

文章编号: 1000-582X(2011)10-097-06

石膏不同组份对孔隙率的影响

童明伟¹, 吴中正², 胡鹏³, 刘彬⁴

(重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044)

摘要: 通过多种方式配制石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)并测定其垂直吸水高度 h 、在水平状态下的输水速度 u 、孔隙率 η 及平均孔隙半径等物理性质, 发现多孔介质石膏的上述特性与配制方法关系极大。石膏是由 CaSO_4 加适量的水而形成 2 水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 随水量增加孔隙率增大而其强度下降。在水中加入少量柠檬酸钾配制时, 会大大改善其多孔介质性能, 垂直吸水高度、水平输水速度及孔隙率可分别达到: 120 cm、4.2 mm/min 及 69.4%, 可以作为毛细吸液芯辐射板的内填充物使用。

关键词: 石膏; 柠檬酸钾; 物理性质

中图分类号: TU528.47

文献标志码: A

Theoretical analysis and experimental study on the effect of the different components of porous medium gypsum on porosity

TONG Ming-wei¹, WU Zhong-zheng², HU Peng³, LIU Bin⁴

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: This paper uses a variety ways to prepare the gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and measured its physical properties, including vertical suction height h , the water velocity u in the horizontal state, the porosity η and the average pore radius. The results show that the way of preparation of the porous medium gypsum has great relationship with its properties. The gypsum is formed by adding some proper water into the CaSO_4 , and its porosity is increasing with the increase of the water, but the strength is decreasing. Adding a bit of potassium citrate in the water can improve the performance of the gypsum, and the vertical suction height, the water's horizontal velocity and the porosity can reach 120 cm, 4.2 mm/min and 69.4% respectively, so the gypsum can be used as the filling materials of the capillary suction liquid core radiator.

Key words: gypsum; potassium citrate; physical properties

多孔介质是由固体骨架和流体组成的一类复合介质, 其传热传质过程在自然界和人类生产、生活中广泛存在, 它构成了地球生物圈的物质基础。从科学发展的角度来看, 多孔介质的传热传质学已经渗透到了许多学科和科技领域, 包括能源、材料、化学工程、环境科学、生物技术、仿生学、医学和农业工程

等, 对科学技术的发展有着极其重要的价值和意义^[1-2]。

石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)是一种多孔的单斜晶体, 是生产石膏胶凝材料和石膏建筑制品的主要原料, 也是硅酸盐水泥的缓凝剂, 在工业和中医中应用极其广泛, 国内外在这些方面已经做出了深入和广泛

收稿日期: 2011-05-05

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAB21B02-1)

作者简介: 童明伟(1945-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事热工、传热传质和制冷空调方向研究, (E-mail)tmw1016@163.com。

的研究^[3-15]。主要是在石膏的制备过程中加入一些缓凝剂或者其他外加剂对石膏内部结构造成一定的改变,从而影响到石膏的一些物理性质,另外在医学界也做出了相应的研究,对治疗人体结石有较大的益处。但对其作为一种多孔介质用来输送能量应用在空调行业还缺乏相关性的研究。文中针对其不同的配置方式以及加入少量的柠檬酸钾来改变其物理性质,如孔隙率、垂直吸水高度、平均孔隙半径和水平输水速度等,从而能够增多其内部的毛细管,形成毛细管通道,制作成一种毛细吸液芯辐射石膏换热板,从而应用在空调行业。而且凝固石膏的这些微孔使其具有良好的湿热性,可以使水通过其内部的毛细管快速地被吸收和发散。例如在空调系统中使用这种毛细辐射换热石膏板作为末端装置,输入冷热水,使冷量或热量通过石膏板以辐射和对流的方式送入需要控制环境热状态的建筑空间中,相比常规空调系统,这种方式无吹风感,会使人感到更加舒适,如能与高效率、低能耗、环保型空调冷热源相结合,会更加节能环保,况且石膏还有价廉、工效快、精度高、仿真性强等优点,很具有使用价值,而且会大大节省投资^[16-19]。

1 实验

1.1 原材料

石膏:建筑石膏粉,细度 325 目,含 $\text{CaSO}_4 \geq 98\%$; 柠檬酸钾为分析纯 AR。石膏强度测定参照采用国际标准 ISO3051-1974《石膏灰泥力学性能的测定》。

1.2 试验方法

1)不同组份比配置。称取一定质量的石膏粉, CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数之比分别为:1:2, 1:3, 1:4, 1:5; 计算出所需水的质量见表 1。依据表 1 中的数据配置出不同摩尔数比的石膏,放入小型试验砂浆搅拌机中搅拌 2 min,待溶液成均匀、无细小颗粒的浆体后注入 $h \times w \times l = 0.6 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 200 \text{ cm}$ 的 U 型模具中,充满模具。待成型为固体后,送入锅炉房 5~6 h 烘至绝干,取其质量,减去模具质量得到绝干质量 m 。其中每个不同水分比的溶浆各用一个模具,但每个模具的质量和规格是相同的,为已知量。

2)加入 2% 的柠檬酸钾。用同样规格的模具,分别配置 1:3; 1:4, 1:5 的 3 种不同摩尔数比的石膏,只是在配置的过程中各自再加入少量的柠檬酸钾,所加质量为水质量的 2%。然后烘干,测其吸水高度,孔隙率及水平输水速度,再相互比较。具体配

置比见表 2。

表 1 试样配制比

配比编号	CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数之比
1	1 : 2
2	1 : 3
3	1 : 4
4	1 : 5

表 2 加入柠檬酸钾后试样配制比

配比编号	CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数之比	加入的柠檬酸钾量 / %
1	1 : 3	2
2	1 : 4	2
3	1 : 5	2

3)吸水高度的测量及孔隙率计算。将烘干后的 4 组石膏插入水中,测出水在每种石膏中水上升的最大高度,即石膏的吸水高度 h 。然后取其质量 m_1 ,减去绝干质量 m ,就得到吸入水的质量,从而由下列公式计算出每种石膏的孔隙率 η

$$\eta = \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{总}}} = \frac{(m_1 - m)/\rho}{hlw} \quad (1)$$

式中: h 为绝干后石膏的最大吸水高度; l 为绝干后石膏的长度; w 为绝干后石膏的宽度; ρ 为水的密度,取 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

4)水平输水速度的测量。从水平方向注入水,每 5 min 记录一下水到达的长度,总时间为 60 min。表 1 中 4 种石膏同时测定,然后表 2 中 3 种石膏再同时测定。水平输水速度是在吸水高度测完烘干后再测定。

5)平均孔隙半径 r 的测定。计算公式如下

$$r = \frac{2\sigma}{\rho gh} \quad (2)$$

式中: σ 为常温下水的表面张力系数,取 $7.28 \times 10^{-2} \text{ N/m}$; ρ 为水的密度,取 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; g 为重力加速度,取 9.8 N/kg ; h 为每种石膏的最大吸水高度, m 。

2 实验结果与讨论

2.1 不同 CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔数比配置的石膏平均孔隙半径结果

由平均孔隙半径计算公式(2)得出 4 种石膏的

平均孔隙半径,如表 3 所示,可以看出平均孔隙半径是逐渐下降的。

表 3 孔隙平均半径结果

配比编号	平均孔隙半径/ μm
1	28.0
2	18.6
3	15.5
4	13.5

2.2 不同 CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数比配置对石膏吸水高度的影响

由计算公式(2)可知,石膏的最大吸水高度和平均孔隙半径是成反比的,所以由表 3 的结果可以得出:随着水分的增多,石膏的垂直吸水高度也要增加的,从图 1 中就可看出 CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数之比为 1:5 的石膏吸水高度达到了 110 cm。而且石膏作为一种多孔介质存在着毛细驱动机制,平均孔隙半径的减小使石膏的这种驱动力提升,从而提升了水的上升高度。

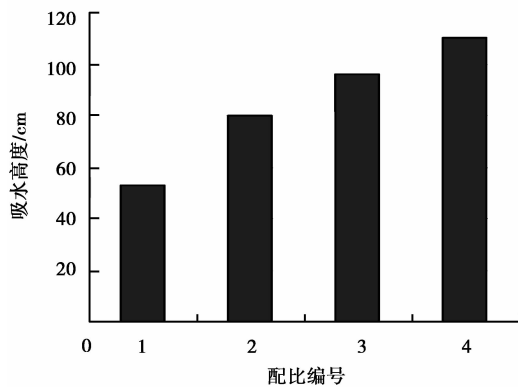


图 1 不同水份比对吸水高度的影响

2.3 不同的 CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔数比配置对石膏孔隙率的影响

根据计算公式(1)将结果在图 2 中表示,可以看出,随着水的增加,石膏孔隙率也随之增加,1 号试样的孔隙率最低,4 号试样最高,达到 66.8%。这种配制方法所用的加水量远大于了实际的需水量,随着多余水分的水化和蒸发,凝固石膏的固相体积增加,内部留下的孔隙也越来越多,而且根据其平均孔隙半径的减小,石膏本身的孔隙率就增加了。

2.4 不同的 CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔数比对石膏水平输水速度的影响

从图 3 可以很清楚地看到,加水越多的石膏,单

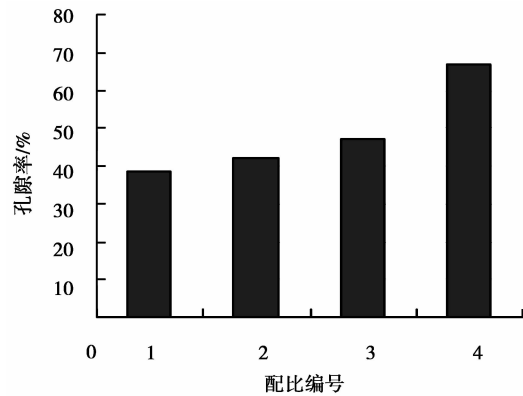


图 2 不同水份比对孔隙率的影响

位时间内输水长度就越大,而且在总的 1 h 内, CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔数比为 1:5 时配置的石膏输水长度也最大,在到达同一个时间点时,其输水长度也较大。在第 1 个 5 min 其输水长度就达到了将近 6 cm,平均输水速度达到 3.5 mm/min。无论垂直方向还是水平方向,孔隙率和水的摩尔数大的石膏其吸水高度和水平的输水长度都是最大的。

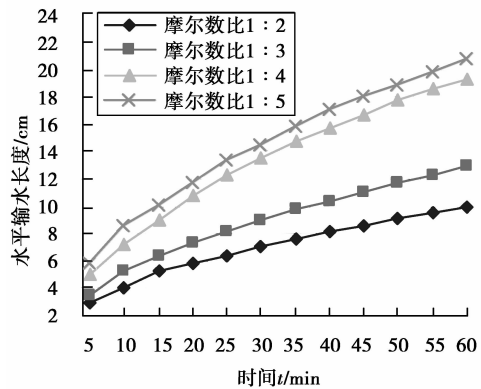


图 3 不同水份比对水平输水速度的影响

2.5 加入少量的柠檬酸钾后对石膏物理性质的影响

图 4 为加入少量的柠檬酸钾后,每种石膏吸水高度的变化情况,从图中可看出,加入柠檬酸钾后石膏吸水高度增加,每种石膏的吸水高度相比原来都增加了大约了 10 cm 左右。

柠檬酸钾的加入使石膏的吸水高度有所增加,根据计算公式(2),石膏吸水高度与平均孔隙半径是成反比,所以石膏平均孔隙半径一定减小,结果如表 4 所示:平均孔隙半径是逐渐减小的,而且比不加柠檬酸钾的石膏还要小一些。

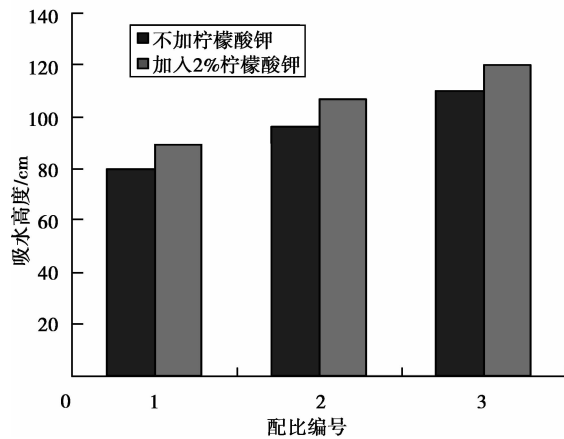


图4 加入2%柠檬酸钾后对石膏吸水高度的影响

表4 加入柠檬酸钾后孔隙平均半径结果

配比编号	平均孔隙半径/ μm
1	16.7
2	13.9
3	12.4

很明显,加入柠檬酸钾后,石膏吸水高度的增加,平均孔隙半径的减小必影响孔隙率和水平输水速度。图5和图6分别为石膏孔隙率和水平输水速度变化情况。

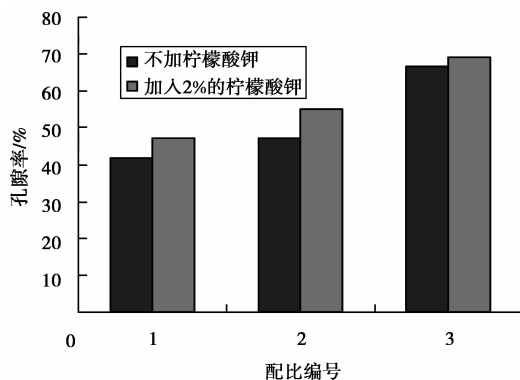


图5 加入2%柠檬酸钾对石膏孔隙率的影响

从图4和图6中可以清楚地看出,同样 CaSO_4 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数比配置的石膏加入少量的柠檬酸钾后,孔隙率和水平输水速度都有了增加,特别是水平输水速度,增加的很明显,摩尔数比1:3的石膏的输水速度比不加柠檬酸钾的摩尔数比1:5的石膏还要大,达到了 3.6 mm/min ,输水长度也达到了 21.7 cm 。而且摩尔数比1:5的石膏在加入柠檬酸

钾后达到了 4.2 mm/min 。孔隙率的增加表明石膏内部由于柠檬酸钾的加入发生了变化导致空隙的增大。

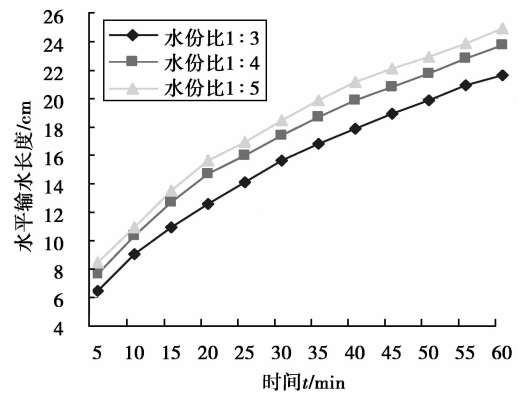


图6 加入2%柠檬酸钾后对石膏水平输水速度影响

2.6 加入水和柠檬酸钾对石膏抗压强度的影响

从前面的讨论可看到,柠檬酸钾对石膏的平均孔隙半径、吸水高度、孔隙率和水平输水速度有增大的作用,但对于石膏的强度确是有一定的负面影响,因为空隙的增多,孔隙率的增加会直接降低石膏的抗压强度,具体实验结果见图7。

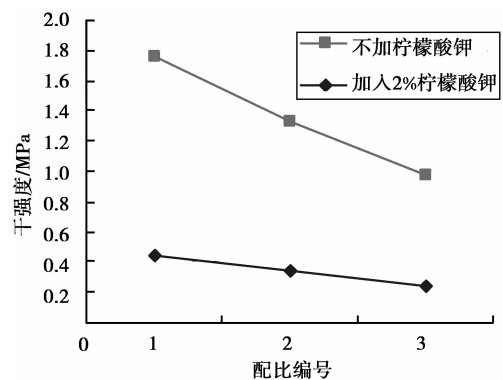


图7 柠檬酸钾对石膏绝干抗压强度的影响

从图7可以看出,加入柠檬酸钾后石膏的抗压强度很明显地下降了,特别是摩尔数比1:5的石膏抗压强度还不到 0.3 MPa ,而且还可得知石膏的水所占比例越大,空隙就增多抗压强度也就越小,说明加入水的多少和柠檬酸钾对石膏抗压强度是有影响的。

2.7 柠檬酸钾对石膏物理性质的影响机理

石膏晶体主要是纵横交错地交织在一起的细长针状晶体,而加入少量的柠檬酸钾后,孔隙率的增大,空隙增多,平均孔隙半径的减小,必导致石膏内部晶体网络松散,晶体之间的搭接大大削弱,晶体之

间的结晶接触点变少,使石膏硬体化结构疏松,对石膏的强度产生负面影响。

柠檬酸钾具有 3 个羧基和 1 个羟基,分子式为 $C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$,在溶液中, $C_5H_7O_5COO^-$ 可以与 Ca^{2+} 离子形成含有 1 个五元环和 1 个六元环的螯合物,其稳定常数为 4.79×10^4 。 $C_5H_7O_5COO^-$ 与 Ca^{2+} 离子可以形成少量的难以离解但高度可溶的絮状柠檬酸钙分布于晶体之间,使晶体之间搭接极为不稳定,加大晶体之间空隙,从而石膏孔隙率变大,但强度确下降^[20-21]。

3 结 论

1)用不同的 $CaSO_4$ 和 $2H_2O$ 的摩尔数之比来配置石膏对其物理性质有显著地影响,加入的水越多,干燥后石膏内部的气孔就越多,这些空隙连接成很多的毛细管,随着平均孔隙半径的减小,孔隙率、垂直吸水高度和水平输水速度就会增大,但对强度产生负面影响。

2)柠檬酸钾对石膏的物理性质也有很大的影响,柠檬酸钾使石膏内部晶体粗化,晶体结构疏松,晶体之间结合点减少。平均孔隙半径比原来更小,石膏的孔隙率、垂直吸水高度和水平输水速度确都所增加,但同样会对石膏的强度产生负面影响。

3)柠檬酸钾的加入改善了石膏物理性质,石膏内部毛细管增加很多,对工程实践会有一些的帮助,例如,可以把它作为毛细辐射板的吸液芯填料,通入冷热水或者其他制冷介质,作为空调系统的末端装置,把冷量或者热量主要以辐射的形式送到建筑空间,达到一定的温控要求。

参考文献:

- [1] 刘伟,范爱武,黄晓明. 多孔介质传热传质理论与应用 [M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 杨世铭,陶文铨. 传热学 [M]. 北京:高等教育出版社,1998.
- [3] 布文峰,王世洪. 户型冷板辐射式空调系统研究[J]. 制冷与空调,2002,4(2):25-27.
BU WEN-FENG, WANG SHI-HONG. The research in household cooling ceiling air conditioning system [J]. Refrigeration and Air Conditioning, 2002,4(2): 25-27.
- [4] 钱荷雯. 石膏及石膏建筑制品译文集[M]. 郑州:河南建筑工程材料研究所,1982.
- [5] 向才旺. 中国石膏工业[C]//太原:中国硅酸盐学会石膏专业委员会年会论文集,1999:1-5.
- [6] (苏)布德尼科夫. 石膏的研究与应用[M]. 北京:中国工业出版社,1963.
- [7] 彭家惠,陈明凤,瞿金东,等. 柠檬酸对建筑石膏水化的影响及其机理研究[J]. 建筑材料学报,2005,8(1):94-99.
PENG JIA-HUI, CHEN MING-FENG, QU JIN-DONG, et al. Effect of citric acid on the process of hydration of building gypsum and its retarding mechanism [J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(1):94-99.
- [8] 彭家惠,王凤仙,张建新,等. 柠檬酸对石膏析晶过饱和度和微结构的影响[J]. 武汉理工大学学报,2006,28(11):44-47.
PENG JIA-HUI, WANG FENG-XIAN, ZHANG JIAN-XIN, et al. Effect of citric acid on crystalline habit and crystal morphology of dehydrate [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(11): 44-47.
- [9] GMOUH A. Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains; micro-structural and mechanical investigations [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 352(1-2):325-332.
- [10] BADENS E, BOISTELLE R, VEESLER S. Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 199(1):704-709.
- [11] LEMEN G. Influence of various retarders on the crystallization and strength of plaster of Paris [J]. Zement-Kalk-Gips, 1989, 42(5):229-232.
- [12] 任维焕. 浅谈陶瓷模具石膏粉主要物理性能的影响因素[J]. 中国非金属矿工业导刊,2009(4):26-43.
REN WEI-HUAN. Influence factor analysis of principle physical property of powdered gypsum for ceramic mold [J]. China Non-metallic Minerals Industry Herald,2009(4):26-43.
- [13] JEONG J W, MUMMA S A. Ceiling radiant cooling panel capacity enhanced by mixed convection in mechanically ventilated spaces [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(18): 2293-2306.
- [14] AZAM S. Study on the geological and engineering aspects of anhydrite/gypsum transition in the arabian gulf coastal deposits [J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2007, 66(2):177-185.
- [15] YANG L C, GUAN B H, WU Z B. Characterization and precipitation mechanism of α -calcium sulfate hemihydrate growing out of FGD gypsum in salt solution [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, 52(9):125-129.
- [16] TYDLITAT V, TESAREK P, CERNY R. Effects of the type of calorimeter and the use of plasticizers and

- hydrophobizers on the measured hydration heat development of FGD gypsum [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91 (3):225-229.
- [17] 张巨松,郑万荣,张添华,等. 影响 α 半水石膏粒度、形貌及强度的因素[J]. *沈阳建筑大学学报*, 2006, 26(6): 930-933.
- ZHANG JU-SONG, ZHENG WAN-RONG, ZHANG TIAN-HUA, et al. Research of some actors on influencing the granularity, morphology and strength of Alpha-hemihydrate gypsum [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University*, 2006, 26(6):930-933.
- [18] 张巨松,孙蓬,金亮,等. 转晶剂对脱硫石膏制备 α -半水石膏形貌及强度的影响[J]. *沈阳建筑大学学报*, 2009, 25(3):521-525.
- ZHANG JU-SONG, SUN PENG, JIN LIANG, et al. Influence of crystal modifier on morphology and strength of α -hemihydrate gypsum prepared by desulfurization gypsum [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University*, 2009, 25(3):521-525.
- [19] HENNING O, BROCKNER O. The optimum retarding action of citric acid on the hydration of gypsum [J]. *Zement-Kalk-Gips*, 1990(9):219-220.
- [20] 王青豪,郑辉,欧阳健明. 柠檬酸钾对尿石患者和正常人尿液凝胶中草酸钙晶体生长的影响[J]. *人工晶体学报*, 2006, 35(5):1099-1102.
- WANG QING-HAO, ZHENG HUI, OUYANG JIAN-MING. Effect of potassium citrate on calcium oxalate crystallization prepared in lithogenic urines and healthy urines gel systems [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, 35(5):1099-1102.
- [21] VERBILOVSKII Y P, GERASHCHENKO I I, YUSHCHENKO T I, et al. Mechanochemical synthesis and study of a mixture of highly disperse silica gel with sodium and potassium chlorides, sodium Citrate and glucose [J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2003, 37 (12):671-674.
- (编辑 陈移峰)
-
- (上接第 85 页)
- [7] 姚寿广,屠传经. 环形通道内强化传热综合热力性能分析及评价[J]. *动力工程*, 2002, 22(6): 2111-2114.
- YAO SHOU-GUANG, TU CHUAN-JING. Analysis and evaluation methode for the comprehensive thermodynamic performance heat transfer enhancement in pin-fin casing tube [J]. *Power Engineering*, 2002, 22(6): 2111-2114.
- [8] 周云龙,洪文鹏,孙斌,等. 螺旋管内高压汽液两相强制对流沸腾传热试验[J]. *工程热物理学报*, 2006, 27(1): 97-99.
- ZHOU YUN-LONG, HONG WEN-PENG, SUN BIN, et al. The experimental study of high pressure stem-liquid two-phase forced convection boiling heat transfer in helical-coiled tubes [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2006, 27(1):97-99.
- [9] 顾维藻. 带不同粗糙元的环形通道中的换热与阻力计算[J]. *工程热物理学报*, 1980, 1(3): 280-290.
- GU WEI-ZAO. Calculation of heat transfer and frictionin concentric annuli with various forms of roughness [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 1980, 1(3): 280-290.
- [10] ZARATE J A, ROY R P, LAPORTA A. Isothermal and heated turbulent upflow in a vertical channel-part numerical simulations[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2001, 44: 1185-1199.
- [11] SADATOMI M, SATO Y. Two-phase flow in vertical noncircular channels [J]. *International Journal Multiphase Flow*, 1982, 8(6): 641-655.
- [12] MOAWED M. Experimental investigation of natural convection from vertical and horizontal helicoidal pipes in HVAC applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46:2996-3013.
- [13] CIONCOLINI A, SANTINI L. An experimental investigation regarding the laminar to turbulent flow transition in helically coiled pipes [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2006, 30:367-380.
- [14] CONTE I, PENG X F. Numerical and experimental investigations of heat transfer performance of rectangular coil heat exchangers [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2009, 29: 1799-1808.
- [15] WANG C C, LO J, LIN Y T, et al. Flow visualization of annular and delta winlet vortex generators in fin-and-tube heat exchanger application [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45: 3803-3815.
- [16] NUNTAPHAN A, KIATSIRIROAT T, WANG C C. Heat transfer and friction characteristics of crimped spiral finned heat exchangers with dehumidification[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25:327-340
- (编辑 陈移峰)