-184.
- [22] ISMAIL H, ABDUL KHALIL H P S. The Effects of Partial Replacement of Oil Palm Wood Flour by Silica and Silane Coupling Agent on Properties of Natural Rubber Compounds[J]. *Polymer Testing*, 2000, 20(1): 33-41.
- [23] ABDUL KHALIL H P S, ISMAIL H. Effect of Acetylation and Coupling Agent Treatments Upon Biological Degradation of Plant Fibre Reinforced Polyester Composites[J]. *Polymer Testing*, 2000, 20(1): 65-75.
- [24] 万正龙, 熊舟翼, 熊汉国. 钛酸酯偶联剂对竹粉/PVC 性能影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2010, 22(3): 25-27.
- WAN Zheng-long, XIONG Zhou-yi, XIONG Han-guo. Effect of Titanate Coupling Agent on Properties of Bamboo Flour/PVC Composites[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2010, 22(3): 25-27.
- [25] HAKKOU M, PÉTRISSANS M, GÉRARDIN P, et al. Investigations of the Reasons for Fungal Durability of Heat-Treated Beech Wood[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(2): 393-397.
- [26] 王树荣, 洛仲决. 生物质热解[M]. 上海: 科学出版社, 2016.
- WANG Shu-rong, LUO Zhong-yang. *Pyrolysis of Biomass*[M]. Shanghai: Science Press, 2016.
- [27] VORWERK S, SOMERVILLE S, SOMERVILLE C. The Role of Plant Cell Wall Polysaccharide Composition in Disease Resistance[J]. *Trends in Plant Science*, 2004, 9(4): 203-209.
- [28] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX P C A, JONGERIUS A L, et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3552-3599.
- [29] BRANDT A, GRÅN SVIK J, HALLETT J P, et al. Deconstruction of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(3): 550-583.
- [30] 刘继云, 杨学莉, 刘莹莹, 等. 表面改性核桃壳对聚乳酸/核桃壳粉体复合材料性能的影响[J]. *中国塑料*, 2014, 28(3): 40-45.
- LIU Ji-yun, YANG Xue-li, LIU Ying-ying, et al. Effect of Surface Modification of Walnut Shell on Properties of Poly(lactic acid)/Walnut Shell Powder Composites[J]. *China Plastics*, 2014, 28(3): 40-45.
- [31] RU Bin, WANG Shu-rong, DAI Gong-xin, et al. Effect of Torrefaction on Biomass Physicochemical Characteristics and the Resulting Pyrolysis Behavior[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 150806105158005.
- [32] CHEN W H, KUO P C. Isothermal Torrefaction Kinetics of Hemicellulose, Cellulose, Lignin and Xylan Using Thermogravimetric Analysis[J]. *Energy*, 2011, 36(11): 6451-6460.
- [33] 陈自娇. 三烷氧基硅烷水解及缩合聚合物研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- CHEN Zi-jiao. *Investigation on hydrolysis of trialkoxysilane and their condensation polymers*[D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [34] 张磊, 高瑞晓, 荣辉, 等. 渗透型有机硅涂覆方式对砂浆防护性能的影响及机制研究[J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(4): 523-529, 537.
- ZHANG Lei, GAO Rui-xiao, RONG Hui, et al. Study on the Protective Mechanism of Organic Silicon Coating on Mortar[J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(4): 523-529, 537.

责任编辑: 万长清