

发泡造孔法制备粉煤灰基多孔地质聚合物

马 韬, 张尚生, 徐淑曼, 潘宇量, 郭天丽, 姚 尧

中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京

收稿日期: 2022年3月11日; 录用日期: 2022年4月3日; 发布日期: 2022年4月29日

摘 要

本文以粉煤灰为原料, 采用发泡法和添加造孔剂法相结合的方法制备具有特殊孔结构的地质聚合物多孔样品。探究搅拌时间对材料集水性能和孔径的影响。结果表明, 当搅拌时间为20 s时集水效果最好, 此时样品的显气孔率为79.68%, 饱和吸水率为176.75%, 平均孔径为1.25 mm。

关键词

搅拌时间, 地质聚合, 多孔, 集水

Preparation of Fly Ash-Based Porous Geopolymer by Foaming Pore-Making Method

Tao Ma, Shangsheng Zhang, Shuman Xu, Yuliang Pan, Tianli Guo, Yao Yao

School of Mechatronics and Information Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing

Received: Mar. 11th, 2022; accepted: Apr. 3rd, 2022; published: Apr. 29th, 2022

Abstract

In this paper, the porous sample of geopolymer with special pore structure is prepared by foaming method and pore-forming agent method using fly ash as raw material. The influence of stirring time on water collecting performance and pore size is investigated. The results show that the water collection effect is the best when the stirring time is 20 seconds. At this time, the apparent porosity of the sample is 79.68%, the saturated water absorption is 176.75%, and the average pore size is 1.25 mm.

Keywords

Stirring Time, Geopolymer, Porous, Water Collection

Copyright © 2022 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

根据统计,可以知道中国的沙化土地的面积将近 260 多万平方千米,几乎达到了我国陆地总面积的四分之一[1]。治理沙漠的方法有很多种,比如机械治沙,就是设置沙障[2],比如生物治沙,就是植树造林来恢复土壤肥力。还有化学固沙[3],就是添加固沙剂,使沙漠表层固化,减少风力的侵蚀。解决的关键在于水分的获取,具有半开孔结构的多孔材料可以将水分存储在基体中,在温度较高的时候释水,达到提高植物成活率的目的。制造多孔结构的方法很多,有发泡法[4],孔隙率较高但是只能制备闭孔结构。溶胶凝胶法[5]很多原材料价格高昂,凝胶注模法[6]可以制备精密孔结构但是工艺复杂,添加造孔剂法[7]造孔剂含量有限制孔隙率较低。每种方法都有局限性,所以本文采用发泡法和添加造孔剂法相结合的方法,得到高孔隙率且开孔的特殊孔结构的地质聚合物多孔样品。

为了实现固废资源再利用,且由于其多孔性,使用粉煤灰为原料制备所需的材料。粉煤灰拥有松散并且多孔的结构。这些组成物质及其结构也决定了粉煤灰的高孔隙率和大的比表面积。我国所产生的粉煤灰的比表面积一般在 300 至 500 平方米每千克,孔隙率一般在 50%~80% [8]。在农的培育方面,粉煤灰中含有大量的植物生长所需要的氮、磷、钾等大量的微量元素,所以粉煤灰可以用来制造化肥,应用在植物生长过程中。粉煤灰的多孔性可以很好地储存水和保水,为植物提供水分。同时粉煤灰中蕴含的大量微量元素可以改良酸性土地和碱性土地的土质。

2. 实验

2.1. 实验原料

粉煤灰为天津市龙江粉煤灰开发利用有限公司生产的一级粉煤灰,水玻璃为无锡市亚泰联合化工有限公司的含量是 42%,模数为 2.31 的液体硅酸钠;氢氧化钠是现代东方(北京)科技发展有限公司,纯度为分析纯;水是自制去离子水;石蜡粉的目数为 30 目;发泡剂是上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产的质量分数为 30%的过氧化氢溶液。稳泡剂是十二烷基磺酸钠。

2.2. 样品的制备

在发泡法和造孔剂法结合的方法中首先配置碱激发溶液,即将一定量的液体硅酸钠和氢氧化钠混合得到一定模数的碱性激发剂,后与一定质量的粉煤灰、水、石蜡粉、十二烷基磺酸钠搅拌均匀,最后加入发泡剂过氧化氢以一定的速率搅拌,同时设定搅拌时间。干燥后在马弗炉中以 3℃/min 的速率加热到 500℃保温 1 小时后以 5℃/min 的速率加热到 800℃,保温一小时。

2.3. 样品的表征

2.3.1. 显气孔率

采用阿基米德排水法来测量样品的容重和显气孔率,首先干燥时样品的质量为 m_1 。将样品放入连接有真空泵的密封器皿中,器皿与真空泵的中间接入干燥管,防止水分进入真空泵。真空泵开始抽真空,

一个小时后，将样品拿出。放在自制的金属悬挂架上。保证样品完全浮在位于烧杯的水中。等待一段时间，质量数字不再发生变化，记录此刻的样品在水中的质量为 m_3 。将样品取出，不再滴水时后，测量质量为 m_2 。公式如下：

$$\varphi_{\text{open}} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}$$

其中， φ_{open} 为样品的显气孔率， m_1 为样品干燥时的质量， m_2 为样品在空气中的质量， m_3 为样品在水中的质量。

2.3.2. 饱和吸水率测试

首先将样品干燥至恒重，在电子天平上测量质量为 g_1 ，将样品编号后放入烧杯中，向烧杯中注入去离子水。将烧杯放入连接真空泵的密封器皿中，器皿与真空泵的中间接入干燥管，防止水分进入真空泵。启动真空泵抽真空，持续一个小时以上，将样品从烧杯水里拿出来。将样品放在湿毛巾上，记录样品在空气中的质量为 g_2 。采用公式如下：

$$\alpha = \frac{g_2 - g_1}{g_1}$$

其中， α 为样品的饱和吸水率， g_1 为样品干燥质量， g_2 为样品吸饱水的质量。

2.3.3. 平均孔径测定

通过体式显微镜观测到，因此采用直接计数的方式进行测量。首先将拍摄得到的样品的截面照片导入电脑，打开粒径分布计算软件，导入样品的截面的图片进行计算。

2.3.4. 喷雾集水测试

将加湿器通过软管与圆柱形的容器相连接。在容器的底部放置一些圆柱形的塑料杯，塑料杯的口径大小正好可以被样品覆盖，在实验中发现，将样品放置在平面的支撑物上进行喷雾，由于支撑物体的集水使得实验结果出现较大的误差，所以圆柱形的中空结构的塑料杯可以完美的解决这个问题。将样品干燥至恒重，在电子天平上测量质量为 G_1 ，将样品编号后将样品放置在杯口上，按加湿器按钮开始喷雾，在喷雾的温度为室温 25°C 的条件下，当雾气遮盖住样品后开始计时，在 10 min, 20 min, 30 min, 50 min, 70 min 的时候关掉加湿器驱散雾气后测量样品的质量 G_2 。样品的吸水率公式如下：

$$\varepsilon = \frac{G_2 - G_1}{G_1}$$

其中， ε 为样品某时刻的吸水率， G_1 为样品的初始质量， G_2 为样品某时刻的质量。

2.4. 实验仪器

采用 BA210MET 体式显微镜观察拍摄样品的孔结构，采用 JSQ-A50U1 加湿器喷雾，AL104 电子天平测量质量，Nano Measurer 软件分析平均孔径，KSL1100 型号马弗炉加热，FY-1H-N 飞越真空泵抽真空。

3. 结果与讨论

3.1. 搅拌时间样品的饱和吸水率和显气孔率

如图 1 所示，可以发现随着搅拌时间的延长，样品的显气孔率和饱和吸水率整体上趋于减少。样品的显气孔率和饱和吸水率表现出明显的正相关性，即显气孔率增加，饱和吸水率增加，显气孔率减少，饱和吸水率减少。

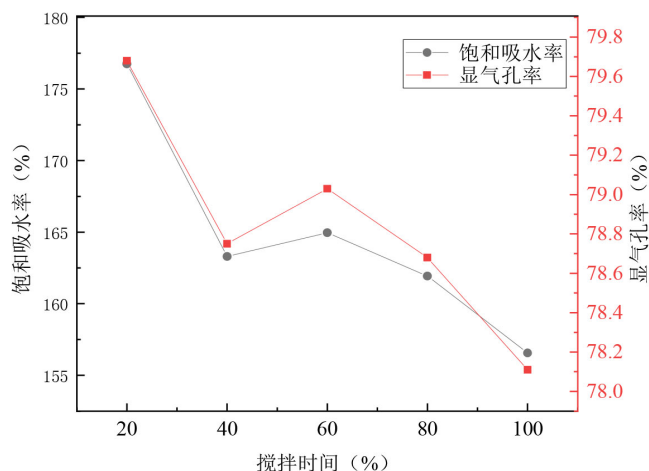


Figure 1. Saturated water absorption and apparent porosity of samples during stirring time

图 1. 搅拌时间样品的饱和吸水率和显气孔率

当地质聚合物的搅拌时间从 20 s 延长到 100 s 时, 样品的显气孔率由 79.68% 下降到 78.11%, 饱和吸水率由 176.75% 下降到 156.56%。这是因为随着搅拌时间的增加, 发泡剂双氧水的质量是一定的, 随着搅拌时间的增加, 浆料中的气体逸出导致浆料中的气体减少, 产生的气泡的数量减少, 使得气泡相互之间的接触概率减少, 形成连通孔的概率也在降低。搅拌时间延长导致浆料中的气体逸出占主导的作用, 在浆料硬化后产生的连通孔的数量随着搅拌时间的延长而降低, 因此样品的显气孔率降低, 样品的饱和吸水率降低。

3.2. 搅拌时间对平均孔径的影响

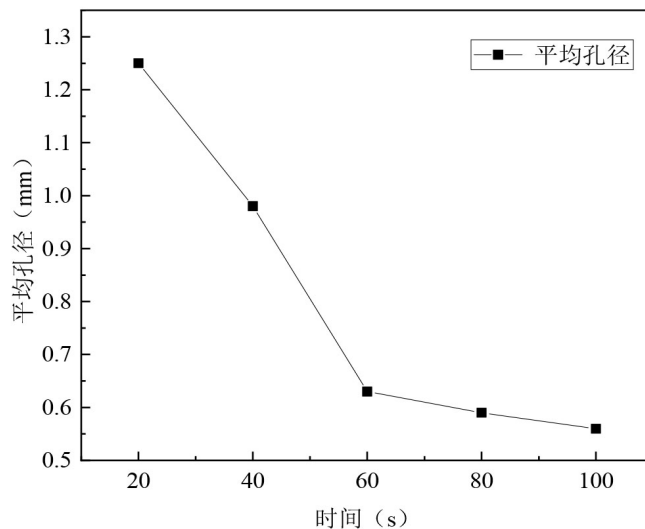


Figure 2. The average pore size of the sample at stirring time

图 2. 搅拌时间下样品的平均孔径

如图 2 所示, 样品的平均孔径随着搅拌时间的增加而不断地减小。在 20 s 时平均孔径为 1.25 mm, 当时间为 100 s 时, 下降到 0.53 mm。这是由于随着搅拌时间的延长, 发泡剂双氧水产生的气体在浆料中

的逸出量在增多,使得浆料中的气体减少,浆料中的气泡的数量减少。气泡的兼并减少,气泡不易长大,孔径减少。另外,随着搅拌时间的变长,可以使得较大的气泡发生破裂,形成小的气泡,这两方面都减小了发泡过程中气泡的孔径。

3.3. 搅拌时间下的吸水率

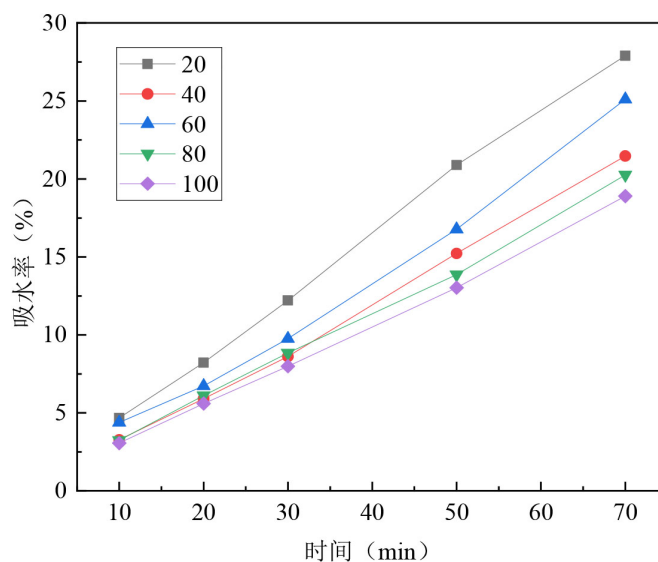


Figure 3. The relationship between sample water absorption and time

图 3. 样品吸水率与时间的关系

如图 3, 样品的吸水率在 70 min 内变化曲线图。根据直线的斜率可以发现样品的吸水速率随着搅拌时间的增大呈现递减的趋势。这是因为吸水速率由显气孔率和平均孔径决定, 样品的显气孔率和平均孔径越大, 吸水速率越快。同时平均孔径越小, 单位时间内通过显气孔开口的雾气的质量就越少, 样品的吸水速率就越小。因此样品吸水速率在搅拌时间为 20 s 时最大, 在搅拌时间为 100 s 时最小。

4. 结语

本文首先以固态废弃物粉煤灰为原料, 实现固废资源的再利用。用过氧化氢发泡和石蜡为造孔剂的复合制备方法制备多孔地质聚合物集水材料, 探究了搅拌时间对地质聚合物样品的集水性能的影响。本文的主要结论如下:

- 1) 搅拌时间为 20 s 时样品有最大的显气孔率和饱和吸水率。
- 2) 搅拌时间的增加会使得平均孔径降低, 搅拌时间为 20 s 为时孔径最大为 1.25 mm。
- 3) 吸水速率由平均孔径和显气孔率决定, 搅拌时间为 20 s 时, 粉煤灰地质聚合物样品有最大的吸水速率。所以将地质聚合物浆料加入过氧化氢后搅拌 20 s 最为合适。

参考文献

- [1] 周颖, 杨秀春, 金云翔, 徐斌. 中国北方沙漠化治理模式分类[J]. 中国沙漠, 2020, 40(3): 106-114.
- [2] 耿睿, 白鹤, 初文军, 曲笑含. 浅谈双行沙障防风固沙技术[J]. 广东蚕业, 2020, 54(12): 95-96.
- [3] 王银梅. 化学治沙作用的机理研究[J]. 灾害学, 2008(3): 32-35.
- [4] Gonzenbach, U.T., Studart, A.R., Steinlin, D., et al. (2007) Processing of Particle-Stabilized Wet Foams into Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 3407-3414. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01907.x>

- [5] 刘军伟, 张彤, 范锦鹏, 孙陈诚, 洪樟连. 多孔陶瓷制备工艺及应用研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(19): 39-43.
- [6] Janney, M.A. (1990) Method for Molding Ceramic Powders. US Patent No.4894194.
<https://www.osti.gov/biblio/7268582>
- [7] Pia, G., Casnedi, L. and Sanna, U. (2015) On the Elastic Deformation Properties of Porous Ceramic Materials Obtained by Pore-Forming Agent Method. *Ceramics International*, **41**, 11097-11105.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.057>
- [8] 王建新, 李晶, 赵仕宝, 何云龙, 闫馨友, 吴鹏. 中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3833-3841.