

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

唐明亮^{1,2}, 郑海², 沈裕盛¹, 沈晓冬¹, 刘宝²

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009;

2. 南京工业大学东海先进硅基材料研究院, 东海 222300)

摘要: 粒度分布是高性能 α 半水石膏重要的颗粒特性, 影响着半水石膏的标准稠度需水量和硬化浆体微结构。文章探讨了 α 半水石膏水热法制备过程中工艺参数对石膏粒度分布和转化时间的影响。结果表明: 搅拌速率是影响 α 半水石膏粒度分布的最主要因素, 随着搅拌速率提高, 二次成核速率呈指数增加。转化温度升高有利于半水石膏细度的降低和转化时间的缩短, 但是, 随着转化温度升高半水石膏细度变化幅度降低。浆体固液比与半水石膏细度呈反比, 不利于制备细小的半水石膏颗粒, 但它对于提升产品的产率, 降低单位质量产品能耗具有重要意义。

关键词: α 半水石膏; 粒度分布; 工艺参数

Abstract: The particle size distribution is an important particle characteristic for α -hemihydrate gypsum with high performances, and affects the water requirement of cement standard consistency of hemihydrate gypsum and the micro-structure of hardened gypsum paste. The influence of technical parameters on particle size distribution and conversion time in preparing process for α -hemihydrate gypsum. The results show that the stirring speed is the most important factor for affecting the particle size distribution of α -hemihydrate gypsum, the second nucleation rate shows exponential growth with the increasing of stirring speed. The increasing conversion temperature is beneficial for the decreasing of fineness of hemihydrate gypsum and the shortening of conversion time. However, the changing range of fineness of hemihydrate gypsum is decreased with the raising conversion temperature. The solid-liquid ratio is inversely to fineness of hemihydrate gypsum, which is not benefit for preparing fine hemihydrate gypsum particles, however, the solid-liquid ratio can improve of productivity, and the energy consumption for per unit products is decreased.

Key words: α -hemihydrate of calcium sulfate; Particle size distribution; Process parameters

中图分类号: TU528 文献标识码: A 文章编号: 1000-4637(2015)07-00-04

0 前言

石膏及其制品有着悠久的历史, 并且, 现今仍作为一种重要胶凝材料, 不仅用于建材生产^[1], 在模型模具制备和 3D 打印等先进制造领域也有着重要应用^[2]。半水石膏是制备石膏制品的原材料, 有 α 半水石膏(高强石膏)和 β 半水石膏(建筑石膏)两种晶态。 α 半水石膏由于具有 β 半水石膏数倍的力学强度, 近年来其制备研究和应用开发受到广泛关注^[3-5]。

α 半水石膏制备工艺中, 水热法工艺最具市场潜力, 制备的半水石膏性能最好, 一直是研究热点。

该工艺能够自由调控半水石膏的颗粒形貌, 使得制品抗压强度可以高达 50MPa 以上。但是, 目前大部分研究还局限于 α 半水石膏颗粒形貌的调控^[6-8], 而对于半水石膏粒度特性等关注较少。这导致制备的 α 半水石膏形貌理想但颗粒粗大, 需要进行适度粉磨以优化颗粒级配降低标准稠度需水量, 使得制备过程中严格的颗粒形貌控制失去一定意义。这样的半水石膏也难以满足 3D 打印技术等对石膏类粉体耗材超细、大流动性等苛刻要求。另外, 颗粒粗大的半水石膏比表面积小, 溶解速率和水化速率相对都比较慢, 水化过程液相过饱和度不大, 使得水化生成的二水石膏颗粒粗大, 颗粒间交叉搭接程度低, 硬化浆体结构差, 强度相对较低^[9]。

本研究以电厂脱硫石膏为原料, 探讨了 α 半水石膏水热法制备工艺参数对半水石膏粒度特性以及反应转化时间的影响, 可为超高强半水石膏以及

基金项目: 国家建筑材料行业科技创新计划项目(2013-M4-3); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT1146); 江苏高校优势学科建设工程项目(2011-6); 国家科技支撑计划课题(2014BAL03B00)。

超细 3D 打印石膏粉等的快速高效制备提供技术方面的指导。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

二水石膏为连云港市新浦热电厂脱硫石膏,晶习转变剂、结晶促进剂均为化学纯,实验用水为自来水。

试验主体设备为 25L 反应釜,温度控制精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$;辅助设备为三足式离心机(滤袋 3000 目)、循环水真空泵和鼓风干燥箱;检测分析设备为体视显微镜和激光粒度分析仪(马尔文 mastersize 2000)。

1.2 α 半水石膏制备分析

按照一定固液比(二水石膏质量与水质量比值)将水和脱硫石膏先后加入反应釜,反应釜的填充度为 80%,加入晶习转变剂和结晶促进剂。其中,晶习转变剂用于调控晶体形貌,结晶促进剂主要通过促进晶体成核以降低转化温度。密闭反应釜,保持恒定搅拌速率并快速升温至指定温度。当温度升至相转变开始温度(115°C)时开始计时,温度升到预定反应温度后,进行保温。按照一定时间间隔通过取液管进行取样,所取样品通过真空泵快速抽滤脱水并以酒精固化后在 100°C 温度下快速干燥。利用体视显微镜观察样品,当不规则颗粒全部转化为规则晶体时即为反应结束时间。将制得的晶浆通过下出料口卸入离心机内脱水、酒精固化,并迅速放入烘箱干燥。对制得的半水石膏进行粒度测试和结晶水分析确定粒度分布、比表面积以及转化时间。实验参数见表 1。

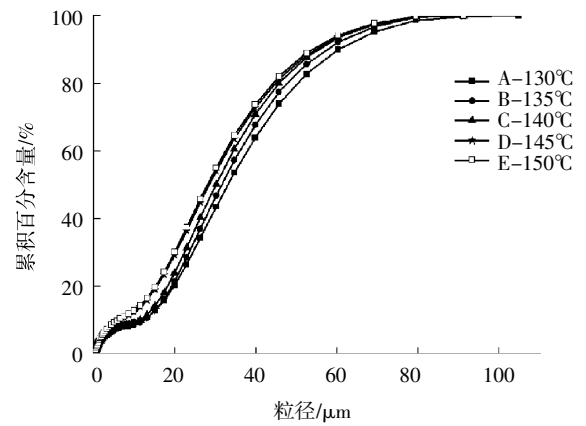
表 1 实验参数

编号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	转速/ rpm	固液比
A	130	400	1:1
B	135	400	1:1
C	140	400	1:1
D	145	400	1:1
E	150	400	1:1
F	130	150	1:1
G	130	300	1:1
H	130	500	1:1
I	135	400	1:1.5
J	135	400	1:0.5

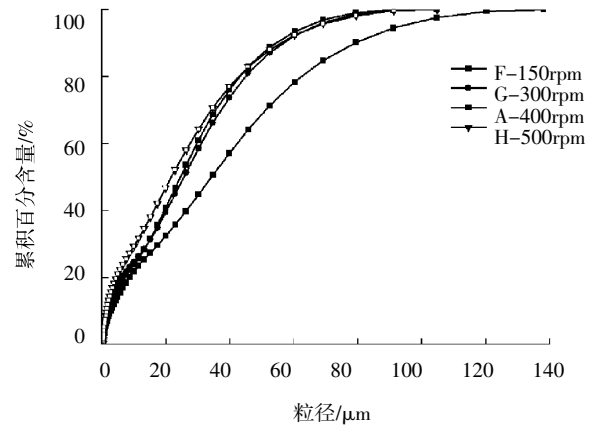
2 实验结果与讨论

实验结果见图 1 和表 2。

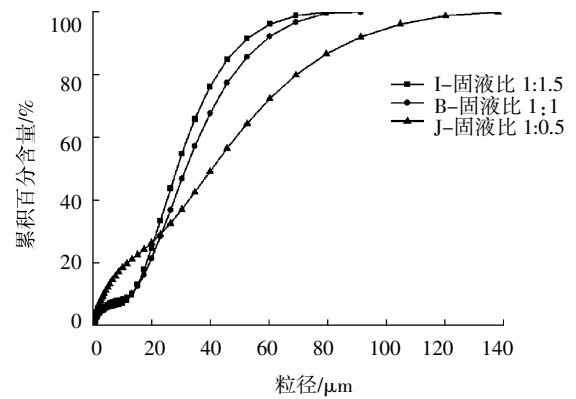
2.1 转化温度对半水石膏粒度的影响



(a) 转化温度



(b) 搅拌速率



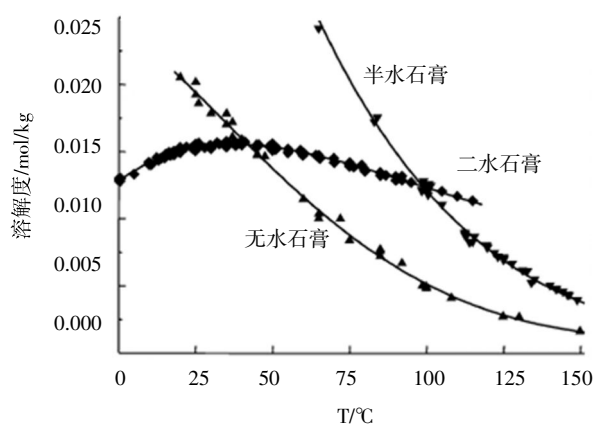
(c) 浆体固液比

图 1 制备工艺参数对半水石膏粒度影响

通过图 1 和表 2 可以看出,转化温度升高,半水石膏晶体的最大粒径及细度都降低,但是,变化幅度不大。如,当温度从 130°C 升高到 150°C 时, $d_{0.5}$ 只降低了 $5.00\mu\text{m}$ 。特别是,温度升高到 145°C 时,继续升温细度几乎没变,粒度分布曲线基本重合。这主要是由于根据硫酸钙各相溶解度曲线(图 2),随着温度升高,半水石膏溶解度降低并且与二水石膏溶解度差增大,半水石膏过饱和度相应提高,使得半水石膏一次成核速率增大。此外,温度升高,过饱

表2 实验结果

编号	d0.1 /μm	d0.5 /μm	d0.9 /μm	D(3,2) /μm	D(4,3) /μm	比表面积 /(m ² /g)	反应时间 /min
A	11.9	33.0	60.3	10.8	34.7	0.553	90
B	12.7	31.5	57.1	11.2	33.5	0.536	70
C	11.5	30.1	55.0	10.7	31.7	0.563	55
D	6.4	28.4	54.4	9.0	30.2	0.667	50
E	6.0	28.0	53.7	9.0	29.7	0.671	45
F	15.5	66.4	124.5	16.7	70.2	0.359	110
G	9.8	42.0	73.9	11.7	43.4	0.514	100
H	1.5	21.7	55.5	4.6	25.4	1.320	95
I	13.2	28.4	50.6	11.2	30.1	0.534	70
J	3.6	40.5	86.2	7.3	43.3	0.817	85

图2 0~150 °C CaSO₄·2H₂O、CaSO₄·0.5H₂O 和 CaSO₄ 的溶解度曲线^[1]

和度增大也使得临界成核半径减小^[10],由于碰撞和摩擦产生的微小碎屑长大成为晶体的几率增加,二次成核速率增大。成核速率增大使得半水石膏晶体整体数量增加,粒度相应减小。但是,对于二水石膏水热法制备半水石膏这种溶液介质相变结晶反应,当温度升高到一定程度,二水石膏溶解所产生的Ca²⁺和SO₄²⁻无法满足半水石膏成核和生长所需,半水石膏的成核和生长速率就逐渐受到二水石膏溶解速率的限制。另外,根据表2,温度提高也缩短了转化时间和晶体生长时间。温度升高也使得晶体团聚的几率增大。在以上因素综合作用下,最终的晶体粒度分布变化不大。

2.2 搅拌速率对半水石膏粒度的影响

由图1和表2的实验结果可知,搅拌速率对于半水石膏晶体的粒度影响显著。特别是当搅拌速率由150rpm提高到300rpm时,晶体最大粒径相应由208.00μm大幅降低为120.00μm,d0.5由66.41μm降低为41.98μm。但是,随着搅拌速率的进一步升高,晶体细度降低幅度逐渐减小。这是因为对于工

业结晶,晶体成核的主导方式是二次成核,并且主要是通过搅拌浆与晶体之间碰撞产生的^[11]。因此,增加搅拌速率,不仅提高了二水石膏的溶解速率,还提高了晶体与搅拌浆之间、晶体与晶体之间、晶体与釜壁之间的碰撞和摩擦几率及能量,二次成核速率势必会大幅度提高。这基本符合文献^[12]中半水石膏成核速率方程 $B(t) = 2.811 \times 10^{-4} \cdot N^{6.022} \sigma^{3.999} M_T^{3.006}$ 所表达的一般规律。从以上成核速率方程中可以看出,搅拌速率指数为6.022时,搅拌速率变化必然对成核速率产生极大影响。不过,该公式主要描述的是有晶种存在条件下半水石膏的二次成核速率与搅拌速率等的关系。本文考察的反应体系一次成核和二次成核共同存在,上式不能准确反映实际成核情况。但是,毫无疑问,搅拌速率仍然是半水石膏水热法制备过程中最重要的成核速率影响因素,晶体粒度分布也必然随着搅拌速率的变化而发生明显改变。

2.3 浆体固液比对半水石膏粒度分布的影响

浆体中固液比大小对于半水石膏的制备有两方面的重要影响:一方面,固液比决定着反应釜单位体积的半水石膏生成量,相应地要制备相同质量的半水石膏,由于液相量的减少也降低了反应及烘干过程等的能量消耗;另一方面,影响半水石膏的粒度分布。浆体浓度对于产物粒度分布的作用有以下几方面:①浆体中固相含量增大,使得反应产物—半水石膏晶体颗粒与釜壁、搅拌浆以及固相颗粒之间的碰撞机率增加,晶体的二次成核速率也就相应增大;②结晶伊始,半水石膏晶体通过一次成核方式产生,在温度、过饱和度都相同的条件下,成核速率相同,成核数量随着与液相量的减少而减少;③浆体中固相含量的增加,可以使得反应液相中半水石膏过饱和度长时间处于高位,二次成核速

率和晶体生长速率都较高并且反应转化时间延长,见表2所示,并最终使得晶体的粒径范围增大。通过图1可以看出,随着浆体固相浓度的增加,产品粒度不断增大, $d_{0.5}$ 从 $28.40\mu\text{m}$ 增大到 $40.50\mu\text{m}$,最大粒径从 $91.20\mu\text{m}$ 提高到 $138.00\mu\text{m}$ 。另外,在以上粒度分析中,颗粒含量为体积含量或质量百分含量,大晶体数量对于整体粒度的分布结果有着重要的影响。如将质量百分含量粒度分布换算成晶体粒数粒度分布,结果如图3所示。从图3可以看出,随着固相含量的增加,小晶体的体积含量不断增加,这也使得晶体总数量大幅度增长,三个不同浆体固相浓度,单位质量产品的晶体粒数比值约为1.00:1.23:2.52。虽然这与文献[12]中浆体固相浓度与成核速率关系有出入,但是仍然能够说明二水石膏水热法制备半水石膏的过程中,二次成核为主要成核方式。

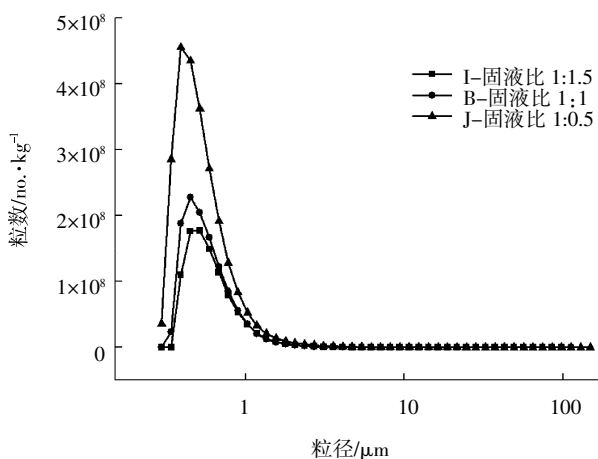


图3 不同固液比半水石膏粒数-粒度分布图

3 结论

(1) 转化温度不仅决定着半水石膏的过饱和和度,还决定着晶体的一次成核速率,影响二次成核速率。但是,转化温度过高不仅对半水石膏细度影响不大,还会增加反应过程的能耗,对于反应器的要求也有所提高。

(2) 搅拌速率对于半水石膏颗粒粒度的影响最显著,随着转速的升高,半水石膏的细度下降。搅拌速率从150rpm提高为400rpm,半水石膏粉体 $d_{0.5}$ 减小为原来的1/2。

(3) 浆体固液比基本上与半水石膏的细度成反比,但是,浆体固液比对于提升半水石膏的产率,降低单位质量产品能耗具有重要的意义。生产中需要根据对半水石膏具体的细度要求,来选择合适的浆体固液比,但是通常情况下不应超过1:1,这是因为

固相含量增大对于浆体的流动性等都会产生不利影响。

(4) 对于制备超细的半水石膏,首先在设备允许范围内,最大程度增大搅拌速率,然后综合考虑反应时间、能耗、产率等因素,选择较低的反应温度和较大的浆体固液比,就能够快速高效制备具有适宜颗粒特性的半水石膏粉体。

参考文献:

- [1] A. Elena Charola, Josef Pühringer, Michael Steiger. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials [J]. *Environ. Geol.*,2007,52:339-352.
- [2] 黄明杰,张杰.硫酸钙(石膏)在3D打印材料中的应用综述[J].*硅谷*,2014(12):85-86.
- [3] 李天文,姜四清. α -半水高强度石膏生产新工艺[J].*现代化工*,1998(2):22-24.
- [4] 曹宇.超高强石膏材料的制备及性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2006.
- [5] 赵建华,孙令文,王文忠,等. α -型高强度石膏液相法生产工艺技术与应用 [J]. *中国非金属矿工业导刊*,2008 (4):37-38,45.
- [6] 张巨松,郑万荣,范兆荣,等. α -半水石膏晶体生长习性的探讨[J]. *沈阳建筑大学学报:自然科学版*, 2008, 24(2): 261-264.
- [7] 段珍华,秦鸿根,李岗,等. 脱硫石膏制备高强 α -半水石膏的晶形改良剂与工艺参数研究 [J]. *新型建筑材料*,2008(8):2-4.
- [8] 林敏. 水热法 α -半水脱硫石膏制备工艺及转晶技术研究[D].重庆:重庆大学,2009.
- [9] Mingliang Tang, Xiaodong Shen, Hong Huang. Influence of α -calcium sulfate hemihydrate particle characteristics on the performance of calcium sulfate-based medical materials [J]. *Materials Science and Engineering C*,2010,30:1107-1111.
- [10] Allan S. Myerson. *Handbook of industrial crystallization* [M]. Butterworth-Heinemann, Boston,2002.
- [11] J. W. Mullin. *Crystallization* [M],4rd ed., Butterworth-Heinemann,London,2001.
- [12] Tang Mingliang, Shen Xiaodong, Shi Jiajun. Modeling and estimation of kinetics of seeded solvent-mediated phase transformation in a batch crystallizer [J].*Journal of Wuhan University of Technology-mater. Sci. Ed.*,2011,26(5):872-878.

收稿日期:2015-05-23

作者简介:唐明亮(1978-),男,讲师。

通讯地址:江苏省南京市新模范马路5号,南京工业大学材料学院

联系电话:13815861368

E-mail:mltang@njtech.edu.cn