

生土材料的吸放湿试验与调湿性能分析

胡明玉¹, 付超¹, 魏丽丽^{1,2}, 郭兴国¹

(1. 南昌大学 建筑工程学院, 江西 南昌 330031; 2. 赤峰学院 建筑与机械工程学院, 内蒙古 赤峰 024000)

摘要: 通过实验测试了粘土原料和生土材料的平衡含湿率和吸、放湿速率, 并根据扫描电镜微观分析及材料的吸附/解吸理论研究了生土材料的调湿机理。研究表明, 虽然生土材料比原料的密实度更高, 但它基本保留了原状粘土的微结构, 使生土材料具有很好的调湿性能。75%粘土与 25%改性掺合料混合制成的生土材料最大平衡含湿率为 11.59%, 并且该生土材料的吸、放湿速率可以分别达到 0.030 4 kg/kg·d 和 0.025 7 kg/kg·d。生土材料的调湿机理为材料的毛细孔道效应、化学吸附和表面物理吸附作用, 其中毛细孔道效应和化学吸附作用对水蒸气的吸附作用强, 表面物理吸附作用对水分子吸附作用较弱。由此, 该材料具有自动调节室内相对湿度的能力。

关键词: 生土材料; 改性掺合料; 平衡含湿率; 吸放湿速率; 调湿机理

中图分类号: TU521.3; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)06-0790-06

Investigation of the humidity-controlling performance and mechanism of raw soil materials

HU Mingyu¹, FU Chao¹, WEI Lili^{1,2}, GUO Xingguo¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Chifeng University, School of Architectural and Mechanical Engineering, Chifeng 024000, China)

Abstract: The equilibrium moisture content, adsorption and desorption rate of the clay raw soil materials and raw soil materials have been tested experimentally. The humidity-controlling mechanism of the raw soil material is investigated based on the micro-analysis of the scanning electron microscope and the absorption/desorption theory of materials. The results show that though the density of the raw soil materials is higher than those of the clay raw materials, the raw soil materials have the similar microstructure like the clay raw materials. Therefore, the raw soil materials have a good humidity-controlling performance. The maximum equilibrium moisture content of the raw soil material which is made from 75% pure soil material and 25% modified admixture is 11.59%. The absorption and desorption rate can reach 0.030 4 Kg/Kg·d and 0.025 7Kg/Kg·d respectively. The humidity controlling mechanism of the raw soil material is that its cellular microstructure has the effects of capillary channel, chemical adsorption and surface physical adsorption on water vapor, in which the influence of the capillary channel and chemical adsorption on the adsorption effect of water vapor are strong while the surface physical adsorption effect is weak. Therefore, the raw soil material is able to control the indoor air relative humidity automatically.

Key words: raw soil material; modified admixture; equilibrium moisture content; adsorption and desorption rate; humidity controlling mechanism

近年来, 人们对室内环境的舒适性越来越重视, 国内外学者已经对调湿材料进行了较多研究。李晓丽等^[1]以蒙脱土等微孔结构无机矿物为主要原料, 丙烯酸胺为成膜剂制备调湿涂料; Hailiang Yang等^[2]以海泡石等与聚丙烯酸或丙烯酸胺等有机物合成粉状或颗粒状调湿材料; 董飞等^[3]研究酸和加热处理对埃洛石等矿物材料的调湿改性作用; Dinh Heiu等^[4]则研究用火山灰和废玻璃通过湿

磨、干燥、焙烧等工艺制备调湿多孔陶瓷; 陈冠益等^[5]在生物质基调湿材料和高分子调湿材料方面取得了很好的成果。总体上看, 现有研究多为利用微孔结构无机矿物为主要原料, 与有机原料复合或合成制备涂料或粉末状调湿材料。

材料的结构和表面性质是决定材料吸放湿能力的两大因素, 因为吸放湿主要源于材料的孔道毛细效应和表面效应(包括表面物理效应和表面化

学效应)^[6-7]。生土材料是指未经过焙烧, 仅经过简单加工的原状土质材料, 因其具有优良的热工性能而使生土建筑具有良好的热环境。此外, 生土材料的微结构特点使其本身具有很好的调湿性能, 这对南方湿热地区建筑通过围护结构材料自身的吸放湿, 自动调节空气相对湿度, 提高建筑的舒适性和建筑节能具有重要意义^[8]。但生土材料强度低、耐久性差的缺点使其在建筑中的应用受到限制。有人对改性生土材料调湿性能进行了相关研究, 结果表明改性生土材料较纯生土材料的吸放湿性能更低^[9]。如何既改善生土材料的力学性能和耐久性, 又使其保持良好的调湿性能是生土材料的研究方向。

本研究团队对新型生土材料进行了前期研究^[10], 以普通粘土为原料, 钢铁厂废渣和少量无机添加剂为改性掺合料, 制备的生土材料抗压强度和软化系数分别大于 8MPa 和 0.80, -25℃ 下冻融循环次数超过 12 次, 导热系数小于 0.2 W/m·k。本研究基于前期研究, 采用平衡含湿率和吸放湿速率两种评价指标研究生土材料调湿性能, 并根据微观分析及材料的吸、脱附理论研究材料的调湿机理。

1 试验

1.1 原材料

粘土原料取自南昌市郊, 经 X 射线衍射分析可知原土的主要成分为蒙脱石和石英。(图 1)

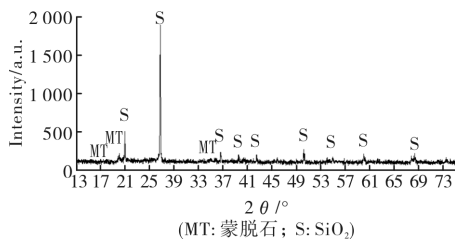


图 1 原土的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction diagram of soil

无机改性掺合料是以江西新余某钢铁厂废渣和少量无机助剂配制而成, 呈白色粉末状, 其细度为通过筛孔为 0.08 mm 标准筛筛余 3.5%。改性掺合料的主要矿物组成为 γ -C₂S、少量 α -C₂S 和方镁石。

1.2 试验方法

1.2.1 材料制备

根据已有研究^[10]取改性掺合料掺量为 25%, 将生土原料与无机改性掺合料按质量比为 3:1 的比例混合均匀, 再加水搅拌至含水率为 18%, 搅

拌均匀后装入试模, 抹压成型, 试件的尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm。试件成型 1 天后拆模, 在常温、相对湿度为 40%~75% 的条件下养护。为了对比生土材料和普通抹面砂浆的调湿性能, 还制备了相同尺寸的砂浆试件, 其配合比为: 水泥: 水: 砂=1:0.5:2.5。

1.2.2 材料的吸、放湿平衡含湿率实验

按 GB/T20312-2006《建筑材料及制品的湿热性能、吸湿性能的测定标准》, 采用干燥器法测定生土原料、生土材料和普通抹面砂浆的吸、放湿性能。干燥器中分别盛有 MgCl₂、NaBr、NaCl、KCl、K₂SO₄ 五种饱和盐溶液, 在 25℃ 下, 这些饱和盐溶液控制的 5 种空气相对湿度见表 2。

表 2 不同饱和盐溶液控制的空气相对湿度(25℃)

Tab. 2 The relative humidity of different saturated saline solution(25℃)

饱和盐溶液	MgCl ₂	NaBr	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
实测相对湿度/%	33.8	61.2	76.6	85.9	99.0

将试件干燥至恒重, 在 25℃ 下将试件依次放入相对湿度分别为 33.8%、61.2%、76.6%、85.9% 和 99.0% 的干燥器中, 测定试件与环境达到湿平衡时试件质量并计算其吸湿平衡含湿率。再将试件依次放入相对湿度分别为 99.0%、85.9%、76.6%、61.2% 和 33.8% 的干燥器中, 测定试件与环境达到湿平衡时试件质量并计算其放湿平衡含湿率。测定的时间间隔为 1 d±1 h。为了对比生土材料与生土原料的吸放湿性能, 用同样的方法测试称量瓶中生土原料的吸、放湿平衡含湿率。根据所测的数据, 按式(1)计算吸(放)湿含湿率 $u(\%)$, 再计算放湿滞后率 u' , u' =放湿平衡含湿率-吸湿平衡含湿率。

$$u=\frac{m-m_0}{m_0}\times 100\%$$

(1)

式中: m 为吸(放)湿过程试件质量(kg); m_0 为干燥试件质量(kg)。若 m 为(吸)放湿平衡时试件的质量, 则此时 u 为吸(放)湿平衡含湿率。

1.2.3 材料吸放湿速率实验

将生土材料和砂浆试件干燥至恒重, 在 25℃ 下将试件依次放入相对湿度分别为 33.8% 和 99.0% 的干燥器中。按时间间隔 1 d±1 h 测定试件的质量, 直至试件和环境达到湿平衡时停止测定。再将试件依次放入相对湿度分别为 99.0% 和 33.8% 的干燥器中, 按时间间隔 1 d±1 h 测定试件的质量, 直至试件与环境达到湿平衡时停止测定。根据所测的数据, 按式(1)、(2)、(3)计算吸(放)

湿率 $U(\%)$ 和吸放湿速率 $V(\text{Kg}/\text{Kg} \cdot \text{d})$.

$$U = u_1 - u_2 \quad (2)$$

式中: u_1 为试件吸湿后(放湿前)含湿率, u_2 为吸湿前(放湿后)的含湿率.

$$V = \frac{m_1 - m_2}{m_0 \times t} \quad (3)$$

式中: m_1 为吸湿后(放湿前)试件质量(Kg), m_2 为吸湿前(放湿后)试件质量(Kg), m_0 为干燥试件质量(Kg), t 为吸(放)湿时间(d).

1.2.4 材料微观分析

采用环境扫描电镜分析粘土原料和生土材料的微观形貌及孔隙特征, 根据微观形貌、孔隙特征及材料的吸、脱附理论进行生土材料的调湿机理研究.

2 结果与讨论

2.1 平衡含湿率结果与分析

根据测定结果按式(1)计算各相对湿度下试件的吸(放)湿平衡含湿率, 并绘制生土原料、生土材料和砂浆的吸(放)湿平衡含湿率与空气相对湿度的关系曲线, 如图2所示.

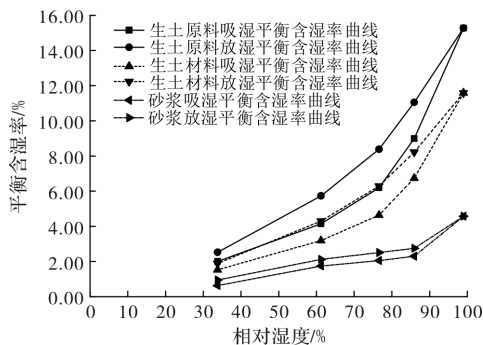


图2 25 °C下吸、放湿平衡含湿率曲线

Fig. 2 Adsorption and desorption equilibrium moisture content under 25 °C

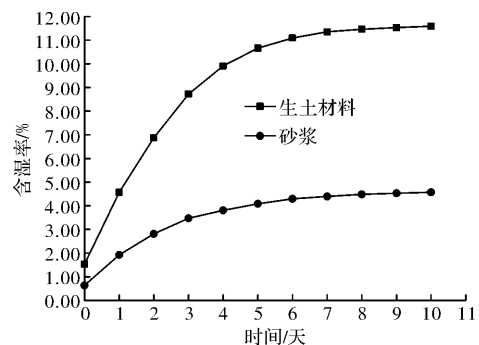
由图2可知, 在相对湿度为33.8%、61.2%、76.6%、85.9%、99.0%环境下, 生土原料和生土材料的吸湿平衡含湿率分别为2.00%、4.14%、6.19%、8.99%和15.27%和1.53%、3.19%、4.64%、6.74%和11.59%. 生土原料测定时为松散状态, 孔道和空隙率较大, 而生土材料经成型制备后为较密实状态, 在一定程度上影响其微结构, 因此吸湿性有所降低, 生土材料的吸湿性能约为生土原料的75%左右. 砂浆在同样环境下吸湿平衡含湿率分别为0.63%、1.74%、2.05%、2.30%、4.57%, 饱和吸湿率比生土材料小得多. 总体上, 随着空气相对湿度升高, 生土原料和生土材料的吸湿性能均增加, 并且变化规律一致.

当空气相对湿度大于60%时, 粘土原料和生土材料的吸湿能力迅速提升, 在相对湿度为99%时, 吸湿能力达到峰值; 而砂浆随着空气相对湿度的增加, 平衡含湿率增加不明显.

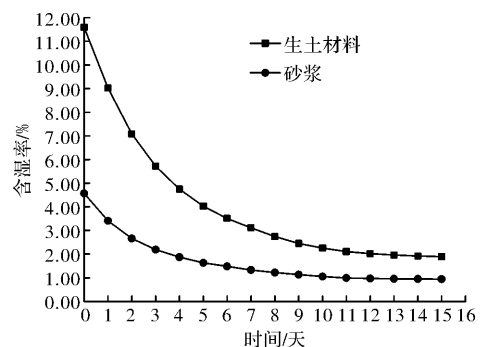
从调湿原理看, 调湿材料须具备高饱和平衡含湿率、可逆吸附性和自响应性^[11]; 若调湿材料的吸、放湿曲线滞后区间宽度足够小, 并且在区间内吸放湿曲线斜率足够大, 调湿材料就可以将室内空气相对湿度控制在较窄的范围内. 如前所述, 本生土材料在空气相对湿度大于60%时吸湿性能迅速提高, 且放湿滞后率总体较低, 故其具有较好的调湿性能.

2.2 吸放湿速率结果与分析

根据测定结果按式(1)、式(2)和式(3)计算生土材料和砂浆在各个时刻的吸(放)湿率 $U(\%)$ 和吸(放)湿速率 $V(\text{Kg}/\text{Kg} \cdot \text{d})$. 图3为生土材料和砂浆的25 °C等温吸、放湿动力曲线. 由图3可知, 生土材料在各个时间区间的吸、放湿量以及总吸、放湿率都远远高于砂浆, 其总吸、放湿率均是砂浆的2.5倍以上, 可见生土材料具有很好的调湿性能.



(a) 生土材料和砂浆吸湿动力曲线



(b) 生土材料和砂浆放湿动力曲线

图3 25 °C 生土材料和砂浆的吸、放湿动力曲线

Fig. 3 Adsorption and desorption kinetic curves of raw soil material and mortar under 25 °C

由3图可知, 虽然1天内生土材料和砂浆的吸、放湿速率均最大, 且它们的吸、放湿速率变化规律相似, 但生土材料的吸、放湿速率远大于

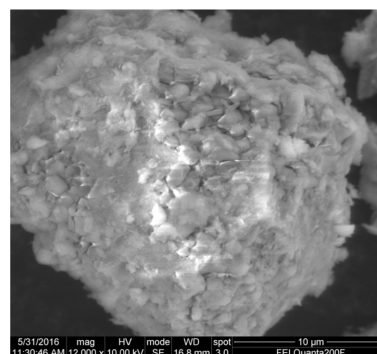
砂浆,为砂浆吸、放湿速率的2.2倍以上。总体上,随着时间延长,材料吸、放湿速率下降。生土材料第8天的吸湿速率降到 $0.0009\text{ Kg/Kg}\cdot\text{d}$,即达到吸湿平衡;放湿比吸湿慢,第12天才达到放湿平衡,即放湿比吸湿有滞后。

2.3 微观结构与及调湿机理分析

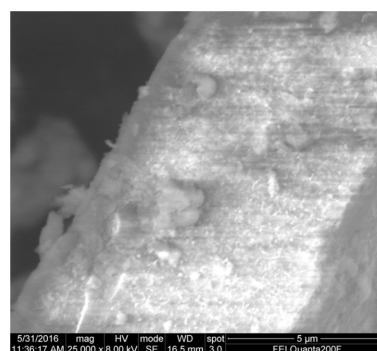
粘土矿物属于层状硅酸盐矿物,其基本结构单元包括硅氧四面体和铝氧八面体。硅氧四面体顶端带负电荷的氧,取代铝氢氧八面体中位置相当的OH,通过共用氧原子结合构成层状硅酸盐矿物的单元晶层。四面体与八面体片相连时,要通过相邻四面体做相对旋转和适当调整、变形,最终使层状硅酸盐四面体底部的六角形网孔畸变成复三角网孔。粘土矿物层间距一般为几个nm,一般层间有带反电荷的离子,用于保持片层的电荷平衡。层内存在强烈的共价键作用,层间则有一种弱的相互作用^[12]。由原料的X射线光衍射分析可知(图1),原土中含蒙脱石和石英矿物。蒙脱石是典型的层状结构,其结构单元层由两片顶角朝里的 SiO_4 四面体片夹一片 $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ 八面体片形成,层间主要靠范德华力结合,水分子很容易进出,因此蒙脱石具有吸附和释放水蒸气的特性^[13,14]。生土材料中的蒙脱石晶胞颗粒细小,而且晶胞颗粒带有大量的金属阳离子和羟基亲水基^[14],大量羟基亲水基团与水蒸气接触时会发生羟基化反应,即产生化学吸附^[15-16];再加上高价硅离子(Si^{4+})和铝离子(Al^{3+})会被改性掺合料中的低价阳离子置换,使蒙脱石单位晶胞带负电,造成晶胞之间的互斥,使蒙脱石更松散,即水分子更容易进出,不仅促进了生土材料的毛细效应,还增加了羟基亲水基团与水蒸气之间的作用强度。此外,生土材料表面和生土颗粒内部有大量的微孔和微缝隙,微孔表面暴露的质点对空气中水分子有向内的拉力,使水分子吸附到生土材料表面,即产生表面物理吸附。总体上,生土材料毛细孔道效应和化学吸附作用强,不容易脱附,但表面物理吸附作用较弱,易产生脱附。因此该生土材料可以随空气中水蒸气压力变化自动吸附或释放水分子,达到调节室内空气湿度的目的。

对生土原料和生土材料进行扫描电镜分析,其SEM照片分别见图4和图5。由图4可知,生土原料中存在大量纳米级微孔,其间还分布一定

量小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的石英颗粒。材料的孔结构、孔隙率及其孔径分布是决定调湿性能的关键参数^[12],可见,粘土原料具有优良的调湿性能。



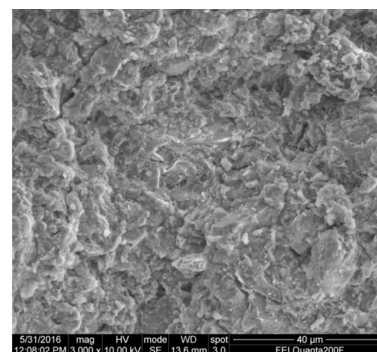
(a) 放大12 000倍



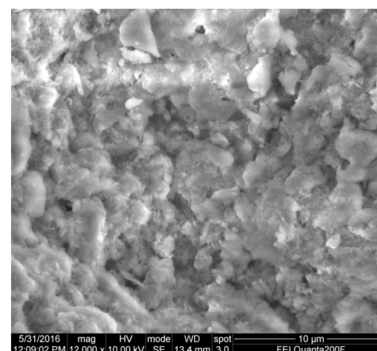
(b) 放大25 000倍

图4 生土原料扫描电镜照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs of pure raw soil



(a) 放大3 000倍



(b) 放大12 000倍

图5 生土材料扫描电镜照片

Fig. 5 Scanning electron micrographs of raw soil material

由于生土材料制备过程中要受到挤压,因此其密实度比原料高。由图5可以看出,虽然材料密实度更高,但结构均匀性更好,内部仍存在大量微缝隙。特别是由于改性掺合料的作用,粘土颗粒间及小于 $1\mu\text{m}$ 的石英颗粒表面形成新的絮状产物,不仅增加颗粒间的结合力,也可增加结构中的微缝隙。前期研究表明^[11],生土材料内部经改性后生成了 $\text{Ca} \cdot 1.7\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_4$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ 等产物,再加上 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 水化反应生成的C-S-H凝胶等物质填充在粘土颗粒之间,在生土内部形成了较强的结合力和胶结力,使得生土材料具有高的强度、耐水性和抗冻性。因此,改性掺合料的作用不仅使材料具有好的力学性能和耐久性,还可保留材料微孔的毛细效应使材料具有好的调湿性能。

总之,从生土材料的组成及微结构看,其对空气中水分的作用为毛细孔道效应、表面化学作用和表面物理吸附作用的叠加。事实上,以上实验结果已表明该材料的吸湿能力强(最大平衡吸湿率为11.59%),生土材料的放湿量小于吸湿量,且放湿平衡时间长于吸湿平衡时间(放湿比吸湿滞后),这正好证实此分析。

3 结论

(1)生土原料具有优异的吸湿性能,最大平衡含湿率可达到15.27%,由75%生土原料制备的生土材料最大平衡含湿率为11.59%。虽然生土材料比原料的密实度更高,但它基本保留了原状粘土的微结构,加上粘土与无机改性掺合料反应新生成的絮状产物,使生土材料具有很好的调湿性能。

(2)生土材料吸湿量大、可逆吸附性好,且生土材料对空气相对湿度变化的湿度响应性优异,适合与调节潮湿地区室内湿度和气候改变引起的湿度变化。

(3)毛细孔道效应、化学吸附和表面物理吸附的共同作用及其各自对水蒸气的作用使生土材料具有优异的调湿性能。

参考文献 References

[1] 李晓丽. 复合调湿材料的制备及其在涂料中的应用研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2008.
LI Xiaoli. Study on preparation and application in coating of humidity controlling composite material [D].

Quanzhou: Huaqiao University, 2008.
[2] YANG Hailiang, PENG Zhiqin, ZHOU Yang, et al. Preparation and performances of a novel intelligent humidity control composite material [J]. Energy and Buildings, 2011, 43:386-392.
[3] 董飞. 三种无机矿物/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)调湿复合材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
DONG Fei. Synthesis and humidity controlling properties of mineral/poly(sodium acrylate-acrylamide) composite [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
[4] VU DinhHieu, WANG Kuensheng, BAC Bui Hoang, et al. Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 1066-1072.
[5] 陈冠益, 白晓玲, 张秀梅, 等. 生物质基调湿材料的特性研究[J]. 暖通空调, 2007, 37(11):14-17.
CHEN Guanyi, BAI Xiaoling, ZHANG Xiumei, et al. Research on characteristics of biomass-based humidity-controlling materials [J]. Heating Ventilating and air Conditioning, 2007, 37(11):14-17.
[6] ZHANG Nan, FANG Shuying, XIA Wei, et al. Preparation and characterization of functional humidity-controlling materials [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(3):3337-3342.
[7] 张连松. 调湿净化抗菌功能无机涂覆材料与性能研究 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2006.
ZHANG Liansong. Studies on inorganic coating material with the function of controlling humidity purifying indoor air and antibacterial action [D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2006.
[8] 冉茂宇. 日本对调湿材料的研究及应用 [J]. 材料导报, 2002(11):42-44.
RAN Maoyu. Review of Research and application of air humidity controlling materials in Japan [J]. Materials Review, 2002(11):42-44.
[9] 尚建丽, 麻向龙, 张磊. 改性生土材料吸放湿性能研究与结构分析 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12):13-17.
SHANG Jianli, MA Xianglong, ZHANG Lei. Performance of humidity controlling of modified soil materials and structure analysis [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(12):13-17.
[10] 柯书俊. 新型生土材料研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
KE Shujun. Study on the new raw soil materials [D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.
[11] 蒋正武. 调湿材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 10:8-11.
JIANG Zhengwu. Research progress of humidity controlling materials [J]. Materials Review, 2006, 10:

- 8-11.
- [12] 马晓燕,梁国正,鹿海军. 聚合物/天然硅酸盐粘土纳米复合材料[M]. 北京:科学出版社,2009.
MA Xiaoyan, LIANG Guozheng, LU Haijun. Polymer unmodified clay silicate nanocomposite [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [13] 罗曦芸. 调湿材料的开发[J]. 化工新型材料,1997(3):9-12,2.
LOU Xiyun. The development of humidity controlling materials[J]. New Chemical Materials, 1997(3):9-12,2.
- [14] 张子洋. 蒙脱土/有机高分子复合调湿抗菌材料的制备与性能[D]. 天津:天津大学,2009.
ZHANG Ziyang. Preparation and properties of humidity controlling and antiseptic montmorillonite/polymer composite[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [15] WANG Rongmin, WANG Junfeng, WANG Xiaowen, et al. Preparation of acrylate based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2011,71(4):369-375.
- [16] 袁鹏,吴大清,林种玉. 硅藻土表面羟基的漫反射红外光谱(DRIFT)研究[J]. 光谱学与光谱分析. 2001, 21(6): 783-786.
YUANG Peng, WU Daqing, LIN Zhongyu. Study on the surface hydroxyl species of diatomite using DRIFT spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(6): 783-786.
- (编辑 吴海西)

(上接第 789 页)

- [9] 施楚贤. 砌体结构理论与设计[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2014.
SHI Chuxian. Masonry structures theory and design [M]. Beijing: China Architecture and Building Press,2014.
- [10] 中华人民共和国国家标准. 建筑结构荷载规范:GB 50009-2012[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2012.
National standards of the People's Republic of China. Load code for the design of building structures:GB 50009-2012 [S]. Beijing: China Architecture and Building Press,2012.
- [11] 夏正中. 钢结构可靠度分析[J]. 冶金建筑,1981(11): 43-46.
XIA Zhengzhong. Safety assessment of steel structures [J]. Metallurgical construction,1981(11):43-46.
- (编辑 吴海西)