

高温煅烧石膏硅酸盐水泥早期水化产物的研究*

侯贵华

(盐城工学院 材料工程系, 江苏 盐城 224003)

摘要:利用 DTA、XRD、IR、化学结合水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量测定等方法,研究了煅烧石膏、二水石膏对硅酸盐水泥早期水化过程的影响。结果表明:在水化龄期相同时,掺煅烧石膏水泥浆体中水化产物同掺二水石膏相比, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量大;在一天前无 AFt 生成;结合水量在一天前前者高于后者,而一天后则相反。指出了煅烧石膏提高水泥强度的机理在于:由于煅烧石膏的溶解速度较低,在水泥水化初期(1 d 前),存在于水泥中的铝酸盐相不能形成 AFt,从而减缓了 AFt 对水泥水化的延缓作用,加速了整个熟料矿物相的水化,提高了水泥的强度。

关键词:石膏; 煅烧石膏; AFt; 增强机理

分类号: TQ172.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 5092(2001)01 - 0001 - 06

近 20 年来,人们较为广泛地开展了煅烧石膏对硅酸盐水泥性能影响的研究,结果表明^[1-4]用煅烧石膏代替二水石膏掺入到硅酸盐水泥中,可使水泥的早期强度明显提高,后期强度稳定增长。但是,人们对煅烧石膏提高强度的机理研究得较少。杨惠先^[5]的试验表明:掺煅烧石膏的水泥和普通硅酸盐水泥的水化产物无明显差别。杨淑珍等^[6]的研究指出了促进水化产物的迅速生长,形成致密水泥石是煅烧石膏增强水泥的根本原因。本人^[7]的研究指出了煅烧石膏同二水石膏均能加

速单矿物 C_3S 和 C_2S 的水化速率,但两者的影响无明显差异^[7]。因此,本文进一步研究了煅烧石膏对硅酸盐水泥水化过程的影响,分析了煅烧石膏增强硅酸盐水泥强度的机理。开展该方面的研究,无疑将为煅烧石膏的实际利用提供理论基础。

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

二水石膏,山西太原,化学成分如表 1。

表 1 石膏中氧化物的质量分数

Table 1 The chemical composition of gypsum %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	结晶水	Σ	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (计算值)
2.12	0.36	0.05	30.54	0.85	43.30	19.85	97.07	93.11

硅酸盐水泥熟料:徐州霸王山水泥厂回转窑熟料,化学组成和矿物组成如表 2、表 3。

表 2 熟料中氧化物的质量分数

Table 2 The chemical composition of clinker %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Σ
21.09	5.94	3.43	63.28	3.49	97.56

* 收稿日期:2000 - 07 - 17

基金项目:江苏省教委自然科学基金资助项目(JW970039),本文为该项目研究的第三部分。

作者简介:侯贵华(1963-),男,工学硕士,盐城工学院副教授,长期从事教学与科研工作,发表科技论文近 20 篇,获市级科技进步奖一项,一项科研成果通过省级鉴定。

表 3 熟料中各矿物的质量分数(R. H. Bogue)

Table 3 The mineral composition of the clinker(R. H. Bogue)								%
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f-CaO	KH	KH ⁻	SM	IM
48.24	24.06	9.92	10.42	1.16	0.89	0.87	2.3	1.7

1.2 试验方法

将熟料分别掺入二水石膏和煅烧石膏(经 800 ℃煅烧 1 h),两种石膏掺量以 SO₃ 计为 2.5%,磨细至全部通过 0.08 mm 方孔筛。称取 8 g 样置于带有橡皮塞的小瓶中,加水(w/c = 0.5),在 20 ± 1 ℃条件下养护至 30 min; 1、3、6、12 h; 1、3、5、7 d。试样经中止水化、真空抽滤、烘干后,以灼烧法测化学结合水;采用甘油-乙醇法测定 Ca(OH)₂ 生成量;用温度控制的 LCT-2 型差热天平对试样在静态空气中进行 TG-DTA 分析(升温速度 10 ℃/min,差热量程 ± 50 mV,走纸速度 2.0 mm/min,测重量

程 10 mg,称样 20 mg)。并进行 XRD 分析(日本理学 D/MAX R-B 型 X 射线衍射仪 CuK₂、40 kV、100 mA),IR 光谱分析(IR-75 型红外光谱仪,为溴化钾压片,并以溴化钾作参比,波数范围 4000-400 cm⁻¹),用日本日立 H800 扫描电镜观察形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 水化速度

Ca(OH)₂ 生成量与结合水量分析。

二个系统的养护龄期与 Ca(OH)₂ 生成量、结合水量的关系如图 1 和图 2。

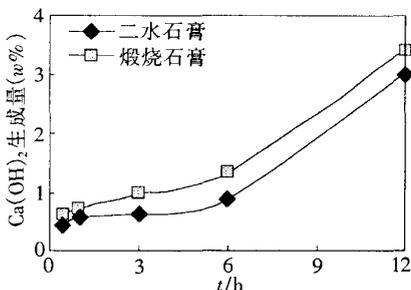


图 1 石膏种类对水泥水化 Ca(OH)₂ 生成量的影响

Fig 1 The effect of the type of gypsum on Ca(OH)₂ content

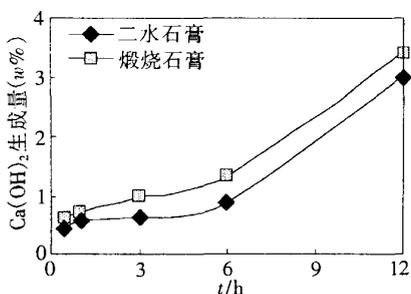
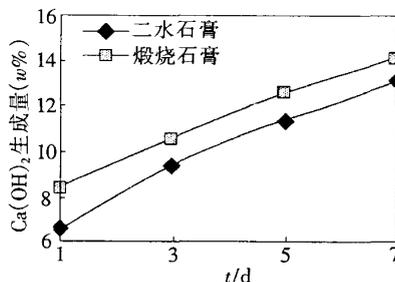


图 2 石膏种类对水泥水化结合水的影响

Fig 2 The effect of the type of gypsum on the chemical combined water

由图 1 可见,在整个水化龄期中,掺煅烧石膏水泥的 Ca(OH)₂ 生成量均高于掺二水石膏的水泥,从 30 min 至 1 d,这种差值逐渐增大,1 d 后趋于稳定。

由图 2 可见,在水化 12 h 内,掺煅烧石膏水泥的结合水量略低于掺二水石膏的水泥,但 1 d 后,后者明显高于前者。

2.2 水化产物

2.2.1 DTA 分析

掺二水石膏与煅烧石膏的水化样 DTA 图如图 3 所示,在水化 30 min 至 7 d 内,掺二水石膏的水化样,均可见 C-S-H 凝胶及 AFt(峰值温度 93 ~ 110 ℃)、Ca(OH)₂(450 ~ 458 ℃)、CaSO₄·2H₂O(132 ~ 134 ℃)的分解吸热峰,还可见 Ca(OH)₂ 的碳化

成 CaCO_3 后分解吸热峰(661 ~ 694 °C), 这说明在试样制备时, 部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中的 CO_2 发生

了反应。

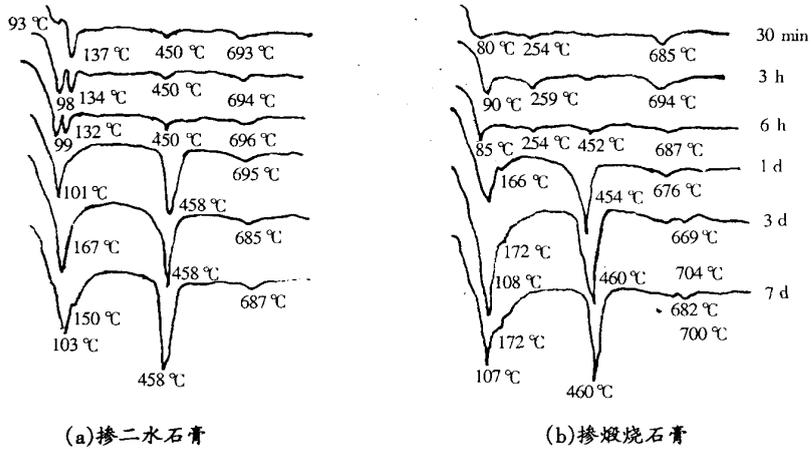


图 3 掺二水石膏与煨烧石膏的水化样 DTA 图

Fig 3 DTA curves for the hydrated sample added gypsum and burnt gypsum

随着水化龄期的增长, C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量逐渐增加。AFt 在 30 min 时即已部分形成, 但在 1 d 后, 其含量则很低, 这表明 AFt 已经转化。

2.2.2 XRD 分析

XRD 图表明: 如图 4 掺煨烧石膏的水化样, 水化 3 h、6 h, 均未见 AFt, 水化 1 d、7 d 时, 则有 AFt 形成(0.970、380 nm)。而掺二水石膏的水化样, 水化 3 h、6 h 和 1 d, 均可见 AFt 衍射峰, 7 d 时, 衍射峰强度减弱, 这应该是 AFt 发生了转变的缘故。这表明: 掺煨烧石膏水泥与二水石膏相比, 前者 AFt 形成迟, 直到 1 d 才有 AFt 生成; 直止 7 d、仍有 AFt 存在。而后者, 在水泥加水后, 很快就形成了 AFt, 水化 1 d 后, AFt 发生了转变。毫无疑问, 由于 AFt 易形成包裹层, 将延缓水泥的水化, 所以, 掺两种石膏的水泥在水化初期有不同的水化速率和水化产物, 从而有不同的力学强度。

XRD 图还表明: 掺煨烧石膏的水化样, 水化 3 h、6 h、1 d 均可见 CaSO_4 的衍射峰(0.350、0.324 nm), 这与其溶解速度慢是相一致。但 7 d 的水化样, 则无明显的 CaSO_4 衍射峰。

在该水化样中, 水化 3 h、6 h, 还有可见的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰。说明 CaSO_4 部分水化形成了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。掺二水石膏水化样的 XRD 图表明: 在水化 3 h、6 h 时, 均可见 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰(0.76、0.38 nm), 而 1 d 时该峰消失。这说明 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 已被消耗完。

从两个系统 1 d 和 3 d 水化试样的 X-ray 图可知, 从未水化的 C_3S 和 C_2S 的衍射峰(0.302、0.277、0.274 nm)的峰高来看, 掺煨烧石膏的水化样明显低于掺二水石膏的水化样, 这说明了煨烧石膏“更有利于”熟料中 Alite 和 Belit 的水化。之所以给“更有利于”加上引号, 是因为处于煨烧石膏-熟料-水系统中的 Alite 和 Belit, 一方面由于石膏存在而水化加快^[7]; 另一方面, 由于该系统中凝胶状 AFt 少, 从而 Alite 和 Blite 比加二水石膏时水化快。

从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射强峰(0.492 nm)来看, 掺煨烧石膏的水化样则明显低于掺二水石膏的水化样。这与甘油-乙醇法的测定结果相反, 这说明掺煨烧石膏的水化样中非晶形的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量明显多于掺二水石膏的水化样。

2.2.3 IR 分析

钙矾石红外光谱图的特点^[8]由三部分组成: 一是存在于 3635 cm^{-1} 的 OH^- 振动、 3420 cm^{-1} 晶格水的 OH^- 伸缩振动和 1640 cm^{-1} 、 1625 cm^{-1} 晶格水的 OH^- 弯曲振动; 二是硫酸根离子, 有 1120 cm^{-1} 、 620 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 三个振动; 三是较弱的金属离子-氧键 Al-O 的 550 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 振动。在钙矾石形成时, 石膏中的 SO_4^{2-} 离子的吸收带从 1120 cm^{-1} 和 1145 cm^{-1} 两个吸收带变为一个吸收带 1115 cm^{-1} , 证明钙矾石形成, 与此同时, 石膏中的水分子在 3410 cm^{-1} 和 3555 cm^{-1} 处变成 AFt 中水分子的红外吸收带, 位移到 3420

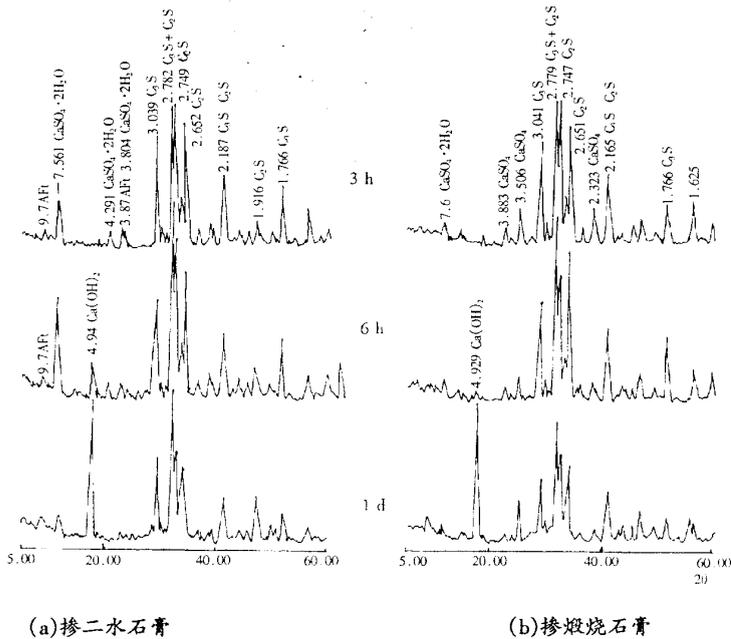


Fig 4 XRD curves for the hydrated sample added gypsum and burnt-gypsumc

图 4 掺二水石膏与煅烧石膏的水化样 XRD 图

3640 cm⁻¹, 证明了 OH⁻ 的存在。

在掺煅烧石膏 3 h 和 6 h 水化样(图 5 和 6)中, 均可见 1080 ~ 1120 cm⁻¹ 处的两个吸收带, 这说明水样中未有钙矾石形成, 而 1 d 的水化样中, 在 1115 cm⁻¹ 处仅有一个吸收带, 这说明掺煅烧石膏的熟料, 在水化 1 d 前, 并未有钙矾石形成; 在 1 d 时, 形成了钙矾石。

在掺二水石膏的三个水化样中, (3 h、6 h 和 1 d), 均可见钙矾石的特征吸收带(3635、3420、1640 ~ 1620、1120 cm⁻¹), 这表明掺二水石膏的熟料, 在水化初期即形成了钙矾石。

IR 图谱表明, 掺煅烧石膏和二水石膏的硅酸盐水泥, 在 1 d 前, 所形成的水化产物是不同的, 后者有钙矾石生成, 前者则没有钙矾石形成。这与 TG-DTA 的分析结果吻合。

SEM 照片表明, 水化产物与一般的水泥试样无区别, 但由于水化龄期短, 无法区分各试样水化产物形貌的差异。

2.3 煅烧石膏的增强机理

基于上述实验结果, 可以认为, 在熟料—二水石膏—水与熟料—煅烧石膏—水二个体系中, 前者在水化初期较后者能生成更多的凝胶状钙矾石, 形成了“包裹层”, 它包裹在未水化水泥颗粒的表面, 阻碍了水泥的水化。而后者, 由于煅烧石膏的溶解速率相对较小^{4,10}, 水泥初期水化可能形成

了水化铝酸钙或少量的低硫型水化硫铝酸钙^[9], 它们不能形成“包裹层”, 所以, 整个水泥熟料矿物相水化快, 体系中 Ca(OH)₂ 生成量多, 未水化的 C₃S 和 C₂S 含量少, 水化产物多, 硬化浆体相对密实, 强度高。

由于在掺煅烧石膏的水泥浆体体系中, 各矿物相在水化初期水化快, 所以, 液相中 Ca²⁺ 离子过饱和度高, Ca(OH)₂ 成核点多, 所以形成 Ca(OH)₂ 晶体细小, 以至于 X-ray 无法全部测得, 但甘油-乙醇法则不受 Ca(OH)₂ 晶粒大小的影响, 能测出体系中的所有 Ca(OH)₂, 这使得 X-ray 测定的 Ca(OH)₂ 生成量与甘油—乙醇法不一致。又由于 Ca(OH)₂ 多半于液相中生成, 所以, 无定形的 Ca(OH)₂ 不会对熟料矿物相的水化产生阻碍作用。

在两个体系中, 水化初期的结合水量无明显的差别, 这可能是由于: 尽管掺煅烧石膏浆体中 C₃S 和 C₂S 水化快, 结合水量多, 但熟料中含铝相在溶液中 SO₄²⁻ 低时, 其水化产物为低结合水的产物, 如 C₄AH₁₃、C₃A · CaSO₄ · H₁₂ (相对于 C₃A · 3CaSO₄ · 32H)。而掺二水石膏浆体中, 熟料含铝相形成了高结合水的钙矾石 (C₃A · 3CaSO₄ · 32H), 所以在两个系统中, 整个矿物相水化的结合水量相当。当水化一段时间后(约 1 d), 掺煅烧石膏浆体

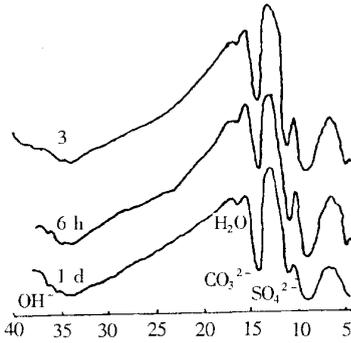


图 5 掺二水石膏水泥的 IR 图

Fig.5 IR Curves for cement added dihydrated gypsum

中, SO_4^{2-} 离子浓度达到了钙矾石的形成条件, 水化铝酸钙和低硫型水化硫铝酸钙转变成钙矾石, 结合水量增大(如图 1 和 2)。

煅烧石膏与二水石膏对单矿物 C_3S 和 C_2S 的水化促进作用相同^[7], 但对熟料的水化影响则不同。这是由于在水泥浆体中, 二水石膏能在水化初期的浆体中形成钙矾石“保护层”, 而煅烧石膏则不能, 所以, 掺两种石膏浆体的水化速率不同。在 C_3S 和 C_2S 与石膏组成的体系中, 因为无铝相的存在, 所以不会有上述“保护层”的产生, 也就没有了上述的效应。

由此可知: 水泥水化初期, 水化体系中, 有效硫酸根离子与铝酸根的比例, 是一个极为重要的参数, 它影响到 AFt 能否形成及开始形成的时间, 从而对水泥的早期水化与硬化性能产生很大的影响。

在实际生产中, 人们用二水石膏而不是煅烧石膏作为缓凝剂, 主要是担心煅烧石膏的缓凝作用不强。但从水泥的凝结时间和强度两方面来考虑, 只要加入煅烧石膏后, 水泥的凝结时间符合国家标准要求, 水化早期的产物中有一定量的 C_4AH_3 存在, 是有利于水泥产生较高的早期强度的。当然, 上述分析有待于试验进一步证实。

另一方面, 在水泥熟料中, 铝相所呈的状态,

参考文献:

[1] 郭守铭. 掺煅烧石膏提高水泥强度[J]. 水泥, 1995, (1): 14 ~ 17.
 [2] 高培伟. 用烧石膏提高复合水泥强度的理论研究[J]. 水泥工程, 1997, (4): 35 ~ 370.
 [3] 蒋永惠. 高温煅烧石膏对粉煤灰水泥强度的影响[J]. 水泥技术, 1997, (5): 18 ~ 205.
 [4] 侯贵华. 用海盐石膏制备硅酸盐水泥缓凝剂和增强剂的试验研究[J]. 海湖盐与化工, 1998, (2): 1 ~ 43.
 [5] 杨惠先. 高温煅烧石膏对水泥水化过程的影响[J]. 武汉工业大学学报, 1989, (3): 281 ~ 288.
 [6] 杨淑珍. 煅烧硬石膏对硅酸盐水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(2): 245 ~ 249.

(下转第 18 页)

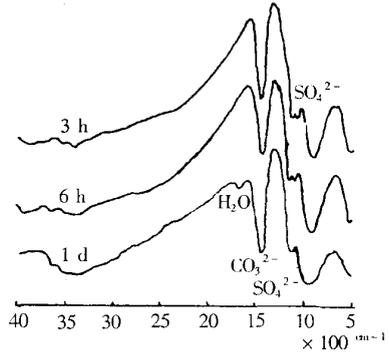


图 6 掺煅烧石膏水泥的 IR 图

Fig.6 IR Curves for cement added burnt-gypsum

是影响到煅烧盐石膏能否充分发挥其增强作用而又不是致使水泥快凝的重要因素。铝以 C_3A 晶体形式存在, 还是以玻璃体形式存在以及 C_3A 结晶的完整程度、晶粒的大小, 均将影响到其在水化时的水化速率, 从而影响到水泥水化体系中有效铝酸根离子的数量。因此, 在使用煅烧盐石膏时, 保证水泥熟料煅烧制度的稳定则十分重要。

由此还可认为: 在使用煅烧盐石膏时, 通过测定其掺量对熟料凝结时间和强度的影响, 以优选出最佳石膏掺量是十分重要的。

3 结论

在水化龄期相同时, 掺煅烧石膏水泥浆体中水化产物同掺二水石膏相比, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量大; 在一天前无 AFt 生成; 结合水量在一天前前者高于后者, 而一天后则相反。

煅烧石膏提高水泥强度的机理在于: 由于煅烧石膏的溶解速度较低, 在水泥水化初期(1 d 前), 存在于水泥中的铝酸盐相不能形成 AFt, 从而减缓了 AFt 对水泥水化的延缓作用, 加速了整个熟料矿物相的水化, 提高了水泥的强度。

感谢南京化工大学杨南如、钟白茜教授对本研究的指点, 感谢盐城工学院的徐凤广老师对本研究的帮助。

表 1 样品分析结果
Table 1 Analytical results of the samples

试样	标准值/%	测定值/%			RSD/%	加入铜量/ μg	回收铜量/ μg			回收率/%
LF10	0.18	0.17	0.18	0.17	4.16	10	9.6	9.7	9.7	97
		0.16	0.17	($x = 0.17$)						
LY13	4.36	4.34	4.36	4.34	0.19	20	19.7	19.5	19.7	98
		4.35	4.35	($x = 4.35$)						
ZL105	1.35	1.32	1.33	1.35	0.85	10	9.4	9.5	9.6	95
		1.33	1.34	($x = 1.33$)						
LD7	2.34	2.36	2.36	2.37	0.46	15	14.8	15.4	15.6	102
		2.34	2.36	($x = 2.36$)						

参考文献:

- [1] 程思传,潘教麦,徐钟隼.新显色剂间羧基偶氮苦胺酸光度测定铈的研究—钢铁中微量铈的测定[J].分析试验室,1993,12(2):40.
- [2] 第一机械工业部上海材料研究所.金属材料化学分析方法[M].北京:机械工业出版社,1982.
- [3] 龙莉,徐其亨.锰(II)-对二安替比林基邻溴苯基甲烷催化光度法测定痕量铜[J].冶金分析,1997,17(3):12.
- [4] 阎永胜,王香,赵钦勋,等.溶剂浮选光度法测定痕量铜[J].分析试验室,1999,18(3):93.

Study on the Chromogenic Reaction of Cu(II) with Picramazochrom-m-COOH

SUN Yi-ming¹, HUANG Bao-cheng², CAO Shu-hong¹

(1. Yancheng Institute for product inspection and supervision, Jiangsu Yancheng 224005, PRC; 2. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: In a medium of phosphoric acid, a stable blue complex is formed between copper(II) ion and picramazochrom-m-COOH with its maximum absorption at 663 nm and apparent molar absorptivity of $2.88 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, the composition of the complex is detected to be $\text{m}:\text{Cu}(\text{II}) = 2:1$. Beer's law is obeyed in the concentration range of $1 \sim 25 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ of $\text{Cu}(\text{II})$. This method has been applied to the determination of copper(II) in aluminium alloys with a satisfactory result of a standard recovery of 95% ~ 102%.

Keywords: picramazochrom-m-COOH; copper; spectrophotometry; aluminium alloy

(上接第 5 页)

- [7] 侯贵华.煅烧石膏对硅酸钙水化过程的影响[J].盐城工学院学报,1999,(3):1~43.
- [8] 杨南如.无机非金属材料测试方法[M].武汉:武汉工业大学出版社,1989.
- [9] Older I. Hydration of C_3A in portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate[C]. The 7th. Int. Congr. Chem. Cem, Paris, 1980, (3):510~512.
- [10] 成希弼.水泥中所用石膏种类与其溶解速度的关系[J].硅酸盐学报,1987, 15(2):179~181.

Investigation on the Effect of Calcined-gypsum on the Early Hydration of Portland Cement

HOU Gui-hua

(Department of Building Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: By experiment methods of DTA, XRD, IR, Chemical combined water analysis, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and so forth, the effect of gypsum and calcined-gypsum on the early hydration of Portland Cement was investigated. The result showed that the hydrate product of the cement added calcined-gypsum has more $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content during whole hydrating stage, less chemical combined water before 1 day and more after 1 day, and ettringite can not formed before 1 day compared with adding gypsum. The research indicated that adding calcined-gypsum instead gypsum to cement can reinforce the early strength of cement, because the aluminate phase present in clinker can not hydrate to form ettringite during 1 day due to low dissolution rate of calcined-gypsum, so retarding action of ettringite on clinker hydration is decreased, the whole clinker mineral hydration is accelerated, the paste strength is increased.

Keywords: gypsum; calcined-gypsum; ettringite; retarding mechanism