



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116177959 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202310205808.2 *B33Y 70/10* (2020.01)
(22) 申请日 2023.03.06 *B28C 5/38* (2006.01)
(71) 申请人 湖北工业大学 *B02C 17/10* (2006.01)
地址 430068 湖北省武汉市洪山区南李路 *B02C 17/20* (2006.01)
28号 *C04B 111/40* (2006.01)
(72) 发明人 杨进 刘永鹏 贺行洋 苏英
代飞 丁春阳 曾昊清
(74) 专利代理机构 武汉华强专利代理事务所
(普通合伙) 42237
专利代理师 钱春虎
(51) Int. Cl.
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 38/10 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法

(57) 摘要

本发明属于建筑材料技术领域,具体为一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,具体操作过程包括以下步骤,步骤一:取50-75重量份磷渣、150-175重量份水、2-5重量份减水剂和研磨介质放入立式球磨机中液相研磨得到纳米浆料A;步骤二:取10-20重量份磷渣、20-40重量份水和研磨介质放入球磨机中,液相研磨得浆料B;步骤三:取6-8重量份浆料B、0.5-1重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、100-150重量份水,磁力搅拌制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫。本发明提供的碳化3D打印泡沫混凝土的泡沫具有高稳定性,固碳成效较高的特点,且能够使3D打印材料具有气泡稳定性好、孔径分布均匀、混凝土强度高、收缩小、可打印性好的优点。

1. 一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于,具体操作过程包括以下步骤:

步骤一:取50-75重量份磷渣、150-175重量份水、2-5重量份减水剂和研磨介质放入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

步骤二:取10-20重量份磷渣、20-40重量份水和研磨介质放入球磨机中,液相研磨得浆料B;

步骤三:将6-8重量份浆料B、0.5-1重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、100-150重量份水,磁力搅拌制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

步骤四:将135-165份浆料A,450-550份硅酸盐水泥和步骤三所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

步骤五:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

2. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤一中所述减水剂为SL型早强减水剂、SJZ-2型早强减水剂、GM型早强减水剂中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤一中所述液相研磨参数为:所述研磨介质为氧化锆,氧化锆的粒径为0.6-0.8mm、1.0-1.2mm、1.4-1.6mm,其配比为1:1:3,磷渣与氧化锆研磨球质量比1:1-1:3,研磨过程中通入浓度为15%-35%、气速1-2份/h的CO₂,研磨时间为40-60min,浆料A中值粒径不大于500nm。

4. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤二中所述液相研磨参数为:所述研磨介质为氧化锆,氧化锆的粒径为0.6-0.8mm、0.8-1.0mm、1.0-1.2mm,其配比为1:2:3,磷渣与氧化锆研磨球质量比1:1-1:2,研磨时间为40-60min,浆料B中值粒径不大于350nm。

5. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤三中所合成表面活性剂是以碳氢基团为疏水基团、羧基为亲水基团的纳米氧化铝改性合成表面活性剂(NA-SS)。

6. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤三中所述磁力搅拌时间为20min-40min。

7. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤四中所述硅酸盐水泥为P.052.5,且硅酸盐水泥的主要组成是CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO。

8. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤四中所述改装是优化打印机的料斗,在出料口处添加一个促凝剂(LSA速凝剂,掺量为1-5%)流出装置。

9. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤五中所述大型碳化箱入口条件:混合气体(CO₂体积分数20%)的表观气速为0.15m·s⁻¹,碳化箱内温度为900±20K,碳化3-6h。

10. 如权利要求1所述一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其特征在于:步骤五中所述碳化3D打印泡沫混凝土的各项指标要求:静态屈服应力为1000-1170Pa、动态屈服应力为70~220Pa,湿密度为1510-1810kg/m³,以保证产品的可打印性。

一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域,具体为一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法。

背景技术

[0002] 近五年以来,泡沫混凝土技术的应用进入了稳步上升发展的新阶段,年均增长率在15%以上,同期,3D打印泡沫混凝土也随之成为泡沫混凝土行业研究的新热点,用于水泥砂浆打印异形墙体外壳、3D打印泡沫混凝土微结构制品或非承重结构、利用物理发泡料浆3D打印复杂泡沫混凝土制品及其建筑物,并表现出巨大的发展潜力,3D打印泡沫技术与传统的材料制备技术相比的优势在于,在3D打印技术优点的基础上,兼具气泡稳定性好、孔径分布均匀、混凝土强度高、收缩小、可打印性好等优点。

[0003] 根据公开号CN114195463A公开了一种用于建筑3D打印的混凝土材料,其包括粉状胶凝材料和骨料,所述粉状胶凝材料包括水泥、矿物掺合料、调凝剂、减水剂、消泡剂、聚合物胶粉、触变剂和纤维,该发明所提供的用于3D打印的水泥基复合材料中的材料体系凝结速度不够迅速,对流动性等要求较高,化学试剂用量复杂,难以精准调控,不便于大面积生产。

[0004] 根据公开号CN115196923A公开了一种固废基3D打印混凝土及其制备方法,其包括硅酸盐水泥400~500份、陶砂450~550份、粉煤灰30~50份、硅灰40~60份、短切玄武岩纤维60~70份、再生粗骨料60~70份、再生细骨料60~70份、增稠剂1~5份、缓凝剂10~50份、减水剂3~8份、水200~300份,采用再生粗/细骨料制备3D打印混凝土,该发明采用大量骨料,材料体系自重较大,3D打印的施工优势不能体现。

[0005] 然而,目前,3D打印泡沫技术尚处于起步阶段,缺乏对材料体系、打印设备等方面的系统研究,目前使用的3D打印泡沫混凝土材料存在一些缺点,主要表现在:泡沫稳定性差、形成的孔隙分布不均、抗压强度低、收缩大等缺点,导致打印材料落位后易发生变形等问题,而且在水泥水化后期,由于硬化水泥浆体体积收缩大而造成收缩裂纹,影响3D打印构件的体积稳定性与耐久性能,并且在材料体系的选择上面,我们依照当前的全球碳排放现状以及气泡的稳定机制,选择以液相研磨得到的纳米磷渣作为气泡稳定剂,使得气泡弹性和强度提高且孔隙分布更加均匀细小,还能利用材料达到湿磨过程中高效固碳的效果。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,具备气泡稳定性好、孔径分布均匀、混凝土强度高、收缩小、可打印性好等优点,解决了目前使用的3D打印泡沫混凝土材料存在泡沫稳定性差、形成的孔隙分布不均、抗压强度低、收缩大等缺点,导致打印材料落位后易发生变形等问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,具体操作过程包括以下步骤:

[0008] 步骤一:取50-75重量份磷渣、150-175重量份水、2-5重量份减水剂和研磨介质放

入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

[0009] 步骤二:取10-20重量份磷渣、20-40重量份水和研磨介质放入球磨机中,液相研磨得浆料B;

[0010] 步骤三:将6-8重量份浆料B、0.5-1重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、100-150重量份水,磁力搅拌制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

[0011] 步骤四:将135-165份浆料A,450-550份硅酸盐水泥和步骤三所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

[0012] 步骤五:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

[0013] 进一步,步骤一中所述减水剂为SL型早强减水剂、SJZ-2型早强减水剂、GM型早强减水剂中的一种或几种。

[0014] 进一步,步骤一中所述液相研磨参数为:所述研磨介质为氧化锆,氧化锆的粒径为0.6-0.8mm、1.0-1.2mm、1.4-1.6mm,其配比为1:1:3,磷渣与氧化锆研磨球质量比1:1-1:3,研磨过程中通入浓度为15%-35%、气速1-2份/h的CO₂,研磨时间为40-60min,浆料A中值粒径不大于500nm。

[0015] 进一步,步骤二中所述液相研磨参数为:所述研磨介质为氧化锆,氧化锆的粒径为0.6-0.8mm、0.8-1.0mm、1.0-1.2mm,其配比为1:2:3,磷渣与氧化锆研磨球质量比1:1-1:2,研磨时间为40-60min,浆料B中值粒径不大于350nm。

[0016] 进一步,步骤三中所述合成表面活性剂是以碳氢基团为疏水基团、羧基为亲水基团的纳米氧化铝改性合成表面活性剂(NA-SS);

[0017] 进一步,步骤三中所述磁力搅拌时间为20min-40min。

[0018] 进一步,步骤四中所述硅酸盐水泥为P.052.5,且硅酸盐水泥的主要组成是CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO。

[0019] 进一步,步骤四中所述改装是优化打印机的料斗,在出料口处添加一个促凝剂(LSA速凝剂,掺量为1-5%)流出装置;

[0020] 进一步,步骤五中所述大型碳化箱入口条件:混合气体(CO₂体积分数20%)的表观气速为0.15m·s⁻¹,碳化箱内温度为900±20K,碳化3-6h。

[0021] 进一步,步骤五中所述碳化3D打印泡沫混凝土的各项指标要求:静态屈服应力为1000-1170Pa、动态屈服应力为70~220Pa,湿密度为1510-1810kg/m³,以保证产品的可打印性。

[0022] 与现有技术相比,本申请的技术方案具备以下有益效果:

[0023] (1) 为工业固废资源化提供了一种可行性方案,将工业废弃物磷渣一磨三用,分别用于前端固碳、泡沫稳定剂、作混凝土掺合料,制备工艺简单,操作方便,操作环境无粉尘,成本低廉,适宜工业化大规模生产。

[0024] (2) 碳矿化技术结合课题组液相研磨工艺,促进磷渣中金属阳离子快速溶出,显著提升3D打印泡沫混凝土浆料的固碳效率,同时配合后端固碳技术两重固碳,达到最高的固碳利用价值。

[0025] (3) 优化了3D打印材料的应用端性能,利用液相研磨磷渣改性后的发泡剂制得的泡沫混凝土,具有气泡稳定性好、孔径分布均匀、混凝土强度高、收缩小、可打印性好等性能。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案和优势表现地更加清楚,以下列出了四个实施例、一个对比例,对本发明进一步阐明,这些实施例和对比例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 实施例1

[0028] 步骤一:取50重量份磷渣、150重量份水、2重量份减水剂和300重量份氧化锆球放入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

[0029] 步骤二:取10重量份磷渣、20重量份水和200重量份氧化锆球放入球磨机中,液相研磨得浆料B;

[0030] 步骤三:取6重量份浆料B、0.5重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、100重量份水,磁力搅拌20min制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

[0031] 步骤四:取135重量份浆料A,450重量份硅酸盐水泥和步骤三所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

[0032] 步骤五:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

[0033] 实施例2

[0034] 步骤一:取55重量份磷渣、160重量份水、3重量份减水剂和320重量份氧化锆球放入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

[0035] 步骤二:取12重量份磷渣、25重量份水和50重量份氧化锆球放入球磨机中,液相研磨得浆料B;

[0036] 步骤三:取6重量份浆料B、0.6重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、120重量份水,磁力搅拌30min制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

[0037] 步骤四:取140重量份浆料A与475重量份硅酸盐水泥和步骤三所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

[0038] 步骤五:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

[0039] 实施例3

[0040] 步骤一:取65重量份磷渣、170重量份水、4重量份减水剂和340重量份氧化锆球放入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

[0041] 步骤二:取15重量份磷渣、30重量份水和30重量份氧化锆球放入球磨机中,液相研磨得浆料B;

[0042] 步骤三:取7重量份浆料B、0.8重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、140重量份水,磁力搅拌40min制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

[0043] 步骤四:取150重量份浆料A与500重量份硅酸盐水泥和步骤三所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

[0044] 步骤五:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

[0045] 实施例4

[0046] 步骤一:取75重量份磷渣、175重量份水、5重量份减水剂和525重量份氧化锆球放入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

[0047] 步骤二:取20重量份磷渣、40重量份水和80重量份氧化锆球放入球磨机中,液相研

磨得浆料B;

[0048] 步骤三:取8重量份浆料B、1重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、150重量份水,磁力搅拌40min制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

[0049] 步骤四:取165重量份浆料A与550重量份硅酸盐水泥和步骤三所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

[0050] 步骤五:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

[0051] 对比例1

[0052] 该对比例用于与实施例4相比,说明利用本发明提供的碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法制得的3D打印材料具有气泡稳定性好、孔径分布均匀、混凝土强度高、收缩小、可打印性好等性能。

[0053] 该对比例中所采用的原料组分及用量均与实施例4相同,不同的是,在该对比例中,未制备浆料B,而是直接将浆料A、与除用于制备浆料A的原料以外的其他原料混合制得混凝土材料,具体方法如下所示:

[0054] 步骤一:取75重量份磷渣、175重量份水、5重量份减水剂和525重量份氧化锆球放入立式球磨机中,液相研磨协同通入CO₂气体得到纳米浆料A;

[0055] 步骤二:取1重量份合成表面活性剂、0.2重量份HPMC、150重量份水,磁力搅拌40min制得发泡剂C,后经空气压缩型发泡机制得泡沫;

[0056] 步骤三:取165重量份浆料A与550重量份硅酸盐水泥和步骤二所制泡沫混合搅拌均匀并送入改装的3D打印机得到碳化3D打印泡沫混凝土;

[0057] 步骤四:将打印好的泡沫混凝土置于大型碳化箱做后端固碳处理。

[0058] 下面分别对实施例1-4以及对比例1中得到的碳化稳泡3D打印用混合物E1-E4以及EE1进行性能测试,测试项目如下:发泡剂黏度、平均气泡直径、泡沫密度、强度测试、收缩率、累计固碳率和孔隙率。

[0059] 上述测试结果如下表1所示。

[0060]

测试项目	E1	E2	E3	E4	EE1
发泡剂黏度 (mPa.s)	2.96	4.35	5.86	7.94	2.13
平均气泡直径 (μm)	84.86	84.11	82.98	81.37	87.22
泡沫密度	65.23	65.46	65.79	66.38	65.11
7d强度 (MPa)	4.29	4.35	4.47	4.61	4.21
14d强度 (MPa)	5.67	5.82	6.18	6.34	5.41
28d强度 (MPa)	7.03	7.27	7.55	7.98	6.92
收缩率	0.25%	0.31%	0.34%	0.21%	0.38%
累计固碳率	9%	12%	14%	18%	7%
孔隙率 (%)	59.12	58.92	58.75	58.32	59.31

[0061] 发泡剂黏度测试:发泡剂特性使用数字显示粘度计测量所制发泡剂的粘度,要求所用数字粘度计的测量范围为1-10000mPa.s,控制测量误差在±2%以内。

[0062] 气泡平均直径测试:将3D打印泡沫混凝土浆料浇注到模具中(直径:50mm;长度:1000mm),养护7d后,将样品以250mm的间隔切割成几个30mm的圆柱体,通过数字显微镜观察并拍摄了位于1000mm位置的圆柱体的微观结构,通过纳米测量仪测量气泡直径,并获得泡

沫平均粒径的数据。

[0063] 泡沫密度:采用X射线显微计算机断层扫描技术所得数据来表征3D打印泡沫混凝土试块的微观结构。

[0064] 收缩率:参照JGJ70-2009《建筑砂浆基本性能测试方法》进行测试。

[0065] 强度测试:参照GB/T17671-1999进行。

[0066] 固碳率:参照《建筑混凝土全生命周期固碳能力计算方法》进行计算。

[0067] 由表1中的数据看出,本打印材料中所制泡沫的稳定性以及固碳率,由于使用了本发明中优选的不同掺量的湿磨磷渣及相关其他原料,各项性能均得到不同程度的优化。例如,实施例1-4中得到的3D打印泡沫混凝土的各项性能指标都优于对比例,但不难发现实施例1-3和对比例1相比于实施例4,虽然施工操作可行性较好,但是各项性能以及实际效果均远不如后者,特别是在固碳率和收缩性能上。

[0068] 所以,从上表1中显而易见,采用本发明提供的一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,其在用于3D打印时,能够使得3D打印材料具有气泡稳定性好、孔径分布均匀、混凝土强度高、收缩小、可打印性好等性能。

[0069] 另外,本发明提供的一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法也优于现有的普通3D打印水泥基材料,首先,现有的普通3D打印泡沫混凝土的泡沫强度不高,黏度不大,导致气泡不稳定,进而影响收缩以及其他性能,但发明能够改善其收缩率,优化孔隙分布,而且,本发明提供的一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法,通过原料和制备工艺的选择就以及能实现速凝,减少了大量使用外加剂的需求,减少了外加剂的使用,降低了成本,因此,本发明提供的一种碳化3D打印泡沫混凝土的制备方法为3D打印泡沫混凝土建筑提供了新思路,总体效益显著。

[0070] 本发明的机理如下:

[0071] (1) 碳化机理:前端固碳技术利用磷渣富含钙、镁活性矿物的特点,与液相研磨过程中通入二氧化碳产生的碳酸根发生碳矿化反应,实现CO₂封存利用,且反应产物可在步骤三中作为3D打印水泥掺合料;后端固碳技术利用水水化产物中的Ca(OH)₂与大型碳化箱提供的二氧化碳发生反应,提高了3D打印产品表面的强度和稳定性。

[0072] (2) 稳定气泡机理:利用湿法研磨工艺处理磷渣加速钙镁离子溶出,促进碳矿化反应,利用湿法研磨过程中剧烈的机械力控制碳矿化后液体浆料的粒径范围,利用HPMC、纳米级磷渣浆料,作为泡沫稳定剂和触变剂,液相研磨得到的纳米级微粒,其粒径远小于水泥,具有高比表面积,因此一些表面吸附了水的磷渣颗粒不可避免地吸附在气泡表面,改善气泡的受力环境,使得气泡粒径趋于均匀,气泡直径减小,优化孔隙分布和孔径,同时改善体积收缩,且能改善3D打印混凝土的流变性能,从而提高其打印性能;再者,湿磨磷渣中富含Ca(OH)₂,气泡表面的氧化铝与Ca(OH)₂的反应,能够延缓气泡的歧化和聚结,从而阻碍物理排水,提高泡沫的稳定性;湿磨磷渣可以吸收液膜大量的自由能,泡沫在浆料之中更加稳定。

[0073] (3) 强度提升机理:掺入固碳处理后的湿磨磷渣到水泥,使得掺湿磨磷渣的泡沫混凝土具有优异的填充效果,可提高气泡周围基质的密实度,进而提高其抗压强度。

[0074] 本发明的保护范围并不限于上述的实施例,显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变形而不脱离本发明的范围和精神。倘若这些改动和变形属于本发明权

利要求及其等同技术的范围内,则本发明的意图也包含这些改动和变形在内。