

## **Preparation of different phases of hemihydrate from Alamout natural gypsum and study of effective parameters on setting time.**

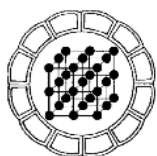
**S. Ghammamy, M. Taheri**

*Department of Chemistry, Faculty of science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran. Email: shghamami@ikiu.ac.ir*

(received: 14/8/2003, received in revised form: 19/2/2004)

**Abstract:** In this research the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of hemihydrate have been prepared from Alamout natural gypsum and their setting times have been measured. The IR spectroscopy has been used for characterization of  $\alpha$  and  $\beta$  phases of hemihydrate from gypsum. The  $\alpha$  and  $\beta$  phases of hemihydrate distinguished from each other by X-ray powder diffraction (XRD). The setting times of pure  $\alpha$  and  $\beta$  phases and mixtures of them have been measured by Vicat method. The effects of various additives such as accelerators ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) have been studied on setting time. Among them, potassium sulfate had maximum accelerating effect. Optimum concentration of the additive has been determined. This amount is %3 w/w. Less and more than this amount have inverse effects on setting time.

**Keywords:** *Gypsum, Hemihydrate, Phases, Preparation, Setting time, Additives.*



## تهیه فازهای مختلف سولفات کلسیم نیم آبه از گچ طبیعی معدن الموت و بررسی پارامترهای مؤثر بر سرعت سفت شدن آنها

شهریار غمامی و مریم طاهری

گروه شیمی - دانشکده علوم پایه - دانشگاه بین المللی امام خمینی - قزوین  
پست الکترونیکی: [shghamami@ikiu.ac.ir](mailto:shghamami@ikiu.ac.ir)

(دریافت مقاله ۱۳۸۲/۴/۲۳ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۲/۱۱/۳۰)

**چکیده:** در این کار پژوهشی فازهای  $\alpha$ ،  $\beta$  سولفات کلسیم نیمه آبدار از ژپس (گچ طبیعی معدن الموت) تهیه و شناسایی شدند. برای تشخیص فازهای مختلف نیمه آبدار از ژپس طیف سنجی فرو سرخ استفاده شد. دو فاز آلفا و بتا به روش پراش پودری پرتوایکس تشخیص داده شدند. سرعت سفت شدن فازها به صورت خالص و مخلوط به روش Vicat اندازه گیری شد. اثر افزودنی های مختلف نظیر کلرید سدیم، سولفات سدیم و سولفات پتاسیم، بر سرعت سفت شدن فازها و مخلوط آنها، مورد بررسی قرار گرفت. از میان شتاب دهنده ها، سولفات پتاسیم بیشترین اثر را نشان داد. میزان بهینه غلظت افزودنی شتاب دهنده نیز تعیین شد. این مقدار بهینه برابر ۳ درصد بوده است. مقادیر کمتر و بیشتر از این مقدار اثر معکوس دارند.

**واژه های کلیدی:** ژپس، نیمه آبدار، فازها، تهیه، زمان سفت شدن، افزودنیها.

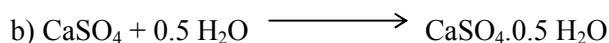
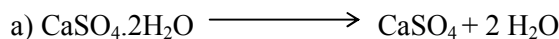
## مقدمه

ژئوپس معدنی یا سولفات کلسیم دوا به پراکندگی وسیعی دارد و از نظر تجاری مهم است. سالانه حدود ۵۵ میلیون تن ژئوپس در جهان مصرف می‌شود که نیمی از آن برای تبدیل به سولفات کلسیم نیمه آبدار ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ) به کار رفته و فقط مقدار کمی از آن آگیری کامل شده و به انیدرید تبدیل می‌شود. دو نوع مختلف ژئوپس وجود دارند، نوع معدنی یا طبیعی و نوع مصنوعی. نوع طبیعی آن در بسیاری از نواحی جهان نظیر آمریکای شمالی، فرانسه، روسیه، انگلستان، اسپانیا، ایتالیا، ایران، و آلمان یافت می‌شود [۱]. و نوع مصنوعی از واکنش‌های مختلف در صنعت به دست می‌آید. با آگیری از ژئوپس در شرایط خاص، می‌توان دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  نیمه‌آبدار را از آن تهیه کرد. فازهای نیمه‌آبدار کاربردهای فراوانی در دندان پزشکی، شکسته‌بندی و... دارند. فاز  $\alpha$  پایدارتر از  $\beta$  است و حلالیت کمتری دارد [۲ تا ۱۱]. فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  را می‌توان با پراش پودری پرتو ایکس از یکدیگر تشخیص داد [۱۲]. برای تشخیص دو فاز نیمه‌آبدار از ژئوپس می‌توان از طیف‌سنجی IR استفاده کرد [۱۳]. برای کاهش زمان سفت‌شدن، می‌توان افزودنی‌های مختلفی را مورد استفاده قرار داد [۱۳]. در این پژوهش فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  سولفات کلسیم نیمه‌آبدار از ژئوپس (گچ طبیعی معدن الموت) تهیه و شناسایی شدند و اثر افزودنی‌های مختلف بر زمان سفت‌شدن آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

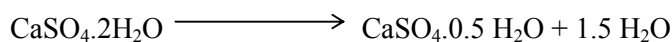
## روش کار

فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  سولفات کلسیم نیمه‌آبدار با گرما دادن به ژئوپس حاصل از معدن الموت تهیه شدند. فاز  $\alpha$  به دو روش بخار پخت (اتوکلاوی) و گرمادهی مستقیم تهیه شد [۱۴]، ولی فاز  $\beta$  تنها به روش گرمادهی مستقیم به دست آمد. واکنش‌های تهیه آنها به صورت زیرند:

الف) فاز  $\alpha$ : اگر در شرایط کنترل شده و مشخص با دمای معین، از ژئوپس، کل آب تبلور را گرفته و سپس به آن آب اضافه شود، نوع  $\alpha$  نیمه آبدار به دست می‌آید:



ب) فاز  $\beta$ : برای تهیه نوع  $\beta$  با کنترل شرایط و مقدار گرما، ۱/۵ مول آب از ژئوپس گرفته می‌شود، به این ترتیب که:

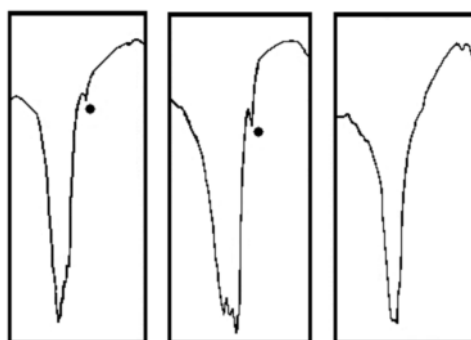


تشخیص تشکیل سولفات کلسیم نیمه‌آبدار از ژئوپس با استفاده از طیف‌سنجی ارتعاشی صورت گرفت. دستگاه مورد استفاده جهت این امر FTIR Bomem (Que., Canada) MB 100 series بوده است. برای جداسازی و تشخیص دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  از یکدیگر از پراش پودری پرتو (XRD)X با دستگاه Philips Diffractometre PW 1840 مجهز به نرم افزار PC-APC و بانک

اطلاعاتی JCPDF استفاده شد. اندازه و ریخت بلورها با میکروسکوپ الکترونی با مشخصات SEM S-360/Stereo scan 360 Cambridge Instruments بررسی شدند.

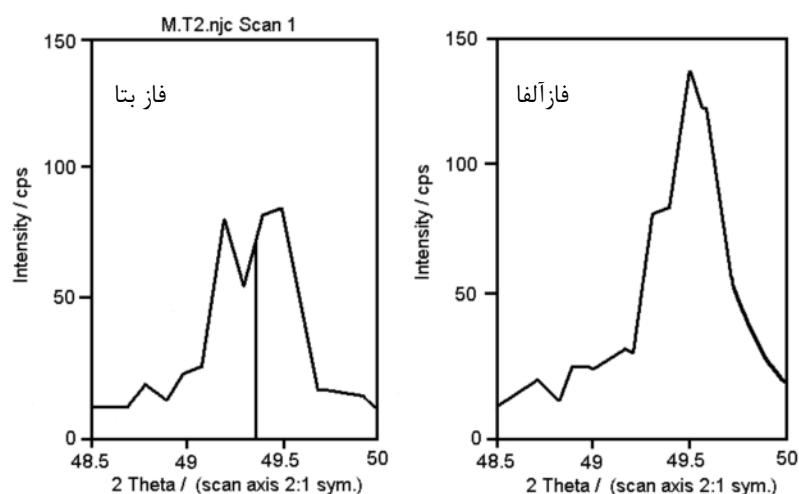
### بحث و برداشت

برای تشخیص فازهای نیمه‌آبدار از ژپیس می‌توان از طیف IR استفاده کرد. در طیف IR، ترکیب سولفات کلسیم و فازهای آن نوارهای مربوط به آنیون سولفات و آب درون مولکولی دیده می‌شود که همین امر مبنای تشخیص و مطالعه فازهای مختلف این ترکیب است. این امر ناشی از نوع برهم‌کنش‌های متفاوت آب در ژپیس و فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  است. در طیف IR، نوار مربوط به ارتعاش خمشی آب که در ناحیه  $1100\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد مورد مطالعه قرار گرفت. شانه‌ی ظاهر شده در  $1005\text{ cm}^{-1}$  در دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  وجود دارد ولی در ژپیس مشاهده نمی‌شود (شکل ۱). این امر مبنای تشخیص تشکیل دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  از ژپیس است. لازم به یادآوری است که به کمک IR نمی‌توان دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  را از یکدیگر تشخیص داد زیرا هر دو فاز دارای فرمول مولکولی یکسانی هستند و نیم مولکول آب دارند. این امر به کمک پراش پودری پرتو X (XRD) قابل انجام است. فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  در شرایط متفاوت از ژپیس تهیه می‌شوند، لذا فازهای بلوری آنها با یکدیگر تفاوت دارند. در واقع، ساختار بلوری فاز  $\alpha$  شش‌گوشی و برای  $\beta$  تک‌میل است. این امر با بررسی الگوهای پراش به ویژه در گستره  $2\theta < 49^\circ$  حاصل می‌شود. چنانکه در شکل ۲ دیده می‌شود الگوی پراش فاز  $\beta$  دارای شکافتگی بیشتری نسبت به فاز  $\alpha$  است که از پائین‌تر بودن تقارن یاخته‌ی یک حکایت می‌کند. تشخیص این دو نوع از یکدیگر با روش‌های دیگر نیز ممکن است ولی با پراش پرتو ایکس مطمئن‌تر خواهد بود [۱۴ و ۱۲]. چگالی‌های انواع  $\alpha$  و  $\beta$  تهیه شده نیز اندازه‌گیری شدند. چگالی نوع  $\alpha$  برابر  $2.12\text{ g.m}^{-3}$  و چگالی نوع  $\beta$  برابر  $2.36\text{ g.m}^{-3}$  به دست آمد.



نوع ژپیس      فاز نیمه‌آبدار بتا      فاز نیمه‌آبدار آلفا

شکل ۱ نوار مربوط به ارتعاش خمشی آب در ناحیه  $1100\text{ cm}^{-1}$  در طیف IR برای دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  و ژپس. شانه ظاهر شده در  $1005\text{ cm}^{-1}$  که با علامت • مشخص شده است، در هر دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  وجود دارد ولی در ژپس مشاهده نمی‌شود.

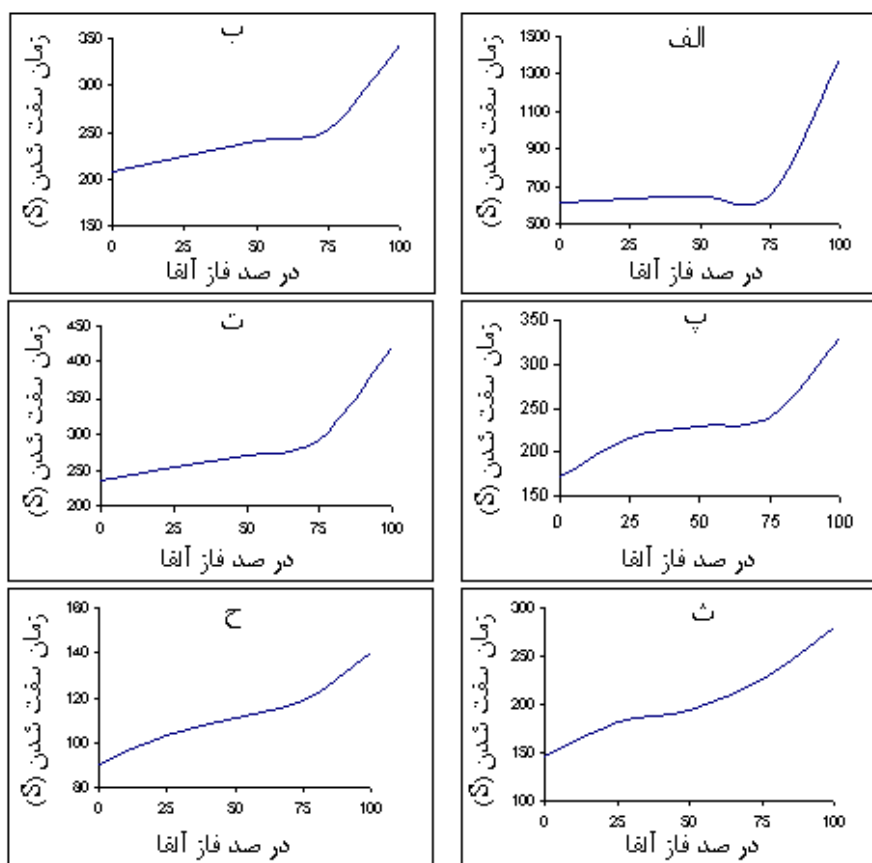


شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  در گستره  $49^\circ$  تا  $50^\circ$  درجه. شماره فایل‌های JCPDF برای  $\alpha$  و  $\beta$  به ترتیب 41-453 و 41-224 است.

#### اندازه‌گیری زمان سفت‌شدن فازهای نیمه‌آبدار

فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  سولفات کلسیم نیمه‌آبدار در مجاورت آب، ضمن تولید گرما (گرمای آبدار شدن) آب جذب کرده و به سولفات کلسیم دو آبه تبدیل می‌شوند. مدت زمان تبدیل‌شدن به سولفات کلسیم دو آبه، که باعث سفت‌شدن فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  می‌شود، متفاوت است. فاز  $\beta$  در زمان کوتاه‌تری نسبت به فاز  $\alpha$  سفت می‌شود. با توجه به اختلاف طول زمان سفت‌شدن در این دو نوع می‌توان با تهیه مخلوط‌هایی با درصدهای مختلفی از  $\alpha$  و  $\beta$  طول زمان سفت‌شدن را به دلخواه تغییر داد. همچنین افزودن برخی مواد دیگر نیز طول زمان سفت‌شدن را تغییر می‌دهد. اندازه‌گیری طول زمان سفت‌شدن با دستگاه Vicat انجام شد. نخست طول زمان سفت‌شدن مخلوط‌هایی با درصدهای متفاوت  $\alpha$  و  $\beta$  اندازه‌گیری شد. سپس، نمک کلرید سدیم به عنوان شتابدهنده فرایند سفت‌شدن افزوده شد. در مراحل بعد با تغییر درصد نمک کلرید سدیم مقدار

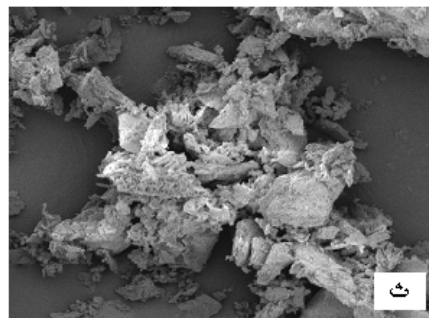
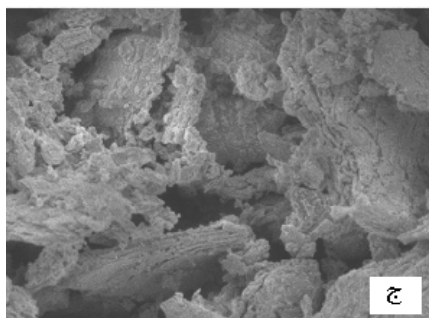
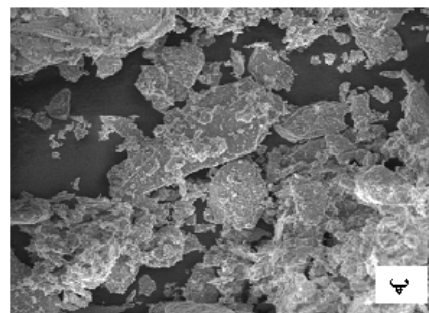
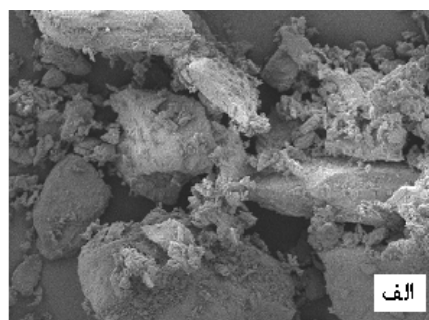
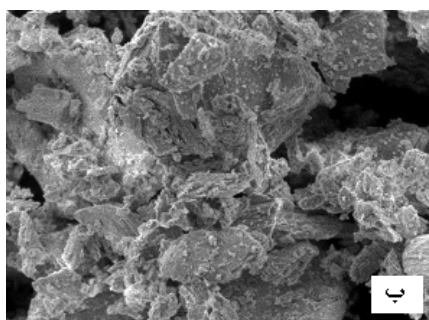
بهینه ماده افزودنی بدست آمد. در ادامه درصد بهینه بدست آمده، برای نمک‌های سولفات سدیم و سولفات پتاسیم نیز بکار رفت و میزان اثر شتاب دهنده‌گی آنها به‌دست آمد (شکل ۳). شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  را با بزرگنماییهای مختلف نشان می‌دهد فاز  $\alpha$  با داشتن بلورهای درشت‌تر نشان‌دهنده خروج تدریجی و آرام‌تر آب مولکولی از ساختار ترکیب دوآبه است. برعکس، تصاویر فاز  $\beta$  تغییرات دمایی شدیدتر و خروج سریع آب مولکولی را آشکار می‌سازد که سبب تشکیل سطوح ورقه‌ای شده است.



شکل ۳ نمودارهای زمانهای سفت شدن (بر حسب ثانیه) مخلوط نسبت های مختلفی از فاز های  $\alpha$  و  $\beta$ :  
 (الف) بدون افزودنی ب با ۱/۵٪ سدیم کلرید، پ با ۳٪ کلرید سدیم، ت با ۵٪ کلرید سدیم، ث با ۳٪  
 سولفات سدیم، ج با ۳٪ سولفات پتاسیم.

به این ترتیب، مجموعه نتایج نشان می‌دهند که:

- ۱- در بخش نخست، بررسی طیف‌های IR و XRD، تشکیل فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  را از ژئپس مورد تأیید قرار داد. طول زمان سفت‌شدن فاز  $\beta$  به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر از فاز  $\alpha$  بدست آمد.
- ۲- با بررسی اثر شتابدهندگی، درصدی متفاوت کلرید سدیم به مخلوط‌های  $\alpha$  و  $\beta$ ، میزان بهینه ۳٪ مشخص شد.
- ۳- با اعمال میزان بهینه سه نمک کلریدسدیم، سولفاتسدیم و سولفاتپتاسیم، بیشترین میزان اثر شتابدهندگی در نمک سولفات پتاسیم مشاهده گردید.
- ۴- تصاویر میکروسکوپی وجود بلورهای متفاوت را در هر یک از فازها نشان می‌دهند که نشان‌دهنده وابستگی شکل و ساختار بلورهای تشکیل شده به شرایط تهیه است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکپ الکترونی. الف) فاز نیمه آبدار  $\alpha$  با بزرگنمایی ۵۰۰. ب) فاز نیمه آبدار  $\alpha$  با بزرگنمایی ۲۰۰۰. پ) فاز نیمه آبدار  $\beta$  با بزرگنمایی ۵۰۰. ت) فاز نیمه آبدار  $\beta$  با بزرگنمایی ۲۰۰۰. ث) ژئپس با بزرگنمایی ۵۰۰. ج) ژئپس با بزرگنمایی ۲۰۰۰.

#### مراجع

- [1] Krik-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons (1987) pp. 555-582.
- [2] W.H. Power, B.M. Fabuss, C.N. Satterfield, J. Chem. Eng. Data **9** (1964) 437.
- [3] S. Chihara, K. Morita, N. Yamaguchi, United States Patent (1996) 5,505,771.
- [4] N. Ohi, H. Kamohara, S. Futami, United States Patent (1990) 4,911,759.
- [5] Q. Yu, S. Veeramaseswari, United States Patent (2002) 6,443,258.
- [6] S.C. Immordino, United States Patent (2002) 6,406,537.
- [7] D.W. Krik, United States Patent (1996) 5,562,892.
- [8] W. Klauck, H. Kluth, W. Huebner, F. Kolenda, United States Patent (2000) 6,162,839.
- [9] K.J. Lee, S.H. Choi, J. Korean Ceramic Society **25** (1988) 300.
- [10] A. Kostic-Pulek, S. Marinkovic, S. Popov, R. Tomanec, Ceramic - Silikaty **40** (1996) 99.
- [11] A. Zurz, I. Odler, F. Thiemann, K. Berghofer, J. Am. Cer. Soc. **74** (1991) 1117.
- [12] R.J. Morris, Nature **198** (1963) 1298.
- [13] R.J. Morris, Analytical Chemistry **35** (1963) 1489.
- [14] A. Astruc, A. Juillet, J. Pharm. Chim. **9** (1916) 5.