

发泡剂对氯氧镁水泥材料的适宜性研究

郑卫新^{1,2,3}, 常成功^{1,2}, 肖学英^{1,2}, 周 园^{1,2}, 董金美^{1,2}, 李 颖^{1,2}, 文 静^{1,2},
黄 青^{1,2,3}, 曼阳阳^{1,2,3}, 阿旦春^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:主要介绍了不同类型水泥发泡剂在氯氧镁水泥(MOC)泡沫混凝土体系中的影响因素。对比不同发泡方式获得 MOC 泡沫混凝土的结构特征、力学性能、离子溶蚀速率以及微观结构等,研究了发泡方式和不同类发泡剂对 MOC 泡沫混凝土的适宜性。结果表明,对于 MOC 胶凝材料物理发泡方式相比化学发泡方式更能获得优良的泡沫混凝土,物理发泡剂中动植物蛋白类发泡剂是获得优良 MOC 泡沫混凝土的最佳选择。

关键词:氯氧镁水泥;泡沫混凝土;发泡剂

中图分类号:TQ177.5

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)04-0062-08

我国建筑能耗已达全社会能源消耗量的 30% 以上,发展节能减排和低碳经济的新型建筑材料已成为我国基本国策^[1-4]。氯氧镁水泥(Magnesium Oxochloride Cement, MOC)泡沫混凝土作为新型节能建筑材料,由于自身防火、保温等性能以及消耗盐湖副产氯化镁和高效利用固体废弃物等环保性能,具有广阔的发展空间^[5-8]。MOC 泡沫混凝土的物理性能很大程度受内部气孔的影响,而气孔的结构则主要依靠流体中气泡的稳定性,泡沫混凝土从流体到固体的凝结过程至关重要,而影响气泡稳定性最直接的因素就是发泡剂的性能^[9-13]。目前 MOC 泡沫混凝土工业制备中涉及的发泡剂种类繁多,一般凭借经验进行适于自身制品性能的选择和开发,相应的适用于 MOC 泡沫混凝土的发泡方式或发泡剂研究较少,尤其发泡剂的选择对 MOC 泡沫混凝土性能的影响研究较为缺乏。本文根据 MOC 胶凝材料固有的性能,对比研究市售发泡剂在 MOC 体系内的影响因素,探索适于 MOC 材料体系的最佳泡沫剂

类型,为 MOC 泡沫混凝土的应用提供理论指导。

1 试 验

1.1 原材料

MOC 泡沫混凝土的原材料包括提钾副产水氯镁石、轻烧氧化镁粉、苛性白云石粉、发泡剂。其中轻烧氧化镁粉产自中国辽宁海城,苛性白云石粉由青海当地白云石矿煅烧获得,轻烧氧化镁粉和苛性白云石粉用水合法^[14]测得活性氧化镁(MgOa)含量分别为 61.00% 和 18.70%,见表 1;水氯镁石产自青海察尔汗盐湖提钾副产物,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)分析其主要化学成分为 MgCl₂,伴有少量其它杂质如 KCl、NaCl 和 CaCl₂,见表 2。购买了 7 种常见的发泡剂,其中 6 种物理发泡剂和 1 种化学发泡剂,化学发泡剂为双氧水,Na₂SO₄ 粉末作为稳泡剂用于控制双氧水的发泡速度,沉降距、泌水量和

收稿日期:2019-01-14;修回日期:2019-01-25

基金项目:西宁市重大科技专项(2019-Z-08);青海省科技成果转化专项(2018-NN-152,2019-GX-165);青海省“高端创新人才千人计划”;中国科学院青年创新促进会项目(2018467,2019423)

作者简介:郑卫新(1983-),男,助理研究员,主要从事镁质胶凝材料研究。Email:zhengweixin@isl.ac.cn。

通信作者:肖学英(1964-),男,研究员,主要从事镁水泥材料及应用研究。Email:xiaoxy@isl.ac.cn;

周 园(1972-),男,研究员,博士生导师,主要从事无机材料研究。Email:zhouy@isl.ac.cn。

发泡倍数的测试按照标准《泡沫混凝土》(JG/T 266-2011)规定,发泡剂性能见表3。

表1 轻烧氧化镁粉和苛性白云石粉化学组成

Table 1 The chemical composition of light-burned magnesia and dolomite powder wt%

化学成分	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	烧失量
轻烧氧化镁粉	85.24	4.70	1.64	0.21	0.29	7.92
苛性白云石粉	20.15	1.46	33.2	0.85	0.47	43.87

表2 水氯镁石的化学组成

Table 2 Chemical composition of bischofite wt%

化学成分	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	MgSO ₄	水不溶物	结晶水
水氯镁石	46.10	0.38	0.46	0.11	0.09	0.45	52.41

表3 发泡剂性能

Table 3 Performance of foaming agents

项目	动物蛋白类			十二烷基类	月桂酸类	松香类
型号	HH-3	KT	FP-18	K12	KC-18	126#
发泡倍数	27	26	28	30	26	28
1 h 泌水量/mL	79	75	80	93	102	98
1 h 沉降距/mm	7.8	8.1	9.4	28.3	29.0	27.5
pH	7.2	7.5	7.3	8.0	8.2	8.2

1.2 试验方法

MOC 泡沫混凝土样品的制备步骤为将水氯镁石溶解于水中调制成 25°Be 的 MgCl₂ 溶液并与轻烧氧化镁粉混合搅拌均匀,将物理发泡剂制得的泡沫拌入 MOC 浆料中混合均匀(加入泡沫的体积与料浆质量之比为 400)或将 0.05% 的双氧水和 Na₂SO₄ 拌入 MOC 料浆中拌合均匀,最后在 100 mm × 100 mm × 100 mm 的试模中浇铸成型,

在室温下固化 24 h。然后将样品从模具中取出,在 20 ± 3 °C 和 RH 50% (空气湿度)的环境中养护。每种样品分别制作 9 个试块作为测试组。并为方便记述,由动植物蛋白质类发泡剂所获得的 MOC 泡沫混凝土标记为 DF - MOC,其它 3 类物理发泡剂制得的 MOC 泡沫混凝土标记为 WF - MOC。双氧水发泡剂获得的 MOC 泡沫混凝土标记为 HO - MOC。试验设计见表 4。

表4 MOC 泡沫混凝土试验设计

Table 4 Experimental design of MOC foam concrete

发泡剂类型	型号	MgO ₄ /MgCl ₂ 摩尔比	卤水浓度 /°Be	水灰比	泡沫量 /%
动物蛋白类 (DF)	HH-3	7	25	0.55	400
	KT	7	25	0.55	400
	FP-18	7	25	0.55	400
	K12	7	25	0.55	400
其它类(WF)	KC-18	7	25	0.55	400
	126#	7	25	0.55	400
双氧水(HO)	-	7	25	0.55	0.05*

双氧水质量/轻烧 MgO 质量 = 0.05%

1.3 测试方法

泡沫混凝土的孔结构的表征方法有:光学法^[15]、压汞法^[16]、气体渗透法^[17]及其它方法^[18]。扫描电镜(SEM)对多孔材料中孔结构的确定是非常精确的,它不仅能定量确定孔结构特征,还能定性评价 MOC 泡沫混凝土的微观形貌。本论文结合 SEM 分析不同类型 MOC 泡沫混凝土的结构特征。其方法是切割 MOC 泡沫混凝土试件为平整的表面,在平整表面上取 6 个点作为测试点如图 1 所示,每个点的面积为 10 mm × 10 mm,用 Image-Pro Plus 图像分析软件统计孔的尺寸、大小分析孔径分布、形状因子^[19-20]。

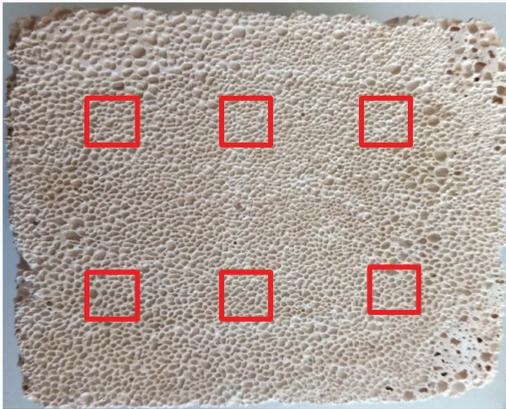


图 1 测试点
Fig. 1 Test points

2 结果与讨论

2.1 发泡方式对 MOC 的适宜性

化学发泡剂是指其自身能够在混凝土分解释放出气体,并形成细孔的化合物。发泡剂混入混凝土料浆自身发生化学反应或被其它物质激发放出气体(如双氧水发泡剂放出氧气)。图 2 为双氧水发泡剂获得的 MOC 泡沫混凝土试块照片(HO-MOC),1 为试块的垂向(侧面)照片,2 和 3 分别为试块上表面和下表面照片。从 2 和 3 可以看出,试块的上表面孔的尺寸明显大于下表面的孔尺寸。侧面显示,HO-MOC 泡沫混凝土垂向具有气泡分层的特点,90% 气孔率时上中下(A、B、C)3 个区气泡直径分为 590 μm 、750 μm 和 800 μm (如图 3)。显然从下而上气泡尺寸逐渐增大。

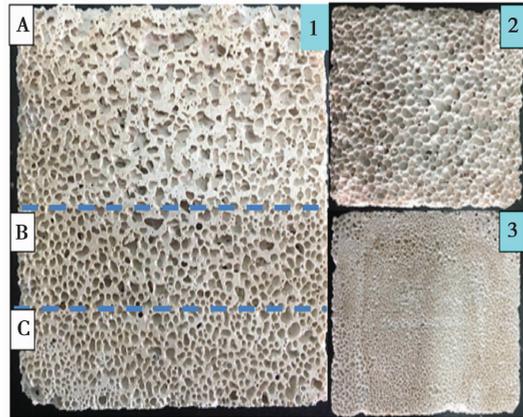


图 2 MOC 泡沫混凝土试块照片
Fig. 2 Photos of HO-MOC foam concrete

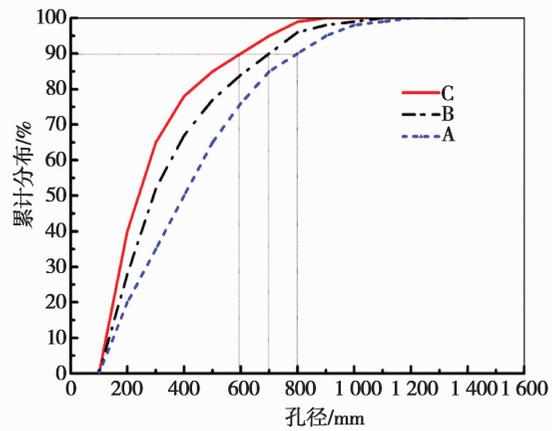


图 3 HO-MOC 泡沫混凝土垂向各区的孔径累计分布
Fig. 3 Vertical cumulative distribution of pore size of HO-MOC foam concrete

由于发泡剂混入混凝土料浆后自身发生化学反应放出气体。在发泡剂团聚周围极小区域内产生气体压力。气体压力引起切应力,当切应力大于料浆的极限切应力时,气泡体积增大在浆体内形成大小不同的气泡,大小不同的气泡之间的附加压力不同,其内部气体压强也不同,当两者相遇时,就会从小气泡向大气泡排气,当小气泡相互合并并且形成大气泡,而大气泡浮力大,流动性的水泥浆料在重力作用下沿着气泡壁不断下沉,此时大气泡继续往上放移动图 4(a),此外,因发泡剂放气速度与气孔壁强度发展难以达到同步,多因素作用下导致化学发泡方式获得的 MOC 混凝土呈现上下层气孔大小不均一的现象。如图 4(b)所示,物理发泡方式中气泡自身作为浆体的一个组

分,对料浆凝固时间的要求比较宽松,更容易精确把控泡沫混凝土的整体性。虽然在物理发泡方式中由于机械搅拌力使小气泡相互结合形成少量大气泡,但是机械搅拌也使大气孔混入到泡沫混凝土内部任何位置,因此,采用物理发泡方式更能获得均匀气孔的 MOC 泡沫混凝土。

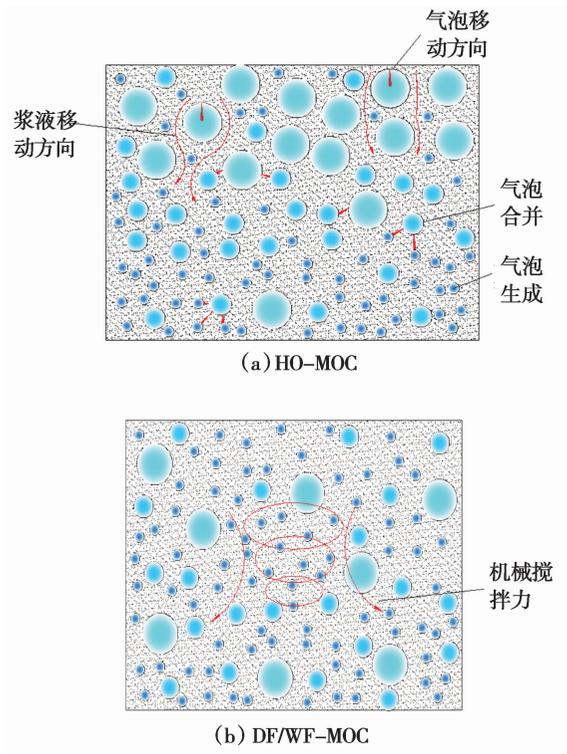


图4 MOC 泡沫混凝土流动性示意图

Fig. 4 Schematic diagram of slurry flow of MOC foam concrete

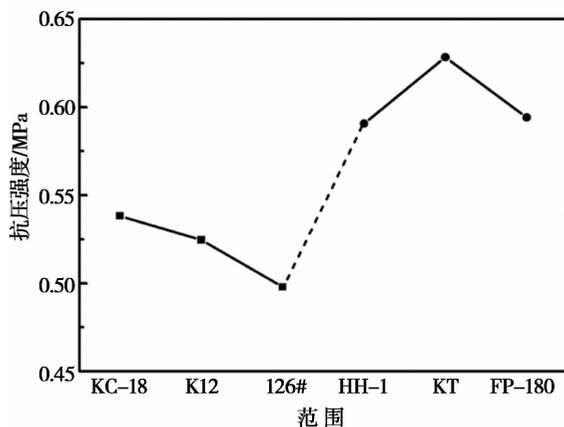


图5 MOC 泡沫混凝土强度

Fig. 5 Compressive strength of MOC foam concrete

2.2 物理发泡剂对 MOC 的适用性

1)力学性能 根据实验设计获得 DF-MOC 和 WF-MOC 泡沫混凝土,取 28 天时容重区间 $0.25 \sim 0.35 \text{ g/cm}^3$ 范围内试块的抗压强度,如图 5 所示。由于胶凝材料的配合比和泡沫的加入量都相同,且容重范围在一个区间内,因此 MOC 泡沫混凝土中气孔的体积或干密度的质量是相近的。从图 4 可以看,DF-MOC 泡沫混凝土的强度性能总体上要高于 WF-MOC 泡沫混凝土。由于两者的容重相近,胶凝相相近,那么泡沫混凝土内部气孔的结构可能是造成区别的原因。

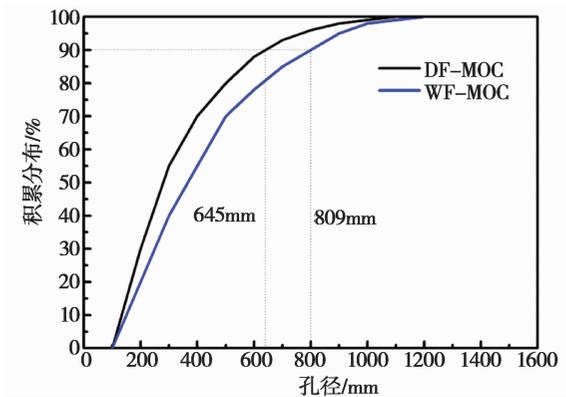


图6 不同类型 MOC 泡沫混凝土孔径累计分布

Fig. 6 Cumulative distribution of pore size of MOC foam concrete

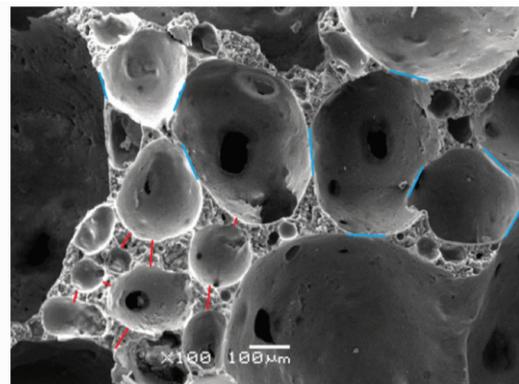


图7 WF-MOC 泡沫混凝土 SEM 图

Fig. 7 The SEM images of WF-MOC foam concrete

2)MOC 泡沫混凝土孔径分布 对使用不同类型的发泡剂制作的相同容重等级 ($300 - 400 \text{ g/cm}^3$) 的 MOC 泡沫混凝土做结构分析。由图 6 MOC 泡沫混凝土孔径累计分布可见,DF-MOC 泡沫混凝土和 WF-MOC 泡沫混凝土在孔径占比 90% 处的孔径分布分别为 $645 \mu\text{m}$ 和

809 μm 。说明,WF-MOC 泡沫混凝土内部孔结构相较于 DF-MOC 泡沫混凝土大,由于容重相近,引入的气孔体积相近,因此,在相同体积内存在较多的大气孔,大气孔的孔壁结构比小气孔的孔径薄,如图 7 中蓝色线为大气孔壁,红色线为小气孔壁,可以看出大气孔占多数的 WF-MOC 泡沫混凝土中,较薄的气孔壁构成混凝土的框架支撑,在外界力的作用下这些薄气孔壁导致 MOC 整体机械性能不高。

泡沫混凝土中气孔尺寸分布符合对数正态分布,密度等级越小,等效孔径分布拟合后的相关系数越高,即引入的宏观孔越多,其宏观孔正态分布越明显^[19-21]。曲线越瘦高,孔径分布越均匀,力学性能越好。从图 8 宏观孔径分布可以看出,DF-MOC 泡沫混凝土的孔径正态分布曲线明显瘦高于 WF-MOC 泡沫混凝土,表明 DF-MOC 泡沫混凝土的力学性能优于 WF-MOC 泡沫混凝土,这与孔径累计分布描述是一致的。

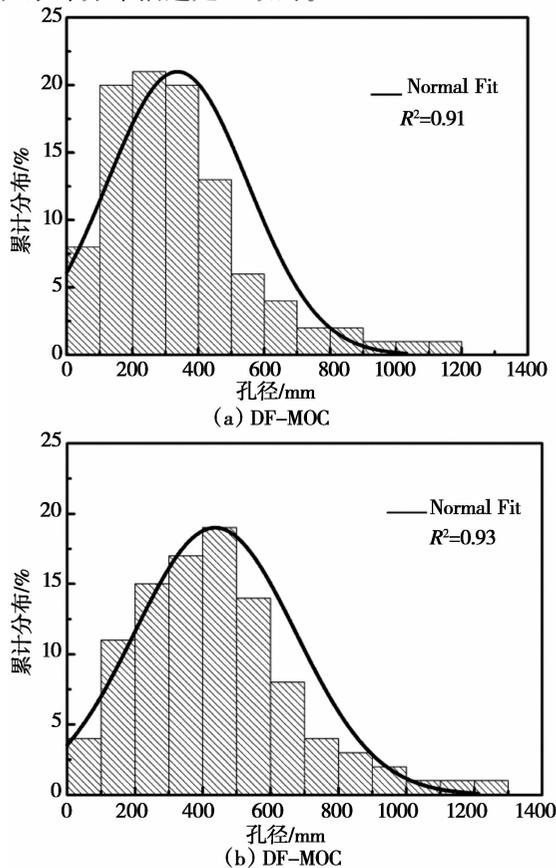


图 8 不同类型 MOC 泡沫混凝土孔径分布

Fig. 7 Pore distribution of MOC foam concrete with different types

3) 孔形状因子 孔形状因子是指泡沫混凝土气孔的几何形状偏离球形的程度。孔形状因子 (S) 采用公式 $S = P^2/4\pi A$ 来计算。式中, P 为气孔周长; A 为气孔面积。当 $S = 1$ 时气孔呈球形; $S > 1$ 时气孔呈准球形。 S 值越大,表明气孔形状越偏离球形^[20-22]。球形气孔更有利于泡沫混凝土受力,不会出现应力集中现象,球形气孔越多说明泡沫混凝土强度越高。由图 9 可以看出,DF-MOC 泡沫混凝土的孔形状因子相较于 WF-MOC 泡沫混凝土小,80% 气孔 (1.6 以下) 的 S 值更趋近于圆形,说明 DF-MOC 泡沫混凝土内大部分的孔呈均匀的圆形,使得其外在的机械性能相对优良。

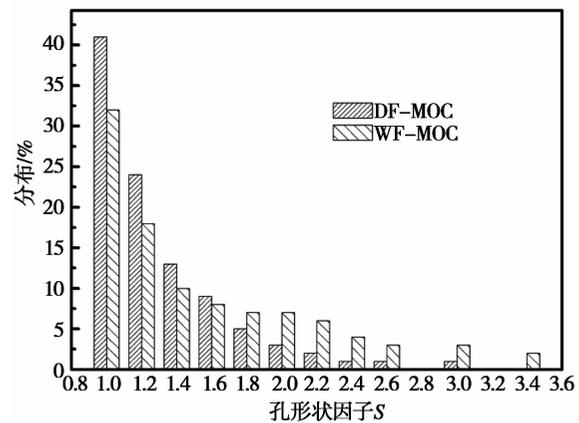


图 9 不同类型 MOC 泡沫混凝土孔形状因子分布

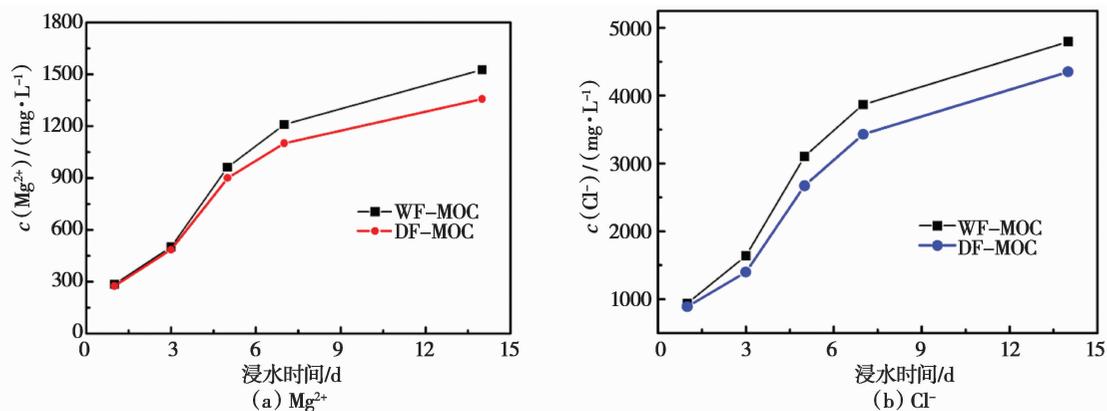
Fig. 8 Pore shape factor distribution of MOC foam concrete with different types

3 MOC 泡沫混凝土的溶蚀动力学

MOC 泡沫混凝土中 5 相和 3 相是主要强度相^[23],而 5 相和 3 相在水中容易分解成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 和 H_2O ^[24]。MOC 泡沫混凝土浸水一段时间后, Mg^{2+} 和 Cl^- 溶出率越低说明 5 相和 3 相被溶蚀的越少其抗水性越好,反之则越差。因此可用 Mg^{2+} 和 Cl^- 的溶出率来评价不同 MOC 泡沫混凝土的抗水性^[25]。从另一方面来说,当 MOC 材料比较密实,水不容易浸入内部结构,那么 MOC 中 5 相和 3 相被溶蚀的速率就是降低,因此对于两种密实程度不同的 MOC 材料来说,较为密实的抗水性就会大于疏松结构的 MOC 材料,

即密实的 MOC 其 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 的溶出率会更低。如图 10 为两类 MOC 泡沫混凝土的 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 溶出浓度变化,从图 10 可以看出,DF-MOC 的 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 在每个时间段里都低于 WF-MOC 的溶出浓度,说明在同一时间段 WF-MOC 泡沫混凝土抗水性比 DF-MOC 泡沫混凝土差,被水溶蚀的速率快。然而如上文所述,WF-MOC 泡沫混凝土和 DF-MOC 泡沫混凝土的配合比是相同的,唯一的区别就是发泡剂的类型不同。不同的发泡剂类型形成混凝土内部孔结构的不同形式,影响了 MOC 基体内部与水接触的面积不同,这最终导致了 MOC 泡沫混凝土孔壁中 5 相和 3 相的溶蚀速

率的差别。如图 11 所示,DF-MOC 泡沫混凝土中气孔是光滑且密闭的结构,当 MOC 泡沫混凝土试块浸入水后,首先会溶蚀气孔外表面的强度相,当溶蚀完外表面的强度相后水才能侵入到基体里面。而 WF-MOC 泡沫混凝土则不同,因为泡沫混凝土气孔之间的连通率很高(白色箭头标注),这增加了材料内部与接触水的面积,当试块浸入水后,连通孔形成的毛细现象导致大量的水浸入 MOC 泡沫混凝土内部,水同时作用于气孔表面和基体里面,使得 WF-MOC 泡沫混凝土的溶蚀速率要远高于 DF-MOC 泡沫混凝土。



DF-MOC 由 KT 型制得; WF-MOC 由十二烷基类制得

图 10 蒸馏水中溶出离子浓度变化

Fig. 10 The leaching concentration of MOC soaked in distilled water

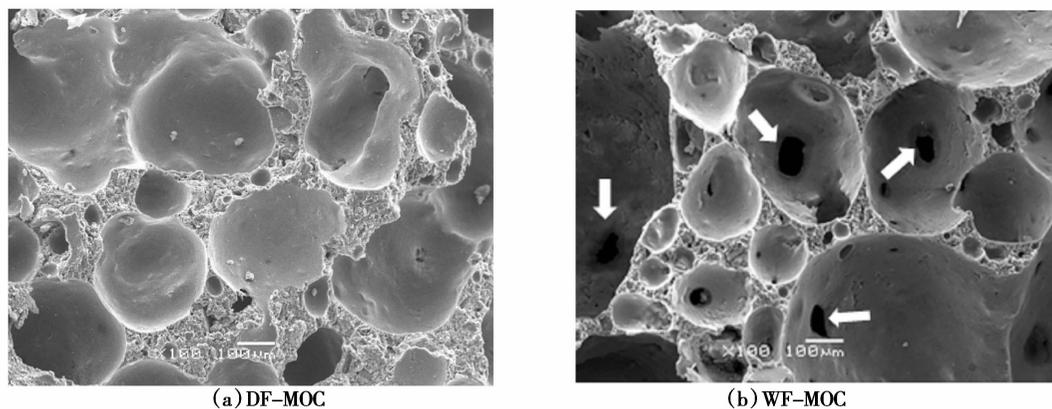


图 11 DF-MOC 和 WF-MOC 的 SEM 照片

Fig. 11 The SEM images of DF-MOC and WF-MOC

4 结论

本文主要讨论了发泡剂在 MOC 体系内的影

响因素,分析各类发泡剂获得的 MOC 泡沫混凝土的力学性能、孔结构、溶蚀等。探索适于 MOC 材料体系的最佳泡沫剂类型,得到如下结论。

1) 化学发泡方式获得的 MOC 泡沫混凝土呈

现上下层气孔大小不均一的现象。而采用物理发泡方式制备的泡沫混凝土孔径分布较均匀,物理发泡方法更容易获得尺寸稳定、不易坍塌的 MOC 泡沫混凝土。

2)通过对不同类型 MOC 泡沫混凝土的力学性能、孔结构、形貌观察究以及溶蚀动力学分析发现,物理发泡剂更适用于 MOC 泡沫混凝土的应用。而物理发泡剂中动植物蛋白类发泡剂获得的 MOC 泡沫混凝土无论是力学性能还是抗水性能(材料基体的致密度)都表现出了良好的优势。

参考文献:

- [1] 王欣怡. 关于我国建筑节能设计措施的相关探讨 [J]. 节能, 2018, 9(12): 3-5.
- [2] 王江平. 建筑节能的内涵与必要性[J]. 山西建筑, 2012, (33): 245-246.
- [3] 罗云峰. 泡沫混凝土及其应用于制备复合夹芯墙板的研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2016.
- [4] 黄茜. 节能建筑模块化体系设计与评价及仿真优化方法研究 [D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.
- [5] Pade C, Guimaraes M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37 (9): 1348-1356.
- [6] Vandepierre L J, Al-Tabbaa A. Accelerated carbonation of reactive MgO cements [J]. Advances in Cement Research, 2007, (19): 67-79.
- [7] Mo L, Panesar D K. Accelerated carbonation-A potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 43: 69-77.
- [8] Pu L, Unluer C. Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes [J]. Construction and Building Materials, 2016, 120: 349-363.
- [9] 李军伟. 浅谈影响泡沫混凝土性能的若干因素 [J]. 福建建设科技, 2011, (3): 37-41.
- [10] 王朝强, 谭克锋, 徐秀霞. 我国泡沫混凝土的研究现状 [J]. 混凝土, 2013, (290): 57-60.
- [11] 李丽媛. 基于分形理论的泡沫混凝土的性能研究 [D]. 天津:河北工业大学, 2009.
- [12] 高波, 王群力, 周孝德. 混凝土发泡剂及泡沫稳定性的研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2004, (1): 16-19.
- [13] 谷亚新, 王延钊, 王小萌. 不同工艺泡沫混凝土的研究进展 [J]. 混凝土, 2013, (12): 148-152.
- [14] 董金美, 余红发, 张立明. 水合法测定活性 MgO 含量的试验条件研究 [J]. 盐湖研究, 2010, 18(1): 38-41.
- [15] Kadashevich I, Schneider H J, Stoyan D. Statistical modeling of the geometrical structure of the system of artificial air pores in autoclaved aerated concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(8): 1495-1502.
- [16] Narayanan N, Ramamurthy K. Structure and properties of aerated concrete: A review [J]. Cement and Concrete Composites, 2000, 22(5): 321-329.
- [17] Wagner F, Schober G, Mortel H. Measurement of the gas permeability of autoclaved aerated concrete in conjunction with its physical properties [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(8): 1621-1626.
- [18] Koudriavtsev A B, Danchev M D, Hunter G, *et al.* Application of 19F NMR relaxometry to the determination of porosity and pore size distribution in hydrated cements and other porous materials [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(5): 868-878.
- [19] 庞超明, 王少华. 泡沫混凝土孔结构的表征及其对性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2017, 20(1): 93-98.
- [20] 彭军芝, 彭小芹, 桂苗苗, 等. 蒸压加气混凝土孔结构表征的图像分析方法 [J]. 材料导报, 2011, 25(2): 125-129.
- [21] Visagie M, Kearsley E P. Micro-properties of foamed concrete [C]//Proceedings Creating with Concrete: Conference on Specialist Techniques and Materials for Concrete Construction, 1999: 173-184.
- [22] 张旭, 王武祥, 杨鼎宜, 等. 泡沫混凝土孔结构特征及其影响因素研究进展 [J]. 混凝土与水泥制品, 2018, (7): 63-68.
- [23] Matkovic B, Young J F. Microstructure of magnesium oxychloride cements [J]. Nature-Physical Science, 1973, 246(153): 79-80.
- [24] Ladwan U, Charles A S. The system MgO - MgCl₂ - H₂O at 23 °C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63 (9-10): 501-504.
- [25] 姜洪义, 陈常明. 外加剂对镁水泥氯离子溶出率的影响 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(18): 37-40.

Study on Applicability of Foaming Agent to Magnesium Oxychloride Cement

ZHENG Wei-xin^{1,2,3}, CHANG Cheng-gong^{1,2}, XIAO Xue-ying^{1,2}, ZHOU Yuan^{1,2}, DONG Jin-mei^{1,2},
LI Ying^{1,2}, WEN Jing^{1,2}, HUANG Qing^{1,2,3}, MAN Yang-yang^{1,2,3}, A Dan-chun^{1,2,3},

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: This paper mainly introduced the influence factors of different types on cement foaming agents in the foamed concrete system of magnesium oxychloride cement (MOC). The structural characteristics, mechanical properties, ion dissolution rate and microstructure of MOC foamed concrete obtained by different foaming methods were compared, and the suitability of foaming methods and different kinds of foaming agents for MOC foamed concrete were studied. The results show that the physical foaming methods can obtain excellent foamed concrete, and the animal and plant protein foaming agent of the physical foaming agent is the best choice to obtain excellent MOC foamed concrete, compared with the physical foaming methods of MOC cementitious materials.

Key words: Magnesium oxychloride cement (MOC); Foam concrete; Foaming agent