

激发剂对天然硬石膏水化作用的影响

翟红侠¹, 陈凤琴², 张新会¹

(1. 安徽建筑工业学院 材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:以安徽省含山县天然硬石膏(Ⅱ型无水石膏)为主要原料,研究了5种化学激发剂(K_2SO_4 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 CaO 、 $Na_2C_2O_4$ 、煅烧明矾)对天然硬石膏水化作用的影响。采用重量法测定了不同掺量时硬石膏的水化率,用X射线粉末衍射和扫描电子显微镜分析了硬石膏水化产物组成及其微观结构,探讨了天然硬石膏水化活性的激发机理。研究表明,激发剂可以明显提高硬石膏的水化率,且水化硬化体的微观结构也有显著改善;掺加5.0%的煅烧明矾时,硬石膏的水化效果最好,28 d后,水化率可达74.32%。

关键词:天然硬石膏;活性;激发剂;水化率;晶体形貌

中图分类号:TQ172

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)02-0301-06

The influence of the activator on the hydration property of natural anhydrite

ZHAI Hong-xia¹, CHEN Feng-qin² and ZHANG Xin-hui¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: China has very rich resources of anhydrite, and anhydrite resources only in Hanshan of Anhui Province has reached 60 million tons. The development of natural anhydrite as a binding material has important research value in developing low carbon economy and energy conservation. The composition, structure and hydration hardening performance of natural anhydrite were analyzed in this paper. The activity and improvement of the activity of natural anhydrite by adding different activators were studied. Hydrated mechanisms of natural anhydrite were also analyzed. Taking natural anhydrite (Ⅱ type anhydrous gypsum) produced by Hanshan County of Anhui Province as the major raw material, the influences of five kinds of chemical activators (K_2SO_4 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, CaO , $Na_2C_2O_4$ and calcined alum) on the hydration property of natural anhydrite were investigated. The hydration rates of anhydrite with different contents were detected using the gravimetric method. The composition and microstructure of hydrated products of natural anhydrite were characterized by XRD and SEM. The activated mechanism of hydration activity of natural anhydrite was further discussed. The experimental results indicate that the chemical activator the authors used could obviously promote the hydration rate of natural anhydrite, and the crystal microstructure of the hydration and hardened body was also notably improved after doping activator. The natural anhydrate mixed with 5.0% calcined alum had very good activating action on hydration. 28 days later, the hydration rate reached 74.32%.

Key words: natural anhydrite; activity; activator; hydration rate; crystal morphology

收稿日期:2011-01-03;修订日期:2011-02-17

基金项目:安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2010A059)。

作者简介:翟红侠(1962-),女,副教授,研究方向无机非金属材料,E-mail:zhhx@aia.edu.cn。

我国天然硬石膏矿产资源非常丰富,在已探明的石膏资源储量中,硬石膏约占石膏资源总量的 42%~60%,总的远景储量达 300 亿吨(季建新等,1999)。安徽省含山县境内硬石膏储量达 58 亿吨,是亚洲目前探明储量最大的硬石膏矿,且矿层稳定、矿石品位高。如何合理、有效地利用这些硬石膏资源,依靠科技进步,将资源优势变为产品优势、经济优势,已成为当务之急。

硬石膏的胶凝性差、早期强度低是限制其作为建筑材料开发利用的重要原因,因此,改善硬石膏的胶凝性有重要的意义。对硬石膏进行活性激发研究(胡兴珂,1988;岳文海等,1988;Leimen,1989;陈燕等,2003),可提高其水化活性,促进水化硬化,缩短凝结时间,使其成为一种新型建筑材料。许多研究者研究了在激发剂存在条件下硬石膏的水化机理。Singh(2005)研究表明,在 K_2SO_4 存在条件下,硬石膏水化程度得到很大提高,且微观结构发生了变化。Murat 和 Hajjouji(1987)研究表明,硬石膏的水化过程包括溶解-成核-生长过程,化学激发剂可通过改变成核步骤提高水化速率。本文以研究安徽省含山县天然硬石膏活性激发为基础,以提高天然硬石膏的水化率为重点,通过测定不同水化龄期水化体的水化率及微观结构来分析硬石膏的水化机理。

1 实验方法

硬石膏原料产自安徽省含山县天然硬石膏矿,由安徽恒泰非金属材料科技有限责任公司加工成超细粉体。 K_2SO_4 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 CaO 、 $Na_2C_2O_4$ 、煅烧明矾等激发剂为分析纯试剂。称取一定量的硬石膏和一定量的激发剂混合均匀,加入适量的水(控制标准稠度相同),充分搅拌后倒入模具中,振荡均匀,24 h 后拆模。样品经研磨后过 325 目筛,在 50℃ 条件下烘干待用。

硬石膏水化率的测定采用重量法。硬石膏与水拌和后,每隔一定时间测定结晶水的含量,定量描述硬石膏的水化过程。结晶水测量采用下述方法:当试样到达水化龄期时,立即将试样放入无水酒精中终止其水化,并用无水酒精充分洗涤,除去附着水,在 50℃ 温度下干燥至恒重并称其重量,然后将该试样放在 500℃ 条件下烘干至恒重,称其重量,通过计算便可确定出结晶水的含量,计算其水化率。

X 射线衍射分析采用日本 Rigaku 公司生产的

D/max-III a 型 X 射线粉晶衍射仪,采用日本 AKASHI SX-40 型扫描电子显微镜观察熟料显微结构。标准扩散度用水量、凝结时间的测定参照《粉刷石膏》JC/T517-2004 执行。

2 结果分析

2.1 天然硬石膏矿石特征

硬石膏矿粉 XRD 分析结果表明(图 1),矿粉衍射峰均可指示为无水 $CaSO_4$ (PDF-2005, ISCD # 1956),无其他杂峰出现,说明原料较纯净,杂质含量少。

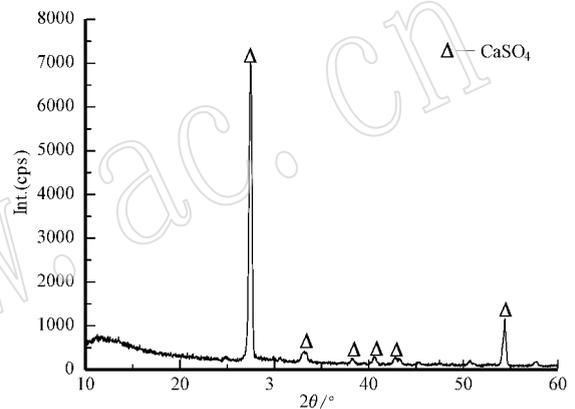


图 1 天然硬石膏 XRD 图谱

Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of anhydrite

天然硬石膏的化学分析结果($w_B/\%$)为: SO_3 51.68, CaO 40.32, MgO 2.25, SiO_2 1.17, Al_2O_3 0.24, Fe_2O_3 0.19, IL 0.83。性能指标中,标准扩散度用水量 23.75%,初凝时间 17.5 h,终凝时间 22 h 33 min,二水石膏含量 1.135%。由上述数据可知,天然硬石膏具备水化胶凝能力,但凝结硬化非常缓慢。

图 2 为天然硬石膏粉的扫描电镜图像,显示天然硬石膏在漫长的地质条件作用下,结晶良好(王锦华,2006)。由图 2 可以看出硬石膏颗粒具有粒状、鳞片状、柱状、纤维状等形态。

2.2 基准实验

按用水量为 25% 配制天然硬石膏净浆,装入 20 mm × 20 mm × 20 mm 的标准试模,振捣密实成型,24 h 后拆模,在室内环境下养护,测定其 1 h、3 h、6 h、1 d、2 d、3 d、7 d、14 d、28 d 的水化率结果(表 1)表明,天然硬石膏的水化率随着时间的增加而增加,但在较短时间内,水化率很难达到较高水平。天然硬

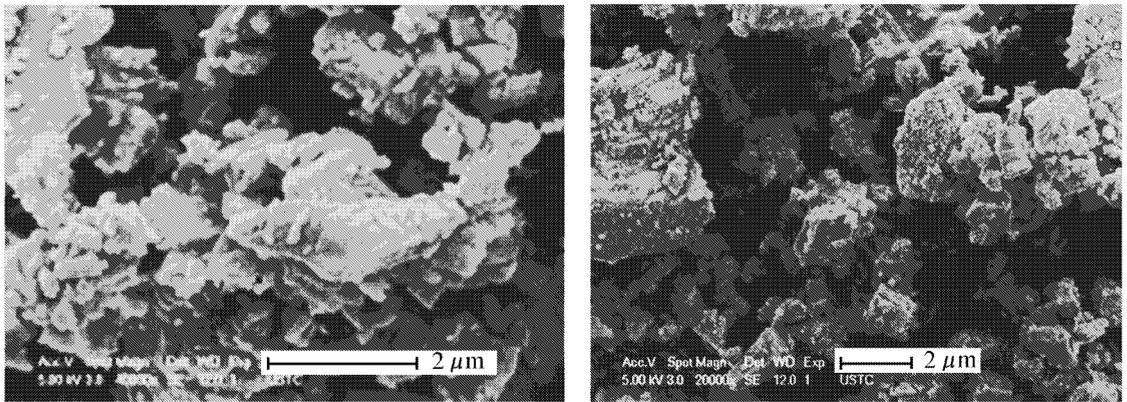


图 2 天然硬石膏 SEM 照片

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) photographs of anhydrite

石膏水化进程缓慢,水化率低,为提高无水硫酸钙的水化速度,寻找合适的激发剂就成为必然。

2.3 掺加激发剂的对比实验

按用水量为 25%,加入不同掺量的 5 种激发剂配制天然硬石膏净浆,装入 20 mm×20 mm×20 mm 的标准试模,振捣密室成型,24 h 后拆模,在室内环境下养护,测定其 1 h、3 h、6 h、1 d、2 d、3 d、7 d、14 d、28 d 的水化率,数据记录如表 1。由表 1 可以看出,掺加不同激发剂的天然硬石膏的水化率都有了大幅提高,且掺加 5.0% 煅烧明矾的天然硬石膏的水化率最高,表明煅烧明矾是硬石膏的高效激发剂。

有研究(布德尼科夫,1963;白冷等,2008)表明盐类激发剂对硬石膏水化作用机理符合溶解-成核-生长机理,其激发剂的催化作用主要在成核阶段,加入激发剂使其在硬石膏表面生成不稳定的复盐,而复盐易于分解促进了硬石膏的溶解析晶,所以改性硬石膏可激发硬石膏的活性,使其易于溶解和水化凝结(袁润章,1996)。

2.4 硬石膏水化硬化体

由上面的实验结果可知掺加 5.0% 煅烧明矾的激发效果最好,下面进一步对不加激发剂的天然硬石膏水化硬化体和掺加煅烧明矾的天然硬石膏水化

表 1 掺加不同激发剂的硬石膏的水化率

Table 1 Hydration rate of anhydrite with different activators

激发剂	样号	体积/%	水化率/%								
			1 h	3 h	6 h	1 d	2 d	3 d	7 d	14 d	28 d
—	—	0	0	1.33	2.57	4.93	8.53	10.75	16.55	20.73	27.37
K ₂ SO ₄	A1	0.5	4.13	8.72	12.37	23.73	28.91	29.99	34.82	38.5	43.23
	A2	1	4.28	9.41	12.76	29.50	30.57	31.22	35.51	39.21	45.64
	A3	1.5	4.01	8.06	10.30	19.01	24.62	26.42	29.27	35.73	39.20
CaO	B1	3	1.21	2.52	3.24	11.97	20.21	28.66	29.87	35.39	42.63
	B2	5	3.56	5.11	7.44	13.82	20.24	31.20	33.31	40.21	47.49
	B3	8	5.18	6.89	6.98	13.72	20.58	30.57	31.22	37.47	44.18
FeSO ₄ ·7H ₂ O	C1	0.5	4.03	5.89	7.91	31.48	37.05	39.49	40.55	46.39	54.12
	C2	1	6.81	8.30	11.37	38.35	43.71	47.53	48.93	55.28	63.45
	C3	1.5	3.73	4.47	9.25	13.29	15.13	20.72	23.46	28.92	35.29
煅烧明矾	D1	1	7.60	8.30	9.18	14.61	19.19	36.16	44.63	50.36	57.97
	D2	3	7.00	8.92	9.21	18.96	51.92	52.70	57.13	64.53	71.04
	D3	5	7.20	7.52	11.12	48.30	56.88	60.37	61.99	69.14	74.32
Na ₂ C ₂ O ₄	E1	1	7.58	11.41	13.21	29.32	36.85	41.52	45.28	51.67	60.05
	E2	2	9.95	18.19	19.12	35.04	43.30	43.81	49.96	55.98	64.75
	E3	3	9.18	16.95	20.12	34.61	42.84	43.29	48.06	55.98	61.39

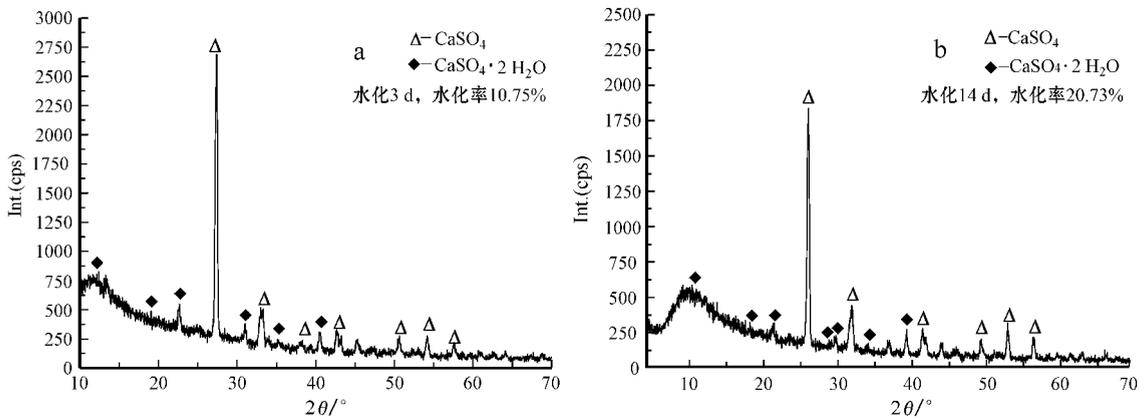


图 3 天然硬石膏水化产物的 XRD 图谱

Fig. 3 X-Ray diffraction (XRD) pattern of hydration

硬化体进行 X 射线衍射分析。

2.4.1 天然硬石膏水化硬化体

图 3 为天然硬石膏水化硬化体的 XRD 图谱。由图可以看出,天然硬石膏水化产物中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰 (PDF-2005, JSCD# 27875) 的相对强度很低,表明天然硬石膏的水化率比较低。

2.4.2 掺加煅烧明矾的硬石膏水化硬化体

以煅烧明矾作为激发剂,获得的硬石膏水化硬化体的 XRD 图谱见图 4。从图 4 可以看出, CaSO_4 的 2θ 为 27° 左右时,出现最强特征衍射峰,而 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 2θ 在 13° 左右时,出现最强特征衍射峰。

通过比较,发现掺加煅烧明矾的硬石膏水化产物中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰的相对强度较天然硬石膏水化硬化体中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰明显增强,表明水化率有了明显的提高;固定掺量时,随着水化龄期的延长, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰的相对强度逐渐增强,而 CaSO_4 特征峰的相对强度逐渐减弱(图 4),表明随着水化龄期的延长,硬石膏水化产物中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的量逐渐增加,而 CaSO_4 的量逐渐减少;掺加不同掺量煅烧明矾的硬石膏经过不同的水化龄期后,其衍射峰相对强度出现差异,当固定水化龄期时,随着掺量的增加,硬石膏水化产物中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰的相对强度相对于 CaSO_4 特征峰的相对强度也逐渐增强(图 4),即水化率明显提高。

2.5 激发剂煅烧明矾对硬石膏水化硬化体微观结构的影响

图 5 为未加煅烧明矾的硬石膏水化硬化体的

SEM 图像。结果表明,在没有加激发剂时,生成的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体量很少,硬化体中尚有大量未水化的 CaSO_4 颗粒,硬化体结构较为疏松,晶粒大小不均匀,粗大型尺寸的晶粒较多,形状也不规则。

图 6 为加入 5.0% 煅烧明矾的硬石膏水化硬化体的 SEM 图像。分析结果表明,加入煅烧明矾后,硬化体中未水化的 CaSO_4 颗粒少,硬化体结构较为致密, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体表面光滑,晶粒大多呈短柱状,尺寸、形状和排列都比不加激发剂的要规则得多,表明煅烧明矾可以使 CaSO_4 晶粒细化,微观结构显著改善。

3 结论

(1) 实验中所用的激发剂均能使硬石膏水化硬化进程加快,水化率提高。其中以 5.0% 煅烧明矾的激发效果最好, 28 d 水化率可达到 74.32%。

(2) 天然硬石膏本身具有潜在的水化活性,但水化活性比较差,水化硬化比较慢,并且生成的二水石膏晶体小且形状不规则,大多呈粗短或板状,晶体相互搭接程度很低,硬化体结构较为疏松。

(3) 激发剂煅烧明矾可以改善硬石膏水化硬化体的微观结构,使水化产物晶体尺寸细化,改变了二水石膏晶体生长习性,晶体间相互搭接程度增大,搭接密实,硬石膏硬化浆体结构较为致密。

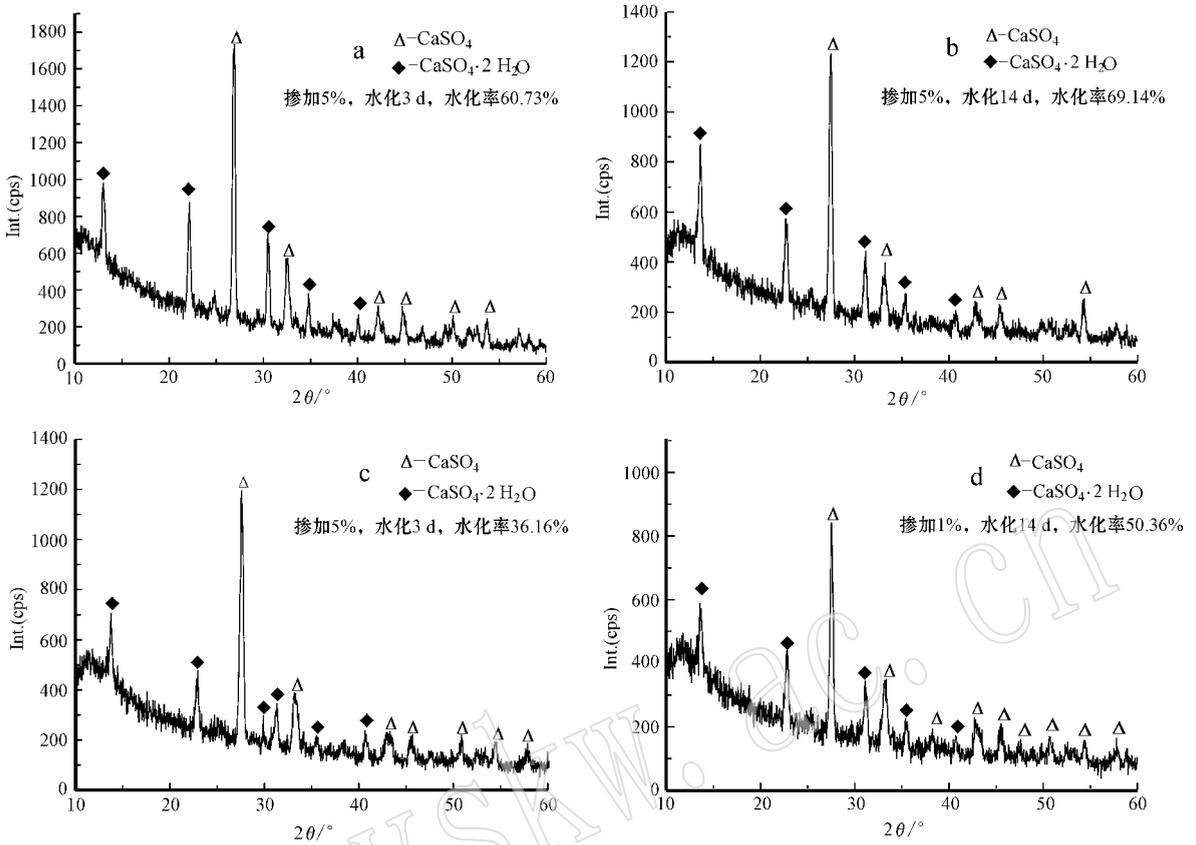


图 4 掺加煅烧明矾的天然硬石膏水化产物的 XRD 图谱

Fig. 4 X-Ray diffraction (XRD) pattern of hydration with calcined alum

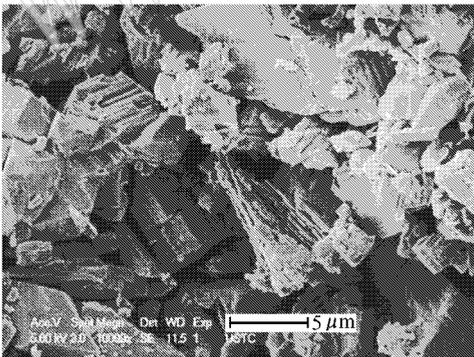


图 5 未加激发剂的水化产物的 SEM 图片

Fig. 5 SEM photograph of hydration without activator

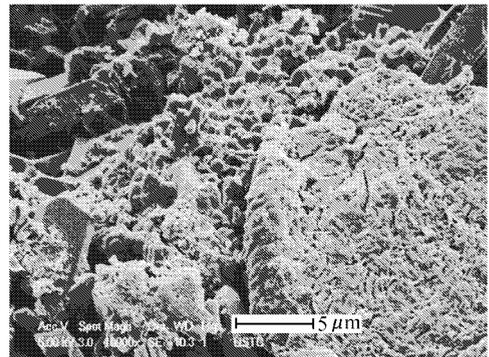


图 6 加入 5.0% 煅烧明矾的水化产物的 SEM 图片

Fig. 6 SEM photograph of Hydration with 5.0% calcined alum

References

Bai Leng , Peng Jiahui , Zhang Jianxin , *et al.* 2008. Study on hydration and hardening of natural anhydrite[J]. Non-Metallic Mines , 31(4) : 1~3(in Chinese).

Chen Yan , Yue Wenhai and Dong Ruolan. 2003. Gypsum Building Materials[M]. Beijing : China Building Material Industry Publishing

House , 1~4(in Chinese).

Hajjoui A E and Murat M. 1987. Strength development and formation rate : investigation on anhydrite bin-ders[J]. Cement and Concrete Research , 17(5) : 814~820.

Hu Xingke. 1988. Hardening of calcined alum and part[J]. New Building Materials , (11) : 9~11(in Chinese).

Ji Jianxin , Lin Fanghui , Peng Jiahui , *et al.* 1999. Natural anhydrite plastering material[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University , 21

(1): 52~55 (in Chinese).

Leimen G. 1989. Influence of various retarders on the crystallization and strength of plaster of Paris [J]. Zement-Kalk-Gips, 42(5): 229 ~ 232.

Murat M, Hajjouji A E and Comel C. 1987. Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrite with water. role of foreign cations in solution [J]. Cement and Concrete Research, 17(4): 633~639.

Singh N B. 2005. The activation effect of K_2SO_4 on the hydration of anhydrite Gypsum, $CaSO_4 \cdot H_2O$ [J]. American Ceramic Society, 88(1): 196~201.

Wang Jinhua. 2006. Anhydrite characteristics and prospects of the development and application of resources [J]. Development Guide to Building Materials, (6): 41~44 (in Chinese).

Yuan Runzhang. 1996. Cementitious Materials [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 15~16 (in Chinese).

Yue Wenhai and Zhao Qingnan. 1988. Study of the thermodynamics during the process of hydration and hardening of the anhydrite [J]. Journal of Wuhan University of Technology, (3): 283~285 (in Chinese).

П П Будников. 1963. Research and Application of Gypsum [M]. Bei-

jing: China Industry Publishing House, 5~77 (in Chinese).

附中文参考文献

白冷, 彭家惠, 张建新, 等. 2008. 天然硬石膏水化硬化研究 [J]. 非金属矿, 31(4): 1~3.

布德尼柯夫. 1963. 石膏的研究与应用 [M]. 北京: 中国工业出版社, 5~77.

陈燕, 岳文海, 董若兰. 2003. 石膏建筑材料 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1~4.

胡兴珂. 1988. 天然无水石膏的硬化及其制品 [J]. 新型建筑材料, (11): 9~11.

季建新, 林芳辉, 彭家惠, 等. 1999. 天然硬石膏粉刷材料 [J]. 重庆建筑大学学报, 21(1): 52~55.

王锦华. 2006. 硬石膏特点及资源的开发应用前景 [J]. 建材发展导向, (6): 41~44.

袁润章. 1996. 胶凝材料学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 15~16.

岳文海, 赵青南. 1988. 硬石膏水化硬化过程中的热力学研究 [J]. 武汉工业大学学报, (3): 283~285.

中国矿物岩石地球化学学会第 13 届学术年会即将召开

为充分展示、交流和总结我国矿物学、岩石学与地球化学研究领域的最新研究成果, 进一步促进我国地球科学的发展与整体学术水平的提高, 中国矿物岩石地球化学学会第 13 届学术年会将于 2011 年 4 月 6 日~9 日在广州召开。

会议主题: 矿物学岩石学地球化学研究新进展

主办单位: 中国矿物岩石地球化学学会

承办单位: 中国科学院广州地球化学研究所、中国科学院地球化学研究所

协办单位: 广东省矿物岩石地球化学学会、广东省地质学会

本次年会由会议研讨和会后野外地质考察两部分组成。研讨专题有: 深俯冲地壳的化学变化与差异折返; 大陆岩石圈: 火山、岩浆作用与深部动力学过程; 成岩成矿机理的实验与计算地球化学约束; 地质过程中的流体地球化学行为及其作用; 矿床地球化学; 矿物科学与工程(包括: 矿物的形成与演化、矿物的界面作用与环境响应、矿物材料与加工工艺、矿物学新技术与新方法); 石油、天然气藏成藏过程的定性定量重建; 煤层气地球化学; 环境地球化学; 环境污染及其控制原理与技术; 海底沉积过程; 资源形成与环境变化; 非传统同位素的理论、分析方法和应用; 稳定同位素技术与应用(国际交流); 地球化学分析测试新方法及其应用; 沉积地球化学。野外地质旅行考察丹霞地貌或海岛地质。

会议联系人: 喻晓冰, kepu@gig.ac.cn, 联系电话: 020-85290206, 13632298325。