(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112334429 A
(43)申请公布日 2021.02.05

(21)申请号 201980043422.8

(22)申请日 2019.07.01

(30)优先权数据
18181539.0 2018.07.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/067571 2019.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/007784 EN 2020.01.09

(71)申请人 苏黎世联邦理工学院
地址 瑞士苏黎世

(72)发明人 安德烈·R·斯图亚特
埃琳娜·埃莉沃特
帕特里克·鲁斯 乔纳斯·弗莱塔
嘉莉贝蒂娜·泉恩
茱莉亚·卡彭特 克拉拉·米纳斯
艾蒂安·杰弗罗伊

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201
代理人 杜德海

(51)Int.Cl.
C04B 28/02(2006.01)
C04B 28/04(2006.01)
C04B 33/13(2006.01)
C04B 20/10(2006.01)
C04B 28/24(2006.01)
C04B 28/26(2006.01)
C04B 35/18(2006.01)

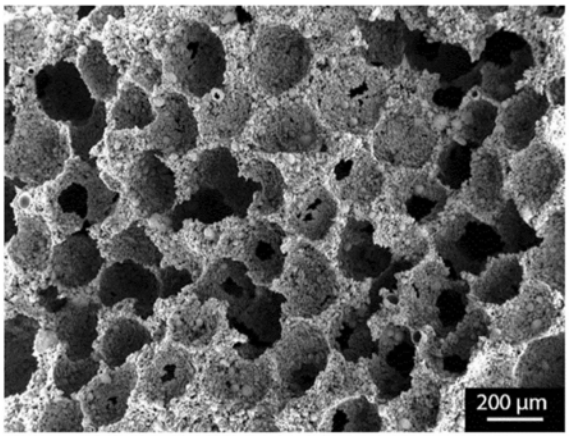
权利要求书2页 说明书12页 附图7页

(54)发明名称

使用可持续材料的颗粒稳定的泡沫

(57)摘要

描述了一种制备泡沫的方法,其中提供了一种包括水性液体、颗粒和至少一种表面活性剂的悬浮液,其中至少一种表面活性剂使颗粒的表面至少部分疏水化,并且其中包括具有至少部分疏水化的表面的颗粒的悬浮液是发泡的。至少一种表面活性剂选自具有包括至少九个碳原子的主链的表面活性剂,至少一种表面活性剂优选是由与头部基团连接的尾部组成的两亲性分子,其中尾部含有包括至少九个碳原子的主链。



CN 112334429 A

1.一种制备泡沫的方法,包括以下步骤:

-提供包括优选为水的水性液体、颗粒和至少一种表面活性剂的悬浮液,其中所述至少一种表面活性剂使所述颗粒的表面至少部分疏水化;和

-使包括具有至少部分疏水化的所述表面的所述颗粒的所述悬浮液发泡,

其特征在于,所述至少一种表面活性剂选自具有包括至少九个碳原子的主链的表面活性剂,所述至少一种表面活性剂优选是由与头部基团连接的尾部组成的两亲性分子,其中所述尾部含有包括至少九个碳原子的所述主链。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种表面活性剂选自由聚电解质、蛋白质、多糖、甘油、甘油酯、脂肪酸、铵化合物、烷基化合物或它们的组合组成的组。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述聚电解质和/或所述蛋白质和/或所述多糖和/或所述甘油和/或所述甘油酯和/或所述脂肪酸和/或所述铵化合物和/或所述烷基化合物具有至少一种选自溴化物、胺、磷酸酯、膦酸酯、硫酸酯、酰胺、羧酸、吡咯烷、甜菜碱或没食子酸酯或相应的盐的基团。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述至少一种表面活性剂是单硬脂酸甘油酯基化合物、十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、壬胺或它们的组合。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述至少一种表面活性剂以每所述颗粒总重量的约0.001重量%多至5重量%的量存在,优选以每所述颗粒总重量的约0.01重量%多至2重量%的量存在。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中向所述悬浮液中添加一种或多种添加剂,所述添加剂选自:

-稳定剂,

-增塑剂,

-高效减水剂,

-缓凝剂,

-加速剂,

-粘合剂,

-润湿剂,

-气体发生剂,

-硬化剂,和

-流变改性剂。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在使所述悬浮液发泡之前或在使所述悬浮液发泡之后,所述悬浮液的pH值被调节至约3至14,优选调节至约8至14。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述颗粒是无机颗粒,优选选自硅铝酸盐或硅酸钙,特别是从矿物加工尾矿、催化剂残留物、煤底灰、稻壳灰、棕榈油灰、废玻璃、造纸污泥灰、来自水处理的污泥、云母、蛭石、微二氧化硅、磨碎的粒状高炉矿渣、颜料、珍珠岩或陶瓷废料获得的无机颗粒。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述颗粒包括粉煤灰颗粒和/或土壤颗粒。

10.一种可发泡的悬浮液,包括:

-水性液体,优选水,

-在前述权利要求中任一项中获得的具有至少部分疏水化的表面的颗粒,和

-任选的一种或多种选自稳定剂、增塑剂、高效减水剂、缓凝剂、加速剂、粘合剂、润湿剂、气体发生剂、硬化剂和流变改性剂的添加剂。

11.根据权利要求10所述的可发泡的悬浮液用于制备泡沫的用途,其中所述可发泡的悬浮液是机械发泡的,优选通过混合器,和/或

其中所述可发泡的悬浮液是通过向所述可发泡的悬浮液中添加气体发生剂原位发泡的。

12.一种泡沫,包括经发泡的悬浮液,所述经发泡的悬浮液包括:

-水性液体,优选水,

-在前述权利要求1至9中任一项中获得的具有至少部分疏水化的表面的颗粒,和

-任选的一种或多种选自稳定剂、增塑剂、高效减水剂、缓凝剂、加速剂、粘合剂、润湿剂、气体发生剂、硬化剂和流变改性剂的添加剂。

13.根据权利要求12所述的泡沫,其中具有所述至少部分疏水化的表面的所述颗粒占所述泡沫的总固体部分的至少约50%,优选占所述泡沫的总固体部分的约80%,和/或

其中所述泡沫的密度在约10kg/m^3至约1000kg/m^3的范围内,优选在约30kg/m^3至约800kg/m^3的范围内,和/或

其中所述泡沫具有约20体积%至约99体积%,优选约50体积%至约98体积%的孔隙率,和/或

其中所述泡沫具有在约0.01W/(mK)至约0.3W/(mK)范围内,优选在约0.02W/(mK)至约0.2W/(mK)的电导率,和/或

其中所述泡沫包括尺寸在约1μm至约1mm范围内,优选在约10μm至约100μm范围内的气泡。

14.一种制备多孔制品的方法,包括以下步骤:

-提供根据权利要求12或13所述的泡沫,

-浇铸或挤出或增材制造,特别是3D打印所述泡沫,以及

-任选的凝固,和/或

-任选的干燥,和/或

-任选的烧结。

15.根据权利要求12或13所述的泡沫用于生产多孔制品的用途,其中所述泡沫经历浇铸或挤出或增材制造和任选的凝固和/或任选的干燥和/或任选的烧结。

使用可持续材料的颗粒稳定的泡沫

技术领域

[0001] 本发明涉及泡沫形成领域。

背景技术

[0002] 到2030年,现代隔热材料有望将总能源成本降低20%。然而,当今的现代解决方案还必须适应不断变化的法规,例如使用不易燃、无毒和环境友好的材料。当前,许多主要的工业行动者不能满足这些要求。尽管通过有毒工艺制得且高度易燃,但由于其热导率低,因此诸如膨胀型聚苯乙烯(EPS)或聚氨酯(PU)的聚合物溶液最常使用。诸如玻璃棉或矿物棉的其他解决方案不易燃,但在制造过程中会消耗大量能源,并且可能导致人类健康问题。诸如多孔水泥或气凝胶的最新解决方案趋于达到低热导率,同时在其制造过程中具有阻燃性和无毒性。然而,前一种选择是高二氧化碳排放物,而气凝胶仍然非常昂贵。导致了在建筑隔热材料市场中存在着未被当前可用解决方案填补的空白。

[0003] 此外,通过经发泡的混凝土(该混凝土通常由水泥、沙子和水的浆料组成,然后其进一步与充气的泡沫混合)实现了一种用于较轻密度产品的相当简单且相对廉价的生产方法。泡沫是使用发泡剂形成的。

[0004] 在这种背景下,US2017158568 A1和WO 2017/093796 A1分别公开了一种用于生产超轻矿物泡沫的方法,其中将波特兰水泥(Portland cement)的浆料和包括水和发泡剂的水性泡沫混合。由此,获得了经发泡的水泥浆液,然后使其经历浇铸。

[0005] 此外,EP 1 960 097 B1公开了多孔制品的制造,多孔制品诸如为水泥基湿泡沫,其中所述湿泡沫由包括胶体颗粒的经发泡的悬浮液制备。所述颗粒的表面已通过短链表面活性剂改性。这些泡沫显示出高稳定性,但也需要大量的表面活性剂。此外,在进一步加工这些泡沫(诸如烧结)时,形成了相当高的二氧化碳排放量。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是克服现有技术的缺点。特别地,一个目的是提供一种制备泡沫的方法,该泡沫尤其在环境方面得到了改进。

[0007] 该目的通过根据权利要求1的方法实现。特别地,提供一种制备泡沫的方法,该方法包括以下步骤:

[0008] -提供包括优选为水的水性液体、颗粒和至少一种表面活性剂的悬浮液,其中至少一种表面活性剂使颗粒的表面至少部分疏水化;和

[0009] -使包括具有至少部分疏水化的表面的颗粒的悬浮液发泡。至少一种表面活性剂选自具有包括至少九个碳原子的主链的表面活性剂。

[0010] 一个关键问题是在泡沫凝固之前,进入经发泡的悬浮液中的气泡的稳定性。传统上,使用表面活性剂(诸如脂质和蛋白质)通过吸附在气-液界面处来减慢气泡的聚结。然而,由于表面活性剂在界面处的低吸附能,这些表面活性剂稳定方法仅能使泡沫稳定几个小时。在此,泡沫的稳定性来自具有至少部分疏水化的表面的颗粒的稳定化作用,即由于表

面改性的颗粒在气泡表面上的吸附而引起的稳定化作用以及由于遍布整个水性液体的颗粒的渗滤网络的形成而引起的稳定化作用。与传统的表面活性剂相反，这些颗粒在动力学上被捕集在气泡的表面，从而将稳定性从几天提高到了几个月。另外，使用具有包括至少九个碳原子的主链的表面活性剂(在本文中称为长链表面活性剂)，不仅通过存在于气-液界面处的颗粒产生泡沫稳定化作用，而且也通过在悬浮液发泡时所产生的气泡周围形成的牢固的渗滤网络确保了所产生的湿泡沫的稳定性。渗滤网络可以看作是气-液界面和周围水性介质的胶凝或增强，这在当前情况下增加了泡沫的稳定性。表述“渗滤网络”在现有技术中是众所周知的，并且可以被称为“改性颗粒的渗滤网络，其形成了弹性模量高于粘性模量的凝胶”。因此，气-液界面通过这样形成的包括与改性颗粒的网络互连的表面改性的颗粒的复合材料稳定。通常，渗滤网络基于任何类型的表面活性颗粒和活性分子。活性颗粒对应于表面可以通过分子(诸如表面活性剂)吸附而改性的颗粒，或者可以在气-液界面处吸附而不进行任何表面改性的颗粒。活性分子是可以吸附在颗粒表面或气-液界面处的分子(诸如表面活性剂)。

[0011] 此外，如果使用长链表面活性剂代替短链表面活性剂(即具有包括少于九个碳原子的主链的表面活性剂)，则分别为了稳定颗粒和泡沫所需的表面活性剂的量显著减少。实际上，发现为了获得与使用短链表面活性剂所获得的孔隙率相当的孔隙率水平，需要的长链表面活性剂的浓度低了大约四倍或甚至更低。获得稳定的泡沫所需的长链表面活性剂的量减少是由于长链表面活性剂在改性颗粒表面方面更有效的事实。换句话说，与短链表面活性剂相比，为了获得相同程度的颗粒改性，即颗粒疏水化，需要较少的表面活性剂。此外，来自一定分子量(通常约为300g/mol)的表面活性剂，长链表面活性剂还可以通过将一些颗粒粘合在一起来参与网络的建立，从而进一步增加泡沫的稳定性。也就是，通过经由吸附在颗粒表面上的长链表面活性剂彼此相互作用的颗粒来实现另外的稳定性。

[0012] 在本上下文中，将共同形成表面活性剂分子结构的连续链的最长列的共价键合原子称为主链。因此，具有包括至少九个碳原子的主链的表面活性剂的主链可以包括彼此共价连接的至少九个碳原子或其中一些与其他原子共价连接的至少九个碳原子。表面活性剂对应于本领域技术人员已知的两亲性化合物，意味着它们包括疏水基团和亲水基团。取决于表面活性剂的类型，通过将两亲性表面活性剂添加到包括颗粒的悬浮液中，可以使最初的疏水或疏液颗粒表面分别具有更高的亲水性或亲液性，并且可以使最初的亲水或亲液颗粒表面分别具有更高的疏水性或疏液性。如本文所使用的术语“疏水”、“疏液”、“亲水”和“亲液”的含义对应于这些术语通常已知的含义。例如，亲水/亲液是指易于被水/溶剂分散或易于吸收水/溶剂，而疏水/疏液则相反。由于表面活性剂具有至少九个碳原子的主链的事实，因此该颗粒在与表面活性剂相互作用时将被疏水化。

[0013] 两亲性表面活性剂还可以被视为包括尾部和头部基团，其中优选的是该尾部具有包括至少九个碳原子的主链。也就是，本文使用的至少一种表面活性剂对应于具有优选极性头部基团和至少一个疏水链、所述主链的分子，其中该极性头部基团与颗粒相互作用。

[0014] 气-液界面处渗滤网络的强度和/或遍布整个连续相形成的渗滤网络的强度可以通过至少部分表面疏水化的颗粒的类型以及相互连接不同颗粒并吸附在气-液界面处的长链表面活性剂的类型进行调节。作为一般趋势，已经观察到，表面活性剂的链越长，则越可能形成凝胶状结构。

[0015] 可以将诸如多糖或蛋白质或其他优选的有机分子的添加剂添加到悬浮液中，然后该添加剂参与网络稳定化。也就是说，已经观察到将这样的化合物添加到包括已经表面改性的颗粒，即疏水化的颗粒的悬浮液中，获得了改善的泡沫的稳定性和印刷适性。这归因于凝胶状结构的形成。在本上下文中可以想到的添加剂是纤维素、黄原胶或气相法二氧化硅(fumed silica)。

[0016] 在这一点上，应当注意的是，可以制备包括优选水的水性液体和至少一种表面活性剂的第一悬浮液，然后将颗粒添加到所述第一悬浮液中，其中至少一种表面活性剂使颗粒的表面至少部分疏水化，从而制备第二悬浮液，然后使第二悬浮液发泡。同样地，可以制备包括水性液体和颗粒的第一悬浮液，然后向第一悬浮液中添加至少一种表面活性剂，从而形成第二悬浮液，然后使第二悬浮液发泡。此外，应当注意的是，还可以想到制备包括水性液体和颗粒的一种悬浮液，并制备包括水性液体和表面活性剂的另一种悬浮液，然后将这两种悬浮液混合，其中所述混合物对应于在本申请的上下文中经历发泡的悬浮液。本文中关于这些制备方式之一的所有陈述在细节上作必要修改后均适用于这些制备方式中的其他方式。

[0017] 分别用于制备悬浮液或第一和第二悬浮液的水性液体是水基的，并且可以仅是水，也可以是混合物，诸如例如水和醇的混合物。水可以是未经处理的水、饮用水、纯净水或蒸馏水。可以想到的醇是脂肪醇、优选乙醇。例如，可以想到使用每混合物总体积包括约30体积％至40体积％的乙醇和约60体积％至70体积％的水的混合物。

[0018] 优选地，至少一种表面活性剂选自由聚电解质、蛋白质、多糖、甘油、甘油酯(诸如单酸甘油酯、二酸甘油酯、三酸甘油酯)、脂肪酸(诸如油酸或亚油酸)、铵化合物、烷基化合物或它们的组合组成的组。也就是，在悬浮液中用于使颗粒表面至少部分疏水化的表面活性剂可以是聚电解质和/或蛋白质和/或多糖和/或甘油和/或甘油酯和/或脂肪酸和/或铵化合物和/或烷基化合物，在每种情况下，表面活性剂包括主链，主链包括至少九个碳原子。

[0019] 在至少一种表面活性剂是多糖的情况下，可以想到的多糖化合物是脱乙酰壳多糖。可以想到的三酸甘油酯是Miglyol® 812，并且Imwitor® 988分别是可以想到的单酸甘油酯和二酸甘油酯的实例。在至少一种表面活性剂是聚电解质的情况下，可以想到的聚电解质是例如聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸盐和聚烯丙基胺盐酸盐。

[0020] 悬浮液中的聚电解质可以是阴离子型或阳离子型或两性离子型的，和/或悬浮液中的蛋白质可以是阴离子型或阳离子型或非离子型或两性离子型的，和/或悬浮液中的多糖可以是阴离子型或阳离子型或非离子型或两性离子型的。

[0021] 聚电解质和/或蛋白质和/或多糖和/或甘油和/或甘油酯和/或脂肪酸和/或铵化合物和/或烷基化合物优选具有至少一个选自溴化物、胺、磷酸酯、膦酸酯、硫酸酯、酰胺、羧酸、吡咯烷、甜菜碱或没食子酸酯或它们相应的盐的基团。在这种情况下，选自溴化物、胺、磷酸酯、膦酸酯、硫酸酯、酰胺、羧酸、吡咯烷、甜菜碱或没食子酸酯或它们相应的盐的基团对应于两亲性表面活性剂的上述头部。

[0022] 可以想到的没食子酸酯化合物是没食子酸月桂酯，可以想到的甜菜碱化合物是椰油酰胺丙基甜菜碱(cocamidopropyl betaine)，并且可以想到的铵化合物是伯、仲或叔胺化合物，其中一个或多个取代基分别优选为烷基或芳基基团。

[0023] 聚电解质对应于带有阴离子型、阳离子型或两性离子型可离解基团的大分子，如

它们在现有技术中已知的。这些基团在水溶液(诸如水)中离解,使大分子带电。聚电解质可以分为弱或强类型,其中强聚电解质是带有电荷的聚电解质,而电荷与水溶液的pH值无关,而弱聚电解质是一种其离解程度取决于水溶液的pH值的聚电解质。在此,可以想到使用两种类型的聚电解质作为表面活性剂。

[0024] 至少一种表面活性剂优选单硬脂酸甘油酯基化合物(特别优选Cremodan™ SE 019,可商购自Danisco™ ingredients)、十六烷基三甲基溴化铵(cetrimonium bromide)(CTAB)、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)或壬胺($CH_3(CH_2)_7CH_2NH_2$)。

[0025] 在单硬脂酸甘油酯(也称为十八烷酸2,3-二羟基丙基酯,且为硬脂酸的甘油酯)的情况下,所述甘油酯对应于两亲性表面活性剂的上述头部,而与所述甘油酯连接的烃链对应于两亲性表面活性剂的尾部。同样,在CTAB和TTAB的情况下,溴化铵对应于表面活性剂的头部,而烃链对应于表面活性剂的尾部。此外,在壬胺的情况下,胺基基团对应于表面活性剂的头部,而烃链对应于表面活性剂的尾部。

[0026] 应当注意的是,这些化合物,即通常是长链表面活性剂,可以单独提供或以各种表面活性剂和/或与其他化合物的混合物形式提供。例如,在Cremodan™ SE 019形式的单硬脂酸酯基化合物的情况下,添加包括单硬脂酸酯基化合物以及刺槐豆胶、海藻酸钠、瓜尔胶(guar gum)和卡拉胶(carrageenan)的混合物。同样,为了使悬浮液的颗粒的表面至少部分疏水化,可以同时或随后仅使用一种类型的表面活性剂或两种或更多种不同类型的表面活性剂。例如,可以通过仅向悬浮液中添加十六烷基三甲基溴化铵或壬胺来完成表面疏水化。然而,同样可以想到的是,例如向悬浮液中添加十六烷基三甲基溴化铵和壬胺和十四烷基三甲基溴化铵的混合物。

[0027] 与诸如Cremodan™的单硬脂酸酯化合物作为表面活性剂的使用相关的优点是其无毒性。实际上,使用这样的无毒的表面活性剂可以制造环境友好的材料。

[0028] 同样,可以想到使用一种或多种蛋白质或蛋白质的混合物作为表面活性剂,其中优选使用无毒蛋白质,诸如明胶、牛血清白蛋白或酪蛋白。

[0029] 至少一种表面活性剂可以以每颗粒总重量的约0.001重量%多至约5重量%的量存在,优选以每颗粒总重量的约0.01重量%多至约2重量%的量存在。因此,应当注意的是,关于上述特别优选的表面活性剂,优选的量分别为每颗粒总重量的约0.001重量%多至约5重量%的壬胺,每颗粒总重量的约0.001重量%多至约5重量%的CTAB,每颗粒总重量的约0.001重量%多至约5重量%的TTAB,以及每颗粒总重量的约0.001重量%多至约5重量%的Cremodan™。特别优选的量取决于颗粒的性质和组成。例如,特别优选每颗粒总重量使用约0.09重量%的TTAB。同样特别优选使用占颗粒总重量的约1.15重量%的Cremodan™,每颗粒总重量的约0.09重量%的CTAB,以及每颗粒总重量的约0.09%的壬胺或每悬浮液总重量的约0.04%的壬胺。

[0030] 可以向悬浮液中添加一种或多种添加剂,该添加剂选自:

[0031] -稳定剂,

[0032] -增塑剂,

[0033] -高效减水剂(superplasticizer,或称为减水剂、超增塑剂或强塑剂),

[0034] -缓凝剂,

[0035] -加速剂,

[0036] -粘合剂，

[0037] -润湿剂，

[0038] -气体发生剂，

[0039] -硬化剂，和

[0040] -流变改性剂。

[0041] 此外，如果如上所述制备两种悬浮液，则可以在使所述第二悬浮液发泡之前将一种或多种所述添加剂添加至第一悬浮液和/或第二悬浮液中，和/或可以在所述第二悬浮液已经发泡后将一种或多种所述添加剂添加至第二悬浮液中。这些添加剂是通常在建筑材料的制造中使用的，因此是本领域技术人员已知的添加剂。

[0042] 例如，可想到的用于限制由泡沫(诸如水泥)生产的最终多孔制品中的裂纹的稳定剂是纤维素化合物，诸如纤维素微纤维、甲基纤维素、羟丙基纤维素或微晶纤维素(诸如例如Vivapur™，微晶纤维素和羧甲基纤维素钠的混合物)。此外，这些试剂还用于增加泡沫稳定性的目的。优选地，以每颗粒总重量的约至多10重量％，优选每颗粒总重量的约至多4重量％，更优选每颗粒总重量的约至多2重量％，特别优选每颗粒总重量的约0.1重量％的量使用一种或多种稳定剂。

[0043] 为了降低悬浮液的粘度，可以使用增塑剂和/或高效减水剂，诸如木质素磺酸盐、萘、三聚氰胺或聚羧酸聚合物，例如磺酸盐基萘、磺酸盐基三聚氰胺或聚羧酸醚。

[0044] 凝固时间可以例如通过使用缓凝剂(诸如木质素磺酸盐、羟基羧酸及其盐、膦酸盐、糖类、磷酸盐、硼酸盐和铅、锌、砷或锑的盐)来调节，和/或例如通过使用加速剂(诸如氯化钙、氯化钾、硅酸钠、碱金属氢氧化物或铝酸钙)来调节。

[0045] 通过使用粘合剂，诸如聚合物，特别是聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)或淀粉，可以防止收缩或裂化。

[0046] 诸如醇、油或二醇的润湿剂可用于改变接触角，并用于促进颗粒在气-液界面处的吸附的目的。

[0047] 如果需要原位发泡，则可以添加气体发生剂，诸如铝粉或过氧化氢。

[0048] 可以想到的硬化剂是水硬性粘结剂，例如水泥，特别是波特兰水泥或碱性溶液，诸如，例如碱金属氢氧化物(例如NaOH、KOH)与硅酸钠或硅酸钾(Na_2SiO_3、K_2SiO_3、$Na_2O \cdot SiO_2$、$K_2O \cdot SiO_2$)的混合物。为此，优选地，以至多50体积％，优选至多40体积％，特别优选至多30体积％的量使用硬化剂。关于碱性溶液，特别是硅酸钠，应当注意的是，所述化合物通过缩聚反应与表面改性的颗粒发生地质聚合反应(geopolymerization)，其中该特定的反应过程导致非常低的CO_2排放量。水泥的使用具有可以在环境温度下进行硬化的优点，但是由此在该过程中产生了CO_2。

[0049] 此外，可以使用流变改性剂，诸如气相法二氧化硅、纤维素、粘土、对盐不敏感的超吸收剂(诸如聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸))或它们的组合。如果泡沫随后经历挤出或3D打印，这将特别有用，请参见下文。在本上下文中，流变改性剂用于改善泡沫的印刷适性的目的，其中所述印刷适性改善剂可以添加至任选发泡的悬浮液中。观察到向粉煤灰混合物中添加少量粘土显著地改善了泡沫的印刷适性。可以想到的印刷适性改善剂的量为每颗粒总重量的至多约30重量％，优选为每颗粒总重量的至多约10重量％。例如，如果是灰基泡沫，气相法二氧化硅的优选量在每颗粒总重量的约1至5重量％的范围内，纤维素的优选量在每颗粒

总重量的约0.1至3重量%的范围内，以及粘土的优选量可以为每颗粒总重量的至多30重量%。

[0050] 如上所述，颗粒的表面改性，即颗粒的疏水化，是通过两亲性表面活性剂在颗粒表面上的物理和/或化学吸附来实现的。悬浮液的pH值取决于所用颗粒的类型和量。此外，取决于要被表面活性剂包覆的表面的电荷以及取决于表面活性剂的电荷，优选较低或较高的pH条件。因此，可能需要调节悬浮液的pH值，以便分别为泡沫的表面改性、起泡或进一步加工形成最佳的化学环境。

[0051] 在使悬浮液发泡之前或在使悬浮液发泡之后，可以将悬浮液的pH值调节至约3至14，优选调节至约8至14。取决于颗粒的组成，特定的pH值将在颗粒的界面处产生更好的表面活性剂吸附。例如，氧化铝(Al_2O_3)颗粒在pH值为3至7时具有正电荷。因此，在这些条件下，由于增强了带负电的表面活性剂在带正电的颗粒上的吸附，优选使用带负电的表面活性剂。同样，例如在二氧化硅颗粒和带正电的表面活性剂之间获得改善的相互作用。或者换句话说，如果表面活性剂和颗粒具有相反的电荷，则可以实现表面活性剂对颗粒表面的良好静电吸附。那么优选的pH值是pKa值的pH值，即表面活性剂的对数酸离解常数。可以通过向悬浮液中添加碱性或酸性化合物或溶液来调节pH值。为此，通常使用盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)来调节pH值。

[0052] 优选的是，颗粒为带电颗粒。应当注意的是，由于表面羟基基团与水相中存在的质子或羟基阴离子(OH^-)之间的反应，即使渗透网络的总电荷是中性的，在颗粒表面上可以包括净负电荷或净正电荷。

[0053] 颗粒可以是无机颗粒，优选选自硅铝酸盐或硅酸钙，特别是从矿物加工尾矿、催化剂残留物、煤底灰、稻壳灰、棕榈油灰、废玻璃、造纸污泥灰、来自水处理的污泥、云母、蛭石、微二氧化硅、磨碎的粒状高炉矿渣(GGBS)、颜料(诸如二氧化钛TiO_2)、珍珠岩或陶瓷废料获得的无机颗粒。

[0054] 特别优选的是，颗粒包括粉煤灰颗粒和/或土壤颗粒。其他可以想到的硅铝酸盐的示例是高岭土和长石。

[0055] 粉煤灰是非均质材料，主要化学组分是二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化铁(Fe_2O_3)和不常见的氧化钙(CaO)。土壤颗粒，也称为粘土颗粒，同样对应于非均质材料，并且结合了一种或多种粘土矿物与可能的痕量石英(SiO_2)和金属氧化物(诸如氧化铝(Al_2O_3)和氧化镁(MgO))。粘土矿物是主要包括二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化铁(Fe_2O_3)和碱金属氧化物(诸如氧化钾(K_2O)和氧化钠(Na_2O))的化合物。

[0056] 也就是，特别优选的是，代表泡沫基础的颗粒是硅铝酸盐，优选是粉煤灰或土壤，即粘土颗粒。此外，优选使用这些颗粒中的任一种或这些颗粒的组合。然而，也可以想到使用其他无机废料，诸如上述化合物。这些废料也可以称为次级原材料。优选地，颗粒是未处理的颗粒，例如取自燃煤废料的粉煤灰颗粒。该颗粒可以直接用于制造泡沫，其中不需要纯化过程。

[0057] 此外，所述颗粒还可以通过循环利用先前已经制备(例如通过根据本发明的方法制备)的最终固结的多孔制品获得，其中将所述最终的多孔制品压碎以产生颗粒，然后将这些颗粒重新用于根据本发明的泡沫的新制备。这样做时，粘结剂相，即水泥、地质聚合物等在固结过程中将被水合，并被用作惰性颗粒。由于在干燥过程中一部分表面活性剂会挥发，

因此可能需要更多的表面活性剂才能由这种循环利用的材料制备稳定的泡沫。

[0058] 另外，关于这些颗粒的毒性，应当注意的是，粉煤灰在建筑业中广泛用作混凝土的添加剂，其中取决于灰烬的来源可能会存在痕量重金属。然而，通过使用上述诸如水泥或硅酸钠的硬化剂，这些硬化剂与粉煤灰颗粒之间发生反应，其中生产出硅酸钙水合物或地质聚合物。结果，任何痕量重金属被截留在这些新形成的基体中，从而可以最小化或甚至防止环境中重金属的释放。

[0059] 颗粒尺寸对应于为最大尺寸测量的平均颗粒尺寸，并取决于颗粒的来源。在粉煤灰的情况下，例如，粉煤灰颗粒的形状通常为球形，尺寸范围为约0.5μm至约300μm。然而，一般优选的是，颗粒具有约1nm至约100μm之间，优选约200nm至约50μm之间的尺寸。如果需要，可以通过本技术领域中通常已知的筛分或球磨技术来调节颗粒尺寸。

[0060] 根据本发明，可发泡的悬浮液包括：

[0061] -水性液体，优选水，

[0062] -在上述方法中获得的具有至少部分疏水化的表面的颗粒，和

[0063] -任选的一种或多种选自稳定剂、增塑剂、高效减水剂、缓凝剂、加速剂、粘合剂、润湿剂、气体发生剂、硬化剂和流变改性剂的添加剂。

[0064] 水性液体优选对应于用于制备悬浮液的水性液体，该悬浮液包括如上所述的具有至少部分疏水化的表面的颗粒。此外，可以想到的是，在发泡之前，将一种或多种上述添加剂分别添加到所述悬浮液或可发泡的悬浮液中。然而，也可以在将颗粒和表面活性剂添加到水性液体之前，将一种或多种所述添加剂添加到水性液体中。

[0065] 根据本发明，这样的可发泡的悬浮液可以用于制备泡沫，其中可发泡的悬浮液是机械发泡的，优选通过混合器，和/或其中可发泡的悬浮液是通过向可发泡的悬浮液中添加气体发生剂原位发泡的。

[0066] 也就是，可以以任何方便的方式，诸如通过直接发泡(例如机械混合)，或通过使用气体发生剂(即原位，其中在化学反应中会产生诸如氧气(O_2)的气体)实现气体掺入到上述方法中获得的含有具有至少部分疏水化的表面的颗粒的可发泡的悬浮液中。为了方便和经济，优选的是气体为空气。然而也可以想到其他的气体，诸如氮气、氧气、氩气或二氧化碳。为此，当可发泡的悬浮液暴露于大气时，可以使可发泡的悬浮液经历高速搅拌。可以通过混合器进行搅拌并持续足够的时间，在此期间，将气泡引入可发泡的悬浮液中，直到达到所需的膨胀。将气体引入可发泡的悬浮液的其他方式例如是通过将气体通过过滤器鼓泡到可发泡的悬浮液中，或通过将加压气体通过喷嘴注入可发泡的悬浮液中。通过选择过滤器的孔径或喷嘴的直径，可以调节泡沫的孔径，从而调节由泡沫制备的最终多孔制品的孔径。在另一种技术中，可以将诸如过氧化氢(H_2O_2)或氧化锰(MnO)的反应气体产生物质添加到可发泡的悬浮液中，其中所产生的气体使可发泡的悬浮液发泡。应当理解，越多的气体被掺入可发泡的悬浮液中或在可发泡的悬浮液中产生，则这样产生的泡沫的孔隙率就越大，其中所达到的孔隙率水平也分别取决于颗粒尺寸、颗粒类型和颗粒浓度。还应该指出的是，泡沫只能在几分钟内产生，其中除了用长链表面活性剂进行的颗粒的表面改性，即疏水化以外，不需要任何特殊处理。

[0067] 根据本发明的泡沫包括经发泡的悬浮液，该经发泡的悬浮液包括：

[0068] -水性液体，优选水，

[0069] -在上述方法中获得的具有至少部分疏水化的表面的颗粒,和

[0070] -任选的一种或多种选自稳定剂、增塑剂、高效减水剂、缓凝剂、加速剂、粘合剂、润湿剂、气体发生剂、硬化剂和流变改性剂的添加剂。

[0071] 包括至少部分疏水化的颗粒的水性液体优选对应于包括如上所述的具有至少部分疏水化的表面的颗粒的悬浮液或可发泡的悬浮液。此外,可以想到的是,在发泡之前和/或在发泡之后,将一种或多种上述添加剂分别添加到所述悬浮液或可发泡的悬浮液中。然而,也可以在将颗粒和表面活性剂添加到水性液体之前,将一种或多种所述添加剂添加到水性液体中。悬浮液或可发泡的悬浮液的发泡可通过如上所述的机械发泡和/或通过原位发泡来进行。

[0072] 具有至少部分疏水化的表面的颗粒优选占泡沫的总固体部分的至少约50%,特别优选占泡沫的总固体部分的约80%,和/或泡沫密度优选在约10kg/m^3至约1000kg/m^3的范围内,特别优选在约30kg/m^3至约800kg/m^3的范围内,和/或泡沫优选具有约20体积%至约99体积%,特别优选约50体积%至约98体积%的孔隙率,和/或泡沫优选具有约0.01W/(mK)至约0.3W/(mK)范围内,特别优选约0.02W/(mK)至约0.2W/(mK)范围内的电导率,和/或泡沫优选包括尺寸在约1μm至约1mm范围内,特别优选在约10μm至约100μm范围内的气泡。

[0073] 发现本发明的泡沫在孔隙率水平为例如95体积%时保持稳定数周,导致泡沫密度在70kg/m^3至600kg/m^3的范围内。如果在通过表面活性剂对颗粒的表面进行改性之前对颗粒进行球磨,则该孔隙率水平可以进一步提高到90体积%或甚至更高。由于它们的高稳定性,可以将泡沫与流变改性剂(诸如气相法二氧化硅)结合,以获得可以在高剪切条件下进一步加工的糊。结果,它们可以以任何形状挤出或3D打印,并可以存储多天。可以通过在初始组合物中或预发泡的悬浮液中添加硬化剂来调节干燥泡沫的力学性能。在建筑工程中,要使用的制品的抗压强度是关键性能。通常,需要至少约50kPa的抗压强度,其中根据本发明的泡沫以至少约500kPa或甚至至多1MPa达到更高的一个数量级。浓度低于20%的硬化剂(诸如硅酸钠或波特兰水泥)可以生产抗压强度在1MPa范围内的泡沫,因此已经超过了工业要求。

[0074] 根据本发明,一种制备多孔材料的方法包括以下步骤:

[0075] -提供上述的泡沫,

[0076] -浇铸或挤出或增材制造,特别是3D打印所述泡沫,以及

[0077] -任选的凝固,和/或

[0078] -任选的干燥,和/或

[0079] -任选的烧结。

[0080] 泡沫的后续加工将主要取决于预期的多孔制品的性质。

[0081] 原则上可以想到,将泡沫进行硬化、烧结或诸如3D打印、挤出或注射成型的加工。因此,根据本发明,如上所述的泡沫可用于生产多孔制品,其中将泡沫经历浇铸或挤出或增材制造以及任选的凝固和/或任选的干燥和/或任选的烧结。

[0082] 可以想到不同的硬化选择,例如仅通过对泡沫进行空气干燥来硬化。然而,同样可以想到添加一种或多种上述硬化剂,诸如水泥或碱性溶液(例如硅酸钠)。另一种硬化选择是例如在约800℃至1800℃范围内,优选900℃的温度,在大约一小时至三小时的时间内,优选地大约两小时烧结泡沫。

[0083] 如果使泡沫经历印刷，则可以想到，但是不必须在发泡之前向悬浮液中分别添加流变改性剂或印刷适性改善剂，诸如气相法二氧化硅。随后，该悬浮液可以是发泡的，装载在筒等中，然后从设置在筒上的孔口或喷嘴中排出。印刷速度取决于孔口或喷嘴的尺寸。优选地，孔口尺寸或喷嘴尺寸在约0.2mm至约400mm的范围内，特别优选在约0.4mm至约200mm的范围内。取决于喷嘴直径，可以获得不同的印刷速度。在例如约0.4mm的较小喷嘴直径的情况下，可以达到约1mm/s至15mm/s，优选约4mm/s的印刷速度。在例如约200mm的较大喷嘴直径的情况下，可以达到约1cm/s至20cm/s，优选约5cm/s的印刷速度。

[0084] 因此，包括根据本发明的表面改性的，即疏水化的颗粒的多孔制品的特征在于在建筑材料领域的若干生态和经济优势，诸如由于显著低的热导率、非常高的抗压强度和由于颗粒的无机性质产生的阻燃性而具有很高的隔热能力。实际上，它们很容易支持高达1000℃的温度。而且，多孔制品是防水的并且对湿气不敏感。所有这些功能都是使用极低成本的原材料实现的，由于大部分泡沫可以由用作原料的废料或广泛可获得的天然材料制成。因此，由于其低成本、良好的力学性能和出色的隔热性能，新型泡沫具有作为隔热或隔音材料的强大潜力。此外，它们的环境足迹符合最近和即将到来的政府倡议：无毒、阻燃、不含化石燃料，并且在它们的生产和操作过程中产生的二氧化碳排放量非常低。除了这些吸引人的经济和技术方面，这些泡沫的性能是可定制的。取决于当地可获得的资源，例如可以使用来自不同组成的粉煤灰或土壤颗粒。可以调节泡沫的密度、孔径、孔隙率和改性剂，从而调节力学性能以及热导率，从而通过一种单一技术即可产生大产品模板。

附图说明

[0085] 下面参考附图描述本发明的优选实施方案，这些附图是为了说明本发明的当前优选实施方案，而不是为了限制本发明。附图中，

[0086] 图1示出了根据第一实施方案的制备泡沫和多孔制品的方法的示意图；

[0087] 图2示出了根据第二实施方案的制备泡沫和多孔制品的方法的示意图；

[0088] 图3示出了包括粉煤灰颗粒的泡沫的SEM图片；

[0089] 图4示出了包括土壤颗粒的泡沫的SEM图片；

[0090] 图5示出了另一个包括粉煤灰颗粒的泡沫的SEM图片；

[0091] 图6示出了另一个包括土壤颗粒的泡沫的SEM图片；

[0092] 图7示出了包括土壤颗粒的泡沫的图片；

[0093] 图8示出了包括粉煤灰颗粒的泡沫的图片；

[0094] 图9a示出了根据本发明的泡沫中的气-液界面的示意图；

[0095] 图9b示出了根据图9a的气-液界面的放大视图，其中已建立的渗滤网络是明显的。

具体实施方式

[0096] 在图1和2中，描绘了用于制备泡沫和多孔制品的不同方法。实际上，在图1中，通过在第一步中生产包括水性液体和颗粒的第一悬浮液来制备颗粒稳定的泡沫。例如，可以将每悬浮液总重量的约40重量％的量的土壤颗粒或每悬浮液总重量的约50重量％的量的粉煤灰颗粒添加到水中。在第二步中，将具有包括至少九个碳原子的主链的表面活性剂加入到悬浮液中，以使颗粒的表面至少部分疏水化。例如，可以以每悬浮液总重量的约0.72重

量%的量添加Cremodan™。此外，也可以向该悬浮液中添加用于调节或改善力学性能的添加剂。例如，可以添加诸如纤维素化合物的稳定剂抵抗裂化，诸如蛋白质或多糖的网络稳定剂以改善力学性能，以及诸如气相法二氧化硅的流变改性剂。在一个实施方案中，添加每颗粒总重量的约0.5重量%的量的羟丙基纤维素，每颗粒总重量的约0.2重量%的量的黄原胶，每颗粒总重量的约2重量%的量的气相法二氧化硅。在第三步中，用混合器搅拌该悬浮液以使空气进入该悬浮液。由此，形成了颗粒稳定的泡沫。在这种特别的悬浮液组成的情况下，产生了孔隙率至多98%的颗粒稳定的泡沫。在第四步中，可以加工颗粒稳定的泡沫，以形成所需的多孔制品。例如，颗粒稳定的泡沫可以只通过空气干燥来硬化。为了快速硬化，可以想到的是在颗粒稳定的泡沫中添加硬化剂。例如，可以使用分配器，其包括存储在第一筒中的颗粒稳定的泡沫和例如以每悬浮液总重量的约2重量%至20重量%的量存储在第二筒中的诸如水泥的硬化剂，其中然后将这两种组分通过双静态混合器挤出。在这种情况下，水泥开始与水反应，从而开始快速凝固。然而，同样可以想到的是，烧结颗粒稳定的泡沫或浇铸颗粒稳定的泡沫。在前一种情况下，可以在约800℃至1400℃范围内的温度下在约一小时至三小时的时间内烧结颗粒稳定的泡沫，其中加热速率在约0.5℃/min至约5℃/min，且冷却速率设置为约10℃/min至2℃/min。在后一种情况下，在浇铸泡沫之前，可以将例如每悬浮液总重量的约10重量%或20重量%的量的诸如硅酸钠的添加剂添加到颗粒稳定的泡沫中。

[0097] 在图2中，通过原位发泡制备了颗粒稳定的泡沫，其中使用了气体发生剂。根据该方法，将包括诸如水的水性液体和表面改性的颗粒的第一溶液与包括诸如过氧化氢的气体发生剂的第二溶液混合。在本实施方案中，第一溶液另外包括催化剂，诸如氧化锰(MnO)和氢氧化钠(NaOH)，第二溶液另外包括硬化剂，例如硅酸钠或水泥。在此，这两种溶液最初分别存储在分配器的两个筒中，然后通过双静态混合器排出，从而产生泡沫膨胀。

[0098] 在图3和4中，分别描绘了用粉煤灰颗粒和土壤颗粒制备的颗粒稳定的泡沫。特别地，图3描绘了包括粉煤灰颗粒的泡沫，其中首先使用每悬浮液总重量的58重量%的粉煤灰、每悬浮液总重量的0.72重量%的Cremodan™和每悬浮液总重量的41.28重量%的水制备可发泡的悬浮液。在使所述悬浮液发泡之后，使经发泡的悬浮液经历在900℃下的烧结，从而获得根据图3的泡沫。

[0099] 图4描绘了包括土壤颗粒的泡沫，其中首先使用每悬浮液总重量的45重量%的土壤颗粒、每悬浮液总重量的0.04重量%的TTAB和每悬浮液总重量的54.96重量%的水制备可发泡的悬浮液。然后通过机械发泡5分钟使悬浮液发泡。图4所示的图片是在环境温度下将经发泡的悬浮液干燥3天后拍摄的。

[0100] 图5描绘了包括粉煤灰颗粒的泡沫，其中首先使用每悬浮液总重量的58重量%的粉煤灰颗粒、每悬浮液总重量的0.05重量%的TTAB、每悬浮液总重量的34.75重量%的水和每悬浮液总重量的7.2重量%的硅酸钠($Na_2O \cdot SiO_2$)来制备可发泡的悬浮液。然后将悬浮液机械发泡，随后干燥。所述干燥过程包括以下步骤：i)在40℃的温度和100%的湿度下干燥24小时，ii)在40℃的温度和65%的湿度下干燥6天，以及iii)在25℃下干燥20天。

[0101] 图6描绘了包括土壤颗粒的泡沫，其中每悬浮液总重量的45重量%的土壤颗粒、每悬浮液总重量的0.59重量%的Cremodan™、每悬浮液总重量的10重量%的波特兰水泥和每悬浮液总重量的44.41重量%的水。然后将悬浮液机械发泡，随后干燥。

[0102] 图7描绘了包括土壤颗粒的泡沫，其中将每悬浮液总重量的45重量%的土壤颗粒、

每悬浮液总重量的0.04重量%的壬胺、每悬浮液总重量的10重量%的水泥和每悬浮液总重量的44.96重量%的水机械发泡。随后，将泡沫在烘箱中在60℃的温度下干燥。该实施例的泡沫包括小尺寸的孔，这是由于在发泡过程中施加了较高的混合速度，即每分钟800转(rpm)的结果。放置在泡沫顶部的两枚瑞士法郎硬币进一步说明了小孔径。

[0103] 图8描绘了包括粉煤灰颗粒的泡沫，其是由两种溶液产生的。即第一溶液和第二溶液，第一溶液包括每第一溶液总重量的68重量%的粉煤灰颗粒、每第一溶液总重量的0.4重量%的Cremodan™、每第一溶液总重量的0.1重量%的氧化锰和每第一溶液总重量的31.5重量%的水，第二溶液包括每第二溶液总重量的29.6重量%的硅酸钠($Na_2O \cdot SiO_2$)、每第二溶液总重量的14.9重量%的过氧化氢(H_2O_2)和每第二溶液总重量的55.5重量%的水。两种溶液彼此混合后，通过原位气体发生产生泡沫并将其利用硅酸钠凝固。然后在干燥过程中干燥由此形成的泡沫，该干燥过程包括以下步骤：i)在40℃的温度和100%的湿度下干燥24小时，ii)在40℃的温度和65%的湿度下干燥6天，和iii)在25℃的温度下干燥20天。由此干燥的泡沫包括尺寸至多为1至2毫米的孔。放置在泡沫顶部的一枚瑞士法郎硬币进一步说明了大孔径。

[0104] 从这些实施例中直接得出，为了实现由短链表面活性剂产生的泡沫的相同稳定性，需要数量少得多的长链表面活性剂。实际上，参见例如相对于通过每悬浮液总重量的约2重量%的没食子酸丙酯(主链上有3个碳原子)制备的同样稳定的泡沫，根据图9的通过每悬浮液总重量的0.04重量%的壬胺(主链上有9个碳原子)制备的泡沫，所需的长链表面活性剂减少了一个数量级以上。

[0105] 图9a和9b描绘了在根据本发明的泡沫中建立的气泡的颗粒稳定化作用的示意图。从这些图中可以看出，表面改性的颗粒被表面活性剂吸附在可发泡的悬浮液发泡时产生的气泡的表面上。另外，被表面活性剂的长主链部分疏水化的颗粒在气泡周围以及遍布整个连续的液体介质中形成了渗滤网络，这另外增加了泡沫的稳定性。

[0106] 关于图1、2、9a和9b，应当注意的是，这些化合物未按比例绘制。实际上，颗粒的尺寸通常比表面活性剂的尺寸大得多。

[0107] 实施例I：机械发泡和添加水泥

[0108] 步骤1：任选地研磨从次级原材料获得的硅铝酸盐颗粒。

[0109] 步骤2：将长链表面活性剂溶解在水中。

[0110] 步骤3：将任选地研磨的硅铝酸盐颗粒添加到溶解的长链表面活性剂中，其中颗粒通过以每分钟200转混合的方式散布。

[0111] 步骤4：调节步骤3中悬浮液的pH值至9至10的pH值。

[0112] 步骤5：使用高剪切混合器以每分钟800至1000转使步骤4中获得的悬浮液发泡。

[0113] 步骤6：将水泥分散在水中。

[0114] 步骤7：用高剪切混合器以每分钟800至1000转混合步骤4中的经发泡的悬浮液和步骤5中的分散在水中的水泥。

[0115] 步骤8：浇铸或挤出或3D打印步骤7中混合的经发泡的悬浮液。

[0116] 步骤9：通过将步骤8中浇铸或挤出或3D打印的经发泡的悬浮液覆盖或放置在湿度箱中在70至100%的湿度下在25℃的温度下4至7天，使其凝固。

[0117] 步骤10：干燥步骤9中的多孔制品。

[0118] 实施例II:机械发泡和添加碱溶液

[0119] 步骤1:任选地研磨从次级原材料获得的硅铝酸盐颗粒。

[0120] 步骤2:将长链表面活性剂溶解在水中。

[0121] 步骤3:将任选地研磨的硅铝酸盐颗粒添加到溶解的长链表面活性剂中,其中颗粒通过以每分钟200转混合的方式散布。

[0122] 步骤4:调节步骤3中悬浮液的pH值至9至10的pH值。

[0123] 步骤5:使用高剪切混合器以每分钟800至1000转使步骤4中获得的悬浮液发泡。

[0124] 步骤6:通过使用高剪切混合器混合或通过使用带有单个挤出机的双静态混合器混合以向步骤5中获得的经发泡的悬浮液中添加硅酸钠溶液($Na_2O \cdot SiO_2$),其中步骤5中经发泡的悬浮液包括在一个筒中,且硅酸钠溶液包括在另一个筒中。

[0125] 步骤7:浇铸或挤出或3D打印步骤6中混合的悬浮液。

[0126] 步骤8:通过将步骤7中浇铸或挤出或3D打印的混合的悬浮液覆盖在40至80℃,优选60℃下24h,使其凝固。

[0127] 步骤9:干燥步骤8中的多孔制品。

[0128] 实施例III:原位发泡和碱性溶液

[0129] 步骤1:任选地研磨从次级原材料获得的硅铝酸盐颗粒。

[0130] 步骤2:将长链表面活性剂溶解在水中。

[0131] 步骤3:将任选研磨的硅铝酸盐颗粒添加到溶解的长链表面活性剂中。

[0132] 步骤4:调节步骤3中悬浮液的pH值至9至10的pH值,并且添加催化加,例如氧化锰(MnO)。

[0133] 步骤5:用水和过氧化氢(H_2O_2)制备碱性溶液。

[0134] 步骤6:使用带有单螺杆挤出机的双静态混合器混合步骤4的悬浮液和步骤5的溶液。

[0135] 步骤7:浇铸或挤出或3D打印步骤6中混合的悬浮液。

[0136] 步骤8:通过将步骤7中浇铸或挤出或3D打印的混合的悬浮液覆盖在40至80℃,优选60℃下24h,使其凝固。

[0137] 步骤9:干燥步骤8中的多孔制品。

[0138] 实施例IV:机械发泡和烧结

[0139] 步骤1:任选地研磨从次级原材料获得的硅铝酸盐颗粒。

[0140] 步骤2:将长链表面活性剂溶解在水中。

[0141] 步骤3:将任选地研磨的硅铝酸盐颗粒添加到溶解的长链表面活性剂中,其中颗粒通过以每分钟200转混合的方式散布。

[0142] 步骤4:调节步骤3中悬浮液的pH值至9至10的pH值。

[0143] 步骤5:使用高剪切混合器以每分钟800至1000转使步骤4中获得的悬浮液发泡。

[0144] 步骤6:浇铸或挤出或3D打印步骤5中经发泡的悬浮液。

[0145] 步骤7:干燥步骤6中的多孔制品。

[0146] 步骤8:取决于颗粒组成在约600℃至1200℃之间的温度下烧结在步骤7中干燥的多孔制品,持续2h。

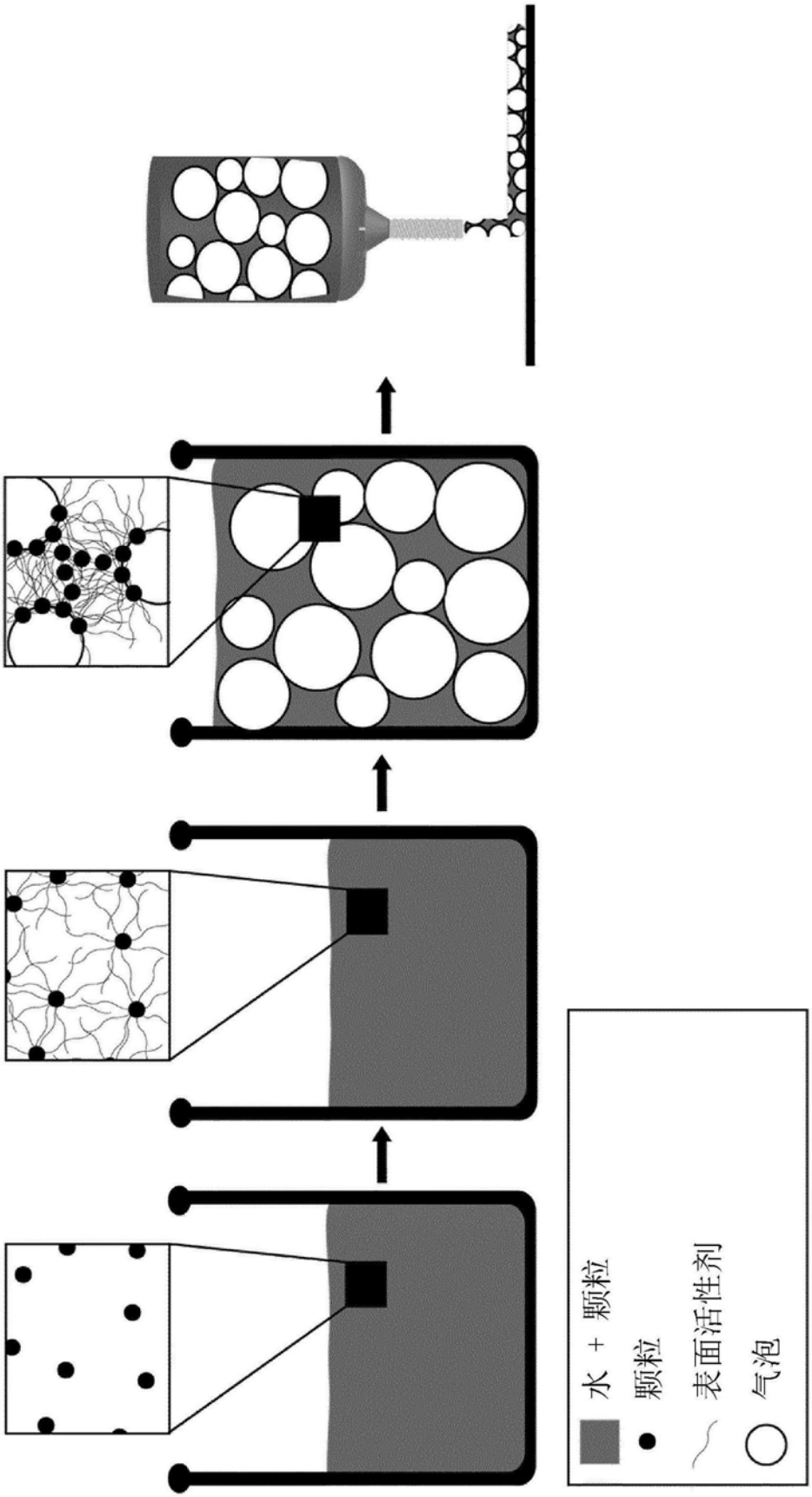


图1

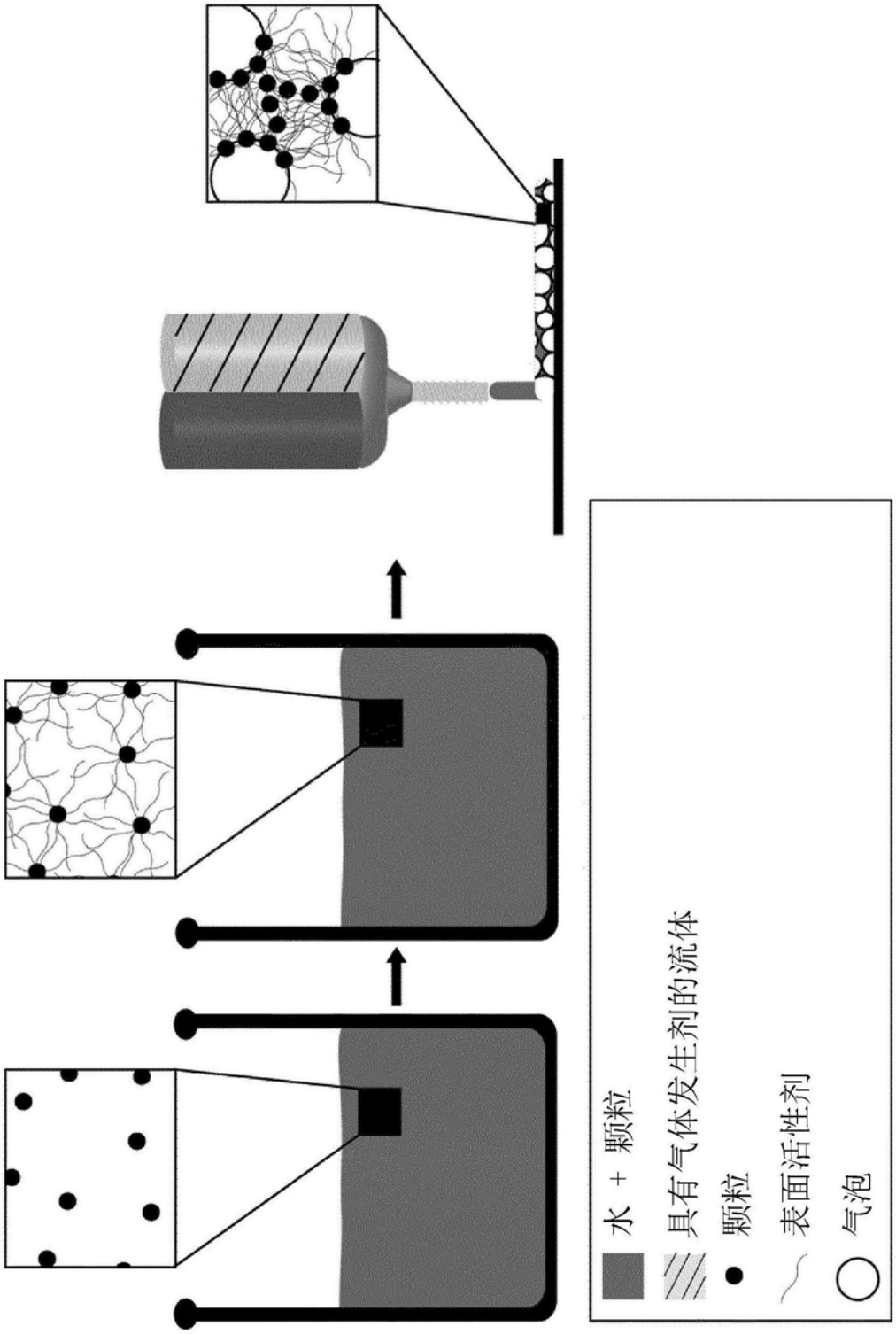


图2

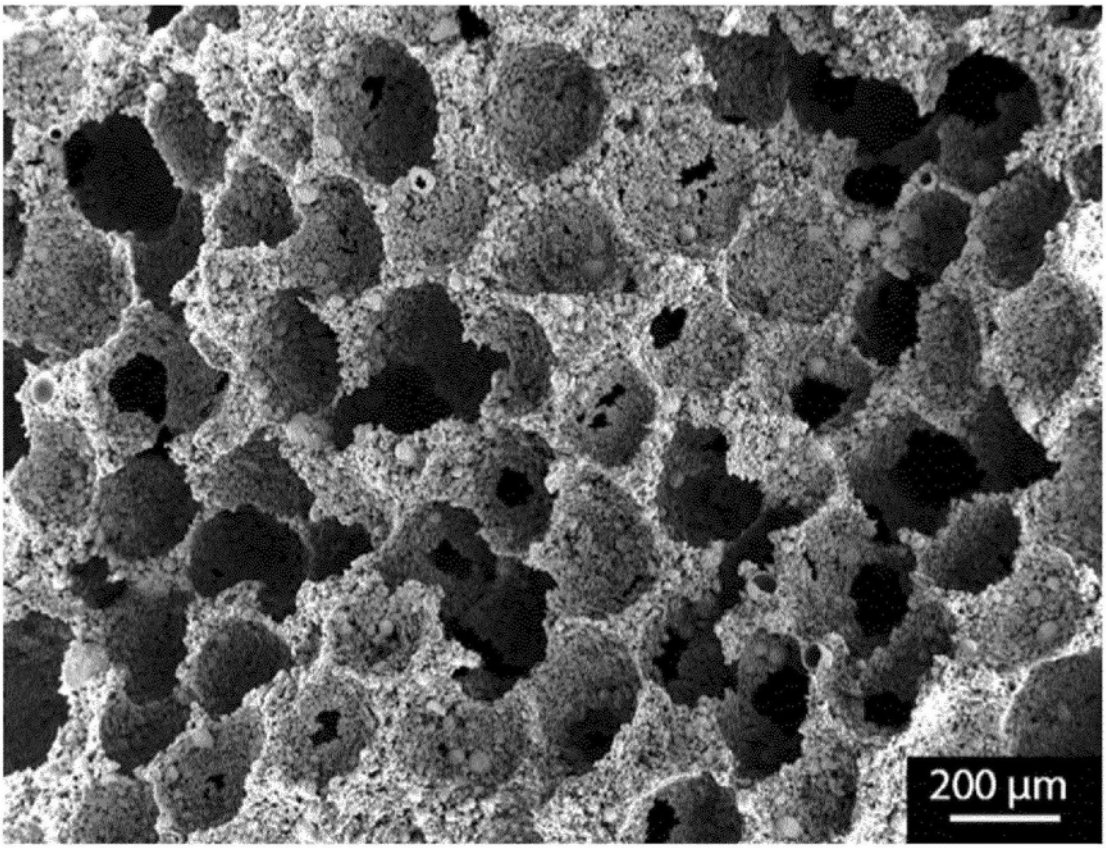


图3

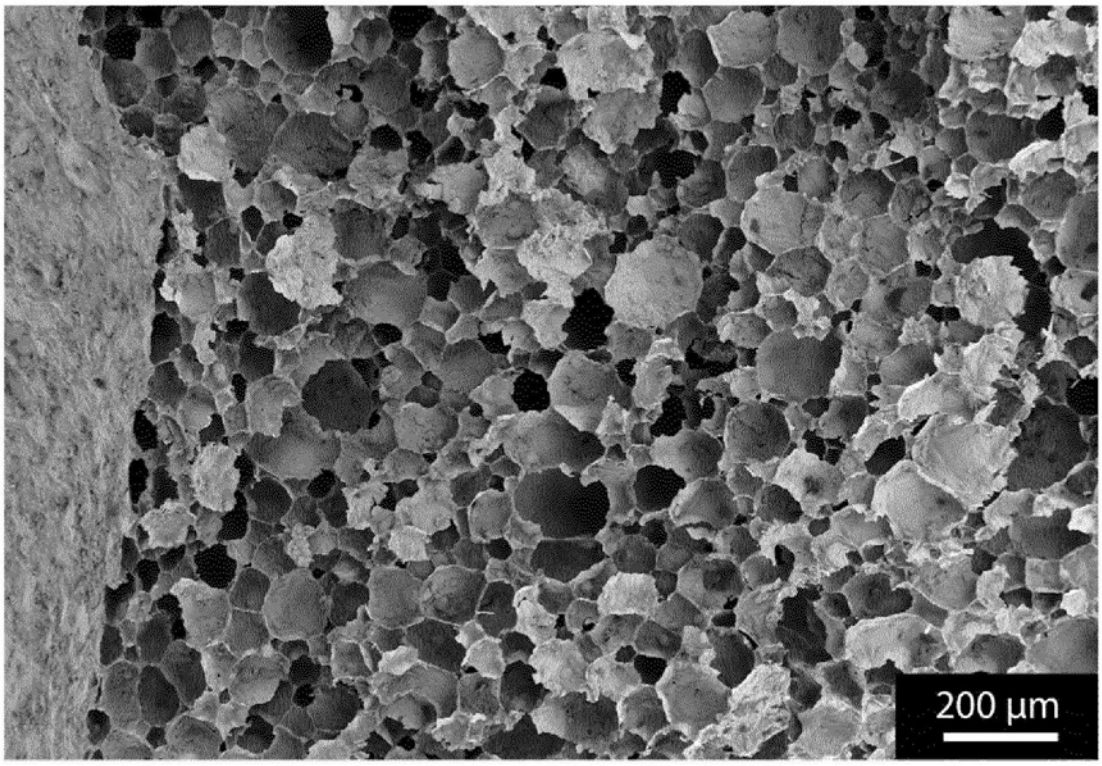


图4

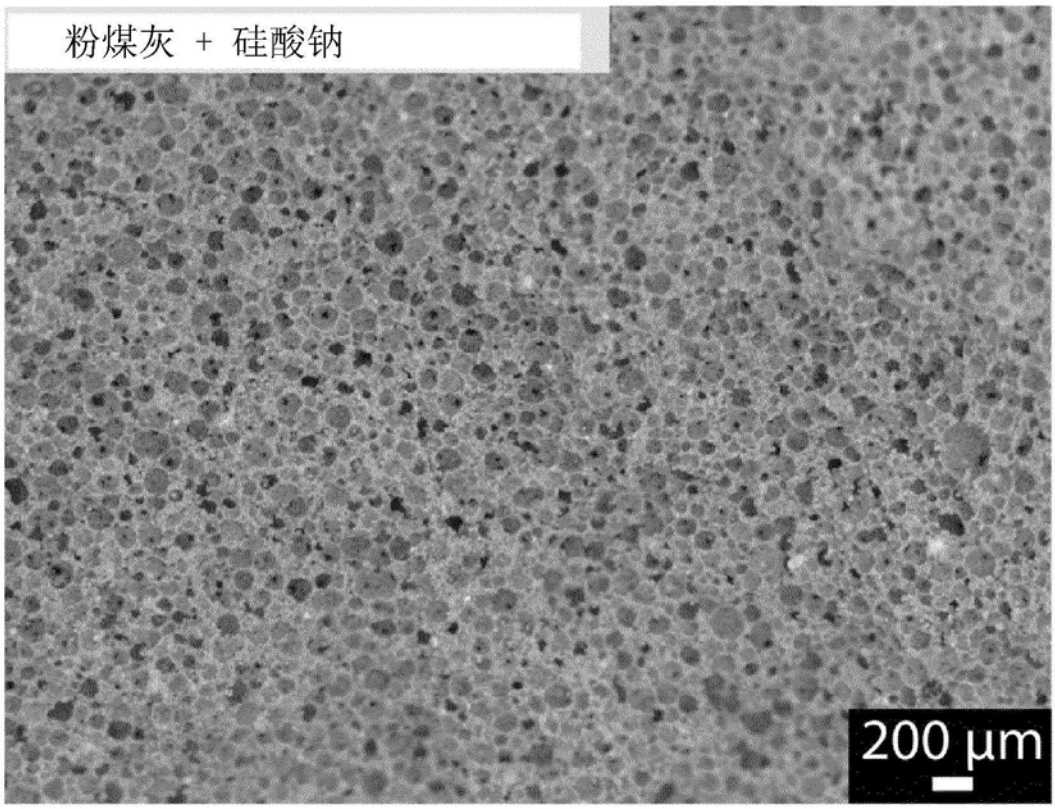


图5

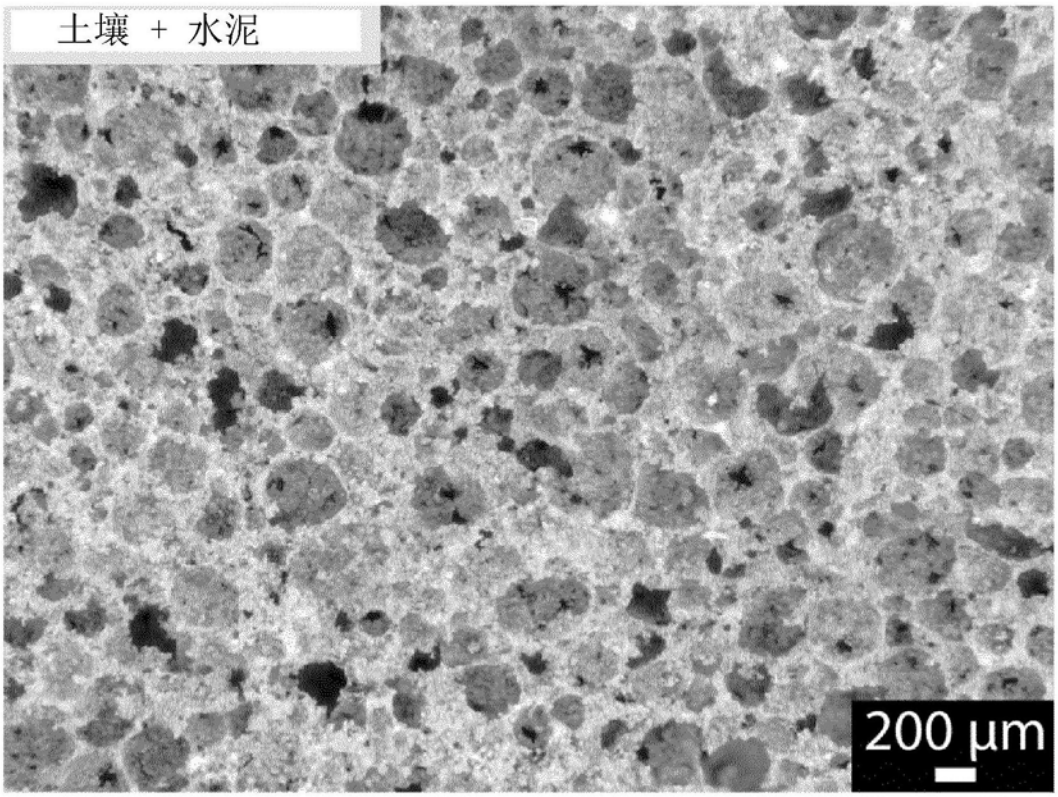


图6

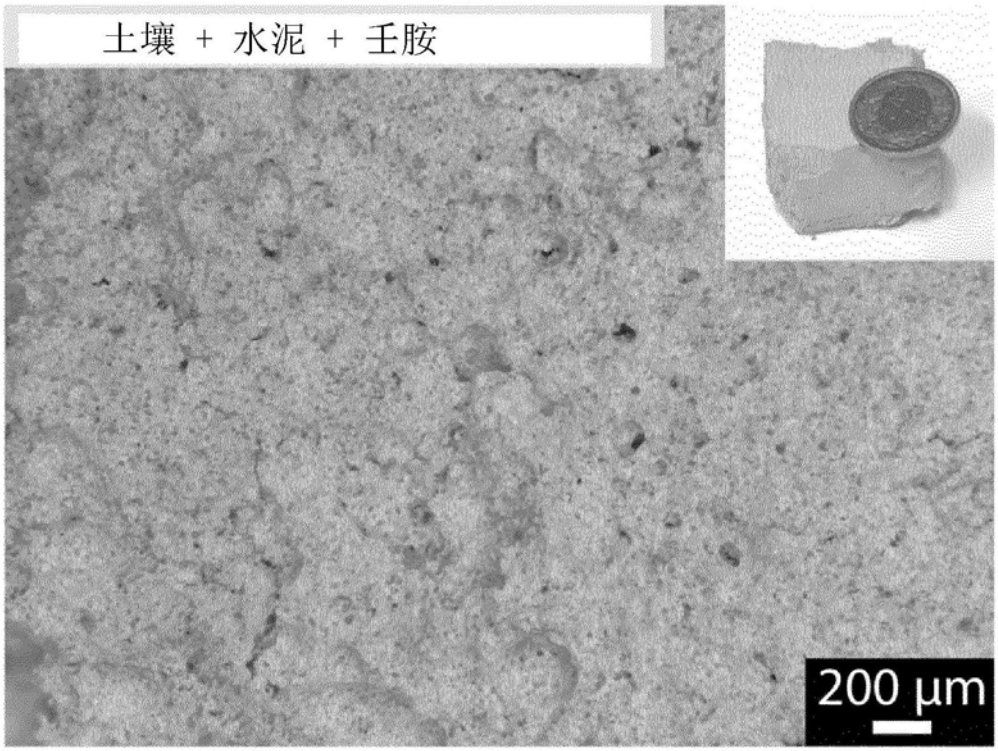


图7



图8

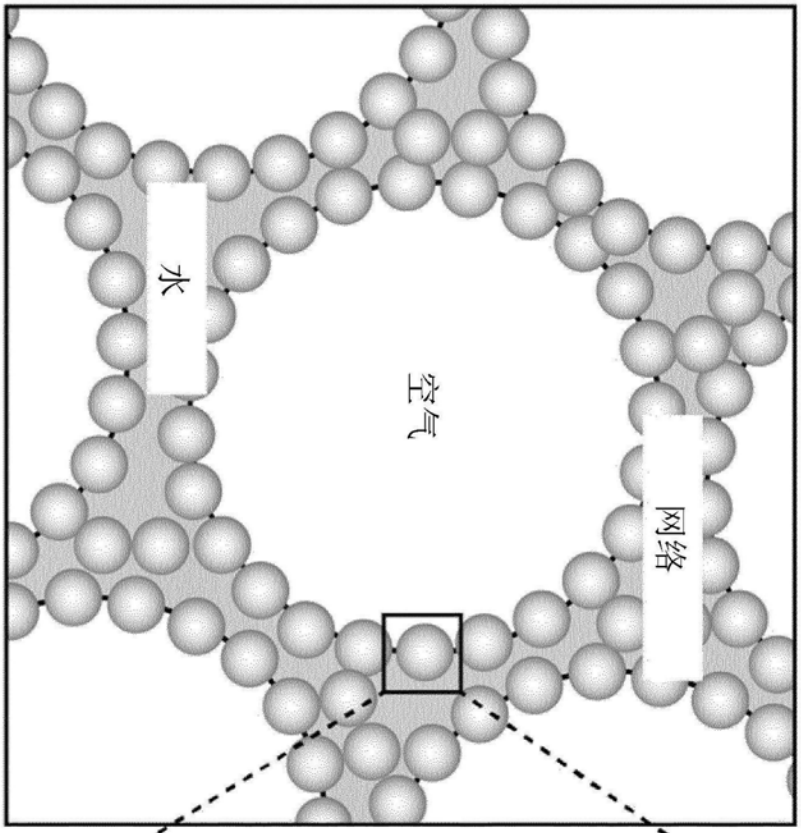


图9a

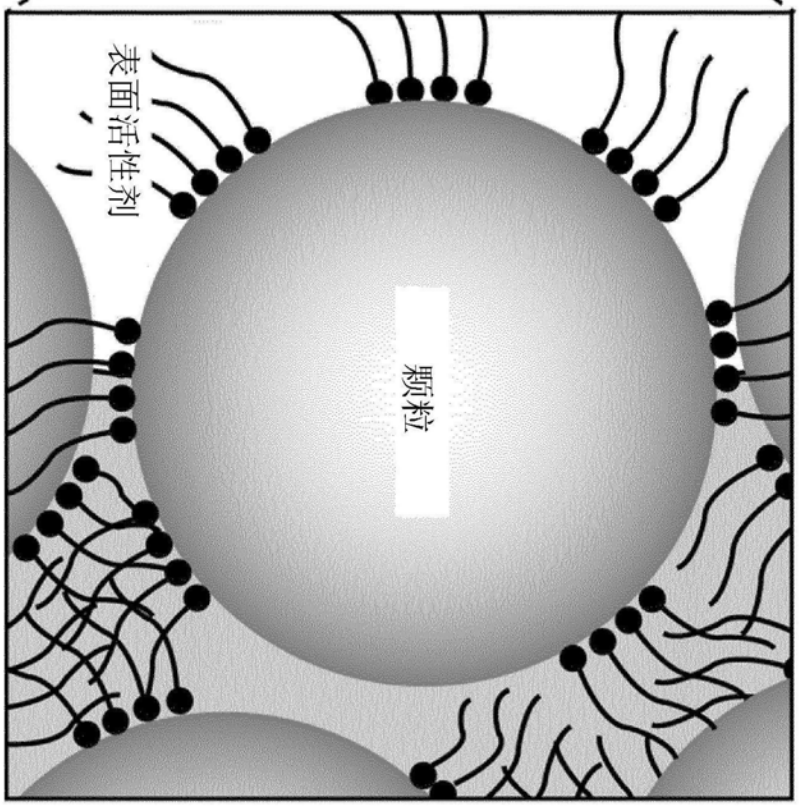


图9b