

脱硫石膏基相变砂浆的制备研究

沈志明^{1,2}, 李 晴², 钟 远¹

(1. 江苏丰彩新型建材有限公司, 江苏 南京 211100;
2. 江苏省建筑科学研究院有限公司, 江苏 南京 211100)

摘要:以硬脂酸丁酯为相变材料、膨胀珍珠岩为载体,采用减压吸附法制备了定型相变材料,然后加入脱硫石膏和外加剂配制成相变砂浆。当定型相变材料添加的质量分数为15% (硬脂酸丁酯吸附的质量分数为45%)时制备的砂浆性能最好。对比相变砂浆和普通砂浆的降温曲线,相变砂浆具有温度调节功能,能够实现能源的合理利用。

关键词:硬脂酸丁酯;膨胀珍珠岩;脱硫石膏;相变砂浆;制备

中图分类号:TQ177.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)04-0053-03

Preparation of desulfurized gypsum based phase change mortar

SHEN Zhi-ming^{1,2}, LI Qing², ZHONG Yuan¹

(1. Jiangsu Colourful New Building Material Industry Co., Ltd., Nanjing 211100, China;
2. Jiangsu Research Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: Shape-stabilized phase change material (SSPCM) is prepared using the method of vacuum absorption with *n*-butyl stearate as phase change material and expanded perlite as matrix. The SSPCM is mixed with desulfurized gypsum subsequently to produce the phase change mortar. When the ratio of composite SSPCM to mortar is 15% by mass, which contains 45% of *n*-butyl stearate, the performance of the phase change mortar is the best. In comparison with the temperature dropping curves of ordinary insulation mortar, the temperature dropping curves of phase change mortar indicates that the desulfurized gypsum based phase change mortar has thermal adjustment function and could achieve energy reasonable use.

Key words: *n*-butyl stearate; expanded perlite; desulfurized gypsum; phase change mortar; preparation

利用相变材料进行能量的存储可以解决能源供求在时间和空间上不匹配的矛盾^[1]。将相变材料与建筑材料结合,可以提高墙体的保温能力,减少使用采暖空调设施,实现削峰填谷,是一种绿色节能建筑材料。目前定型相变材料的制备方法有微胶囊法、插层复合法和吸附法等^[2-3]。笔者采取减压吸附法,以硬脂酸丁酯为相变材料、膨胀珍珠岩为载体,并用乳液进行包裹。将制备的定型相变材料加入脱硫石膏中,添加缓凝剂、可再分散乳胶粉、纤维素醚等配制成相变砂浆。该砂浆作为内粉材料,具有自调温功能和提高建筑节能效果。同时解决了脱硫石膏堆放所带来的二次污染及占地问题,提高了废弃物的资源化再利用^[4]。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

膨胀珍珠岩,市售;硬脂酸丁酯(BS),仕佰化工有限公司;脱硫石膏,江苏省一夫新材料科技有限公司;乳胶粉,台湾大连(江苏)化学工业股份有限公

司;纤维素醚,赫克力士化工有限公司。耐驰仪器(上海)有限公司 DSC204F1 型差热扫描量热仪(DSC);无锡市锡仪建材仪器厂 NJ-160A 型水泥净浆搅拌机;无锡建仪器械有限公司 TYB-300B 型压力试验机、DKZ-5000 型电动抗折试验机。

1.2 定型相变材料的制备

将 BS 放入四口烧瓶中加热熔融,再加入珍珠岩,在 55℃ 水浴中减压吸附 1 h。然后浸入苯丙乳液中,最后取出成膜。

1.3 相变砂浆的制备

将脱硫石膏、乳胶粉与纤维素醚等一起搅拌 5~6 min,再加入定型相变材料搅拌 3 min,最后加水混合搅拌、成型和养护。相变砂浆的配方如表 1 所示。

表 1 相变砂浆的配方

组分	脱硫石膏	缓凝剂	纤维素醚	乳胶粉	定型相变材料	助剂	填料
用量/g	50~60	0.1~0.5	0.1~0.3	1~2	10~25	0.3~0.4	20~40

收稿日期:2010-12-30

基金项目:南京市科技计划(201002030)

作者简介:沈志明(1975-),男,硕士,高级工程师,从事新型建筑材料及建筑节能的研究,025-83278630, zm.shen@sohu.com。

1.4 定型相变材料的性能测试

相变温度和相变焓采用差热扫描量热仪测试。相变材料吸附量按式(1)进行计算。

$$\text{吸附量} = (m_2 - m_1) / m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中： m_1 为珍珠岩吸附相变材料前的质量； m_2 为珍珠岩吸附相变材料后的质量。

1.5 相变砂浆的性能测试

按照 GB/T 1766—1999《建筑石膏》测试脱硫石膏的凝结时间；按照 JC/T 517—2004《粉刷石膏》测试相变砂浆标准扩散度用水量、保水率和抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 相变材料的选取

相变材料应用于内墙要求其无毒无腐蚀、无特殊气味且价格便宜。实验发现脂肪酸相变材料具有一定的刺激性和气味，而采用固体石蜡和液体石蜡复配^[5]的方式很难制取具有合适熔点的相变材料。实验最终选取了 BS^[6]，其价格便宜，无毒无腐蚀，化学性能稳定。如图 1 所示，通过 DSC 测得其相变温度为 22.7℃，满足人体舒适度的要求，相变焓为 119.2 J/g。

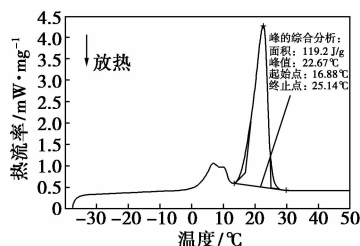


图 1 BS 的 DSC 曲线

2.2 定型相变材料的制备和分析

实验采用减压吸附法制备定型相变材料，并用苯丙乳液进行包裹防止相变材料的泄露。DSC 测试了 BS 吸附的质量分数为 45% 的定型相变材料，如图 2 所示。

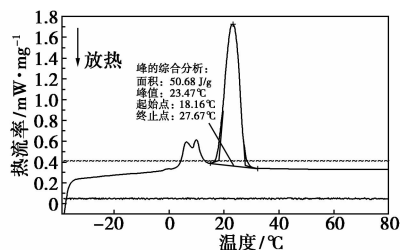


图 2 吸附质量分数 45% BS 定型相变材料的 DSC 曲线

该定型相变材料的熔点为 23.47℃，相变焓为

50.68 J/g。由于孔隙的约束作用使得 BS 发生相变时产生附加应力，从克拉博龙公式可知温度与压力呈正比关系，所以随着压力的增大，相变温度比 BS 有所增加。定型相变材料的相变焓比理论值有所减少，这是由于部分 BS 被烧杯壁吸附和珍珠岩表面包裹一层苯丙乳液。

2.3 脱硫石膏基相变砂浆的制备

2.3.1 相变材料吸附量对相变砂浆性能的影响

实验考察了 BS 吸附的质量分数为 45%、50%、55% 3 种定型相变材料对相变砂浆性能的影响。结果如表 2 所示。

表 2 BS 吸附量对砂浆性能的影响

BS 吸附的质量分数/%	定型相变材料用量/%	抗压强度/MPa	干密度/kg·m ⁻³
55	20	0.81	593.7
50	20	0.94	546.3
45	20	1.04	527.6

注：定型相变材料用量为占相变砂浆的质量分数。

实验表明随着 BS 吸附量的增加，相变砂浆的抗压强度逐渐下降，同时砂浆的干密度在增加。砂浆强度下降是由于吸附量的增加使得珍珠岩表面残存有较多的 BS，而 BS 的憎水性导致砂浆和易性降低，与脱硫石膏的黏聚力下降，从而强度降低；而且吸附较多的 BS，定型相变材料的渗出率也会增加。综合考虑吸附量为 45% 适宜。

2.3.2 定型相变材料用量对相变砂浆性能的影响

当膨胀珍珠岩吸附质量分数 45% 的 BS，实验考察了定型相变材料用量对相变砂浆性能的影响。

表 3 定型相变材料用量对砂浆性能的影响

BS 吸附的质量分数/%	定型相变材料用量/%	抗压强度/MPa	干密度/kg·m ⁻³	施工性
45	25	0.87	511.3	差
45	20	1.04	527.6	较好
45	15	1.81	565.1	好

注：定型相变材料用量为占相变砂浆的质量分数。

由表 3 可以看出，随着定型相变材料用量的增加，砂浆的抗压强度在下降。这是由于增加膨胀珍珠岩的用量，砂浆中起充填和粘结作用的脱硫石膏就相对减少，材料内的骨架作用减弱，强度随之变小。此外，定型相变材料的增加，砂浆的施工性能变差，综合考虑定型相变材料占相变砂浆的质量分数为 15% 适宜。

2.4 外加剂对相变砂浆性能的影响

2.4.1 缓凝剂对脱硫石膏性能的影响

脱硫石膏凝结硬化快,为满足砂浆施工需要,常加入缓凝剂调节凝结时间。实验研究了柠檬酸和JMG缓凝剂的用量对脱硫石膏凝结时间和力学性能的影响。

表4 缓凝剂对脱硫石膏凝结特性的影响

缓凝剂	掺杂的质量分数/%	初凝时间/ min	终凝时间/ min	抗压强度/ MPa	抗折强度/ MPa
柠檬酸	0.15	67	85	12.11	3.8
	0.20	80	100	9.74	3.1
	0.25	100	125	8.23	2.4
JMG	0.40	62	85	15.31	4.2
	0.45	75	105	13.23	3.3
	0.50	90	125	11.98	2.8

脱硫石膏的初凝时间为2 min,抗压强度为18.89 MPa。由表4可知,随着2种缓凝剂用量的增加,初凝和终凝时间都随之延长,抗压和抗折强度随着降低。这是因为石膏水化时,由于缓凝剂的吸附作用,改变了晶体的形状和成型速度,由针状变为柱状,相互搭接减少,空隙增加,强度降低。在满足初凝时间大于1 h的条件下,柠檬酸掺杂的质量分数为0.2%,抗压强度损失48.4%;而JMG缓凝剂掺杂的质量分数为0.45%,抗压强度损失29.9%。综合比较,JMG缓凝剂性能最好,所以实验选择JMG作为石膏缓凝剂,掺杂的质量分数为0.45%。

2.4.2 纤维素醚对脱硫石膏砂浆性能的影响

纤维素醚可使砂浆获得适宜的保水性和增稠效果,提高砂浆的施工性。

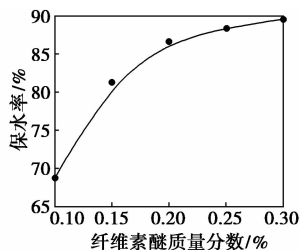


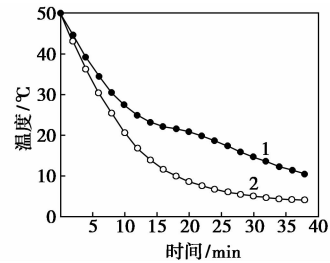
图3 纤维素醚用量对砂浆保水率的影响

由图3可知随着纤维素醚用量的增加,砂浆的保水率增加,稠度增大且施工性有所好转。当掺杂的质量分数为0.2%时,保水效果十分明显,之后趋于平缓;掺杂的质量分数大于0.3%时,砂浆会因黏性太大而不利于施工,并会增加成本。同时浆体内引入大量气体难以排出,使硬化后的砂浆结构疏松,

强度降低。综上所述,纤维素醚的掺杂的质量分数为0.2%~0.3%为宜。

2.5 脱硫石膏基相变砂浆的调温性能

将一定量的相变砂浆和普通保温砂浆分别装入2个容器中,放入50℃水浴锅内,稳定一段时间后置于(4±2)℃的恒温环境中,每隔一段时间进行读数。



1—脱硫石膏基相变砂浆;2—市售普通保温砂浆

图4 脱硫石膏基相变砂浆与普通保温砂浆降温曲线

从图4可以看出,相变砂浆的降温曲线比普通保温砂浆的降温曲线平缓。在22℃之前,相变砂浆与普通保温砂浆的降温趋势相同,此后有一降温平台,这是由于相变材料发生相变,将加热时储存的热量释放出来,延缓温度降低;而普通保温砂浆没有储能功能,只是显热放热,因此降温速率快。这说明将脱硫石膏基相变砂浆用于内墙抹灰,可以延长室内舒适温度的持续时间,减少采暖和空调的开启次数,具有较好的温度调节作用。

3 结语

①当定型相变材料添加的质量分数为15% (BS吸附的质量分数为45%)时,制备的脱硫石膏基相变砂浆综合性能最好;②JMG缓凝剂对脱硫石膏砂浆强度损失较小,适宜添加的质量分数为0.45%;砂浆保水率随着纤维素醚用量的增加而增加,适宜添加的质量分数为0.2%~0.3%;③相变砂浆比普通保温砂浆的降温曲线平缓,具有温度调节功能,实现能源的合理利用。

参考文献

- [1] 马烽,王晓燕,李飞,等. 定形相变储能建筑材料的制备与热性能研究[J]. 材料工程,2010(6):54-58.
- [2] Xiao M, Feng B, Gong K. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2002,43(1):103-108.

(下转第58页)

分别考察 pH 为 2.0、4.0、5.0、6.0、8.0 时 DBT 的脱硫率。实验结果见图 3。

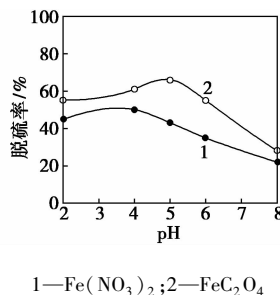


图 3 pH 对 DBT 脱硫率的影响

从图 3 可以看出, pH 对 Fenton 系统的影响较大, pH 过高或过低都不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 当 pH 过高时会抑制式(1)的进行, 使生成 $\cdot\text{OH}$ 的数量减少; 当 pH 过低时, 由式(2)可见, Fe^{3+} 很难被还原为 Fe^{2+} , 而使式(1)中 Fe^{2+} 的供给不足, 也不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生。因此本实验最佳 pH 范围为 3~5, 这与其他文献结果相同。研究表明, Fenton 反应系统的最佳 pH 范围为 3~5, 该范围与有机物种类关系不大。

2.4 反应时间对 DBT 脱硫率的影响

反应时间对 DBT 脱硫率的影响见图 4。随着反应时间的延长, DBT 的脱硫率逐渐增大, 反应 6 h 后几乎反应完全, 经气相色谱检测, 未发现其他产品生成, 水溶液中加入硝酸钡溶液, 有白色沉淀生成, 加盐酸不溶解, 可以判断, DBT 被氧化成 SO_4^{2-} 。

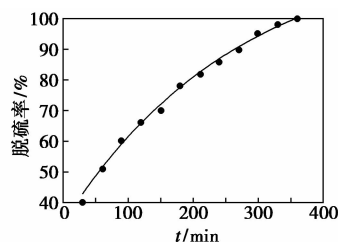


图 4 反应时间对 DBT 脱硫率的影响

3 结语

采用 UV/芬顿系统用于燃料油光氧化脱硫的最优条件为: Fe^{2+} 质量浓度为 12 mg/L, H_2O_2 的体积分数为 20%, 最佳 pH 范围为 3~5。 $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4$ 体系的光催化活性比 Fe^{2+} 体系强, 因为 $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4$ 体系能够强化 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 氧化速率增大, 从而使脱硫率提高。本研究结果为芬顿氧化系统的用途开辟了新的途径, 后期我们利用芬顿试剂的氧化剂和其他材料相结合, 进一步研究其光催化氧化活性。

参考文献

- [1] 吴少林, 谢四才, 杨莉, 等. 几种光催化反应体系中羟基自由基表观生成率的实验研究[J]. 感光科学与光化学, 2006, 24(2): 102-109.
- [2] Janzen E G, Kotake Y, Hinton R D. Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps[J]. Free Radic Biol Med, 1992, 12(2): 169-173.
- [3] Philip A V, Joseph A M. Toxic pollutant destruction comparison of the oxidants potassium permanganate, Fenton's reagent, and chlorine dioxide on the toxicity of substituted phenols[J]. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, 1993, 518: 85-105.
- [4] 程丽华, 黄君礼, 王丽. 草酸铁芬顿、UV 芬顿、暗芬顿降解对硝基酚的效果研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(2): 74-78.
- [5] Ali S A, James R B, Stephen R C. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water[J]. Wat Res, 1997, 31(4): 787-798.
- [6] Richard G Z, Bruce C F, Juerg H. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(2): 313-319.
- [7] 吴少林, 谢四才, 李明俊. Fe^{3+} 草酸盐络合物/ H_2O_2 /日光体系对垃圾渗滤液的处理[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 29-32.
- [8] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 285-289. ■

(上接第 55 页)

- [3] Hasnain S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies: I. Heat storage materials and techniques[J]. Energy Convers, 1998(11): 1127-1138.
- [4] 王永生, 丁秋霞. 利用脱硫石膏生产相变石膏板的研究[J]. 新

型建筑材料, 2010(8): 1-3.

- [5] 梁辰, 闫全英, 王威. 墙体储能用石蜡混合物的配制和储热性能实验研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 916-920.
- [6] 方贵银, 李辉. 复合相变蓄热材料研制及性能分析[J]. 现代化工, 2003, 23(12): 30-33. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿信箱: mci@cheminfo.gov.cn, 增刊投稿信箱: zhaoxy@cheminfo.gov.cn。