发泡法制相变储能磷石膏基体材料研究

陈 芳 芦雷鸣 海 彬 化全县 刘 丽 汤建伟*

(郑州大学化工与能源学院,国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心,郑州 450001)

摘 要 以磷石膏为基体,采用浸渍法制备复合相变储能材料。利用发泡法对磷石膏进行轻质化改性,探究不同泡沫掺量和水与磷石膏的水灰配合比对磷石膏的孔隙率、密度和强度的影响,再进行搭载储能材料研究。研究结果表明,加入泡沫可以有效增大磷石膏孔隙率,降低密度,但抗折抗压性能降低;在水与磷石膏的水灰配合比为 0.65∶1,泡沫量 200mL 条件下,制得的发泡相变储能磷石膏孔隙率为 57.7%,抗压强度为 3.58MPa,扩大孔隙率的同时满足了强度的要求,石蜡与磷石膏材料之间无化学相互作用,还具有更好的调温控温性能。

关键词 磷石膏,发泡剂,石蜡,调温

Research on the preparation of phase change energy storing material on phosphogypsum matrix using foaming

Chen Fang Lu Leiming Hai Bin Hua Quanxian Liu Li Tang Jianwei

(School of Chemical Engineering and Energy, National Centre of Research and Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract PCM composite was prepared by impregnation method using modified phosphogypsum as matrix material. The phosphogypsum was lightly modified by foaming method. The effects of different foam content and water-phosphogypsuman ratio on the porosity, density and strength of phosphogypsum were studied. And then the energy storage material test was carried. The research results showed that the porosity of phosphogypsuman was increased effectively and the density decreased, but the flexural and compressive pressure decreased with the addition of foam. When the water-phosphogypsuman ratio was 0.65∶1 and the foam was 200mL, the porosity was 57.7%, the compressive strength was 3.58MPa. The porosity of phosphogypsuman increased while it met the strength requirements. There was no chemical interaction between the paraffin and phosphogypsum. The PCM had better temperature control performance.

Key words phosphogypsum, foaming agent, paraffin, temperature control

磷石膏,主要成分为二水硫酸钙,含有磷、氟和游离酸等杂质,利用率较低,大多采用筑坝堆积的方式处理,费用高,但任意排放会污染周边环境[1-2],因此必须开发附加值高,产品应用广泛的磷石膏利用途径,实现综合利用。

相变材料可以通过在加热熔融和冷却结晶过程中实现热量的储存和释放。将相变材料与基体材料复合制成的新型功能材料在建筑、制冷和新能源等领域具有广阔的应用前景[3-7]。浸渍法是制备复合相变储能材料的常见方法。该方法简单方便,通常要求基体材料具有较高的孔隙率,如膨润土、硅藻土、埃洛石纳米管、膨胀珍珠岩和石膏等[8-16]。

利用石膏作为基体制备复合相变储能建筑材料在国内外已有很多研究成果,但尚处于待完善阶段。同济大学张东博士[17]的研究表明基体材料的孔结构对相变材料的吸附有很大关系,孔隙率越高,孔结构连通性越好。为获得高孔隙率的基体材料,同时解决磷石膏大规模利用问题,本研究创新提出采用发泡法[18-23]改性磷石膏,扩大其孔隙率,再用发泡磷石膏做基体制备相变储能材料的新思路。

基金项目:国家自然科学基金项目(21576246)

作者简介:陈芳(1992-),女,硕士,主要从事磷资源及有效利用方面的研究。

联 系 人:汤建伟(1964-),男,博士,教授,主要从事磷资源及有效利用方面的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

磷石膏，新密丰源磷化有限公司；精炼石蜡，大庆石化有限公司；十二烷基硫酸钠(SDS)，羧甲基纤维素钠(CMC-Na)，均为分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶红外光谱仪(FT-IR，IR300 型)，美国 Nicole 公司；水泥胶砂试模模具(模具尺寸 40mm×40mm×160mm)，无锡建材设备厂；恒温水浴锅(XMTE-7000 型)，上海申顺生物科技有限公司；电动搅拌器(RW 20 型)，德国 IKA 公司；真空干燥箱(DZF-6210 型)，上海一恒科技有限公司；全自动水泥强度试验机(AEC-201 型)，无锡市爱立康仪器设备有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 发泡剂的制备

采用 SDS 为发泡剂，CMC-Na 为稳泡剂。分别称取 10g SDS 和 0.3g CMC-Na 放入烧杯中混合，加水配制成 200g 溶液，采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型，上海申顺生物科技有限公司)70℃恒温水浴中加热搅拌，完全溶于水后，冷却至室温，即制得发泡剂。

1.3.2 发泡磷石膏的制备

每次实验磷石膏用量 1000g，缓凝剂 EDTA-2Na 用量 0.5%(wt，质量分数，以磷石膏质量为参照，下同)，设定水与磷石膏的水灰配合比分别为 0.55∶1、0.60∶1、0.65∶1，泡沫用量分别为 0mL、75mL、150mL、200mL、250mL、300mL，研究不同水灰配合比和泡沫加入量对磷石膏的影响。制备过程为：采用电动搅拌器(RW 20 型，德国 IKA 公司)对发泡剂打出丰富均匀泡沫；将水加入磷石膏粉中，充分搅拌，然后用烧杯量取泡沫加入浆体中，混合均匀；将浆体注入水泥胶砂试模模具内成型，待凝固后脱模，采用真空干燥箱(DZF-6210 型，上海一恒科技有限公司)40℃烘干至恒重，即制得发泡磷石膏。

1.3.3 发泡相变储能磷石膏的制备

称取一定量的石蜡，采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型，上海申顺生物科技有限公司)75℃的水浴中熔为液态。按照水灰配合比为 0.65∶1，泡沫掺量 200mL 制备发泡磷石膏试样，采用真空干燥箱(DZF-6210 型，上海一恒科技有限公司)40℃烘干至绝干，常压下直接浸渍至熔融石蜡中，一定时间后取出，冷却至室温，即制得发泡相变储能磷石膏(以下简称发泡相变磷石膏)。

1.4 样品表征与性能测试

根据《建筑石膏》(GB/T 9776—2008)，采用全自动水泥强度试验机(AEC-201 型，无锡市爱立康仪器设备有限公司)对样品进行力学性能的测定，采用表观密度法测量样品的表观密度。

采用浸泡介质法[24]测得样品的孔隙率。其主要步骤：将样品置于分析天平中称重，得质量 M_1，再将其浸入无水乙醇中，饱和后取出，拭去表面液体，称得质量为 M_2。再将饱含无水乙醇的磷石膏放进吊具置于无水乙醇中称重，得样品和吊具的总质量为 M_3，吊具单独置于无水乙醇中的质量为 M_4。由此可得样品的开口孔隙率，计算见式(1)。

$$\theta = 1-(M_1/\rho_s)/[(M_2-M_3+M_4)/\rho_L] \quad (1)$$

式中，ρ_s 为样品致密固体的密度，g/cm^3；ρ_L 为无水乙醇的密度，g/cm^3。

将样品置于 80℃恒温环境中，稳定后取出，立即置于 20℃的模拟恒温环境中同时测量样品表面的温度，绘制表面温度-时间曲线。

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR，IR300 型，美国 Nicole 公司)测定样品的吸收光谱，根据特征峰来判断石蜡和磷石膏的结合方式，以及是否有新的物质生成等。

2 结果与讨论

2.1 泡沫用量对磷石膏孔隙率的影响

泡沫用量对磷石膏孔隙率的影响见图 1。从图可以看出，随着泡沫用量增加，磷石膏的孔隙率呈明显变大态势，原因是磷石膏的体积固定，加入的泡沫增多，在磷石膏中形成的微细闭合孔就越多，在水与磷石膏的水灰配合比为 0.55∶1，加入的泡沫量为 200mL 条件下，磷石膏的孔隙率增加 20.2%，当泡沫用量继续增大，磷石膏孔隙率增加的幅度呈逐渐减小态势，原因是成型模具的体积尺寸固定，其容纳的泡沫量一定，在磷石膏制备过程中，为了生产操作方便，通常加入过量的水，一部分水参与了磷石膏的重结晶，而多余的水留在磷石膏颗粒间随着磷石膏的干燥蒸发掉，留下大量的微小孔隙，故加入的水越多，孔隙率越高；水与磷石膏的水灰配合比为 0.55∶1 和 0.60∶1时，泡沫用量的增加对磷石膏的孔隙率影响较大，水与磷石膏的水灰配合比为 0.65∶1，泡沫用量为 200mL 条件下，发泡磷石膏的孔隙率最高达

到 57.7%。

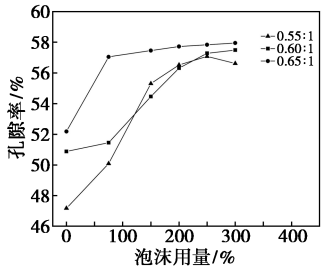

图 1　泡沫用量对磷石膏孔隙率的影响

2.2　泡沫用量对磷石膏表观密度的影响

泡沫用量对磷石膏表观密度的影响见图 2。从图可以看出,随着泡沫用量的增加,磷石膏的表观密度呈下降趋势,在水与磷石膏的水灰配合比为 0.65∶1,泡沫用量为 200mL 条件下,磷石膏的密度为 951.9kg/m^3。

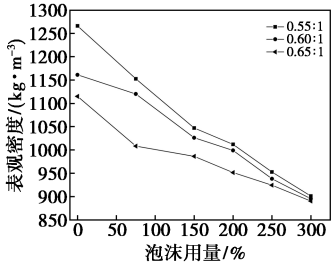

图 2　泡沫用量对磷石膏表观密度的影响

2.3　泡沫用量对磷石膏力学性能的影响

泡沫用量对磷石膏抗压强度和抗折强度的影响见图 3。从图可以看出,随着泡沫量的增加,磷石膏的抗折强度和抗压强度呈降低态势,在水与磷石膏的水灰配合比为 0.65∶1,泡沫用量为 200mL 条件下,磷石膏的抗折强度为 2.12MPa,抗压强度为 3.58MPa,满足 GB/T 23451—2009《建筑用轻质隔墙条板》的技术要求。

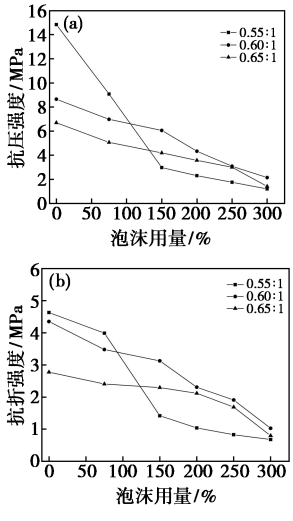

图 3　泡沫用量对磷石膏抗压强度(a)和抗折强度(b)的影响

2.4　控温性能分析

不同磷石膏的放热曲线见图 4。从图可以看出,从 80℃降至 20℃的整个过程中,纯磷石膏历经 900s,发泡磷石膏历经 1170s,而发泡相变磷石膏历经 2640s,发泡相变磷石膏降温比磷石膏慢,原因在掺入石蜡后,温度降到相变温度附近时,石蜡发生相变放出热量,从而使磷石膏的降温速率减慢,在曲线上形成拐点,出现恒温阶段;而发泡相变磷石膏的降温是最慢的,表明其具有更好的储放热性能,主要是因为石蜡的热导率小于磷石膏,吸附石蜡多的材料导热能力变弱,放热时间长。

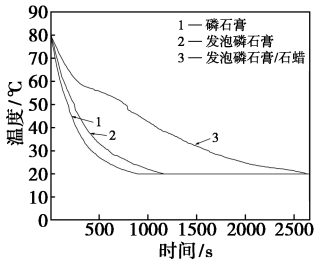

图 4　不同磷石膏的放热曲线图

2.5　FT-IR 分析

石蜡、磷石膏和发泡相变磷石膏的 FT-IR 谱图见图 5。从图可以看出,在磷石膏谱线中,3200～3800cm^{-1}处的吸收带为留在石膏中的水的不对称伸缩振动峰,1150cm^{-1}处的吸收峰表示水的 O—H 键的对称伸缩振动,此外在 1619cm^{-1}处的峰表示 $CaSO_4$ 中的 S—O 键的弯曲振动;在石蜡的谱线中,在 2980cm^{-1}、2850cm^{-1}处表示 CH_2—基团的对称伸缩振动峰,在 1476cm^{-1}和 723cm^{-1}处的吸收峰表示石蜡的 CH_2—基团的伸缩振动和面内旋转振动;在发泡相变磷石膏的光谱中能观察到所有主要特征谱带,并且除了上述这些谱带之外,没有观察到任何新的峰,表明石蜡和磷石膏材料之间不存在化学相互作用。

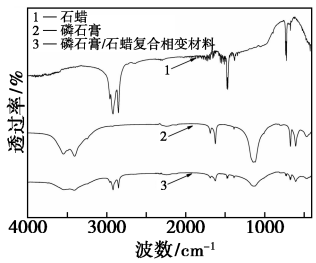

图 5　石蜡、磷石膏和发泡相变磷石膏的 FT-IR 谱图

3 结论

在不同泡沫量和水与磷石膏的水灰配合比条件下改性磷石膏，再采用浸渍法制得发泡相变储能磷石膏。研究结果表明：(1)当泡沫量和水用量增大时，磷石膏的孔隙率增大，表观密度、抗折强度和抗压强度减小；(2)水与磷石膏配合比 0.65∶1、加入泡沫量 200mL 为最佳条件，发泡磷石膏的孔隙率为 57.7%，抗压强度为 3.58MPa，满足 GB/T 23451—2009《建筑用轻质隔墙条板》的技术要求；(3)石蜡和发泡磷石膏材料之间不存在化学相互作用；(4)发泡相变储能磷石膏的调温控温性能最佳，磷石膏经发泡改性后作为基体材料制备磷石膏基相变储能材料，实现了在保证轻质适用于高层建筑的条件下，有效减缓温度的波动，降低能耗，是一种具有节能效果的建筑材料，为磷石膏的资源化利用提供了新的途径。

参考文献

[1] 李芳，谷海明.浅析磷肥企业磷石膏堆存与综合利用[J].环境科学导刊，2016，35(S1)：98-99.

[2] 王怀利，高璐阳，陈宏坤，等.我国磷石膏综合利用现状分析与展望[J].磷肥与复肥，2016，31(4)：32-34.

[3] Souayfane F，Fardoun F，Biwole P. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings：a review[J].Energy and Buildings，2016，129：396-431.

[4] Sharifi N P，Shaikh A A N，Sakulich A R. Application of phase change materials in gypsum boards to meet building energy conservation goals[J].Energy and Buildings，2017，138：455-467.

[5] Zhang H Z，Xu Q G，Zhao Z M，et al.Preparation and thermal performance of gypsum boards incorporated with microencapsulated phase change materials for thermal regulation[J].Solar Energy Mater Solar Cells，2012，102：93-102.

[6] 沈澄，徐玲玲，李文浩.相变储能材料在建筑节能领域的研究进展[J].材料导报，2015，29(3)：100-104.

[7] 张建武，朱建平，管学茂，等.相变储能石膏板的制备及储热性能分析[J].化工新型材料，2015，43(5)：197-198.

[8] Li M，Kao H，Wu Z，et al.Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials[J].Applied Energy，2011，88(5)：1606-1612.

[9] 刘弋潞，王春燕，宿旭昊，等.硬脂酸/钠基有机膨润土相变储能石膏板的性能研究[J].化工新型材料，2015，43(6)：222-224.

[10] 王小鹏，张毅，沈振球，等.复配石蜡/膨胀珍珠岩相变颗粒的热性能研究[J].新型建筑材料，2011(4)：75-78.

[11] 席国喜，邢新艳，路宽.聚乙二醇/埃洛石复合相变材料的制备及其性能研究[J].化工新型材料，2011，39(10)：54-56.

[12] 陈小龙，卢都友.石膏基相变储能材料的制备及性能研究[J].材料导报，2014，28(4)：130-134.

[13] 肖春香，陈中华，苏国徽.新型相变储能石膏板的性能研究[J].化工新型材料，2008，36(6)：90-91.

[14] Karaipekli A，Sarı A，Biçer A. Thermal regulating performance of gypsum/(C18-C24) composite phase change material (CPCM) for building energy storage applications[J].Applied Thermal Engineering，2016，107：55-62.

[15] 刘永明，李东旭.石膏基石蜡相变储能墙板的研究进展[J].材料导报，2011，25(12)：59-64.

[16] 尚建丽，宋冬毅，麻向龙，等.建筑石膏复合材料的调温调湿性能研究[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版)，2016，48(4)：601-605.

[17] 张东，吴科如.孔结构对有机相变物质相变行为的调节作用[J].同济大学学报(自然科学版)，2004，32(9)：1163-1167.

[18] 陈思功，吴勇生.磷石膏加气轻质墙体材料实验探讨[J].材料科学与工程学报，2012，30(5)：788-790.

[19] Çolak A.Density and strength characteristics of foamed gypsum[J].Cement and Concrete Composites，2000，22(3)：193-200.

[20] Vimmrová A，Keppert M，Svoboda L，et al.Lightweight gypsum composites：design strategies for multi-functionality[J].Cement and Concrete Composites，2011，33(1)：84-89.

[21] 李兵兵，李建锡，陈思功，等.磷石膏制备轻质墙体材料试验研究[J].硅酸盐通报，2012，31(2)：362-365.

[22] 陈勇，蒋青青，张毅，等.脱硫石膏基轻质保温材料的制备和性能研究[J].材料导报(研究篇)，2014，28(4)：135-138.

[23] 方晓明，张正国，文磊，等.硬脂酸/膨润土纳米复合相变储热材料的制备、结构与性能[J].化工学报，2004，55(4)：678-681.

[24] 刘培生，马晓明.多孔材料检测方法[M].北京：冶金工业出版社，2006，15-98.

收稿日期：2017-03-15

修稿日期：2018-04-28