文章编号:1006 - 544X(2004)04 - 0480 - 03

由液相 SO_4^{2-} 浓度的变化解译钙矾石的热稳定性

蓝 俊 康

(桂林工学院 资源与环境工程系,广西 桂林 541004)

摘 要:通过液相合成钙矾石纯晶体,采用连续加热和分次加热2种试验手段来监测与钙矾石相互平衡的液相中 SO_4^{2-} 的浓度变化. 结果表明:在40~50 ℃时液相中 SO_4^{2-} 的浓度最低,说明此温度下钙矾石最为稳定;在70~75 ℃开始增大,说明钙矾石自此温度开始出现热分解;在90 ℃时钙矾石在1 h内时的分解量为13.7%左右.

关键词:钙矾石;形成;分解;热稳定性

中图分类号:TQ170.12 **文献标识码**:A①

钙矾石(简称AFt,分子式 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$)为三方晶系,柱状结构,是水泥中的主要水化矿物之一,通常约占水泥水化产物的4%~7%. 如在水化初期形成则可以提高混凝土的早期强度,对混凝土无害;但如果由于养护温度不当,混凝土微孔隙中的 Ca^{2+}, AlO_2^-, SO_4^{2-}, OH^- 等离子在水泥水化早期不能充分结合形成钙矾石,则混凝土硬化后,在适合的温度环境下它们也会再结合成为钙矾石晶体,这时就会引起混凝土膨胀开裂、强度减低甚至失效. 目前对钙矾石的热稳定研究很多,但并未取得一致的结论. 文献[1]认为在70 ℃的环境中就开始分解;文献[2]则认为分解温度为122.6 ℃;文献[3]通过试验发现,纯钙矾石加热到75 ℃就开始脱去结晶水,加热到200 ℃时已脱去25个结晶水,主要的脱水峰位于150 ℃[3]. 文献[4]通过TDA、SEM和大量的XRD分析手段测试它的脱水变异情况. 发现在湿热环境下钙矾石从常温到700 ℃呈现连续的脱水过程,最快的脱水温度为87~159 ℃,吸热峰在135 ℃左右.

总之,目前所有关于钙矾石热稳定性的研究均是以结晶水的失去与否来衡量的. 但笔者认为,钙矾石是一种多组分的晶体矿物,每种组分的束缚力均不相同,单纯从其结构中结晶水的失去与否来研究它的稳定性有一定的片面性,还应该考虑其它组分的稳定性.

在钙矾石的几种组分中,SO_4^{2-} 存在于钙矾石沟槽中,束缚力最弱,而且因为它从钙矾石晶体结构脱离到液相后不易形成沉淀物质,也不易附着在钙矾石晶体表面,可以通过监测液相中 SO_4^{2-} 的浓度变化来了解在不同温度条件下 SO_4^{2-} 被钙矾石吸收或释放的量,进而了解钙矾石的热稳定性及其变化. 这种办法的一个好处就是不用把钙矾石从液相中分离出来,避免了钙矾石发生碳化而带来的测试不准确性,所得的结果也更为可靠.

1 钙矾石的合成

1.1 合成所用的试剂和方法

按钙矾石分子中各元素的化学计量称取或制备各种试剂:①称量0.15 mmol CaO (CA);②量取蒸馏水900 mL;③制备 $NaAlO_2$ 和 SO_4^{2-} 溶液,先用蒸馏水把0.025 mmol的 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 晶体溶解,再逐渐加入NaOH晶体,直至溶液由透明→沉淀→再透明为止.

把以上试剂放入一个铁质罐中,并把铁罐密闭后放到振荡器中摇晃2 h. 在此期间还把沉入底

① **收稿日期**:2004 - 04 - 27

作者简介:蓝俊康(1966 -),男,硕士,副教授,研究方向:环境水文地质.

部未完全分解的 $Ca(OH)_2$ 颗粒取出用玻璃棒掏碎为悬浊液，继续放入密闭的铁罐中参加反应，再摇晃振荡 2 h，然后静置 2 d 使钙矾石晶体与液相内的化学组分充分平衡.

取出沉淀于上部的少量钙矾石晶体(如瓶内含有少量其它胶体杂质,它们一般会在钙矾石形成之前先期沉淀,因此后期形成并沉淀于上部的是较纯净的钙矾石晶体),放入盛有 CaO、NaOH 和硅胶颗粒等干燥剂的密闭良好的干燥器中(干燥器中放入 CaO、NaOH 的目的是为了吸收干燥器中残留的少量 CO_2 气体,以减少钙矾石碳化).

1.2　合成钙矾石的鉴定

合成物质经干燥后采用日本 D/MAX－3B 衍射仪分析测定其晶体的参数（图 1），并在镀金膜（50 nm）后用 JSM－35CF 电子扫描仪观察它的晶体形状（图 2）. 图 1 中除了 0.951 nm 峰因测试条件不佳未出现以外，其它峰（0.561 6，0.497 4，0.469 8，0.388 0，0.347 7，0.303 6，0.277 5，0.256 3，0.220 8，0.215 4 nm）均与有关文献所述的钙矾石的特征峰吻合[3]，由此可以判断出所合成的物质是纯钙矾石晶体. 图 2 显示的棒状晶体外形也是钙矾石所特有的晶形[2,5].

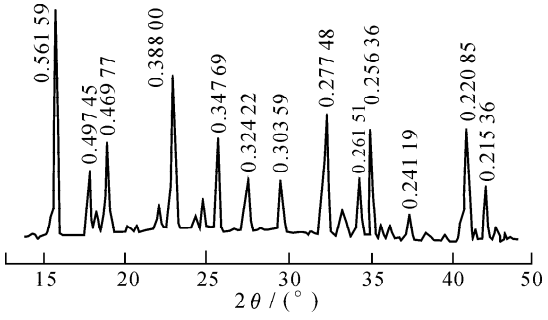


图 1　钙矾石的 X 射线衍射图谱

Fig. 1　X－ray diffraction patterns of ettringite

2　钙矾石的热稳定性试验

2.1　连续加热试验

把合成试验中含有钙矾石及其合成液的铁罐放到水浴中逐级加热振荡（SHZ－82 型回旋式水浴恒温振荡器），在每级温度下恒温加热 1 h 后取出铁罐摇匀，并倒出其中一部分固液混合物过滤，把过滤水送去进行化学分析，以确定在不同温度下 SO_4^{2-} 浓度的变化特征. SO_4^{2-} 浓度的分析采用容度积法测定（由中国地质科学院桂林岩溶地质研究所实验室测试）.

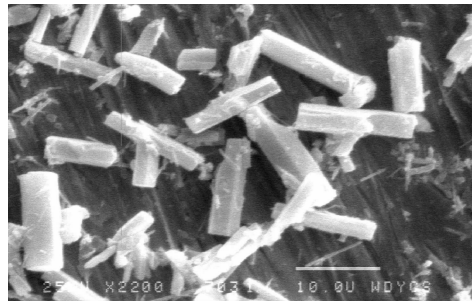


图 2　钙矾石（AFt）的 SEM 照片（25 kV，×2200）

Fig. 2　SEM for ettringite (25 kV, ×2200)

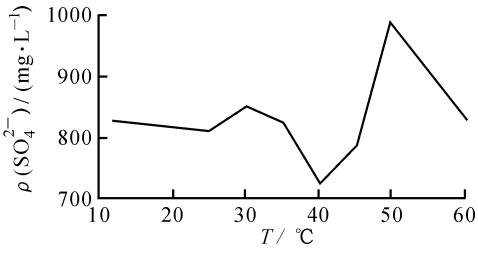


图 3　与钙矾石相平衡的生成液中 SO_4^{2-} 浓度随温度变化曲线

Fig. 3　Change of concentration of sulfate with increasing temperature

从图 3 可见，随着温度的升高，钙矾石释放和吸收 SO_4^{2-} 的量发生了变化. 在 40 ℃时，液相中 SO_4^{2-} 的量最少，说明此温度下进入钙矾石的 SO_4^{2-} 的量最多，因此可判定在此试验条件下钙矾石于 40 ℃时最稳定，即 40 ℃是它形成的最佳温度.

2.2　分次加热试验

实际应用条件下混凝土中的钙矾石是处于碱性石灰水溶液浸泡中的，为了解钙矾石在碱性石灰水环境中受热时的分解情况，采用另外合成的钙矾石，过滤取出，用澄清石灰水冲洗干净，将其分为 2 组进行实验.

（1）第 1 组用湿钙矾石与石灰水、少量 Na_2SO_4 配制成混合液 80 mL 若干份，每份混合物中含 0.983 g（干燥后称重）钙矾石与 80 mL 澄清石灰水（液相内放置少量 SO_4^{2-} 的目的是减少或消除钙矾石的非受热分解）. 分别把每份混合物放到水浴中以不同的温度加热 1 h，然后取出混合物进行过滤，用少量浓 HNO_3 固定过滤液，分析其 SO_4^{2-} 浓度（图 4a）.

（2）第 2 组仅用湿钙矾石与纯石灰水配制成

固液混合物 100 mL 若干份. 每份混合物中含 0.675 g（干燥后称重）钙矾石与 100 mL 澄清石灰水. 加热和其它处理方法同第 1 组，过滤液化学分析结果如图 4b 所示. 第 1 组试验结果表明，40 ~ 50 ℃为钙矾石形成的最佳温度. 第 2 组试验结果说明钙矾石在 70 ℃以后开始明显分解，此试验结果与文献［3］试验所得的钙矾石在 75 ℃以后开始分解的结论一致.

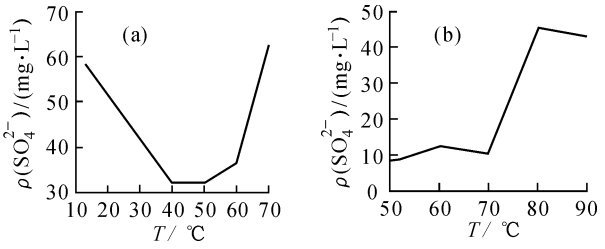


图 4 添加钙矾石的石灰水中 SO_4^{2-} 浓度随温度变化曲线

Fig. 4 Change of concentration of sulfate with increasing temperature (in lime water)

a—湿钙矾石 + 石灰水 + Na_2SO_4；b—湿钙矾石 + 石灰水

本组试验试验结束时，利用稀 HNO_3 溶解 90 ℃下未分解的残余钙矾石，量出溶解液的体积，并对该溶解液进行 SO_4^{2-} 的浓度检测，根据检测结果计算出 90 ℃时本组试验中钙矾石的分解率约为 13.72%. 由此可见短期内钙矾石在 90 ℃温度下的分解量仍较少.

3 结论和建议

（1）钙矾石有最佳形成（或最稳定）的温度，该温度为 40 ~ 50 ℃.

（2）钙矾石在 70 ~ 75 ℃开始出现明显的热分解. 但短期（1 h）内钙矾石在 90 ℃的温度范围内的热分解量仍然很少，因此混凝土在短期、低于 90 ℃的环境下受热可能对其强度影响不大.

（3）混凝土的养护和所处的环境温度应当小于 70 ℃. 70 ℃以上的环境会使混凝土中的钙矾石分解，使孔隙变大而强度降低. 因此如必须在 70 ℃以上的环境中长期使用混凝土时，应当测试其强度的变化.

参考文献

[1] 石云兴，王泽云，吴东，等. 钙矾石的形成条件与稳定性[J]. 混凝土，2000，(8)：52 - 54.

[2] 薛君开. 钙矾石相的形成、稳定和膨胀[J]. 硅酸盐学报，1983，11(2)：247 - 251.

[3] 邹瑞珍，孙淑巧，陈贤拓. 钙矾石的热稳定性和碳化率关系研究[J]. 河北轻化工学院学报，1995，16(4)：64 - 67.

[4] 杨久俊，管宗浦，余海燕，等. 钙矾石在湿热环境下结构变异性的研究[J]. 硅酸盐学报，1997，25(4)：470 - 474.

[5] 刘代俊，钟本和，刘玉琨，等. 磷石膏新材料的强化新途径[J]. 化工环保，2004，24(S)：299 - 300.

Thermal Stability of Ettringite Expounded by the Changes of Sulfate Concentrations in Solution

LAN Jun-kang

(*Department of Resources and Environmental Engineering*, *Guilin Institute of Technology*, *Guilin* 541004, *China*)

Abstract: After the synthesis of pure ettringites, several samples containing synthetic ettringite and calcium hydroxide solution are prepared. The samples then are heated at different temperatures individually or in sequence. All the experiments show that the concentrations of sulfate in solution become the lowest at 40 ℃ to 50 ℃, which indicates that the most suitable temperature for ettringite formation is within 40 ~ 50 ℃. The experiments also show that the sulfate concentrations begin to increase at about 70 ~ 75 ℃, suggesting that ettringite starts to decompose at that temperature. The experiments indicate that the amount of the decomposition of ettringites is 13.72% at 90 ℃ after being heated for one hour.

Key words: ettnirgite; formation; decomposition; thermal stability