

Mechaniczna aktywacja dwuwodnego siarczanu wapnia

Mechanical activation of calcium sulphate dihydrate

Względy techniczno-ekonomiczne stwarzają zapotrzebowanie na siarczanowo-wapniowe materiały wiążące o bardzo różniących się właściwościach. W szczególności dotyczy to tempa wiązania i twardnienia, które powinno zmieniać się od kilku minut do szeregu godzin. Stwarza to konieczność stosowania domieszek regulujących wiązanie. Znanym przyspieszaczem wiązania gipsu półwodnego jest dwuwodny siarczan wapnia. Wytwarzanie domieszki o dużej aktywności w oparciu o dwuwodny siarczan wapnia wymaga znajomości wpływu dużej ilości czynników. Są znane specjalne techniki w zakładach, które decydują o wynikach mielenia. Ich zastosowanie wymaga często znacznych nakładów. Ponadto wybór warunków składu surowca przeznaczonego do przemiału ma znaczny wpływ na wyniki mielenia i równocześnie na aktywność przyspieszacza wiązania.

1. Stan znajomości zagadnienia

Obok szybkości rozpuszczania gipsu półwodnego proces krystalizacji gipsu ma decydujący wpływ na szybkość wiązania półwodzianu. Aby zrozumieć jego mechanizm trzeba rozróżnić dwa procesy: zarodkowania i wzrostu kryształów (1). Początkowa faza hydratacji zależy od początkowego powstawania zarodków homogenicznych z fazy ciekłej lub heterogenicznych na powierzchni fazy stałej. Dodatek małych ilości drobno zmielonego dwuwodzianu – który pełni rolę zarodków – może skrócić okres indukcji.

Przyspieszacze wiązania półwodzianu w postaci dwuwodnego siarczanu wapnia są często stosowane. Może to być dodatek drobno zmielonego gipsu (z odsiarczania spalin OS lub naturalnego gipsu) jako krystaliczne zarodki lub pozostałości dwuwodzianu w gipsie budowlanym przyspieszają wiązanie półwodzianu. W tym przypadku początek wiązania półwodzianu może ulec radykalnemu skróceniu do mniej niż 3 minut (2, 3). Systematycznych badań wpływu rodzaju gipsu i zanieczyszczeń surowca na przemiał i równocześnie na wytwarzanie bardzo efektywnego przyspieszacza wiązania nie można znaleźć w literaturze. Znany jest wpływ środków ułatwiających przemiał, które podczas mielenia cementu zmniejszają siły adhezji w produkcie mielenia i w jego wyniku zapobiegają tendencji do aglomeracji. W związku ze złożonością wpływu środków ułatwiających przemiał korzystniej jest badać przydatność tych potencjalnych przyspieszaczy w laboratoryjnych warunkach (4). Na ostateczny

Because of technical and economical requirements calcium sulphate binding materials of strongly varying properties are demanded. In particular with regard to the setting and hardening rate, the binding materials must have variable properties from the period of a few minutes up to several hours. In order to satisfy these requirements, the use of setting regulating admixture is necessary. As accelerators of the setting time of plaster of Paris fine ground gypsum is known. In order to manufacture a highly effective admixture on the basis of calcium sulphate dihydrate, the knowledge of a great number of influencing factors is needed. Extensive plant-specific methods exist which influence the result of milling. Their application often requires a considerable economical expenditure. Additionally, the choice of conditions and composition of raw material which has to be ground have a considerable influence onto the milling result and simultaneously upon the effectiveness of the setting accelerator.

1. State of knowledge

Next to the dissolution behaviour of the plaster of Paris the crystallization process of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) is decisive for the setting rate of hemihydrate. For understanding its mechanism, two processes have to be distinguished: the nuclei formation and the crystal growth (1). The initial phase of the hydration is affected by the primary nuclei formation, whether homogeneous in the solution or heterogeneous at solid surfaces. By the addition of small amounts of fine ground dihydrate - which plays a role of nuclei - the induction period can be reduced.

The setting-acceleration of hemihydrate with calcium sulphate dihydrate is widely spread used. Both - the addition of highly comminuted gypsum (from flue gas desulfurisation FGD and natural gypsum) as seed crystals as well as the existence of remaining dihydrate - accelerates the setting of plaster of Paris. In this case, the beginning of hemihydrate setting can be dramatically decreased to less than 3 minutes (2, 3). Systematical investigations of the influence of kind of gypsum and/or the effect of impurities on the milling and simultaneously the generation of a highly effective setting accelerator can not be found in the literature. It is known that the addition of grinding aids during the cement milling reduce the adhesive forces in the grinding product and as the result of this

wybór mają wpływ cena i dostępność.

Do drobnego przemiału dwuwodzianu stosuje się w przemyśle różne układy mielące. Stosowane są często młyny kulowe lub wibracyjne, a mielnikami są kule lub pręty (5 – 8). Rodzaj naprężeń odgrywa decydującą rolę w trakcie mechanicznej aktywacji cząstek stałych. Udar wywołuje zmiany mikrostruktury w całej objętości cząstki. Z drugiej strony naprężenia ściskające i ścierające wywołują silniejsze uszkodzenia w obszarach bliskich powierzchni cząstek (9). Ten rodzaj naprężeń będzie korzystniejszy w przypadku mechanicznej aktywacji dwuwodzianu ponieważ działanie jako zarodków jest związane ze spontaniczną reakcją powierzchniową a rozpuszczanie cząstek powoduje zmniejszenie ich efektywności.

Zalecane są średniej wielkości ziarna dwuhydratu mniejsze od 10 μm (2, 10). Młyny powinny pracować z małą ilością materiału mielonego i w obiegu zamkniętym z separatorem w celu wytwarzania wymaganej mialkości (8). Konstrukcja i zasady eksploatacji młyna – a w szczególności rodzaj materiału i geometria mielników – mają wpływ na proces mielenia. To obejmuje ilość ciepła wytwarzanego w czasie oddziaływań mechanicznych. W celu zmniejszenia ilości wytwarzanego w procesie mielenia ciepła stosuje się często chłodzenie wodą. Ogólnie, drobne mielenie zużywa dużą ilość energii. Praktyczne zużycie energii w procesie przemiału jest około 100 razy większe od teoretycznie wymaganego dla uzyskania określonej powierzchni (4).

W ujęciu termodynamicznym drobne mielenie jest aktywacją mechaniczną ponieważ w trakcie tego procesu rośnie energia swobodna faz stałych. Powodem tego jest wytwarzanie następujących defektów: powstawanie nowych powierzchni, amorfizacja, przemiany fazowe i/lub powstawanie dyslokacji w sieci krystalicznej. Duże zużycie energii jest typowe dla mechanicznej aktywacji i z tego powodu może ona być stosowana tylko w stosunku do względnie małej ilości materiału (11).

W ciągu zaledwie kilku tygodni wpływ dużej wilgotności powietrza atmosferycznego zmniejsza znacznie efektywność drobno zmielonego dwuwodzianu jako przyspieszacza wiązania półwodzianu. Ciepła woda w przypadku dostania się na powierzchnię kryształu może prowadzić do całkowitego rozpuszczenia bardzo małych cząstek ($< 0,1 \mu\text{m}$) i do częściowego rozpuszczenia większych ziarn (12).

2. Warunki badań

Do suchego przemiału gipsu stosowano tarczowy młyn wibracyjny (RETSCH RS 100 z mielnikami z tlenku cyrkonu). Młyn ten pracuje głównie na zasadzie ściskania i ścierania. Stopień wypełnienia mielonym materiałem (w tym przypadku 50 g), jak również mielniki nie były zmieniane w trakcie doświadczeń. Stosowane: szybkość obrotowa młyna i czas mielenia były zmieniane i są podane w następnym punkcie.

Charakterystyka drobno zmielonego gipsu obejmuje ilościową analizę związanej wody, oznaczenia powierzchni właściwej we-

influence they counteract the tendency to agglomeration. Due to the complexity of the grinding aids influence, it is most expedient to investigate the suitability of potential grinding aids in the laboratory (4). Next to the effectiveness, such criteria as price and availability influence the selection decisively.

For the fine grinding of the dihydrate, different grinding systems are used in the industry. Ball or vibrating mills with balls or rods as grinding media are often used (e.g. 5 - 8). The type of stress plays an essential role during the mechanical activation of solid particles. Impact leads to a change of the microstructure within the whole particle volume. On the other hand, pressure and shearing strains cause clearly stronger damages in the surface-near area of the particles (9). These types of stress should be preferred for the mechanical activation of the dihydrate, because its action as nuclei is a spontaneous surface reaction and the dissolution of the particles leads to a loss of their effectiveness.

A medium grain size of the dihydrate below 10 μm is recommended (2, 10). The mills must work with small amounts of the material to grind and in closed circuit with separator in order to achieve the required high fineness (8). The construction and the operation mode of the mill - in particular material and geometry of the grinding media - influence the grinding process. That includes the amount of heat arised during the mechanical action. In order to decrease the heat development during milling, liquid cooling systems are often used. Generally, fine grinding is a process with high specific energy demand. The practical energy consumption for grinding is approximately 100 times greater than the theoretical one necessary for the generation of a certain surface (4).

In the thermodynamical meaning fine grinding is a mechanical activation, because the free enthalpy of the solids is rising during this process. The reasons for that is the generation of the following defects: formation of new surfaces, amorphisation, phase transformation and/or formation of dislocations in the crystal lattice. A high energy consumption is characteristic for the mechanical activation and therefore it can be applied only for relatively small amounts of material (11).

In only a few weeks, the influence of high atmospheric humidity reduces considerably the effectiveness of fine ground dihydrate as accelerator for hemihydrate setting. Liquid water on the crystal surface can lead to a completely dissolution of very small particles ($< 0.1 \mu\text{m}$) and to a partial dissolution of larger particles (12).

2. Testing conditions

For dry fine grinding of gypsum, a vibratory disc mill (RETSCH RS 100 with zirconium oxide grinding set) was used. This mill works primarily on the base of pressure and friction. The filling degree of the grinded material (here: 50 g) as well as of the grinding media was not changed during all experiments. The rotation speed of the mill and the duration of grinding were varied and are listed in the following.

dług Blaine'a i BET, jak również uziarnienie za pomocą techniki laserowej. Trzeba podkreślić, że oznaczenie powierzchni właściwej metodą Blaine'a daje dobre wyniki tylko do około $12000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (to jest ponieważ ρ gipsu = $2,3 - 2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$ do około $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$). Trzeba to uwzględnić przy pomiarach wysokich powierzchni. W doświadczeniach zastosowano także skaningową mikroskopię elektronową konwencjonalną SEM i mikroskopię skaningową utrzymującą normalne warunki i wyposażoną w działo z emisją polową ESEM-FEG, a także rentgenografię z programem Rietvelda. Mierząc wpływ przyspieszający drobno zmielonego gipsu na wiązanie gipsu półwodnego charakteryzowano w ten sposób pośrednio mechaniczną aktywację gipsu. Początek wiązania mierzono metodą noża, a koniec trzonkiem Vicata. Są to klasyczne metody kontroli jakości w przemyśle gipsowym. Możliwość ciągłych pomiarów wiązania i twardnienia półwodzianu za pomocą ultradźwięków także jest podawana w literaturze (13).

Gips półwodny stosowany w doświadczeniach został uzyskany z gipsu OS w prażarce kotłowej. Właściwości półwodzianu były następujące: 88% fazy β , 9,1% anhydrytu II, w/g = 0,61, powierzchnia właściwa według Blaine'a $1600 \text{ cm}^2/\text{g}$. Pomiary czasu wiązania rozpoczynano po około jednej minucie od dodania wody i przygotowania zaczynu w mieszance laboratoryjnej.

Wszystkie pomiary przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ i $50 \pm 2\%$ ww).

3. Wpływ mielenia

W doświadczeniach stosowano gips OS zmiana czasów mielenia i obrotów młyna pozwalała śledzić zmiany powierzchni właściwej materiału na przyspieszenie wiązania. Zastosowano trzy różne stopnie rozdrobnienia zmieniając czas mielenia i szybkość obrotową tarczowego młyna wibracyjnego, a mianowicie:

stopień rozdrobnienia 1 (SR 1): 45 s, 700 min^{-1} ,

stopień rozdrobnienia 2 (SR 2): 90 s, 700 min^{-1} ,

stopień rozdrobnienia 3 (SR 3): 90 s, 1400 min^{-1} .

W czasie procesu przemiału wzrosła temperatura materiału. Jednak temperatura ta mierzona w luźno usypanej próbce nigdy nie przekraczała 40°C .

Jak oczekiwano badania wpływu szybkości obrotowej i czasu mielenia wykazały, że z rosnącymi naprężeniami powierzchnia właściwa wzrosła. Wymiary cząstek uległy zmniejszeniu z rosnącą energią przemiału aż do stopnia rozdrobnienia 2. W przypadku dalszego wzrostu naprężeń analiza wymiaru ziarn wykazała występowanie grubszego produktu. Można to wyjaśnić aglomeracją materiału. Badanie wody związanej wykazało pomijalne odwodnienie gipsu, nawet podczas dłuższego mielenia i większych obrotów.

Obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym potwierdziły, że w przypadku mielenia z największym zużyciem energii (SR 3) w drobnym materiale ultra drobne cząstki mają silną skłonność do aglomeracji (rys. 2).

The characteristic of the fine ground gypsum is given by quantitative analysis of chemically combined water, determination of the specific surfaces according to Blaine and BET as well as grain size distribution by laser granulometry. It has to be pointed out, that the the determination of specific surface by Blaine method gives good results only up to approximately $12000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (that is for $\rho_{\text{gypsum}} = 2.3 \dots 2.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ approximately $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$). It must be taken in consideration the measurements of higher specific surfaces. Method used in experiments were Scanning Electron Microscopy, conventional SEM and Environmental Scanning Electron Microscope with Field Emission Gun - ESEM-FEG and X-ray diffraction with Rietveld-refinement. By measuring the accelerating effect of fine ground gypsum upon the setting of plaster of Paris the mechanical activation of the gypsum was indirectly characterized. The beginning of setting was measured applying knife cut, the end thumb pressure. These are classic methods for the quality control in the gypsum industry. The possibility for the continuous measurement of setting and hardening of hemihydrate using ultrasonic method is mentioned in technical literature (13).

Plaster of Paris used in experiments was the FGD-gypsum, calcined in a kettle Properties of the hemihydrate were: 88% of β -hemihydrate, 9.1% of anhydrite II, w/g = 0.61; specific surface - Blaine: $1600 \text{ cm}^2/\text{g}$. The measurement of setting time started approximately one minute after adding water and paste preparation in lab mixer.

All investigations were carried out under laboratory conditions ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ and $50 \pm 2\%$ relative humidity).

3. Specific mill influence

In experiments FGD-gypsum was used, and the influence of milling time and rotation fineness and/or specific surface of material upon set acceleration were examined.

Three different finenesses were obtained by changing of the grinding duration and rotation speed of the vibratory disc mill; namely:

grinding fineness 1 (GF 1): 45 sec, 700 min^{-1}

grinding fineness 2 (GF 2): 90 sec, 700 min^{-1}

grinding fineness 3 (GF 3): 90 sec, 1400 min^{-1}

During grinding process the temperature of material was increased. However, this temperature measured in bulk material was always below 40°C .

As it was expected the investigation of the influence of rotation speed and grinding time has shown, that with increasing stress the specific surface rised. The particles size falls with increasing milling energy up to grinding fineness 2. In the case of further increasing stress, the grain size analysis showed a coarse mill product. This result can be explained by agglomeration of material. The measuring of the chemically combined water has shown an insignificant dehydration of gypsum even during longer milling and higher rotation.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI GIPSU OS PO DROBNYM MIELENIU W RÓŻNYCH WARUNKACH

PROPERTIES OF THE FGD-GYPSUM AFTER FINE GRINDING AT DIFFERENT MILLING PARAMETERS

	Niemielony Unground	SR 1 GF 1	SR 2 GF 2	SR 3 GF 3
Woda związana, % Chem. combined water, %	19.9	19.8	19.8	19.6
Pow. właściwa (Blaine), cm ² /g Spec. surface (Blaine), cm ² /g	840	3 470	5 500	9 700
Pow. właściwa (BET), cm ² /g Spec. surface (BET), cm ² /g	2 480	16 300	27 700	68 700
Mediana wymiary cząstek x ₅₀ , μm Median particle size x ₅₀ , μm	56.4	25.9	22.3	34.7

Z rosnącym zużyciem energii przy drobnym mieniu a także mialością gipsu wpływ przyspieszający wiązanie, a więc aktywność produktu mienienia wzrasta (Tablica 2). Niemielony gips zmniejsza nieznacznie czas wiązania. W przypadku gipsu o największym stopniu rozdrobnienia wiązanie rozpoczyna się już w trakcie procesu mieszania, w ciągu pierwszej minuty po zetknięciu się gipsu z wodą.

4. Wpływ rodzaju gipsu

Należało sprawdzić w jakim stopniu wyniki uzyskane w przypadku czystego gipsu OS odnoszą się także do gipsu naturalnego ze zmienną ilością zanieczyszczeń.

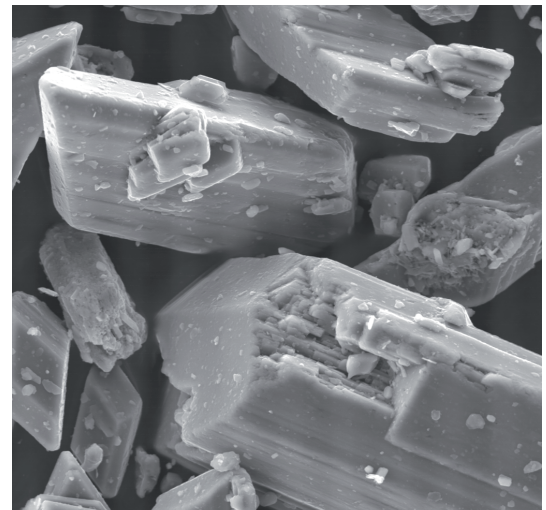
Zawartość dwuwodzianu w gipsie obliczona w oparciu o wodę związaną pokazuje, że gips naturalny 1 zawierał ~ 3% zanieczyszczeń i był porównywalny z gipsem OS. Naturalne gipsy 2 i 3 zawierały większe ilości zanieczyszczeń mineralnych. W naturalnym gipsie 2 było 14% wapienia, a w gipsie 3 32%, głównie dolomitu i kwarcu. Powierzchnia BET rosła z rosnącą zawartością zanieczyszczeń w gipsie. W przypadku metody Blaine'a ten związek nie występował. Raczej „zewnątrzna” powierzchnia właściwa mierzona tą metodą była nawet mniejsza w przypadku dużej zawartości zanieczyszczeń.

W celu wyjaśnienia tego zjawiska zbadano powierzchnie cząstek za pomocą ESEM-FEG. Rysunki 3 i 4 pokazują wpływ dużej zawartości zanieczyszczeń.

CZASY WIĄZANIA GIPSU PÓŁWODNEGO Z DODATKIEM 0,1% GIPSU OS Z RÓŻNĄ POWIERZCHNIĄ WŁAŚCIWĄ

SETTING TIMES OF PLASTER OF PARIS WITH ADDITION OF 0.1% OF FGD-GYPSUM WITH DIFFERENT SPECIFIC SURFACE

	Wzorzec Reference	Niemielony Unground	SR 1 GF 1	SR 2 GF 2	SR 3 GF 3
Początek, min:s Initial, min:s	5:45	5:25	2:40	2:10	1:30
Koniec, min:s Final, min:s	16:40	15:05	8:30	7:05	5:15

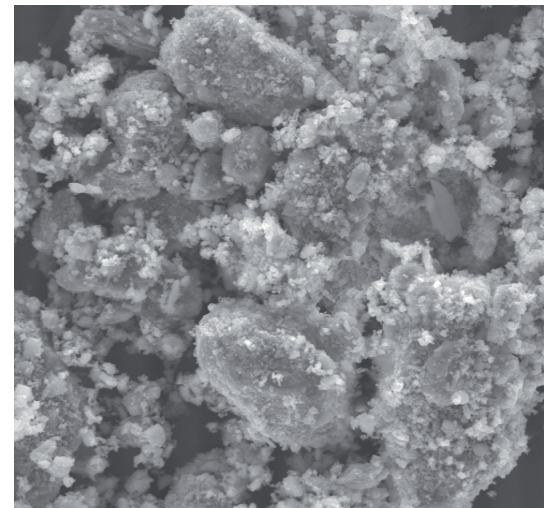


Gips ungemahlen (1k)

30 μm

Rys. 1. Niemielony gips OS, SEM, 1000 x

Fig. 1. Unground FGD-gypsum, SEM, 1000 x



Gips FH3 (1k)

30 μm

Rys. 2. OS gips, SR 3, SEM, 1000 x

Fig. 2. FGD-gypsum, GF 3, SEM, 1000 x

Observations under Scanning Electron Microscope have confirmed, that in case of the grinding fineness with the highest milling energy (GF 3) ultra-fine particles have a strong tendency to agglomeration (Fig. 2).

With increasing energy consumption for grinding fineness and consequently of gypsum fineness, the setting accelerating effect i.e. the activity of the mill product rises (Table 2). Unground gypsum reduces the setting times only marginally. In the presence of gypsum with the highest fineness, the setting starts already perceptibly during the mixing process within the first minute after first contact with water.

4. Influence of kind of gypsum

It is subsequently supposed to check to what extent the findings of comparably pure FGD-gypsum are transferable on natural

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI GIPSU OS I GIPSÓW NATURALNYCH PO DROBNYM MIELENIU 3, CZAS MIELENIA I SZYBKOŚĆ OBROTOWA ODPOWIEDNIO: 90 s, 1400 min⁻¹

PROPERTIES OF FGD AND NATURAL GYPSUM AFTER FINE GRINDING FINENESS 3, TIME AND ROTATION SPEED RESPECTIVELY: 90 sec, 1400 min⁻¹

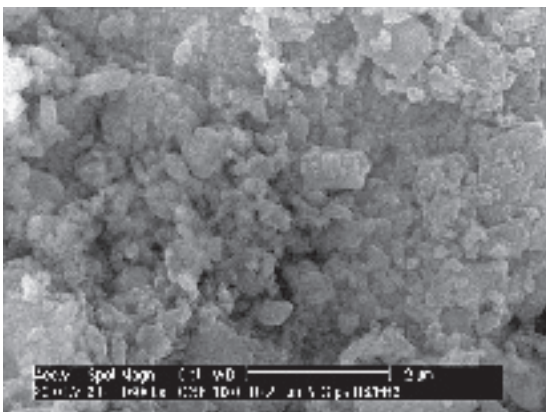
	Gips OS FGD-gypsum	Gips naturalny 1 Natural gypsum 1	Gips naturalny 2 Natural gypsum 2	Gips naturalny 3 Natural gypsum 3
Woda związana, % Chem. combined water, %	96.6	96.8	85.8	68.0
Pow. właściwa (Blaine), cm ² /g Spec. surface (Blaine), cm ² /g	13 300	15 600	14 200	11 600
Pow. właściwa (BET), cm ² /g Spec. surface (BET), cm ² /g	77 000	83 000	84 000	110 000
Pochodzenie geologiczne Geological origin	-	Cechsztyń II Zechstein II	Cechsztyń III Zechstein III	Kajper Mittl. Keuper
Zanieczyszczenia* Impurities*	-	-	kalcyt calcite	dolomite, quartz

* Małe ilości zanieczyszczeń w gipsie OS, a mianowicie węgiel, sole rozpuszczalne w wodzie pominięto. Także możliwe małe ilości soli (siarczany, chlorki) w naturalnym gipsie nie brano pod uwagę. W celu wyjaśnienia wpływu zanieczyszczeń w naturalnym gipsie podczas procesu mielenia trzeba uwzględnić ich właściwości fizyczne; szczególnie twardość tych materiałów. Twardość zgodnie ze skalą Mohsa: gips 2, kalcyt 3, anhydryt 3,5, dolomit 3,5 – 4, kwarc 7.

* Small amounts of impurities in the FGD-gypsum as carbon and water-soluble salts were not considered. Also possible small salt amounts (sulphates, chlorides) in natural gypsum were not taken into consideration. In order to explain the effect of the impurities in the natural gypsum during the milling process, their physical properties have to be considered; specially hardness of these materials. Hardness according to Mohs: gypsum - 2; calcite - 3; anhydrite - 3.5; dolomite - 3.5...4; quartz - 7.

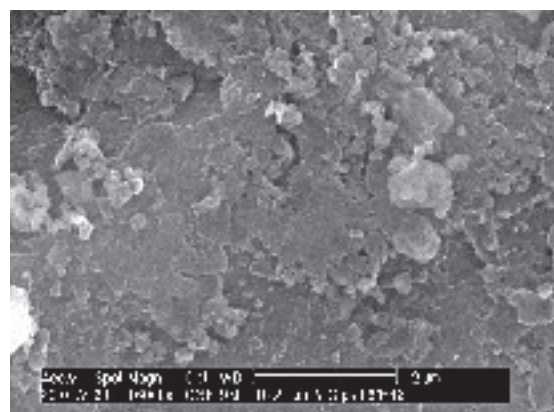
wartości kwarcu i dolomitu w naturalnym gipsie 3. Część drobnych cząstek gipsu nie oddzielała się w luźno nasypanym proszku i nie występowała w konglomeratach lecz uległa adsorpcji na powierzchni ziaren kwarcu i tworzyła gładką warstwę gipsu przypuszczalnie z dużą zawartością defektów w sieci przestrzennej. Przypuszczalnie ta konfiguracja utworzyła się podczas procesu mielenia, podczas którego stosunkowo gładkie cząstki gipsu utworzyły ciekłą warstwę na twardszych powierzchniach zanieczyszczeń, w wyniku tarcia pomiędzy tymi składnikami. Te warstwy gipsu nie biorą udziału w zwiększeniu powierzchni Blaine'a.

Porównanie uziarnienia drobno zmielonego gipsu OS i naturalnego 3 (rys. 5) pokazuje wpływ różnego składu materiału mielonego.



Rys. 3. Drobnio zmielony gips naturalny 2, ESEM-FEG, 16000 x

Fig. 3. Fine ground natural gypsum 2, ESEM-FEG, 16000 x



Rys. 4. Drobnio zmielony gips naturalny 3, ESEM-FEG, 16000 x

Fig. 4. Fine ground natural gypsum 3, ESEM-FEG, 16000 x

gypsum with varying parts of natural impurities.

The content of dihydrate in gypsum calculated from the chemically combined water shows, that natural gypsum 1 (~3% impurities), was comparable to the FGD-gypsum. Natural gypsum 2 and 3 contained greater amounts of mineral impurities. In natural gypsum 2 it was 14%, of limestone, and in gypsum 3 about 32%, chiefly dolomite and quartz. The BET surface rises with increasing impurity content in gypsum. In case of Blaine method this connection can not be recognised. Rather specific "external" surface measured with this method was even smaller in case of high impurity content.

In order to follow this phenomenon, the particle surfaces were examined using ESEM-FEG. The figures 3 and 4 illustrate the effect of high quartz and

dolomite content in natural gypsum 3. Part of fine gypsum particles was not separated in bulk powder or bond in agglomerates but they were adhered on the surface of quartz grains and formed smooth gypsum layer probably with a high rate of structural defects in their lattice. Presumably this configuration was formed during milling process, when relatively smooth gypsum particles formed a thin layer on harder impurities surfaces, by friction between both components. This gypsum layers do not contribute to the increase of the Blaine-surface.

The comparison of the grain size distributions of fine ground FGD and natural gypsum 3 (Fig. 5) presents the effect of the different

W tych samych warunkach mielenia w naturalnym gipsie 3 jest więcej cząstek mniejszych od 10 μm . Z drugiej strony w gipsie OS znaleziono więcej cząstek większych od 10 μm .

W badaniach rentgenograficznych z wykorzystaniem metody Rietvelda znaleziono dalszy wpływ procesu mielenia różnych rodzajów gipsu. Porównanie wysokości refleksów drobno zmielonego gipsu OS z niemielonym naturalnym gipsem 3 (nie pokazanym tutaj), a także z drobno zmielonym gipsem 3, w tym ostatnim są one wyraźnie mniejsze (rys. 6). Wydaje się, że mechaniczna aktywacja spowodowała częściową amorfizację i wystąpienie odkształceń w sieci krystalicznej. Także kształty refleksu (020) drobno zmielonego gipsu OS i naturalnego gipsu 3 uległy pewnym zmianom (rys. 7). Duże rozmycie i przesunięcie piku na osi odciętych świadczy o mikro odkształceniach drobno zmielonego naturalnego gipsu 3 w porównaniu z gipsem OS. Dalszą charakterystykę mechanicznej aktywacji stanowi wymiar ziaren gipsu oznaczony za pomocą metody Rietvelda. W przypadku gipsu naturalnego 3 wynosił on tylko 149 nm, natomiast gipsu OS 190 nm. Można stąd wyciągnąć wniosek, że mikrostruktura naturalnego gipsu uległa większym zmianom niż gipsu OS.

Jest oczywiste, że powstało szereg defektów w sieci gipsu i kryształy te zanurzone w przesyconym roztworze dwuwodnego siarczanu wapnia będą stanowiły korzystne warunki dla chemisorpcji jonów wapniowych i siarczanowych w celu zmniejszenia energii swobodnej układu. Te jony, które uległy chemisorpcji mogą pełnić rolę centrów krystalizacji prowadzących do szybkiego wzrostu kryształów gipsu. Oczywiście nie będzie w tym przypadku potrzeby (lub tylko w nieznacznym stopniu) powstawania nowych zarodków w tym układzie, które są niezbędne w początkowej fazie hydratacji gipsu półwodnego. Już mały dodatek drobno zmielonego gipsu (0,1%) powoduje radykalne skrócenie czasu wiązania (tablica 4).

Wyniki badań za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej i rentgenografii pokazały różnice w aktywacji mechanicznej róż-

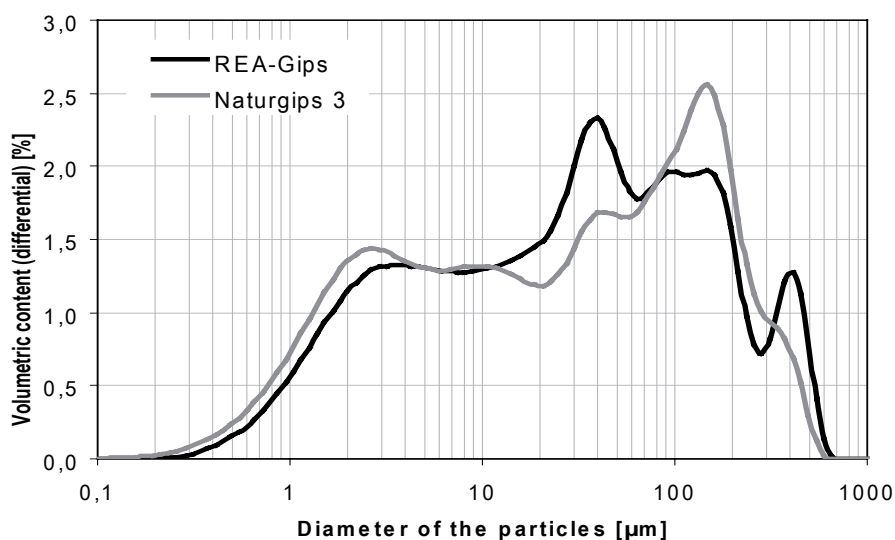
compositions of the milled materials. In the same milling conditions in natural gypsum 3 more particles smaller than 10 μm were produced. On the other hand in FGD-gypsum higher amount of larger particles than 10 μm was found.

The X-ray examination with Rietveld-refinement further effects regarding the grinding process of different kinds of gypsum was found. Compared with fine ground FGD-gypsum as well as with the unground natural gypsum 3 (not shown here), the peaks height of fine ground natural gypsum 3 is clearly lower (Fig. 6). The mechanical activation seems to have caused a partial amorphisation and/or strain in the crystal lattice. Also the shape of (020) peak of fine ground FGD-gypsum and natural gypsum 3 was slightly changed (Fig. 7). The strong broadening and shift of the peak on the X-axis shows an increasing micro strain of fine ground natural gypsum 3 compared to the FGD-gypsum. As a further characteristic of the mechanical activation, the grain size of gypsum determined by Rietveld-refinement can be taken. Those of natural gypsum 3 was only 149 nm, the grain size of FGD-gypsum was 190 nm. The conclusion can be drawn that the microstructure of natural gypsum was stronger changed than that of FGD-gypsum.

It is obvious, that several defects in gypsum lattice were formed and these crystals immersed in supersaturated calcium sulphate dihydrate solution will create the favourable conditions to chemisorption of calcium and sulphate ions in order to lower free energy of the system. These chemisorbed ions can play a role of crystallisation centres for quick gypsum crystals growth. Apparently it does not need (or only in small extent) the formation of new nuclei in this system which is indispensable in the initial phase of the hydration of plaster of Paris without the addition of crystal seeds. Already small amounts of fine ground gypsum (0.1%) lead to a drastic shortening of setting time (Table 4).

The results of Scanning Electron Microscopy and X-ray examination have shown the differences in the mechanical activation of different

gypsum materials. As presumed, the setting acceleration is clearly more pronounced in case of natural gypsum with high quartz and dolomite content (natural gypsum 3) than with gypsum containing smaller amount of impurities. Additionally, the harder ingredients in the natural gypsum seem to act as grinding aids. They counteract the tendency to agglomerate and support the production of ultra-fine particles ($< 10 \mu\text{m}$) (Fig. 5). With this background the setting accelerating effect of fine ground gypsum can be summarised: it seems that a very small amount of dihydrate has in fact an extreme setting accelerating effect. It is probably mainly the influence of nanometre fraction of gypsum layer adsorbed on the surface of harder particles (like illustrated in Fig. 4). On this basis it can also be understood, why natural gypsum 3 in spite of smaller dihydrate content (68% of dihydrate) has



Rys. 5. Uziarnienie drobno zmielonego gipsu OS i naturalnego 3, krzywe różnicowa i kumulacyjna

Fig. 5. Grain size distributions of fine ground FGD-gypsum and natural gypsum 3, differential curve

nych surowców gipsowych. Jak można było przypuszczać, przyspieszenie wiązania jest znacznie większe w przypadku naturalnego gipsu zawierającego dużo kwarcu i dolomitu (naturalny gips 3), niż w przypadku gipsu z małą ilością zanieczyszczeń. Ponadto, twardsze składniki w naturalnym gipsie wydają się odgrywać rolę dodatków ułatwiających mielenie. One przeciwdziałają tendencji do aglomeracji i sprzyjają uzyskaniu ultra drobnych cząstek ($< 10\mu\text{m}$)

(rys. 5). Na tej podstawie przyspieszający wpływ drobno zmielonego gipsu można podsumować następująco: wydaje mi się, że bardzo mały dodatek dwuwodzianu ma bardzo duży przyspieszający wpływ na wiązanie. Jest to przypuszczalnie wpływ nanometrycznej frakcji warstwy gipsu zaadsorbowanej na powierzchni twardszych cząstek (jak to pokazano na rysunku 4). Na tej podstawie można także wyjaśnić dlaczego naturalny gips 3 pomimo mniejszej zawartości dwuwodzianu (68% dwuwodzianu) ma duży wpływ na czas wiązania w porównaniu z gipsem OS (97% dwuwodzianu). W tym ostatnim przypadku jest to około 0,1% dodatku do półwodzianu podczas gdy w poprzednim tylko około 0,07%.

Dalsze systematyczne badania wykazały, że wpływ pochodzenia geologicznego gipsu ma marginalne znaczenie w mechanicznej aktywacji w porównaniu z działaniem zanieczyszczeń. Te doświadczenia wykluczyły możliwość wpływu zanieczyszczeń, mianowicie dolomitu i kwarcu na czas wiązania półhydratu.

5. Wnioski

W trakcie drobnego mielenia gipsu nie tylko jego uziarnienie ulega zmianom, lecz także powstaje szereg defektów w sieci krystalicznej gipsu i zachodzi częściowa amorfizacja materiału.* Ta aktywacja mechaniczna znacznie poprawia wpływ drobno mielonego gipsu na wiązanie półwodzianu.

Wykazano, że zwiększając czas mielenia i szybkość obrotową młyna wibracyjnego można osiągnąć znaczny wpływ technologiczny przemysłowni na aktywację mechaniczną cząstek gipsu. Zastosowanie przemysłowe tych metod będzie jednak związane ze zwiększonym zużyciem energii,

Tablica 4 / Table 4

CZASY WIĄZANIA PÓŁWODZIANU Z DODATKIEM 0,1% DROBNO ZMIELONEGO GIPSU OS LUB NATURALNEGO, STOPIEŃ ROZDROBNIENIA 3 (90 s, 1400 min⁻¹)

SETTING TIMES OF PLASTER OF PARIS WITH ADDITION OF 0.1% OF FINE GROUND FGD- OR NATURAL GYPSUM, GRINDING FINENESS 3 (90 sec, 1 400 min⁻¹)

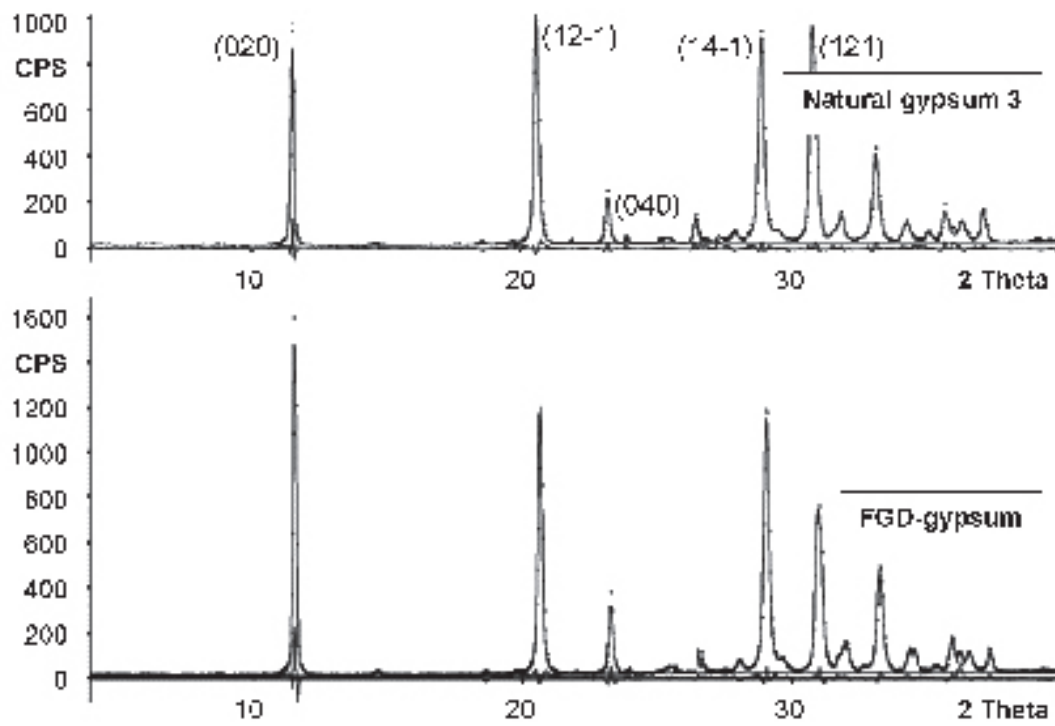
Czas wiązania Setting time	Wzorzec Reference	Gips OS FGD gypsum	Gips naturalny 1 Natural gypsum 1	Gips naturalny 2 Natural gypsum 2	Gips naturalny 3 Natural gypsum 3
Początek, min:s Initial, min:s	5:35	1:40	1:30	1:28	1:23
Koniec, min:s Final, min:s	16:05	5:05	5:05	5:00	4:10

a great influence on setting time, compared to FGD-gypsum (97% dihydrate). In the last case it is about 0.1% addition to hemihydrate, but in the previous one only about 0.07%.

Further systematical investigations have shown that the effect of the geological origin of gypsum had a negligibly influence onto the mechanical activation compared to the effect of impurities. These experiments excluded the possible influence of impurities, namely dolomite and quartz on the setting time of hemihydrate.

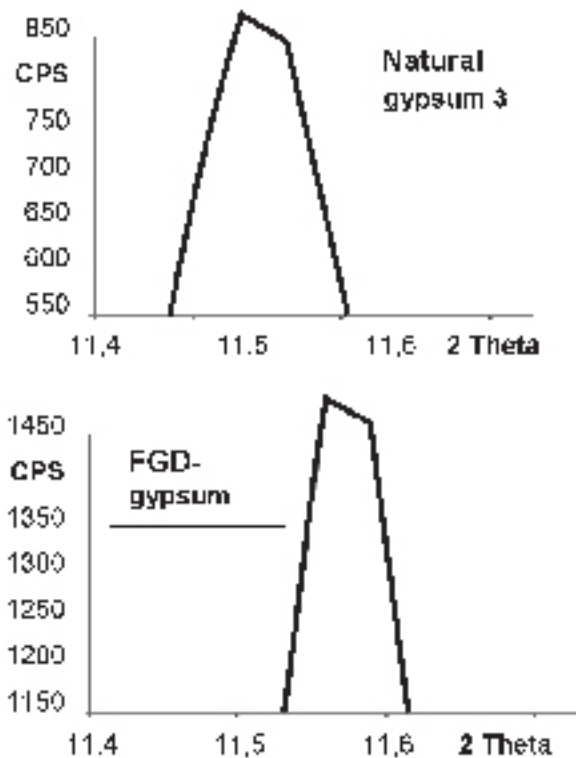
5. Conclusions

During the fine grinding of gypsum not only its grain size is changed, but also several defects in gypsum crystal lattice are formed with partial amorfization of material*. This mechanical activation considerably improved the accelerating effect of fine ground gypsum on the setting of plaster of Paris.



Rys. 6. Rentgenogramy drobno zmielonego gipsu 3 (wyżej) i gipsu OS (niżej)

Fig. 6. X-ray patterns of fine ground natural gypsum 3 (above) and FGD-gypsum (below)



Rys. 7. Wierzchołek refleksu (020) na rentgenogramach drobno zmielonego gipsu 3 (u góry) i gipsu OS (na dole)

Fig. 7. Top of the (020) peak in the X-ray-diffractograms of fine ground natural gypsum 3 (up) and FGD-gypsum (down)

a więc także z dodatkowymi kosztami.

Obok czynników związanych z młynem, jakość zmielonego produktu zależy znacznie od doboru mielonych surowców. Zanieczyszczenia kwarcem naturalnego gipsu szczególnie korzystne. Obecność twardszych minerałów podczas mielenia przyczynia się do zwiększenia udziału bardzo drobnych cząstek ($< 10 \mu\text{m}$). Dodatkowo powstają znaczne defekty w sieci przestrzennej cząstek gipsu. Jest to głównym powodem znacznego efektu przyspieszającego wiązanie zmielonych dodatków.

Trzeba podkreślić, że wszystkie efekty drobnego mielenia zostały uzyskane w tarczowym młynie wibracyjnym. Wyniki doświadczeń laboratoryjnych powinny zostać powtórzone w większej skali, w porównywalnych warunkach technicznych. Ocenę efektywności rodzaju młyna trzeba zawsze opierać na próbach przeprowadzonych w większej skali.

*Uwaga: podobny efekt znalazła Opoczky w przypadku bardzo drobnego mielenia cementu (B. Beke, L. Opoczky, Zement-Kalk-Gips 12, s. 541 (1969))

By increasing grinding time and rotation speed of the vibratory mill the considerable technological influence of mill plant on the mechanical activation of gypsum particles has been proved. The industrial conversion of both methods would be, however, associated with increased specific energy consumption and consequently with additional cost.

Additionally of the mill parameters, the quality of ground product can be influenced considerably by the selection of raw materials to grind. Quartz impurities in natural gypsum seem to be especially suitable in this case. In presence of the harder minerals during grinding the production of ultra-fine particles ($< 10 \mu\text{m}$) is increased. Furthermore, considerable defects in the crystal lattice of the gypsum particles occur. This is the main reason of the high setting accelerating effect of the additive after grinding.

It has to be pointed out that all results are based on the effect of fine grinding in a vibratory disc mill. The results of the laboratory experiments should be repeated in larger scale in the comparable mechanical conditions. In order to estimate the effectiveness of a mill type a larger scale tests are always needed.

*Remark: similar effect was found by Opoczky in case of very fine cement grinding (B. Beke, L. Opoczky, Zement-Kalk-Gips 12, p. 541 (1969))

Literatura / References

1. M. Müller, H.-B. Fischer, H.-U. Hummel, J. Stark, *Gypsum Crystals and their Morphology*. CHEMINÉ TECHNOLOGIJA. No. 3 (33)/2004, pp. 43-49.
2. F. H. Campbell, et al., *Gypsum set accelerator and method of making the same*. United States Patent No. 6,221,151 B1, 4/2001.
3. O. L. Dozsa, *Accelerator for gypsum plaster and process of manufacture*. United States Patent No. 4,681,644, 7/1987.
4. H. Dombrowe, B. Hoffmann, W. Scheibe, *Über die Wirkungsweise und Einsatzmöglichkeiten von Mahlhilfsmitteln*. Zement-Kalk-Gips – No. 11/1982 (35.), pp. 571-580.
5. W. E. Willis, *Accelerator for gypsum slurry*. United States Patent No. 4,132,565, 1/1979.
6. F. J. De Rooy, et al., *Composition for accelerating the setting of calcined gypsum and the product formed thereby*. United States Patent No. 4,059,456, 11/1977.
7. K. W. Jones, et al., *Accelerator*. United States Patent No. 3,947,285, 3/1976.
8. E. Cherdron, et al., *Method of producing finely dispersed alpha calcium sulphate hemihydrate*. United States Patent No. 3,797,758, 3/1974.
9. H. Heegn, *Mühlen als Mechanoreaktoren*. Chemie Ingenieur Technik (73) 12/2001, pp. 1529-1539.
10. Q. Yu, et al., *Wet gypsum accelerator and methods, composition, and product relating thereto*. United States Patent No. 6,409,825 B1, 6/2002.
11. H. Heegn, *Über den Zusammenhang von Feinstzerkleinerung und mechanischer Aktivierung*. Aufbereitungs- Technik (30) 1989 No. 10, pp. 635-642.
12. M. Müller, H.-B. Fischer, H.-U. Hummel, *Zur Alterung von fein gemahltem Dihydrat als Beschleuniger für Stuckgips*. Proceedings to 3rd conference „BINDEMITELE 2004“. TU Brno/CZ, 12/2004. pp. 144-154.
13. M. Müller, H.-B. Fischer, *Kontinuierliche Messung des Verfestigungsverhaltens von Stuckgipsen mittels Ultraschall*. Proceedings to 4th conference „BINDEMITELE 2005“. TU Brno/CZ, 12/2005. pp.110-118.