

海南大学

硕士学位论文

无机胶凝多孔固沙砖的制备及性能表征

姓名：吴溢文

申请学位级别：硕士

专业：应用化学

指导教师：曹阳;陈永

20090501

摘 要

沙漠化迅速扩张及沙尘暴频繁发生, 不仅造成生态环境的急剧恶化和巨大的经济损失, 甚至引发某些地区的社会问题。因此研究低成本的新型固沙材料和治沙技术方法是遏止目前日益猖獗沙漠化的一项十分迫切的任务, 而且对改善我国沙漠生态环境, 促进西部大开发, 加快社会经济稳定增长具有重要意义。

本文采用了“以沙治沙”的构想: 以沙漠沙为骨料, 水玻璃为胶凝剂, 石膏为成型助剂, 在 AlCl_3 固化液中固化制备出具有一定强度、良好的耐候性能、施工便利、成本低廉且环境友好的无机胶凝固沙砖。并针对青海湖的气候和沙漠特点, 采用了一项工程固沙-植物固沙-化学固沙一体化治沙的新型模式: 以多孔固沙砖辅工程固沙, 化学固沙保护植物生长, 植物固沙改善生态。

根据固沙砖的成型特点和测试要求, 设计出模具制取多孔固沙砖样品, 讨论其胶凝剂用量、固化剂浓度、固化时间、搅拌时间、添加助剂等因素对固沙砖抗压强度与耐水性的影响, 确定最佳的配比和工艺参数; 在最优条件下, 使用 QJ4-35 空心砖成型机制备具有良好保水性的固沙砖, 并对其性能进行了初步表征研究。

通过对水玻璃与 AlCl_3 固化反应机理研究, 推断水玻璃与 AlCl_3 固化剂发生反应时生成了无定形硅凝胶和含有 Si-O-Al 键的胶团物填充了沙粒之间的孔隙, 并起到粘结沙粒的作用。在考察所制备的固沙砖的耐候性时, 发现固沙砖随着放置时间延长会出现粉化现象, 因此本文通过对水玻璃与固化剂不同反应阶段的红外分析研究其反应过程和粉化原因, 可知在固化反应过程中随着时间的延长, 不同官能团特征峰也随着发生变化, 由此我们可推断出造成固沙砖粉化的主要原因是由于残留在固沙砖中盐分受潮后水份分解固化反应胶凝物, 致使固沙砖粉化, 因此本论文根据其粉化原因提出了水洗的方法解决固沙砖粉化问题, 并取得一定的成效。

关键词: 沙漠化 沙漠治理 多孔固沙砖 胶凝材料

Abstract

The rapid expansion of desertification and frequent occurrence of desert storms not only caused the dramatic deterioration of the ecological environment and huge economic losses and even lead to social problems in some regions. The study of the new type of low-price materials and sand-fixing technique which is to clamp down on rampant desertification becomes a very urgent task currently, and it is also important to improve the ecological environment of China's deserts, to promote the development of the western region to accelerate the growth of socio-economic stability.

The paper puts forward a conceives that a sand-fixing materials was prepared: sands was main raw-materials and water glass was used as gelling agent, gypsum for forming additives, AlCl_3 for curing liquid. An low-cost and environmentally friendly inorganic gelatinization porous sand-fixing brick was prepared, which has certain strength, good weathering performance and construction to facilitate, According to the climate and desert characteristics of Qinghai Lake, a new sand-fixing mold was proposed: the porous sand brick works sand-fixing, plant grow under the chemistry sand-fixing protection to improve ecological finally.

According to the characteristics of molding brick and testing requirements, a sample porous sand brick has been prepared by the self-designed mold, then study the influences about the compressive strength and resistance intensity, which caused by the dosage of gelling agent, the concentration of curing agent, curing time, mixing time, additive and other factors, in order to determine the optimal parameters. In optimum conditions, the sand-fixing brick can be prepared by molding machine whose size is QJ4-35. The sand-fixing brick has a good water-holding capacity, and its performance is studied.

According to the reaction between water-glass and AlCl_3 to study the curing agent, we can conclude the response generate the amorphous silica gel and Si-O-Al micelle material effectively filled the pores between the sand in order that sand bonded together. It was found that it powdered with incresing stay time at open environment. By infrared analysis of the time-dependent experiment of water-glass reacts with the curing agent material, the changes between chemical bonds were suggested that the cause of sand brick powdered was mainly due to the absorbed water in porous brick,

resulting in the decomposition of gel curing by residual salinity after damp, which lead to sand brick powdered. Therefore, this paper adopted the method of washing solution to solve sand brick powdered and have some positive effect.

Key Words: Desert, desert control, porous sand-fixing brick, cementing material.

海南大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名：吴益文

日期：2009年6月10日

学位论文版权使用授权说明

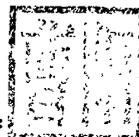
本人完全了解海南大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权海南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。本人在导师指导下完成的论文成果，知识产权归属海南大学。

保密论文在解密后遵守此规定。

论文作者签名：吴益文

日期：2009年6月10日

导师签名：



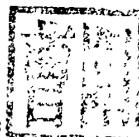
日期：2009年6月10日

本人已经认真阅读“CALIS 高校学位论文全文数据库发布章程”，同意将本人的学位论文提交“CALIS 高校学位论文全文数据库”中全文发布，并可按“章程”中规定享受相关权益。同意论文提交后滞后：半年；一年；二年发布。

论文作者签名：吴益文

日期：2009年6月10日

导师签名：



日期：2009年6月10日

第一章 绪 论

1.1 沙漠化现状及发展趋势

1.1.1 全球沙漠化现状及发展趋势

目前世界沙漠化对农业发展和环境退化造成重大威胁，它致使土地生产能力、农牧生产能力和生物产量不断下降，致使可供耕地及牧场面积减少；由于沙漠化而致的水土流失、土地贫瘠，已使不少国家遭致连年饥荒。根据联合国公布的数据显示，目前全球有110多个国家、10亿多人受到沙漠化威胁，其中1.35亿人面临流离失所的危险。气候变暖更让全球沙漠化加剧，目前因气候变暖导致占全球41%的干旱地区土地不断退化，全球沙漠面积也在不断扩大。据统计目前养活着21亿人口的干旱地区中有10~20%的土地已无法耕种，造成巨大的经济损失^[1]。

据 1996 年第三次全球荒漠化评估结果数据显示，全球荒漠化土地面积为 3.65 亿 km²（表 1-1）^[2]。随着环境的不断恶化，沙漠化面积不断扩大，目前全球受沙漠化威胁的土地面积已达 3.8 亿 km²，每年因沙漠化而丧失的土地高达约 6000 万 km²，几乎每分钟就约有 1 顷的土地被沙漠化，如果沙漠化继续下去而得不到有效抑制，预计本世纪末损失的耕地将会达到目前全球耕地的 1/3。

表 1-1 全球沙漠化分布状况（UNEP, 1996）

Table 1-1 the distribution of global desertification (UNEP, 1996)

区 域	旱地面积 (万 km ²)	荒漠化面积 (万 km ²)	荒漠化程度 (万 km ²)			
			轻度荒漠化	中度荒漠化	重度荒漠化	极度荒漠化
全 球	5169.2	3618.4	427.3	470.3	130.1	7.5
非 洲	1286.0	1000.0	118.0	127.2	70.7	3.5
北美洲	732.4	79.5	13.4	58.8	7.3	—
南美洲	516.0	79.1	41.8	31.1	6.2	—
澳 洲	663.3	87.5	83.6	2.4	1.4	0.4
欧 洲	299.7	99.4	13.8	80.7	1.8	3.1
亚 洲	167.8	1400.0	156.7	170.1	43.0	0.5

1.1.2 我国沙漠化现状及发展趋势

我国沙漠化土地分布范围十分广阔，目前我国沙漠化土地总面积为 173.97 万 km^2 ，占全国土地面积的 18.12%。主要分布在西北、华北、东北等省（区），尤其以新疆、内蒙古、西藏、青海、甘肃 5 省（区）最为严重（如图 1-1），这 5 省（区）的沙漠化土地面积分别为 74.63 万 km^2 、41.59 万 km^2 、21.68 万 km^2 、12.56 万 km^2 、12.03 万 km^2 （如图 1-2），分别占全国沙漠化土地总面积的 42.9%、23.9%、12.46%、7.22% 和 6.91%，5 省（区）沙漠化土地总面积为 162.49 万 km^2 ，占全国沙漠化土地总面积的 93.4%。河北、宁夏、陕西、四川、山东、江苏、山西、河南、吉林、辽宁和黑龙江等 11 省（区）也有较大面积分布，其沙漠化土地的总面积为 10.46 万 km^2 ，占全国沙漠化土地面积的 6.01%。

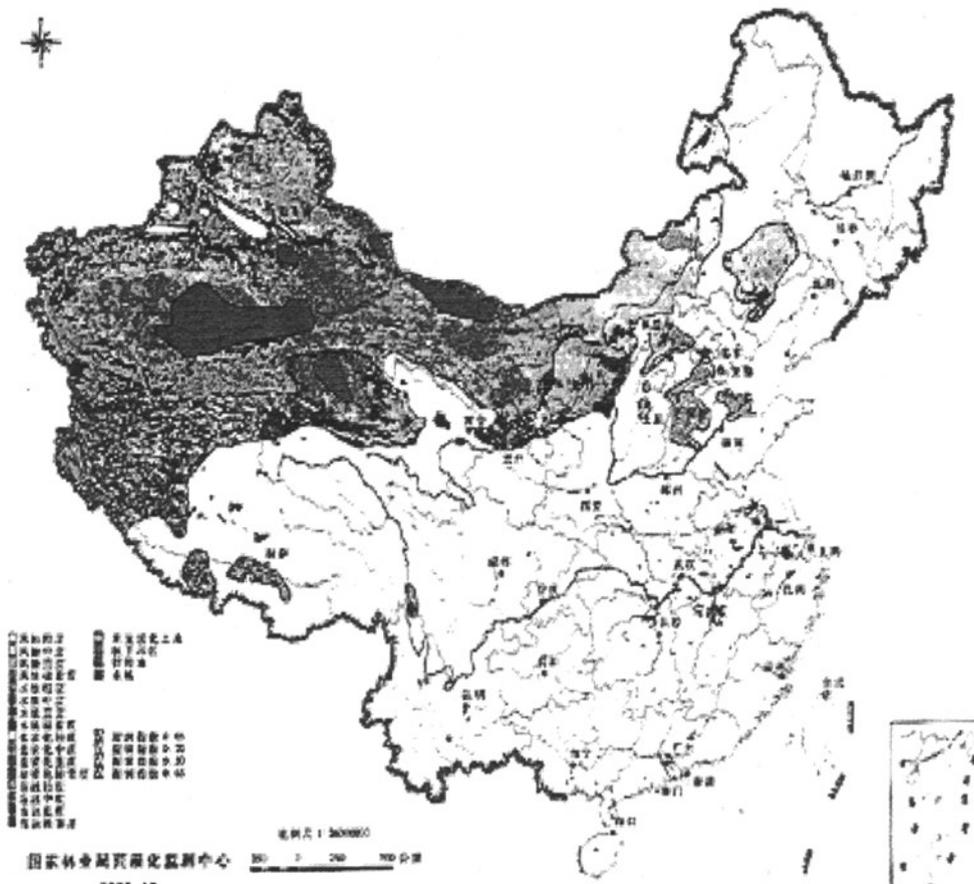


图 1-1 全国荒漠化土地分布图（1999 年）

Fig 1-1 the distribution of countrywide desertification (1999)

其他 14 省（区、市）的沙漠化土地分布面积较小，其沙漠化土地总面积为 1.01 万 km^2 ，仅占全国沙漠化土地总面积的 0.58%^[3-4]。从沙漠化土地分布的主要自然区域来看，蒙新高原地区和青藏高原地区是我国沙漠化土地的集中分布区，东部季风地区的沙漠化土地则零星分布于江、河、湖、海沿岸。蒙新高原地区的沙漠化土地主要分布在新疆塔里木盆地、准噶尔盆地、吐鲁番盆地及东疆地区，往东跨甘肃河西走廊、宁夏北部和黄河以东地区，内蒙古的大部分地区，陕西和山西两省北部的长城沿线和河北坝上地区等，该区域的沙漠化土地面积为 132.9 万 km^2 ，占全国沙漠化土地总面积的 76.4%^[6-8]。因此由以上数据分析可知我国沙漠化地区主要分布在我国西北部，沙漠化形势十分严峻^[5]。

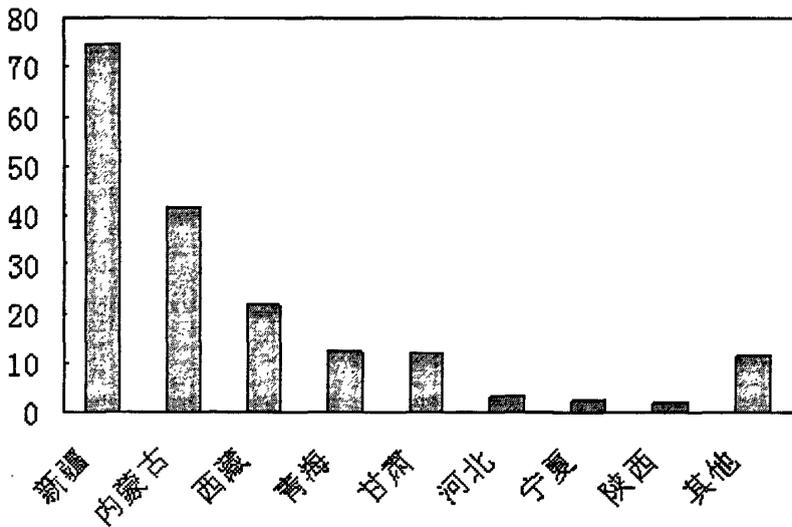


图 1-2 全国荒漠化土地分布图（1999 年）

Fig 1-2 the distribution of countrywide desertification (1999)

1.2 沙漠治理的必要性和迫切性

沙漠化产生是自然和人为两方面作用的结果，从某种程度上讲，它的危害性远比洪涝、地震等自然灾害要严重得多。它摧毁的是人类赖以生存的基础资源——土地和环境，直接动摇着人类社会经济发展的基石，且作用时间长，将延续几代人甚至十几代人。沙漠化给工农业生产和人民生活带来了严重的影响，主要表现为土地生产力下降、蚕食可利用土地；沙压村镇、沙进人退、沙尘暴加剧；风沙填淤水库、湖泊；沙漠化加剧生态恶化、制约了经济发展。且沙漠化的另一表现为强劲的风沙天气，也会给人民生活带来了严重的影响，主要表现为风沙造成掩埋农田、草地、公路、铁路、渠道等事故；风沙将牛羊吹入湖

中淹死或活埋的事件；风沙迫使车辆停运、翻车、脱轨等情况发生。

中国是世界上沙漠面积较大、分布较广、沙漠化危害严重的国家之一，我国西北和内蒙古沙漠地区，已成为中国乃至亚太地区沙尘暴的主要灾源区之一。据近几年全国的沙漠化普查结果，我国沙化土地面积达 1.74 万 km²，占全国土地面积的 18.12%，而目前沙化土地仍以每年 2460km² 速度迅速蔓延，造成经济损失约 540 亿元^[9-10]。在西北、华北、东北分布着 12 块沙漠和沙地，它们绵延成北方的万里风沙线。每年造成的直接损失达 45 亿元人民币，如果将间接的经济损失计算在内，其全部损失高达 2070 亿人民币。中国 60% 以上的贫困县都集中在这些地区，其中最严重的地区温饱问题还没有得到解决^[11]。目前仍呈继续扩大的趋势，在北方万里风沙线上，每年 8 级以上的大风沙日为 30~100 天，还经常出现强沙尘暴，我国“三北”地区(即三北防护林地区，包括中国西北大部、华北北部和东北西部)，每年有大量农田和草场受风沙危害，数以千计的水库和大批灌渠受风沙侵袭，800 多公里铁路和数千公里公路经常受到风沙的侵袭和压埋。

沙漠化的另一危害沙尘暴爆发频率也越来越高，强度也越来越大。据统计近 50 年来我国北方地区沙尘暴年均发生的次数呈逐渐增多的趋势。50 年代共发生大范围沙尘暴 5 次，60 年代 8 次，70 年代 13 次，80 年代 14 次，90 年代 23 次^[12-13]，沙尘暴频发与同期我国沙漠化土地扩展的步伐是一致的，严重危害我国农业生产和人民的生活。不断加剧的沙尘暴和土地沙化的扩展使得生态环境不断恶化，造成沙尘暴也日益频繁，影响范围也不断扩大，目前不仅新疆、兰州、西安等地方遭受沙尘暴的袭击，首都北京地区的沙尘暴也越来越严重，而且近年春天的沙尘暴已经波及到了南京、上海等地。

面对沙漠化严峻的形势，我国在 08 年《北京声明》中确定了防沙治沙新目标：力争到 2010 年，荒漠化地区生态环境恶化的趋势基本遏制，重点治理地区的生态状况得到明显改善；到 2020 年，完善生态防护体系，使全国一半以上可治理的荒漠化土地基本得到治理，荒漠化地区生态状况得到较大改善；到本世纪中叶，全国可治理的沙漠化土地基本得到治理，建立比较完备的生态防护体系、比较发达的沙产业体系和比较繁荣的生态文化体系，使荒漠化地区的生态系统有明显改善，为全球荒漠化防治事业作出贡献。

从全世界沙漠化的趋势来看已十分严峻，特别是我国最近几十年的沙漠化现象的不断恶化，已经威胁到人们的生活和生存环境，因此对治理沙漠化技术和方法研究是十分紧迫和必要。沙漠化如果得不到彻底解决，国民经济的持续、稳定发展也就得不到保障；反之，如果土地沙漠化得到治理，生态环境得到保护，也就繁荣了国民经济，造福于子孙万代。

1.3 治理沙漠化技术方法

随着沙漠化的日益严重,人们开始根据不同沙漠气候环境的特点,不断地尝试各种沙漠治理的方法和技术,为我国沙漠化治理做出了巨大贡献和提供宝贵的经验。目前治理沙漠化的常用的技术方法主要有:机械工程固沙、植物固沙、化学固沙和复合固沙^[14-15]。

1.3.1 机械工程固沙技术

机械工程固沙主要是针对风力所造成的沙漠流动,采用机械的途径对风沙进行阻、输、导、固以达到减缓风沙流动的作用。近50年的治沙实践表明,利用风沙运动的规律设置不同工程屏障治理沙漠已取得一定的成效。目前机械工程固沙方法主要有草方格、石方格、尼龙网等。其中采用麦秆和芦苇为原料设置方格以减缓风沙的方法由于其生态相容性较好的方法而受青睐,而且价格低廉,便于施工,效果较好,据研究表明草方格的规格选用 $1\times 1\text{m}^2$ (如图1-3)最佳^[16]。实践证明草方格在青藏铁路沿线、宁夏毛乌素沙地、塔里木河干流输水提、西部管道工程沿线、以及沙漠公路沿线等防沙治沙中都取得了较好的效果^[17]。但实践也证明了此类工程固沙方法也存在缺点:随着时间的推移,在风沙较大的沙漠地区,由于草方格高度不够,很难阻挡大风沙侵蚀,容易被流沙掩埋。因此机械工程固沙在一定时限内作为一种临时性固沙辅助手段是很有效的,但由于防护高度限制,容易被流沙掩埋,其长效性不好。

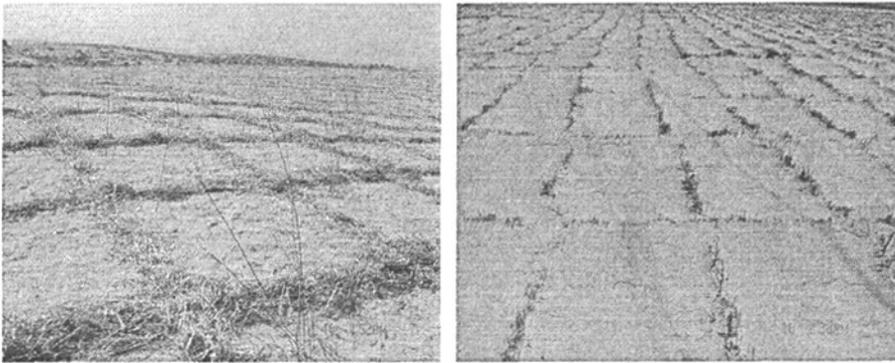


图1-3 宁夏毛乌素沙地草方格固沙

(a) 草方格固沙; (b) 风沙淹没草方格

Fig 1-3 sand-fixing by grass square in the desert of NingXia

(a) sand-fixing by grass square; (b) the grass square overcast by desert

1.3.2 植物固沙技术

植物固沙是采取植树、播灌、种草等以林业为主的手段恢复植被达到治理荒漠化的目的,是目前沙漠治理中最普遍采用的技术,具有持久、稳定的特点,植

物成活后可以有效的改善当地的生态环境。由于沙漠环境恶劣能适应沙漠环境生长的植物种类不多，目前主要在沙漠种植的植物有：沙拐枣、黑沙蒿、怪柳、白榆、沙柳、黄柳、沙蒿、踏郎、花棒、紫穗槐等耐旱植物。它们具有突出的抗逆性和广域的适应性，耐瘠薄、抗风沙、根系发达、固沙能力强，经济价值较高，适宜带、片状栽植和综合利用^[18]。实践证明植物固沙技术适合在新疆、甘肃、内蒙古等半干旱半湿润地区推广应用，它可以补充完善中国目前采用的“乔、灌、草”结合的防风固沙生态体系，尤其适合对西北荒漠化地区的地表生态恢复（如图1-4所示）。但是由于受沙漠恶劣的风沙干旱气候条件限制，适宜沙漠地区生长的植物种类稀少且成活率低（一般仅在30%左右），生长周期长，很难在短期内发挥作用，有的地方甚至寸草不生，多年来尽管国家投入大量人力、物力、财力，但效果不明显。

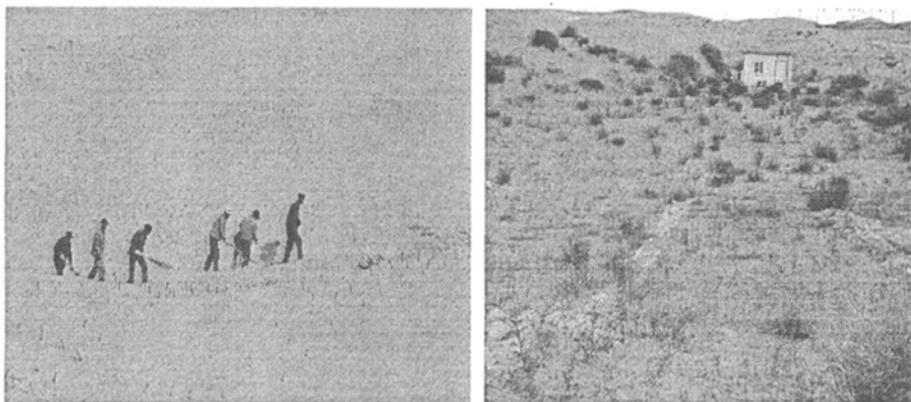


图1-4 植物固沙技术

(a) 种植施工；(b) 植后成长情况

Fig 1-4 plants fixing technology

(a) cultivation of the construction; (b) growth of being planted

1.3.3 化学固沙技术

化学固沙是一种较新型的固沙方法，主要是在流沙表面喷洒化学试剂形成具有一定强度、能够防止风沙吹蚀、又可保持水份的固结层以达到固沙效果。化学固沙材料主要分为无机固沙材料、有机高分子固沙材料以及有机-无机复合固沙材料三类。无机固沙材料主要有水泥、水玻璃类等；有机固沙材料则包括石油类产品、高分子化合物、棉籽酚树脂棉籽榨油厂的生产废料、纸浆废液或草浆黑液等；有机-无机复合固沙材料主要有乳化沥青、水泥-高分子复合的固沙剂和水玻璃-乙酸乙酯乳液等^[19-20]。施用化学固沙材料能使松散的沙质地表形成抗风蚀的固结层，沙地表层得到固结后又可对沙地内部产生一系列的影响：

(1) 水份条件得到改善，这是由于沙地表层固结后水份蒸发减少，沙层的

含水量有明显增加;

(2) 增温作用明显, 喷施固沙剂后, 沙面形成一封闭层, 使沙层热量散失减缓, 尤其是石油产品类固沙剂, 它的黑色固结层还具有吸热作用, 从而使地表温度增加更多, 对下层沙层同样具有保温作用。固沙材料的这一增温功能, 对于春季造林树种的发芽、生长十分有利, 可促进造林树种的成活;

(3) 抗风蚀作用得到明显增强, 有利于造林种子的扎根和苗木的稳定成活生长;

(4) 阻滞盐分向沙地表层积聚, 这是因为蒸发减弱, 盐分上升的表层力降低所致;

(5) 有利于沙地有机质含量的提高, 这一方面是由于表层吹蚀减弱, 有机质被吹蚀的过程得到控制, 另一方面由于表层沙得到固定、植被覆盖度得到提高;

化学固沙包含了沙地固结和保水保肥两方面, 它和植物固沙相结合可大大提高植物的成活率, 是防治沙害最有前景的固沙技术。而且由于其易于机械化施工, 简单快速, 尤为适宜于缺乏工程固沙材料和环境恶劣、降雨稀少、不易使用生物固沙技术的地区而成为目前研究的热点。

1.3.4 复合固沙技术

多年实践表明, 由于沙漠地区气候干旱且多风沙天气, 年降雨量少, 有的地方甚至不到10 mm, 采用单一的固沙方法都存在着某些缺陷影响沙漠治理的效果^[21]。如工程固沙虽快速有效, 但成本高且与生物、环境相容性差; 生物固沙虽有很好的生态环境保护作用, 是最想的固沙方式, 但因沙漠或沙地恶劣的气候水文条件限制, 无法种植植物, 即使种植后也较难存活; 化学固沙虽成本低廉、施工快速方便、生物相容性好, 固沙周期短, 是目前很有前景的固沙技术, 但由于大部分的化学固沙材料是有机物, 易污染环境以及容易老化被风沙掏蚀, 因此还没普及推广使用。因此人们开始研究把两种或三种固沙技术联用, 目前常用的比较有效方法如: “化学-生物”、“生物-工程”、“化学-生物-工程”复合固沙^[23]。

据研究统计可知目前主要使用的复合固沙技术是在野外特定区域采用扎制草方格, 播种草粒子后喷洒化学固沙材料从而达到综合固沙目的方法。草方格的作用是防止沙层移动保护化学固沙固结层和防止草粒子被吹走。化学固沙材料的作用是使植物易于固定和成活, 成活后的植物可起到防风固沙作用, 从而弥补化学固沙周期短的不足。此技术既可以解决单纯草方格固沙生物环境形成周期长的问题(采用草方格固沙, 要4~5年才能在沙面形成有利于植物生长所需要的生物结皮, 而固沙材料的使用则使结皮立即形成), 也可以解决化学固沙风蚀固沙周

期短等缺陷。据相关的试验研究表明,这种固沙复合技术虽使治沙成本增加,但固沙效果却十分明显,特别适用于固沙试验区域的周边及田间维护道路的沙面固结。但是此固沙技术在风沙较大,气候较干燥的沙漠中,由于草方格的防护高度有限,还是很容易被风沙覆盖。因此我国需要不断创新,研究出更好更有效的复合固沙技术和治沙方法治理目前严重的沙漠化现状和遏制发展趋势。

1.4 论文研究目的与意义和主要内容

在沙漠化治理过程中所使用的每种固沙技术都有其优缺点,因此结合各种固沙技术方法在沙漠化治理过程中出现的问题,本文采用了新的复合固沙方法:以当地沙漠沙子为骨料,廉价无污染水玻璃为胶黏剂,选择廉价且无污染的无机成型助剂,使用结晶氯化铝为固化液固化制备得到多孔固沙砖辅助化学固沙,并且联合生物方法以达到根本上治理沙漠化。

本文主要研究内容:

(1) 根据固沙材料的测试条件要求设计模具,根据目前复合固沙方法的原理设计出新的复合固沙技术方法。

(2) 通过探索寻找一种能使固沙材料试样有效成型的无机助剂,制备出无机胶凝固沙材料。

(3) 讨论水玻璃用量、固化剂种类及浓度、固化时间、搅拌时间、养护时间以及添加助剂等因素对胶凝材料性能的影响,从而得出最优的制备工艺条件;并在次基础上研究复配固化液对材料性能的影响。

(4) 在最优的制备工艺条件下,使用 QJ4-35 空心砖成型机探索多孔空心固沙砖的成型条件;并对其性能评价:包括结构稳定性、耐久性、生态相容性、环境友好性。

(5) 结合红外表征测试技术来推断胶凝材料的固化机理;通过对水玻璃与 AlCl_3 反应生成物不同反应阶段的红外对比分析,推断出造成固沙砖粉化原因,并提出了通过水洗的方法,解决残留 AlCl_3 致使固沙砖粉化问题。

第二章 多孔沙砖固沙原理设计

2.1 固沙砖的制备原理和要求

从人们对硅质、钙质、铁质等砂岩的显微结构的研究发现，它们都是由碎屑（主要为石英和长石）和胶结物被胶结而成，胶结物为纳米、微米级的小晶粒，或者隐晶质的、非晶质的胶结物^[23-24]。由此得到启发，如果利用沙漠沙子代替砂岩中的砂粒，能找到一种无机粘结剂作为粘粒，通过化学胶结作用使沙漠沙粘结在一起，形成具有一定强度、良好的耐候性能、成本低廉且环境友好的固沙材料，辅助化学固沙，且此材料还保留一定的毛细管具有吸水保水性（如图 2-1 所示）。寻找一种富含这些成分、价格低廉、无环境污染，又在常温、常压下能迅速胶结固化的胶体或溶液是关键。从胶体化学可知，如果向胶体中加入合适的电解质可以使其凝聚甚至固化^[25]。经过调查研究和探索实验，我们选择了水玻璃。水玻璃既有胶体的特征，又有溶液的特征，便于与沙子粘结成块。而且水玻璃对环境没有污染，价格比较低廉。

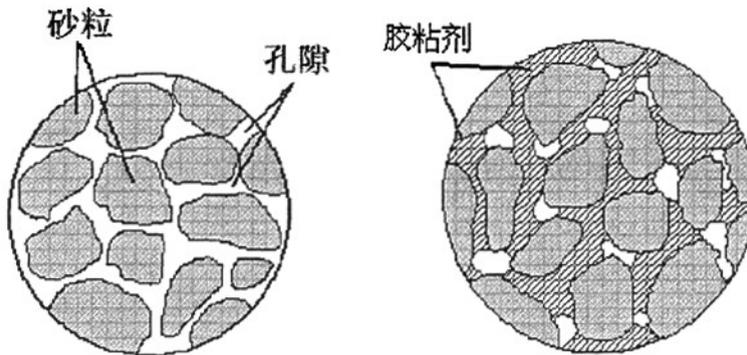


图 2-1 固结结构示意图

Fig 2-1 schematic diagram of consolidation

根据以上原理，可推断本论文制备的多孔固沙砖具有丰富的毛细管孔结构，很强的吸水能力，能够吸收沙漠表层以下的水份，而且能防止水份蒸发而具有一定的保水作用。因此根据本论文采用的复合固沙方法和成型制备的特点，要求多孔固沙砖必须具备以下条件^[26-28]：

(1) 固沙砖固化前必须保持一定的结实度。沙子和水玻璃粘结后能保持一定的强度而使固沙砖能保持一定的形状，使其在固化前不至于倒塌。

(2) 多孔固沙砖具有吸水性和保水性。沙粒之间被胶黏剂粘结起来主要是沙粒交联剂包裹交联, 沙粒之间本身就具有一定的孔隙率, 沙子与粘结剂成型后形成一系列的毛细管, 从而使得沙砖具有吸水性和保水性。

(3) 具有较好的机械强度。固沙砖在沙漠中辅助化学固沙是长年累月的过程, 因此必须有足够的机械强度才能抵挡风沙的吹蚀。

(4) 无污染性 (即环境协调性)。本课题使用的原料必须要求是无毒无副作用, 且又能与环境相协调, 不污染环境。

(5) 较好的耐候性。能够防止沙漠中强烈紫外线照射以及风沙的吹蚀, 依然能够保持很好强度以满足辅助固沙作用。

(6) 一定的抗冻融稳定性。能经历较大的昼夜温差和寒冷冬季的冻融考验, 依然能保持很好强度辅助固沙作用。

(7) 植物生长的适宜性。能与生物固沙相结合更好地发挥固沙作用。

(8) 可降解性。以便在植物成活起到固沙作用后, 不至于阻碍生物群落的自然发展。

2.2 模具设计和设备选择

根据材料制备和测试条件的要求, 本论文选用手压成型方式制备固沙材料并对其工艺研究和性能分析。手压成型过程是颗粒大小、形状不相同的沙粒的密实化的过程^[29]。随着压力的增大, 沙子和水玻璃混合物的密度增加, 颗粒间的孔隙越来越少, 接触面积越来越大, 机械啮合程度更紧, 颗粒移动变形的阻力越来越大, 脱模时与模具的摩擦就增大, 甚至会发生材料中的水玻璃粘结模具造成脱模困难。考虑制备试样的方便性, 本论文选用尼龙棒经机械加工制成模具, 而不使用钢铁和强度较低塑料为模具, 主要原因是水玻璃不腐蚀尼龙模具且相互不粘结; 且材料能够在模具中很好地被压制成型和顺利脱模。

根据上述材料密实成型的特点, 本论文采用单项压制成型方式制备固沙凝胶材料, 并对其性能进行测试分析; 根据万能压力测试要求和水泥样品强度测试要求, 为了减少测试误差, 本文按照国家规定的材料样品直径和高的最佳比例设计出圆柱形的模具。模具的规格: 外径 $\Phi 60$ mm, 内径 $\Phi 22$ mm, 高 100 mm (如 2-2a 图所示), 统一规定压制规格为 $\Phi 22 \times 16$ mm 的样品。按照本论文提出固沙的新构想, 为了满足复合固沙方法中的工程固沙的要求 (制备出来的固沙砖具有一定的高度, 以阻止风沙流动; 并且在固沙砖中种植灌木), 考虑到生产效率和目前国内制备水泥空心砖的设备使用情况, 本论文选用了 QJ4-35 空心砖成型机 (如图 2-2b) 来制备具有合适工程固沙高度的两空腔多孔固沙砖, 多孔固沙砖样貌如图 2-5 所示, 规格为 $390 \times 190 \times 190$ mm。

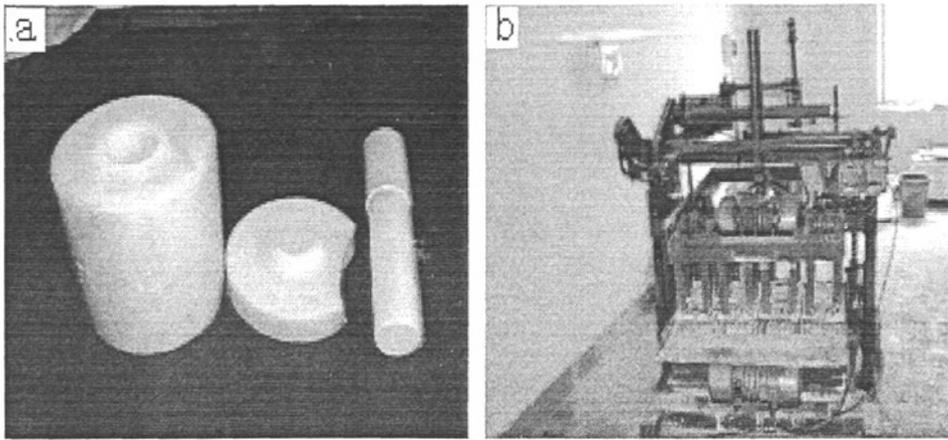


图 2-2 多孔固沙材试样成型设备

(a) 模具; (b) QJ4-35 空心砖成型机

Fig 2-2 chemical fixation of porous material specimen molding equipment
(a) mold; (b) QJ4-35 hollow brick molding machine

2.3 本课题固沙模式的设计

本课题主要是针对青海湖周边沙漠进行治理研究, 因此对青海湖周边沙漠的气候和沙层特性的研究, 对使用多孔固沙砖治理沙漠有十分重要的意义。由于沙漠地区恶劣的自然环境难以提高植物赖以生存的基本要素, 植物固沙的最大困难是水份不足。研究表明: 如果可供植物利用的有效水份达 1.3%~2.3%, 能够保证耐旱的草本和灌木成活生长, 一般就可以进行植物固沙。通过研究青海湖沙漠沙层水份分布可知, 青海湖周围为湿地, 地下水非常丰富, 在沙面干沙层 5~10 cm 以下就有稳定的湿沙层 (图 2-3), 含水率比较高, 为 20%左右, 十分有利于植物的生长, 但由于受到风沙的影响植物和容易被覆盖, 因此要对其有效的技术方法, 使植物生长到一定高度以抵挡风沙覆盖。

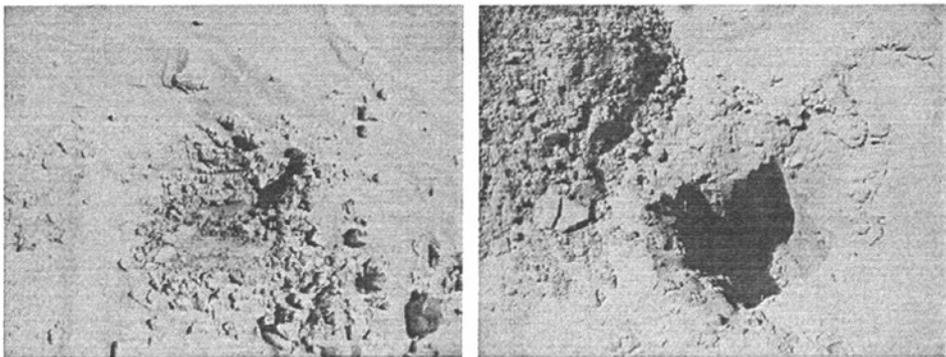


图 2-3 青海湖周边沙丘干沙层下的湿度分布

(a) 干沙层下 5 cm 左右的湿沙层; (b) 干沙层下 10 cm 左右的湿沙层

Fig 2-3 dry and humidity distribution of sand dunes beneath which surrounding Qinghai Lake.

(a) wet sand layer beneath dry sand layer about 5cm; (b) wet sand layer beneath dry sand layer about 10cm

根据毛细管原理, 可知沙层中的水份可被固沙砖的毛细管不断向上吸收, 并能保留在固沙砖的毛细管内 (图 2-4 所示)。根据固沙砖吸水保水的特点, 本文提出了类似铺设草方格的方式把多孔固沙砖以排为单位按一定距离排布在流动的沙丘上, 并在空腔内放入粘土、肥料、种植、保水剂等, 通过多孔固沙砖内的多孔毛细管为之吸水、保水、保肥, 促使植物生根、发芽, 有利于植物成长的固沙模式 (2-5b 所示), 这种固沙模式既能起到防风固沙的作用, 又能吸水保水为植物提供水份。

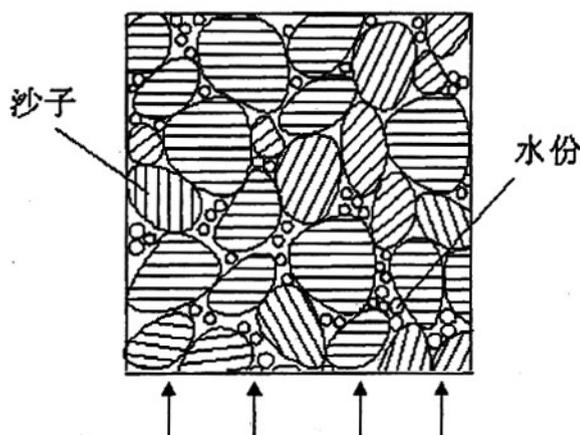


图 2-4 固沙砖吸收湿沙层水份模拟图

Fig 2-4 simulation diagram of sand-fixing brick to absorb moisture from wet sand layer.

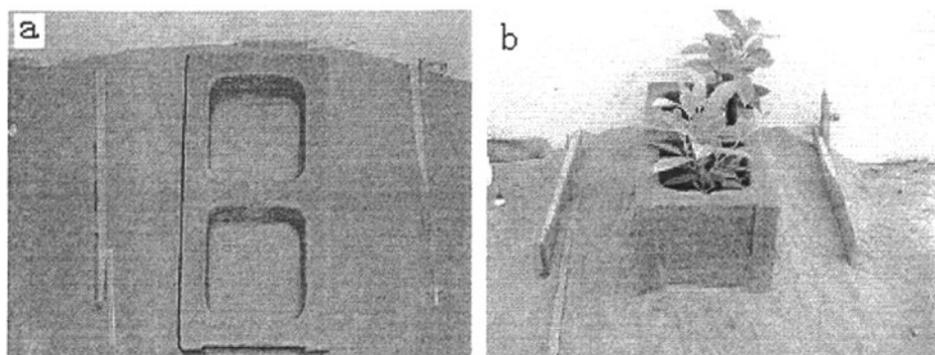


图 2-5 多孔固沙砖

(a) 多孔固沙砖外貌; (b) 种植后固沙砖外貌

Fig 2-5 prours sand-fixing brick

(a) appearance of porous curing; (b) appearance of porous curing after being planted

我国沙漠主要分布在北方尤其是我国西北部比较严重，每年冬天和春天季节我国沙漠地区尤其干旱，强劲西伯利亚西气旋带起沙尘暴和丘沙移动^[30]。这样就会对我国固沙治沙造成一定困难，为阻挡风沙、防止沙漠风沙覆盖，本课题设计固沙模式为：把固沙砖以一定间距（一般以 1.5 m 为佳）排成一堵堵防风挡沙墙，在固沙砖的孔内以一定间隔种植适合沙漠生长的灌木，在其余的孔中种植草；在排与排之间沙漠表面喷洒化学固沙材料，并播上植物种子。由于多孔固沙砖具备一定的吸水保水能力，化学固沙层能改善沙层土质，为植物生长提供良好的生长环境，因此待植物成长后就可以形成良好的生态防风固沙带，从而达到工程固沙-化学固沙-植物固沙一体化的效果（如图 2-6 所示）。

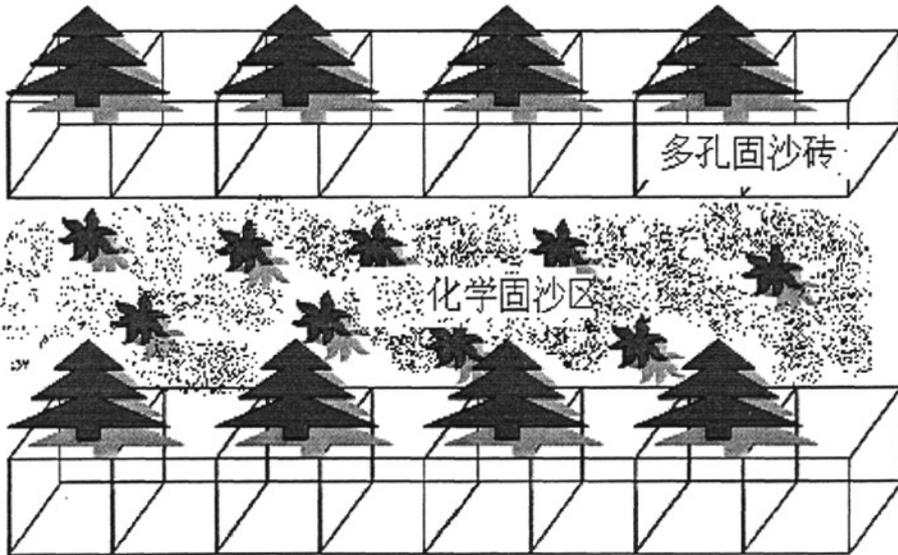


图 2-6 防风固沙设计图

Fig 2-6 design of wind and sand fixation

2.4 本章小结

(1) 根据沙漠沙子和水玻璃的成型特点，采用单项压制法和空心砖机成型法进行室内试验和空心砖的成型试验。

(2) 设计出一种胶凝固沙材料：以沙漠沙子为骨料，水玻璃为胶凝剂，加入合适的固化剂使其胶结固化。

(3) 设计出辅助化学固沙的固沙砖，该固沙砖能吸水、保水、保肥，既能起到防风固沙的作用，又能起到促进植物生长的作用。

(4) 根据青海湖沙漠的特点，构想出“工程固沙-植物固沙-化学固沙”一体

化新型的固沙模式：固沙砖辅助工程固沙，植物固沙改善生态，化学固沙保护植物生长的。

第三章 多孔固沙砖的制备

3.1 实验原料及仪器

3.1.1 实验原料

模数是水玻璃的重要参数,一般在 1.5-3.5 之间。水玻璃的模数越大, SiO_2 含量越多,水玻璃粘度增大,粘结力越强,因此选用合适模数的水玻璃粘结沙子是制备固沙砖材料的关键因素^[32]。通过实验初试观察水玻璃对沙子的粘结性,本论文选择了模数为 3.1~3.4 的水玻璃作为胶凝剂,该水玻璃作为普通的工业产品能在市场上大量购买。本实验用的水玻璃(硅酸钠)溶液购自广东佛山中发水玻璃厂,其主要参数见表 3-1。

表 3-1 水玻璃(硅酸钠)溶液的主要参数指标
Table 3-1 the main parameters of water glass (Na_2SiO_3) solution

模数	波美度/20 ℃	Na_2O %	SiO_2 %	固含量 %
3.1~3.4	38~40	8.12	26.0	33.66

由于实验条件的限制本论文使用的沙子是海南当地海边的沙子,经过水洗过筛处理模拟青海沙漠的沙子的粒径进行实验。沙子的主要参数见表 3-2,两种沙子的外貌对比如图 3-1。

表 3-2 沙子的主要参数
Table 3-2 the main parameters of sand

沙子来源	目数	密度/ g/cm^3	孔隙率
青海沙漠	小于 50	3.98	61
海南沙滩	小于 50	2.45	45

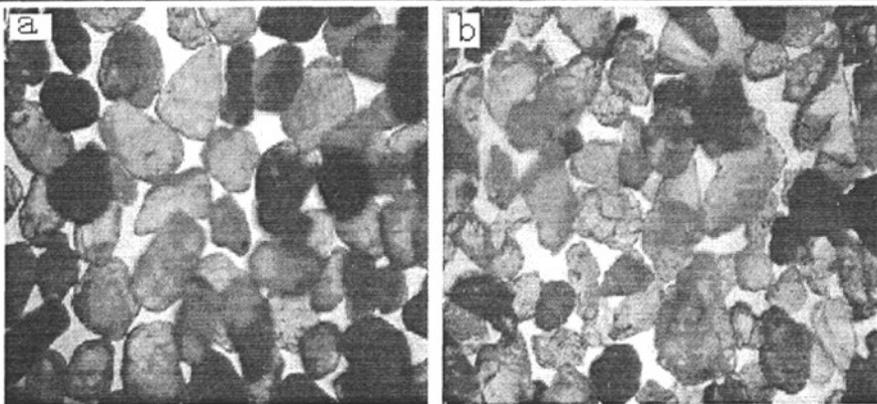


图 3-1 沙子光学显微镜照片(50×)

(a) 青海湖沙子; (b) 海南沙子

Fig 3-1 optical microscope picture of sand (50×)

(a) sand of Qinghai Lake; (b) sand of Hainan

实验用其他化学试剂的组成、纯度见表 3-3。

表 3-3 实验用的化学试剂

Table 3-3 chemical reagents used in experiment

试剂	备注
工业结晶氯化铝	含量为 93 %
石膏	普通

3.1.2 实验仪器

实验用常规仪器设备及其型号、生长厂家见表 3-4。

表 3-5 实验用的仪器及其型号

Table 3-5 apparatus and models used in experiment

仪器	型号	生产厂家	用途
万能压力机	WDW-5C	上海华龙测试仪器有限公司	
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9240 型	上海一恒科技有限公司	
模具	Φ22×16 mm	自制	
电子天平	AY220	Shimadzu Coepoeation Japan	

3.1.3 材料制备的工艺流程

工艺流程图见图 3-2。

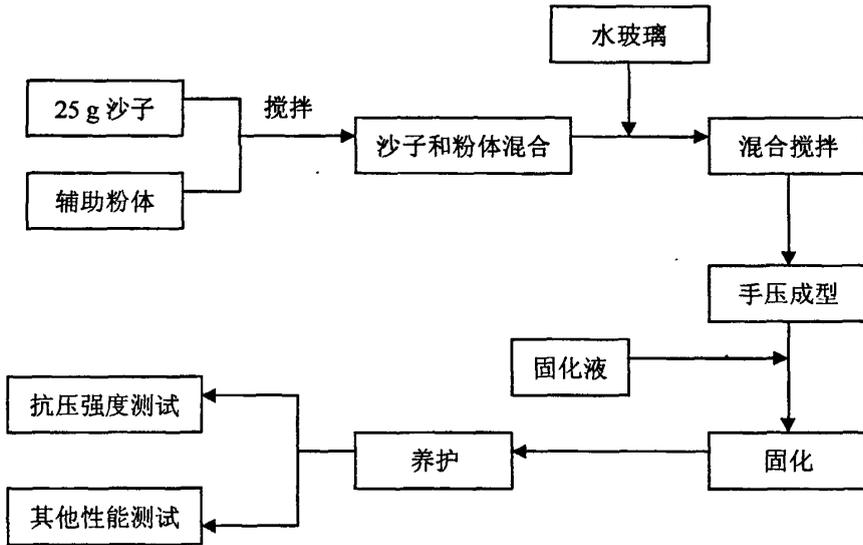


图 3-2 材料试样制备工艺流程

Fig 3-2 process of material sample preparation

3.1.4 材料抗压强度的测试

固沙试样的抗压强度是其力学性能指标的集中反映，它不仅与固化沙体的物理力学性质密切相关，且易于测定^[33]。因此本实验以抗压强度作为固沙材料力学性能检验的标志，使用 WDW-5C 万能材料试验机对固化试样进行大量单轴抗压强度测试。每个数据测试 4 个试样取平均值。

抗压强度是固沙沙体力学性能的一个重要参数，其计算公式为：

$$R_c = \frac{P}{A} \quad (3-1)$$

式中， R_c 为试样的抗压强度，单位为 MPa； P 为试样破坏时的最大压力，单位为 N； A 为试样的横截面积，单位为 m^2 。

由于试样为圆柱体，所以公式（1）可以写成：

$$R_c = \frac{P}{A} = \frac{4P}{\pi D^2} \quad (3-2)$$

式中， D 为试样的直径，单位为 m。

由于抗压强度对裂纹较敏感，所以在测试试样的抗压强度之前，要对试样进行磨平处理，尽可能的减少裂纹。

3.1.5 材料浸水强度的测试

把材料制成规格为 $\Phi 22 \times 16$ mm 小圆柱试验块固化后，室温下放置 4-5 h 让试样内部反应一定程度，在室温下烘干，把试样放进水中浸泡 12 h 室温干燥后，

取出测试保留。每个数据取 4 个小圆柱试样取平均值。

3.1.6 材料孔隙率和吸水率的测试

判断材料试样吸水保水性能指标就是要测定吸水率和孔隙率^[34-35]，把材料制成规格为 $\Phi 22 \times 16$ mm 小圆柱试验块固化后，室温下放置 4-5 h 让试样内部反应一定程度，在 125 °C 下烘干，把试样放进水中浸泡 1 h 待试样饱和吸水后，取出并测试其参数。每个数据取 4 个小圆柱试样取平均值。

$$W = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\% \quad (3-3)$$

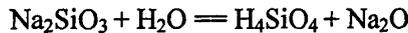
式中， W 为试样的吸水率； m_1 干试样的质量，单位 g； m_2 吸水后试样的质量，单位 g。

$$M = \frac{(m_2 - m_1)}{\rho v} \times 100\% \quad (3-4)$$

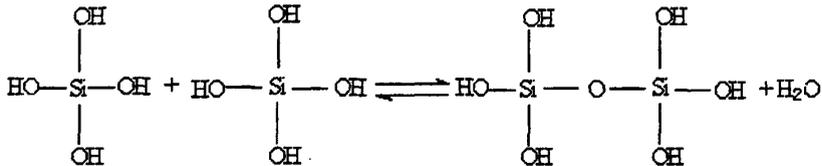
式中， M 为试样的孔隙率； m_1 绝干试样的质量，单位 g； m_2 吸水后试样的质量，单位 g； ρ 为水的密度，单位 g/mL； v 为样品的体积，单位 mL。

3.2 水玻璃粘结原理

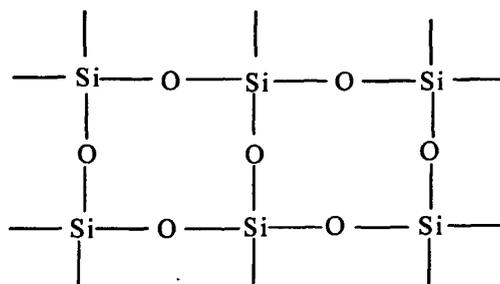
水玻璃固化被认为是典型化学硬化过程，主要经过三个步骤^[36]：(1) 硅酸钠的水解，反应的结果都是 Na_2O 与酸性物质成盐，然后析出游离的硅酸。



(2) 硅溶胶的形成，游离的硅酸在高浓度和电解质存在下，不能稳定的存在，它不断失水缩聚起来，最后生成粒径 1-100 nm 的硅酸胶粒，转变成硅溶胶。



(3) 硅凝胶的形成，硅溶胶加入电解质或失水时，胶粒便聚结起来，一般聚结成网状结构，生成硅凝胶。一般认为硅凝胶的生成和脱水是促使水玻璃砂硬化和产生粘结强度的主要原因。



经研究发现上述硬化机理是不确切的，当水玻璃用有机酯或 CO_2 硬化时仅有模数的升高，并没有游离硅酸析出，也不可能有硅溶胶和硅凝胶生成。根据浓度和模数对水玻璃粘度的影响分析可知（图3-3和图3-4），水玻璃固化并不完全依赖于硅凝胶的生成。水玻璃不同固含量曲线各有一个模数的临界值，当超过临界值后水玻璃的粘度便直线上升，因失去流动性而被固化^[36]。由此可推断本课题所制备的固沙砖材料的固化过程是凝胶化与失水固化二种作用协同完成的，在成型时失水固化起主要作用，固化液固化时由于电解质作用主要是凝胶化起主导作用，此理论对制备固沙砖材料的工艺研究有十分重要的指导意义。

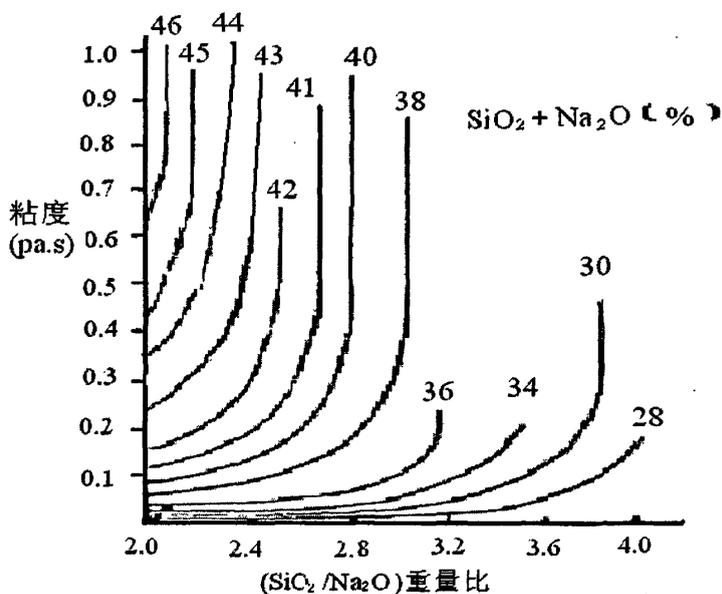


图3-3 水玻璃比率和浓度对粘度的影响

Fig 3-3 the influence on viscosity caused by ratio and the concentration of water glass

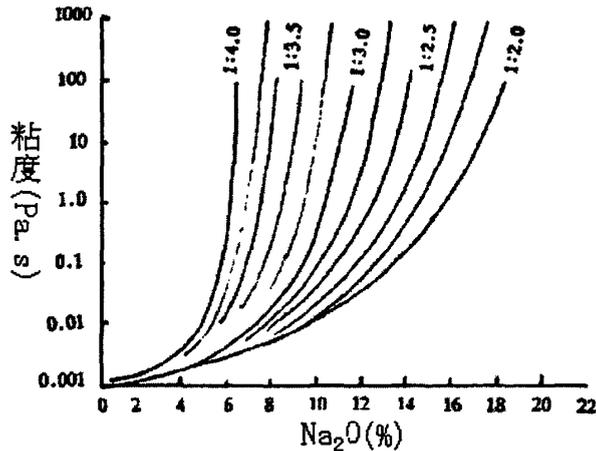


图3-4 水玻璃比率和浓度对粘度的影响

Fig 3-4 the influence on viscosity caused by ratio and the concentration of water glass

根据以上原理可推断, 本论文制备的固沙砖材料粘结成型的过程主要是水玻璃和沙子在搅拌过程中增大了水玻璃与空气中的 CO_2 接触反应的机会, 根据水玻璃比率和浓度对粘度的影响, 本文使用的水玻璃的模数为3.1~3.4, 固含量为33.6%, 当水玻璃与 CO_2 反应失水致使固含量升至36%左右, 水玻璃的模数超过临界值, 水玻璃的粘度便直线上升而失去流动性固化粘结沙子成型。但由于空气中 CO_2 含量低, 材料成型搅拌反应时间长、效果差, 因此寻求一种快速的成型助剂是制备固沙砖材料十分关键的因素。然而水玻璃在固化液中固化时, 则不同于水玻璃模数升高失水固化原理, 水玻璃与固化液发生反应相当于在电解质的作用下生成无定形的硅凝胶把沙子胶结。生成的硅凝胶是不溶于水的, 而因失水的固化的水玻璃则容易被水溶解, 我们从对比实验过程也发现没有固化的材料浸水溃散, 而固化液固化后的材料则保持较好的强度, 由此我们可以推断材料成型过程主要是物理硬化过程, 材料固化过程则是化学固化过程。因此本固沙砖能成型且具有一定的固结强度是由水玻璃的物理与化学硬化同时作用而成的。

3.3 材料成型性研究

3.3.1 粉体助剂辅助成型的探索

根据卢晨等对水玻璃硬化机理的探索研究发现^[36-37], 水玻璃与沙子起粘结是物理与化学固化二者兼有的过程, 一部分是水玻璃和沙子在搅拌过程中增大了水玻璃与空气中的 CO_2 接触反应的机会, 导致固含量超过临界值后水玻璃的粘度便直线上升, 因失去流动性而被固化; 另一部分是水玻璃酸化脱水转变成

凝胶。因此在不添加辅助粉体时,用模数为 3.1~3.4 的水玻璃与沙子混合搅拌,如果没有添加固化剂时,由水玻璃搅拌过程中与空气 CO_2 反应致使水玻璃粘性增大,很难在较短时间内把沙子粘结成型,即使在长时间搅拌条件下试样成型也是很松软,成型效果较差。因此水玻璃酸化和失水两作用协同固化成型,水玻璃便形成致密的固结层,当在固化液固化时,固化液也较难渗透至固结层内部的水玻璃,与之反应生成无定形硅凝胶,在浸水后那部分因失水而粘结的水玻璃会溶出而导致材料试样出现裂纹,耐水性差。因此寻找一种既能促使材料成型,又能提高材料的耐水性能的助剂是制备固沙砖的关键。

为了解决上述缺点本论文在沙中分别添加粘土、高龄土、氧化铝和石膏探索材料的成型性(见表 3-6)。在递增添加高龄土和氧化铝的量时,发现添加这些粉体后材料成型效果依然不佳,材料试样脱模后较为柔软,证明添加这两种粉体并没有很好地提高水玻璃的粘结性和材料的成型效果。

表 3-6 不同辅助粉体对材料性能影响

Table 3-6 the influence on material properties caused by different supplementary powder

	粘土	石膏	高龄土	氧化铝
成型效果	成型	成型	较差	较差
成型时间/min	20	10	—	—
抗压强度/MPa	8.5	4.1	—	—
耐水性	裂纹	较好	—	—

*说明:“—”为不能测得数据

添加粘土时,根据水玻璃比率和浓度对粘度的影响规律,粘土吸收水玻璃中的水后使得水玻璃的粘性提高,而且粘土吸水后也具有粘性,从而使得材料试样成型效果较佳;实验过程中发现,添加的粘土量越多吸收水玻璃的水份也越多越快,搅拌 20 min 便可成型,手压脱模后的材料试样较结实;但材料试样固化干燥浸水 12 h 后出现裂纹,耐水性差。

添加少量石膏混合搅拌水玻璃与沙子时,水玻璃沙干燥速度较快,搅拌 10 min 后材料试样成型效果较佳,固化干燥后浸水 12 h 后能保留一定强度,耐水性较好。因此添加石膏能提高材料的成型效果和耐水性能,而且石膏又是一种无毒无污染的无机粉体,这与本论文提出制备无毒无污染的生态固沙砖的构想一致。

3.3.2 石膏粉体助剂对不同地区沙子辅助成型的讨论

由于考虑到实验用的沙源来自海南沙滩,含盐量较高,盐份可作为电解质固化水玻璃^[38],因此考查了盐份对材料成型的作用对本论文研究有十分重要意

义。

表 3-7 石膏粉体助剂对不同地区沙子辅助成型的讨论

Table 3-7 the discuss about gypsum powder auxiliary for different regions of sand molding

沙 子	添加石膏强度 (MPa)	不添加石膏强度 (MPa)
无盐份沙子	4.1	成型效果差
有盐份沙子	4.5	6.1
沙漠沙子	4.8	成型效果差

表 3-7 可知, 添加石膏在三种不同沙子中, 在搅拌 10min 后材料试样的成型效果都较佳, 抗压强度也相差不大, 因此本论文可以使用海南沙滩沙子模拟沙漠沙子进行研究。在不添加石膏时, 含有盐分的沙子搅拌 10 min 后便可成型, 水玻璃和沙子间的粘结是由水玻璃与盐电解质反应生成无定形硅凝胶交联成型的, 抗压强度达 6.1 MPa, 因此盐分对材料成型起到一定的促进作用, 但由于水玻璃与盐电解质发生反应速度较快, 致使水玻璃沙在搅拌时被分散后而变得松散, 降低水玻璃沙的粘结性导致材料试样脱模后出现粉化。尽管盐份能使水玻璃沙子有效成型且强度较高, 但使用含盐的沙子为原料会使材料易受潮解, 引起沙漠盐碱化作用。本论文选用海南沙滩的沙子尤其注意盐份对其成型效果的影响, 因此在实验过程首先要把沙子骨料进行水洗去盐, 才能模拟沙漠沙粒原料条件对其性能进行研究讨论。

3.4 固沙材料制备工艺研究

3.4.1 水玻璃添加量对材料性能的影响

材料试样主要是靠水玻璃粘结成型, 而水玻璃本身固有粘性和亲水性会对材料强度和浸水后的保留强度有一定影响。

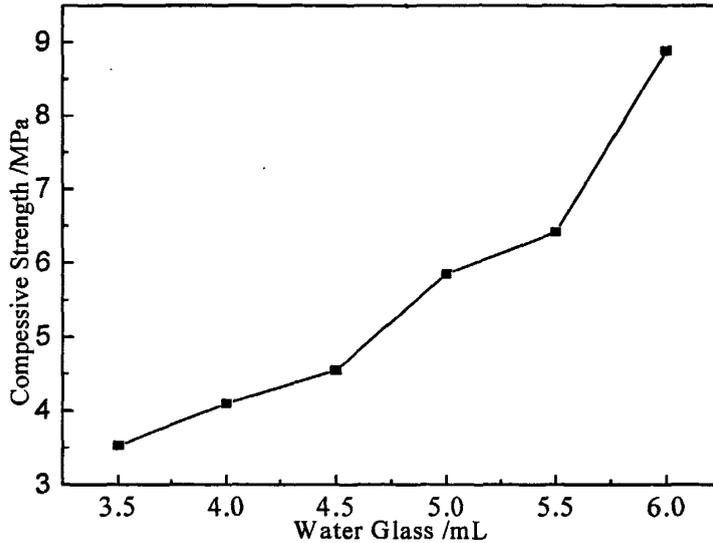


图 3-5 水玻璃的添加量对材料抗压强度的影响

Fig 3-5 the influence on material strength caused by add volume of water glass

图 3-5 发现水玻璃添加量由 3.5 mL、4.0 mL、4.5 mL、5.0 mL、5.5 mL、6.0 mL 逐渐递增, 添加少量石膏, 固化和搅拌相同时间, 在 60 °C 养护 12 h, 测得材料试样的抗压强度明显增加, 材料试样有较高的抗压强度, 在 3.5-11 MPa 之间, 能满足固沙工程强度要求。但材料试样浸水保留强度效果较差, 水玻璃添加量在 4.5 mL 以上时, 室温下干燥后, 水中浸泡 12 h 发现材料试样不同程度的出现裂纹 (表 3-8 所示)。在添加 3.5 mL 水玻璃时, 由于水玻璃量添加较少材料粘结性不够材料成型后出现粉化, 且浸水保留强度不高, 因此本论文选择添加 4.0 mL 水玻璃为最佳添加量。

表 3-8 水玻璃添加量对材料性能影响

Table 3-8 the influence on material properties caused by add volume of water glass

水玻璃/mL	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
抗压强度/MPa	3.53	4.10	4.55	5.85	6.45	11.40
浸水强度/MPa	1.71	2.44	裂纹	裂纹	裂纹	裂纹

从材料孔隙率变化规律发现 (图 3-6 所示), 水玻璃添加量越多, 粘结和包裹在沙粒之间的水玻璃就越多, 材料试样的孔隙率就逐渐递减, 材料粘结得越致密, 强度逐渐增加。从而可推断材料在固化液中固化时, 由于水玻璃的增加使得材料试样的孔径变小, 水玻璃和 $AlCl_3$ 固化液固化反应主要发生在材料表面, 使得材料试样内部反应不完全。内部材料还是靠水玻璃自身失水而粘结在一起, 浸水后很容易溶解, 导致材料试样很容易出现裂纹。

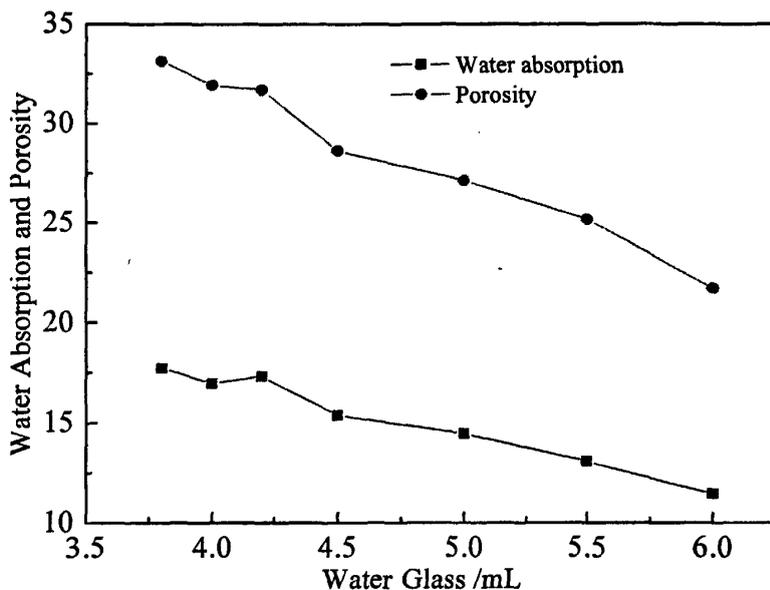


图 3-6 水玻璃对材料吸水率和孔隙率的影响

Fig 3-6 The influence on material water absorption and porosity caused by water glass

3.4.2 石膏添加量对材料性能的影响

1) 石膏添加量对材料试样抗压强度影响

为了改善多孔固沙砖的成型性, 考虑石膏能促进材料的有效成型, 选用石膏作为成型添加剂, 研究石膏量增加对材料试样的抗压强度的变化规律。

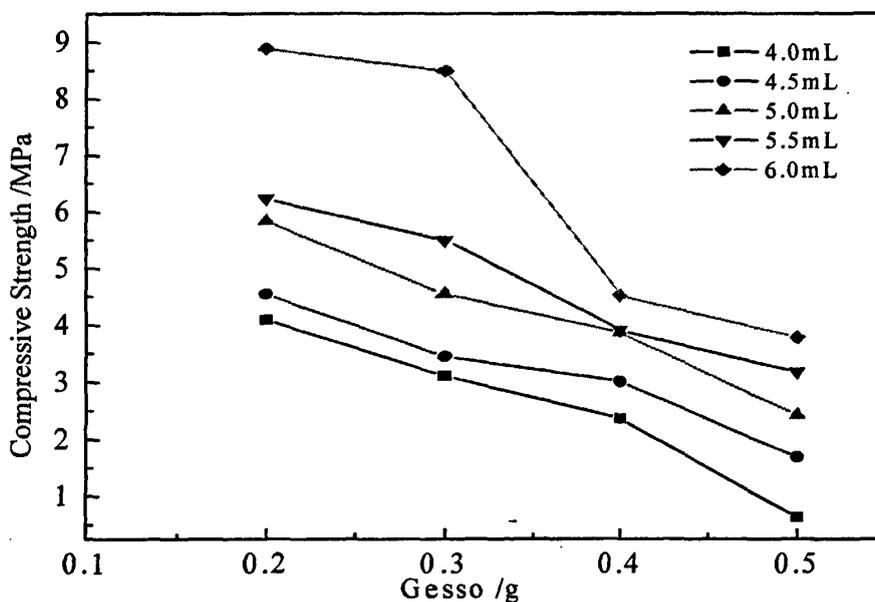


图 3-7 不同石膏量对材料抗压强度的影响

Fig 3-7 the influence on material strength caused by different amount of gypsum

从图 3-7 可发现,水玻璃添加量由 4.0 mL、4.5 mL、5.0 mL、5.5 mL、6.0 mL 逐渐递增,分别添加 0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g 石膏,固化和搅拌相同时间,在 60 °C 养护 12 h,对比料试样的抗压强度。结果发现,材料试样均有较高的抗压强度,在 4.0~8.89 MPa 之间,满足固沙工程要求。在添加 0.1 g 石膏时发现,材料试样脱模后均较为柔软成型效果较差。随着水玻璃量的增加,在添加 0.2 g 石膏后,抗压强度最高;但随着石膏添加量的增加,材料试样的强度逐渐下降,且当石膏添加到 0.6 g 时发现水玻璃和沙在搅拌过程较干燥,且成型后有粉化现象。主要原因是石膏作为难溶无机盐电解质与水玻璃发生反应加快水玻璃沙固结,随着石膏量的增加石膏促使水玻璃沙固结速度加快,经搅拌分散后的水玻璃沙便降低粘结性,因此石膏添加量越多材料试样的强度反而下降。

2) 石膏添加量对材料试样强度的影响

从上表 3-8 中可知,水玻璃添加量对材料试样浸水保留强度影响较明显,水玻璃添加量在 4.5 mL 以上材料试样都有裂纹,而在添加 3.5 mL 水玻璃时,材料成型后出现粉化,且浸水保留强度不高。因此本实验选用水玻璃添加量为 4.0 mL 时进行对材料浸水保留强度实验对比。

表 3-9 石膏量对材料性能的影响

Table 3-9 the influence on material properties caused by amount of gypsum

石膏量 (g)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
强度 (MPa)	3.78	3.11	3.02	2.54	2.67
浸水强度/MPa	2.77	2.55	2.40	2.20	1.40

石膏本身有一定的吸水性,且能作为一种难溶盐分参与水玻璃沙固结成型,实验中发现石膏添加量越多,在搅拌过程中石膏吸收水玻璃中的水就越多,水玻璃固化反应也越快,水玻璃沙便越干燥,手压成型后水玻璃沙的粘结强度越差,在添加石膏 0.5 g 以上材料成型后出现粉化,固化后材料试样强度低。材料在水中浸泡 12 h 干燥后,由于添加石膏越多使得材料的粘结性有所下降,因此材料试样的浸水保留强度也是比较低。

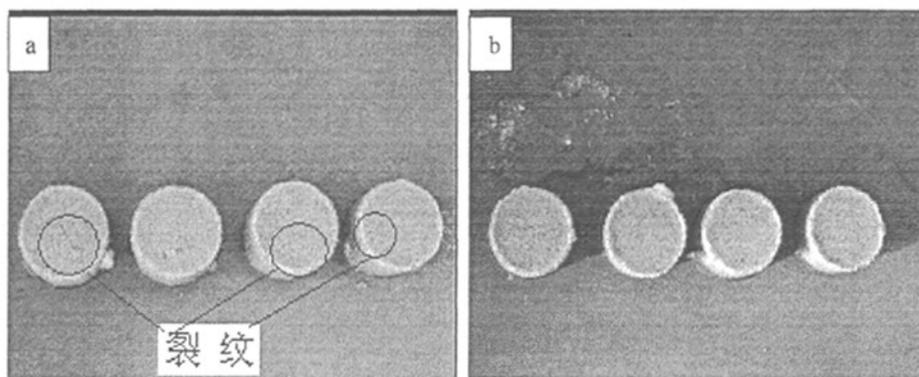


图 3-8 石膏对材料试样耐水性的影响

(a) 没添加石膏的材料试样; (b) 添加石膏材料试样

Fig 3-8 the influence on water resistance of material sample caused by gypsum

(a) material sample without gypsum; (b) material sample with gypsum

考虑石膏对材料试样耐水性的影响, 在添加石膏和不添加石膏时对样品耐水性实验对比。结果发现, 在相同条件下没有添加石膏的材料试样浸水 12 h 后出现裂纹 (如图 3-8a)。而添加石膏的材料试样则没有出现裂纹且保留强度较高为 2.77 MPa, 因此, 通过实验对比可以充分的证明添加石膏可以提高材料的耐水性能。

3.4.3 固化液对材料性能影响

水玻璃类材料较难在常温下较短时间内固化并具有一定的强度, 所以必须在添加固化剂或与固化剂溶液反应才能快速固化^[39], 且固化剂对材料的耐水性能有较为明显的影响, 如下图 3-9 所示, 没有添加固化剂的材料试样在浸水 12 h 后自动溃散, 而添加了固化剂的材料试样则保持完好形状和强度。

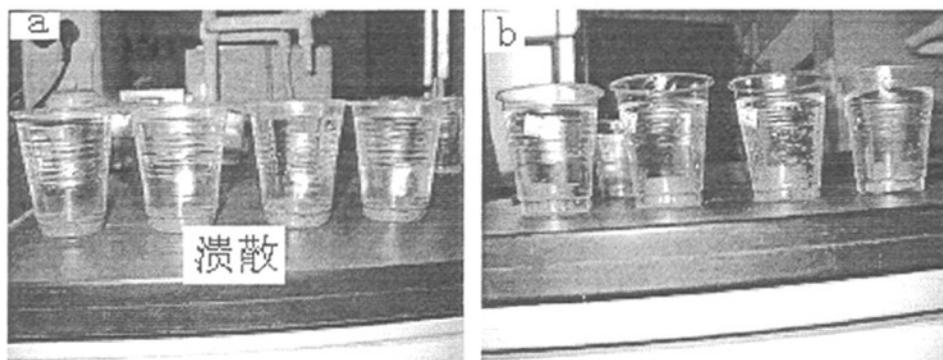


图3-9 固化液对材料试样浸水性的影响

(a) 浸泡固化液的材料试样; (b) 没浸泡固化液的材料试样

Fig 3-9 the influence on flooding of material sample caused by curing liquid
(a) material sample immersed in curing liquid; (b) material sample not immersed in curing liquid

据文献报道^[40]，水玻璃在金属盐固化液中固化，金属离子的价数越高，水玻璃的固化强度就越大，因此本论文选用易溶于水结晶氯化铝为固化溶液。水玻璃与氯化铝反应主要是 Al^{3+} 离子夺取水玻璃中的碱，从而使水玻璃失水失生成硅凝胶，反应如下：

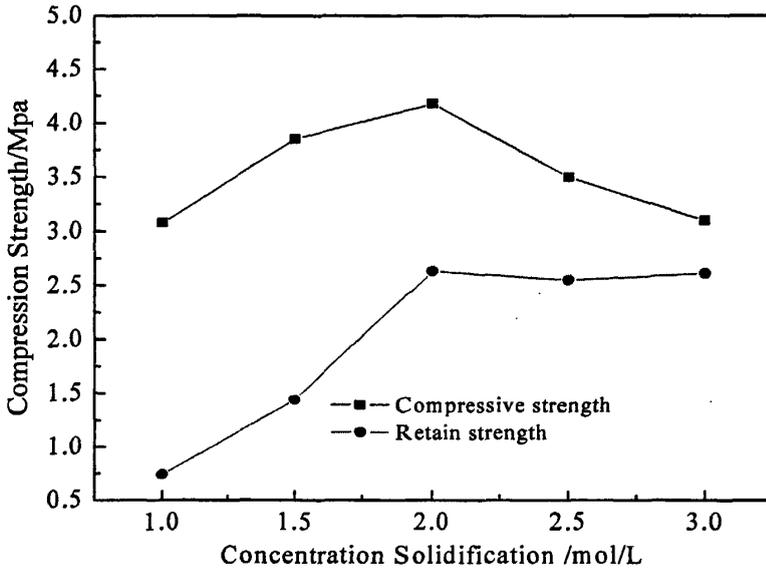


图 3-10 固化液浓度对材料性能的影响

Fig 3-10 the influence on material properties caused by concentration of curing liquid

当固化液浓度逐渐增加时，提供的 Al^{3+} 离子的量也会增加，根据浓度梯度原理， Al^{3+} 离子在水玻璃中扩散速度和渗透能力都会增加，反应速度也会加快，固化作用变强。从图 3-10 发现，当固化液浓度为 2.0 mol/L 时，材料试样的抗压强度达到了最大值 4.18 MPa；浓度在小于 2.0 mol/L 的固化液中由于固化剂浓度较低， Al^{3+} 离子在水玻璃中的扩散速度和渗透能力会减弱，硬化能力下降，材料试样的抗压强度降低。浓度在大于 2.0 mol/L 的固化液中固化浓度较高，硬化剂的粘度增大，渗透能力下降，固化剂的 Al^{3+} 离子在水玻璃层表面迅速反应生成较厚较致密的凝胶层，较难渗透到深层的水玻璃层并与之反应，材料试样的抗压强度反而降低。

同样，当固化液浓度为 2.0 mol/L 时，材料试样中的水玻璃与 $AlCl_3$ 充分反应生成了不溶于水的无定形硅凝胶胶结沙子，致使材料试样的浸水保留

强度最大。当浓度在小于 2.0 mol/L 的固化液中固化剂浓度较低，由于固化液浓度过低水玻璃和固化液反应不完全，浸水保留强度较低。当固化液浓度在大于 2.0 mol/L 时，由于渗透能力下降，水玻璃和固化液反应固化不够充分，但浸水保留强度基本保持在 2.0 MPa 以上。

3.4.4 固化时间对材料性能影响

图 3-11 中发现固化时间小于 1min 时，在材料试样中的水玻璃与固化液没反应完全，所以材料试样的强度较低。固化时间在 5 min 时出现一峰值，大于 5 min 时，由于固化液是呈酸性而导致部分固化产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体从材料试样溶入固化液中，致使生成的 Si-O-Al 交联键就减少，因此材料试样强度有所下降。随着固化时间的延长，由于水玻璃与 AlCl_3 反应已经基本稳定，材料试样的抗压强度也基本稳定。

从固化时间对材料试样的浸水保留强度影响规律发现，在固化 1 min 时材料试样出现裂纹，主要原因是固化液体与水玻璃反应不完全，浸水后材料内层因失水固化的水玻璃溶解导致材料出现裂纹。随着固化时间的延长材料试样的保留强度降低，在 1 h 后材料试样保留强度基本保持平衡。

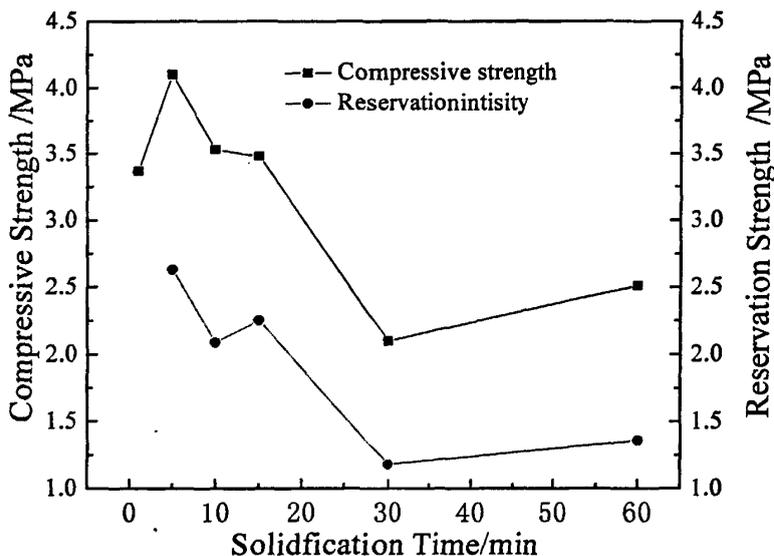


图 3-11 固化时间对材料性能的影响

Fig 3-11 the influence on material properties caused by curing time

3.4.5 搅拌时间对材料性能影响

水玻璃沙的成型效果并不是搅拌得越充分就越好，当搅拌时间延长，水玻璃沙失水变得干燥且松散，部分水玻璃已经胶联成团，形成局部粘结，而局部

粘结的水玻璃沙被搅拌分散后会降低材料的总体粘结性,固化后材料强度下降。从图 3-12 发现材料随着搅拌时间的延长材料试样在搅拌 10 min 时抗压强度最高。随着搅拌时间的延长,水玻璃失水越多材料变得越干燥且松散,部分水玻璃已经变成凝胶,形成局部粘结,局部粘结的水玻璃沙被搅拌分散后会降低材料的总体粘结性,材料与固化液固化时,只有没有生成凝胶那部分水玻璃与固化液反应进行交联,导致试样的总体强度下降。而且发现材料浸水后的保留强度在 10 min 最大。综合考虑到施工和成型性需要,选用为 10 min 最佳搅拌时间。

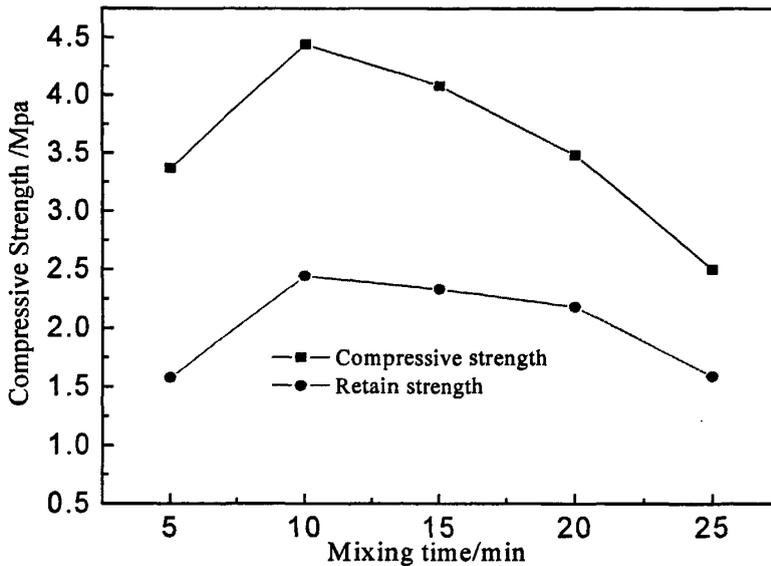


图 3-12 搅拌时间对材料耐水性能的影响

Fig 3-12 The influence on water resistance of material sample caused by stirring time

3.4.6 不同时间段添加水玻璃对材料强度的影响

一次性添加水玻璃与沙子混合搅拌,由于水玻璃具有粘性,且水玻璃添加到沙子中致使沙子变得密室不利于混合搅拌,实验中发现水玻璃添加越少,搅拌就越容易。为了使水玻璃和沙子混合搅拌更容易,把水玻璃间隔 5 min 分段加入,先让一部分水玻璃与沙子混合搅拌均匀,再添加剩余的水玻璃与沙子混合搅拌,从而使得水玻璃和沙子整体搅拌得更充分。因此研究不同时间段添加水玻璃对材料强度的影响对室外施工有十分重要指导意义。

表 3-10 水玻璃不同添加时间段对强度的影响

Table 3-10 the influence on material strength caused by different time of water glass adding

添加形式	一次	两次加入
强度/MPa	4.18	4.17
浸水强度/MPa	2.77	2.75

从表 3-10 结果分析,可知一次性添加水玻璃搅拌与分两次搅拌,材料试样的抗压强度和浸水强度变化不大,基本保持一致。由于第一段时间水玻璃添加量较少,水玻璃润湿沙子程度不够,粘结性差,沙子比较干燥,易于搅拌。第二次添加水玻璃搅拌时由于第一次水玻璃中的水份减少,使得第二次搅拌比一次性添加时搅拌容易。因此,分时间段添加水玻璃不仅不会改变材料的性能;而且有利于水玻璃与沙子混合搅拌。

3.5 添加粉体助剂对材料性能的影响

为了进一步的提高材料强度,根据粉体填充增强原理,本论文通过添加不同量的高岭土、 Al_2O_3 和粘土以增大材料的密实度、提高材料试样的强度。

3.5.1 添加高岭土和 Al_2O_3 对材料下性能影响

高岭土和 Al_2O_3 粉体本身对水玻璃沙材料无粘结性,也不能与水玻璃反应生成硅凝胶,它们只能作为一种无机粉体添加剂以填充沙子之间的孔隙,增强材料强度。在最优制备条件下,研究添加高岭土和 Al_2O_3 粉体对材料的抗压强度的影响。由图 3-14 分析,可知随着高岭土用量增加材料试样强度也不断的增加,当添加高岭土量为 0.5 g 时达到最大强度为 6.0 MPa,相比不添加高岭土时材料试样强度增加了 2.0 MPa 左右;同样,在添 0.4 g Al_2O_3 时材料试样强度达到 6.1 MPa。因此,添加高岭土和 Al_2O_3 可以填充材料试样的孔隙使得样品更密实,从而提高强度。

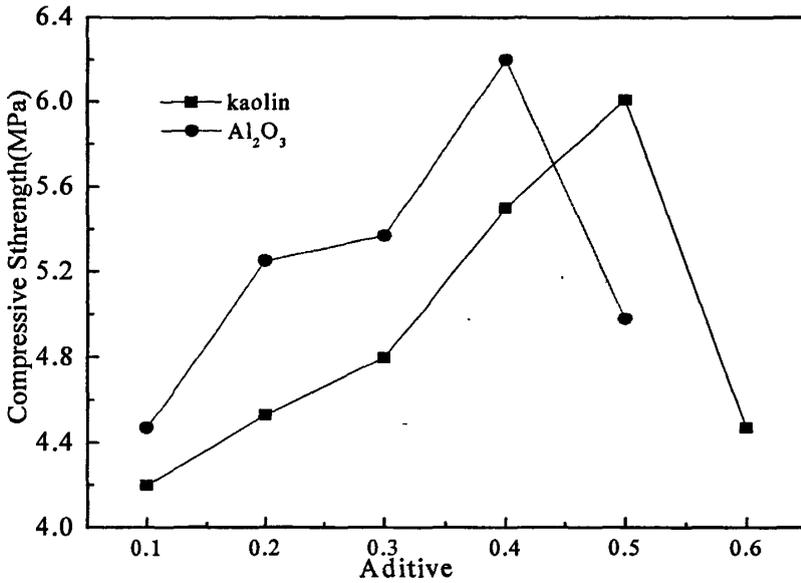


图 3-14 添加粉体对材料强度影响

Fig 3-14 the influence on material strength caused by powder aditive adding

3.5.2 添加粘土对材料性能的影响

随着粘土用量增加,由于粘土本身有粘性,填充了材料的孔隙使得材料变得更加密实,材料试样抗压的强度也随着增加。由图 3-15 分析,可知在添加 2.0 g 粘土时材料试样的抗压强度和浸水保留强度达到最大值分别为 6.41 MPa 和 3.20 MPa;而当粘土添加量继续增加时,由于水玻璃沙子搅拌过程中水玻璃失水较多导致材料试样成型粘结性较差,从而致使材料试样抗压强度和保水保留强度降低。本论文考虑选用粘土为添加剂,一方面主要考虑可以增强材料得强度,另一方面考虑到粘土可以为植物提供养分。

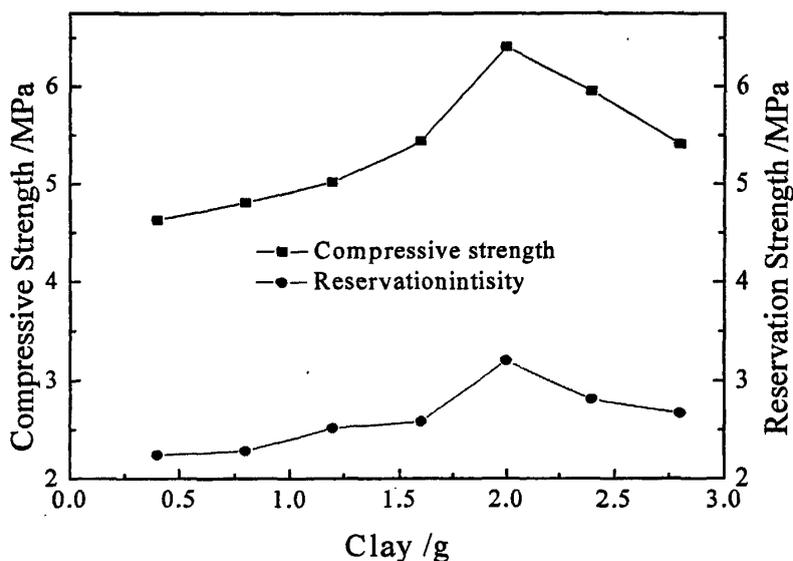


图 3-15 添加粘土对材料性能影响

Fig 3-15 the influence on material properties caused by clay adding

3.6 本章小结

(1) 通过研究探索粉体助剂辅助成型效果, 得到一种既无污染且价格低廉易得的工业品石膏作为成型添加助剂, 此助剂能且使固沙砖保持一定的结实度和良好的形状, 又能提高材料的耐水性能。

(2) 通过研究不同原料配比对材料试样抗压强度和浸水保留强度的性能影响, 得到制备化学固沙砖最佳工艺配比: 沙子 25 g, 石膏 0.4 g, 水玻璃 4.0 mL。

(3) 通过研究讨论制备材料试样的工艺条件, 得到最佳制备工艺: 固化液浓度为 2.0 mol/L, 固化时间为 5 min, 搅拌时间为 10 min。

(4) 在最佳配比和最佳施工工艺条件下, 本论文制备出能满足固沙工程强度与耐水性能要求的多孔固沙材料: 抗压强度为 4.18 MPa, 浸水保留强度为 2.78 MPa。

(5) 添加粉体助剂可以使得材料试样更加致密, 从而提高材料的强度, 添加高岭土和 Al_2O_3 粉体助剂是材料试样强度提高 2~3 MPa; 在添加 2.0 g 粘土时材料的抗压强度和耐水强度分别为 6.41 MPa 和 3.98 MPa。

第四章 复合固化液对材料性能影响研究

4.1 复合固化液复合比例对材料性能的影响

研究表明水玻璃与金属盐水溶液混合固化, 金属离子价越高材料固化效果越好, 目前在铸造工业使用的高价固化剂为三价铝盐固化剂, 一般价格较高。据文献报道^[41], 二价的盐(如氯化钙、氯化镁)固化效果也较好, 且价格较低, 但由于二价盐固化液与水玻璃固化反应时致使固化液呈碱性, 生成白色沉淀, 影响固化效果。因此本论文通过选用固化效果好的结晶氯化铝与价格低廉的结晶氯化镁复配固化液解决其固化效果差的缺点, 以降低固化液的成本, 从而降低制备固沙砖的成本。

表 4-1 不同比例复合固化液对材料抗压强度的影响

Table 4-1 the influence on material strength caused by composite curing liquid with different ratio

	AlCl ₃ :MgCl ₂	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	AlCl ₃	MgCl ₂
强度/MPa		3.32	3.61	4.28	4.73	2.05	4.18	4.15
浸水强度/MPa		2.68	2.82	2.56	2.52	2.43	2.77	2.4

从表 4-4 发现, 复合固化液中 AlCl₃: MgCl₂ 摩尔比为 2:1 时, 材料试样强度最高达 4.73 MPa, 比单纯结晶 AlCl₃ 固化液(强度 4.18 MPa)和单纯结晶 MgCl₂ 固化液(强度 4.15 MPa)的强度都要高, 而且结晶氯化铝溶液是呈酸性可以弥补结晶氯化镁因固化而生成白色氢氧化镁的弱点。因此复合固化液既可提高材料力学性能还可以降低成本。

通过改变复合固化液配比的浸水强度实验对比发现, 材料试样固化干燥后浸水 12 h 的保留强度在 2.4-2.8 MPa 之间, 在 AlCl₃: MgCl₂ 复合配比为 1:2 时, 最大浸水保留强度为 2.82 MPa, 此时材料的抗压强度为 3.61 MPa。虽然 AlCl₃: MgCl₂ 复合配比为 1:2 时的抗压强度并不是最高的, 但可以满足工程固沙的强度要求。综合考虑, 选用 AlCl₃: MgCl₂ 复合配比为 1:2 的固化液作为最佳复合固化液, 能保持较高的浸水强度, 且能满足工程固沙技术要求, 有可降低成本。

4.2 复合固化液复合比例对材料抗冻影响

在沙漠中使用多孔固沙砖治理沙漠时, 刚固化后的固沙砖内是充满固化液,

在温差较大的沙漠中放置很容易结冰而导致材料内部结构产生缺陷降低材料的强度，因此通过实验研究其抗冻性观察其在沙漠中的稳定性。实验设计如下：制备 $\Phi 22 \times 16$ mm 小圆柱试验块浸泡固化液后，室温下放置一段时间，在 -20°C 以下冷冻 12 h，取出解冻，室温干燥测试保留强度，每个数据取 4 个小圆柱试样取平均值。

图 4-3 可知，在 $\text{AlCl}_3:\text{MgCl}_2$ 复合配比为 1:2 时抗冻保留强度最佳，复合固化液中的镁离子和铝离子是均匀的分布在溶液中，与水玻璃反应固化是同步进行的。由于结晶氯化铝水解液呈酸性，能与水玻璃反应形成硅凝胶外，还形成 Si-O-Al 胶凝。同时，氯化镁与水玻璃硬化，硬化生成硅凝胶交联增强材料的耐水性和抗冻性。因此在镁离子和铝离子共同固化作用下材料的抗冻强度依然会保持较高的强度 2.3 MPa，能满足固沙工程要求。

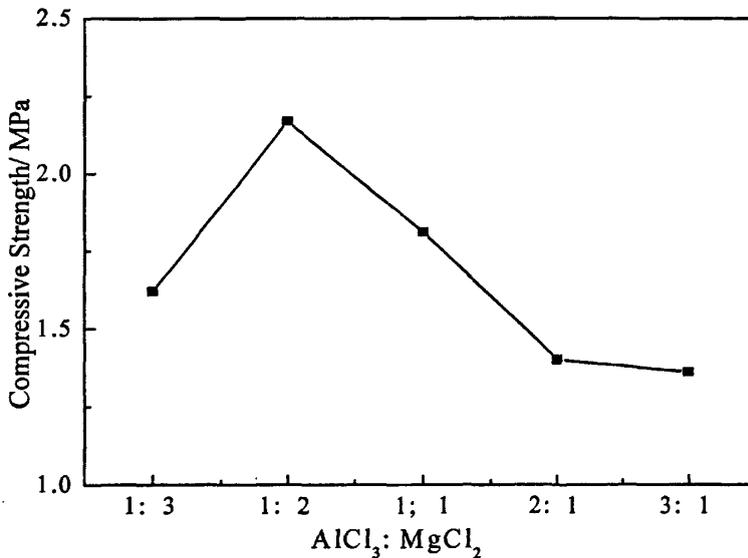


图 4-1 不同复合比例固化液对材料抗冻影响

Fig 4-1 The influence on material anti-freezing caused by composite curing liquid with different ratio

4.3 复合固化液复合比例对添加粘土材料强度的影响

据文献报道^[42-43]，提高固沙材料的抗压强度和浸水强度的主要方法：一方面就是通过水玻璃改性，从而改变水玻璃的交联键增强沙子的交联强度；另一方面是添加既有粘性又有填充性的粉体助剂，使得材料更致密，从而提高材料的整体性能。由于水玻璃改性需要工艺改进而增加成本，考虑到添加粘土不仅能提高粘结性能增强材料强度，且粘土能为植物提供成长的养分。根据本文第

3 章添加粘土对材料性能影响可知, 添加粘 2.0 g 为最佳添加量, 因此本论文选用添加 2.0 g 粘土, 研究其在复合固化液中性能的变化。图 4-2 可知, 在添加 2.0 g 粘土时材料的强度都有明显的提高, 规律与在复合固化液中固化基本一致, 材料试样在 $\text{AlCl}_3:\text{MgCl}_2$ 复合配比为 2:1 时, 达到最大值抗压强度和浸水保留强度分别为 6.3 MPa 和 4.31 MPa; 在 $\text{AlCl}_3:\text{MgCl}_2$ 复合配比为 1:2 时, 材料试样抗压强度和浸水保留强度分别为 5.0 MPa 和 3.3 MPa。根据此规律, 我们可以根据不同的工程要求选择不同的固化复合配比。

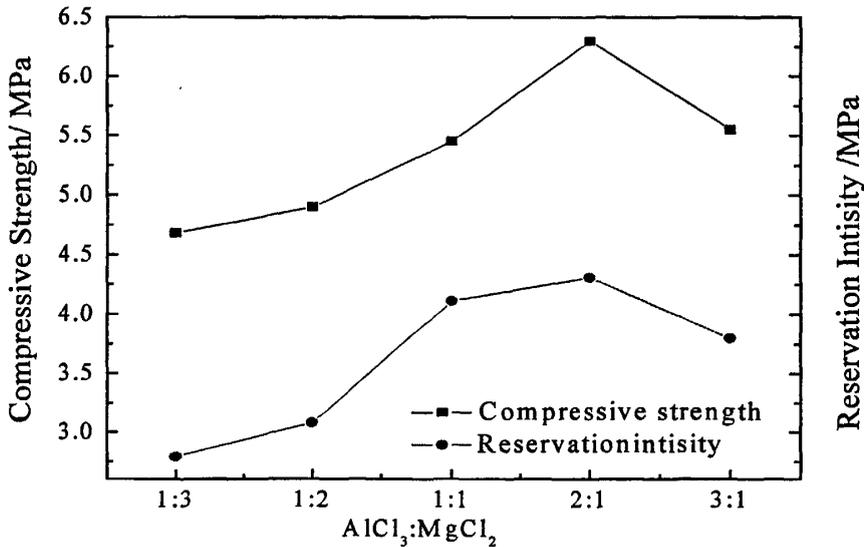


图 4-2 复合固化比对添加粘土材料性能的影响

Fig 4-2 the influence on material strength caused by clay in the composite curing liquid

4.4 粘土添加量对材料抗冻性能影响

尽管添加粘土可以填充材料的孔隙增强材料的强度, 但是由于粘土添加致使孔隙变小, 越容易受材料内部水份结冰膨胀而导致材料产生缺陷降低强度, 因此必须通过实验研究其抗冻稳定性, 实验设计与 4.2 相同。

结果从图 4-4 可知, 随着粘土添加量递增, 材料试样的抗冻保留强度也随之增加, 当粘土添加量为 2.0 g 时, 材料的抗冻保留强度最佳为 3.98 MPa, 继续增加材料的强度则逐渐下降。由于材料被硅凝胶和粘土粘结得比较结实, 材料中的残留水份较少, 水份结冰膨胀产生的作用力也较小, 对材料试样的破坏较少。在添加 2.0 g 粘土时, 材料被粘土填充得较密实, 也没有因为添加粘土过量而导致水玻璃沙混合物失水严重降低粘结性。随着粘土添加量的继续增加,

水玻璃沙混合物搅拌时干燥得更快，材料成型后都会出现粉化现象，材料的粘结性减弱，导致材料的抗冻能力下降。

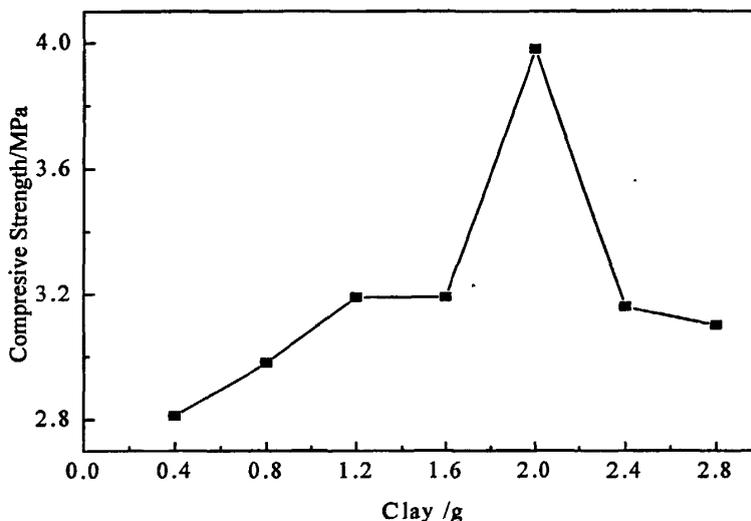


图 4-3 粘土添加量对材料抗冻性能影响

Fig 4-3 the influence on material anti-freezing caused by different clay adding

4.5 粘土添加量对材料吸水率孔隙率的影响

孔隙率和吸水率是反应材料试样的吸水保水能力的重要指标，当添加粘土时将会使材料变得较为密实，孔隙率和吸水率也相应降低，但可增强材料的吸水渗透能力。从表 4-5 发现，随着粘土添加量的增加材料的吸水率和孔隙率保基本持在 16% 和 28% 左右，与没添加粘土的对比（17.8% 和 31.5%）有明显降低，但由于其孔径变小，而增大其吸水能力。因此我们可以参考粘土添加量对材料吸水能力和保水能力的影响，综合考虑其吸水率和吸水能力选择适当的粘土添加量。

表 4-2 粘土添加量对材料吸水率孔隙率的影响

Table 4-5 the influence on material water absorption and porosity caused by different clay adding.

添加粘土量/g	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8
吸水率	16.66	16.59	16.51	16.29	16.17	15.58	15.17
孔隙率	28.5	27.6	28.2	29.1	29.33	28.95	26.23

4.6 本章小结

(1) 工业结晶氯化镁因价格便宜、易溶解、固化效果好等优点用作水玻璃固化剂，但由于其在固化过程中生成白色沉淀，影响固化效果。因此通过与结晶氯化铝固化液复合解决此问题，保证材料性能，降低了固化成本。

(2) 综合考虑材料性能，为了降低材料的成本选用 AlCl_3 : MgCl_2 摩尔比为 1:2 为最佳复合配比，可得材料抗压强度为 3.61 MPa，浸水保留强度为 2.82 MPa，抗冻强度为 2.3 MPa，能满足固沙工程要求。

(3) 添加粘土不仅可以提高材料的性能，而且能为植物提供成长的养分；在 AlCl_3 : MgCl_2 摩尔比为 2:1 复合固化配比时，材料试样的抗压强度和浸水保留强度分别提高到 6.3 MPa 和 4.31 MPa，抗冻强度为 3.98 MPa。

(4) 通过对粘土添加量的对材料吸水和保水能力的影响研究，因此可以在沙漠固沙施工时综合考虑其吸水率和吸水能力选择适当的粘土添加量。

第五章 多孔固沙砖中试制备与性能表征

5.1 多孔固沙砖的中试制备研究

5.1.1 多孔固沙砖的制备工艺流程

按照最优配比与最优施工工艺条件，称量 10kg 洗过的沙子，添加 80 g 石膏搅拌后添加水玻璃搅拌 10 min，在 QJ4-35 空心砖成型机震动 2 min（根据该空心砖成型机的操作原理和试验探索所得到的最佳震动时间）至密实成型，固化，自然晾干。工艺流程如图 5-1 所示。

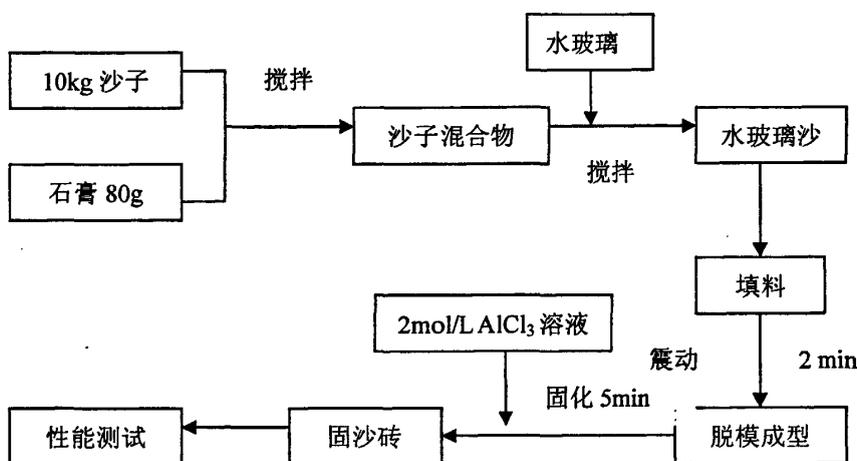


图 5-1 多孔固沙砖的制备工艺流程

Fig 5-1 process of porous sand-fixing brick preparation

5.1.2 多孔固沙砖成型时间探索

按照实验室的最佳配比配制水玻璃沙混合物，在 QJ4-35 空心砖成型机制备多孔固沙砖（规格：390×190×190mm），探索其成型性（表 5-1 所示）。

表 5-1 不同工艺条件对空心砖成型性的影响

Table 5-1 the influence on hollow brick forming caused by different conditions

原料配比			搅拌时间/min		
沙子/kg	水玻璃/mL	石膏/g	10	20	30
10	1600	80	成型	成型	成型
10	1600	—	不成型	不成型	不成型

*说明：“—”为不添加石膏

实验过程发现,添加石膏的多孔固沙砖能在较短时间内成型,10 kg 的沙子便可以填满模具;然而没添加石膏时,多孔固沙砖在短时间内难以成型,即使长时间搅拌,成型后的多孔固沙砖也比较松软,支撑强度不够,容易溃散,而且需要添加更多的水玻璃沙混合物才能填满模具。实验过程中还发现,搅拌时间越长填满模具后剩余的水玻璃沙子原料就越多,水玻璃和沙子混合物体积越膨胀得蓬松。在搅拌 10 min 时,由于水玻璃沙子混合物的量较大,人工搅拌不够均匀而导致水玻璃溶液在沙子中残留较多,沙砖成型后的成型结实度也不够,甚至会出现粘膜现象。因此,在制备多孔固沙砖时,要控制好水玻璃和沙子混合物的搅拌时间,避免水玻璃沙子混合物在搅拌过程中由于太湿润影响固沙砖成型,又不因搅拌时间过长而影响到固沙砖的粘结性能,本论文制备固沙砖的适当搅拌时间选择在 15-20 min 为宜。

5.2 多孔固沙砖的性能表征

本论文所制备的多孔固沙砖主要是用于辅助化学固沙,防止风沙吹蚀化学固沙固结层,抵挡风沙保护草粒子不被吹走;而且本固沙砖还具有一定数量的毛细管,能吸收沙漠沙层中的水份水和沙漠温差所产生的露水,实验测得多孔固沙砖吸水率和孔隙率分别为:26%和 32%。因此,在治理沙漠过程中要求本论文制备的多孔固沙砖不仅具备一定强度,还要具备较好的循环耐水性、抗冻融性和耐候性,以及沙漠植物生长相宜性。

5.2.1 固沙砖耐候性

由于刚制备的多孔固沙砖在自然条件下较难干燥,为了证明化学固沙砖具备一定吸水保水性,把多孔固沙砖放置于 125 °C 中烘干模拟室外实验:把固沙砖的 1/4 埋在含水的沙层中 1 天后发现水份从砖底部不断的往上吸收,有一定的吸水性(图 5-2a 所示);固沙砖经过放置一段时间后还有保持一定的湿润度,具有一定的保水性(图 5-2b 所示)。固沙砖放置 6 个月后发现,由于固沙砖内的胶粘物质被吸进沙砖内的水份分解导致化学固沙砖略有出现粉化现象(图 5-2c 所示),但依然具备吸水保水能力,能为植物生长提供水份。如此经过长时间放置在沙漠中的固沙砖,最后会被成长后的植物所取代以达到防风固沙作用(图 5-2d 所示)。

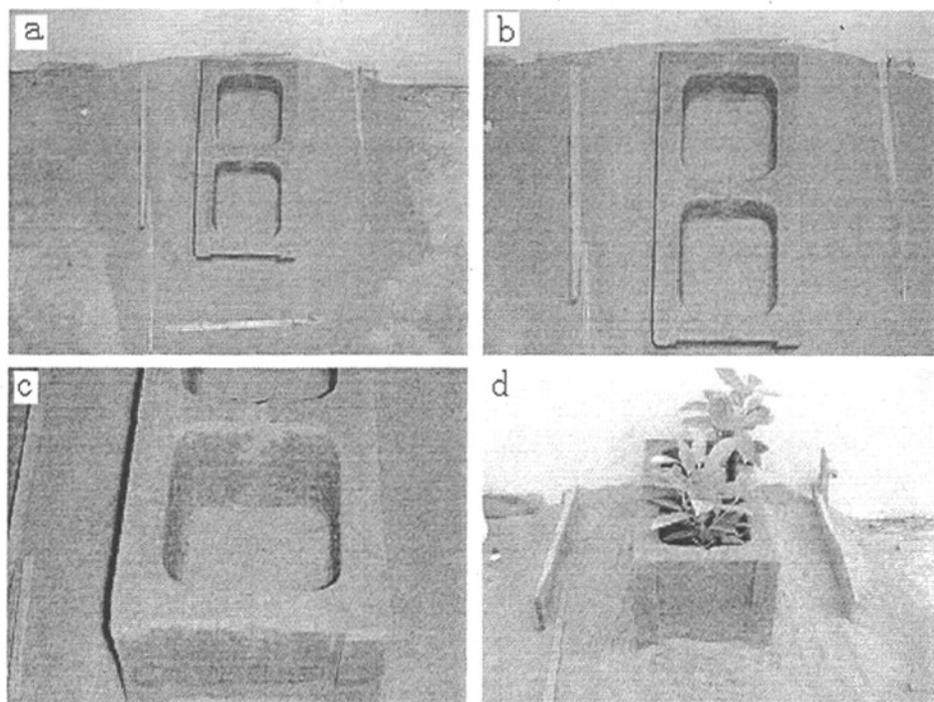


图 5-2 不同时期的多孔固沙砖

(a) 模拟室外实验; (b) 10 天后; (c) 6 个月后; (d) 种植效果图

Fig 5-2 porous sand-fixing brick in different period

(a) simulation of outdoor experientient; (b) 10 days later; (c) 6 months later;

(d) view of planting

固沙砖在固化后不经过任何处理而放置,由于残留在多孔固沙砖中的 AlCl_3 盐分很容易受潮,致使多孔固沙砖中硅凝胶被酸性的 AlCl_3 分解,破坏材料粘结性,随着放置时间的推移固沙砖开始出现粉化掉沙现象(如图 5-7b 所示)。为了防止多孔固沙砖出现粉化现象,保持一定强度,本实验把固化液中固化后的多孔固沙砖,放进水槽中浸泡几分钟,把残留在沙砖孔内的 AlCl_3 盐分去除。结果发现如图 5-7a 所示,多孔固沙砖经过 8 个月的放置后,依然保持良好的形状和强度,没有出现粉化现象。因此水洗固沙砖能防止固沙砖粉化而影响沙砖的耐候性。

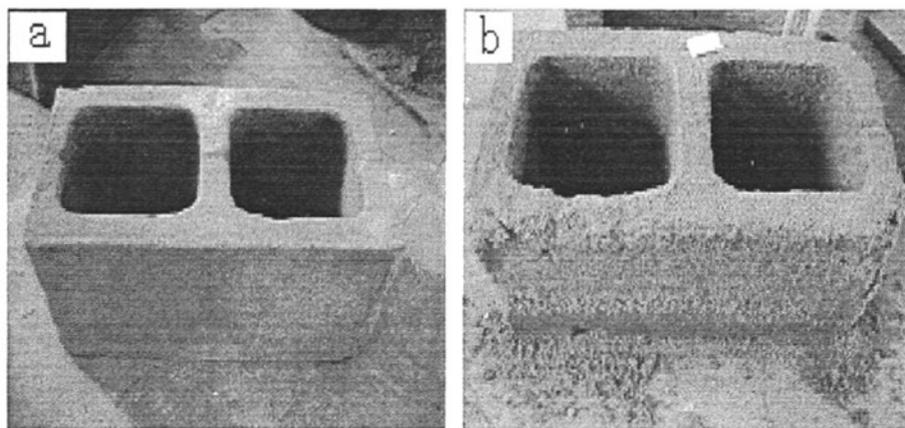


图 5-3 粉化实验对比

(a) 泡水后自然晾干(8 个月); (b) 没泡水后自然晾干(8 个月)

Fig 5-3 comparison of experimental powder

(a) water-immersed and natural dried (8 months); (b) natural dried without water-immersed (8 months)

5.2.2 固沙材料循环耐水性

根据本论文提出的固沙模式的要求, 要求多孔固沙砖具有吸水保水能力, 且能经得起水份的长期侵蚀, 还能保持良好的耐风蚀能力和耐水性。因此研究固沙砖的循环耐水性能对判断固沙砖能否在沙漠中长期固沙有十分重要的意义。

最优条件下制成 $\Phi 22 \times 16 \text{ mm}$ 小圆柱试验块固化后, 室温条件下干燥循环, 浸泡循环时间为 30 min, 测试其保留强度。每个数据取 4 个小圆柱试样取平均值。

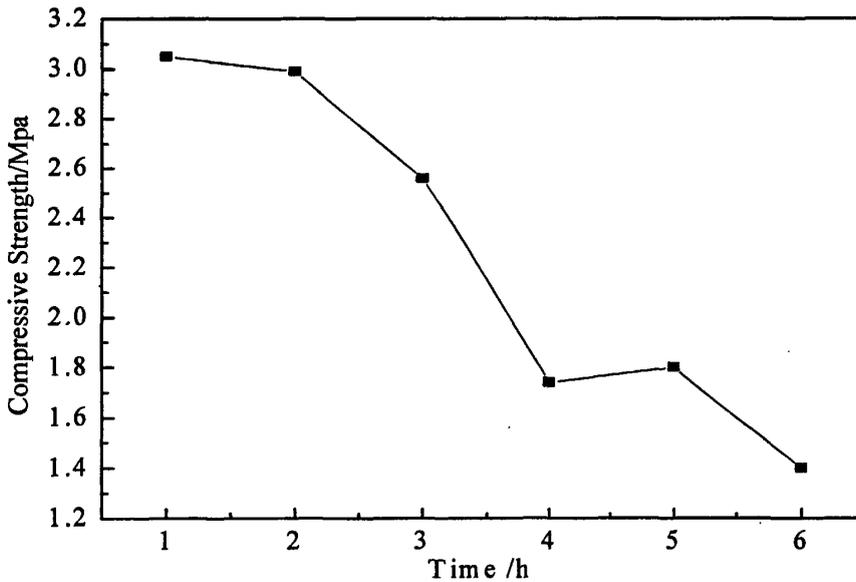


图 5-4 泡水循环次数对材料保留强度影响

Fig 5-4 the reservation strength influence on the time about soaking

图 5-4 可发现，材料试样随着浸水循环次数的递增，抗压强度明显下降趋势，循环到第 4 次后材料基本保持在 1.6 MPa。主要原因是随着浸水循环次数的递增，沙粒间起粘结作用的硅酸盐凝胶层和材料内部未反应的水玻璃，逐渐溶解致使沙子之间的交联出现缺陷，使得材料试样的抗压强度逐渐降低。由于我国沙漠年降水量大多在 200mm 以下，并且材料较难被水浸泡，因此浸水循环 6 次试验后的保留的强度足以满足固沙砖材料在沙漠中长期循环吸水保水功能，以长年累月地满足辅助化学固沙要求。

5.2.3 固沙材料抗冻稳定性

我国沙漠主要处于严寒的西北地区，在使用硅酸盐胶凝固沙材料时，硅酸盐胶凝材料的耐久性在很大程度上取决于材料抵抗冻融循环的能力，剧烈的温差变化会对具有吸水保水能力的多孔固沙砖造成严重的危害，因而本论文以固沙砖的抗冻稳定性来作为考察固沙材料在昼夜温差大以及低温环境下满足工程固沙要求的重要指标。

最优条件下制备 $\Phi 22 \times 16$ mm 小圆柱试验块浸泡固化液后，室温下放置 3 天后时间，吸水后在 -20°C 以下冷冻 12 h，取出室温解冻后测试保留强度，每个数据取 4 个小圆柱试样，取平均值。

(1) 不同浓度固化液对材料抗冻性能影响

多孔固沙砖具有孔隙结构，孔内存在的水份就很容易在低温下结冰膨胀，

破坏沙砖的结构，影响其强度。沙漠的昼夜温差较大，最低温度可达 -20°C ，且本课题所制备的固沙砖是在固化液中固化，因此必须研究固化液对材料的抗冻稳定性。

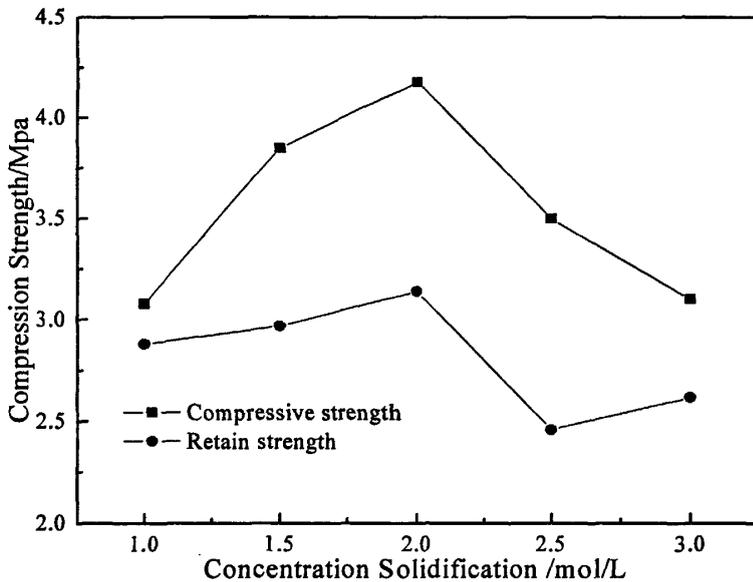


图 5-5 不同浓度固化液对材料抗冻性能影响

Fig 5-5 the performance influence on different sodification concentration

从图 5-5 发现随着固化液浓度增加，材料抗冻保留强度在 2mol/L 时出现峰值 3.14MPa ，在 2.5mol/L 和 3.0mol/L 时保留强度基本趋于平稳。材料在固化时水玻璃和 AlCl_3 反应生成 Si-O-Si 和 Si-O-Al 键形成网状结构，当材料处于 -20°C 以下的时候微孔中的水份就冻结成冰，体积膨胀^[44]，给材料造成一定的破坏。在浓度为 2.0mol/L 的时 Al^{3+} 与水玻璃反应，能够顺利的进入到内部与中间的水玻璃反应形成牢固 Si-O-Al 键抵抗冰粒的膨胀力；当浓度大于 2.0mol/L 时由于水玻璃与固化液中的 Al^{3+} 迅速反应形成了致密的膜阻止了 Al^{3+} 的进一步与内部水玻璃反应，所以内层的材料一部分是靠水玻璃粘结起来的，强度不大，因此抗冻保留强度也不大。

(2) 放置时间对材料抗冻性能影响

实验中发现水玻璃与 AlCl_3 固化液反应后放置观察其反应物变化发现，反应物在放置过程不断脱水而胶凝。因此根据此现象研究固沙材料固化后放置时间的抗冻稳定性规律，对固沙砖在治理沙漠的过程中有十分重要的指导意义。

最优条件下制备 $\Phi 22 \times 16\text{mm}$ 小圆柱试验块浸泡固化液后，室温下放置不同时间，吸水后在 -20°C 以下冷冻 12h ，取出室温解冻后测试保留强度，每个数据

取 4 个小圆柱试样，取平均值。

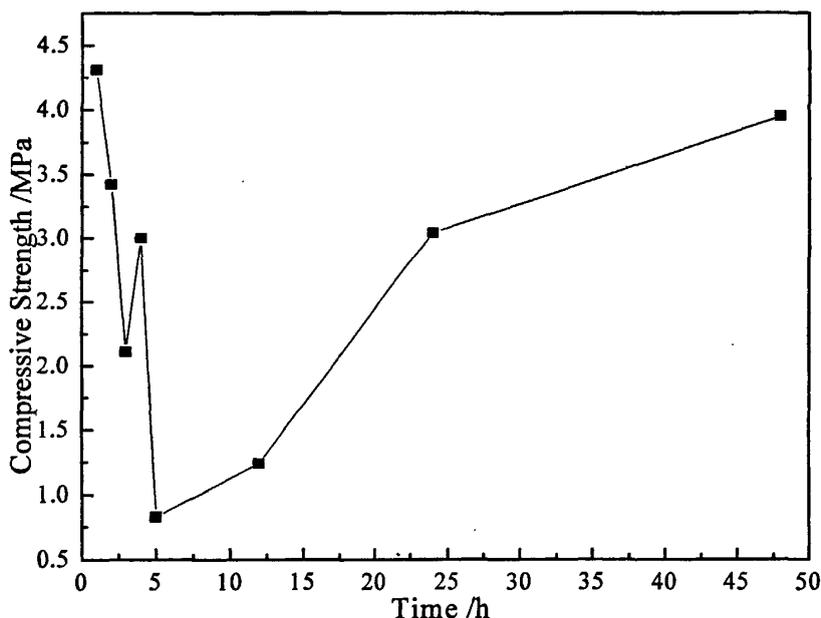


图 5-6 放置时间对抗冻性影响

Fig 5-6 the performance influence on the standing time

从图 5-6 可发现材料试样放置时间为 5 h 时出现最低峰，材料试样的强度降到最低，放置时间的延长材料试样的强度逐渐上升。材料内部生成无定形硅凝胶不断脱水，并残留在固沙砖内，随着放置时间的延长，生成的水份越多冰点升高，水份越容易结冰膨胀破坏材料的结构，致使材料试样抗冻保留强度降低；当放置 5 h 时水玻璃与 $AlCl_3$ 完成反应生成交联物而脱出大量的水份升高冰点，水份不断结冰膨胀破坏材料的结构，致使材料试样抗冻保留强度最低。当放置时间延长，材料内部生成的水份流出，降低材料的冰点，致使材料试样抗冻保留强度有所提高。因此我们可以根据不同反应时间材料的抗冻稳定性规律，合理调配固沙砖在沙漠中固化后反应放置时间以使得固沙砖材料能保持最大的强度。

5.2.4 材料抗冻融性

本论文提出的固沙治理模式是需要把固沙材料长年累月置于沙漠中，要经过无数次的风吹日晒以及昼夜温差冻融的考验，因此考虑多孔固沙砖的抗冻融性对沙漠治理是有十分重要的意义。

最优条件下制备 $\Phi 22 \times 16$ mm 小圆柱试验块共 10 组，固化后放置 24 h，吸水后放在 -20 °C 以下冷冻 4 h，室温解冻 8 h 放入冰箱中循环冰冻，循环 10 次

测其保留强度。每个数据取 4 个小圆柱试样，取平均值。

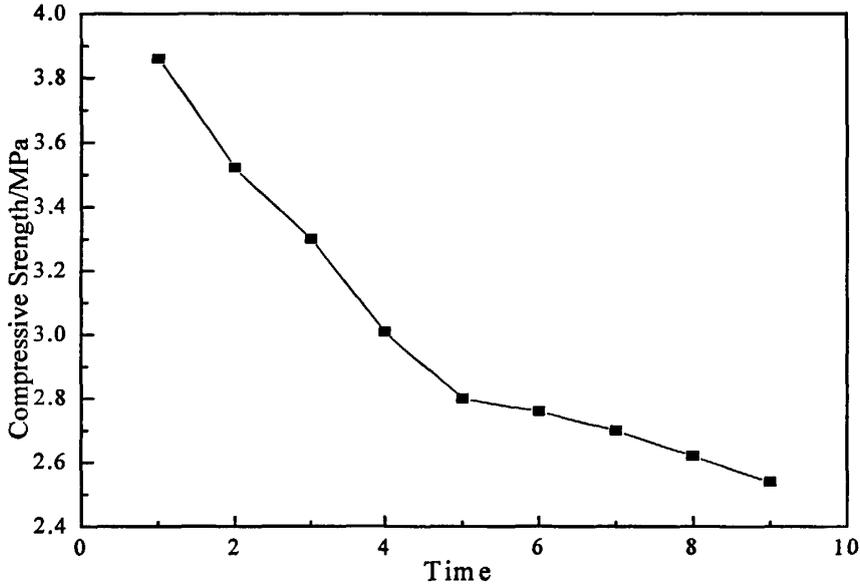


图 5-7 冰冻循环次数对材料性能的影响

Fig 5-7 the performance influence on the time about freezing and thawing

图 5-7 可发现，随着冻融次数的增加固沙材料的保留强度逐渐降低，在循环到第 6 次时材料试样基本保留在 2.6 MPa 左右，基本变化的不大。在循环的过程中保留强度减小主要原因是材料试样内部水份结冰体积膨胀破坏力的累积造成的，当水玻璃与 AlCl_3 固化液反应生成的 Si-O-Si 和 Si-O-Al 键遭到破坏后很难恢复，因此材料强度会不断降低。随着冻融次数增多，由于化学键破坏到了一定的程度后，材料内部的水份结冰膨胀的体积就会比材料中孔隙的体积小，因此此时水结冰的膨胀力对材料试的破坏作用影响不大，材料试样在后期的冻融保留强度变化也不大；因此在冻融 6 次的条件下材料也足以满足工程固沙的要求。

5.2.5 植物生长相宜性

大部分生长在沙漠环境中的植物都可耐寒耐干旱，而且它们生长所需要的土壤环境一般是酸性，因此本实验通过对多孔固沙砖固化后存在其内部的水份酸碱性进行研究，并讨论其对植物生长相宜性。化学固沙砖在 AlCl_3 固化液中固化后，测得其内部 pH 值约为 5~6，符合沙漠植物生长的酸性土壤环境条件；化学固沙砖在复合固化液中固化后，测得其内部 pH 值约为 5~6，符合沙漠植物生长的酸性土壤环境条件。

5.3 本章小结

(1) 多孔固沙砖随着浸水循环次数的递增, 沙粒间部分因失水起粘结作用的水玻璃粘结层, 逐渐溶解致使材料出现缺陷, 使得材料试样的抗压强度逐渐降低。考虑到我国沙漠降水较少的情况, 材料浸水循环 6 次试验后的保留的强度足以满足固沙砖材料在沙漠中长期循环吸水保水功能。

(2) 材料在 AlCl_3 固化液中固化 5 h 后由于胶凝脱水大量生成水份而升高冰点, 水份不断结冰膨胀破坏材料的结构, 致使材料的抗冻强度降到最低, 随着放置时间的延长材料水份不断流出, 因此材料试样的强度逐渐上升。

(3) 模拟室外实验表征固沙砖, 证明多孔固沙砖具有一定得吸水保水能力, 且有一定的耐候性。把固沙砖放进水槽中浸去除固沙砖内部盐分, 能有效地防止残留在多孔固沙砖的盐分受潮分解硅凝胶破坏材料结构而造成固沙砖粉化。

(4) 随着冻融次数的增加抗冻保留强度逐渐减小, 在循环到第 6 次的时候材料试样基本保留在 2.6 MPa 左右, 随着冻融次数增加多孔固沙砖强度基本变化的较小。

(5) 多孔固沙砖在 AlCl_3 和复合固化液固化液固化后, 通过测试可得固沙砖内部水份的 pH 值为 5~6, 符合沙漠植物所需酸性土壤生长环境。

第六章 固化和粉化机理的推断

水玻璃的应用已有300多年的历史，由于其组成至今尚不甚清楚，尽管有关研究采用化学和物理方法相结合的试验，测定了水玻璃中各个聚硅酸的分子结构及其聚合途径，但对其固化机理依然存在很多猜测^[45]。

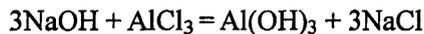
水玻璃是一种价廉、无毒的无机固沙材料，但是其自身无法胶凝，需要掺加固化剂之后，才能使得松散的沙粒胶凝成固结块。过去所采用的固化剂大部分是在强碱性条件下使水玻璃发生胶凝固结，胶凝时间不能延长，浸透性差，固化反应不完全，固结层强度不高，易为外力所破坏，而且会发生较强的碱性影响，抗水性变差，还会造成环境的二次碱污染^[45]。因此本文选用适当浓度的结晶氯化铝水溶液固化水玻璃制备多孔固沙砖材料，通过对其固化机理研究，为进一步提高材料的性能提供理论指导。

6.1 水玻璃与 AlCl_3 反应固化机理推断

(1) 定量分析

实验表明 NaOH 与 AlCl_3 反应开始生成偏铝酸钠时溶液呈碱性，使用酚酞指示剂便可以指示滴定终点。因此使用标准 NaOH 溶液滴定稀释的 AlCl_3 溶液对其反应生成物进行定量分析推断其反应方程，具体操作如下：

① 把配置 50 mL 固化反应前的 AlCl_3 固化液，用量筒量取 10 mL，用 500 mL 的容量瓶稀释，量取 30 mL 放入锥形瓶加入 1~2 滴酚酞，用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定至液体变红，重复 3 次，数据取平均值，测得反应的 NaOH 体积=32.73 mL。



$$\begin{array}{cc} 3 & 1 \\ 0.03273 \times 0.1 & X \end{array}$$

$$X = 0.00109 \text{ mol}$$

$$\text{固化前 } \text{AlCl}_3 \text{ 物质的量} = \frac{0.00109 \times 500}{0.01 \times 30} \times 0.05 = 0.09083 \text{ mol}$$

② 把固化反应后的固化液，量筒量取 10 mL，用 500 mL 的容量瓶稀释，量取 30 mL 放入锥形瓶加入 1~2 滴酚酞，用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定至液体变红，重复 3 次，数据取平均值，测得反应的 NaOH 体积=28.77 mL。同方法

①计算得到：

$$\text{固化后反应 AlCl}_3 \text{ 物质的量} = \frac{0.000959 \times 500}{0.01 \times 30} \times 0.05 = 0.07992 \text{ mol}$$

③ 将①中固化反应前的 AlCl_3 溶液量减去②中固化反应后的 AlCl_3 溶液量, 便可得反应了的 AlCl_3 的物质的量 $= 0.09083 - 0.07992 = 0.01091 \text{ mol}$

根据反应方程式:



$$\begin{array}{ccc} 3 & & 2 \\ \text{X} & & 0.01091 \end{array}$$

$$\text{X} = 0.01635 \text{ mol}$$

其中 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 式中 m 为水玻璃的模数, 本实验使用的水玻璃模数为 3.1-3.4 取其平均值为 3.2 时, 反应的水玻璃中的 SiO_2 物质的量:

$$n_{\text{SiO}_2} = 3.2 \times 0.01635 = 0.05216 \text{ mol}$$

通过水玻璃参数: 水玻璃的密度为 1.38 g/mL, 水玻璃中 SiO_2 的含量为 26%, 可以计算反应 8 mL 水玻璃中所含有的 SiO_2 物质的量为:

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{8 \times 1.38 \times 26\%}{60} = 0.04784 \text{ mol}$$

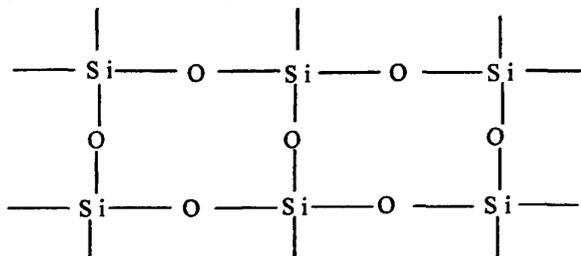
理论和实验数据相差 0.004 mol, 误差为 8%, 基本满足以上反应方程反应系数的配比。因此通过理论和实验数据对比可推断 AlCl_3 与水玻璃固化反应后的主要产物为 SiO_2 凝胶和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 至于它们之间有没有进一步胶凝还需进一步定性分证明。

(2) 定性分析

实验表明, 水玻璃和 HCl 反应是放热, 而水玻璃和 AlCl_3 反应并没有放热。因此, 水玻璃与 AlCl_3 发生反应生成了 SiO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 并不是简单的酸碱中和反应。由此推断, 在整个过程水玻璃固化生成硅酸后再发生交联生成硅凝胶固化, 其反应如下:

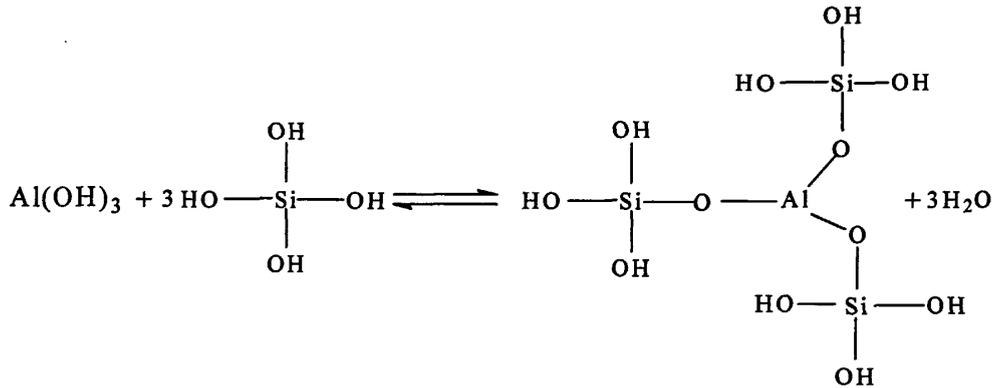


硅酸脱水进一步交联反应生成硅凝胶:



同时, 生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体还能和原硅酸 (H_4SiO_4) 进一步反应生成一种

含 Si-O-Al 键的胶团物质发生胶联:



按水玻璃与 AlCl_3 固化液最佳配比反应制备固化反应物, 经过水洗去除残留的 AlCl_3 后 60°C 烘干进行红外分析。由文献可知^[46], Si-O-Si 的特征峰在 $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$; Si-O-X (X 为其他矿物键合元素) 特征峰为 $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$; 峰值 $3680\pm 10\text{ cm}^{-1}$ 范围为 Si-OH 的振动峰值。对照图 6-1 红外分析查相关红外图谱可知峰值在 1074 cm^{-1} 处是 Si-O-Si 不对称伸缩振动峰^[47]; 在 3745 cm^{-1} 为 Si-OH 的振动峰值^[48], 因此可推断反应主要生成物为无定形硅凝胶物。在吸收峰为 542 cm^{-1} 处是 Si-O-Al 非对称振动吸收峰, 1356 cm^{-1} 处为 Si-O-Al 的 Si-O 振动吸收峰^[49]; 在 795 cm^{-1} 处对应 AlO_4 四面体的 Al-O 弯曲振动的谱带^[46], 在 1159 cm^{-1} 对应为 Al-OH 的弯曲振动^[50]。由此刻推断, 在反应过程中由于生成四配位体的 AlO_4 与硅凝胶生交联, 生成 Si-O-Al 键, 且还伴随着四配位体的 AlO_4 交联生成 Al(OH)_3 的过程。

由文献^[48]可知, 峰值为 2340 cm^{-1} 附近处为 CO_2 的 C=O 键振动特征峰; 峰值为 $1420\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 与 $710\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ 处为 HCO_3^{-1} 振动峰。因此对照红外图谱可知在峰值 2354 cm^{-1} 处为 CO_2 特征吸收峰; 峰值为 1424 cm^{-1} 与 670 cm^{-1} 处为 HCO_3^{-1} 中的 C-H 不对称峰振动峰, 2924 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 -C-H- 的伸缩振动, 证明此反应过程中空气的 CO_2 参与了水玻璃固化反应, 并存在 CO_2 残留在固化层中。由于水玻璃固化产物是一个脱水缩合的过程, 因此产物会存在一定的水份, 从图谱分析可知在吸收峰为 3424 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 处为结晶水和吸附水的振动峰。研究表明水玻璃固化生成的胶凝中存在聚合程度较高的硅酸盐聚合物^[45], 结合以上分析可得固结产物中主要存在 Si-O-Si、Si-O-Al、Si-OH 键, 由此可推断水玻璃与 AlCl_3 固化反应主要生成物是无定形硅聚合架状结构, 还有部分 Al^{3+} 与硅凝胶交联对沙子进行粘结。因此从红外谱图推断结论与上述定量分析推断的结论是一致的。

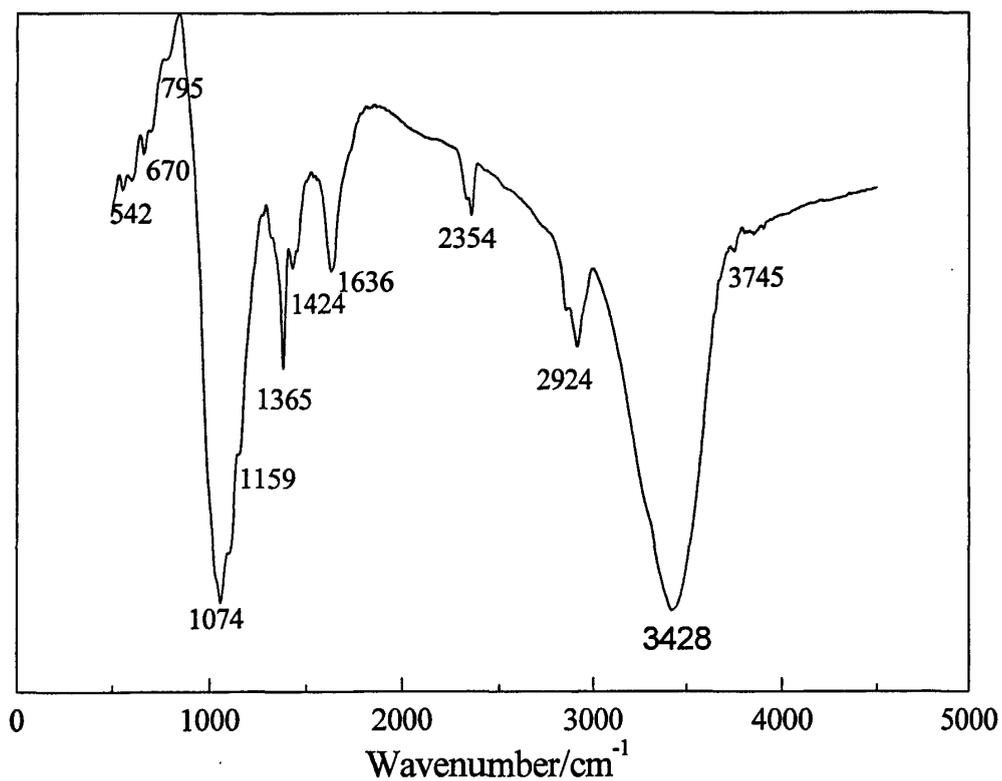


图6-1 反应物红外谱图

Fig 6-1 the IR analyze about reactant

6.2 材料粉化机理推断

本文通过对水玻璃与 AlCl_3 反应生成物的不同反应阶段的机理研究, 分析其在固化反应过程化学键之间的变化, 结合 6.1 固化机理推断分析, 推断造成固沙砖粉化的原因, 从而提出解决此问题的有效方法。

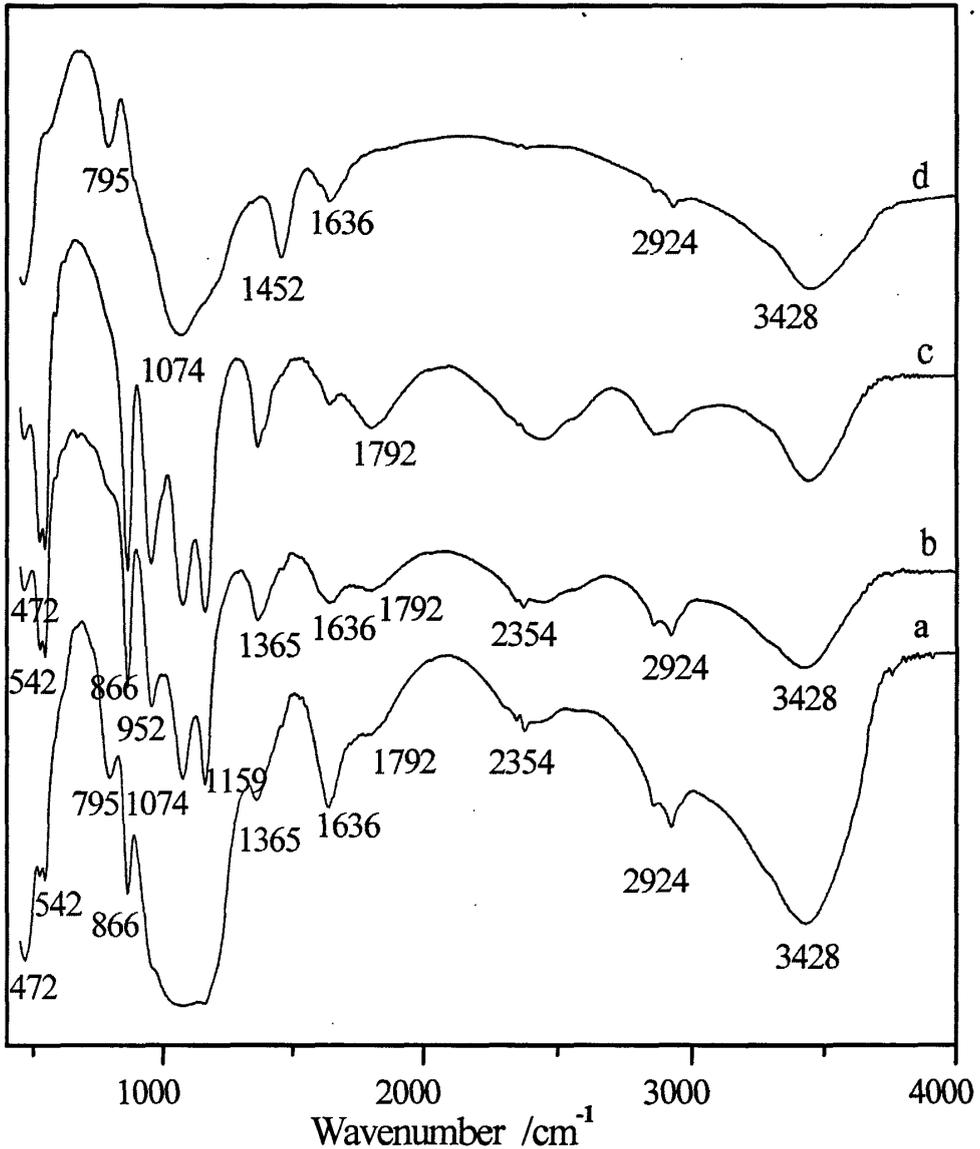


图 6-2 不同反应阶段红外对比分析

(a) 固化 4-5 h; (b) 固化两周; (c) 一个月后; (d) 把 C 放置在潮湿环境中 2 周

Fig 6-2 contrast analyze about different reaction time

(a) solidification after 4-5 hours; (b) solidification after 2 weeks; (c) solidification after one month; (d) tow weeks after putting C in the humidity environemt

在 472 cm^{-1} 处的对应 O-Si-O 键弯曲振动的谱带^[46], 吸收峰在 866 cm^{-1} 为 Si-O 伸缩振动峰^[47], 在 1074 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 不对称伸缩振动峰^[46]。由图 6-2 红外对比分析, 可知在刚反应 4-5 h 时水玻璃主要生成硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 还没完全形成硅凝胶, 因此在 866 cm^{-1} 处的 Si-O 伸缩振吸收峰较弱。随着反应放置时间

的延长,不断生成无定形硅凝胶致使在 866 cm^{-1} 处的 Si-O 伸缩振不断加强。有资料表明^[48],当 SiO_n 中的由于 Si-O 的伸缩振动引起的吸收峰,在红外光谱上的位置围绕在 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 950 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 附近 ($n=4,3,2,1$)。因此随着反应时间的延长,硅酸存在着不同的聚合程度,在 866 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 附近处的 Si-O 伸缩振峰不断加强,但在潮湿的环境下在 866 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 附近的特征峰由于低聚的硅凝胶容易被水份分解而消失,该处的峰主要集中在 $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 范围之内。

在 542 cm^{-1} 处为 Si-O-Al 的弯曲振动^[49],在 1365 cm^{-1} 吸收峰处为生成 Si-O-Al 键中的 Si-O 键振动峰^[49],在 795 cm^{-1} 处对应 AlO_4 四面体的 Al-O 弯曲振动的谱带^[46],在 1159 cm^{-1} 处的 Al-OH 的弯曲振动^[50]。由图 6-2 红外对比分析可知,在反应放置 4-5 h 时由于生成了四配位体 AlO_4 与生成的硅酸还没发生交联,还存在大量的四配位体的 AlO_4 ,随着反应时间的延长四配位体的一部分 AlO_4 与硅酸生成 Si-O-Al 交联物,另一部分 AlO_4 则脱水生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,对应在 1159 cm^{-1} 处生成 Al-OH 的弯曲振动。因此 4-5 h 时 AlO_4 吸收峰非常明显,随着反应放置时间的延长到 1 周甚至一个月后,此峰就会慢慢消失了,主要原因是生成的硅酸与 AlO_4 发生交联反应生成 Si-O-Al 交联物,以及四配位体的部分 AlO_4 脱水生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,致使四配位体的 AlO_4 特征峰不断减少至消失,而 1159 cm^{-1} 的 Al-OH 和 1365 cm^{-1} 处的 Si-O-Al 键的特征峰明显增强。在潮湿环境下由于十分作用破坏了 Si-O-Al 键交联物而分解成 AlO_4 四面体和硅凝胶物,在 542 cm^{-1} 处的 Si-O 特征峰和 1365 cm^{-1} 的 Si-O-Al 特征峰消失,但在 795 cm^{-1} 处的 AlO_4 四面体 Al-O 吸收峰还比较强,同时生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中的 Al-OH 键特征峰由于水分的干扰由原来的 1159 cm^{-1} 蓝移至 1084 cm^{-1} 附近处而被 $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰所覆盖,但反应物中依然存在大量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

文献所知, Si-OH 基团的特征吸收峰在 $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ^[45],且特征峰比较宽。从图 6-2 红外对比分析可知,在反应 4-5 h 时,水玻璃和 AlCl_3 反应生成大量的硅酸进行缩聚,因此在反应 4-5 h 时在 $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 特征峰范围内存在大量的 Si-OH 基团,且峰面积也比较宽,干扰了在 1074 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 特征峰,造成特征峰之间的重叠。因此在 $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 出现较宽吸收峰,但此处包含有 Si-OH、Si-O-Si、Al-OH 的特征峰。随着反应时间的延长,硅酸不断缩聚且水份不断蒸发,硅酸中 Si-OH 基团的量不断减少,峰宽和峰面积不断缩小,因此在 $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 处出现峰的分裂,分别为 1074 cm^{-1} 的 Si-O-Si 特征峰^[51]和 952 cm^{-1} 处的 Si-O 特征峰以及在 1159 cm^{-1} 处 Al-OH 特征峰。随着水份的不断蒸发该处的 3 个特征峰之间的分化越来越明显。在潮湿的环境中水份增加,致使 Si-O-Al 键断裂分解生成的 Si-OH,以及缩合硅凝胶末端的 Si-OH 不断增多,

因此又恢复到互相干扰重叠的状态, 在 $1110\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 又变成一个宽峰。

在 3428 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 处的特征峰为分子水和结晶水^[52], 在反应 4-5 h 时水玻璃和 AlCl_3 反应生成的硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 大量胶粘生成无定形硅凝胶物和 Si-O-Al 胶粘物脱水, 因此产生的分子水和结晶水峰强度比较强。随着时间的延长, 水分不断蒸发吸收峰不断变少, 最后趋于稳定。在潮湿环境中由于水份较多因此该峰较强。

在 2374 cm^{-1} 附近和 2924 cm^{-1} 处为 CO_2 特征峰和 -C-H- 的伸缩振动峰, 在 1452 cm^{-1} 处为碳酸盐中的 C-O 键伸缩振动和 1792 cm^{-1} 处为碳酸盐中的 C=O 键伸缩振动^[52-53]。证明反应过程空气中的 CO_2 参与水玻璃固化反应, 从图 6-2 红外对比分析可知, 随着反应时间延长 CO_2 不断参加反应生成碳酸盐, 在 1792 cm^{-1} 处碳酸盐中的 C=O 特征峰不断增强。由于 1636 cm^{-1} 处水份特征峰和 1365 cm^{-1} 处 Si-O-Al 特征峰的干扰, 在 1452 cm^{-1} 处碳酸盐中的 C-O 特征峰被干扰而覆盖。在潮湿的环境由于 Si-O-Al 键被分解, 在潮湿环境下由于空气中的 CO_2 与水玻璃基本已经完全反应生成碳酸盐, 由于 1365 cm^{-1} 处 Si-O-Al 特征峰干扰消失, 1636 cm^{-1} 处水份特征峰干扰增强, 导致在 1452 cm^{-1} 处为碳酸盐中的 C-O 键伸缩振动比较强, 证明空气中的 CO_2 参与反应生成的碳酸盐在整个反应过程中不断增加, 前期反应主要表现在 1792 cm^{-1} 处为碳酸盐中的 C=O 键伸缩振动不断增强的过程, 潮湿环境下主要表现在 1452 cm^{-1} 处为碳酸盐中的 C-O 键伸缩振动比较强。因此从整体过程来说, 空气中的 CO_2 与水玻璃不断反应生成碳酸盐。

由以上对反应物化学键的红外对比分析总结官能团的变化规律见下表 6-1, 可知水玻璃与 AlCl_3 发生反应起始生成大量硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 随着反应时间的延长硅酸之间以及硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之间发生交联反应生成无定形硅凝胶形成 Si-O-Si 网状交联结构, 以及 Si-O-Al 键交联。随着反应放置时间的延长, 生成的无定形硅凝胶形成 Si-O-Si 网状交联结构, 以及形成 Si-O-Al 的交联结构基本保持稳定, 致使沙子紧密交联。但在制备固沙砖过程中, 我们并没有去除残留在多孔固沙砖中的 AlCl_3 盐分, 致使固沙砖很容易受潮产生酸性环境从而破坏交联物的 Si-O-Al 键和 Si-O-Si 键, 造成多孔固沙砖中交联物分解, 破坏材料粘结性, 降低固沙砖的强度。

表 6-1 对应官能团的红外分析
Table 6-1 the IR analyze about functional group

官能团	振动方式	波数/cm ⁻¹	趋势
O-Si-O	弯曲振动	472	
Si-O	弯曲振动	542	由弱变强
Si-O	伸缩振动 (n=2)	952	
Si-O	伸缩振动 (n=1)	866	
Si-O-Si	不对称振动	1074	
Si-OH	—	1110~1000	由弱变强
AlO ₄ 四面体的 Al-O	弯曲振动	795	逐渐消失
Al-OH	弯曲振动	1159	由弱变强
Si-O-Al	弯曲振动	542	基本不变
C-O	伸缩振动	1452	由弱变强
C=O	伸缩振动	1792	由弱变强
Si-O-Al 中的 Si-O	—	1356	由弱变强
结晶水和吸附水	—	3428	由强变弱
	—	1636	
-C-H-	伸缩振动	2924	基本不变
CO ₂	—	2354	

*说明：“—”为未查到数据

为了防止粉化，使多孔固沙砖在辅助固沙过程中能保持一定强度，本论文通过把固化后的固沙砖放进水槽中浸泡几分钟，去除残留在沙砖孔内的盐分，使得生成的 Si-O-Al 和 Si-O-Si 交联物不被残留在固沙砖的盐分潮解而破坏材料结构，从而使得固沙砖能保持具有较高的强度。实验结果发现，8 个月后除盐的多孔固沙砖形状保持良好，未发现大面积掉沙现象（如图 6-2a 所示）。但由于水玻璃固有的亲水性致使固化产物容易受水份影响而破坏水玻璃胶凝物交联作用，目前发现所制备的固沙砖在水洗 6 个月后依然存在粉化现象，因此本论文制备的固沙砖存在耐候性差的缺陷实用性还不是很强，它只能作为日后进一步研究提高固沙砖的耐候性提供一定的指导作用。

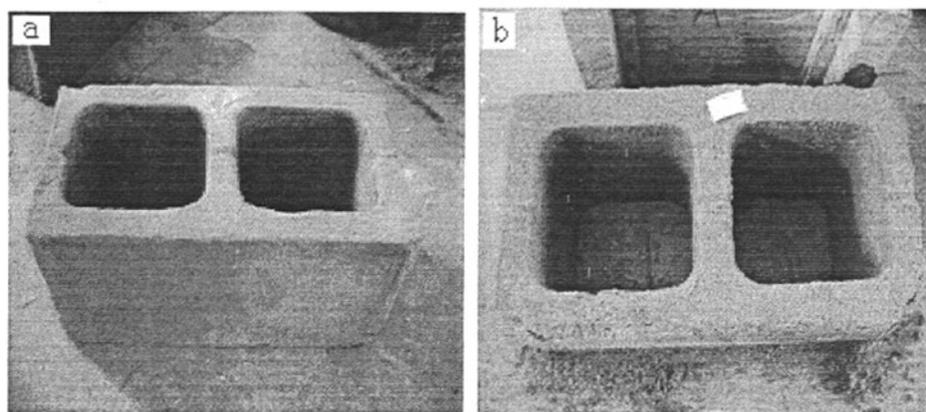


图 6-5 粉化对比实验

(a) 泡水后自然晾干(8个月); (b) 没泡水后自然晾干(8个月)

Fig 6-5 contrast experiment of powder

(a) dryness after inundating water in the nature distiation (8 months); (b) undryness after inundating water in the nature distiation (8 months)

6.3 本章小结

通过对水玻璃与 AlCl_3 反应生成物不同反应阶段的红外对比分析得到结论如下,水玻璃与 AlCl_3 发生反应起始生成大量硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$,随着反应时间的延长 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 之间以及硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之间发生交联反应生成无定形硅凝胶形成稳定的 Si-O-Si 网状交联结构,以及 Si-O-Al 键交联,致使沙子紧密交联。但在制备固沙砖过程中,我们并没有去除残留在多孔固沙砖中的盐分,致使固沙砖很容易受潮破坏交联物的 Si-O-Al 键和 Si-O-Si 键的结构,造成多孔固沙砖中交联物分解,破坏材料粘结性,降低固沙砖的强度。根据对水玻璃与 AlCl_3 反应过程和粉化原因的分析,本论文提出了通过水洗的方法,解决残留盐分致使固沙砖粉化问题。实验结果表明此方案能较好地解决固沙砖粉化问题,且能使固沙砖保持一定得强度。但由于水玻璃固有的亲水性致使固化产物容易受水份影响而破坏水玻璃胶凝物交联作用,目前发现所制备的固沙砖在水洗 6 个月后依然存在粉化现象。

结论与展望

本论文提出了一种新型治沙构想，并研制一种具有一定强度、施工便利、成本低廉且环境友好的无机胶凝多孔固沙砖，用于沙漠化治理；探讨了不同固化因素对胶凝材料性能的影响，选出最佳制备工艺。使用 QJ4-35 空心成型机制备规格为 $390 \times 190 \times 90$ mm 的多孔固沙砖，并结合 IR 分析推断其固化机理以及粉化原因。得到结论如下：

(1) 采用了“以沙治沙”的可行构想：以沙漠沙为骨料，采用模数为 3.1-3.4 的水玻璃为胶凝剂，选择廉价且无污染的无机成型助剂，使用结晶氯化铝为固化液来制备一种具有一定强度、良好的耐候性能、施工便利、成本低廉且环境友好的无机胶凝多孔固沙砖，用于沙漠治理的设计构想。

(2) 根据青海湖周围沙层水份分布的特点及气候环境，设计了一种规格为 $390 \times 190 \times 190$ mm 的多孔固沙砖用于辅助复合固沙技术，该固沙砖具有吸水保水功能，既能起到防风固沙的作用，又能起到植生绿化的作用。

(3) 采用自制模具制备了胶凝材料，其手工成型的试样的抗压强度大部分在 3-11 MPa 之间，超过了国际上对固沙材料抗压强度 3.0 MPa 以上的要求。确定了手工成型的最佳配比为：沙子：石膏：水玻璃为 25 g：0.2 g：4.0 mL；最佳施工工艺：浓度为 2.0 mol/L AlCl_3 固化溶液、固化时间为 5 min、搅拌时间为 10 min。

(4) 综合考虑材料性能，为了降低材料的成本选用 AlCl_3 ： MgCl_2 摩尔比为 1:2 为最佳复合配比，可得材料抗压强度为 3.6 MPa，浸水保留强度为 2.8 MPa，能满足固沙工程要求。

(5) 制备的多孔固沙砖能经过多次浸水循环和冻融循环后，基本能满足长期的工程固沙要求，但由于水玻璃粘结沙子固有的缺陷，还是存在耐候性差的问题，这需要以后进一步研究提高；通过室外模拟实验表征固沙砖，证明多孔固沙砖具有一定得吸水保水能力，且有一定得耐候性；通过测试可得固沙砖内部保留水的 pH 值为 5~6，符合沙漠植物所需酸性土壤生长环境。

(6) 结合红外分析 AlCl_3 与水玻璃发生反应的固化机理，可推断出固化反应生成无定形硅凝胶和 Si-O-Al 键的胶团物有效地把沙粒粘结起来。通过对水玻璃与 AlCl_3 反应生成物不同反应阶段的红外对比分析，推断出造成固沙砖粉化原因是残留的盐分受潮破坏交联物的 Si-O-Al 键和 Si-O-Si 键的结构，造成多孔固沙砖中交联物分解，破坏材料粘结性，降低固沙砖的强度。并根据对水玻

璃与 AlCl_3 反应过程和粉化原因的分析, 本论文提出了通过水洗的方法, 解决残留盐分致使固沙砖粉化问题, 取得较好效果。

沙漠化问题是一个全球性的问题, 沙漠治理也是一个世界性难题, 目前我国沙漠化非常严峻: 沙化土地面积大且分布广, 沙化蔓延速度快, 沙尘暴发生频繁, 我国已经成为沙漠化危害最为严重的国家之一。因此开发低成本固沙材料和固沙技术以遏制沙漠化面积进一步扩大是十分迫切的任务。

本论文研究制备出一种具有一定强度、良好的耐候性能、施工便利、成本低廉且环境友好的无机胶凝多孔固沙砖, 用于沙漠治理的设计构想。当然我们还只是做了前期工作, 取得了阶段性成果, 为了进一步验证固沙砖的性能, 还需要在沙漠实地进行工程固沙试验。而且本固沙砖由于水玻璃亲水性导致固沙砖粉化等缺点, 还需要进一步改进其性能, 以满足工程固沙要求。因此我们可以尝试寻找一种更有效的固化方式, 或者添加一些能互补水玻璃缺点的助剂 (如粉煤灰、矿粉、硅灰等), 制备出真正性能优越的生态固沙材料, 解决沙漠治理中的世界难题。该固沙砖将会具有广阔的应用前景和市场前景, 能给我国带来巨大的经济效益、社会效益和环境效应。

参考文献

- [1] 成言, 全球沙漠化现状[J]. 新疆气象, 1993, 16(03): 52-54
- [2] 陈广庭. 土地沙漠化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 朱俊凤, 朱震达. 中国沙漠化防治[M]. 中国林业出版社, 1999
- [4] 卢琦, 刘力群. 中国防治荒漠化对策[J]. 中国人口资源与环境, 2003, 13(01):86-91.
- [5] Fan Shengyue, Gao Xincai. Desert control in China: models and institutional innovations. *Social Science in China*, 2001(4):15~19.
- [6] 朱震达, 刘恕, 邸醒民. 中国的沙漠化及其治理[M]. 科学出版社, 1989.
- [7] 张奎壁, 邹受益. 治沙原理与技术[M]. 中国林业出版社, 1990.
- [8] 王涛, 赵哈林. 中国沙漠化研究的进展[J]. 中国沙漠, 1999, 9(04): 299-310.
- [9] 朱震达. 中国土地沙漠化现状趋势及其治理[J]. 地质灾害与防治, 1990,1 (03): 10-13.
- [10] 吴正等. 风沙地貌与治沙工程学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [11] 黄银梅. 新型化学固沙材料性能的试验研究[J]. 防护林科技, 2000, 4:25-28.
- [12] 吕文, 吴长江. 综述三北地区的沙漠化防治[J]. 防护林科技, 2000, 4:25-28.
- [13] 高庆先, 任阵海. 沙尘暴[M], 北京: 化学工业出版社, 2002, 8-21.
- [14] 国家林业局科学技术司, 防沙治沙实用技术[M]. 中国林业出版社, 2001.
- [15] 杨连清, 江泽平. 中国沙漠化防治的理论和技术的[J]. 世界林业研究, 2001, 14(02): 42-49.
- [16] 防沙治沙综合技术措施[J]. 河北林业科技, 增刊, 2000, 9:7-14.
- [17] 屈建军, 凌裕泉, 姐瑞平等. 半隐蔽格状沙障的综合防护效益观则研究[J]. 中国沙漠, 25(03):329-336.
- [18] 罗俊宝. 我国不同沙漠类型区公路沙害防治技术与机理研究[D]. 北京林业大学, 2005.
- [19] 吴溢文, 陈永, 郑福斌, 李建保, 曹阳. 化学固沙材料的研究现状[A]2008 全国功能材料科技与产业高层论坛论文集[C], 2008.
- [20] 来晓燕, 张艳华等. 化学固沙材料的研究现状及进展[J]. 化工文摘, 2007, (05): 46-28.
- [21] 卫秀成, 赵正华等. LZU 固沙新材料及固沙综合技术研究[J]. 兰州大学学报, 2007,43(01): 37-39.
- [22] 赵正华. 固沙用新材料及野外固沙综合技术研究[D]. 兰州大学, 2006.
- [23] 邢顺全. 砂岩中自生石英和长石的演变特征及其地质意义[J]. 大庆石油地

质与开发, 1983, (03).

- [24] 朱平, 王成善. 海拉尔盆地碎屑储集岩成岩变化与孔隙演化关系[J]. 矿物岩石, 1995, (02).
- [25] 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学[M], 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [26] 薛翠花, 陈锡如. 高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 四川联合大学学报(工程科学版), 1997, 1 (06): 41-47.
- [27] 王银梅, 谏文武. 新型化学固沙材料性能的试验研究[J]. 水土保持通报, 2007, 27 (01): 108-130.
- [28] 徐先英, 唐进年. 3种新型化学固沙剂的固沙效益实验研究[J]. 水土保持学报, 2005, 19 (03): 62-65.
- [29] 刘书灵, 林愉. 矿山充填尾砂型料的手压成型工艺及模具设计[J]. 矿山机械, 2005, 33 (12): 15-16.
- [30] 杨志飞. 沙漠气候特点的分析[J]. 环境技术, 1996 (06): 1-3.
- [31] K. Srinagesh. Chemistry of Sodium Silicate as a sand Binder. AFS International Cast Metals. 1979 (3): 50~ 63.
- [32] 卢晨, 朱纯熙. 水玻璃化学硬化机理的探索[J]. 铸造, 1997 (11): 26-29.
- [33] 王银梅, 谏文武. SH固化风沙土的力学性质[J]. 西部探矿工程. 2004, 16(4): 1-3
- [34] 李刚, 刘开平, 梁庆宣等. 蛭石-有机复合高性能吸水材料吸水保水特性研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(01):5-7.
- [35] 谢新生, 汤巍, 王锦叶. 多孔生态混凝土强度与孔隙率的试验研究[J]. 四川大学学报, 2008, 40(06):5-7.
- [36] 吴溢文, 陈永等. 多孔化学固沙砖的制备[J]. 科学技术与工程, 2008, 19(07): 1965-1969.
- [37] 朱纯熙, 卢晨. CO₂水玻璃砂硬化机理的认识过程[J]. 热加工工艺, 1998 (06): 46-27.
- [38] 朱纯熙, 卢晨, 季敦生. 水玻璃砂基础理论[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
- [39] 袁爱群, 黄平. 聚合磷酸铝水玻璃固化剂及应用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 1999(2): 9-11.
- [40] 许云祥, 桂和频. 氯化钙硬化水玻璃型壳的硬化特性及高温性能研究[J]. 2008, 7 (05): 7-9.
- [41] 全诗艾. 氯化镁是水玻璃粘结剂良好的硬化剂[J]. 2001, 7 (02): 7-9.
- [42] 程海丽, 王彩彦. 水玻璃对混凝土再生骨料的强化试验研究[J]. 新型建筑材

- 料, 2004 (12) : 12- 14.
- [43] 吴季怀, 黄金陵. 矿物种类和粉体性质与增强性能的关系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(04): 312-315
- [44] 陆本燕, 李世翠, 朱铁栋. 混凝土抗冻性能的研究[J]. 建筑工程, 2005, 19(05): 22-25
- [45] 何明生, 李建保. 结晶氯化铝固化水玻璃的机理研究[J]. 2008, 7 (05) : 7-9.
- [46] 李克亮, 黄国泓. 粉煤灰基土壤聚合物的研究[J]. 中国混凝土网, 2008.
- [47] V. C. 法默. 矿物的红外光谱[M]. 应富浦, 等, 译, 北京: 科学出版社, 1982: 390.
- [48] Clayden, N J, Esposito, S, Aronne, A. and Pernice, P. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glassed. J. Non-cryst. Solids, 1999(258): 11.
- [49] 孙红, 刘志强等. 剥片高岭土的有机改性[J]. 矿物学报, 2003, 23(02): 53-56.
- [50] 吴俊辉, 邹建平. 硅衬底阳极氧化铝膜的荧光发射研究[J]. 发光学报, 2000, 21(01): 53-55.
- [51] Yong Chen, Yuzhen Hong, Yiwen Wu. Preparation of silicate stalagmite from sodium silicate, Journal of Alloys and Compounds, in press.
- [52] 张叔良等. 红外光谱分析与新技术[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.10
- [53] 荆煦瑛等. 红外光谱实用指南[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992.

致 谢

衷心感谢导师曹阳教授和指导老师陈永副教授对本人的悉心栽培，曹阳导师和陈永指导老师渊博的专业知识、严谨的治学态度让我受益匪浅；他们勤勉的工作作风、无私的奉献精神是我终身学习的楷模。在此，谨向恩师表示最崇高的敬意和最衷心的感谢！在论文工作中，杨亮、张晓东、张萍、卢凌彬、文峰、王小红、刘钟磬等各位老师给予了热情的指导和帮助；在实验工作中，得到了他们的热心支持与协作。在此谨向他们致以衷心的感谢！

在论文工作期间，还得到了实验室和课题组同学的热情支持和帮助。感谢边伟师姐、朱容、吕作风、张理元的在日常生活和工作中的关心与帮助，感谢王向辉、韩彬、刘海宽、庞京团、盘茂东、易辉华、朱冠军等同学在日常工作和生活中对我的帮助。感谢郑福斌、革定庄、李婷、吴印奎同学参与了本文部分具体的实验工作。

本课题承蒙日本新能源产业技术综合开发机构（NEDO）的资助，特此致谢！

最后，要特别感谢我的家人，他（她）们对我的关心、爱护、支持和理解，是我最宝贵的财富，也是我前进的动力！

学术论文与研究成果

- [1] 吴溢文, 陈永, 郑福斌, 李建保, 曹阳. 化学固沙材料的研究现状[A], 功能材料, 2008(增刊).
- [2] 吴溢文, 陈永, 郑福斌, 李建保, 曹阳. 多孔化学固沙砖的制备, 科学技术与工程, 2008, 19(07): 1965-1969.
- [3] 陈永, 洪玉珍, 曹峰, 李建保, 马艳平, 吴溢文. 纳米材料团聚及其表面包覆[A], 功能材料, 2008(增刊).
- [4] Yong Chen, Yuzhen Hong, Fubing Zheng, Jianbao Li, Yiwen Wu, Ling Li. Preparation of silicate stalagmite from sodium silicate, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 47(8): 411-414.