

文章编号:1674-2869(2017)05-0415-05

高强石膏的制备工艺研究

邓 召^{1,2}, 杨昌炎^{1,2*}, 余 洋^{1,2}, 周 盼^{1,2}, 丁一刚^{1,2}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

摘 要:以天然石膏为原料采用加压水热法制备高强石膏,考察了水热温度、水热时间、膏水质量比和干燥温度对高强石膏力学性能的影响.利用X射线衍射对不同条件下制备得到的高强石膏进行物相和结晶度分析,得出了天然石膏制备高强石膏最佳工艺.结果表明:在水热温度为120℃~150℃时,高强石膏抗压强度随着水热温度的升高而减小;在水热温度120℃条件下,膏水质量比的增加使高强石膏抗压强度呈先增加后减小的变化趋势;水热时间、干燥温度对高强石膏的抗压强度影响较小;水热温度120℃、水热时间1 h、膏水质量比50%、干燥温度110℃的条件下制备出的高强石膏抗压强度达到42.41 MPa,符合高强石膏JC/T 2038-2010强度标准.

关键词:天然石膏;高强石膏;加压水热法;抗压强度

中图分类号:TQ177.3⁺2 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.002

Preparation Technology of High Strength Gypsum

DENG Zhao^{1,2}, YANG Changyan^{1,2}, YU Yang^{1,2}, ZHOU Pan^{1,2}, DING Yigang^{1,2}*

1. School of Chemical and Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

Abstract: High strength gypsum was prepared by pressurized-hydrothermal method, using nature gypsum as raw materials. Effects of hydrothermal temperature and time, the mass ratio between gypsum and water, and drying temperature on mechanical properties of high strength gypsum were investigated. The phase and crystallinity of high strength gypsum prepared under different conditions were characterized by X-ray diffraction. The optimum technology of preparing high strength gypsum was obtained by nature gypsum. The results show that, the compressive strength of high strength gypsum decreases with the hydrothermal temperature rising from 120℃ to 150℃, the compressive strength of high strength gypsum increases first and then decreases with the mass ratio of gypsum/water increasing when hydrothermal temperature keeps at 120℃. However, the hydrothermal time and drying temperature have little effect on the compressive strength of high strength gypsum. The compressive strength of high strength gypsum can reach 42.41 MPa at hydrothermal temperature of 120℃, hydrothermal time of 1 h, mass ratio of gypsum/water of 1:1, and drying temperature of 110℃, conforming to the standard JC/T 2038-2010.

Keywords: nature gypsum; high strength gypsum; pressurized-hydrothermal method; compressive strength

收稿日期:2016-12-31

作者简介:邓 召,硕士研究生. E-mail:279711231@qq.com

*通讯作者:杨昌炎,博士,教授,硕士研究生导师. E-mail:yichy1969@163.com

引文格式:邓召,杨昌炎,余洋,等. 高强石膏的制备工艺研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(5): 415-419, 426.

DENG Z, YANG C Y, YU Y, et al. Preparation technology of high strength gypsum [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5): 415-419, 426.

石膏作为三大胶凝材料之一,在建筑材料、模型模具、医学等领域有着重要应用^[1].石膏制品的主要原料是半水石膏,其又分为 α 半水石膏即高强石膏和 β 半水石膏,由于制备工艺的不同使得 α 半水石膏有着比 β 半水石膏更为致密的晶体结构,半水石膏的结晶形态是影响其制品强度的关键因素,因此 α 半水石膏的力学强度远高于 β 半水石膏^[2-3],近年来其制备研究和应用开发受到了广泛的关注.目前,制备 α 半水石膏主要有蒸压法^[4]、加压水热法^[5]和常压盐溶液法^[6].蒸压法对反应釜的有效体积的利用率不高,并且添加转晶剂转晶效果不明显^[7];盐溶液法是与大气相通高温下制备得到的含有部分 β 半水石膏,产品质量参差不齐^[8-9];加压水热法能够通过添加转晶剂有效的控制晶体

生长,制备出的 α 半水石膏性能更好,具有潜在的市场价值,市场前景广阔,是高强石膏制备技术趋势^[10-11].目前国内外对蒸压法和盐溶液法工艺研究较多,而加压水热法制备高强石膏的工艺研究存在不足,且制备原料多采用工业副产石膏^[12],使用高品质天然石膏制备高强度石膏并完善和改进现有的加压水热法工艺具有重要的实际意义.

1 实验部分

1.1 原料

天然石膏来自湖北应城,原料天然石膏化学成分见表 1,X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)见图 1,晶体形貌见图 2.

表 1 天然石膏化学组成(质量分数/%)

Tab.1 Chemical composition of nature gypsum(mass fraction /%)

CaO	SO ₃	SiO ₂	结晶水	附着水
calcium oxide	sulfur trioxide	silicon dioxide	crystal water	adhesive water
32.20	45.26	0.65	20.34	0.074

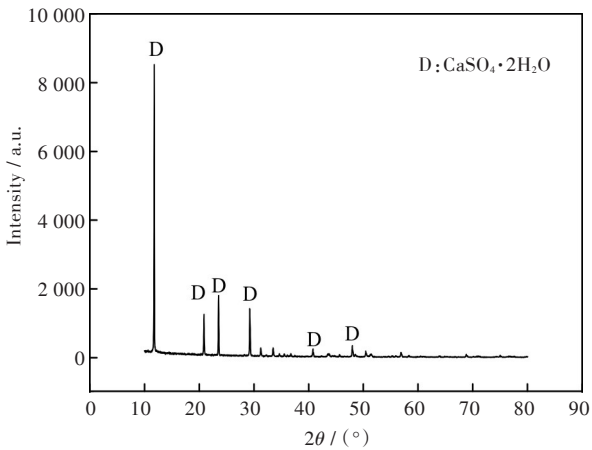


图 1 天然石膏 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of nature gypsum

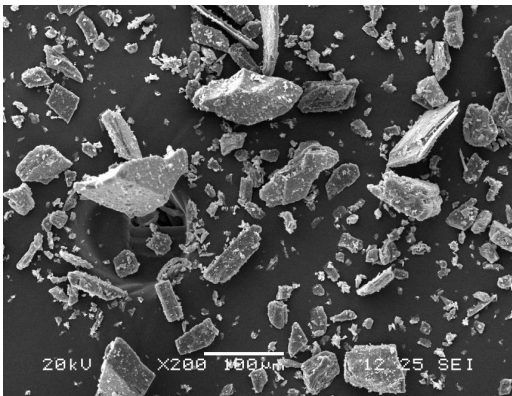


图 2 天然石膏 SEM 图

Fig. 2 SEM image of nature gypsum

原料石膏 XRD 图中均为二水石膏衍射峰,没有杂峰,原料成分较纯;通过 SEM 图可知,原料石膏晶体形貌呈块状或片状,大小层次不齐,不规整.

1.2 实验方法

1.2.1 高强石膏的制备 天然石膏经粉碎过筛分样筛筛得粒径小于 145 μm 粉料备用,添加适量的备用原料石膏和水按一定比例混合,搅拌均匀后倒入高压反应釜中,在一定温度、压力下反应数小时后,过滤,滤饼于一定温度下烘干、粉磨得高强石膏粉.

1.2.2 结晶水含量的测定 石膏结晶水质量分数测定依据 GBT17669.2-1999《建筑石膏结晶水含量的测定》标准进行测定.

1.2.3 检测分析

1) 用 PA Nalytical 生产的 XRD 仪(D max 2500PC),把制得的 α 半水石膏样品进行物相和结晶度分析;

2) 取少量原料石膏在温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱内烘 2 d,烘干后的样品喷金,进行扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析,观察其晶体形貌;

3) 对原料石膏进行 TG-DTA 测试,分析其脱水过程;

4) 把制备好的 α 半水石膏粉与一定量的水混合于 20 mm \times 20 mm \times 20 mm 石膏模块成型,用 WDW-200 型微机控制电子式万能材料试验机对

其进行抗压强度测试。

2 结果与讨论

2.1 水热温度对 α 半水石膏结晶性能的影响

将天然石膏进行 TG-DTA (thermogravimetric analysis-differential thermal analysis,热重分析-差重分析)测试,分析其整个脱水过程,探究出天然石膏脱水形成半水石膏的温度范围,结果见图 3。

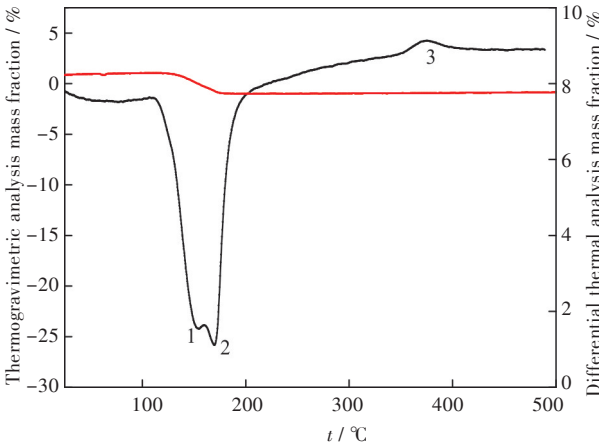


图3 天然石膏的TG-DTA图
Fig. 3 TG-DTA curves of nature gypsum

分析原料石膏 TG-DTA 图,DTA 曲线中出现 3 处峰,1 处为二水石膏脱水形成半水石膏、开始脱水的温度大概在 117 °C 左右,2 处是半水石膏进一步吸热脱水成无水石膏,温度在 170 °C 左右,3 处为 HICaSO_4 向 IICaSO_4 转变,发生在 380 °C 左右^[13-14],水热温度必须大于二水石膏转化为半水石膏的温度,同时应小于转化为无水石膏的温度,由此可知制备 α 半水石膏的温度范围 120 °C~170 °C。二水石膏脱水温度在 117 °C,因此选取水热温度 120 °C、130 °C、140 °C、150 °C,按照上述试验方法制得高强石膏粉,对产品进行 XRD 分析,结果见图 4。

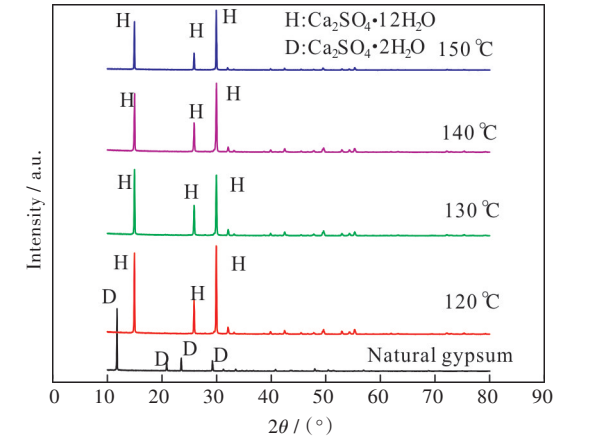


图4 不同温度下 α 半水石膏 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of α-hemihydrate gypsum at different hydrothermal temperatures

根据图 4,将 XRD 数据与半水石膏标准 PDF 卡片 41-0224 对比,反应温度在 120 °C~150 °C 得到的样品均为 α 半水石膏,产品均为半水石膏随着温度升高衍射峰逐渐减弱,120 °C 时衍射峰强度最大、峰窄,说明此时 α 半水石膏结晶度最高,各个晶面发育完整,晶粒粗大;而后随着温度升高,二水石膏溶解转化速率和晶体生长发育速率不平衡,导致晶体发育不完整,衍射峰减弱。

2.2 膏水比对 α 半水石膏结晶性能的影响

固定水热温度 120 °C,选取膏水质量比 30%、40%、50%、60%,按照上述试验方法制得 α 高强石膏粉,对产品进行 XRD 分析,结果见图 5。

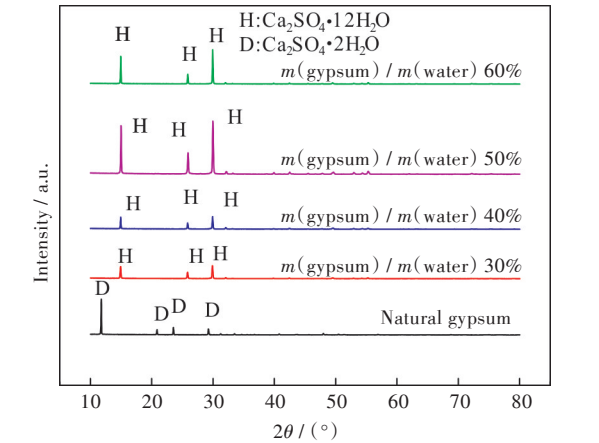


图5 不同膏水比下 α 半水石膏 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of α-hemihydrate gypsum at different gypsum/water ratios

从图 5 可以看出,与原料石膏衍射峰对比,不同条件下反应得到的产品衍射峰都为 α 半水石膏衍射峰,说明二水石膏全部转化成 α 半水石膏,随着膏水比的增加,α 半水石膏衍射峰先增强后减弱,膏水质量比 50% 时 2θ 为 14.952 4°、25.880 4°、29.952 8°、55.308 3° 对应的峰值高于其他样品,说明此时 α 半水石膏结晶度最好,晶体发育较其他完整,晶体排列规则。膏水比为 30%、40% 时由于液相水过多,容易形成浆料的泌水现象^[15],导致膏料堆积紧密,从而石膏粉粒之间的传热受阻,结晶动力不够导致结晶不完善,晶体发育不够完整;当膏水比过大,含水量较小时,料浆内部液相小,使得离子迁移速度缓慢,从而影响 α 半水石膏晶体生长发育。

2.3 水热时间的影响

固定水热温度 120 °C、膏水质量比 50%,对水热反应 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h、所制得的石膏产品做结晶水含量测定,半水石膏理论结晶水质量分数 6.21%,结果见图 6。

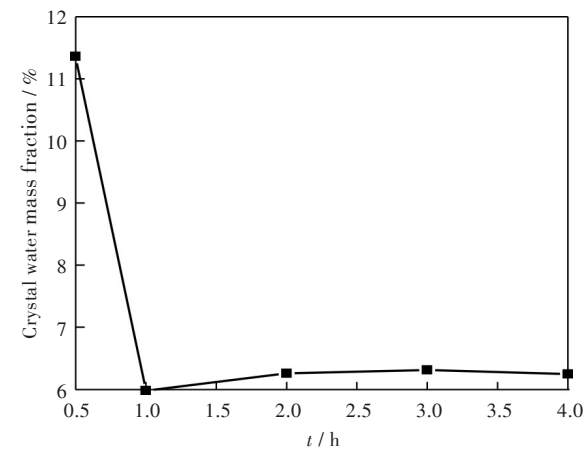


图 6 不同水热时间下 α 半水石膏结晶水质量分数
Fig. 6 Crystallization water mass fractions of α -hemihydrate at different hydrothermal times

由图 6 可看出水热 0.5 h 结晶水质量分数接近 11.36% 远大于半水石膏理论结晶水含量 6.21%，可能的原因是由于水热时间短，二水石膏未能脱水完全，只有部分结晶析出半水石膏，造成未析晶完全，1 h 及更长的水热时间反应才彻底，得到结晶水质量分数接近 6.21%，说明至少反应 1 h，二水石膏才能全部转换为半水石膏，考虑到资源的节约利用，水热时间选取 1 h。

2.4 干燥温度的影响

固定水热温度 120℃、膏水比 50%，水热时间 1 h，所制备的样品在 100℃、110℃、120℃、130℃ 条件下干燥 2 h，所得石膏产品做结晶水质量分数测定，半水石膏理论结晶水质量分数 6.21%，结果见图 7。

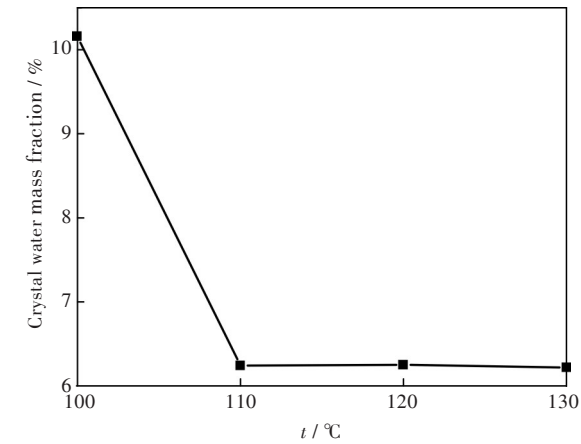


图 7 不同干燥温度下 α 半水石膏结晶水质量分数
Fig. 7 Crystallization water mass fractions of α -hemihydrate at different drying times

由图 7 可知，干燥温度在 100℃ 下烘干 2 h，测得产品结晶水质量分数为 10.15%，远大于 6.21%，说明此时制备得到的产品不纯，含有部分二水石膏，可能制备得到的 α 半水石膏在 100℃ 条件下干

燥，水分来不及干燥完全，半水石膏吸水后向二水石膏形态转化，即干燥温度过低，粘附在石膏表面的水分与高强石膏接触时间变长，导致半水石膏吸水生成二水石膏，提高烘干温度，在烘干温度在 110℃ 时产品结晶水含量维持在 6.21% 左右，说明在此温度下能短时间内充分干燥粘附在石膏表面的水分，保持产品在半水石膏形态，继续提高烘干温度，产品结晶水质量分数在 6.21% 左右，考虑到资源的节约利用，干燥温度选取 110℃。

2.5 工艺参数对石膏力学性能的影响

在上述不同条件下反应制得的 α 半水石膏粉分别与一定量水混合水化硬化后对其硬化体进行抗压强度测试，其结果如图 8 所示。

由图 8 可见，120℃ 制得的高强石膏抗压强度最大为 42.37 MPa，随着水热温度的提高，石膏抗压强度逐渐降低。由图 9 可知，膏水比从 30% 至 60%，所制得高强石膏抗压强度先增后减小，膏水比为 50% 抗压强度最大，为 42.39 MPa，综合分析可知，高强石膏抗压强度与其晶体结晶度的完整和发育状况有着密切的联系，如图 4~图 5 所示，120℃、膏水质量比 50% 时衍射峰相对较大，较宽，说明此条件下晶体的发育最为完整，结晶度较高，晶体粗大，晶体之间空隙减少，水化后抗压强度较大。如图 10，水热时间 0.5 h 所得石膏抗压强度是 1 h 的一半，说明此时产品不是纯的 α 半水石膏，含有部分未脱水反应完全的二水石膏，水热时间达到 1 h，二水石膏脱水反应充分，抗压强度基本不变化为 42.41 MPa。由图 11 可知，干燥温度为 100℃ 下，产品未干燥充分而大多转化为二水石膏形态，成型后抗压强度只有半水石膏成型后强度的一半，110℃ 或更高的干燥温度下得到的均为干燥充分的产品，其抗压强度基本一样，说明干燥温度对高强石膏抗压强度影响较小。

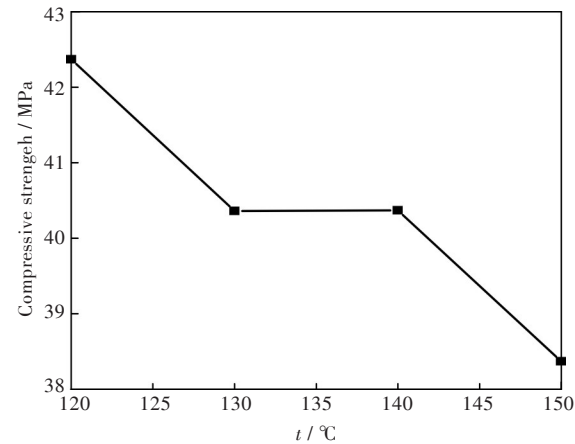


图 8 水热温度对石膏抗压强度的影响
Fig. 8 Effects of hydrothermal temperature on compressive strength of gypsum

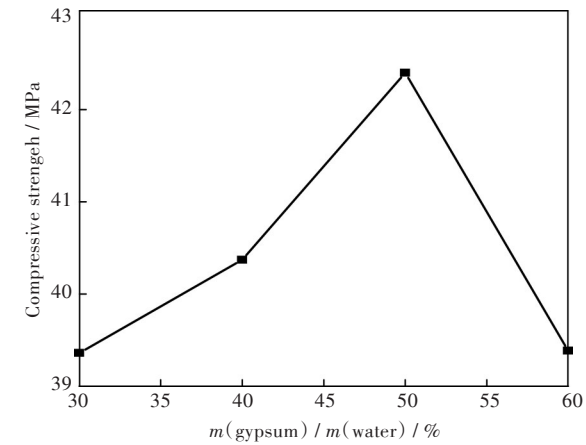


图9 膏水比对石膏抗压强度的影响

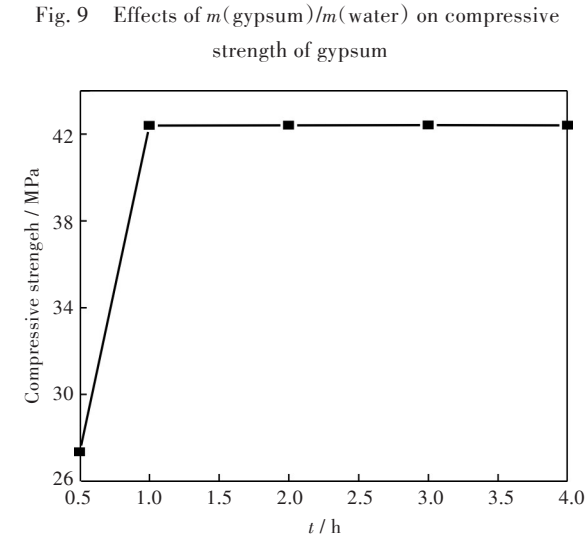


图10 水热时间对石膏抗压强度的影响

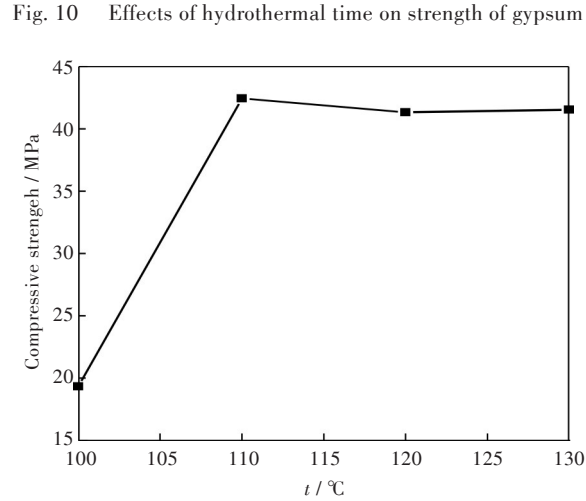


图11 干燥温度对石膏抗压强度的影响

Fig. 11 Effects of drying temperature on compressive strength of gypsum

3 结 语

1)由天然石膏通过加压水热法制备高强石膏最佳工艺参数:水热温度 120 ℃,水热时间 1 h,膏水质量比 50 %,干燥温度 110 ℃;

2)在水热温度为 120 ℃~150 ℃时,高强石膏抗压强度随着水热温度的提高而减小,在最佳水热温度条件下,膏水比的增加使高强石膏抗压强度呈先增加后减小的趋势,水热时间、干燥温度对高强石膏影响较小,在最佳工艺条件下制备得到高强石膏抗压强度达到 42.41 MPa;

3)高强石膏晶体结晶度与其宏观抗压强度有关,晶体结晶度越高,发育就越完整,其水化后,晶体与晶体之间相接越紧密,从而使石膏内部空隙变小,抗压强度增大.

参考文献:

[1] 汪浩. 硝酸钙溶液中脱硫石膏制备 α -半水石膏及硫酸钾的作用[D]. 杭州:浙江大学,2015.

[2] 张佩聪. α 、 β 半水石膏的 X 射线衍射特征研究[D]. 成都:成都理工学院,1998.

[3] 唐明亮,郑海,沈裕盛,等. α 半水石膏水热法制备工艺参数对颗粒粒度特性影响探讨[J]. 混凝土与水泥制品,2015(7):71-74.

TANG M L, ZHENG H, SHEN Y S, et al. Effect of process parameters on particle size characteristics of α hemihydrate gypsum [J]. Concrete and Cement Products, 2015(7):71-74.

[4] 赵青南,陈少雄,岳文海. 蒸压法生产高强石膏粉的工艺参数研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,1995(6):40-42.

ZHAO Q N, CHEN S X, YUE W H. Study on processing parameters of high strength gypsum powder produced by autoclave method [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 1995(6):40-42.

[5] 沈金水. 磷石膏加压水热法制备高强石膏工艺及转晶研究[D]. 南京:南京工业大学,2016.

[6] 欧雪娇,张春桃,李雪伟,等.常压溶液法磷石膏中可溶杂质去除规律的分析研究[J]. 应用化工, 2017, 46(7):1313-1317.

OU X J, ZHAGN C T, LI X W, et al. Study on impurities removal patterns in phosphogypsum in solution method under atmospheric pressure [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(7):1313-1317.