广西资源红辉沸石性能开发与应用试验的研究①

匡永红[1]，张良钜[2]
(1. 桂林市计量测试研究所,广西 桂林 541004; 2. 桂林工学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 阐述了广西资源红辉沸石矿的地质特征及该产地红辉沸石的物理性质、化学成分及其差热- 热重分析特征。根据该产地红辉沸石的性能,试图开发其在高强建筑材料中的应用。在粘土中加入不同比例该产地红辉沸石后,经高温烧结所形成的固体材料的各种物理性质,如密度、表观密度、孔隙度、吸水率等有所降低,而力学性质如抗压强度、抗折强度等则增大。经过反复试验对比,获得了红辉沸石的添加量对烧成材料性质的影响规律。

关键词: 红辉沸石; 开发与应用; 性能; 含沸石的粘土砖; 抗压强度; 资源; 广西
中图分类号: P578.974 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-5663(2006)02-0182-05

本文属广西教委应用研究课题《红辉沸石轻质高强建筑材料的试验研究》研究内容的一部分。根据红辉沸石的性能,试图开发广西资源县车田乡红辉沸石在高强建筑材料中的应用。经过反复试验对比,取得了有一定参考价值的第一手数据资料,达到了预期效果。

1 广西资源县红辉沸石的特征

1.1 地质特征

该产地红辉沸石呈脉状产于加里东期花岗岩与元古界丹洲群拱洞组板岩、砂岩的接触带附近的外带上。矿体产于接触带的断裂构造中,呈线状延展。

红辉沸石在矿体中主要呈两种集合体方式生长,一种为垂直脉壁生长的对称梳状方式生长,单晶体长度一般为5~15cm;另一种则绕围岩角砾呈放射状生长。局部地段可见晶洞构造,在晶洞中往往发育有极好的板状晶体。矿体中沸石含量可达95%以上,局部地段几乎全为沸石充填。

矿体中除红辉沸石、围岩角砾外,还含少量玉髓、粒状矿物及粉末状高岭石。

1.2 物理性质

红辉沸石为硅酸盐的架状结构,是沸石族的一个矿物种。其单晶体为板状、板柱状,{010}单形最发育,并见清晰的阶梯状生长层,集合体呈束状、放射状或晶簇状。无论单晶体、集合体其颜色均呈白色、雪白色,晶簇状红辉沸石则呈亮的瓷白色。单晶体密度为2.13g/cm^3。

1.3 化学成分及Si/Al比值

选纯的该产地红辉沸石单晶体进行化学分析,其结果见表1。

根据化学分析结果,结合晶体化学原理,计算出该产地红辉沸石的晶体化学式为: $(K_{0.017}Na_{0.042}Ca_{1.13})_{1.189}[Al_{1.997}Si_{7.05}O_{18}]\cdot 6.75H_2O$,它的Si/Al= 3.529,与JPDF卡中25-124资料的Si/Al= 3.529相一致。

1.4 差热- 热重分析

根据对该产地红辉沸石晶体的差热分析结果(图1),其失重分析特征(图2)表明:

(1)沸石脱水开始温度为37.4℃,结束在100.1℃。85℃的吸热谷与沸石的吸附水失去有关。

(2)162.8℃吸热谷与沸石水的失去有关。失重量达10.56%。

(3)放热峰反应开始在477.6℃,结束在560.1℃,放热峰值在512.4℃,这可能与红辉沸石相变有关(结晶作用)。失重量仅为0.88%。

表1 广西资源县红辉沸石化学成分

Table 1 The chemical composition of stellerite $w_B/10^{-2}$

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	H_2O^+	H_2O^-	烧失量	总计	Si/Al
58.76	14.13	8.8	0.11	0.18	0.004	16.87	1.25	17.79	100.1	3.529

注: 测试单位为桂林矿产研究院测试中心, 2001。

① 收稿日期: 2005-12-15 作者简介: 匡永红(1970-),男,湖南醴陵人,工程师,主要从事珠宝鉴定及管理工作。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

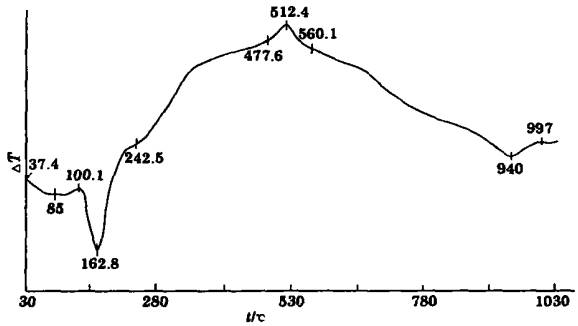


图1　红辉沸石的差热曲线

Fig.1　DTA curve of stellerite

注: 样品由广西师范大学测试中心测试, 2001.

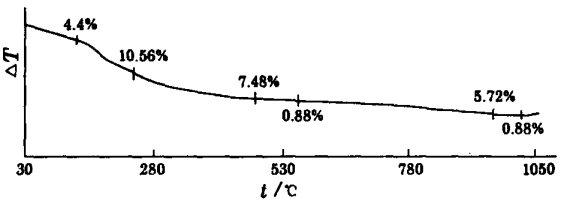


图2　红辉沸石的热重分析曲线

Fig.2　TG curve of stellerite

注: 测试单位同图1。

从曲线上还表明, 脱水开始温度为37.4℃, 在160℃至242.5℃区间内, 脱水速度加快, 然后逐渐减慢直至560.1℃。这表明, 沸石水脱水温度偏低, 但相变温度偏高。同时表明, 该产地红辉沸石的热稳定性较好, 这可能与沸石成分中Si/Al比值(3.529)较大有关, 即红辉沸石的SiO_2含量较高时, 其热稳定性相对也增大。

1.5　其它性质

该产地红辉沸石的K^+交换量为9.34～13.08mg/g; NH_4^+交换量为92.76～130.26mmol/100g, 矿体中矿石白度最高可达91.7, 风化粉末状沸石矿混合样的白度为83.3。

2　应用试验

2.1　应用试验的原理

本试验采用广西资源车田乡红辉沸石及桂林市第二砖厂粘土作为试验原料, 经高温烧结成粘土砖作为高强建筑试验材料。

粘土具有良好的可塑性, 加水后, 可塑成各种形状, 且干躁后具有一定的强度。但粘土矿物中不同矿物的吸水性、可塑性有较大差异。高岭石属1∶1型层状硅酸盐矿物, 结构单元层之间以氢键相连, 因此, 层间吸水量较少, 具可塑性, 但不发生膨胀。蒙脱石属2∶1型层状硅酸盐矿物, 由于它们结构单元层之间存在层间水分子(可以是两层水分子、单层水分子或三层水分子), 故蒙脱石遇水后具膨胀性, 受热脱水具有收缩性, 因此, 一般建筑材料中膨润土的用量不宜太多。

粘土是多矿物的集合体组成, 无固定的熔点。一般说来, 当温度超过800℃时, 粘土试样的体积开始剧烈收缩, 气孔率开始明显减少, 这种收缩与气孔率开始剧烈变化的温度称为开始烧结温度。当温度继续升高至一定值时, 液相增加, 并填充于气孔中, 开口气孔降至最低, 收缩率达到最大, 试样致密度最高, 此时相应的温度为完全烧结温度。若温度继续升高, 液相不断增多, 以致不能维持原有形状而发生变形, 出现这种情况的最低温度称为软化温度。通常把完全烧结与开始软化之间的温度范围称为烧结范围。一般粘土的烧结范围约为150℃。

沸石是含水的架状结构铝硅酸盐, 其$w(SiO_2)$为58.76%, $w(Al_2O_3)$为14.13%, Si/Al=3.529, 因此, 该产地红辉沸石热稳定性较好。该产地红辉沸石的差热-热重分析表明, 加热至242.5℃时, 吸附水、沸石水失去, 失重达15%, 560℃时则沸石晶体结构发生破坏并发生相转变。因此, 当沸石与粘土按一定比例混合烧制时, 沸石中的吸附水、沸石水先从沸石中失去, 充填在粘土的孔隙中; 当温度继续升高至一定值时, 液相增加, 并充填于气孔中, 开口气孔降低, 体积收缩增大, 试样致密度增大。因此, 在粘土中添制一定比例的沸石能起到降低气孔率特别是开口气孔, 可以增大体积收缩率, 增强试样致密度, 进而增大试样的抗压强度, 同时可以降低试样密度并减少试样的吸水率及孔隙率。

2.2　马弗炉烧制实验

这次实验中, 首先选择在实验室中进行初试, 以获得初步数据, 在此基础上, 试样在桂林第二砖厂烧制。

规格: 由于实验室中的实验设备条件的限制, 将试件制成1/8标准砖大小, 即120mm×57mm×270mm。

粒度: 粘土颗粒一般较细, 未经粉碎, 膨润土及沸石粉碎至100目。

成型: 由于条件所限, 本实验采用手工搅拌, 在木膜中成型后脱膜并自然干燥。

实验温度: 根据粘土、膨润土中的矿物成分及沸石的差热分析特征, 首先由室温升至250℃, 恒温3h, 在此温度下, 粘土矿物、沸石的吸附水、层间水、沸石水失去; 从250℃升温至550℃, 恒温2h左右, 在此温度范围内, 高岭石、蒙脱石结构水$(OH)^-$失去, 沸石发生相变(结晶作用); 从550℃再升温至880℃, 则高岭石、蒙脱石的晶体结构发生破坏。

烧成温度: 沸石化学成分中SiO_2含量较高, 因此烧结温度相应较高, 同时, 桂林第二砖厂的烧结温度一般在950℃～1100℃之间。在本实验中, 烧成温度设置在1050℃, 在含沸石比例高的试件中(GF-8中沸石含量达80%)达到1100℃, 烧成时间一般在3～4h。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

退火温度: 退火温度对试件强度有很大的影响, 若退火过快, 试件易产生微裂隙, 而降低其强度。由于在874℃时发生β 石英与方石英的转化, 在573℃时发生α - 石英与β 石英转化, 这些转化有微小的体积变化, 因此, 试件冷却时主要是在此温度下长时间恒温, 使之不产生微裂隙。试件的实验结果如下(表2)。从表2 中可以看出:

(1) 随着沸石添加量的增加, 试件体积收缩率变小, 这主要是由于随着温度不断升高, 沸石中的沸石水及液相不断增加, 从而不断地充填于粘土的气孔中, 开口气孔也随之降低, 从而使试件的体积收缩率相应变小。同时, 由于沸石是架状结构硅酸盐, 有较多孔隙, 结构相对疏松。因此, 随着试件的沸石比例增加, 试件的体积收缩率相应变小。

(2) 随着沸石添加量的增加, 试件表观密度降低, 这主要是沸石具疏松的架状结构, 孔洞多, 密度低, 烧成的试件因孔隙度大而降低其表观密度。

(3) 试件的抗压、抗折强度随着沸石量的增加而降低, 这主要是由于随着沸石量增加, 表观密度降低, 致密度降低, 因而使其抗压、抗折强度相应降低。

(4) 试件的吸水率为8%～19%, 与粘土砖标准大致相同, 但随着沸石量的增加有增大趋势, 表明沸石中的孔道能吸附较多的水。

(5) 当试件中的沸石含量为20%～30%时, 其体积收缩率最大, 表观密度也最大, 抗压、抗折强度最大, 而质量吸水率最低, 特别是抗压、抗折强度增加最明显, 是普通粘土砖的2 倍以上, 相当于特级砖的强度, 品质标号达200 号。当试件中沸石含量> 30%时, 则随着沸石含量增加, 试件体积收缩率减少, 表观密度、抗压、抗折强度降低, 而质量吸水率却增大。因此, 试件中的沸石含量比例应控制在20%左右, 这样烧制成的含沸石砖的品质标号可达到特级200 号[3], 比桂林第二砖厂品质标号100 号的一等砖的强度增加2 倍, 而吸水率降低50%。

表2 试件的物理参数表

Table 1 The physical parameters of the test piece

试件的沸石含量(%) (括号为膨润土含量)	体积收缩率 (%)	表观密度 (g/cm^3)	质量吸水率 (%)	抗压强度(MPa) (括号为单块最小值)	抗折强度[1](MPa) (括号为单块最小值)
10(5)	49.2	2.20	11.1	17.3(13.3)	10.5(9.85)
20(10)	57.2	2.27	8.1		
30(5)	40.0	1.87	18.7	14.1(10.5)	7.5(5.8)
33(33)	44.0	1.78	14.5		
40(5)	45.4	1.95	15.7		
40(20)	41.7	1.70	19.1		
50(5)	31.7	1.70		8.5(7.0)	4.2(2.5)
50(25)	42.8	1.80	15.2		
80(5)	31.4	1.58	25.0		

注: 1 样品由中南工业大学测试中心测试。1) 由桂林工学院土木工程系测试, 2000。

2.3 隧道窑烧制试验

根据试件在实验室马弗炉中烧制试验结果, 在此基础上, 以不同比例的沸石与砖厂粘土进行混合、搅拌、脱膜、自然干燥, 然后在二砖厂隧道窑中与粘土砖共同烧制。试件的尺寸大小为: 215mm ×100mm ×50mm。分为三组: 第一组沸石含量为10% (编号为A_1、A_2、A_3、A_4、A_5、A_6); 第二组沸石含量为20% (编号为B_1、B_2、B_3、B_4、B_5、B_6); 第三组沸石含量为40% (编号为D_1、D_2、D_3、D_4、D_5、D_6)。这三组含沸石粘土砖试件烧成后与桂林二砖厂的粘土砖(标号为100, 编号为Z_1、Z_2、Z_3、Z_4、Z_5、Z_6)一起进行各项力学性质和物理性质测试(表3、表4), 并对数据进行对比(表5、6)。

从表3、4、5、6 中可以看出:

(1) 加入一定量的沸石, 其砖的抗压、抗折强度有明显增加, 特别是抗压强度至少增加55%以上, 但随着加入沸石量不同, 则抗压强度有明显的差异, 当加入沸石量为20%时, 砖的抗压强度最大, 达17.2MPa, 由原来品质标号为100 号的粘土砖可达到品质标号为170 号的砖, 但随着沸石加入量的进一步增加, 抗压、抗折强度呈明显的减少趋势, 如加入30%沸石时, 抗强度为16.0MPa; 加入40%时为14.7MPa; 加入50%沸石时, 则抗压强度为8.5MPa。

(2) 粘土砖的密度、孔隙度最大(表6), 随着沸石量的加入, 含沸石砖的密度也相应减少, 但这种减少并不十分明显, 这主要是二砖厂的普通粘土砖中添加了部分煤粉, 燃尽后的煤粉在一定程度上降低了粘土砖的密度, 其作用与粘土砖加入沸石的效果相同的, 起到了降低砖的密度的作用。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3　含沸石粘土砖与粘土砖的物理性质参数

Table 3　The physical parameters of zeolite and clay brick

样号	体积 (cm^3)	干重 (g)	湿重 (g)	表观密度 (g/cm^3)	质量吸水率(%)	体积吸水率(%)
A_0^1	78.34	144.0	167.1	1.90	12.148	23.104
A_0^2	81.61	156.4	174.2	1.92	11.381	21.812
A_0^3	88.73	169.8	188.5	1.91	11.013	21.076
A_0^4	93.34	175.5	194.8	1.88	10.997	20.677
A_0^5	77.97	144.3	161.4	1.85	11.850	21.932
A_0^6	95.42	175.6	197.0	1.84	12.187	22.427
平均值				1.88	11.596	21.838
B_0^1	86.14	147.5	171.6	1.71	16.34	27.977
B_0^2	89.15	151.4	175.3	1.70	15.79	26.810
B_0^3	77.87	131.6	152.1	1.69	15.58	26.325
B_0^5	80.37	134.6	155.5	1.67	15.23	26.006
B_0^4	91.50	155.6	179.8	1.70	15.55	26.448
B_0^6	78.58	129.6	150.5	1.65	16.13	26.598
平均值				1.688	15.82	26.694
D_0^1	100.32	160.7	186.1	1.60	15.81	25.32
D_0^2	83.29	131.9	153.2	1.58	16.15	25.57
D_0^3	89.46	147.0	169.3	1.64	15.17	24.93
D_0^4	83.95	138.0	159.3	1.64	15.44	25.37
D_0^5	78.42	125.8	145.4	1.60	15.58	24.99
D_0^6	93.43	146.2	169.8	1.56	16.14	25.26
平均值				1.607	15.71	25.24
Z_0^1	154.63	261.0	307.8	1.69	17.931	30.27
Z_0^2	135.53	232.5	270.1	1.72	16.172	27.74
Z_0^3	136.42	223.6	265.3	1.64	18.649	30.57
Z_0^4	141.91	240.8	279.9	1.70	16.238	27.55
Z_0^5	185.19	318.7	367.0	1.72	15.155	26.08
Z_0^6	170.28	295.5	342.4	1.74	15.871	27.54
平均值				1.699	16.669	28.29
GF-3	101.3	201.0	218.2	1.98	8.557	16.974
GF-2	119.0	212.1	241.4	1.78	13.81	24.62
GF-6	112.6	184.1	202.1	1.63	9.78	15.98
GF-5	110.76	196.1	222.5	1.78	13.002	23.11

注: A- 含沸石10%、粘土90%。B- 含沸石20%、粘土80%。D- 含沸石40%、粘土60%。Z- 桂林第二砖厂粘土砖。GF-2- 含沸石30%、粘土70%。GF-3- 含沸石10%、粘土90%。GF-6- 含沸石33%、粘土67%。GF-5- 含沸石40%、粘土60%。

表4　含沸石粘土砖与粘土砖力学性质测试参数

Table 4　The test parameters of zeolite and clay brick

测样号	受压面积 (mm^2)	破坏荷载 (kN)	抗压强度 (MPa)	平均强度 (MPa)
A-1	9408	142	15.1	14.4
A-2	9880	124	12.6	
A-3	9467	158	16.7	
A-4	9310	113	12.1	
A-5	9264	142	15.3	
B-1	9850	170	17.3	17.2
B-2	9215	178	19.3	
B-3	10098	154	15.2	
B-4	9999	170	17.0	
D-1	10706	162	15.1	14.7
D-2	9894	90	9.1	
D-3	10094	125	12.4	
D-4	10098	180	17.8	
D-5	10098	194	19.2	
Z	1240	115	9.3	9.3

注: 1. 测试单位为原中南工业大学测试中心力学室, 2000。2. A、B、D、Z与表3相同。

表5　含沸石粘土砖与粘土砖测试参数对比

Table 5　The comparison of the test parameters of zeolite and clay brick

编号	表观密度(g/cm^3)	抗压强度(Mpa)	抗折强度(MPa)
C	1.72	16.0(13.6)	5.86(5.33)
Z	1.78		2.26～3.04(1.28)

注: 1. 引用伍晋明毕业论文资料。C- 含沸石30%的粘土砖。Z与表3相同。

表6　含沸石粘土砖与粘土砖的密度及孔隙率对比

Table 6　The density and pore factor of zeolite and clay brick

样品	次数	样品质量(g)	样品体积(ml)	密度 (g/cm^3)	平均密度 (g/cm^3)	孔隙率 (%)
A	1	55.195	20.45	2.699		30.5
A	2	55.179	20.3	2.718	2.71	
B	1	55.016	21.15	2.601		35.2
B	2	54.985	21.05	2.612	2.606	
D	1	55.009	21.65	2.54		36.9
D	2	54.972	21.50	2.556	2.55	
Z	1	54.484	19.95	2.73		37.88
Z	2	54.462	19.85	2.74	2.74	

注: A、B、D、Z与表3相同。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(3) 从表3中可以看出, 随着沸石量加入的增加, 砖的表观密度相应降低, 质量吸水率则相应增加。

(4) 根据抗压、抗折强度的大小, 再参考密度、质量吸水率, 认为在粘土砖中加入20%～30%的沸石则效果最好, 因其抗压、抗折强度最大, 且密度较低, 质量吸水率约为15%, 烧成砖基本上可达到品质标号为200号的特等砖的指标。

3 应用前景探讨

广西资源车田红辉沸石是广西首次发现的具有相当规模的特大型热液脉状沸石矿, 也是目前国内外唯一具有工业意义的低温热液型的红辉沸石矿床。目前仅限于饲料、填料、涂料方面的有限应用, 在建材方面的应用正处于试验阶段。

本次试验研究中, 对烧成试件进行测试, 得出沸石添加量对其性能影响的规律, 生产出密度降低、吸水率减少、抗压强度明显增加的试件。实验表明, 红辉沸石虽不具粘结性、可塑性, 但它的结构为较疏松的硅酸盐架状结构, 密度小, 强度较大; 而粘土具有粘结性、可塑性。将两者混合烧结, 可以达到减少试件密度即减轻建筑物自重、减少负荷的作用。

根据初步计算, 含20%沸石的粘土砖1m^{3}墙体砖可减少约140kg左右重量(与不含沸石粘土砖比较)。同时可明显增加墙体砖的抗压强度, 从而增大了墙体安全系数, 如桂林第二砖厂粘土砖品质标号为100号, 其抗压强度为9.3MPa、抗折强度为2.6MPa; 当在粘土砖中加入20%～30%的沸石, 其抗压强度可达17.2MPa, 抗折强度达5.86MPa, 其品质标号质标号可达200号的特等砖。因此, 在粘土砖中加入一定量的沸石对增加砖的强度、增大安全系数、减轻墙体重量具有重要的意义。

目前, 该产地红辉沸石的价格为50元/吨左右, 每块粘土砖市场价格为0.15元。当加入20%沸石时, 则每块砖中沸石的成本为0.04元, 粘土成本0.12元, 则每块砖成本为0.16元, 比纯粘土砖的价格只多1分钱; 加入30%沸石时, 则每块砖的成本为0.17元/块, 比纯粘土砖的价格只多2分钱。即在粘土中加入20%～30%沸石, 每块砖的成本只增加1～2分钱, 如果含沸石粘土砖在产地烧制, 每块砖的成本则还会降低。

目前, 由于人民生活水平提高, 人们对生活质量越来越重视, 环境保护成为人们不可忽视的问题, 而现在化学物品越来越多的使用, 室内常含有高浓度的有害气体以及CO_2等, 如果用含沸石的粘土砖作墙体材料, 由于沸石具有吸附性和离子交换性能, 则能吸附有害气体, 放出有益气体或离子, 能保护我们的居住环境, 增加了其应用价值。

参考文献:

[1] 张良钜. 广西资源车田红辉沸石特征的初步研究[J]. 矿物学报, 1997, 17(2): 231-238.

[2] 潘兆橹, 万朴主编. 应用矿物学[M]. 武汉: 武汉工业大学, 1993.

[3] 高琼英主编. 建筑材料[M]. 武汉: 武汉工业大学, 1992.

Study on performance of stellerite in Ziyuan county of Guangxi and its application

KUANG Yong-hong[1], ZHANG Liang-ju[2]

(1. *Guilin Measurement and Test Research Institute, Guilin* 541004, *China*;
2. *Guilin Institute of Technology, Guilin* 541004, *China*)

Abstract: The Paper discusses geological characteristics of stellerite sand in Ziyuan, Guangxi and the physical properties, chemical compositions and its differential thermogravimetric characteristics of stellerite in the area. An attempt was made on the application in tough construction materials based on the performance of stellerite produced in the area. This experiment studied the physical properties of the solid materials containing difference proportion of stellerite in clay formed by high temperature sintering, such as density, apparent density, porosity, water-sorption capacity which decrease relatively, while compressive strength and bending strength etc. are increasing. Through repeated experiment and comparison, the influence of the amount of stellerite on the property of the sintered materials has been confirmed.

Key Words: stellerite, properties, clay brick containing zeolite, compressive strength, Guangxi

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net