

硅溶胶对石膏制品性能的影响试验研究

赵红艳¹, 刘开平², 郁亚芸³, 李刚², 马玉薇²,

(1. 石河子大学水利建筑工程学院, 新疆 石河子 832000;

2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064;

3. 西安汽车科技职业学院, 陕西 西安 710038)

摘要: 研究了掺加硅溶胶对石膏制品体积稳定性、强度、吸水率及软化系数的影响, 对其微观结构采用扫描电镜和 X 射线衍射仪进行表征, 并分析了硅溶胶对石膏的影响机理。结果表明, 硅溶胶的掺加对石膏制品的强度有不利影响, 但可大幅减小制品的吸水率, 提高其耐水性能。综合考虑耐水性、体积稳定性和强度, 确定硅溶胶最佳掺量在 8% 左右。

关键词: 建筑石膏; 硅溶胶; 耐水性能; 强度; 体积稳定性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.034

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0152-05

石膏制品生产能耗低且性能优异, 被广泛应用于建筑及装饰建材行业、化学工业、轻工业等领域^[1]。但石膏是一种气硬性胶凝材料, 制品耐水性差, 吸水后强度大幅损失, 使其在建筑行业的应用受到很大限制。石膏制品耐水性差的主要原因是石膏的水化产物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有亲水性及较大的溶解度, 水进入多孔的石膏制品内部后, 会对二水石膏晶体产生溶蚀作用, 破坏晶体结构间微单元的结合。制品所处环境下流动水的作用会加剧溶蚀反应, 使得石膏材料的硬度和强度大幅下降^[2-3]。本文在石膏中掺入硅溶胶并进行一系列试验探究, 以期改进石膏制品的耐水性能, 从而扩大石膏制品的应用领域。

1 试验部分

1.1 试验材料

采用荆门市某石膏公司生产的 BSX-1 型半水纤维建筑石膏粉为主要原料, 粒度为 0.125 mm, 初凝时间为 8.3 min, 终凝时间为 9.8 min。其化学组成见表 1。

表 1 石膏原料的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of gypsum raw materials

SO_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	烧失量
50.11	34.39	3.8	2.34	0.31	0.23	8.04

硅溶胶为山东青岛生产的化学试剂, pH=8~9, 固含量为 30%, 呈乳白色半透明的胶体溶液。

1.2 试验方法

以 0.55 的液固比制备石膏试块。将硅溶胶按石膏质量的 0, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 加入石膏中, 由于硅溶胶为液体, 故在掺加硅溶胶时, 按其掺入量减少水的用量。各物料以电子天平精准称量后, 在水泥胶砂搅拌机中搅拌, 待石膏呈均匀、流动性好的浆体后将其注入 40 mm × 40 mm × 160 mm 三联模中并震动成型, 1 h 后脱模, 在标准养护箱中养护至规定龄期。性能测试前将试样在 40 ± 2℃ 的恒温箱中烘至绝干, 冷却至室温, 再分别进行性能测试^[4-5]。

试件的抗折及抗压强度参照 JTG E30-2005 《公

收稿日期: 2017-01-19; 改回日期: 2017-02-16

基金项目: 新疆兵团工业科技攻关项目 (2014BA017); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (310821171114)

作者简介: 赵红艳 (1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向为复合材料及绿色建筑材料。

路工程水泥及混凝土试验规程》的方法进行测试。

体积稳定性 T : 以体积变化率表示。采用游标卡尺分别测试试件在龄期为1 d和7 d的长、宽、高, 计算得其体积 V_1 、 V_7 。则体积稳定性数值为试件养护7 d和1 d体积差与养护1 d时试件体积之比。计算公式为: $T=(V_7-V_1)/V_1 \times 100\%$ 。

吸水率 W : 将在实验室条件下养护至规定龄期的试件称重 (m_0), 随后放置在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 的清水中, 并保证水面高于试样顶面至少5 cm, 分别记录泡水不同时间的试件质量 m 。试件的吸水率按下式计算: $W=(m-m_0)/m_0 \times 100$ 。

软化系数 K : 用浸水24 h的饱水试件擦干表面水分, 测量同批试件饱水前后的强度。饱水后的强度 F_1 与饱水前的强度 F_0 之比即为试件的软化系数, 计算公式为: $K=F_1/F_0$ 。

2 结果及讨论

2.1 力学性能测试及结果

图1是掺加不同比例硅溶胶后石膏试块1 d绝干抗压和抗折强度的变化曲线。

从图1可以看出, 掺加硅溶胶后, 石膏试件的强度值均有所减小, 其中抗折强度变化小些, 但抗压强度降低较多。随着硅溶胶掺量的增加, 石膏试件的抗压强度呈现先大幅度降低, 后又有所增长的趋势, 掺量在8%左右时抗压强度出现极值, 但此时仍较空白石膏降低了31%。

为了分析其原因, 对试件进行扫描电镜分析 (SEM) 和X射线衍射分析 (XRD), 分别见图2、3。

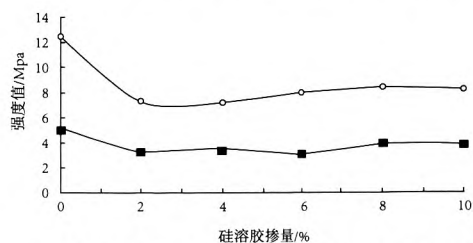


图1 硅溶胶掺量与石膏试块1 d绝干强度的关系

Fig. 1 The relation of silica sol content and the one day dry strengths of gypsum samples

图2是掺加硅溶胶后试件断面的SEM照片, 图中a~f分别表示硅溶胶掺量为0~10%。

从图2可以看出, 空白石膏样的水化产物主要由板柱状二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 结晶组成, 形态规则^[6-7]。硅溶胶掺量为2%时, 石膏晶体发育程度不好且孔隙较大, 有胶体物质分散在石膏晶体之间; 硅溶胶掺量为4%时, 石膏晶体发育呈良好的板柱状, 有胶体物质呈聚集的胶团状黏附在柱状晶体的顶端及侧面; 硅溶胶掺量为6%时, 石膏晶体主要呈板柱状, 有较多的胶体团聚物覆盖在晶体表面; 硅溶胶掺量为8%时, 石膏晶体发育良好且排列紧密, 更多的胶团状物质形成覆盖层, 覆盖在石膏晶体表面, 且填充了晶体间的孔隙; 硅溶胶掺量为10%时, 石膏晶体呈螺旋状生长, 晶体间孔隙的面积及深度均较大, 胶体物质以大胶团状态附着在晶体表面及空隙中。总体来看, 随着硅溶胶掺量的增加, 石膏制品中的胶体物质呈规律性增加, 只是其形态有一定差异。

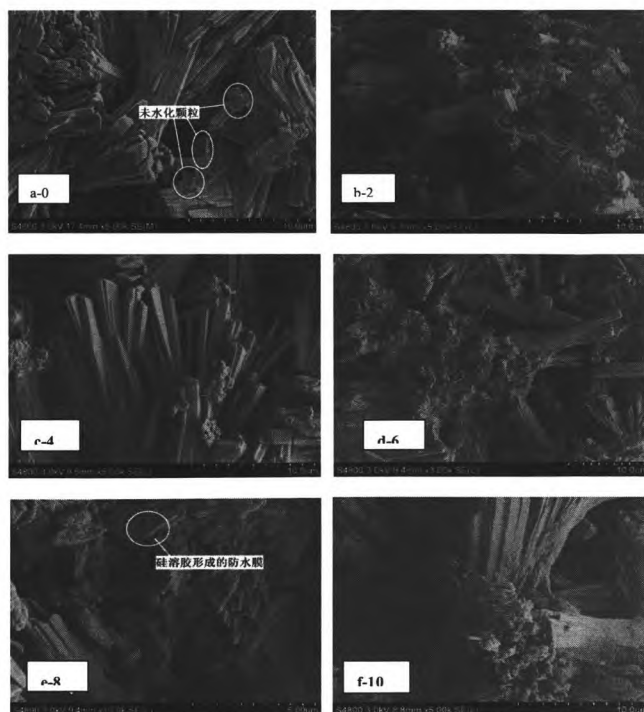


图2 掺加不同比例硅溶胶石膏试块的SEM照片

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) photograph of doping different contents of silica sol gypsum samples

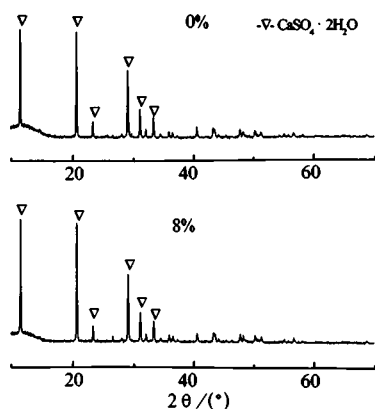


图3 空白石膏试块与掺8%硅溶胶石膏试块XRD对比
Fig.3 XRD comparison diagram of 8% doped silica sol gypsum samples and blank gypsum samples

图3分别为空白石膏试块和掺8%硅溶胶石膏试块的XRD衍射图,可以发现,添加硅溶胶的石膏试样XRD的底部增加了一些峰值很低的杂峰。这正是SEM图中胶团——硅溶胶在体系中的反应产物引起的。之所以会产生这些胶团,一方面是因为硅溶胶为介稳相,始终存在自发聚结倾向。当均匀分散的硅溶胶处于石膏浆体环境中时,导致胶体的pH值改变,促使溶胶自身快速凝结,使其稳定性遭到破坏,粒子自聚形成了硅酸凝胶,即非晶态二氧化硅,并以大颗粒态沉降,形成胶团^[8]。另一方面,硅溶胶的硅酸根胶粒在石膏浆体中会选择性地吸附石膏中溶解出的 Ca^{2+} ,与之结合生成非晶态硅酸钙凝胶。总之,无论是生成硅酸凝胶还是硅酸钙凝胶,均是不溶于水且强度较高的胶体产物。这些不溶于水的胶体在石膏制品中的量的多少及存在状态导致石膏制品强度的变化。

结合SEM及XRD可知,在未掺硅溶胶时,石膏的结晶规则,结构致密,因而其强度较高。但掺加少量硅溶胶(例如2%)时,由于硅溶胶量较少,不易自聚合,而硅溶胶分子分散在石膏晶体之间,在晶体间起到隔离作用,使得石膏晶体原本的致密结构遭到破坏^[9],晶体发育过程受限,增大了晶体间的孔隙,从而使其强度值大幅度下降;继续增加硅溶胶掺量(4%~6%),胶体聚集,容易导致硅溶胶的自身聚合,反而使得石膏晶体的发育变好,制品强度上升;当硅溶胶用量达到

8%左右时,不仅石膏晶体的发育程度进一步变好,排列紧密,而且硅溶胶生成的胶体产物聚合后连接在一起,在填充了部分孔隙的同时,对制品强度也有一定贡献,导致其强度进一步增大;但当硅溶胶掺量过多(10%)时,由于硅溶胶使体系粘度过大,分散在体系中的硅溶胶阻碍了石膏晶体的均匀发育,使其呈螺旋状生长,晶体间孔隙变大,强度反而降低。SEM图的分析也说明,合适的硅溶胶的用量应该在8%左右。

2.2 对石膏试件体积稳定性的影响

图4是石膏试块7d与1d体积的变化率随硅溶胶掺量的变化曲线。

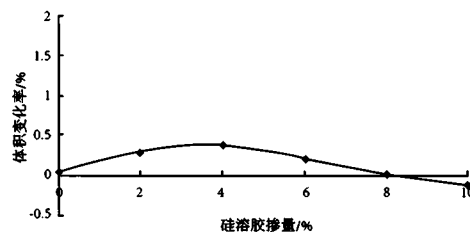


图4 石膏试块体积随硅溶胶掺量的变化曲线

Fig.4 The size of gypsum samples curve along with the change of the content of silica sol

从图4可以看出,空白石膏试件在实验室条件下养护7天后体积有些微膨胀。当硅溶胶掺量为2%~6%时,试件体积有较大膨胀,在掺量8%~9%时试件则开始收缩,体积稳定不变的掺量在8%左右。

石膏试块的微膨胀与石膏水化成型过程有关。从图2中a样照片中可以看出,空白石膏水化产物中有少量颗粒状物质即水化不充分的原料($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)存在。这是由于石膏浆体固化较快,有些原料还来不及反应完全试件就固化了,留下了少量未充分水化的半水石膏颗粒。这些颗粒在养护的过程中会继续水化,使试件体积增大。添加少量硅溶胶后(2%~6%),石膏浆体水化时,硅溶胶使浆体粘度增大,会阻碍半水石膏的水化,使得试块中未水化的半水石膏量增多,导致其在养护过程中继续水化而使石膏试块体积增加较多。但当硅溶胶掺量较多时(8%),虽然在石膏块体中留下的半水石膏颗粒较多,但由于硅溶胶在浆

体中的反应产物是不溶于水的, 会在石膏固化块体中形成防水膜 (见图 2-e 样)。它会阻止养护中未水化半水石膏颗粒的继续水化, 使其难以形成二水石膏, 从而随时间变化试块体积变化不大。进一步增加硅溶胶的用量 (10%), 石膏制品中孔隙增多 (图 2-f), 石膏试块在自然干燥中会产生干缩, 从而使石膏试块表现出收缩现象。

2.3 对石膏制品吸水率的影响

石膏制品不同浸水时间的吸水率见图 5。

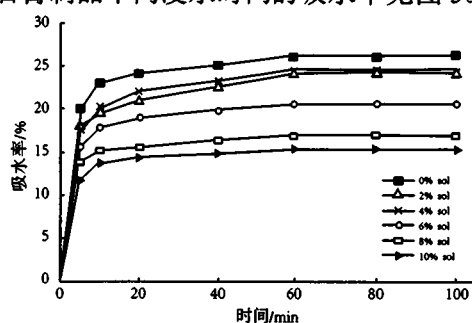


图 5 石膏试块吸水率与时间的关系曲线

Fig. 5 Changing regularity of gypsum samples on water absorption rate with time increasing

从图 5 可以看出, 各试件在浸水后迅速吸水, 前 5 min 吸水率快速增加, 随后则变化不大, 60 min 时, 各试件均基本达到吸水饱和。对比不同硅溶胶掺加量的石膏试件, 可以发现, 在吸水基本饱和时, 其饱和吸水率的大小与硅溶胶的掺量之间基本呈反相关。这说明, 硅溶胶的掺入可以降低石膏制品的吸水率。其中 10% 硅溶胶掺量的试件较空白石膏 1 h 的吸水率降低 41% 左右, 而 8% 掺量的则降低 35% 左右。之所以产生这种现象, 一方面是因为, 硅溶胶取代了部分水分掺入石膏浆体, 使石膏的用水量减少, 最终在试块中形成的空隙减少; 另一方面是因为, 取代水分的硅溶胶的反应产物不吸水, 因而使石膏制品的吸水率较低。

2.4 对石膏制品软化系数的影响

图 6 是石膏试块养护 1 d 后的抗折和抗压软化系数随硅溶胶掺量的变化情况。掺入硅溶胶后, 石膏试件的抗折及抗压软化系数均有提高。在硅溶胶掺量 8% 左右时, 抗折及抗压软化系数均达到

最大值。其中抗折软化系数值达 0.99, 较空白石膏的 0.54 提高了 84%, 而抗压软化系数值达到 0.69, 较空白石膏的 0.36 提高了 92%。说明掺加硅溶胶能够显著提高石膏的耐水性能。

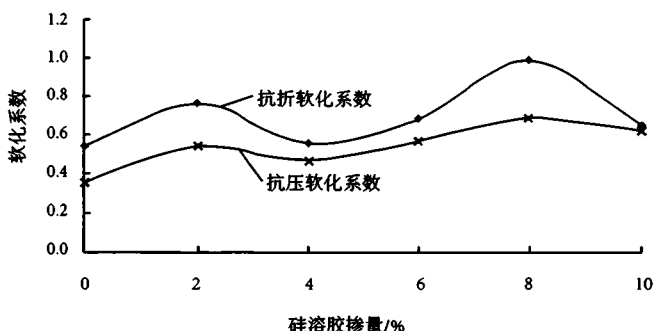


图 6 石膏试块 1d 抗折及抗压软化系数随硅溶胶掺量的变化规律

Fig. 6 Changing regularity of gypsum samples on 1d flexural and compressive softening coefficient with the content of silica sol increasing

3 结论

(1) 硅溶胶可以显著提高石膏制品的耐水性能。掺入硅溶胶后, 石膏试件的抗折及抗压软化系数均有提高。硅溶胶掺量 8% 左右时的软化系数为最佳值。其中抗折软化系数值达 0.99, 较空白石膏的 0.54 提高了 84%, 而抗压软化系数值达到 0.69, 较空白石膏的 0.36 提高了 92%。

(2) 硅溶胶使石膏试块的吸水率大幅减小, 其饱和吸水率的大小与硅溶胶的掺量之间基本呈反相关。硅溶胶掺量 8% 的试件较空白石膏吸水率降低 35% 左右。

(3) 掺入硅溶胶对石膏制品的强度有不利影响, 其中对抗压强度影响较大。掺量在 8% 左右时, 1d 绝干抗压强度较空白石膏降低了 31%。

(4) 硅溶胶掺量为 2% ~ 6% 时, 石膏制品体积有较大膨胀。体积稳定不变的掺量在 8% 左右。

参考文献:

- [1] 李桦军, 刘东辉, 王平艳, 等. 石膏防水剂的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 831-835.
- [2] 隋肃, 李建权, 关瑞芳, 等. 石膏制品的耐水性能研究 [J]. 建筑材料学报, 2005, 8(3): 328-331.
- [3] 黄丹, 杨林, 曹建新. 石膏砌块耐水性研究进展 [J]. 广东

化工, 2009, 36(7):82-83.

[4] 郁亚芸, 刘开平, 李刚, 等. 耐水性石膏轻质制品的制备工艺及性能研究 [J]. 非金属矿, 2015, 38(3):34-36.

[5] 俎全高, 王志, 史国普, 等. 硅溶胶对建筑石膏性能的影响 [J]. 山东建材, 2006, (6): 39-41.

[6] 刘民荣. 石膏及其复合材料的防水性能研究 [D]. 济南: 济南大学, 2011.

[7] 黎良元, 石宗利, 艾永平. 石膏-矿渣胶凝材料的碱性激发作用 [J]. 硅酸盐学报, 2008, (3):405-410.

[8] 贾光耀, 邓育新. 硅溶胶凝胶化过程的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2004, (6): 91-93.

[9] 李绍纯, 金祖权, 赵铁军, 等. SiO_2 溶胶对硅酸盐水泥性能的影响研究 [J]. 新型建筑材料, 2013, (6):12-15.

Effects of Silica Sol on the Properties of Gypsum Products

Zhao Hongyan¹, Liu Kaiping², Yu Yayun³, Li Gang¹, Ma Yuwei¹,

(1.College of Water Conservancy& Architectural Engineering, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang, China ;

2.College of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi, China;

3. Xi'an automobile technology vocational college, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: To improve the water resistance of gypsum products, different amounts of silica sol were added to the gypsum solutions, their macro performances were measured with volume stability, strengths and water absorption rate. The scanning electron microscope and X-ray diffractometer were used to analyze the influencing mechanism to the gypsum products. It is showed that adding silica sol in gypsum will increase the water resistance performance and reduce the water-absorbing rate of the gypsum products, although it will do harm to the dry strengths of gypsum products. Taking the water resistance, strength and volume stability into account, the best dosage of silica sol is 8%.

Keywords: Building gypsum; Silica sol; Water resistance; Strengths; Volume stability

////////////////////////////////////
(上接 96 页)

Process Mineralogy Analysis Of Zinc Tailings in a Lead-Zinc Ore

Deng Xiaolong¹, Li Maolin^{1,2}, Xu Hanbing¹, Cui Rui¹, Yao Wei¹

(1.School of Resources and Environmental Engineering Wuhan University of Science and Technology, Key Laboratory of Efficient Utilization of Metallurgical Mineral Resources and Agglomeration of Hubei Province, Wuhan Huhei, China;

(2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co. Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: In order to find out the reason of the sulfur loss in the process of recovering sulfur resource from the tailings of a lead-zinc mine, the process mineralogy of the zinc-selective tailings in the mine was studied. The results show that the useful mineral samples that can be recovered in the sample are pyrite, followed by galena and sphalerite. The gangue minerals are mainly quartz, calcite and dolomite / iron dolomite. The content of pyrite is high, and the degree of dissociation is 94.31%. Based on process mineralogy research combined with sampling analysis, two options for increasing sulfur recovery are recommended: 1 Establish a new separation process, re-float flotation of the flotation tailings, and re-election the cyclone overflow; 2 On the basis of the existing sulfur-selecting process, the zinc tailings is divided into two parts, coarse-grained and fine-grained, by separate sorting, and each is separately sorted, and the coarse-grained part is regulated and floated. The fine fraction is directly flotation.

Keywords: SRate of recovery; Process mineralogy; Tailings