

文章编号:1007-9629(2025)01-0042-08

改性微生物泡沫剂及其在泡沫混凝土中的应用

徐蕊^{1,2}, 杨辰飞¹, 张磊^{1,3,*}, 王天雷^{1,2}, 张颖^{1,2}

(1. 天津城建大学 材料科学与工程学院, 天津 300384; 2. 天津城建大学 天津市建筑绿色功能材料重点实验室, 天津 300384; 3. 天津城建大学 天津市建筑垃圾与燃煤废弃物利用技术工程中心, 天津 300384)

摘要:针对微生物泡沫剂发泡倍数低、泡沫尺寸不均匀及泡沫稳定性差等问题,采用阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵,CTMAB)、阴离子型表面活性剂(十二烷基磺酸钠,CAS)和两性离子型表面活性剂(椰油酰胺基丙基甜菜碱,CAB)对其进行改性,探究表面活性剂类型及掺量对微生物泡沫剂发泡倍数和泡沫性质的影响,并研究了所制备的 A06 泡沫混凝土的物理力学性能及微观孔隙结构。结果表明:CAB 对微生物泡沫剂性能的改善效果最佳,在最佳掺量 5.0% 下,微生物泡沫剂发泡倍数达 32、泡沫 1 h 沉降距为 5 mm、1 h 泌水率为 62.96%,泡沫尺寸小且均匀;所制备的 A06 泡沫混凝土 28 d 抗压强度达到 3.45 MPa,高于行业标准要求。

关键词:微生物泡沫剂;表面活性剂;泡沫稳定性;泡沫混凝土

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.01.006

Modification of Microbial Foam Agent and Their Application in Foam Concrete

XU Rui^{1,2}, YANG Chenfei¹, ZHANG Lei^{1,3,*}, WANG Tianlei^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. Tianjin Construction Waste and Coal-Fired Waste Utilization Technology Engineering Center, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: To address challenges related to the low foaming ratio, uneven foam size, and poor foam stability of microbial foam agents, cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide, CTMAB), anionic surfactant (sodium dodecylsulfonate, CAS), and zwitterionic surfactant (coconut amidopropyl betaine, CAB) were used to modify the microbial foaming agent. The objective was to investigate the impact of surfactant type and dosage on the foaming ratio and foam properties of the microbial foam agent, as well as explore the influence of zwitterionic surfactant-modified microbial foam agent on the physical, mechanical properties, and micro pore structure of A06 foam concrete. The results show that the surfactant CAB exhibits the most significant enhancement in the performance of the foam agent compares to the other two surfactants, with the optimal dosage identifies as 5%. At this concentration, the foaming ratio of the microbial foam agent is 32. Moreover, the 1 h sedimentation of foam is 5 mm, and 1 h bleeding rate of the foam is 62.96%, respectively. The resulting foam exhibits small and uniform size. The compressive strength of the prepared A06 foam concrete reaches 3.45 MPa, surpassing industrial standard requirements.

Key words: microbial foam agent; surfactant; foam stability; foam concrete

收稿日期:2023-12-21;修订日期:2024-04-17

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2018YFD1101002);天津市研究生科研创新项目(2022SKYZ173)

第一作者:徐蕊(1985—),女,河北衡水人,天津城建大学讲师,硕士生导师,博士.E-mail:xurui@tcu.edu.cn

通讯作者:张磊(1979—),男,河南驻马店人,天津城建大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:zhanglei@tcu.edu.cn

泡沫混凝土的孔结构与预制泡沫的结构及稳定性密切相关.研究表明,减小泡沫尺寸、提高尺寸均匀性、增加壁厚均可以提高泡沫稳定性,进而优化泡沫混凝土的孔结构,提高其性能^[1-2].微生物发酵诱导多孔材料为泡沫混凝土的制备提供了新思路^[3-5].微生物发酵液作为泡沫剂^[6-9],其发泡机制是酵母菌通过酵母蛋白酶分解培养基中的蛋白质分子,使其肽键断裂形成可溶性短链,短链中含有大量的羧基、羟基等亲水性基团和烷基、氨基等疏水性基团,两性基团在溶液表面吸附、定向排列,从而降低溶液的表面张力.与传统蛋白质类泡沫剂相比,微生物泡沫剂具有无毒无害、制备工艺简单且成本低的优点,但仍存在发泡倍数较低、预制泡沫尺寸较大且不均匀、稳定性较差的问题.表面活性剂通过在液体界面上的积聚和定向排列,显著降低界面张力,促进泡沫的形成和稳定,且具有一定的黏度,能够增加泡沫壁厚,成为微生物泡沫剂改性的首要选择^[10-13].不同离子型表面活性剂的亲水头基电荷正负属性和亲水亲油平衡值均有所不同,在界面上形成的排列和取向不同,从而影响了其在水中的溶解性、表面活性及最终的泡沫性能^[14].

本文采用不同离子型表面活性剂来改性微生物泡沫剂,以期提高其发泡倍数及泡沫稳定性,分别探究阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵,CTMAB)、阴离子型表面活性剂(十二烷基磺酸钠,CAS)和两性离子型表面活性剂(椰油酰胺基丙基甜菜碱,CAB)对微生物泡沫剂的改性效果.优选出改性效果最佳的表面活性剂及其掺量,将其应用于泡沫混凝土中.

1 试验

1.1 原材料

P·O 42.5级普通硅酸盐水泥,天津冀东水泥有限公司产;十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB),粉末,含量(质量分数,文中涉及的含量、水灰比等均为质量分数或质量比)大于99%,天津市光复精细化工研究所提供;十二烷基磺酸钠(CAS),粉末,含量大于93%,天津市光复精细化工研究所提供;椰油酰胺基丙基甜菜碱(CAB),液体,固含量为35%,上海颖心实验室设备有限公司提供;葡萄糖,分析纯,天津市基准化学试剂有限公司提供;胰蛋白胨,生物试剂,北京奥博星生物技术有限责任公司提供;酵母浸粉:生物试剂,北京奥博星生物技术有限责任公司提供.

1.2 试验

1.2.1 微生物泡沫剂的改性

微生物泡沫剂由实验室自制^[7],发泡倍数为6,1 h沉降距为14 mm,1 h泌水率为69%.选取3种类型的表面活性剂(CTMAB掺量为0.5%^[7],CAS掺量为0.7%^[7],CAB掺量分别为1.0%、3.0%、5.0%、7.0%,各掺量以微生物泡沫剂质量计)对微生物泡沫剂进行改性.使用YS-FP-5轻型水泥发泡机进行物理发泡制备得到泡沫.

1.2.2 微生物泡沫混凝土的制备

根据JGJ/T 341—2014《泡沫混凝土应用技术规程》,设计干密度为600 kg/m³的A06泡沫混凝土,水泥用量为506.96 kg/m³,水灰比为0.45,泡沫用量为0.73 m³/m³.首先将水泥和水放入搅拌机中搅拌均匀;然后将预制泡沫缓慢倒入水泥浆体中,继续搅拌至其均匀分布;最后将浆体倒入100 mm×100 mm×100 mm的模具中,刮平表面,用保鲜膜覆盖,室温下养护24 h,拆模后将试样置于标准养护箱((20±3)℃、相对湿度不小于95%)养护至规定龄期.

1.3 性能测试

依照JC/T 2199—2013《泡沫混凝土用泡沫剂》,测定微生物泡沫剂的发泡倍数、泡沫的1 h沉降距及1 h泌水率;采用超景深显微镜获取泡沫的显微图像,利用Image-Pro plus软件处理图像,测量泡沫壁厚及尺寸,统计泡沫尺寸分布及累计频率;依照JG/T 266—2011《泡沫混凝土》,测定泡沫混凝土试样的抗压强度,每组3块,结果取平均;采用X射线计算机断层扫描(X-CT)技术测试泡沫混凝土的孔结构形貌、孔径尺寸和分布;采用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对泡沫混凝土水化产物的组成和微观形貌进行测试和表征.

2 结果与分析

2.1 微生物泡沫剂的改性效果

2.1.1 泡沫剂性能

图1为改性前后微生物泡沫剂的性能.由图1(a)可见:微生物泡沫剂经3种表面活性剂改性后,发泡倍数均得到显著提高;当CAB掺量为5.0%时,微生物泡沫剂发泡倍数最高,达到32倍,较改性前提高26倍;随着CAB掺量的增加,微生物泡沫剂的发泡倍数先增后减.这主要是因为在一定范围内表面活性剂含量越多,降低液体表面张力的能力就越强,从而使发泡倍数显著升高;但当表面活性剂过量时,其很难在界面上规律排布,

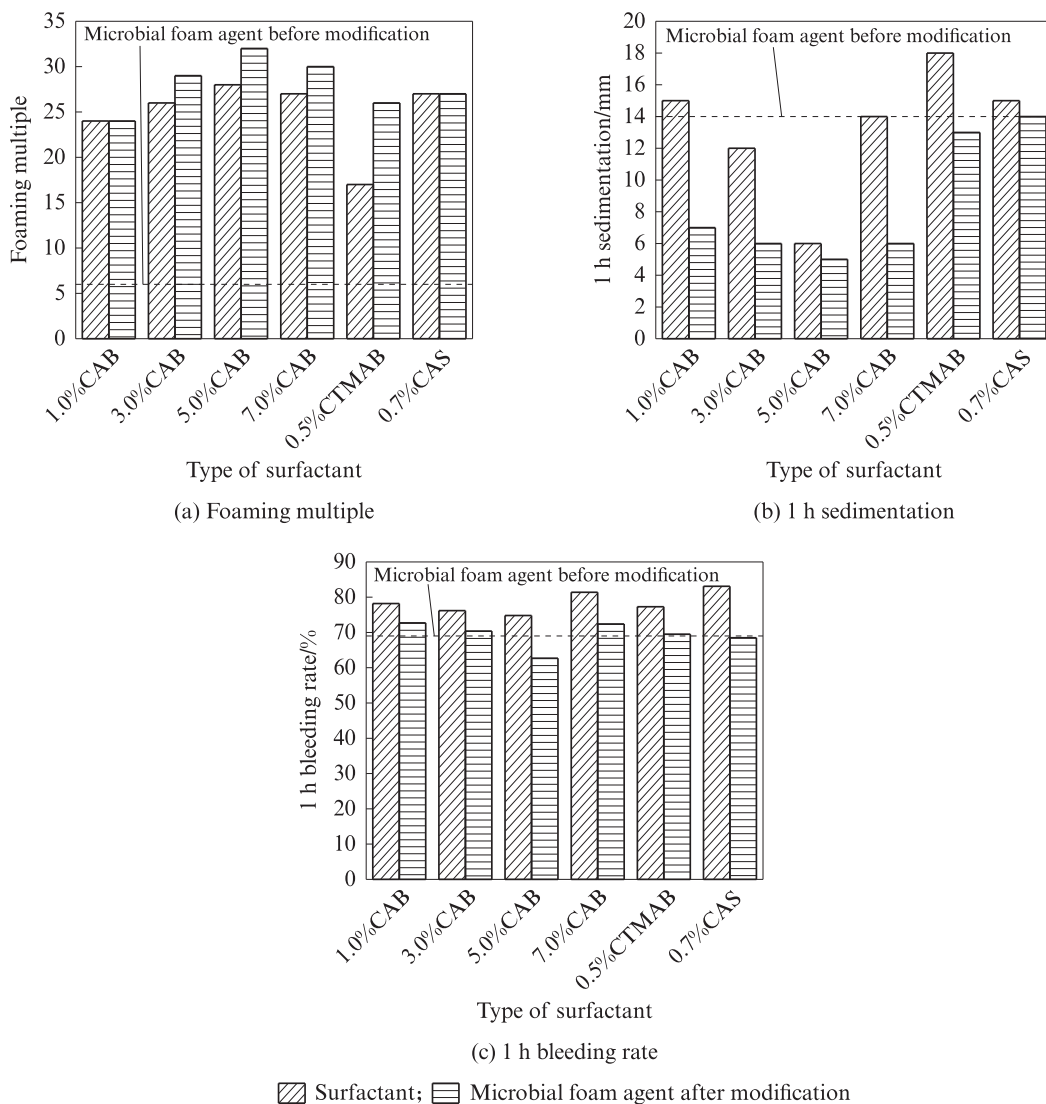


图1 改性前后微生物泡沫剂的性能

Fig. 1 Performance of microbial foaming agents before and after modification

甚至会形成胶束,降低液体表面张力的能力减弱,从而导致发泡倍数降低^[15].由图1(b)、(c)可见:(1)改性后的微生物泡沫剂所制得的泡沫性能最佳,均优于改性前微生物泡沫剂或仅在水中加入表面活性剂所制得的泡沫性能,且表面活性剂的类型和掺量均对泡沫1 h沉降距和1 h泌水率产生影响.(2)采用CAS和CTMAB改性微生物泡沫剂制备的泡沫1 h沉降距分别为14、13 mm,大于采用CAB改性微生物泡沫剂制备的泡沫.(3)随着CAB掺量的增加,泡沫1 h沉降距先降后升.当CAB掺量为5.0%时,泡沫的1 h沉降距最小,为5 mm,1 h泌水率为62.96%;继续增加CAB掺量,液膜上附着的表面活性分子数量达到临界胶束浓度而形成胶束,泡沫液膜重力增大,泡沫破裂,其稳定性降低.

图1还显示:改性前微生物泡沫剂的发泡倍数

仅为6,不符合JC/T 2199—2013规范的要求(发泡倍数为15~30),改性后6种微生物泡沫剂性能均达到合格品的要求(1 h沉降距应不大于70 mm,1 h泌水率应不大于80%),其中经0.5%CTMAB、0.7%CAS、3.0% CAB和5.0% CAB改性的微生物泡沫剂性能达到一等品的要求(1 h沉降距应不大于50 mm,1 h泌水率应不大于70%).

2.1.2 泡沫微观结构

初始状态(泡沫刚制备出来时)下泡沫的微观结构如图2所示,其中 $D_1 \sim D_3$ 代表泡沫之间的液膜厚度.由图2可见:(1)不同CAB掺量(1.0%、3.0%、5.0%或7.0%)下泡沫液膜的平均厚度分别为27.93、32.18、35.38、27.92 μm ;而0.5%CTMAB或0.7%CAS掺量下泡沫的液膜平均厚度仅为19.90、20.73 μm .(2)掺入0.5%CTMAB或0.7%CAS的泡沫液膜中掺杂着微小气泡,泡沫边界不清晰,气泡独

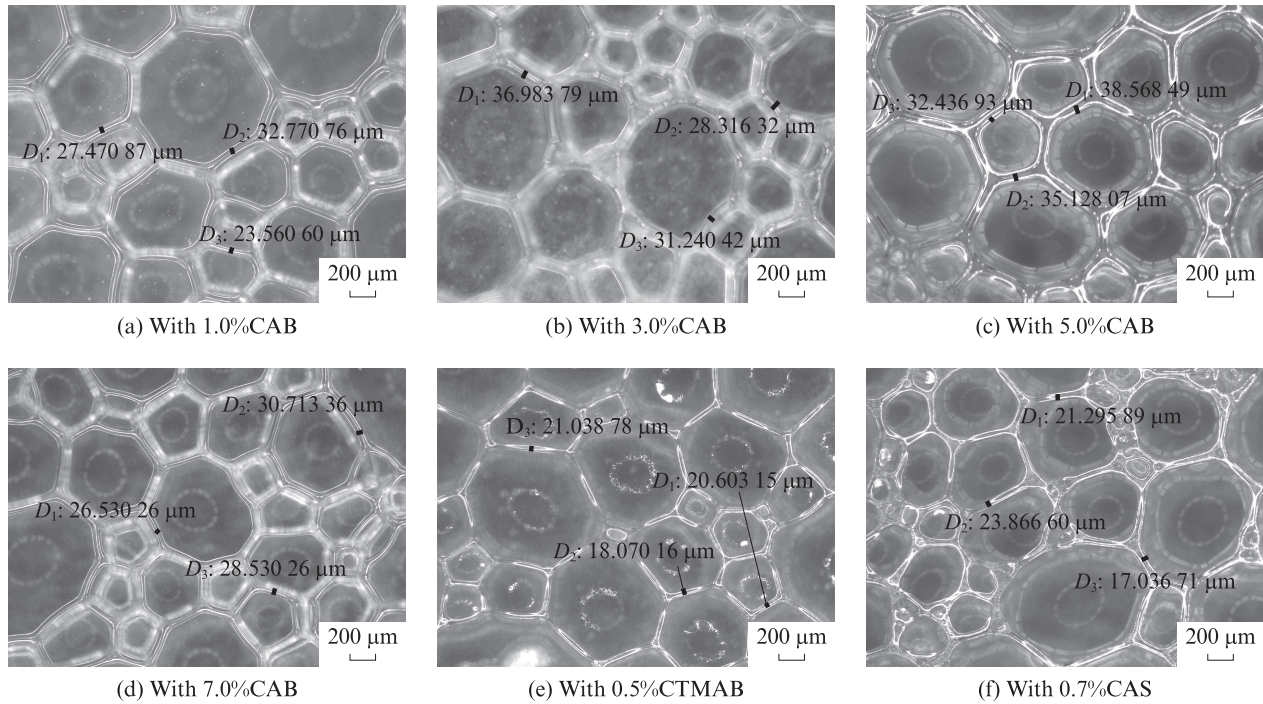


图2 初始状态下泡沫的微观结构
Fig. 2 Microscopic structures of foams at initial state

立性较差;当CAB掺量不超过临界胶束浓度时,随着CAB掺量的增加,泡沫液膜逐渐变厚,边界更加清晰、气泡独立性较好,且泡沫大小和形状均匀。

泡沫尺寸分布及累计频率如图3所示。由图3可见:(1)经0.5%CTMAB或0.7%CAS改性后的泡沫大小不均匀,且大尺寸泡沫占比较高;而经CAB改性的泡沫尺寸分布较为均匀,且小尺寸泡沫占比高。(2)在一定范围内增加CAB掺量,可有效细化泡沫的尺寸分布,增大小尺寸泡沫的占比;当CAB掺量为5.0%时,约有80%的气泡直径在100 μm以内,小尺寸泡沫占比最高且分布均匀,泡沫平均气泡尺寸(d_{50})最小,为55 μm。

由于泡沫之间气泡紧密堆积在一起,在气泡的交接处有凹液面和平液面出现,二者曲率半径不同,凹液面处的压力小于平液面,从而导致气泡迁移、气体扩散,甚至发生液膜破裂,造成泡沫稳定性下降^[16-17]。由此可见,泡沫壁厚和尺寸均匀性决定泡沫的稳定性。提高微生物泡沫液膜的厚度和韧性会有效减缓泡沫排液的速度,延缓泡沫寿命,增加其稳定性。另外,泡沫尺寸不均匀也会导致气泡内压力不同,发生气体扩散,且泡沫尺寸越大,发生歧化反应的可能性越大;泡沫尺寸越小、越均匀,其稳定性越好^[18]。

综上所述,两性离子型表面活性剂CAB对微生物泡沫剂稳定性的提升效果优于其他2种表面活性剂,其最佳掺量为5.0%。

2.2 泡沫混凝土性能

2.2.1 物理力学性能

由于改性前的微生物泡沫剂发泡倍数较低且稳定性差,根据JGJ/T 341—2014规范,无法制备出密度等级为A06的泡沫混凝土,因此后文讨论的泡沫混凝土均是采用改性微生物泡沫剂制备得到的。

不同CAB掺量下泡沫混凝土的抗压强度如图4所示。由图4可见:(1)各试样的抗压强度均随着养护龄期的延长而提高;28 d龄期时,不同CAB掺量下各试样抗压强度值均满足行业规范要求。(2)由于掺入5.0% CAB所制备的泡沫稳定性好,搅拌时不易破损且泡沫大小均匀,使得泡沫混凝土孔隙大小均匀,当受到外部应力时可以更好地分散应力,故其抗压强度最高,达到3.45 MPa。

2.2.2 孔结构

采用X-CT对泡沫混凝土(养护龄期28 d)试样内部进行扫描,实现孔隙结构的三维重建,其X-CT照片如图5所示。由图5可见:当CAB掺量由1.0%增至5.0%时,泡沫混凝土内部结构中小孔占比较高,泡沫混凝土孔隙结构变得更加规则、均匀,孔形呈球形,且连通孔数量减少;当CAB掺量增加到7.0%时,泡沫混凝土中大孔和连通孔的数量增多,孔径分布不再均匀,孔隙形状变得不规则。

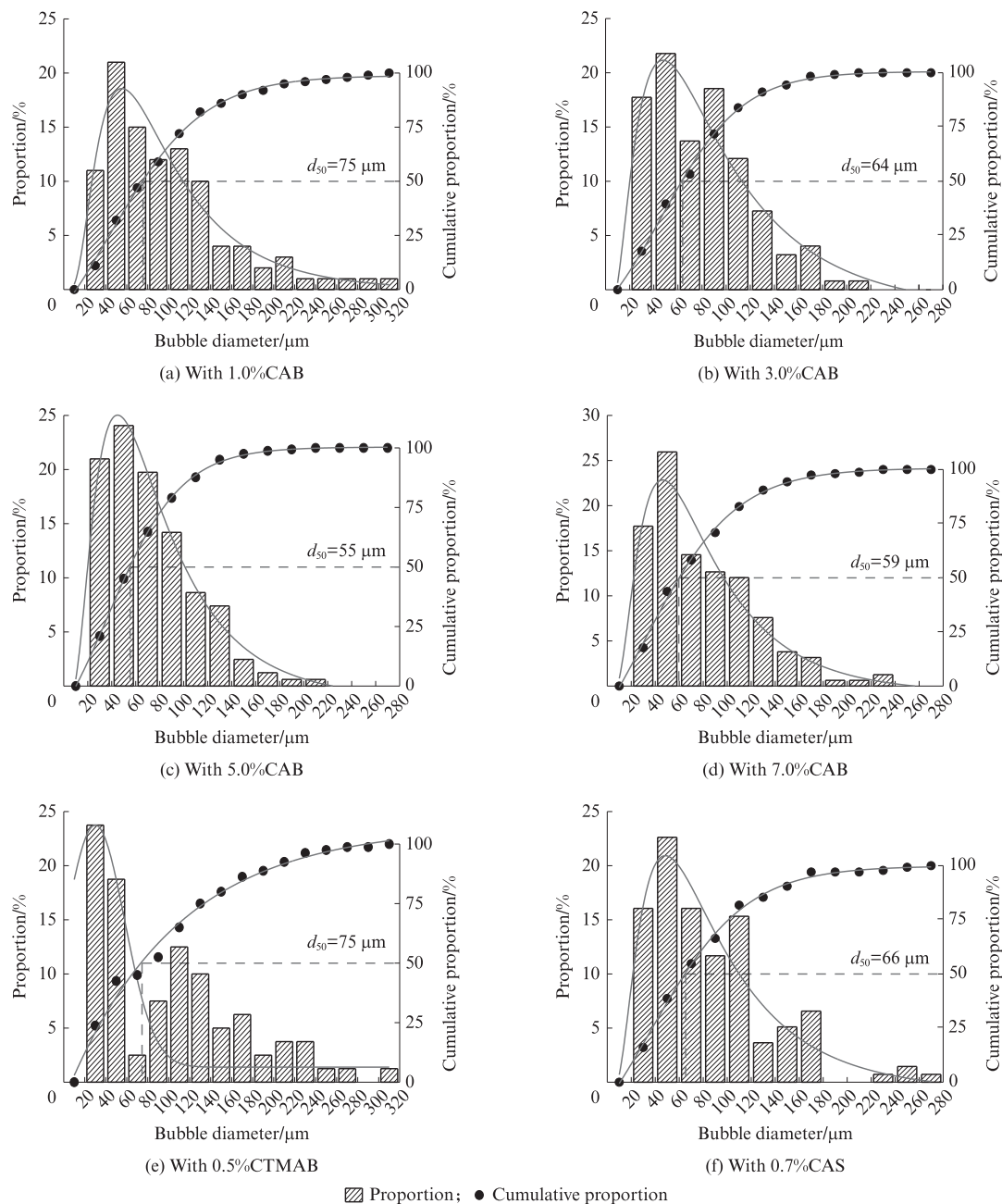


图3 泡沫尺寸分布及累计频率

Fig. 3 Foam size distribution and cumulative proportion

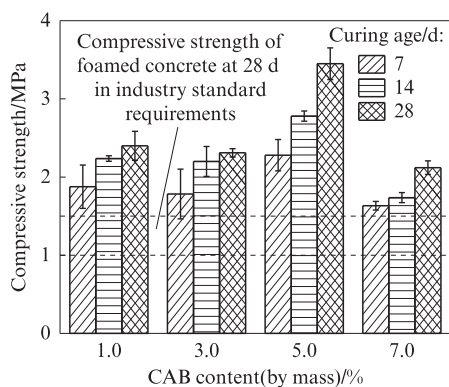


图4 不同CAB掺量下泡沫混凝土的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of foam concretes with different CAB contents

基于X-CT得到泡沫混凝土的孔径分布及累计频率,如图6所示.由图6可见:(1)随着CAB掺量的增加,试样的孔隙尺寸呈先减后增趋势.其中经5.0% CAB改性后的微生物泡沫剂所制备试样平均孔径(D_{50})最小,为200.64 μm ,试样内部小孔占比先升高后降低,且孔隙尺寸变得先集中后离散.(2)当CAB掺量为5.0%时,试样内部主要以100~300 μm 的孔隙为主,其中直径为100~200 μm 的孔隙占比为31.5%,明显高于其他试样,与泡沫尺寸大小及累计频率呈现的规律一致,表明预制泡沫性能是影响泡沫混凝土试样内部孔隙结构的关键.

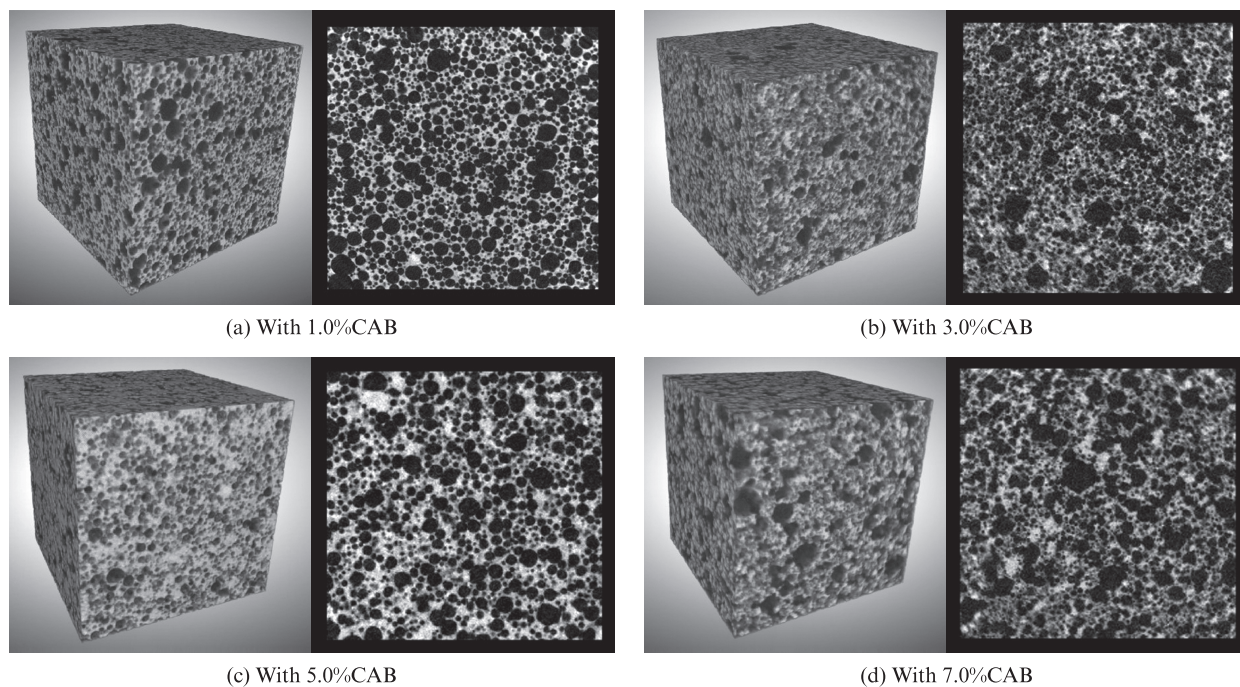


图5 不同CAB掺量下泡沫混凝土的X-CT照片

Fig. 5 X-CT images of foam concretes with different CAB contents

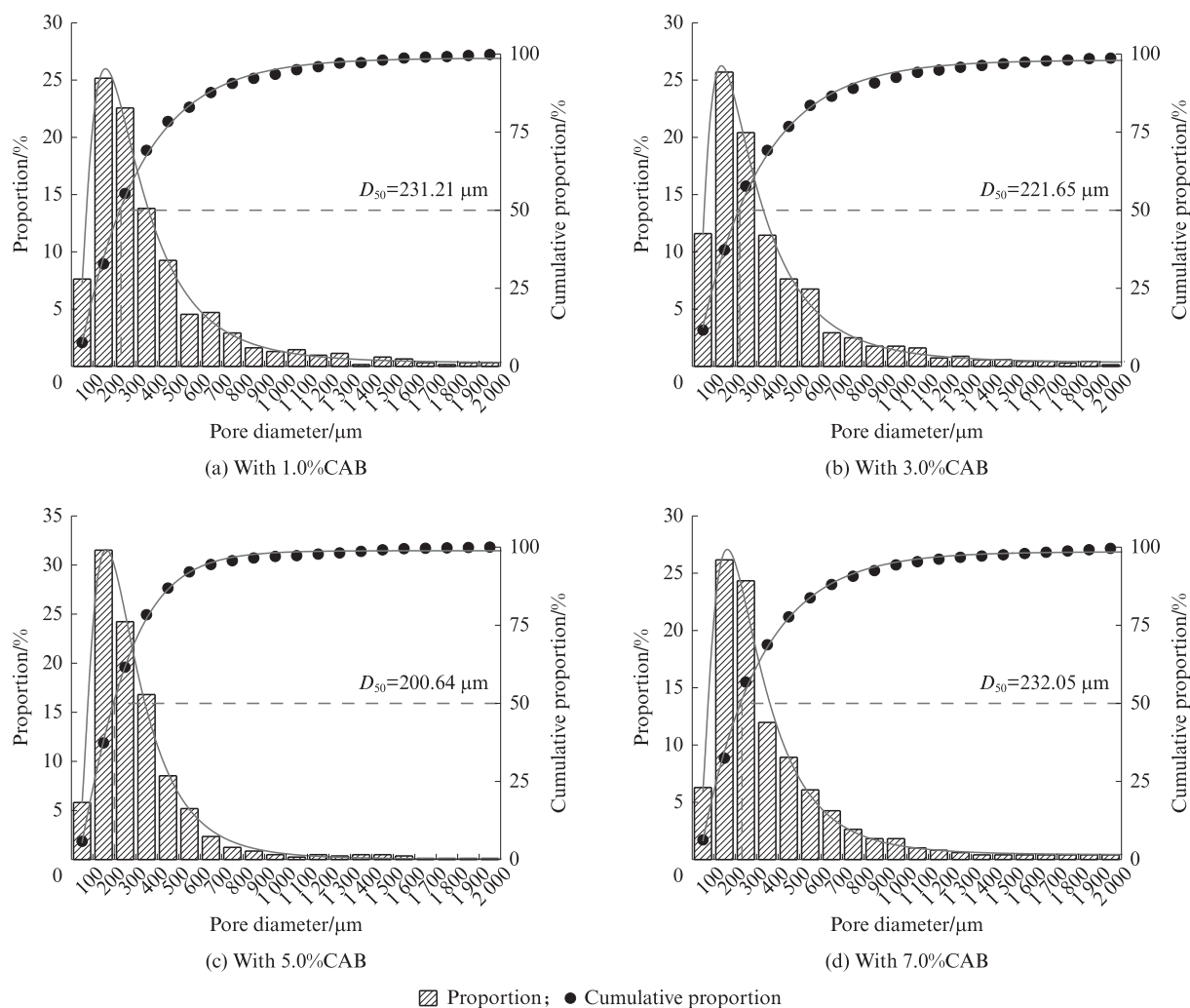


图6 不同CAB掺量下泡沫混凝土的孔径分布及累计频率

Fig. 6 Pore size distribution and cumulative proportion of foam concretes with different CAB contents

2.2.3 水化产物

试验分析了CAB改性微生物泡沫剂对泡沫混凝土28 d水化产物的影响,其XRD图谱如图7所示.由图7可见,不同掺量CAB的加入对泡沫混凝土水化产物的种类影响不大,均存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、碳化生成的 CaCO_3 和未水化的硅酸三钙(C_3S).

图8为不同CAB掺量下泡沫混凝土(养护龄

期28 d)孔壁结构的SEM照片.由图8可见:CAB掺量为1.0%和7.0%试样的孔壁结构相对疏松,孔壁中存在着大量片状或针棒状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;CAB掺量为3.0%和5.0%试样的孔隙结构变得更加规则,呈球形,孔壁中存在着少量片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,特别是CAB掺量为5.0%试样的孔壁更加致密.

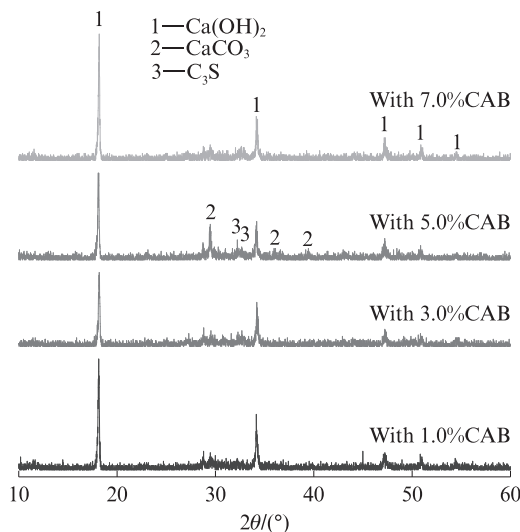


图7 不同CAB掺量下泡沫混凝土的XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of foam concretes with different CAB contents

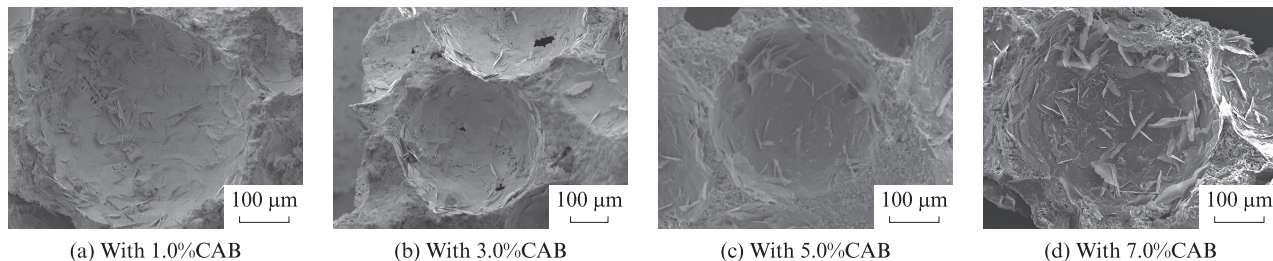


图8 不同CAB掺量下泡沫混凝土孔壁结构的SEM照片

Fig. 8 SEM images of pore wall structures of foam concretes with different CAB contents

3 结论

(1)两性离子型表面活性剂(CAB)对微生物泡沫剂的改性效果最佳.随着CAB掺量的增加,泡沫的1 h沉降距、1 h泌水率及平均尺寸均呈先降后升趋势.CAB的最佳掺量为5.0%,该掺量下微生物泡沫剂的发泡倍数高达32、泡沫1 h沉降距为5 mm、1 h泌水率为62.96%,泡沫液膜较厚,气泡平均尺寸(d_{50})为55 μm 且大小均匀,泡沫稳定性好.

(2)采用5.0% CAB改性微生物泡沫剂所制备的泡沫混凝土物理力学性能最佳,28 d抗压强度达3.45 MPa,其内部孔径分布均匀,大孔和连通孔占比较低,孔径尺寸主要分布在100~300 μm 之间,其中

100~200 μm 的孔径占比为31.5%,明显高于其他试样,孔隙结构呈球形,孔壁中存在少量片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,孔壁致密.

参考文献:

- [1] 高志涵,陈波,陈家林,等.基于X-CT的泡沫混凝土孔隙结构与导热性能[J].建筑材料学报,2023,26(7):723-730.
GAO Zhihan, CHEN Bo, CHEN Jialin, et al. Pore structure and thermal conductivity of foam concrete based on X-CT[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(7): 723-730. (in Chinese)
- [2] 党钧陶,汤小松,肖建庄,等.碱激发泡沫混凝土早期稳定行为及机理[J].建筑材料学报,2023,26(7):746-754.
DANG Juntao, TANG Xiaosong, XIAO Jianzhuang, et al. Early stability behavior and mechanism of alkali-activated foamed

- concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(7): 746-754. (in Chinese)
- [3] SA S A, LINDEN M, SMTT J H. Templatation via fermentation: Where biotechnology meets zeolite science [J]. Science and Technology in Catalysis, 2007, 172: 201-204.
- [4] JIN H, YANG Z H, LI H L, et al. Fabrication of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic foam by combination of direct ink writing and biological foaming techniques[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(4): 1901541.
- [5] 田晓康, 张青松, 杨舒淋, 等. 微生物发酵诱导多孔材料: 制备方法和应用[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(10): 51-66. TIAN Xiaokang, ZHANG Qingsong, YANG Shulin, et al. Porous materials induced by microbial fermentation: Preparation methods and applications [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(10): 51-66. (in Chinese)
- [6] 张磊, 张静, 张颖, 等. 生物基发泡剂泡沫特征及其对泡沫混凝土性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3): 589-595. ZHANG Lei, ZHANG Jing, ZHANG Ying, et al. Foam characteristics of biological based foaming agent and its effect on properties of foam concrete[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3): 589-595. (in Chinese)
- [7] 荣辉, 张静, 张颖, 等. 微生物发泡剂发泡机制及在泡沫混凝土中的应用[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2): 419-426. RONG Hui, ZHANG Jing, ZHANG Ying, et al. Foaming mechanism of microbial foaming agent and its application in foam concrete[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(2): 419-426. (in Chinese)
- [8] 张磊, 赵倬跃, 张楠, 等. 生土泡沫混凝土的制备及其性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2): 199-205. ZHANG Lei, ZHAO Zhuoyue, ZHANG Nan, et al. Preparation and performance of raw soil foam concrete[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2): 199-205. (in Chinese)
- [9] LIU Y, LIU Z H, RONG H, et al. Research on the foaming mechanism of microbial foaming agent and its application in foam concrete[J]. Construction and Building Materials, 2023, 379: 131041.
- [10] SHE W, DU Y, MIAO C W, et al. Application of organic- and nanoparticle-modified foams in foamed concrete: Reinforcement and stabilization mechanisms[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 106: 12-22.
- [11] 李文博. 泡沫混凝土泡沫剂性能及其泡沫稳定改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009. LI Wenbo. Research on foaming properties of foam concrete and modification of foam stability[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009. (in Chinese)
- [12] 宋强, 张鹏, 鲍玖文, 等. 泡沫混凝土的研究进展与应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 398-410. SONG Qiang, ZHANG Peng, BAO Jiuwen, et al. Research progress and application of foam concrete [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(2): 398-410. (in Chinese)
- [13] FALLIANO D, RESTUCCIA L, GUGLIANDOLO E. A simple optimized foam generator and a study on peculiar aspects concerning foams and foamed concrete [J]. Construction and Building Materials, 2021, 268: 121101.
- [14] 贾冀辉, 蔡杭, 梁云峰, 等. HPAM 聚合物与离子型表面活性剂协同稳定 CO_2 泡沫的分子模拟研究[J]. 石油科学通报, 2023, 8(1): 69-86. JIA Jihui, CAI Hang, LIANG Yunfeng, et al. Synergistic effect of hydrolyzed polyacrylamide and ionic surfactant to enhance the stability of CO_2 foam: A molecular dynamics study[J]. Petroleum Science Bulletin, 2023, 8(1): 69-86. (in Chinese)
- [15] 李晨. 表面活性剂作用下气泡运动特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017. LI Chen. Study on bubble motion characteristics under surfactants [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017. (in Chinese)
- [16] WEI X B, WANG H T, XIE Y, et al. An experimental investigation on the effect of carboxymethyl cellulose on morphological characteristics of dust-suppression foam and its mechanism exploration[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 135: 126-130.
- [17] ZHU H, CHEN L L, XU J, et al. Experimental study on performance improvement of anionic surfactant foaming agent by xanthan gum[J]. Construction and Building Materials, 2020, 230: 116993.
- [18] HOU L, LI J, LU Z Y, et al. Influence of foaming agent on cement and foam concrete[J]. Construction and Building Materials, 2021, 280: 122399.