文章编号:1674-2974(2025)09-0174-15 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025097

电解锰渣固废制备建筑保温材料实验研究

李洪强[1,2,3†],陈治平[1],钱想想[1],蔡澄汉[1],刘甜甜[1],彭逸喆[1],刘丽芳[4]

[1. 湖南大学 土木工程学院,湖南 长沙 410082;
2. 建筑安全与节能教育部重点实验室(湖南大学),湖南 长沙 410082;
3. 湖南大学 建筑安全与环境国际联合研究中心,湖南 长沙 410082;
4. 湖南科技大学 土木工程学院,湖南 湘潭 411201]

摘 要:针对当前电解锰渣固废的资源化利用不足、工艺复杂、经济附加值较低等问题,为有效消纳和利用电解锰渣,在前期理论分析基础上采用实验的方法,研究了基础原料配比(电解锰渣的质量与电解锰渣及粉煤灰的质量和之比)、碱激发剂配比(水玻璃、氢氧化钠和混合水的用量配比)、发泡剂和稳泡剂的种类与用量等因素对目标保温材料性能的影响.结果表明:基础原料配比和碱激发剂配比均会对SiO_2/Al_2O_3摩尔比、SiO_2/Na_2O摩尔比和水灰比产生影响,进而影响试样的力学性能;基础原料配比为0.7、SiO_2/Al_2O_3摩尔比为4.0、SiO_2/Na_2O摩尔比为2.5、水灰比为0.5时建筑结构材料试样的力学性能最优,其抗压强度为11.15 MPa,密度为1 476 kg/m^3;发泡剂和稳泡剂的种类与用量会对试样的各项性能产生影响,当发泡剂为双氧水,用量为4~6 g,稳泡剂为实验室自制稳泡剂,用量为2 g时,建筑保温材料试样的各项性能最优,其导热系数为0.104~0.131 W/(m·K),抗压强度为0.69~1.49 MPa,密度为433~533 kg/m^3,成本为1 294~1 722 元/m^3.该研究为较大量消纳和利用电解锰渣提供了新思路,在满足保温隔热性能的同时降低建筑能源需求,经进一步优化后具有一定的工程应用价值.

关键词:固体废弃物;电解锰渣;粉煤灰;保温材料;建筑节能

中图分类号:TU111.4 **文献标志码**:A

Experimental Study on the Preparation of Building Insulation Materials Using Electrolytic Manganese Residue Solid Waste

LI Hongqiang[1,2,3†], CHEN Zhiping[1], QIAN Xiangxiang[1], CAI Chenghan[1], LIU Tiantian[1], PENG Yizhe[1], LIU Lifang[4]

[1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of Ministry of Education (Hunan University), Changsha 410082, China;
3. National Center for International Research Collaboration in Building Safety and Environment, Hunan University, Changsha 410082, China;
4. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China]

* **收稿日期**:2024-09-15
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52076070,52008166), National Natural Science Foundation of China(52076070,52008166);湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ30256,2022JJ30139), Natural Science Foundation of Hunan Province(2021JJ30256,2022JJ30139)
作者简介:李洪强(1980—),男,河北唐山人,湖南大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail:lhq@hnu.edu.cn

Abstract: To address the issues of inadequate resource utilization, complex processes, and low economic added value associated with electrolytic manganese residue (EMR) solid waste, in order to effectively consume and utilize EMR, this study utilizes experimental methods, underpinned by preliminary theoretical analysis, to examine the impacts of basic raw material ratios (mass ratio of EMR to the combined mass of EMR and FA), alkaline activator ratios (proportions of water glass, NaOH, and mixed water), and the types and quantities of foaming and stabilizing agents on the performance of the targeted insulation material. The findings indicate that both the basic raw material ratio and the alkaline activator ratio profoundly affect the molar ratios of SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/Na_2O, and liquid/solid mass ratio, significantly influencing the mechanical properties of the samples. Optimal mechanical performance of the construction material samples is achieved with a basic raw material ratio of 0.7, a SiO_2/Al_2O_3 molar ratio of 4.0, a SiO_2/Na_2O molar ratio of 2.5, and a liquid/solid mass ratio of 0.5, resulting in a compressive strength of 11.15 MPa and a density of 1 476 kg/m^3. Furthermore, the type and quantity of foaming and stabilizing agents influence the sample properties significantly; optimal performance of the building insulation material samples occurs when using hydrogen peroxide as the foaming agent (4~6 g) and a laboratory-made stabilizing agent (2 g), achieving a thermal conductivity of 0.104~0.131 W/(m·K), compressive strength of 0.69~1.49 MPa, density of 433~533 kg/m^3, and a cost of 1 294~1 722 CNY/m^3. This study offers new perspectives on the extensive consumption and utilization of EMR, reducing building energy requirements while fulfilling insulation and thermal resistance needs, with considerable potential for engineering applications after further optimization.

Key words: solid waste; electrolytic manganese residue; fly ash; insulation materials; building energy conservation

电解锰渣是金属锰生产过程中产生的主要废弃物[1-2],来源于锰矿中的共伴生元素及电解过程中的添加剂.电解锰渣重金属较多[3],包括镉、铅、锌、镍等具有较高毒性和生物积累性的金属,这些重金属的渗滤液中溶解态锰的浓度远超环境标准,对土壤和地下水体造成了严重污染[4-5].据统计,全球电解锰渣堆积量逐年增加,规模已达数百万吨,对环境和生态系统构成了显著风险[6].在我国的"锰三角"地区(主要包括湖南花垣、贵州松桃和重庆秀山),长期以来因电解锰产业的粗放式发展,面临着严重的环境污染问题[7].为应对这些挑战,我国政府和相关部门陆续出台了一系列政策和措施[8-9],旨在控制和治理锰污染,推动产业绿色转型.

由于电解锰渣具有堆积量大、化学活性低等特点,为解决其带来的环境问题,各国正积极探索其资源化利用和无害化处理技术.严超等[10]对近年来电解锰渣无害化及资源化利用的进展进行了综述,并讨论了制备建筑材料以及沸石分子筛处理等方案的实施效果及存在的问题.Cota 等[11]对硅锰渣及其在碱活化材料中的应用进行了批判性综述,包括碱活化硅锰渣的特性和应用前景等,并得出其具有较高的环境和经济效益.张超等[12]将电解锰渣的处理技术分为安全堆存技术、干法处理技术、火法处理技术及湿法处理技术四大类,并对近年来的有关研究进行了探讨,以寻找在经济、技术、市场等方面同时可行的方案.

研究表明,将电解锰渣用于建材生产、道路基层材料和环保填埋等方面,已经初步取得了一定成效[13].其中作为建材原料,可以较大体量地消纳锰渣,使其变废为宝.王勇等[14]探究了电解锰渣制备蒸压加气混凝土的可能性,结果表明,通过辅以一定的硅砂和其他材料,可制备符合国家标准的蒸压加气混凝土砌块.Zhang 等[15]研究了利用电解锰渣与赤泥互处理所得到的废渣来制备建筑陶瓷砖,合适制备条件为:废渣含量(全文含量均表示质量分数)为56%,烧结温度为 1 150 ℃,保持时间为 1.5 h,抗压强度可达 138.2 MPa.谢子楠等[16]研究了锰渣多孔材料的制备及其对含汞废水的处理能力,结果表明,较优配比为:烧结温度 1 020 ℃、保温时间 60 min、造孔剂为 20% 的碳粉,制备出的材料对含汞废水中汞离子的去除率为 56.5%.Wu 等[17]研究了利用电解锰渣、煤渣和粒化高炉渣协同制备地质聚合物,发现电解

锰渣缩短了浆料的凝结时间,当电解锰渣、煤渣和粒化高炉渣的含量分别为25%、55%和20%时,抗压强度最大,为22.8 MPa. Li等[18]研究了电解锰渣和铅锌冶炼渣制备地质聚合物的抗压强度和重金属固定化效应,结果表明,地质聚合物可用于固定包括Pb和Zn在内的重金属,Pb(NO)含量为1%的地质聚合物7 d抗压强度最高,为28.5 MPa,且重金属固化效果好.

综上所述,利用电解锰渣制备建筑材料能够较好地实现资源化利用,但既有研究大多集中在制备建筑结构材料上,即仅考虑力学性能,而在经济附加值方面仍有提升空间. 本研究重点探索电解锰渣作为建筑保温材料,在消纳锰渣的同时,提高建筑围护结构的保温隔热性能,降低建筑能源需求[19-20]. 同时,本研究还综合考虑了制备成本,以全面评估该方案的可行性和经济价值. 因此,本研究在前期理论研究的基础上,采用实验的方法,探究电解锰渣制备建筑保温材料的应用价值.

1 实验方案

1.1 原 料

研究的实验原料包括基础原料、碱激发剂、稳泡剂和发泡剂四类,现分述如下.

基础原料:电解锰渣、粉煤灰. 电解锰渣取自中国湖南湘西某尾矿区,含水率为25.2%,经烘干及研磨后备用,其成分构成见表1. 粉煤灰取自中国湖南长沙某热电厂,经烘干及研磨后备用,其成分构成见表2.

表1 电解锰渣的成分构成

Tab.1 The composition of electrolytic manganese residue

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
SiO_2	21.03	MnO	8.84
Al_2O_3	7.04	PbO	0.05
CaO	12.53	ZnO	0.07
K_2O	2.27	Fe_2O_3	9.40
Na_2O	0.52	V_2O_5	0.07
SO_3	32.92	其他	5.26

由表1及表2可知,电解锰渣和粉煤灰中SiO_2及Al_2O_3的含量较高,二者经过碱激发生成的胶体在养护后具有较高的力学强度[21]. 由于基础原料具有较多的CaO,硬化速度较快,可适当缩短养护时间,减少养护所需能耗从而降低生产成本.

表2 粉煤灰的成分构成

Tab.2 The composition of fly ash

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
SiO_2	39.84	MnO	0.19
Al_2O_3	29.95	ZnO	0.11
CaO	9.68	Fe_2O_3	10.15
K_2O	1.48	CuO	0.05
Na_2O	1.12	Y_2O_3	0.05
SO_3	2.96	其他	4.42

碱激发剂:由水玻璃、氢氧化钠和混合水按一定比例搅拌均匀后静置24 h制备而成. 碱激发剂可以破坏硅铝酸盐结构,使得硅氧键和铝氧键断键,形成硅氧四面体或铝氧四面体,再进行缩聚,形成聚合度较低的胶体(主要是C—S—H凝胶),低聚态凝胶进一步缩聚,形成Si—O—Al三维网状结构,养护成型后强度较高. 水玻璃($Na_2O\cdot nSiO_2\cdot mH_2O$,硅酸钠溶液),市售工业级,模数$n$=2.37,固含量为42.5%. 氢氧化钠,市售分析纯,白色颗粒.

发泡剂:双氧水、铝粉、过碳酸钠. 保温材料一般为疏松多孔结构,需对实心材料进行发泡,以降低导热系数及密度[22],因此选取了3种发泡剂进行实验. 双氧水,质量分数为30%. 铝粉,质量分数为99.7%. 过碳酸钠($2Na_2CO_3\cdot 3H_2O_2$),工业纯质量分数为13.5%,白色颗粒.

稳泡剂:实验室自制稳泡剂,主要成分为硬脂酸钠($C_{17}H_{35}COONa$).

1.2 制备流程

本研究目标在于探索电解锰渣制备建筑保温材料的可行性,为了更好地了解电解锰渣的理化性质以及关键参数的影响,首先开展建筑结构材料的实验研究,再开展建筑保温材料的实验研究.

建筑结构材料的制备流程如下:

1)浆料制备:浆料制备过程包含两个操作步骤,即碱激发剂配置及基础原料混合. 碱激发剂由水玻璃、氢氧化钠以及混合水按实验配比均匀混合,静置24 h后制备而成. 基础原料由预处理(干燥、研磨等)后的电解锰渣和粉煤灰按一定比例均匀混合而成.

2)反应与注模:静置24 h后的碱激发剂与基础原料按照特定比例混合,放入搅拌器中按300 r/min的速度搅拌5 min,经碱激发反应形成地质聚合物浆料. 将制备好的浆体倒入刷好硅油的硅胶模具中,并盖上保鲜膜,即完成注模过程.

3)养护过程:将注模后的模具放入养护箱中进

行养护,养护过程分为两个阶段,即常温(25 ℃)养护阶段以及中温(70 ℃)养护阶段,养护时间分别为1 d与2 d.

4)脱模与干燥:养护完成后进行脱模,再将脱模后的材料放入干燥箱中,在45 ℃温度下干燥7 d后取出.

5)磨平待用:用砂纸将材料各面打磨平整,得到建筑结构材料,经密封保存后待用.

建筑保温材料的制备流程(图1)与上述制备建筑结构材料流程类似,差异性如下:

①搅拌时间:反应与注模过程中,碱激发剂与基础原料按照特定比例混合,放入搅拌器后按300 r/min的速度搅拌3 min.

②稳泡与发泡:在上述反应与注模过程中,增加稳泡与发泡过程,先将一定量的稳泡剂加入前述地质聚合物浆料中,按300 r/min的速度搅拌2 min. 再加入一定量的发泡剂,以300 r/min的速度搅拌一段时间(加入不同发泡剂的搅拌时间不尽相同),得到发泡地质聚合物浆料.

后续流程与上述制备建筑结构材料相同,包括养护过程、脱模与干燥、磨平待用,得到建筑保温材料.本研究严格按照上述制备流程进行,需要说明的是,在实际工程运用中,若制备工期紧张,可适当缩短脱模与干燥过程中的干燥时间.

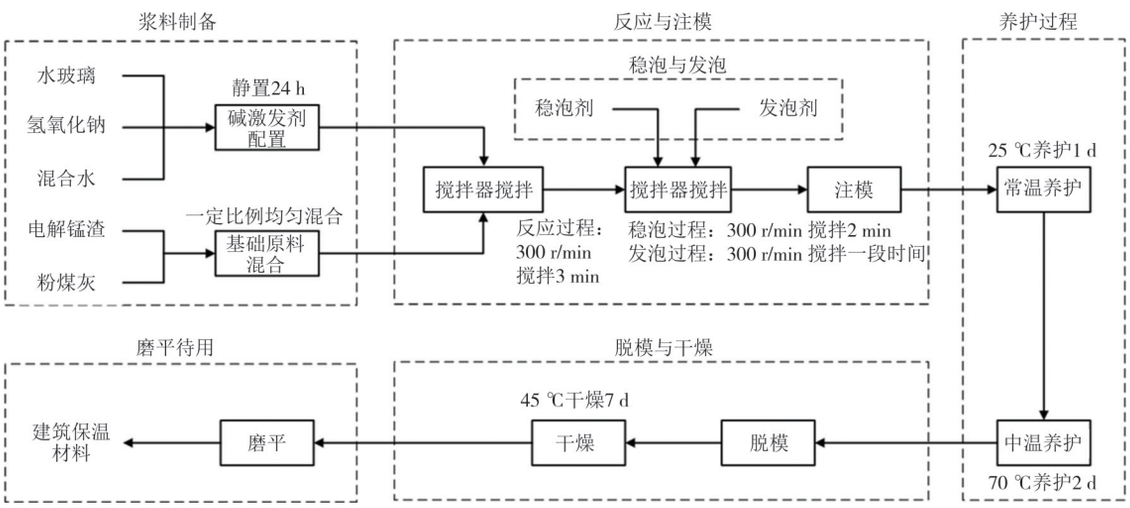


图1　建筑保温材料制备流程图

Fig.1　Preparation process of building insulation materials

1.3　评价指标及测试方法

本研究的主要测试内容包括抗压强度、密度和导热系数,所有测试均遵循相关标准进行.此外,还对成本进行计算,在满足性能的同时减少造价.

1.3.1　力学指标及测试方法

抗压强度:使用WDW-50型万能压力试验机(量程为0~50 kN),依照《无机硬质绝热制品试验方法》(GB/T 5486—2008)的方法进行测试.

密度:依照《无机硬质绝热制品试验方法》(GB/T 5486—2008)的方法,计算试样密度.

1.3.2　热学指标及测试方法

导热系数:采用DRE-Ⅲ型导热系数测试仪测试样品的导热系数,其测试依据为瞬态平面热源法,参考标准为ISO 22007-2:2022,精度为3%,测量范围为0.005~400 W/(m·K).

1.3.3　经济指标及计算方法

在实验中,通过统计制备某配方建筑保温材料试样所需的各原材料成本,并结合该配方下制备出的试样总体积,折算出制备每立方米试样所需原材料的成本.

2　建筑结构材料制备及分析

本研究目的在于有效消纳与利用电解锰渣,因此以基础原料配比w_m(电解锰渣的质量与电解锰渣及粉煤灰的质量和之比)作为关键参数,探究电解锰渣掺入量对目标材料性能的影响.

选取基础原料配比w_m(0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0)6个梯度值,分别研究其在不同条件下对性能的影响.本文所述的建筑保温材料是由建筑结构材料经发泡工艺制备而成的,需要保证建筑结构材料性能优异,故首先开展建筑结构材料性能的研究.

SiO_2/Al_2O_3摩尔比(ε_a)、SiO_2/Na_2O摩尔比(ε_b)、水

灰比(ε_c)是影响建筑结构材料性能的关键因素[23-24],特别是对抗压强度和密度产生显著性影响.因此,实验采用控制变量法,着重考虑这3个因素对结构材料性能的影响.

由表1及表2可知,所用基础原料中含有SiO_2和Al_2O_3,会对ε_a及ε_b产生影响.随着w_m升高,ε_a逐渐升高,ε_b逐渐降低.

碱激发剂也会对ε_a、ε_b和ε_c产生影响.水玻璃中含有SiO_2和Na_2O,氢氧化钠理论上可以转化为Na_2O,碱激发剂中的混合水可以调整水灰比.具体而言,水玻璃用量增加,ε_a和ε_c升高,ε_b降低;氢氧化钠用量增加,ε_b和ε_c降低;混合水用量增加,ε_c升高.

因此,对建筑结构材料性能的研究包含基础原料配比对试样性能的影响和碱激发剂配比对试样性能的影响两部分.

2.1 基础原料配比对试样性能影响特性

基于1.2节所述建筑结构材料制备工艺,开展基础原料配比w_m(0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0)变化引起SiO_2/Al_2O_3摩尔比(ε_a)或SiO_2/Na_2O摩尔比(ε_b)变化,进而对试样性能影响特性的研究.

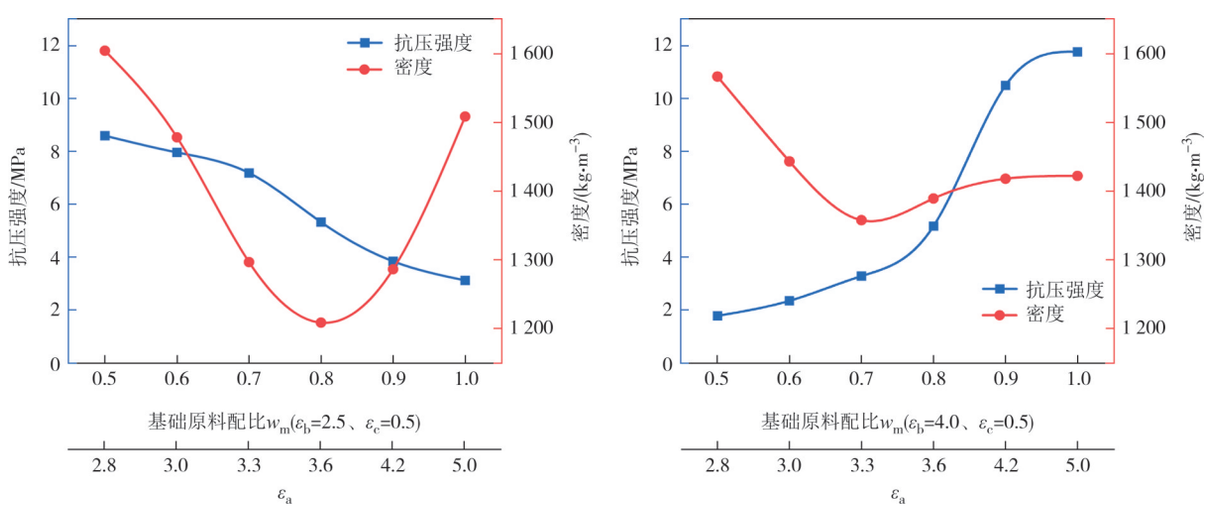
2.1.1 基础原料配比变化引起SiO_2/Al_2O_3摩尔比变化对试样性能影响特性

在不同基础原料配比(w_m)下,SiO_2/Al_2O_3摩尔比(ε_a)的取值存在上下限,限制了实验方案的设计.例如,当w_m=0.7,不加入水玻璃时,ε_a=3.2,但加入水玻璃至ε_a=5.5后,搅拌时浆料迅速固化,不能继续搅拌或倒入模具,无法开展ε_a=8.0的实验;当w_m=1.0,不加入水玻璃时,ε_a=5.0,无法开展ε_a=3.5的实验.因此,本实验仅考虑随着w_m从0.5升高到1.0,ε_a从2.8升高到5.0的情况.

SiO_2/Na_2O摩尔比(ε_b)不同,w_m变化引起ε_a变化对试样性能影响差异显著,考虑ε_b=2.5、ε_b=4.0两种情况.

w_m改变对水灰比(ε_c)的影响较小.结合前期实验较优配方,选取ε_c=0.5进行实验.

在ε_b=2.5、ε_c=0.5或ε_b=4.0、ε_c=0.5的条件下,w_m(0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0)变化引起ε_a变化对抗压强度和密度的影响分别如图2(a)、图2(b)所示.



(a)ε_b=2.5、ε_c=0.5时 (b)ε_b=4.0、ε_c=0.5时

图2 基础原料配比引起ε_a对抗压强度和密度的影响

Fig.2 The effect of ε_a caused by basic raw material ratio on the compressive strength and density

由图2(a)可知,随着基础原料配比由0.5升高到1.0,试样的抗压强度由8.60 MPa降低至3.12 MPa;随着基础原料配比的升高,密度呈现先降低后升高的趋势,其最小值为1 208 kg/m^3.

抗压强度逐渐降低可能是由于,电解锰渣活性比粉煤灰低,随着w_m升高,整体活性降低,碱激发反应更弱.密度降低可能是因为,碱激发作用更弱,地聚物结构更松散;密度升高可能是因为,电解锰渣掺量升高,其密度高于粉煤灰密度.

由图2(b)可知,随着基础原料配比由0.5升高到1.0,试样的抗压强度由1.78 MPa升高至11.77 MPa;随着基础原料配比的升高,密度呈现先降低后升高的趋势,其最小值为1 358 kg/m^3.

抗压强度逐渐升高可能是由于,随着w_m升高,粉煤灰掺量降低,解聚过程更慢,缩聚反应更充分.当w_m=1.0时,解聚与缩聚过程达到动态平衡,抗压强度

较高.密度变化原因与ε_b=2.5时相同.

综合图2(a)及图2(b)可以看出,w_m变化所导致的ε_a变化对抗压强度的影响受ε_b影响显著.当ε_b=2.5时,随着w_m升高,抗压强度逐渐降低;当ε_b=4.0时,随着w_m升高,抗压强度逐渐升高.

2.1.2　基础原料配比变化引起SiO_2/Na_2O摩尔比变化对试样性能影响特性

实验表明,不同ε_a下,w_m变化引起ε_b变化对试样性能的影响有一定差异.由于2.1.1节所述原因,仅考虑ε_a=5.0的情况.

实验发现,ε_b的取值也存在一定限制.例如,当w_m=0.5、ε_a=5.0时,若ε_b=2.0,则可正常搅拌并注入模具,且浆料较稀;而当ε_b=3.5时,浆料快速固化,无法搅拌及注模.由此,本实验仅考虑随着w_m从0.5升高到1.0,ε_b从2.1降低到1.4的情况.

w_m的改变不会对ε_c产生较大影响.综合前期实验较优配方,选取ε_c=0.5进行实验.

在ε_a=5.0、ε_c=0.5的条件下,w_m(0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0)变化引起ε_b变化对试样抗压强度和密度的影响如图3所示.

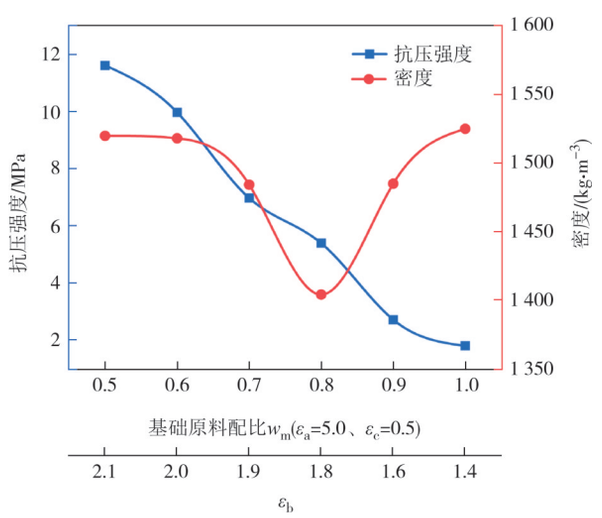


图3　基础原料配比引起ε_b对抗压强度和密度的影响

Fig.3　The effect of ε_b caused by basic raw material ratio on the compressive strength and density

由图3可知,随着基础原料配比由0.5升高到1.0,试样的抗压强度由11.61 MPa降低至1.79 MPa;随着基础原料配比的升高,密度呈现先降低后升高的趋势,其最小值为1 404 kg/m^3.抗压强度和密度的变化原因与2.1.1节所述类似,此处不再赘述.

2.2　碱激发剂配比对试样性能影响特性

基于1.2节所述建筑结构材料制备工艺,开展不同基础原料配比w_m(0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0)时,碱激发剂配比w_n(水玻璃、氢氧化钠和混合水用量配比)变化引起ε_a、ε_b和ε_c变化对试样性能影响特性的研究.具体包括:水玻璃用量变化引起ε_a变化、氢氧化钠用量变化引起ε_b变化、混合水用量变化引起ε_c变化对试样性能影响特性.

2.2.1　水玻璃用量变化引起ε_a变化对试样性能影响特性

不同基础原料配比w_m和水玻璃用量变化引起ε_a取值存在上下限.一方面,不同w_m的SiO_2和Al_2O_3含量不同,未添加碱激发剂时ε_a有所差异;另一方面,加入的水玻璃量较多时,仍会出现如2.1节所述的浆料固化问题.

不同ε_b下,水玻璃用量变化引起ε_a变化对试样性能有显著差异.本实验中,分别考虑了ε_b为2.5和4.0两种情况.

水玻璃用量会对ε_c的值产生影响.通过调节混合水的用量,控制ε_c=0.5

图4(a)及图4(b)显示了w_m分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0时,ε_b=2.5、ε_c=0.5或ε_b=4.0、ε_c=0.5时,水玻璃用量引起ε_a对抗压强度的影响.

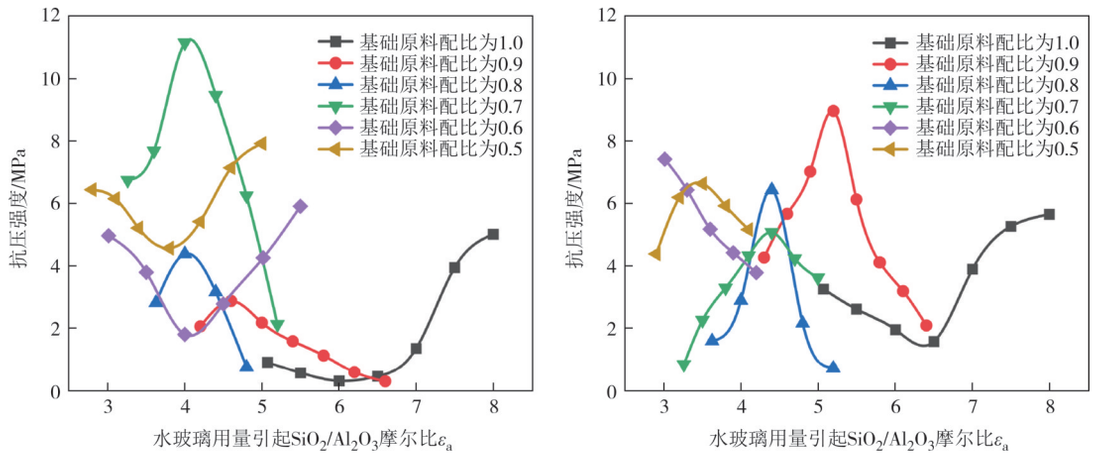
由图4(a)可知,ε_b=2.5、ε_c=0.5时,不同w_m下,水玻璃用量变化引起ε_a变化对抗压强度的影响有显著性差异.抗压强度最大值在w_m=0.7、ε_a=4.0、ε_b=2.5、ε_c=0.5时取得,为11.15 MPa.

抗压强度先升高后降低可能是因为:水玻璃能提供基础原料较难溶出的[SiO_4],并与[AlO_4]快速发生缩聚反应,使得前期力学性能较高.当水玻璃用量达到一定值时,[SiO_4]较多,胶凝材料包裹基础原料,延缓解聚-缩聚反应,使得抗压强度降低.

抗压强度先降低后升高可能是因为:水玻璃用量较少时,前期快速生成的胶凝材料包裹原料,阻碍了反应的发生.随着水玻璃用量进一步增加,体系被稀释,该情况得到缓解.

由图4(b)可知,ε_b=4.0、ε_c=0.5时,不同w_m下水玻璃用量变化引起ε_a变化对抗压强度的影响与ε_b=2.5时存在一定的差异性.

w_m为0.7~1.0、ε_b=4.0时,水玻璃用量变化引起ε_a变化对抗压强度的影响与ε_b=2.5时的趋势基本一致,但数值有所差异.以w_m=0.8为例,抗压强度均呈现先上升后下降的变化趋势,但ε_b=2.5时最大值为4.38 MPa,ε_b=4.0时则为6.43 MPa.当w_m=0.6、ε_b=4.0时,随着水玻璃用量增加引起ε_a升高,抗压强度逐渐降低,与ε_b=2.5时先降低后升高的趋势不尽相同,这



(a)ε_b=2.5、ε_c=0.5时　(b)ε_b=4.0、ε_c=0.5时

图4　水玻璃用量引起ε_a对抗压强度的影响

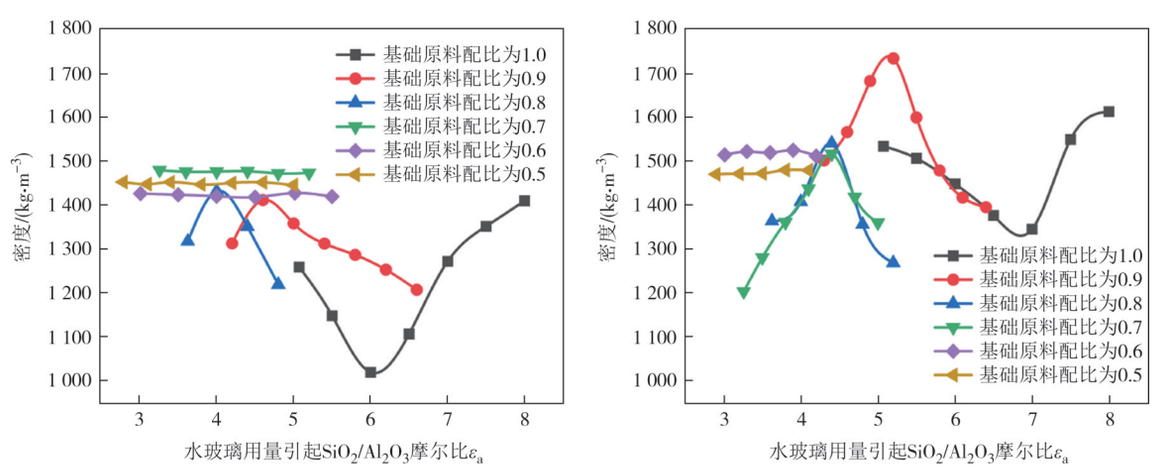
Fig.4　The effect of ε_a caused by the amount of water glass on the compressive strength

可能是由于2.1.2节所述的浆料固化原因,导致实验区间受限,无法进行ε_a更高的实验. 当w_m=0.5、ε_b=4.0时,随着水玻璃用量增加引起ε_a升高,抗压强度先升高后降低,与ε_b=2.5时先降低后升高的趋势存在显著差异.这可能是因为,ε_b=4.0时碱激发剂中添加的NaOH比ε_b=2.5时少,碱激发作用不够强烈,解聚过程较慢,而缩聚过程不受影响,因此变化趋势差异显著.

比较图4(a)及图4(b)可以看出,不同ε_b下水玻璃用量变化引起ε_a变化对抗压强度的影响与w_m有关. 例如,当w_m=0.8、ε_b=4.0时,抗压强度的最大值(6.43 MPa)与ε_b=2.5时(4.38 MPa)相比,提高了46.8%;w_m=0.7、ε_b=2.5时抗压强度的最大值(11.15 MPa)与ε_b=4.0时(5.06 MPa)相比,降低了54.6%. 这表明,当w_m较高时,需要较高的ε_b才能达到解聚-缩聚的动态平衡,使抗压强度较高. 但是,较高的ε_b意味着氢氧化钠用量较少,碱激发作用不强烈. 实验观察发现,按照ε_b=4.0制备的试样,在养护完成后置于室温静置3 d,会表现出明显的吸湿性,吸湿后试样出现严重开裂,耐久性差.

图5(a)及图5(b)显示了w_m分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0时,ε_b=2.5、ε_c=0.5或ε_b=4.0、ε_c=0.5时,水玻璃用量变化引起ε_a变化对密度的影响.

由图5(a)可知,当ε_b=2.5、ε_c=0.5时,不同w_m下,水玻璃用量变化引起ε_a变化对与密度的影响差异显著.



(a)ε_b=2.5、ε_c=0.5时　(b)ε_b=4.0、ε_c=0.5时

图5　水玻璃用量引起ε_a对密度的影响

Fig.5　The effect of ε_a caused by the amount of water glass on the density

单独来看,水玻璃用量变化引起ε_a变化对密度的影响与w_m直接相关,且变化趋势不尽相同. 试样密度先降低后升高可能是因为:随着水玻璃用量增加引起SiO_2/Al_2O_3摩尔比增加,未反应的原料被胶凝

材料包裹,物质颗粒间隙大;当水玻璃用量增加引起SiO_2/Al_2O_3摩尔比继续升高时,生成更多的胶凝材料填充物质颗粒间隙,物质结合更为紧密,密度逐渐升高.试样密度先升高后降低的原因与上述相反.试样密度基本不变可能是因为解聚与缩聚过程相对平衡,不会对试样的密度产生较大影响.

整体来看,向电解锰渣中适当掺入粉煤灰会在一定程度上提高试样的密度(w_m=1.0、ε_a=5.0、ρ=1 259 kg/m^3;w_m=0.9、ε_a=5.0、ρ=1 358 kg/m^3;w_m=0.5、ε_a=5.0、ρ=1 445 kg/m^3),当粉煤灰掺量达到一定量时密度变化不显著(w_m=0.7、ε_a=4.0、ρ=1 476 kg/m^3;w_m=0.6、ε_a=4.0、ρ=1 420 kg/m^3;w_m=0.5、ε_a=4.2、ρ=1 451 kg/m^3).

由图5(b)可知,ε_b=4.0、ε_c=0.5时,不同w_m下,水玻璃用量变化引起ε_a变化对密度的影响与ε_b=2.5时存在一定的差异性.

ε_b=4.0时,除w_m=0.7外,水玻璃用量变化引起ε_a变化对密度的影响与ε_b=2.5相比,趋势基本一致,但数值有所差异.以w_m=0.8为例,密度均先升高后降低,但ε_b=2.5时最大值为1 432 kg/m^3;ε_b=4.0时,最大值则为1 539 kg/m^3.这可能是因为,w_m为0.8~1.0时,需要较高的ε_b才能达到解聚-缩聚的动态平衡,物质之间结合得更为紧密,因此密度与ε_b=2.5时相比有所升高.当w_m为0.7、ε_b=4.0时,解聚速度较慢,而缩聚并包裹原料的速度基本不变,密度先升高后降低.w_m分别为0.6和0.5时,碱激发作用基本恒定,反应过程相对平衡,密度变化不大.

从图5(a)及图5(b)可以看出,ε_b=4.0时,试样密度最大值与ε_b=2.5时相比均朝着ε_a增大的方向移动.以w_m=0.8为例,ε_b=2.5时密度最大值在ε_a=4.0时取得,而ε_b=4.0时则在ε_a=4.4时取得.

2.2.2　氢氧化钠用量变化引起ε_b变化对试样性能影响特性

基础原料配比w_m不同时,不同ε_a下氢氧化钠用量变化引起ε_b变化对试样性能的影响有显著差异.由于2.1.1节所述原因,仅考虑了ε_a=5.0的情况.

当w_m较低时,ε_b较高会导致浆料较稠,出现2.1.2节所述浆料固化问题.

本节通过调节混合水的用量,在控制水灰比ε_c为0.5的情况下进行实验.

ε_a=5.0、ε_c=0.5时,在w_m分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0的情况下,氢氧化钠用量变化引起ε_b变化对抗压强度和密度的影响分别如图6、图7所示.

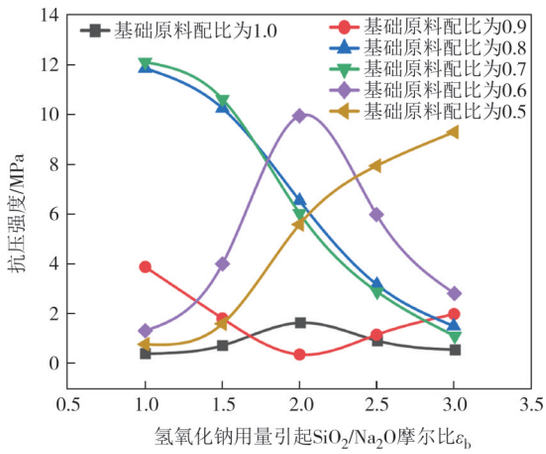


图6　氢氧化钠用量引起ε_b对抗压强度的影响(ε_a=5.0、ε_c=0.5)

Fig.6　The effect of ε_b caused by the amount of NaOH on the compressive strength (ε_a=5.0、ε_c=0.5)

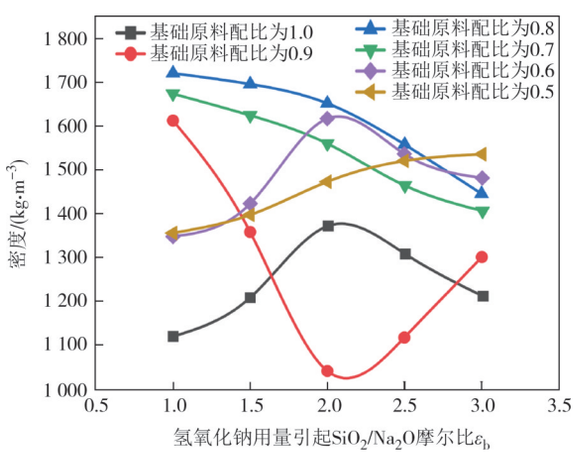


图7　氢氧化钠用量引起ε_b对密度的影响(ε_a=5.0、ε_c=0.5)

Fig.7　The effect of ε_b caused by the amount of NaOH on the density(ε_a=5.0、ε_c=0.5)

由图6可知,ε_a=5.0、ε_c=0.5时,不同w_m下,氢氧化钠用量变化引起ε_b变化对抗压强度的影响有显著性差异.抗压强度最大值在w_m=0.7、ε_a=5.0、ε_b=1.0、ε_c=0.5时取得,为12.12 MPa.

抗压强度升高可能是因为:其一,氢氧化钠水解产生的OH^-离子较多,对硅铝酸盐结构具有较强的破坏力,使其迅速结合阳离子形成C—S—H凝胶,再进行缩聚形成强度较高的三维网状结构;其二,C—S—H凝胶容易附着在基础原料表面,形成屏蔽层阻碍反应进行,而OH^-离子对屏蔽层有强烈的侵蚀作用,反应进行得比较彻底,强度较高.抗压强度降低也有两方面原因:一方面,当氢氧化钠较少时,碱激发效果不佳,因此抗压强度低;另一方面,当氢氧化钠较多时,OH^-离子过量,导致介电性能较差,还会产生钝化作用及泛碱现象,影响耐久性.

由图7可知,当ε_a=5.0、ε_c=0.5时,不同w_m下,氢氧化钠用量变化引起ε_b变化对密度的影响有显著差异.密度最大值在w_m=0.8、ε_a=5.0、ε_b=1.0、ε_c=0.5时取得,为 1 721 kg/m^3.

密度升高可能是因为:碱激发作用解聚的胶凝材料填充物质颗粒间隙,材料结构更紧密,密度较高.密度降低可能是因为:一方面,氢氧化钠较少时,碱激发效果不佳,试样仅通过简单的黏结而成型,地质聚合物含量较少,密度较低;另一方面,氢氧化钠较多时,解聚作用较强,生成的胶凝材料包裹原料,物质颗粒间隙大,反应不充分,密度相对较低.

2.2.3 混合水用量变化引起ε_c变化对试样性能影响特性

实验发现,不同ε_a及ε_b对ε_c的变化趋势影响不大,本研究仅考虑ε_a=5.0、ε_b=2.5的情况.当w_m分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0时,混合水用量变化引起ε_c变化对抗压强度和密度的影响分别如图8、图9所示.

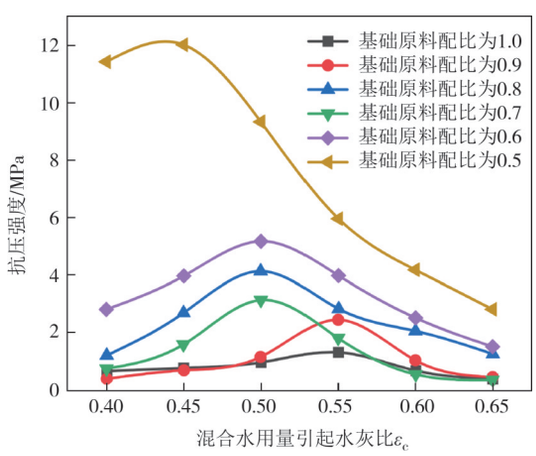


图8 混合水用量引起ε_c对抗压强度的影响(ε_a=5.0、ε_b=2.5)

Fig.8 The effect of ε_c caused by the amount of water on the compressive strength (ε_a=5.0、ε_b=2.5)

由图8及图9可知,ε_a=5.0、ε_b=2.5时,不同w_m下,混合水用量增加引起ε_c升高对抗压强度和密度的变化趋势均为先升高后降低.抗压强度最大值在w_m=0.5、ε_a=5.0、ε_b=2.5、ε_c=0.45时取得,为12.02 MPa;密度最大值在w_m=0.5、ε_a=5.0、ε_b=2.5、ε_c=0.50时取得,为1 605 kg/m^3.

从图8及图9还可以看出,随着w_m降低,抗压强度和密度的最大值向着水灰比减小的方向移动.例如,当ε_a=5.0、ε_b=2.5、w_m=1.0时,抗压强度和密度最大值在ε_c=0.55时取得;当w_m=0.5时,抗压强度最大值

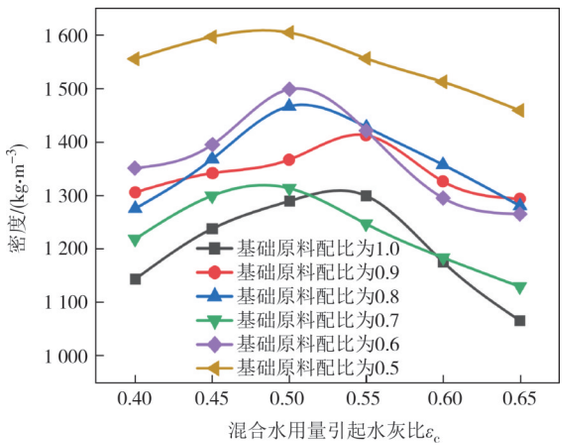


图9 混合水用量引起ε_c对密度的影响(ε_a=5.0、ε_b=2.5)

Fig.9 The effect of ε_c caused by the amount of water on the density (ε_a=5.0、ε_b=2.5)

在ε_c=0.45时取得,密度最大值在ε_c=0.50时取得.其原因在于:粉煤灰基地质聚合物的水灰比为0.09~0.35,而电解锰渣的吸湿性强,随着w_m降低,需要的水分减少,所需水灰比逐渐下降.

3 建筑保温材料制备及分析

本研究中,为制备疏松多孔的建筑保温材料,需要对实心的结构性材料采取发泡工艺,调节发泡剂用量来保证孔隙大小,降低导热系数及密度.为保证发泡的孔隙均匀,还需对稳泡剂用量进行研究.选取双氧水、铝粉、过碳酸钠3种发泡剂,以及实验室自制稳泡剂,分别研究其用量对试样性能的影响,并估算其制备成本.预实验中,稳泡剂用量为2 g时稳泡效果最佳.建筑保温材料制备的实验配比及结果见表3.

需要说明的是,对于制备的结构材料而言,其成本较高,研究仅为保证保温材料性能.只有在发泡制备成保温材料后,成本才具有工业化制备的可行性.因此,本研究只考虑了保温材料成本.

3.1 发泡剂对试样性能影响特性

本研究选取了双氧水、铝粉、过碳酸钠3种发泡剂进行实验.铝粉作为工业上常用的发泡剂,在碱性条件下发泡效果较好,但产物为氢气且成本较高,其与碱反应的化学方程式如式(1)所示.

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2 \uparrow \quad (1)$$

双氧水作为一种发泡剂,其中的过氧化氢可在常温下缓慢分解为氧气和水,如式(2)所示.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow \quad (2)$$

表 3　建筑保温材料制备实验配比及结果

Tab.3　The experimental ratios and results for the preparation of the building insulation materials

组别	w_m	ε_a	ε_b	ε_c	发泡剂种类	发泡剂用量/g	稳泡剂用量/g	导热系数/(W·m^{-1}·K^{-1})	抗压强度/MPa	密度/(kg·m^{-3})	成本/(元·m^{-3})
HP-1	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	2	2	0.158	2.40	635	2 114
HP-2	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	4	2	0.131	1.49	533	1 722
HP-3	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	6	2	0.104	0.69	433	1 294
HP-4	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	8	2	0.079	0.37	336	1 343
AP-1	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.25	2	0.191	3.35	1 096	2 409
AP-2	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.50	2	0.164	0.98	1 004	2 635
AP-3	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.75	2	0.157	1.12	967	2 734
AP-4	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	1	2	0.175	1.78	1 039	2 883
SP-1	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	5	2	0.256	1.12	805	1 943
SP-2	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	15	2	0.154	0.55	606	1 759
SP-3	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	25	2	0.122	0.34	509	1 646
SP-4	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	35	2	0.106	0.26	407	1 449
HP-FS-1	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	6	1	0.125	0.79	538	1 531
HP-FS-2	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	6	1.5	0.116	0.56	493	1 347
HP-FS-3	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	6	2	0.109	0.50	454	1 243
HP-FS-4	0.5	3.9	2.5	0.5	双氧水	6	2.5	0.115	0.62	475	1 308
AP-FS-1	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.75	1	0.171	2.20	859	2 208
AP-FS-2	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.75	1.5	0.157	1.26	799	2 485
AP-FS-3	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.75	2	0.149	0.97	727	2 641
AP-FS-4	0.5	3.9	2.5	0.5	铝粉	0.75	2.5	0.164	1.19	766	2 740
SP-FS-1	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	25	1	0.256	1.12	805	2 559
SP-FS-2	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	25	1.5	0.184	0.57	606	2 079
SP-FS-3	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	25	2	0.132	0.36	539	1 755
SP-FS-4	0.5	3.9	2.5	0.5	过碳酸钠	25	2.5	0.106	0.54	407	1 898

注:HP指双氧水用量的实验分组,AP指铝粉用量的实验分组,SP指过碳酸钠用量的实验分组;HP-FS指双氧水发泡时稳泡剂用量的实验分组,AP-FS指铝粉发泡时稳泡剂用量的实验分组,SP-FS指过碳酸钠发泡时稳泡剂用量的实验分组.

过氧化氢的稳定性较差,在低温时分解较慢,在碱性条件下或加热至 153 ℃以上能快速分解,并放出大量的热. MnO_2及许多重金属离子如铁、锰、铜等离子存在时,对过氧化氢分解起催化作用. 由表 1 可知,电解锰渣中含有较多的重金属离子,过氧化氢的分解速率会急剧加快. 因此,传统的双氧水发泡会受到一定的影响,故而选取了过碳酸钠作为缓释发泡剂代替. 过碳酸钠($2Na_2CO_3·3H_2O_2$)在反应中会逐渐分解为碳酸钠和过氧化氢,如式(3)所示,然后过氧化氢再按式(2)分解成氧气和水.

$$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 3H_2O_2 \qquad (3)$$

基于 1.2 节所述制备流程,选取了 w_m=0.5、ε_a=3.9、ε_b=2.5、ε_c=0.5,开展双氧水、铝粉、过碳酸钠 3 种发泡剂用量对试样性能影响特性的研究. 在预实验中,实验室自制稳泡剂的稳泡效果最佳,其用量为基础原料总质量的 1%,即 2 g.

3.1.1　双氧水用量对试样性能影响特性

由于电解锰渣中重金属离子对双氧水的催化作用显著,采用双氧水进行发泡时,加入发泡剂后的搅拌时间为 15 s. 双氧水用量 W_1 对导热系数、抗压强度、密度和生产单位体积保温材料所需成本的影响如图 10 所示.

由图 10 可知,随着双氧水用量的增加,试样的导热系数、抗压强度、密度呈现逐渐降低的趋势,而成本呈现先降低后升高的趋势.

随着双氧水用量增加,发泡效果显著,孔隙率升高,因此导热系数、抗压强度和密度逐渐降低. 成本降低的主要原因是:当双氧水用量较少时发泡不显著,体积膨胀率较低,生产单位体积试样所需原材料的成本较高. 随着双氧水用量增加,体积膨胀率提升,成本降低,当双氧水用量增加到 6 g 时,体积膨胀率最高,成本达到最小值. 成本随后开始升高的原因在于,双氧水用量较多,稳泡剂用量相对较少,无法

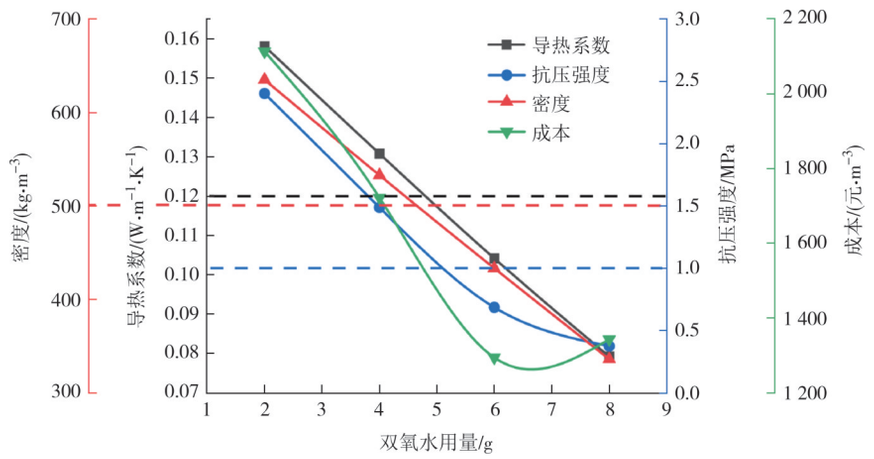


图 10 双氧水用量对试样性能的影响

Fig.10 The effect of hydrogen peroxide on the properties of building insulation materials

维持孔隙的存在,部分气孔塌陷,体积膨胀率提升不显著,导致成本提高.

综合来看,双氧水的用量在4~6 g内较优,其导热系数为0.104~0.131 W/(m·K),抗压强度为0.69~1.49 MPa,密度为433~533 kg/m^3,成本为1 294~1 722 元/m^3.

3.1.2 铝粉用量对试样性能影响特性

采用铝粉进行发泡时,加入发泡剂后的搅拌时间为60 s. 铝粉用量W_2对试样导热系数、抗压强度、密度和生产单位体积保温材料所需成本的影响如图11所示.

由图11可知,铝粉用量W_2对导热系数λ、抗压强度σ、密度ρ和成本k影响显著. 随着铝粉用量的增加,试样的导热系数、抗压强度、密度呈现先降低后升高的趋势,而成本呈现逐渐升高的趋势.

随着铝粉用量增加,发泡更显著,孔隙率更高,导热系数、抗压强度和密度逐渐下降. 当铝粉含量达到0.50~0.75 g时,导热系数、抗压强度和密度均达到较低值,然后开始上升,这是因为部分气孔连通或坍塌. 成本逐渐升高主要是因为铝粉与碱反应产气较慢,浆料固化前无法产生较多气孔,体积膨胀率增长慢,而铝粉单价很高,因此成本较高.

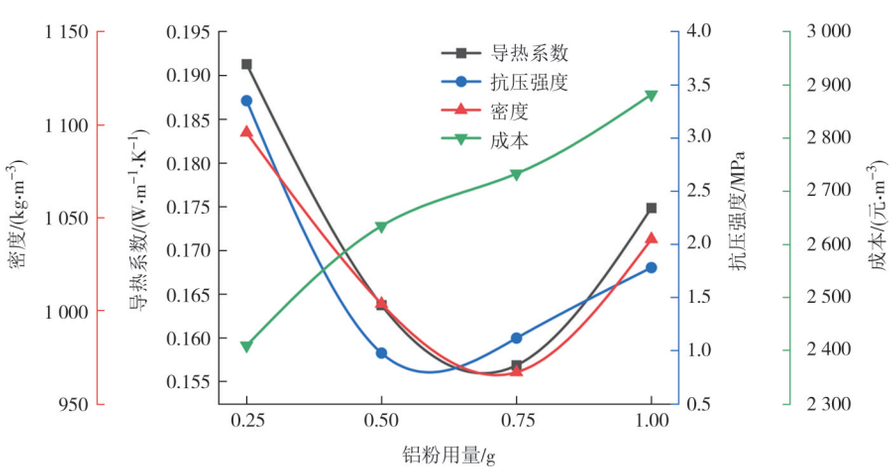


图 11 铝粉用量对试样性能的影响

Fig.11 The effect of aluminum powder on the properties of building insulation materials

综合来看,采用铝粉作为发泡剂还存在较大的优化空间,铝粉的用量在0.50~0.75 g内较优,制备出的试样导热系数为0.157~0.164 W/(m·K),抗压强度为0.98~1.12 MPa,密度为967~1 004 kg/m^3,成本为2 635~2 734 元/m^3.

3.1.3 过碳酸钠用量对试样性能影响特性

采用过碳酸钠进行发泡时,加入发泡剂后的搅拌时间为60 s. 在本实验中,过碳酸钠用量W_3对试样导热系数、抗压强度、密度和生产单位体积保温材料所需成本的影响如图12所示.

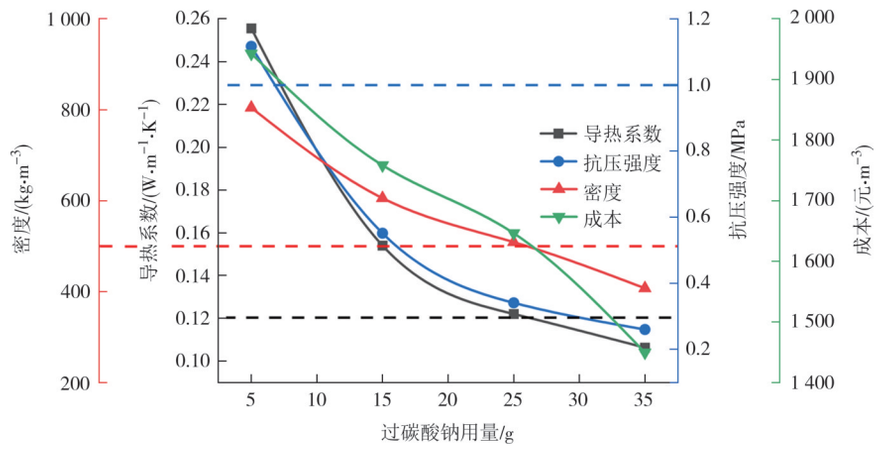


图 12　过碳酸钠用量对试样性能的影响

Fig.12　The effect of sodium percarbonate on the properties of building insulation materials

由图 12 可知,过碳酸钠用量 W_3 对导热系数 λ、抗压强度 σ、密度 ρ 和成本 k 影响显著. 随着过碳酸钠用量的增加,导热系数、抗压强度、密度和成本均呈现逐渐降低的趋势.

当过碳酸钠用量较少时,分解产生的气体较少,因此导热系数、抗压强度、密度和成本均较高. 随着过碳酸钠用量增加,孔隙率和体积膨胀率升高,导热系数、抗压强度、密度和成本逐渐下降.

但是,无论过碳酸钠用量多少,试样的抗压强度均较低,这可能是因为:过碳酸钠原本是用作水产养殖的增氧剂,在本实验中作为发泡剂使用,其放氧产气速度与搅拌参数密切相关. 一方面,随着转速的增加,分解速度加快,短时间内产生大量气体聚集在过碳酸钠四周,微小气孔相互结合生成大气孔,导致孔隙不均匀,不仅使导热系数无法达到要求,而且抗压强度也较低;另一方面,本研究中搅拌时间较短,许多过碳酸钠还未反应,已反应的过碳酸钠停留在未反应的过碳酸钠四周,孔隙较大,且孔隙中清晰可见过碳酸钠及碳酸钠固体,二者的硬度较大,在进行测试时会对抗压强度产生影响.

作者曾尝试对过碳酸钠用量及搅拌参数进行优化,但效果仍不理想,有待后续研究者进一步探索. 此外,过氧化钙粉末也用作水产增氧剂,但其放氧速度过慢,发泡效果不明显,未在文中体现.

综合来看,过碳酸钠的用量在 25~35 g 内较优,其导热系数为 0.106~0.122 W/(m·K),抗压强度为 0.26~0.34 MPa,密度为 407~509 kg/m^3,成本为 1 449~1 646 元/m^3.

3.2　稳泡剂对试样性能影响特性

基于 1.2 节所述建筑保温材料制备工艺,选取 w_m=0.5、ε_a=3.9、ε_b=2.5、ε_c=0.5 的情况,分别研究双氧水用量为 6 g、铝粉用量为 0.75 g、过碳酸钠用量为 25 g 时,实验室自制稳泡剂用量对试样性能的影响特性.

稳泡剂用量对导热系数的影响如图 13 所示. 随着稳泡剂用量的增加,采用双氧水、铝粉发泡时导热系数均先降低后升高,而采用过碳酸钠发泡时导热系数逐渐降低.

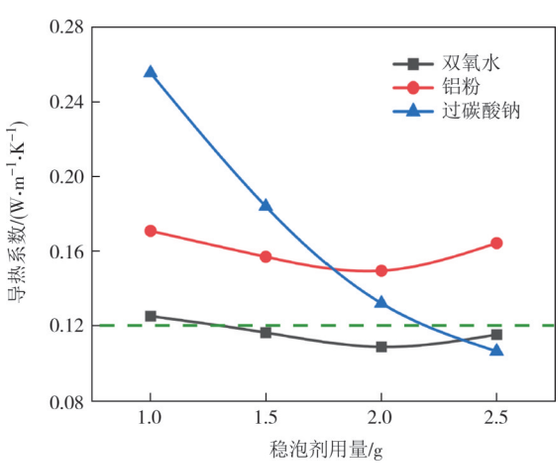


图 13　稳泡剂用量对试样导热系数的影响

Fig.13　The effects of foam stabilizer on the thermal conductivity of building insulation materials

导热系数先降低后升高可能是因为:稳泡剂用量较少时,稳泡效果不佳,出现气孔坍塌. 随着稳泡剂用量增加,稳泡效果逐渐变好,导热系数也随之降低,在稳泡剂用量为 2 g 时达到最低. 随着稳泡剂用量继续增加,较多的稳泡剂使得浆料稠密,阻碍了发泡过程,因此导热系数上升. 导热系数逐渐降低可能是因为,随着稳泡剂用量的增加,气孔变得更均匀,孔隙也更小.

稳泡剂用量对抗压强度的影响如图 14 所示. 随着稳泡剂用量的增加,采用双氧水、铝粉、过碳酸钠

发泡时试样的抗压强度均先降低后升高.

抗压强度先降低后升高的原因在于,稳泡剂用量较少时,气孔的稳定作用不佳.随着稳泡剂用量增加,孔隙均匀而致密,抗压强度逐渐降低,并在稳泡剂用量为2 g时达到最低.随着稳泡剂用量继续增加,较多的稳泡剂使得浆料稠密,发泡过程无法正常进行,因此抗压强度有所上升.

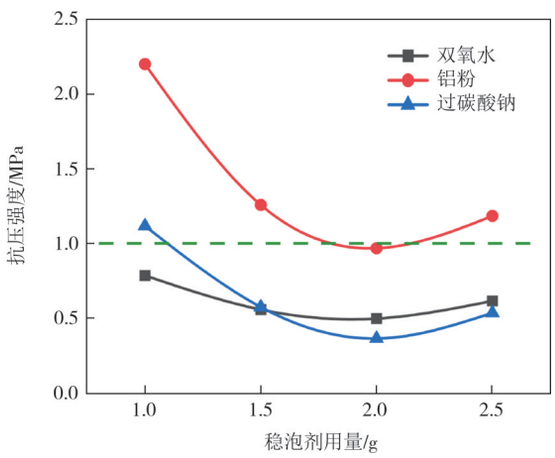


图14 稳泡剂用量对试样抗压强度的影响

Fig.14 The effects of foam stabilizer on the compressive strength of building insulation materials

稳泡剂用量对密度的影响如图15所示.随着稳泡剂用量的增加,采用双氧水、铝粉发泡时试样的密度均先降低后升高,而采用过碳酸钠发泡时试样的密度逐渐降低.

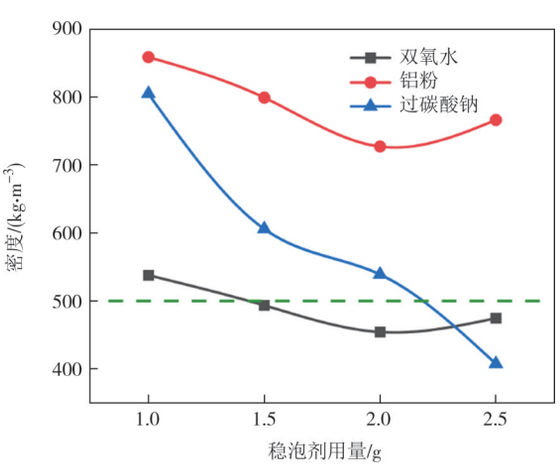


图15 稳泡剂用量对试样密度的影响

Fig.15 The effects of foam stabilizer on the density of building insulation materials

密度先降低后升高可能是因为,稳泡剂用量较少时,无法维持气孔稳定,导致体积膨胀率低,因此密度较高.随着稳泡剂用量增加,体积膨胀率升高,密度降低,并在稳泡剂用量为2 g时达到最低.随着稳泡剂用量继续增加,浆料变稠阻碍了发泡的进行,且气泡的孔隙过小,占据空间变小,因此密度有所回升.密度逐渐降低可能是因为,过碳酸钠颗粒分解产生气体的过程仅发生在过碳酸钠周围,再随搅拌分散至浆料,因此易产生大孔、通孔,而稳泡剂可以使得气孔多而致密,因此密度逐渐降低.

稳泡剂用量对生产单位体积保温材料所需成本的影响如图16所示.随着稳泡剂用量的增加,采用双氧水、过碳酸钠发泡时成本均先降低后升高,而采用铝粉发泡时成本逐渐升高.

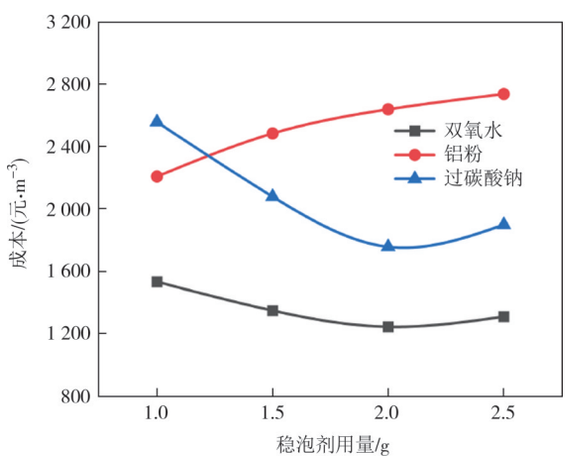


图16 稳泡剂用量对成本的影响

Fig.16 The effects of foam stabilizer on the cost of building insulation materials

成本先降低后升高可能是因为,稳泡剂用量较少时稳泡效果不好,体积膨胀率不高,成本较高.随着稳泡剂用量增加,稳泡效果变好,体积膨胀率升高,成本下降,且在稳泡剂用量为2 g时达到最低.当稳泡剂用量继续增加时,发泡过程被阻碍,体积膨胀率有所下降,成本有所回升.成本逐渐升高可能是因为,体积膨胀率变化不大,成本的增加主要是稳泡剂用量增加导致的.

由上述研究结果可以看出,通过制备建筑保温材料来大量消纳电解锰渣具有一定的可行性,其性能优良、工艺简单,但存在最优配方难以确定、耐久性有待研究及成本偏高的问题.针对上述问题,可以深入探究硅铝酸盐的激发原理,并结合制备原料的成本,寻找更优的工业化制备方案,有效实现固废的资源化利用.

4 结 论

本文在前期理论分析基础上采用实验的方法,

通过制备建筑保温材料来大量消纳电解锰渣,在保证材料各项性能的同时满足建筑节能需求,具有一定的工程价值,其结论如下:

1)基础原料配比 w_m 对 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比(ε_a)或 SiO_2/Na_2O 摩尔比(ε_b)产生影响,进而对试样性能影响显著.当 ε_b=2.5 时,随着 w_m 升高引起 ε_a 升高,抗压强度逐渐降低;当 ε_b=4.0 时,随着 w_m 升高引起 ε_a 升高,抗压强度逐渐升高.随着 w_m 升高引起 ε_a 升高,密度先降低后升高,在 w_m 为 0.7~0.8 时达到最低,为 1 208~1 389 kg/m^3. 随着 w_m 升高引起 ε_b 降低,抗压强度逐渐降低,在 w_m=0.5 时达到最大值 11.61 MPa. 随着 w_m 升高引起 ε_b 降低,密度先降低后升高,在 w_m=0.8 时达到最小值 1 404 kg/m^3.

2)碱激发剂配比对 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比(ε_a)、SiO_2/Na_2O 摩尔比为(ε_b)和水灰比(ε_c)产生影响,进而影响试样性能.当 w_m=0.7、ε_a=4.0、ε_b=2.5、ε_c=0.5 时,水玻璃用量引起 ε_a 的抗压强度和密度分别为 11.15 MPa 和 1 476 kg/m^3. 当 w_m 为 0.7~0.8、ε_a=5.0、ε_b=1.0、ε_c=0.5 时,氢氧化钠用量引起 ε_b 的抗压强度和密度分别为 11.87~12.12 MPa 和 1 674~1 721 kg/m^3. 当 w_m=0.5、ε_a=5.0、ε_b=2.5、ε_c=0.45 时,混合水用量引起 ε_c 的抗压强度最大值为 12.02 MPa,密度最大值在 w_m=0.5、ε_a=5.0、ε_b=2.5、ε_c=0.50 时取得,为 1 605 kg/m^3.

3)发泡剂的种类和用量对试样性能影响显著,具体表现为:双氧水用量在 4~6 g 内较优,导热系数为 0.104~0.131 W/(m·K),抗压强度为 0.69~1.49 MPa,密度为 433~533 kg/m^3,成本为 1 294~1 722 元/m^3;铝粉用量在 0.50~0.75 g 内较优,导热系数为 0.157~0.164 W/(m·K),抗压强度为 0.98~1.12 MPa,密度为 967~1 004 kg/m^3,成本为 2 635~2 734 元/m^3;过碳酸钠用量在 25~35 g 内较优,导热系数为 0.106~0.122 W/(m·K),抗压强度为 0.26~0.34 MPa,密度为 407~509 kg/m^3,成本为 1 449~1 646 元/m^3.

4)实验室自制稳泡剂的用量为 2 g 时稳泡效果最佳,其中:采用双氧水发泡时导热系数、抗压强度、密度和成本分别为 0.109 W/(m·K)、0.50 MPa、454 kg/m^3、1 243 元/m^3;采用铝粉发泡时导热系数、抗压强度、密度和成本分别为 0.149 W/(m·K)、0.97 MPa、727 kg/m^3、2 641 元/m^3;采用过碳酸钠发泡时导热系数、抗压强度、密度和成本分别为 0.132 W/(m·K)、0.36 MPa、539 kg/m^3、1 755 元/m^3.

参考文献

[1] 徐金荣. 电解锰渣无害化处理技术及资源化利用研究进展[J]. 中国锰业,2020,38(6):1-6.
XU J R. A research progress on harmless treatment technology and resource utilization of electrolytic manganese residue [J]. China's Manganese Industry,2020,38(6):1-6.(in Chinese)

[2] BABA A A, IBRAHIM L, ADEKOLA F A, et al. Hydrometallurgical processing of manganese ores: a review [J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering,2014,2(3): 230-247.

[3] 付晓辛,肖雪,谭道永,等. 电解锰渣库周边土壤重金属污染特征评价[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(3): 179-191.
FU X X,XIAO X,TAN D Y,et al. Heavy metal pollution of soils around an electrolytic manganese waste residue storage: characteristics and evaluation [J]. Environmental Science & Technology,2024,47(3):179-191.(in Chinese)

[4] 古皓瑜,邹志斌,叶涛,等. 电解锰渣的资源化再利用研究现状及应用趋势[J]. 现代矿业,2024,40(4):220-225.
GU H Y,ZOU Z B,YE T,et al. Research status and application trends of electrolytic manganese residue resource utilization [J]. Modern Mining,2024,40(4):220-225.(in Chinese)

[5] YANG C,LÜ X X,TIAN X K,et al. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete [J]. Construction and Building Materials,2014,73:305-310.

[6] 孙煜琳,李杰瑞,苏向东,等. 电解锰渣性质的研究进展及资源化利用展望[J]. 山东化工,2022,51(1):102-105.
SUN Y L,LI J R,SU X D,et al. Research progress on properties on electrolytic manganese slag and prospect of resource utilization [J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(1): 102-105.(in Chinese)

[7] 张晋霖."锰三角"松桃河水环境变化趋势分析[J]. 黑龙江环境通报,2024,37(5):45-47.
ZHANG J L. Analysis of water environmental changes trend of Songtao River in the "manganese triangle" [J]. Heilongjiang Environmental Journal,2024,37(5):45-47.(in Chinese)

[8] DUAN N, DAN Z G, WANG F, et al. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion[J]. Journal of Cleaner Production,2011,19(17/18):2082-2087.

[9] 田祎, 赵虎, 赵博超, 等.《锰渣污染控制技术规范》(HJ 1241—2022)解读及实施建议[J]. 世界有色金属, 2024(10): 188-192.
TIAN Y, ZHAO H, ZHAO B C, et al. Interpretation and implementation suggestions of "technical specifications for pollution control of manganese residue" (HJ 1241—2022) [J]. World Nonferrous Metals,2024(10):188-192.(in Chinese)

[10] 严超,杨勇,陈发明,等. 电解锰渣无害化及资源化利用研究进展[J]. 中国锰业,2023,41(3):4-9.
YAN C, YANG Y, CHEN F M, et al. Harmless treatment

and resourceful utilization of electrolytic manganese residue: a review[J]. China Manganese Industry, 2023, 41(3): 4-9. (in Chinese)

[11] COTA T G, DE MELO SILVA CHELONI L M, GUEDES J J M, et al. Silico-manganese slag and its utilization into alkali-activated materials: a critical review [J]. Construction and Building Materials, 2023, 399: 132589.

[12] 张超, 王帅, 钟宏, 等. 电解锰渣无害化处理与资源化利用技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 111-118.
ZHANG C, WANG S, ZHONG H, et al. Review on decontamination and resource utilization of electrolytic manganese residue technology [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 111-118. (in Chinese)

[13] ZHANG Y L, LIU X M, XU Y T, et al. Synergic effects of electrolytic manganese residue-red mud-carbide slag on the road base strength and durability properties [J]. Construction and Building Materials, 2019, 220: 364-374.

[14] 王勇, 湛蒙. 电解锰渣制备蒸压加气混凝土研究[J]. 砖瓦, 2017(6): 23-27.
WANG Y, ZHAN M. Preparation of autoclaved aerated concrete by adding electrolytic manganese residue[J]. Block-Brick-Tile, 2017(6): 23-27. (in Chinese)

[15] ZHANG J, LI R, NIE D P, et al. Preparation of building ceramic bricks using waste residue obtained by mutual treatment of electrolytic manganese residue and red mud [J]. Ceramics International, 2023, 49(13): 22492-22505.

[16] 谢子楠, 吴思展, 杨晓红, 等. 锰渣制多孔材料的制备及其对含汞废水的初步处理[J]. 广州化工, 2018, 46(10): 72-74.
XIE Z N, WU S Z, YANG X H, et al. Preparation of manganese slag porous materials and its preliminary treatment on mercury-containing wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(10): 72-74. (in Chinese)

[17] WU Z H, ZHANG H, PU S Y, et al. Synergistic preparation of geopolymer using electrolytic manganese residue, coal slag and granulated blast furnace slag[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 91: 109609.

[18] LI J, LIU Y C, KE X, et al. Geopolymer synthesized from electrolytic manganese residue and lead-zinc smelting slag: Compressive strength and heavy metal immobilization[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 134: 104806.

[19] LUO Y Q, ZHANG L, BOZLAR M, et al. Active building envelope systems toward renewable and sustainable energy[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 104: 470-491.

[20] 李洪强, 毕名达, 阳小华, 等. 中国传统火炕非均质设计与性能优化[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2023, 50(9): 165-175.
LI H Q, BI M D, YANG X H, et al. Research on heterogeneous design and performance optimization of Chinese traditional heated kang[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2023, 50(9): 165-175. (in Chinese)

[21] 王磊, 李金丞, 张晓伟, 等. 地质聚合物激发剂及其激发原理[J]. 无机盐工业, 2022, 54(2): 16-20.
WANG L, LI J C, ZHANG X W, et al. Geopolymer activator and its excitation principle[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(2): 16-20. (in Chinese)

[22] HUNG ANH L D, PÁSZTORY Z. An overview of factors influencing thermal conductivity of building insulation materials [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 44: 102604.

[23] DUXSON P, PROVIS J L, LUKEY G C, et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 269(1/2/3): 47-58.

[24] PANIAS D, GIANNOPOULOU I P, PERRAKI T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 301(1/2/3): 246-254.