

用贝壳废弃物制备砂浆超疏水涂层的 试验研究

王 强, 王光阳, 宋远明*

烟台大学环境与材料工程学院, 山东 烟台

Email: *871465133@qq.com

收稿日期: 2021年6月1日; 录用日期: 2021年6月17日; 发布日期: 2021年6月25日

摘 要

随着我国贝壳产量的日益增长, 贝壳废弃物已经成为沿海城市的环境问题。本论文利用贝壳废弃物与硬脂酸反应, 制备了一种超疏水涂层, 并对超疏水砂浆试块进行了红外、润湿性、耐腐蚀性能、耐磨损性能、吸水率和自清洁性能测定。结果表明: 硬脂酸牢固地键合在贝壳表面, 制备的超疏水砂浆试块具有良好的耐磨损性能和自清洁性能。

关键词

贝壳废弃物, 碳酸钙, 硬脂酸, 超疏水, 砂浆

Experimental Study on Utilization of Shell Waste for Preparation of Superhydrophobic Mortar Coating

Qiang Wang, Guangyang Wang, Yuanming Song*

School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Email: *871465133@qq.com

Received: Jun. 1st, 2021; accepted: Jun. 17th, 2021; published: Jun. 25th, 2021

Abstract

With the increasing production of shells in China, shell waste has become an environmental prob-

*通讯作者。

lem in coastal cities. In this paper, a superhydrophobic coating was prepared by the reaction of shell waste and stearic acid. The infrared spectrum, wettability, corrosion and wear resistance, water absorption and self-cleaning properties of the superhydrophobic mortar specimens were researched. The results show that the stearic acid was firmly bonded on the shell surface, the prepared superhydrophobic mortar specimens has good wear resistance and self-cleaning performance.

Keywords

Shell Waste, Calcium Carbonate, Stearic Acid, Superhydrophobic, Mortar

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

沿海城市经济增长迅速,离不开贝壳养殖和加工产业的发展。目前对于贝类的加工大部分局限于可食用部分,贝壳部分不再进行二次处理,直接进行丢弃,贝壳废弃物没有得到有效的循环利用,造成了资源浪费。同时,贝壳废弃物中的有机质会在空气中腐烂,加剧了环境的恶化[1] [2]。

近年来,贝壳废弃物的资源化利用技术成为了社会各界的研究热点,例如将贝壳废弃物用作土壤改良剂[3]、吸附剂[4] [5]、饲料添加剂[6]、建筑材料[7] [8]、催化剂[9]、生物填料[10]等。在建筑材料方面,国内外学者做了大量的研究:Yoon [11]等通过分析破碎后牡蛎壳的显微结构及力学强度,发现贝壳能以40%的质量比替代砂浆中的砂子而不影响其抗压强度;庄凯[12]等研究了高温处理过的贝壳粉的不同掺量对于MK砂浆力学性能和耐久性能的影响,研究表明:高温处理过的贝壳粉在MK砂浆中的掺量为5%~8%时,对MK砂浆的力学性能和抗氯离子渗透性能均有一定的提升。

贝壳也被广泛应用于涂料的制备[13] [14] [15],但是关于贝壳用于超疏水混凝土涂层的制备资料较少。沿海地区的特殊地理条件对混凝土耐久性造成严重危害,减少混凝土的使用寿命。与此同时,贝壳废弃物也会造成环境污染。本文将砂浆试块与贝壳废弃物相结合,通过硬脂酸修饰贝壳,制备了一种超疏水砂浆试块,并对其环境稳定性和自清洁性能进行了表征。

2. 试验

2.1. 原料

硬脂酸(分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司)、无水乙醇(分析纯,山西艳阳升化工有限公司)、贝壳(烟台海域)、试验用水(自来水,符合JGJ 63-2006《砂浆试块拌合用水标准》)、普通硅酸盐水泥(烟台山水水泥有限公司,强度等级为42.5)、试验用砂(烟台地区的天然河砂)。

2.2. 贝壳的改性和砂浆试块的制备

首先,对贝壳进行破碎、研磨,得到贝壳粉。将贝壳粉置于马弗炉中,在600℃下煅烧2h,得到去除有机质的贝壳粉末。然后称取一定量的硬脂酸,在磁力搅拌下加入到含有20 ml乙醇溶液的烧杯中。硬脂酸完全溶解于乙醇后,向溶液中加入2 g贝壳粉末,反应一段时间,得到样品。将样品在120℃下干燥2小时,得到改性后的贝壳粉末。

实验所选取的水泥和砂的比例为 1:3, 水灰比为 1:0.5, 使用尺寸为 40 mm × 40 mm × 160 mm 的试模来成型试件。使用超声波清洗器对试块进行清洗, 清除表面灰尘等污染物。然后进行烘干处理, 超疏水材料涂覆采用气泵喷笔连续喷涂, 反复喷涂 4 遍后于 60℃ 下烘干 30 min。

2.3. 贝壳最佳煅烧温度的确定

称取 2.0 g 贝壳粉末, 将其置于马弗炉中, 分别在 200℃、400℃、600℃、800℃ 的条件下煅烧一定时间, 对贝壳粉末进行 XRD 分析, 确定最佳煅烧温度。

2.4. 贝壳最佳煅烧时间的确定

称取 2.0 g 贝壳粉末, 将其置于马弗炉中, 在一定温度的条件下, 分别煅烧 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h, 比较其质量损失, 选定最佳煅烧时间。

2.5. 超疏水砂浆试块的性能表征

2.5.1. 傅里叶变换红外光谱分析

使用傅里叶变换红外光谱分析仪(IRPrestige-21)对超疏水砂浆试块进行红外光谱分析。

2.5.2. 润湿性分析

在超疏水砂浆试块上滴加 1 滴 5 μL 的液滴, 使用接触角测量仪(Krüss Company, Ltd., Germany)测定超疏水砂浆试块的接触角, 重复 5 次, 取平均数。

2.5.3. 耐酸、碱、海水以及有机溶剂性能测定

向砂浆试块上滴加 pH 为 1、3、5、7、9、11、13 的液滴, 测量接触角以及滚动角(液滴在倾斜表面上刚好发生滚动时, 倾斜表面与水平面所形成的临界角度)。

将砂浆试块放于海水、甲醇、丙酮和二甲苯溶液中浸泡 48 h 后, 50℃ 干燥 2 h, 滴加去离子水, 测量接触角。

2.5.4. 耐磨损性能测定

超疏水砂浆试块的耐磨损实验如图 1 所示, 试块的超疏水表面向下与 800 目的砂纸接触, 试件上压 150 g 的重物, 此时试件与 800 目砂纸之间的压强约为 600 Pa; 匀速推动试块沿直尺水平方向移动 200 mm, 再反向移动 200 mm, 记为一次摩擦循环, 重复进行 5、10、20、50 次循环, 测量超疏水砂浆试块的接触角。

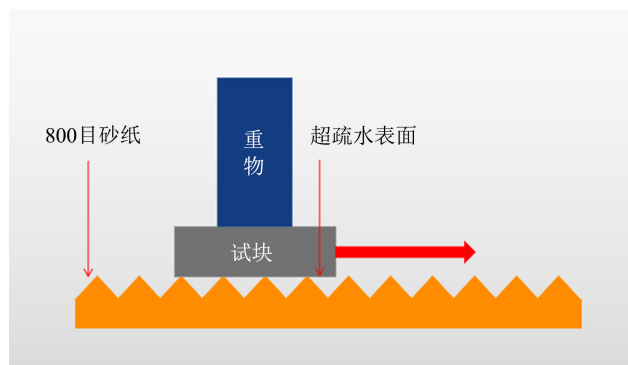


Figure 1. Schematic diagram of wear resistance test
图 1. 耐磨损实验示意图

2.5.5. 砂浆试块吸水率测试

取普通砂浆试块和超疏水砂浆试块各三块，将两组试块放入干燥箱中，80℃条件下干燥 24 h，直至重量不再发生变化，记为 m_0 。将两组砂浆试块放入水温为室温的恒温水槽之中，加水至刚好没过砂浆试块表面，浸泡 24 h 后，取出试块称其重量记为 m_1 ，称重单位精确到 0.1 g。

吸水率计算公式：

$$W_R = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中：

W_R 表示吸水率(%)；

m_0 表示砂浆试块干燥后的质量(g)；

m_1 表示砂浆试块吸水后的质量(g)。

2.5.6. 超疏水砂浆试块自清洁性能测定

使用半径为 60 mm 的一次性培养皿成型砂浆试块，用气泵喷枪将试块的一半喷涂上超疏水涂层。在砂浆试块之上放置少量粉笔灰，并倾斜 5°，滴加水，测定其自清洁性能。

3. 结果与讨论

3.1. 贝壳最佳煅烧温度的确定

不同煅烧温度下贝壳粉末的 XRD 图谱如下图 2 所示。

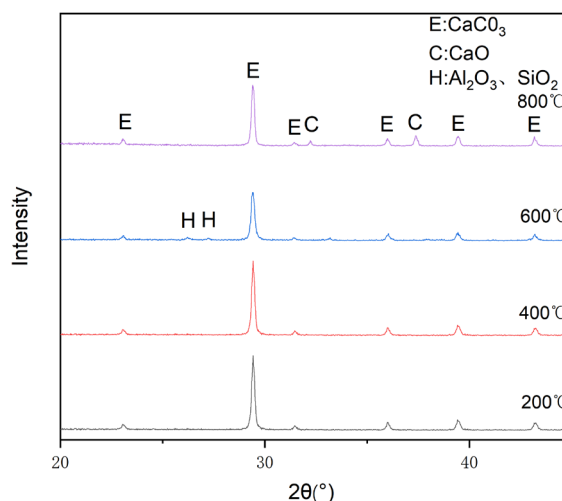


Figure 2. XRD patterns of calcined shells at different temperatures

图 2. 不同温度下煅烧贝壳的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出，在 200℃、400℃ 以及 600℃ 的条件下，贝壳中只含有 CaCO_3 以及有机质，但 800℃ 的条件下， CaCO_3 开始分解成 CaO 。随着温度的增加，贝壳中的有机质分解的越多。为了保证硬脂酸只与贝壳中的 CaCO_3 反应，减少有机质对硬脂酸与 CaCO_3 反应的负面影响，确定 600℃ 为最佳煅烧温度。

在 600℃ 时，XRD 中出现了 Al_2O_3 、 SiO_2 的衍射峰，是因为贝壳中含有少量的 Si、Al 等元素，在煅烧过程中，氧化生成了 Al_2O_3 、 SiO_2 。但在 200℃、600℃ 和 800℃ 时并未出现该衍射峰，可能是 Si、Al 等元素在贝壳中分布不均匀且含量少，因此并没有此类衍射峰的生成，存在一定的偶然性。

3.2. 贝壳最佳煅烧时间的确定

在 600℃ 下煅烧 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h 后的质量百分比如图 3 所示。

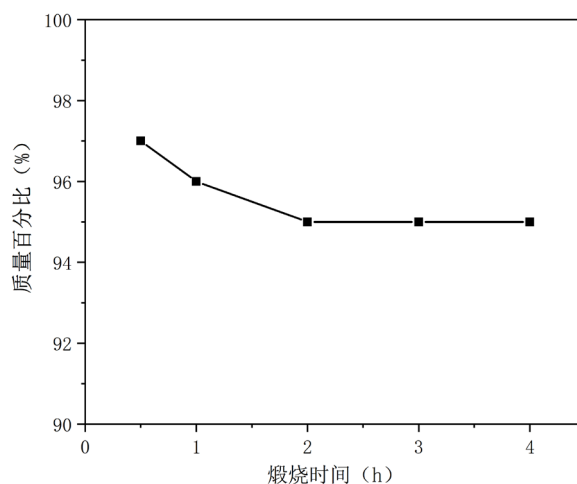


Figure 3. The mass percentage of shells calcined at different time
图 3. 不同煅烧时间贝壳的质量百分比

从图 3 中可以看出，在 600℃ 的条件下，煅烧 0.5 h 时，贝壳的质量为 97%，随着煅烧时间的增加，贝壳的质量在逐渐减少。煅烧 2 h 时，贝壳的质量维持在 95% 左右，随着煅烧时间的增加，贝壳质量不再发生明显变化。因此，确定贝壳的最佳煅烧时间为 2 h。

3.3. 红外光谱分析

针对改性前后的贝壳粉末进行红外光谱分析，结果见图 4。

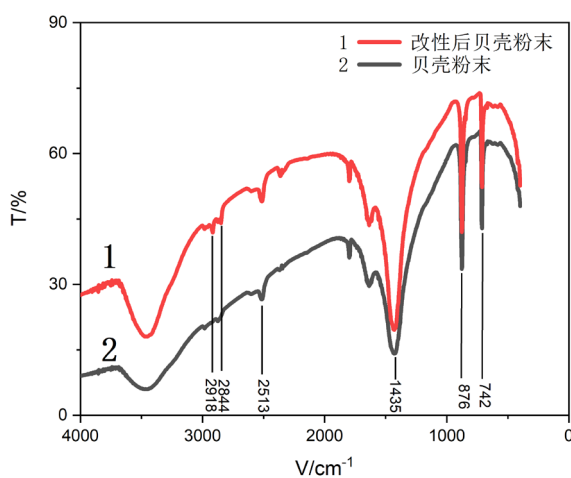
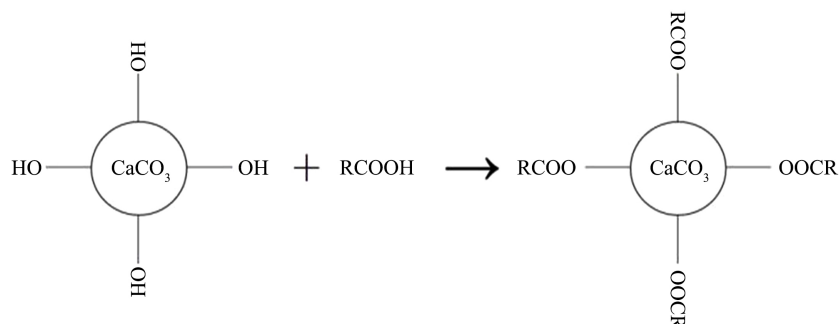


Figure 4. Infrared spectrum of shell powder before and after modification
图 4. 改性前后贝壳粉末的红外光谱

对比图 4 改性前后贝壳粉末的红外光谱可以看出：改性后贝壳粉末在 1435 cm^{-1} 处的 CO 伸缩振动吸收带宽度明显变窄，并且向波数方向发生了 6.3 cm^{-1} 的位移；在 2844 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰，这些表明硬脂酸已经牢固地键合在贝壳粉末表面。

贝壳中的 CaCO_3 上含有 $-\text{OH}$ 基团, 而硬脂酸上的羧基 ($-\text{COOH}$) 能与羟基 ($-\text{OH}$) 发生酯化反应:



3.4. 润湿性分析

从表 1 中可以看出: 所制备的涂层(贝壳的煅烧温度为 600°C , 煅烧时间为 2 h)用于砂浆试块的制备时, 接触角为 153° , 达到了超疏水状态。

Table 1. Contact angle of superhydrophobic mortar specimens

表 1. 超疏水砂浆试块接触角

序号	1	2	3	4	5	平均值
接触角($^\circ$)	154	153	154	155	152	153

3.5. 耐酸、碱、海水以及有机溶剂性能测定

从图 5 中可以看出, 在滴加 $\text{pH} = 1$ 的液滴后, 试块的接触角为 151° , 滚动角为 3° 。随着 pH 值的增加, 试块的接触角保持在 153° 左右, 滚动角保持在 5° 以内, 仍然保持较好的超疏水性能。试验表明制备的超疏水砂浆试块具有良好的耐酸、碱腐蚀性能, 能够有效的防止砂浆试块受到酸雨以及碱性溶液的腐蚀。

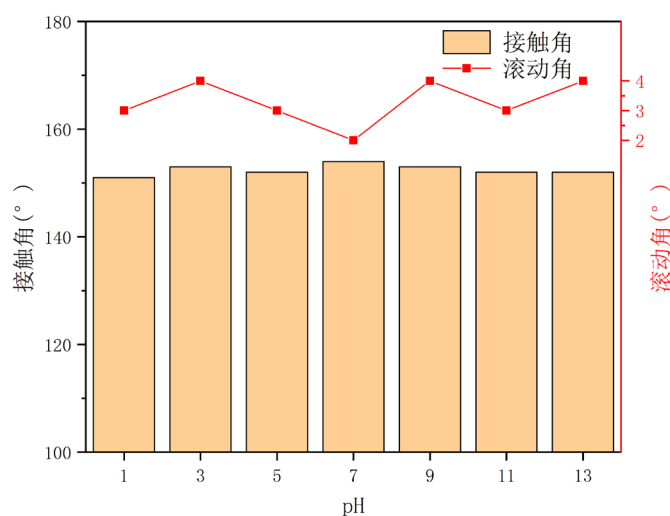


Figure 5. Contact angle and sliding angle of $\text{pH} = 1\sim 13$ superhydrophobic mortar specimens surface

图 5. $\text{pH} = 1\sim 13$ 超疏水砂浆试块表面的接触角和滚动角

从图6中可以看出,将砂浆试块浸泡在海水以及有机溶剂(甲醇、丙酮、二甲苯)48 h后,在50℃的条件下烘干2 h,砂浆试块的接触角仍然大于150°,表明本论文制备的超疏水砂浆试块具有较好的耐海水以及有机溶剂性能。

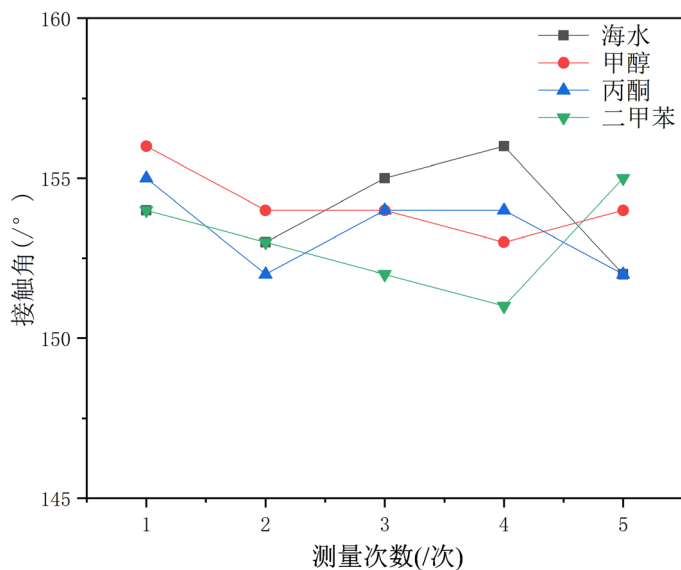


Figure 6. Contact angle of superhydrophobic mortar specimens soaked in seawater and organic solvents

图 6. 超疏水砂浆试块在海水以及有机溶剂中浸泡后的接触角

3.6. 耐磨损性能测定

耐磨损实验结果如下图7所示。

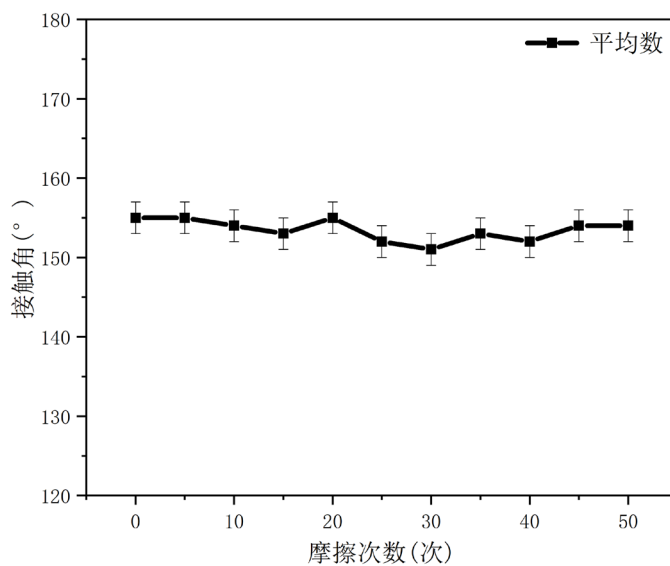


Figure 7. Curve of contact angle of superhydrophobic mortar specimens changing with friction times

图 7. 超疏水砂浆试块接触角随摩擦次数变化曲线图

从图 7 中可以看出, 该超疏水砂浆试块随着摩擦次数的增加, 接触角仍然大于 150° , 仍然保持良好的超疏水性, 同时也说明硬脂酸与贝壳粉末之间键合十分牢固。该实验表明本论文制备的超疏水砂浆试块具有良好的耐磨损性能, 在受到外界一定的磨损之后保持自身的疏水性。

3.7. 砂浆试块吸水率测试

砂浆试块吸水率实验测定结果如下图 8 所示。

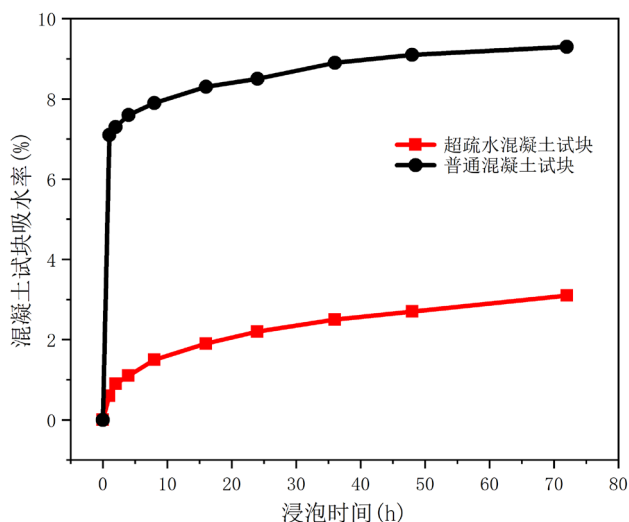


Figure 8. Water absorption curve of mortar specimens in water

图 8. 砂浆试块在水中的吸水率曲线

从图 8 中可以看出, 当两种砂浆试块浸泡于水中时, 普通砂浆试块在 1 h 吸水率已经接近饱和状态, 吸水率达 8%, 随着浸泡时间的增长, 普通砂浆试块的吸水率增长缓慢, 最终维持在 9.4% 左右; 超疏水砂浆试块 1 h 吸水率仅为 0.8%, 随着浸泡时间的增加, 超疏水混凝土试块吸水率增长缓慢。这表示超疏水砂浆试块涂层能有效降低砂浆试块的吸水率, 在酸雨、海水环境下能阻止水分侵入砂浆试块, 避免酸性根离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})的进入, 从而提高砂浆试块的使用寿命[16]。

3.8. 超疏水砂浆试块自清洁性能测定

从图 9 中可以看出, 当滴加液滴时, 超疏水砂浆试块表面的蓝色粉笔灰随着水滴的滚动被带走, 而普通砂浆试块表面的蓝色粉笔灰不会随着水滴的滚动而被带走, 说明制备的超疏水砂浆试块表面具有优异的自清洁性, 与普通砂浆试块相比能够更好地保持表面的清洁度, 可以防止灰尘粘附引起表面脏污破坏美观性能等, 具备一定的实际应用价值。

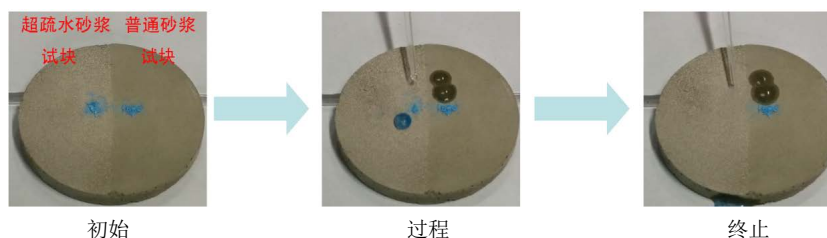


Figure 9. Self cleaning experiment

图 9. 自清洁实验

在本次实验中,虽然使用的是砂浆试块,但它是一种无粗骨料的混凝土,属于混凝土的一种。因此,通过贝壳废弃物所制备的超疏水涂层同样也适用于混凝土。

4. 结论

本论文制备的超疏水涂层充分利用了大自然的废弃物——贝壳,实现了资源的循环利用。通过贝壳的煅烧时间和温度试验表明:贝壳的最佳煅烧条件为 600℃ 下煅烧 2 h。此条件下所制备的砂浆试块的接触角为 153°,达到了超疏水状态。红外光谱分析表明:硬脂酸已经牢固地键合在贝壳表面。

通过耐酸、碱、海水以及有机溶剂性能测定,制备的超疏水砂浆试块再受到酸、碱、海水以及有机溶剂(甲醇、丙酮、二甲苯)腐蚀后,仍然保持较好的超疏水性能。耐磨损实验表明该超疏水砂浆涂层与砂浆试块之间粘附稳定。吸水率测定试验表明,相对于普通砂浆试块,超疏水砂浆试块可有效减少水分子的侵入。

通过自清洁性能测定,该砂浆试块具有较好的自清洁性能,可以防止灰尘粘附引起表面脏污破坏美观性能等,具有实际的应用价值。

参考文献

- [1] 崔童. 贝壳的结构与应用的研究现状[J]. 河北渔业, 2019(7): 47-50.
- [2] 代银平, 王雪莹, 叶炜宗, 范博媛, 茹英, 夏枚生, 姚志通. 贝壳废弃物的资源化利用研究[J]. 资源开发与市场, 2017, 33(2): 203-208.
- [3] 孟磊. 贝壳用于土壤改良的研究进展[C]//中国环境科学学会. 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集: 第三卷. 2019: 3.
- [4] Zhang, D.W., He, Q.Q., Hu, X.L., Zhang, K.J., Chen, C.H. and Xue, Y.W. (2021) Enhanced Adsorption for the Removal of Tetracycline Hydrochloride (TC) Using Ball-Milled Biochar Derived from Crayfish Shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **615**, Article ID: 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>
- [5] 杨树斌, 廖晟恺, 焉炳飞, 金明善, 张培青. 物理化学综合实验: 废弃贝壳制备环保净水剂及其对 Pb²⁺ 的去除[J]. 化学教育(中英文), 2021, 42(2): 50-54.
- [6] 袁培嘉, 宋文东. 废弃贝壳在制备功能性饲料添加剂中的应用[J]. 农村经济与科技, 2020, 31(20): 37-38.
- [7] 王卓清, 盖广清. 贝壳粉的特性及其在建筑材料领域的应用研究[J]. 墙材革新与建筑节能, 2019(8): 63-65.
- [8] 王波, 宋远明, 刘景相. 贝壳基生态水泥熟料性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(1): 52-55.
- [9] 张鑫, 陈嘉琳, 龚灸严, 郭健, 纪丽丽, 王亚宁, 蔡璐, 宋文东. 贝壳粉复合型光催化剂的制备及对原油吸附性研究[J]. 中国水运(下半月), 2016, 16(8): 161-164.
- [10] Lin, Z.D., Guan, Z.X., Chen, C., Cao, L., Wang, Y.L., Gao, S., Xu, B.F. and Li, W. (2013) Preparation, Structures and Properties of Shell/Polypropylene Biocomposites. *Thermochimica Acta*, **551**, 149-154. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.009>
- [11] Yoon, G., et al. (2003) Chemical-Mechanical Characteristics of Crushed Oyster-Shell. *Waste Management*, **23**, 825-834. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00159-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00159-9)
- [12] 庄凯, 王聪. 贝壳粉的不同掺量对砂浆性能的影响研究[J]. 科技视界, 2018(22): 127-128+156.
- [13] 解庆范, 陈宾军, 焦周平. 贝壳粉负载磷钼杂多酸催化剂的制备及性能[J]. 泉州师范学院学报, 2020, 38(6): 6-12.
- [14] 赵镇东, 李宪彪, 郭翔宇, 王若浩. 多功能水性贝壳涂料的制备及应用[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(8): 30-32.
- [15] 盖广清, 祁庶. 贝壳粉干粉涂料性能研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2020, 37(4): 52-57.
- [16] Zhang, P., Cong, Y., Vogel, M., et al. (2017) Steel Reinforcement Corrosion in Concrete under Combined Actions: The Role of Freeze-Thaw Cycles, Chloride Ingress, and Surface Impregnation. *Construction and Building Materials*, **148**, 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.078>