

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2018.03.010

稳泡剂对粉煤灰泡沫玻璃性能影响研究

申鹏飞, 秦子鹏, 田艳, 李刚, 刘灿华
(石河子大学水利建筑工程学院, 新疆 石河子 832000)

摘要:以粉煤灰和玻璃粉为主要原料, 分别以二氧化钛、氧化铁、磷酸三钠、磷酸三钾、硼酸为稳泡剂制备泡沫玻璃, 并对制品的力学性能、表观密度、孔隙率、孔径分布、平均孔径、导热系数进行了测定, 研究探讨了稳泡剂种类及掺量对粉煤灰泡沫玻璃物理性能的影响。实验结果表明, 磷酸三钠为稳泡剂时, 材料的表观密度最低可达 0.212 g/cm^3 , 导热系数的最低可达 $0.0499\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 孔径大小适中, 分布均匀, 是制备粉煤灰泡沫玻璃较为合适的稳泡剂。

关键词: 稳泡剂; 粉煤灰泡沫玻璃; 物理性能; 孔径分布

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)03-0311-06

Effects of Foam Stabilizing Agent on the Properties of Fly Ash Foam Glass

SHEN Pengfei, QIN Zipeng, TIAN Yan, LI Gang, LIU Canhua

(College of Water Conservancy and Architecture Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, Xinjiang, China)

Abstract: Fly ash foam glass was prepared using fly ash and foam glass powder as the main raw materials, and TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , and H_3BO_3 respectively as the foam stabilizer. The mechanical properties, apparent density, porosity, pore size distribution, average pore diameter and coefficient of thermal conductivity of the fly ash foam glass were determined. The effects of different foam stabilizing agent types and dosages on physical properties of fly ash foam glass were studied. Results showed that when Na_3PO_4 was used as a foam stabilizing agent, the minimum apparent density of fly ash foam glass was 0.212 g/cm^3 , the minimum thermal conductivity was up to $0.0499\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. The aperture sizes were well and uniformly distributed. So Na_3PO_4 is a more suitable stabilizing agent for the preparation of the fly ash foam glass.

Key words: foam stability; fly ash foam glass; physical properties; pore size distribution

0 引言

粉煤灰泡沫玻璃是一种内部充满大量封闭气孔的新型绿色环保建筑材料, 其具有热工性能优良、力学强度高、隔音效果好、耐腐蚀性强、不易变形和不易燃、耐久性强等诸多优点^[1], 已在建筑水利工程、园林绿化、石油化工等领域, 作为保温隔热材料、吸声隔音材料、保水固土材料得到广泛的应用^[2]。粉煤灰泡沫玻璃以粉煤灰和玻璃粉为主要原料, 实现了废物资源化利用, 符合可持续发展理念。目前, 在泡沫玻璃生产过程中, 制品常出现大气泡、连通孔、孔分布不均、孔径差异大等缺陷^[3-5], 而这些缺陷很大程度上与稳泡剂的种类和掺量有关^[6-9]。不同的稳泡剂所制成泡沫玻璃制品的孔径与孔壁厚薄存在差异, 合理的选择稳泡剂有益于改善制品的孔结

构, 进而提升制品的保温隔热性能^[10, 11]。

稳泡剂是指能够提高气泡稳定性, 延长气泡破灭半衰期的物质。按照其稳泡机理的差异分为两类, 一类稳泡剂是在高温条件下产生游离阳离子而降低液膜阴离子表面活性剂及阴离子基团的排斥力从而实现稳泡, 如氧化铁、二氧化钛等; 另一类稳泡剂是高温条件下发生分解反应, 其生成物具有四面体结构, 易形成连续的网络, 提高熔融物的粘度, 从而实现气泡的稳定和网络结构的增强, 如磷酸三钠、磷酸三钾、硼酸等在高温条件下分别生成的 P_2O_5 、 P_2O_5 、 B_2O_3 都有一定的稳泡作用。

发泡剂是指使对象物质成孔的物质, 根据发泡原理的不同分为两大类, 一类是氧化型发泡剂, 其与玻璃粉或粉煤灰中的含氧组分发生氧化反应产生气体, 如碳粉、碳化硅等; 另一类是分解型发泡

收稿日期: 2017-09-30。

修订日期: 2017-11-15。

基金项目: 国家自然科学基金(51468056); 石河子大学第十四期大学生研究训练计划项目(SRP2016110)。

通信联系人: 秦子鹏(1985-), 男, 硕士, 讲师。

Received date: 2017-09-30.

Revised date: 2017-11-15.

Correspondent author: QIN Zipeng(1985-), male, Master, Lecturer.

E-mail: qzpszhz@163.com

剂,其自身在高温条件下发生分解生成气体,如碳酸钠、碳酸钙等。

本试验以粉煤灰和玻璃粉为主要原料,以碳酸钠为发泡剂,硼砂为助熔剂,分别以二氧化钛、氧化铁、磷酸三钠、磷酸三钾、硼酸为稳泡剂制备泡沫玻璃,并对制品的物理性能进行测定^[12,13],研究探讨不同稳泡剂及掺量对粉煤灰泡沫玻璃性能的影响,为泡沫玻璃的生产及科研工作提供一定的借鉴。

1 实验

1.1 实验原料

(1)粉煤灰:产自新疆石河子天富南热电厂,粉煤灰化学组分测定按照GB/T1574-2007中规定的成分分析方法,主要化学成分及物理指标见表1。

(2)玻璃粉:玻璃粉原料为石河子市某玻璃店收集的废弃平板玻璃,先清水洗净后烘干,再用锤子将大块平板玻璃敲成碎玻璃,将其放入滚筒球磨机中球磨2 h后,倒出玻璃粉半成品过200目标准筛,筛余的玻璃颗粒继续放入球磨机,直到全部通过标准筛为止,按此方法制得玻璃粉颗粒尺寸 ≤ 0.074 mm;废玻璃化学组分的测定利用X-射线荧光光谱仪,采用熔片法检测其成分,主要化学成分见表1。

(3)外加剂:碳酸钠(分析纯, Na_2CO_3 含量为99.5%),由天津市致远试剂有限公司生产;磷酸三钠(分析纯, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 含量在98.0%以上),由天津市致远试剂有限公司生产;硼砂(分析纯, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 含量大于99.5%)由天津市致远试剂有限公司生产;硼酸(分析纯, H_3BO_3 含量 $\geq 99.5\%$),由天津市致远试剂有限公司生产;二氧化钛(化学纯CP, TiO_2 , 含量 $\geq 98.0\%$),国药集团化学试剂有限公司;氧化铁(分析纯AR, Fe_2O_3 含量 $\geq 99.0\%$),国药集团化学试剂有限公司;磷酸三钾(化学纯CP, K_3PO_4 含量 $\geq 98.0\%$),国药集团化学试剂有限公司。

(4)脱模剂:氮化硼离型喷剂,型号:JD-3028AAA。

(5)水:普通自来水。

1.2 试件的制备

将粉煤灰、玻璃粉以及其他外加剂按试验方案中的比例称取,首先将粉煤灰、玻璃粉放入搅拌机中,搅拌3-5 min;再将外加剂粉末倒入混合的粉体中,搅拌5 min;最后,倒入粉煤灰和玻璃粉总质量35%的自来水,搅拌3-4 min,装入预先涂有氮化硼的钢模具中,放在混凝土振动台上振动至混合体中没有气泡溢出为止,然后放入电热鼓风干燥箱,以80 ℃烘干,即得到粉煤灰泡沫玻璃坯体。为使粉煤灰泡沫玻璃在烧制过程中受热均匀,需在高温电阻炉底部铺设20 mm左右的石英砂。试验方案分组见表2。

预热阶段:从室温以5 ℃/min升温至400 ℃,并在400 ℃保温30 min,以去除坯体中的游离水、吸附水、结合水等;发泡阶段:以10 ℃/min的升温速率将坯体加热到860 ℃,并在此温度保温30 min,以使产生的气体被熔融的玻璃液包裹而不外溢,形成较为均匀的气泡结构;稳泡与退火阶段:以15 ℃/min的速率降温至600 ℃,并在此温度保温30 min,以使形成的气泡结构迅速稳定下来,避免坯体在最后的阶段气体外溢造成下陷,随后关闭电源,待电阻炉降至室温后,取出泡沫玻璃样品。实验室制备的泡沫玻璃试样如图1所示。

1.3 制品性能测试

(1)吸水率与含水率,采用尺寸为40 mm × 40 mm × 40 mm的试件,依照GB/T5486-2008《无机硬质绝热制品试验方法》、JC/T647-2014《泡沫玻璃绝热制品》及GB/T10297-1998《非金属固体材料导热系数的测定》进行测定。

(2)抗折强度采用40 mm × 40 mm × 160 mm的试件,用无锡建仪仪器机械有限公司生产的DKZ-5000型电动抗折试验机进行抗折强度的测定;抗压强度用无锡市锡仪建材仪器厂生产的40 mm × 40 mm水泥抗压夹具,在万能试验机上进行抗压强度测试。

(3)导热系数采用北京世纪建通环境技术有限公司研制的单试样双热流计式JTRG-III型热流计式导热仪,进行智能化测量。

表1 粉煤灰和玻璃的化学组分及物理指标
Tab.1 Chemical composition and physical indicators of fly ash and glass

Term	Chemical composition/wt. %						Fineness /wt. %	Loss on ignition /wt. %	Stability
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$			
Fly ash	59.84	30.77	3.30	1.84	2.35	1.90	4.70	4.92	Eligibility
Waste glass	72.33	1.40	0.15	8.62	4.72	12.78	-	-	-

表2 试验方案分组
Tab.2 The grouping of experiment schemes

Type	No.	Fly ash /%	Glass powder /%	Foam stabilizer /%	Sodium carbonate /%	Borax /%
TiO ₂	A1	20	80	2	2	—
	A2	20	80	4	2	—
	A3	20	80	6	2	—
	A4	20	80	8	2	—
Fe ₂ O ₃	B1	20	80	2	2	—
	B2	20	80	4	2	—
	B3	20	80	6	2	—
	B4	20	80	8	2	—
Na ₃ PO ₄	C1	20	80	2	2	—
	C2	20	80	4	2	—
	C3	20	80	6	2	—
	C4	20	80	8	2	—
K ₃ PO ₄	D1	20	80	2	—	2
	D2	20	80	4	—	2
	D3	20	80	6	—	2
	D4	20	80	8	—	2
H ₃ BO ₃	E1	20	80	2	—	2
	E2	20	80	4	—	2
	E3	20	80	6	—	2
	E4	20	80	8	—	2

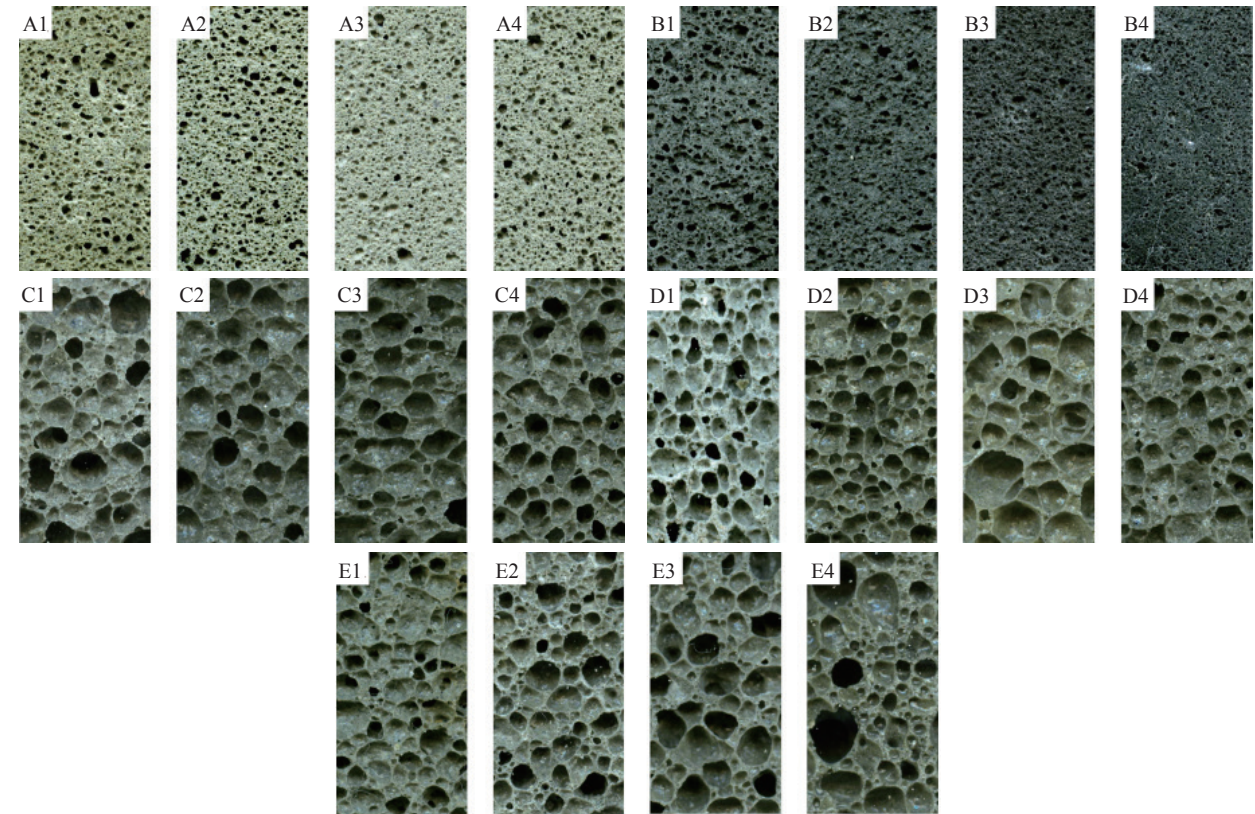


图1 不同种类稳泡剂下的试样
Fig.1 The samples prepared with different types of foam stabilizers

2 结果与讨论

2.1 稳泡剂对表观密度的影响

图2稳泡剂对粉煤灰泡沫玻璃表观密度的影响曲线。从图2可以看出,当分别以A、B为稳泡剂时,粉煤灰泡沫玻璃的表观密度逐渐增大,制得的泡沫玻璃的表观密度均大于 0.6 g/cm^3 ,不宜作为建筑保温材料使用,说明氧化铁和二氧化钛的掺入导致熔融玻璃粘度增大,阻碍了气泡的进一步发育,导致泡沫玻璃密度增大;当稳泡剂分别为C、D、E时,泡沫玻璃的表观密度逐渐减小,说明稳泡剂掺量增大之后,气泡结构更加稳定,气泡进一步的膨胀会导致试样表观密度的减小;当E作为稳泡剂,泡沫玻璃的表观密度变化不大,说明磷酸三钾掺量对表观密度影响程度不太显著,制得的泡沫玻璃试样的表观密度为 0.33 g/cm^3 左右;当以C为稳泡剂,掺量为4%时,表观密度为 0.224 g/cm^3 ,C掺量为8%时,其表观密度为 0.212 g/cm^3 ,说明当稳泡剂掺量达到一定程度时,材料内部孔结构已趋于稳定,对表观密度的改善效果变得不明显。同样,当E的掺量超过2%,D的掺量超过4%时,也出现表观密度的减小趋于平缓的现象。当稳泡剂的掺量一定时,用C制得的泡沫玻璃表观密度最小,为相对较优的稳泡剂。

2.2 稳泡剂对强度的影响

图3和图4分别是稳泡剂对泡沫玻璃试样抗压强度和抗折强度的影响。由图3和图4可以看出,随着稳泡剂掺量的增加,A、B两组试样的抗压强度整体呈上升的趋势,其A组抗折强度变化不显著,B组抗折强度逐渐减小,说明随着稳泡剂掺量的增加,试样气孔分布较为均匀,孔壁厚,导致材料抗压强度不断增大;此外,随着试样抗压强度提高,材料变得更加坚硬,但材料变脆,其抗折强度

并没有像抗压强度一样呈递增的趋势;对C、D、E三组试样随着稳泡剂掺量的增加其抗压强度呈减小的趋势,其抗折强度变化不大,在 0.2 MPa 左右波动;A、B和C、D、E组试样强度差异较大,图2中表观密度的变化曲线同样可以反映出此规律。

2.3 稳泡剂对孔隙率和吸水率的影响

图5为稳泡剂对孔隙率的影响曲线。从图5可以看出,采用稳泡剂A制得试样的孔隙率较小、变化

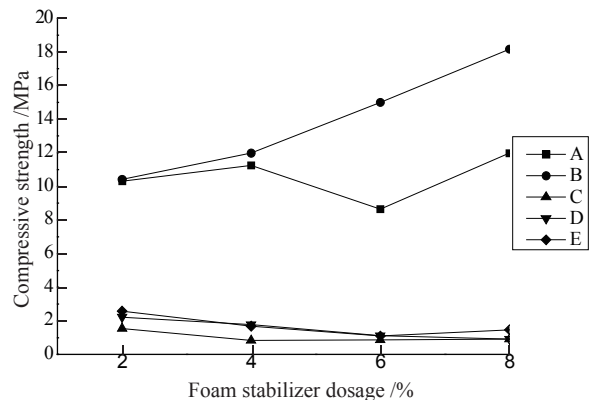


图3 稳泡剂掺量对抗压强度的影响

Fig.3 The influence of foam stabilizer dosage on the compressive strength

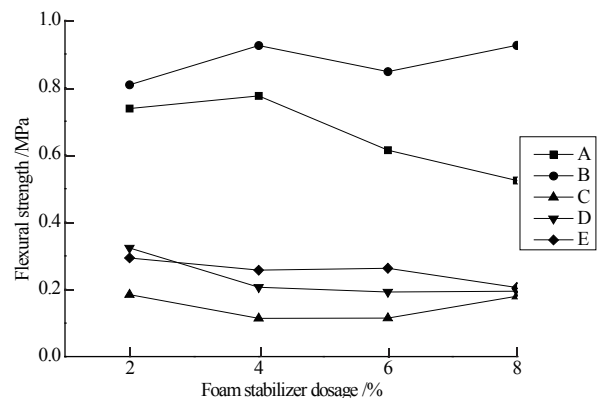


图4 稳泡剂掺量对抗折强度的影响

Fig.4 The influence of foam stabilizer dosage on the flexural strength

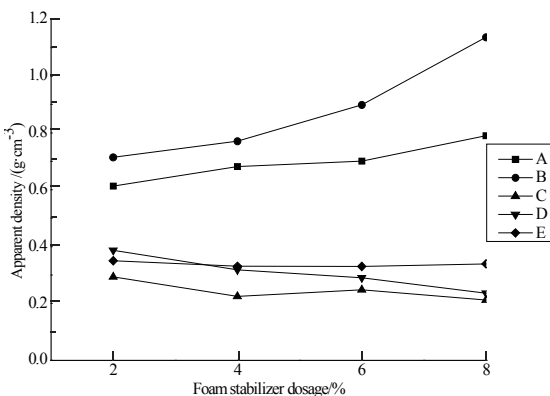


图2 稳泡剂掺量对表观密度的影响

Fig.2 The influence of foam stabilizer dosage on the apparent density

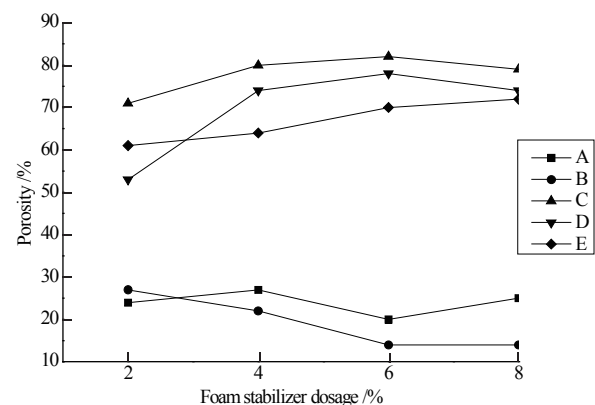


图5 稳泡剂掺量对孔隙率的影响

Fig.5 The influence of foam stabilizer dosage on the porosity

不大,在20%上下起伏;由B制得的试样孔隙率呈递减的趋势,当其掺量超过6%时,孔隙率变化较为平缓,为15%左右,说明氧化铁和二氧化钛的掺入导致材料内部形成小气孔且孔与孔之间的孔壁较厚,宏观表现为由A、B两种稳泡剂制得的试样孔隙率过小,这正是导致其表观密度过大和强度较高的原因;采用C、D、E制得的试样,其孔隙率整体先上升后趋于平缓,当C、D、E掺量为8%时,三种试样孔隙率在70%左右,说明随着三种稳泡剂掺量增加,气泡结构稳定性提高,但随着气泡的充分发育,孔与孔之间厚度变薄,其孔隙率趋于平缓;当采用C稳泡剂掺量为6%时,制得的泡沫玻璃试样孔隙率较大为80%。

图6为稳泡剂对吸水率的影响曲线。由图6可以看出, A、B、C、D、E五组试样的吸水率变化都较为平缓,说明随着稳泡剂掺量的变大,对材料吸水率的影响并不明显;但由图3和图4反映出的数据差异较大规律依然存在,说明随着稳泡剂掺量的增加,抑制了A、B两组试样内部气泡的发育导致其孔隙率较小且气孔多为连通的开口孔,导致其吸水率较大;C、D、E三组试样的吸水率维持在相对较小的水平,说明在掺入磷酸三钠、磷酸三钾和硼酸时,材料内部形成封闭型气孔,孔连同现象相对较少,导致材料吸水率较小。

2.4 稳泡剂对导热系数的影响

图7是稳泡剂对泡沫玻璃试样导热系数的影响曲线。从图7可以得出,随着稳泡剂掺量的增加, A、B两组试样的导热系数呈逐渐增大的趋势, A、B试样表观密度的变化可以间接反映其导热系数的变化;对C、D、E三组试样其导热系数呈先下降后趋于平缓,说明当稳泡剂的掺量超过一定的限度后,其对导热系数的影响已不显著;采用磷酸三钠作

为稳泡剂,制得的试样导热系数较小,当其掺量为8%时,材料导热系数达到最小值 $0.049 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

2.5 稳泡剂对孔径分布的影响

图8为不同种类稳泡剂在不同掺量下,制得的泡沫玻璃试样孔径在0-1 mm、1-2 mm、2-3 mm的分布图。从图8中可以看出, A、B两组试样孔径在0-1 mm占了97%左右,1-2 mm的孔径占3%左右,试样孔径几乎没有2-3 mm,说明采用A、B稳泡剂时,泡沫玻璃试样孔径较小、孔径分布相对均匀;C、D、E三组试样0-1 mm的孔径占50%左右,1-2 mm的孔径在30%附近浮动,而2-3 mm孔径的占比3种稳泡剂制得的试样差距较大,说明孔径大小与分布直接影响到材料表观密度、孔隙率、机械强度和吸水率等宏观性能指标。

2.6 稳泡剂对平均孔径的影响

图9为不同种类稳泡剂在不同掺量下,泡沫玻璃试样的平均孔径曲线。从图9中可以看出,采用A、B两种稳泡剂,制得的泡沫玻璃试样平均孔径较小,维持在0.4 mm左右,这正是由其制得试样表观密度较大的原因,说明A、B稳泡剂对材料平

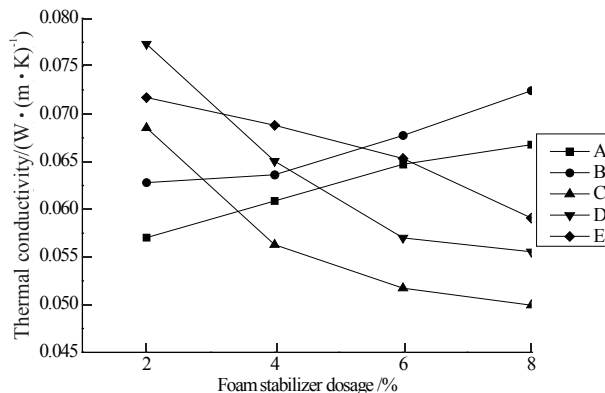


图7 稳泡剂掺量对导热系数的影响

Fig.7 The influence of foam stabilizer dosage on the heat conductivity

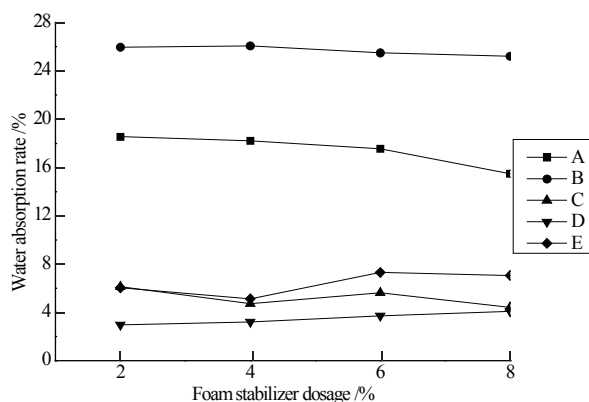


图6 稳泡剂掺量对吸水率的影响

Fig.6 The influence of foam stabilizer dosage on water absorption

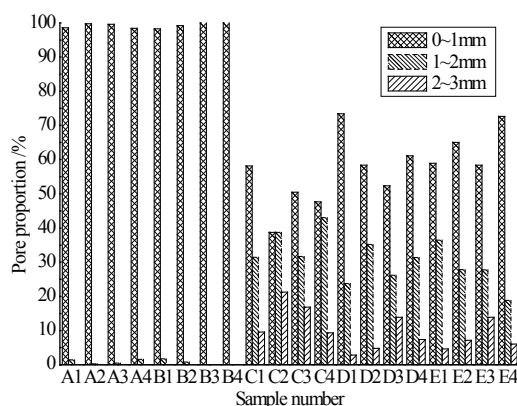


图8 稳泡剂掺量对孔径分布的影响

Fig.8 The influence of foam stabilizer dosage on the pore size distribution

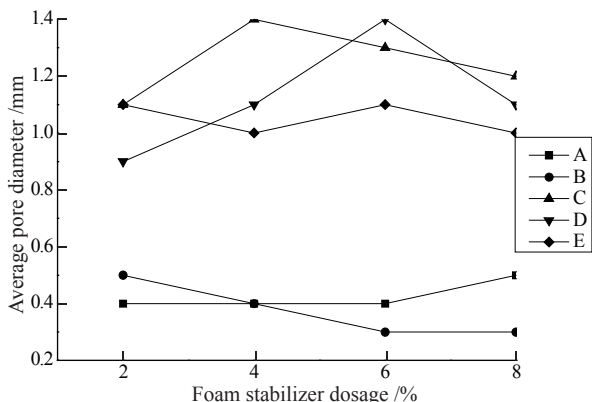


图9 稳泡剂掺量对平均孔径的影响

Fig.9 The influence of foam stabilizer dosage on the average pore size

均孔径影响不大；采用E稳泡剂制得的试样平均孔径变化不大，在1 mm附近上下浮动，说明提高稳泡剂的掺量，并不能显著改变泡沫玻璃的平均孔径；当采用C、D稳泡剂时，平均孔径呈现出先增大后减小的趋势，其中当C稳泡剂掺量超过4%之后，制得的试样平均孔径变化趋于平缓，说明E稳泡剂在一定的范围内可以改善材料内部的平均孔径和孔分布，随着每个气泡的充分发育，其改善效果逐渐降低。

3 结论

稳泡剂对泡沫玻璃性能影响较大，通过探究不同种类稳泡剂在不同掺量下制得的泡沫玻璃试样，可以得出以下结论：

(1)随着稳泡剂掺量的增加，以二氧化钛、氧化铁为稳泡剂制得的试样，其表观密度、导热系数、抗压强度、脆性较大，孔隙率较小，试样平均孔径为0.4 mm左右，在0-1 mm的孔径占到了97%，其不合适作为稳泡剂使用。

(2)以磷酸三钠、磷酸三钾、硼酸为稳泡剂时，其制得的试样性能较为相似。随着其掺量的增加，其表观密度、抗压和抗折强度、导热系数呈减小趋势，孔隙率不断增大，吸水率变化较为平缓，试样孔径在1-3 mm范围分布相对较为均匀，其平均孔径为1.1 mm。

(3)综合考虑泡沫玻璃各性能指标，推荐以磷酸三钠为稳泡剂，掺量在2%-6%为宜，其制得的泡沫玻璃试样性能较为理想。

参考文献：

- [1]张剑波, 吴勇生, 张喜, 等. 泡沫玻璃生产技术的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 186-188.
- ZHANG J B, WU Y S, ZHANG X, et al. Materials Review,

2010, 24(1): 186-188.

- [2]孙进兴, 刘培生. 多孔吸声陶瓷的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2015, 36(4): 347-352.
- SUN J X, LIU P S. Journal of Ceramics, 2015, 36(4): 347-352.
- [3]刘阳, 许峰, 朱旭. 粉煤灰泡沫玻璃的试验研究[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(9): 53-55.
- LIU Y, XU F, ZHU X. China Ceramics, 2012, 48(9): 53-55.
- [4]邵宁宁, 刘泽, 王小双, 等. PET纤维增韧的粉煤灰泡沫地质聚合物热性能分析[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(9): 2606-2613.
- SHAO L L, LIU Z, WANG X S, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(9): 2606-2613.
- [5]李刚, 李恒山, 马玉薇, 等. 膨胀珍珠岩泡沫玻璃制备及性能研究[J]. 非金属矿, 2015, 38(1): 45-47.
- LI G, LI H S, MA Y W, et al. Non-Metallic Mines, 2015, 38(1): 45-47.
- [6]左李萍, 陆雷, 朱凯华. 泡沫微晶玻璃的发泡剂和稳泡剂的选择[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(10): 25-27.
- ZUO L P, LU L, ZHU K H. China Ceramics, 2012, 48(10): 25-27.
- [7]秦子鹏, 马玉薇, 李刚, 等. 基于正交试验分析影响泡沫玻璃性能的主要因素[J]. 非金属矿, 2016, 39(3): 7-10.
- QIN Z P, MA Y W, LI G, et al. Non-Metallic Mines, 2016, 39(3): 7-10.
- [8]HU X Y, LI Y, HE X J, et al. Structure-behavior-property relationship study of surfactants as foam stabilizers explored by experimental and molecular simulation approaches [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(1): 160-167.
- [9]NAKAYAMA S, HAMASAKI S, UENO K, et al. Foams stabilized with solid particles carrying stimuli-responsive polymer hairs [J]. Soft Matter, 2016, 12: 4794-4804.
- [10]蒋晓曙, 朱凯华, 陆雷, 等. 烧结法制备粉煤灰微晶泡沫玻璃[J]. 陶瓷学报, 2012, 32(3): 324-329.
- JIANG X S, ZHU K H, LU L, et al. Journal of Ceramics, 2012, 32(3): 324-329.
- [11]钱帅, 林健, 唐保山. 用熔融法固化生活垃圾焚烧灰渣并制备泡沫玻璃[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 108-112.
- QIAN S, LIN J, TANG B S. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(1): 108-112.
- [12]黄健, 梁艳珍, 张小珍, 等. 烧成温度对稀土尾砂堇青石多孔陶瓷显微结构与性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(6): 593-597.
- HUANG J, LIANG Y Z, ZHANG X Z, et al. Journal of Ceramics, 2014, 35(6): 593-597.
- [13]古先文, 赵彦钊, 高乐文, 等. 原料湿磨时间对硅酸盐泡沫玻璃结构与性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(10): 21-24.
- GU X W, ZHAO Y Z, GAO L W, et al. China Ceramics, 2012, 48(10): 21-24.