

文章编号:1000-582X(2011)11-072-05

复合型缓凝剂对脱硫建筑石膏水化进程的影响及缓凝机理

彭家惠,王祖润,刘进超,谢雪梅

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400045)

摘要:研究了复合型缓凝剂 P 粉对脱硫建筑石膏水化进程、液相离子浓度与过饱和度及二水石膏晶体形貌的影响,结合扫描电镜对其缓凝机理进行了分析。结果表明:P 粉能抑制脱硫建筑石膏的早期水化,使其水化放热减缓,早期水化率降低,凝结时间延长;P 粉对二水石膏晶体形貌影响较大,并且使二水石膏晶体尺寸明显增大;P 粉通过多种途径对石膏产生了缓凝作用,其中羟基羧酸钙盐钙离子的电离对早期半水石膏的溶解起到一定的阻碍作用,延缓了晶核的形成,同时羧基和羟基组成的基团的选择性吸附抑制了晶核的生长,另外蛋白质也对石膏起到了胶体包裹的作用,抑制了晶核的长大。

关键词:缓凝剂;P 粉;脱硫建筑石膏;水化进程;晶体形貌

中图分类号:TQ177.3⁺2

文献标志码:A

Influence of compound retarders on the hydration process of FGD building gypsum and its retarding mechanism

PENG Jia-hui, WANG Zu-run, LIU Jin-chao, XIE Xue-mei

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The effect of compound retardant powder P on the hydration process, ion concentration in liiquid and supersaturation degree, and crystal morphology of dehydrate of FGD building gypsum is investigated. Furthormore, by using the SEM, its retarding mechanism is also studied. The results indicate that the addition of powder P retardant the early hydration of FGD building gypsum, which leads to delay of hydration heat evolution. It can also decrease the hydration ratio at early stage and prolong induction period of FGD building gypsum. Powder P has a major effect on the crystal morphology of dehydrate, moreover it enlarges crystal sizes. Retardation effect of powder P is worked by a variety of ways. The ionization of calcium ion from the hydroxyl carboxylic acid calcium salt definitely impedes the early dissolution of hemihydrate FGD building gypsum, delay the formation of nucleus. Also the selective absorption of groups composed of carboxyl and hydroxyl inhibits the growth of nucleus. Moreover the protein also plays a colloid coated role for gypsum, inhibiting the growth of nucleus.

Key words: retardant; powder P; FGD building gypsum; hydration process; crystal morphology

收稿日期:2011-06-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50872160)

作者简介:彭家惠(1962-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事建筑材料与建筑节能等的研究,(E-mail) pengjh@cqu.edu.cn.

脱硫建筑石膏凝结硬化较快,在使用过程中常采用缓凝剂调整凝结时间。国内外对各种缓凝剂的作用效果和作用机理已有相关的报道^[1-7],目前常用的缓凝剂主要有:有机酸及其可溶盐以及破坏的蛋白质、碱性磷酸盐等。有资料表明,大多数缓凝剂不但改变了石膏的凝结时间,同时带来强度的大幅度降低^[8]。尽管脱硫建筑石膏缓凝剂的应用已有一些报道,但是缓凝剂对脱硫建筑石膏水化进程和微结构影响机理方面的研究比较少。德国 TRICOSAL 公司生产的 P 粉对脱硫建筑石膏有显著的缓凝效果,而国内对 P 粉这种缓凝剂尚缺乏系统研究,对其缓凝机理的认识比较模糊。为此,笔者系统研究了 P 粉对脱硫建筑石膏凝结硬化、液相离子浓度与过饱和度、二水石膏晶体生长习性与形貌的影响。从二水石膏晶体成核与生长角度对 P 粉作用机理进行了分析^[9-14]。

1 实验

1.1 原材料和样品

脱硫建筑石膏由重庆市珞璜电厂生产的脱硫石膏炒制而成,其 SO_3 、结晶水含量(质量分数,下同)分别为 49.89%、5.55%,标准稠度用水量为 65%,比表面积为 $1\,942\text{ m}^2/\text{kg}$ 。缓凝剂 Retardan 704 D,产品名为胺基聚氧甲基钙盐(复合型),简称 P 粉,德国某公司产品。通过红外吸收光谱测试和 X 射线荧光光谱分析粗略得出这是羧基羧酸钙盐和蛋白质复合的一种混合物;脱硫建筑石膏中 P 粉掺量分别为 0、0.02%、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.3%。

1.2 性能测定方法

缓凝剂标准稠度用水量、凝结时间、强度按 GB/T 17669.3—1999《建筑石膏力学性能的测定》标准进行测定。

采用原子吸收光谱仪进行测定 Ca^{2+} 浓度,用 BaSO_4 重量法测定 SO_4^{2-} 浓度。

扫描电镜观察制样:利用 TESCAN VEGA II LMU 扫描电子显微镜观察制备好的试样切面。

2 结果与分析

2.1 对脱硫建筑石膏凝结时间和抗压、抗折强度的影响

P 粉对脱硫建筑石膏凝结时间和抗压、抗折强度的影响见图 1 和图 2。由图 1 可以看出:P 粉对脱硫建筑石膏具有显著的缓凝效果,在掺量为 0.02% 时,掺 P 粉的脱硫建筑石膏的初凝时间已达到 81 min,终凝时间达到 89 min;P 粉是脱硫建筑石膏

的高效缓凝剂,随着掺量增加,脱硫建筑石膏凝结时间不断延长。

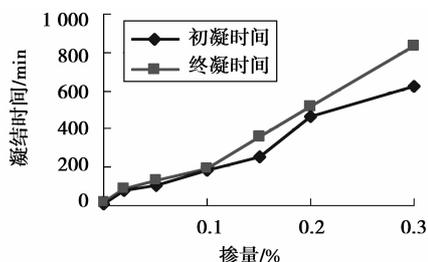


图 1 P 粉对脱硫建筑石膏凝结时间的影响

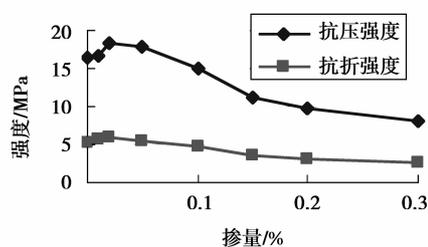


图 2 P 粉对脱硫建筑石膏强度的影响

P 粉对石膏硬化体强度有较大的负面影响,其抗折强度损失略大于抗压强度,由图 2 可以看出:P 粉掺量在 0.1% 以内时,强度损失较小,掺量增加,凝结时间延长,强度降低也就越明显。

2.2 对脱硫建筑石膏水化率的影响

由图 3 可知:未掺缓凝剂的脱硫建筑石膏以及掺加了缓凝剂 P 粉的脱硫建筑石膏随水化时间的延长,水化率不断提高,水化到一定时间后水化率均增长放缓。从曲线变化来看,缓凝剂在一定程度上延长了石膏水化各个阶段的时间,尤其是在脱硫石膏的诱导阶段。但即使掺加缓凝剂,脱硫建筑石膏水化的加速阶段相对于整个水化过程也较短,在 40 min 以内。对于掺加了缓凝剂的脱硫建筑石膏,在 120 min 时其水化率可达到 96%,与未掺加缓凝剂的脱硫建筑石膏的终期水化率相当。可以看出,掺加缓凝剂在一定程度上延缓了石膏水化但没有降低水化终期水化率,只要给予一定的时间,掺加缓凝剂后脱硫建筑石膏仍可完全水化。

2.3 对脱硫建筑石膏水化温升的影响

由图 4 可以看出,缓凝剂 P 粉掺入脱硫建筑石膏中水化温升曲线在开始一段时间内温度基本不上升,随后温度大幅攀升,最后则缓慢下降;与空白样水化温升曲线比较可知,加入缓凝剂 P 粉后脱硫建筑石膏水化的诱导期明显延长;两条曲线相比,其水化温升的最高温度都在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右;掺量为 0.05% P

粉的石膏在 125 min 时水化温度达到最高, 这个温度值出现在初凝后、终凝前; 可以认为在初凝时间之前的诱导期是一个结晶准备的过程, 晶粒还没有搭接形成晶体, 在初凝之后, 二水石膏急剧结晶, 终凝之后晶体搭接, 形成结晶骨架。

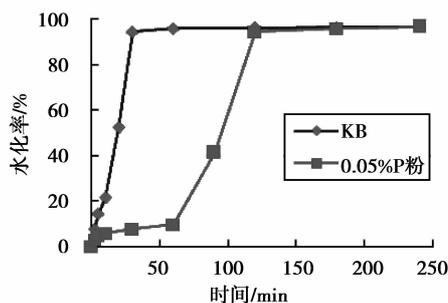


图3 脱硫建筑石膏水化率对比

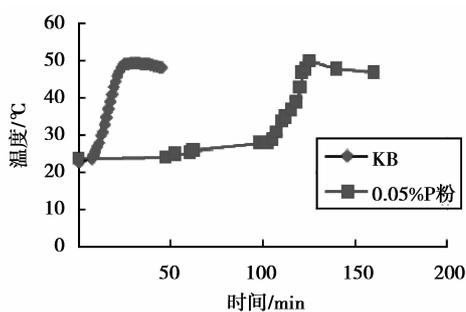


图4 脱硫建筑石膏水化温升对比

2.4 对液相离子浓度和过饱和度的影响

半水石膏的溶解度为 8.85 g/mL(20 °C), 二水石膏为 2.04 g/mL(20 °C), 因而半水石膏与水接触后迅速形成了高度过饱和的溶液。二水石膏析晶对 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的消耗, 使溶液过饱和度急剧降低。P 粉加入后, 石膏初始液相离子浓度和过饱和度(图 5-7)略低于空白样, 但可以由图 5、图 6 看到, 在水化反应前 10 min, 掺加 P 粉的 Ca^{2+} 浓度一直都高于空白样, 而 SO_4^{2-} 浓度较低且有一个逐渐增加后又下降的过程, 分析原因由于 P 粉含有一定可溶性钙盐, P 粉加水溶解后有 Ca^{2+} 电离, 加大了溶液中 Ca^{2+} 浓度, 而这也一定程度上抑制了半水石膏中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的电离, 这是前期 SO_4^{2-} 浓度偏小的原因, 而当 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成二水硫酸钙晶体后, Ca^{2+} 浓度的下降导致电离平衡向右移动, SO_4^{2-} 浓度增大, 这一现象说明了 P 粉的掺入在一定程度上延缓了石膏的凝结。水化反应过程中液相离子浓度和过饱和度降低明显减缓, P 粉对脱硫建筑石膏溶解过程影响较小, 主要延缓二水石膏析晶和晶体的生长过程。

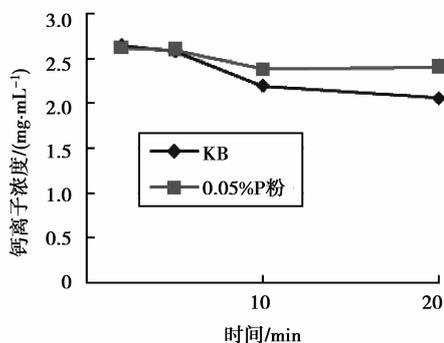


图5 脱硫建筑石膏 Ca^{2+} 浓度变化

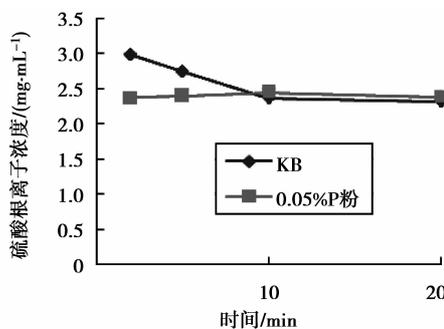


图6 脱硫建筑石膏 SO_4^{2-} 浓度变化

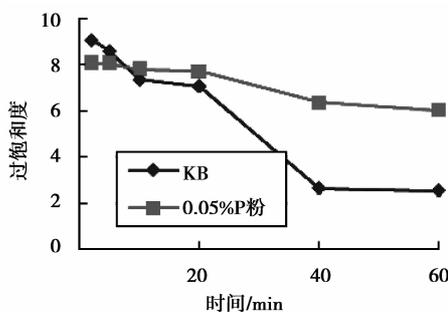


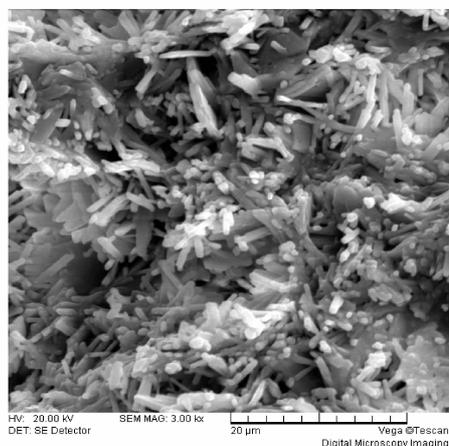
图7 脱硫建筑石膏过饱和度对比

2.5 对脱硫石膏硬化体晶体形貌的影响

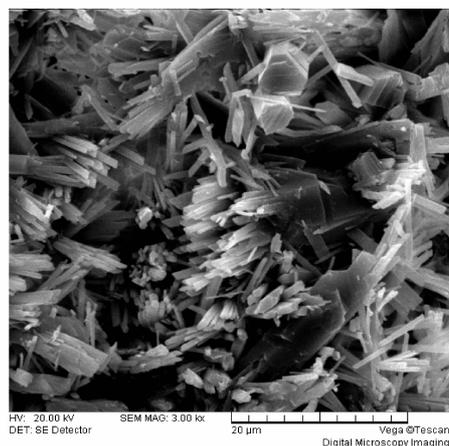
P 粉分别取 0%, 0.1%, 0.3% (质量分数) 3 种掺量, 观察石膏晶体形貌随 P 粉掺量的变化, 结果见图 8。图 8(a) 显示了典型的石膏晶体形貌, 主要为长径比较大的针状晶体交叉搭接。由图 8(b) 和 (c) 可知, P 粉的掺入改变了二水石膏晶体的生长习性, 使其形貌由针状变为柱状和板状, 掺加 0.3% P 粉的脱硫石膏硬化体呈现斜方形晶体, 且掺加了 P 粉中的照片明显很多黑色区域, 这些都是水分蒸发后留下的未密实的孔, 相对较大的孔尺寸和大面积的孔隙能很好地解释 P 粉掺量的增加带来强度急剧降低的现象^[15]。

2.6 P 粉缓凝作用机理分析

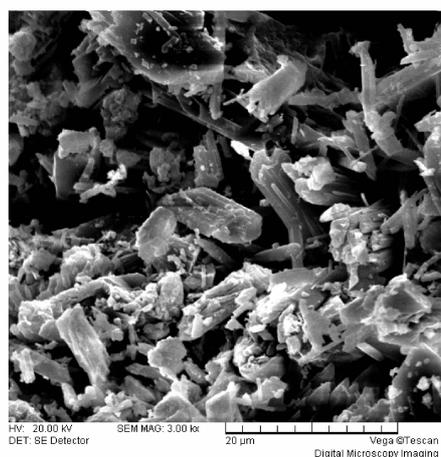
由图 8 可看出, P 粉在较低掺量时, 还存在较多



(a) 未加P粉



(b) 掺入P粉0.1%



(c) 掺入P粉0.3%

图 8 空白样和参加 P 粉的脱硫石膏硬化体扫描电镜照片($\times 3\ 000$)

长柱状和针状晶体,而在高掺量下经观察晶体大部分为扁平的块状或短柱状,可以认为,在掺加 0.1% P 粉的情况下,与半水石膏反应的生成物吸附在(111)面上,使二水石膏晶体在 c 轴上的生长受到一

定的抑制,在掺加 0.3% P 粉时,P 粉同时吸附在(110)面和(111)面上,抑制了 c 轴和 a 轴两个轴方向的晶体生长,使晶体成为扁平的块状或短柱状,且由于 P 粉中含有一定的可溶性钙盐,导致早期溶液中钙离子浓度比较大,一定程度上抑制了半水石膏中 SO_4^{2-} 的电离,从而阻止其凝结硬化,而且由于其含有一定的蛋白质,因此在晶面上可以看到有一定量吸附的细小晶粒,蛋白质也对石膏中硫和钙起到了包裹作用,使晶核不易形成,且其中一些活性基团,如羧基、肽键在石膏表面产生了化学吸附,降低了晶核的表面能,同时抑制了晶核的形成和长大。复合型的缓凝剂 P 粉通过多种途径对石膏产生了缓凝作用。

3 结 论

1) P 粉对脱硫建筑石膏的水化有显著的缓凝作用,它使脱硫建筑石膏凝结时间延长,水化放热变缓,早期水化率降低,但对其后期水化率影响较小。

2) P 粉的掺入对二水石膏晶体形貌的改变较大,使二水石膏晶体尺寸明显增加。

3) 复合型的缓凝剂 P 粉通过多种途径对石膏产生了缓凝作用,其中羟基羧酸钙盐钙离子的电离对早期半水石膏的溶解起到一定阻碍作用,延缓了晶核的形成,同时羧基和羟基组成的基团的选择性吸附抑制了晶核的生长,另外蛋白质也对石膏起到了胶体包裹的作用,抑制了晶核的长大。

参考文献:

- [1] 彭家惠,陈明凤,瞿金东. 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):94-97.
PENG JIA-HUI, CHEN MING-FENG, ZHAI JIN-DONG. Effect of citric acid on the process of hydration of building gypsum and its retarding mechanism[J]. Journal of Building Materials, 2005,8(1):94-97.
- [2] BASTIDAS J C, PAWLAK J J, VENDITTI R A, et al. A colloidal probe microscopy study of cellulose/gypsum interactions [J]. Materials Characterization, 2008, 59(2): 144-150.
- [3] 彭家惠,白冷,瞿金东,等. 柠檬酸对建筑石膏缓凝作用影响因素的研究[J]. 重庆建筑大学学报,2007,29(2): 110-112.
PENG JIA-HUI, BAI LENG, ZHAI JIN-DONG, et al. Study on the factors influencing retarding effect of citric acid in building gypsum [J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2007, 29(2):110-112.

- [4] SINGH N B, PANDEY S P. Effect of citric acid on the hydration of plaster of Paris[J]. Gypsum lime, 1990, 21(224):21-25.
- [5] KORDLAGHARI M P, ROWELL D L. The role of gypsum in the reactions of phosphate with soils[J]. Rowell, 2006, 132(1-2): 105-115.
- [6] ALVAREZ-AYUSO, QUEROL X, TOMAS A. Implications of moisture content determination in the environmental characterisation of FGD gypsum for its disposal in landfills [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1-2): 544-550.
- [7] KOJIMA Y, YASUE T. Synthesis of large plate-like gypsum dihydrate from waste gypsum board [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4-5): 777-783.
- [8] 姜伟, 范立瑛, 刘健飞, 等. 柠檬酸添加方式对脱离石膏性能影响[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1):167-170. JIANG WEI, FAN LI-YING, LIU JIAN-FEI, et al. Effects of different adding methods of citric acid on the properties of flue gas desulphurization gypsum [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1): 167-170.
- [9] SINGH M, GARG M. Retarding action of various chemicals on setting and hardening characterings of gypsum plaster at different pH [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(6):947-950.
- [10] 余淑华, 陆文雄, 杨瑞海, 等. 脱硫粉刷石膏复合缓凝剂的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2008(1):20-22. YU SHU-HUA, LU WEN-XIONG, YANG RUI-HAI, et al. Study of the compound retarder of plaster of FGD gypsum [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2008(1):20-22.
- [11] 彭家惠, 张建新, 陈明凤, 等. 大分子缓凝剂对建筑石膏水化进程的影响及缓凝机理[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(7): 896-900. PENG JIA-HUI, ZHANG JIAN-XIN, CHEN MING-FENG, et al. Influence of macromolecule-type retarders on the hydration process of building gypsum and its retarding mechanism [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(7): 896-900.
- [12] 彭家惠, 瞿金东, 吴莉, 等. 柠檬酸对二水石膏晶体生长习性与晶体形貌的影响[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2004, 34(3):356-360. PENG JIA-HUI, ZHAI JIN-DONG, WU LI, et al. Effect of critic acid on crystalline habit and crystal morphology of dehydrate [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2004, 34(3):356-360.
- [13] 马保国, 黄洪财, 蹇守卫, 等. 新型缓凝剂对建筑石膏性能的影响及机理研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2008, 30(5):144-147. MA BAO-GUO, HUANG HONG-CAI, JIAN SHOU-WEI, et al. Effects of a new retarder on building gypsum and its mechanism [J]. Journal of Chongqing Jianshu University, 2008, 30(5):144-147.
- [14] RASHAD M M, BAI OUMY H M, ABDEL-AAL E A. Structural and spectral studies on gypsum crystals under simulated conditions of phosphoric acid production with and without organic and inorganic additives [J]. Crystal Research and Technology, 2003, 38(6):433-439.
- [15] 王祖润, 陈明凤. 脱硫粉刷石膏的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.

(编辑 王维朗)