

文章编号: 1006 - 7329(1999)04 - 0029 - 06

中性钠盐碱矿渣水泥水化动力学研究

⑦
21-34

TK 72

陈友治¹, 蒲心诚²

(1. 武汉工业大学材料科学与工程学院 430070; 2 重庆建筑大学材料工程与科学系 400045)

摘要 通过等温导热仪对中性钠盐碱矿渣水泥水化热的测定, 研究了中性钠盐碱矿渣水泥的水化历程, 探讨了其水化动力学参数, 指出水泥水化速度常数具有“即时性”, 确立了中性钠盐碱矿渣水泥不同水化阶段时活化能的计算方法, 明确了各水化阶段水化机理的特征。

关键词 水化历程; 动力学参数; 活化能; 水化机理

中性钠盐, 碱矿渣水泥

中图分类号 TQ172.71¹⁷

文献标识码 A

中性钠盐碱矿渣水泥是以中性钠盐为主要碱组分激发矿渣而制得的一种新固态碱组分碱矿渣水泥。此种水泥具有优良的物理力学性能和较好的抗冻、抗渗、抗化学侵蚀等耐久性能, 因而具有极大的推广和应用价值^[1]。本文拟通过水泥水化动力学研究, 弄清其水化特征。这对预测和改进该水泥的性能意义重大。

1 试验方法

水泥水化热测定: 利用法国 SETARAM 公司 C80 热导式量热仪, 测定温度为 30℃ 和 50℃、水灰比为 1:1 时, 中性钠盐碱矿渣水泥 24 h 水化热, 分别得到不同温度下中性钠盐碱矿渣水泥水化放热率与时间的关系曲线。

2 试验结果与分析讨论

中性钠盐碱矿渣水泥在 30℃ 时早期水化的放热曲线如图 1 所示。

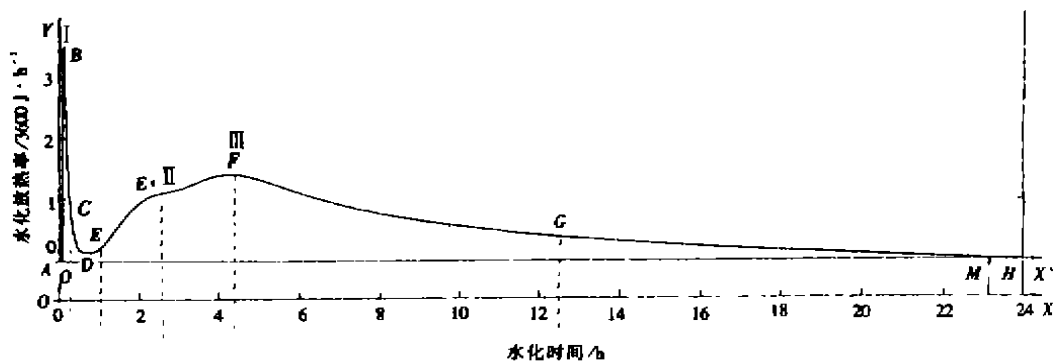


图 1 30℃ 时中性钠盐碱矿渣水泥水化反应放热速率曲线

从此曲线图可以看出中性钠盐碱矿渣水泥在早期水化过程的全貌。根据中性钠盐碱矿渣水泥水化放热曲线图上的转折点和峰值点, 可以把中性钠盐碱矿渣水泥的水化划分为类似硅酸盐水泥

收稿日期: 1999 - 02 - 25

作者简介: 陈友治 (1969 - 1, 男, 博士。

水化的五个时期：(1) 第Ⅰ期为初始快速水化期；(2) 第Ⅱ期为诱导期(静止期)；(3) 第Ⅲ期为加速期；(4) 第Ⅳ期是减速期(逐渐受扩散控制期)；(5) 第Ⅴ期是衰减期(完全受扩散控制期)。

图 2 所示是中性钠盐碱矿渣水泥 50℃ 时水化反应放热速率曲线。

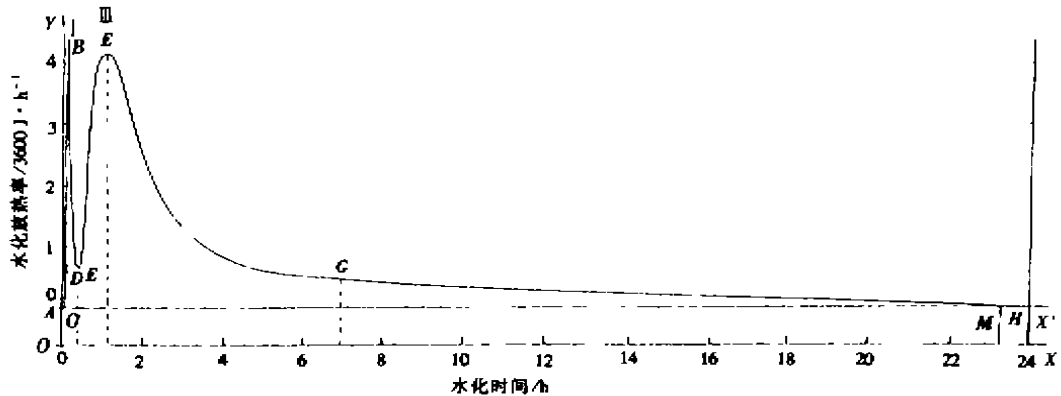


图 2 50℃ 时中性钠盐碱矿渣水泥水化反应放热速率曲线

从图 2 可以看到：当温度为 50℃ 时，中性钠盐碱矿渣水泥的水化放热峰只有两个，峰值加大，间隔时间缩短，且诱导期基本消失，而且活性外加剂及发生相互间化学反应的放热峰和矿渣组分水化的加速期放热峰合二为一。这说明提高温度加速了中性钠盐碱矿渣水泥水化进程。

根据中性钠盐碱矿渣水泥的水化历程及其水化放热速率曲线图上的特征点，可把中性钠盐碱矿渣水泥水化曲线划分为图 1 和图 2 上所示的五个曲线段：(1) ABC 段为水化初始期，曲线类型近似为折线；(2) CDE 段为水化诱导期，曲线类型近似为抛物线；(3) EF 段为水化加速期，曲线类型近似为抛物线；(4) FG 段为减速期，曲线类型近似为双曲线；(5) GH 段为衰减期，曲线类型近似为直线。其中 C 、 E 、 G 分别是两段曲线的交接点，而曲线中的 B 、 D 、 F 点是极值点。中性钠盐碱矿渣水泥的水化热则由曲线积分求得。为方便用数学和微机工具分析图形，可以建立如图上所示的 $X(X')$ - Y 坐标关系图，其中 H 点的纵坐标为 0。因而 M 值大小的意义就是当水化时间进行到 24 h 时水泥的水化放热速率；且把 A 点上移到与 O' 点重合；再根据水化放热速率各曲线类型，用微机绘图工具回归出(也可以根据各点的坐标值和各曲线段方程类型求出)各曲线段的方程表达式为： $Y_i = f(x)$ ，则 $Q_i = \int Y_i dx + M X_i$ 。

水泥的水化是一个随时间不断释放出热量的过程。在水泥水化早期，由于水化反应剧烈，水化放热量大，水化程度加深快；但在水泥水化后期，水泥水化反应程度小，放热率低，水化程度是在缓慢中加深的。由于水泥的水化是一个极其复杂的过程，加上受矿物组成、颗粒级配及温度、湿度的巨大影响，使水泥水化动力学研究十分复杂。在实验中，真实地测定水泥水化粒子的水化程度也是相当困难的。为了使研究简单化，同时又能较真实地反应水泥水化反应的性质，在确定水泥水化程度时采用 Stutter 方法，由下列等式确定：

$a = Q(t)/Q_{\max}$ ，其中 $Q(t)$ 是水泥水化热，它是水化反应时间 t 的函数； Q_{\max} 是水泥粒子终止水化时所放出的总热量。

从理论上讲，只有水泥粒子直到完全水化时才终止放出热量，而实际上受水泥水化机理的控制，水泥粒子很难完全进行水化，水泥的水化是一个无限的过程。在水化后期，反应进行得极为缓慢，放热速率极低。可见，决定 Q_{\max} 的真实值非常困难。作者采用其他学者研究水泥水化动力学普遍采取的方法来决定 Q_{\max} ，即利用 Knudson 等式： $1/P = 1/p_{\infty} + t_{0.5}/p_{\infty}$ ，式中 P 为从加速期开始计算所放出的热量； $p_{\infty} = Q_{\max}$ ，为水泥粒子终止水化时所放出的总热量； t 为从加速期开始时计算的水化时间； $t_{0.5}$ 为水泥水化放热达总热量的一半时所需的水化反应时间。Knudson 等式是在水泥水化放热速率降到较低的情况下才成立，即该等式适用于水泥水化的衰减期^[3]。因此中性钠盐碱矿渣水泥的 Q_{\max} 采取下列等式确定：

$$1/(Q_t - Q_m) = 1/Q_{max} + t_{0.5}/(t - t_m) \tag{1}$$

式中: Q_t ——水泥从零时刻开始时水化 t 时间所放出的热量;

Q_m ——水泥水化到加速期开始时所放出的热量;

Q_{max} ——水泥终止水化时所放出的总热量;

t ——水泥从零时刻开始计算的水化时间;

t_m ——水泥水化到加速期开始时的水化时间;

$t_{0.5}$ ——水泥水化放热达总热量的一半时所需的水化反应时间。

把图 1 和图 2 上的中性钠盐碱矿渣水泥水化成热曲线各曲线段的回归方程列于表 1 中。

表 1 中性钠盐碱矿渣水泥水化放热曲线上各曲线段的回归方程

| 曲线段 | 图1水化热各曲线段回归方程 | 图2水化热各曲线段回归方程 |
|-----------------------|--|---|
| 4B段(I ₁) | $Y_{1-1} = 27.231 X$ | $Y_{1-1} = 44.1 X$ |
| BC段(I ₂) | $Y_{1-2} = -21 X + 6.27$ | $Y_{1-2} = -12.533 X + 5.663$ |
| CD段(II ₁) | $Y_{1-3} = 3.311 X - 0.71)^2 + 0.14$ | - |
| CD段(II ₂) | $Y_{1-2} = 0.595(X - 0.71)^2 + 0.14$ | - |
| EF段 (III) | $EE'(1) \quad Y_{1-1} = -0.289 X^2 + 1.623 X - 1.143$ $E'F(2) \quad Y_{1-2} = -0.005 X^2 + 0.2 X + 0.636$ | $Y_{11} = -10.128 X^2 + 20.303 X - 5.851$ |
| FG段(IV) | $Y_{11} = 7.052/X - 0.183$ | $Y_{11} = 5.007/X - 0.271$ |
| GH段(V) | $Y_{11} = -0.033 X + 0.792$ | $Y_{11} = -0.027 X + 0.648$ |

因此,1) 当温度为 30℃时,从图 3 上可以建立如下的数学关系式:

$$S_D = \sum \int Y_i dx + M X_D; \quad S_H = \sum \int Y_i dx + M X_H$$

由水化热测定结果,知 $Q_D = 0.86(\text{cal/g}), \quad D_C = t_D = 0.71(\text{h})$

$$Q_H = 20.55(\text{cal/g}), \quad X_H = t_H = 24(\text{h})$$

$$\therefore S_D = 0.5784 + 0.71 M, \quad S_H = 12.2247 + 24 M$$

$$\text{又 } Q_D/Q_H = S_D/S_H$$

$$\text{即 } 0.86/20.55 = 0.5784 + 0.71 M / 12.2247 + 24 M$$

$$\therefore M = 0.2268, \quad S_H = 17.6672$$

$$\text{又 } S_C = \sum \int Y_i dx + M X_C$$

$$\therefore S_C = 12.7615, \quad \text{从而 } Q_C = Q_H \cdot S_C/S_H = 14.844$$

同样计算出, $S_E = 0.8506, \quad \therefore Q_E = Q_H \cdot S_E/S_H = 0.9894$

根据等式(1), 有 $1/(Q_C - Q_E) = 1/Q_{max} + t_{0.5}/(t_C - t_E) \tag{2}$

$$1/(Q_H - Q_E) = 1/Q_{max} + t_{0.5}/(t_H - t_E) \tag{3}$$

因而 $1/13.8546 = 1/Q_{max} + t_{0.5}/11.31 \tag{4}$

$$1/19.5606 = 1/Q_{max} + t_{0.5}/23 \tag{5}$$

从(4)、(5)方程可解得 $Q_{max1} = Q_{max} = 32.516, \quad t_{0.5-1} = t_{0.5} = 15.234$

2) 当温度为 50℃时,根据图 4 上建立的数学关系式和上述方法,可求得:

$$Q_{max2} - Q_{max} = 35.871, \quad t_{0.5-2} = t_{0.5} = 14.862$$

在研究水泥水化动力学时,一般采用 Kondo 公式:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] N = Kt \tag{6}$$

式中: α ——水泥粒子水化程度;

K ——水化反应速度常数;

N ——与水机理有关的常数;

t ——反应时间。

当 $0 < N < 1$ 时,表示水泥水化反应受成核反应控制;当 $N = 1$ 时,表示水泥水化反应由边界反应控制;当 $N > 1$ 时,表示水泥水化反应由扩散过程控制。

根据前面对水泥水化程度的定义和已计算出的试验结果,运用 Kondo 公式进一步求出中性钠盐碱矿渣水泥水化动力学参数,如表 2 所示:

表 2 中性钠盐碱矿渣水泥的水化动力学参数

| 水化时期 | 水化动力学 | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| | 时间(h) | 303 K 323 K | 1~4.40 0.4~1.13 |
| 加速期 | N | 303 K 323 K | 0.890 2(E'E'), 0.677 3(E'F) 0.845 9 |
| | | K _{sp} | 303 K 323 K |
| 时间(h) | 303 K 323 K | | 4.40~12.31 1.13~6.76 |
| | N | 303 K 323 K | 1.000 2 1.286 4 |
| K _{sp} | | 303 K 323 K | 0.014 9 0.010 0 |
| | 时间(h) | 303 K 323 K | 12.31~24 6.76~24 |
| N | | 303 K 323 K | 1.544 2 1.489 6 |
| | K _{sp} | 303 K 323 K | 0.006 0 0.006 6 |

水泥水化是一个复杂的、非匀质的多相化学反应过程,中性钠盐碱矿渣水泥水化也不例外。因而可以说无论那种水泥,它在水化过程中都具有“即时性”,即在不同水化时刻,瞬时水化性质不同。表 2 所求出的中性钠盐碱矿渣水泥水化动力学参数所表达的只是中性钠盐碱矿渣水泥在各个水化阶段的综合宏观性质。这样,只是温度函数的反应速度常数也具有即时性, $K_{sp} = f(T, t)$ 。同其它水泥的水化规律一样,中性钠盐碱矿渣水泥水化也具有如下特点:

(1) 温度升高,水泥水化在加速期结束时所需的时间缩短;(2) 温度升高,水泥水化进入衰减期时间缩短;(3) 温度变化,水泥水化活速期持续时间不同。在考虑使用阿累尼乌斯方程 $K = e^{-E/RT}$ 或 $K_2/K_1 = e^{-E/R \cdot (1/T_2 - 1/T_1)}$ 求水泥水化表观活化能时,必须指出水泥水化的真实特点,也即:(1) 表观活化能具有即时性;(2) 水化速度常数 K 具有即时性,且必须确保 K_1 、 K_2 具有相同的水化反应类型(阶段)。在求中性钠盐碱矿渣水泥各水化阶段活化能时,考虑中性钠盐碱矿渣水泥水化具有的特点,采取如下的假设和办法:

1) 中性钠盐碱矿渣水泥水化加速期

假设: $K_{1 \text{ 加速}} \cdot t_{1 \text{ 加速}} = K_{2 \text{ 加速}} \cdot t_{2 \text{ 加速}}$ (加速期结束时的水化动力学参数)

这时, $K_{2 \text{ 加速}}/K_{1 \text{ 加速}} = e^{-E_{\text{加速}} \cdot (1/T_2 - 1/T_1)} = t_{1 \text{ 加速}}/t_{2 \text{ 加速}}$ (7)

2) 中性钠盐碱矿渣水泥水化减速期

假设: $K_{1 \text{ 减中}} \cdot t_{1 \text{ 减中}} = K_{2 \text{ 减中}} \cdot t_{2 \text{ 减中}}$ (减速期中间时刻的水化动力学参数)

这时, $K_{2 \text{ 减中}}/K_{1 \text{ 减中}} = e^{-E_{\text{减中}} \cdot (1/T_2 - 1/T_1)} = t_{1 \text{ 减中}}/t_{2 \text{ 减中}}$ (8)

3) 中性钠盐碱矿渣水泥水化衰减期

假设: $K_{1 \text{ 衰减}} \cdot t_{1 \text{ 衰减}} = K_{2 \text{ 衰减}} \cdot t_{2 \text{ 衰减}}$ (进入衰减期时的水化动力学参数)

这时, $K_{2 \text{ 衰减}}/K_{1 \text{ 衰减}} = e^{-E_{\text{衰减}} \cdot (1/T_2 - 1/T_1)} = t_{1 \text{ 衰减}}/t_{2 \text{ 衰减}}$ (9)

将中性钠盐碱矿渣水泥在 30℃ 和 50℃ 水化时的水化特征值代入方程 (7)、(8)、(9), 可以求出中性钠盐碱矿渣水泥各水化阶段的表观活化能, 计算所得结果示于表 3。

结合其它学者对硅酸盐水泥、矿渣水泥以及硅酸钠作液态碱组分碱矿渣水泥水化动力学研究结果, 分析表 2、表 3 中的数据, 可作如下讨论:

1) E 值

由 Arrhenius 公式 $d \ln k/dT = E/RT^2$ 可知, 反应活化能 E 越大, 随着 T 升高, 其反应速度常数 K

表 3 中性钠盐碱矿渣水泥主要水化阶段的表观活化能

| 指标 | 加速期 | 减速期 | 衰减期 |
|--------------|-------|-------|-------|
| 活化能 (kJ/mol) | 55.31 | 30.53 | 24.39 |

值增加越快,利用上述方法求得的中性钠盐碱矿渣水泥水化加速期的活化能为 55.31 kJ/mol,这和 Fernanden 等^[3]计算出的硅酸钠液态碱组分碱矿渣水泥(水玻璃模数为 1.5)的活化能值 57.6 kJ/mol 及周焕海等^[4]计算出的液态碱组分碱矿渣水泥(水玻璃模数为 1)的活化能值 53.63 kJ/mol 相当;且接近于吴学权等^[2]计算出的矿渣水泥(含 50%矿渣)活化能值 49.1 kJ/mol 及 Regourd 等计算出的矿渣水泥(含 80%矿渣)活化能值 50.0 kJ/mol;而要大于硅酸盐水泥的活化能值 40 kJ/mol 左右。这说明提高温度对含矿渣水泥水化的促进作用大于硅酸盐水泥;反之温度降低不利于含矿渣水泥的水化。这在实践中也得到证实。一般认为,活化能反映的是参与反应的分子转变为活化分子所需的能量,即把它理解为克服反应物旧键断裂前的引力和克服生成物新键形成前的斥力所需提供的能量。含矿渣水泥的活化能高于硅酸盐水泥,说明矿渣组分内部旧键断裂和水化产物新键形成比硅酸盐水泥组分困难,这与理论分析结论一致。

中性钠盐碱矿渣水泥和其它类型碱激发矿渣水泥一样,加速期活化能约在 50~55 kJ/mol 范围内,衰减期活化能为 25 kJ/mol 左右,即加速期化学反应所需的活化能约为衰减期扩散过程所需活化能的 2 倍,这与硅酸盐水泥和矿渣水泥水化时所表现的规律是一致的。至于加速期活化能要比衰减期活化能大 1 倍左右,主要在于加速期化学反应中反应物旧键断裂和生成物新键形成均需要足够大的活化能,而在扩散过程中只涉及传质的问题,因而其活化能值要低些。

2) $K_{\text{动}}$ 值

水泥不同水化反应阶段, $K_{\text{动}}$ 值大小有明显差异。加速期 $K_{\text{动}}$ 值要大于减速期 $K_{\text{动}}$ 值,更大于衰减期 $K_{\text{动}}$ 值。这说明加速期时的化学反应速度(受成核控制的自动催化反应)要大于后期的化学反应速度;越在水化后期,其水化反应速度越慢。水泥水化加速期和衰减期,随反应温度升高, $K_{\text{动}}$ 值增大,说明随反应温度提高,化学反应加剧。至于在减速期,随反应温度升高, $K_{\text{动}}$ 值减小,可能是由于水化温度升高时,水泥加速水化,形成更多的水化产物使结构更加致密。而此时水泥的水化逐步受扩散过程控制,因而密实结构使扩散阻力增大,致使水泥水化速率反而降低。

3) N 值与水化机理

从表 2 中的数据可看出,中性钠盐碱矿渣水泥在加速期时,其 N 值在 0~1 之间,说明加速期是一个受成核反应控制的自动催化化学过程。在减速期时,在低温条件下,其 N 值稍大于 1,说明减速期受自动催化化学反应和扩散过程双重控制,即减速期是开始进入逐步受扩散控制时期;当温度升高时, K 值随之减小,说明温度升高后,减速期进入受扩散控制过程加快;且在这一时期主要表现为受扩散过程控制。中性钠盐碱矿渣水泥在衰减期时,其 N 值为 1.5 左右,说明衰减期由扩散过程控制,即水泥水化进入了完全扩散控制时期。无论是加速期还是衰减期(漫长的水化后期),当温度升高时, $K_{\text{动}}$ 值增大, N 值减小,说明提高温度,有利于提高中性钠盐碱矿渣水泥的水化速度。

3 结 论

1) 中性钠盐碱矿渣水泥的水化历程可以划分为五个阶段:初始快速水化期、诱导期、加速期、减速期和衰减期。不同水化阶段,水泥水化机理的特征不同,动力学参数亦不同。

2) 中性钠盐碱矿渣水泥象其它含矿渣类水泥一样,对温度的敏感性高于硅酸盐水泥,其原因就是因为其表观活化能大,提高温度对中性钠盐碱矿渣水泥的水化有利。

3) 水泥水化是一个复杂的、不均匀的多相化学反应过程。在不同水化反应时刻,水泥水化性质不同,即水泥水化动力学具有即时性。论文中所求出的中性钠盐碱矿渣水泥各水化阶段动力学参数只是该水化阶段水泥水化性质的宏观综合体现。

4) 中性钠盐碱矿渣水泥水化加速期是受成核控制的自动催化化学反应时期;减速期受自动催化化学反应和扩散过程的双重控制,提高温度使中性钠盐碱矿渣水泥水化进入扩散控制期速度更快;衰减期则是完全受扩散作用控制时期。

参 考 文 献

- [1] 陈友治,蒲心诚. 新型碱矿渣水泥研究[J]. 重庆建筑大学学报, 1998, 20(4)
- [2] 吴学权. 矿渣水泥水化动力学研究[J]. 硅酸盐学报, 1988, 16(5)
- [3] A. Fernanden-Jimenez, ect., Alkali-activated slag cements: kinetic studies[J], CCR, 1997, 27(3)
- [4] Zhou Huanhai, ect., Kinetic study of hydration of alkali-activated slag[J], CCR, 1993, 23(6)

Kinetic Study on Hydration of Neutral Sodium-salt Alkali Activated Slag (NSAAS) Cement

CHEN You-zhi¹, PU Xin-cheng²

(1. Institute of Materials Science, WUT, Wuhan, 430070, China; 2. Department of Material Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045, China)

Abstract In this paper, by means of measurement of hydration heat of NSAAS cement with isothermal conduction calorimeter, the hydration process of NSAAS cement is studied. The parameters of hydration dynamics are investigated and it is pointed out that these parameters have the character of "instantaneity", and the calculation method of apparent activation energy of NSAAS cement has been developed and the characteristics of mechanisms of each hydration stage are ascertained.

Key Words NSAAS cement; hydration process; dynamic parameter; apparent activation energy; hydration mechanism