

# 缓凝剂对水泥单矿物吸附萘系高效减水剂的影响

李国新, 郭 艳, 史 琛, 郭艳艳

(西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 研究了柠檬酸(CA)和葡萄糖酸钠(SG)2 种缓凝剂对  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  及  $C_3S$  水泥单矿物浆体吸附萘系高效减水剂(BNS)的影响. 对上述浆体分别测试了对 BNS 的吸附量和各浆体的 Zeta-电位, 对  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  浆体进行了 X-衍射分析(XRD)和热重分析(TGA). 结果表明: 当缓凝剂 CA、SG 与 BNS 同时掺入到上述浆体时, 随 CA、SG 掺量增大,  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_3S$  吸附 BNS 的量降低, 这是源于缓凝剂和 BNS 在这些矿物上的竞争吸附; 而  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  吸附 BNS 的量却增大, XRD 和 TGA 测试结果表明 CA 大幅度地促进了带正电的钙矾石生成, 导致对 BNS 的吸附量增大, 而 SG 的该作用效果较 CA 弱.

**关键词:** 高效减水剂; 缓凝剂; 水泥矿物; 吸附量; Zeta 电位

**中图分类号:** TU528.042.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2014)03-0428-04

高效减水剂通过吸附在水泥颗粒表面, 依靠静电斥力或位阻效应来分散浆体中的水泥颗粒, 以达到改善水泥浆体流动性的目的<sup>[1]</sup>. 萘系高效减水剂(BNS)吸附于水泥颗粒表面, 以静电斥力分散水泥浆体, 然而在 BNS 合理掺量下, 常会发生浆体的初始流动性较低或流动经时损失较大等现象, 显著地影响了混凝土的应用, 常采用掺入适量的、合适品种的缓凝剂来提高 BNS 的分散效果<sup>[2]</sup>.

硅酸盐水泥由电性差异性显著的硅酸三钙( $C_3S$ )、硅酸二钙( $C_2S$ )、铝酸三钙( $C_3A$ )、铁铝酸四钙( $C_4AF$ )及石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )组成, Yoshioka K<sup>[3]</sup>研究了萘系高效减水剂在水泥单矿物上的吸附量, Plank J<sup>[4]</sup>研究表明缓凝剂与高效减水剂在水泥颗粒表面存在竞争吸附.

但在缓凝剂存在下, 水泥单矿物对高效减水剂的吸附性能的研究还较少. 本文拟通过测试缓凝剂与 BNS 共存时, 水泥单矿物对 BNS 的吸附性能, 并通过测试浆体的 Zeta-电位来探究缓凝剂对 BNS 分散水泥颗粒效果的影响.

## 1 实验原材料、实验仪器及实验方法

### 1.1 实验原材料

- (1)萘系高效减水剂(BNS): 陕西隆生建材有限公司, 粉剂;
- (2)柠檬酸(CA): 国药集团化学试剂有限公司, 纯度为 99.5%;
- (3)葡萄糖酸钠(SG): 国药集团化学试剂有限公司, 纯度为 99.5%;
- (4)水泥单矿物<sup>[1]</sup>: 铝酸三钙( $C_3A$ )由碳酸钙和氧化铝烧制; 硅酸三钙( $C_3S$ )由碳酸钙和氧化硅烧制; 铁铝酸四钙( $C_4AF$ )由碳酸钙、氧化铝和氧化铁烧制;
- (5)二水石膏: 国药集团化学试剂有限公司, 纯度为 99.5%.

### 1.2 实验仪器

- (1)吸附量的测试: 采用 UV-4802S 型紫外分光光度计测试高效减水剂吸附量.
- (2)Zeta-电位的测试: 采用 7020 Zeta Probe 测定仪, 该仪器的作用原理为电声学法测试浓浆体系的 Zeta 电位.
- (3)X-衍射仪: 采用日本理学公司生产的 D/MAX-2400 型 X 光粉末衍射仪, 采用 Cu K $\alpha$ 辐射, 扫描角度 3~90°.
- (4)热分析仪: 采用 SDTQ600 热分析仪(美国 TA 仪器公司), 升温速率为 5℃/min, 氮气气氛, 测试温度为 30~150℃.

### 1.3 实验方法

- (1)吸附量测定

收稿日期: 2013-11-19

修改稿日期: 2014-05-28

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(210220); 陕西省自然科学基金研究计划项目(2014JQ7251); 西安建筑科技大学人才科技基金(DB09059); 西安建筑科技大学材料与矿资学院青年博士基金

作者简介: 李国新(1975-), 男, 博士, 副教授. 主要从事高强高性能混凝土方面的研究. E-mail: liguoxin@xauat.edu.cn

本实验采用浓浆法测定 Zeta-电位的方法, 分析不同掺量的高效减水剂和缓凝剂对浆体带电性能的影响. 所采用的样品配比如表 1 所示. 表 1 中的配比是假定水泥中  $C_3S$ 、 $C_3A$  和  $C_4AF$  和  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  的质量含量分别为 65%、7%、11% 和 5%.

将  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  及  $C_3S$  分别与水混合(混合比例如表 1 所示), 并同时掺入 BNS、缓凝剂(CA 或 SG). 化学外加剂的掺量为忽略其他矿物时

胶凝材料总量(100 g)的百分率, 其中 BNS 为 0.7%, 缓凝剂为 0.03%~0.15%, 测定  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  及  $C_3S$  浆体中 BNS 的剩余浓度, 可反算得到吸附量<sup>[1]</sup>.

(2)Zeta-电位测定

在烧杯中按表 1 的比例关系配制成浆体, 经充分搅拌后开始测定. 第一次测定 Zeta-电位后, 以后每隔 5 min 测定一次, 直至 60 min.

(3)X-衍射分析(XRD)和热分析(TGA)

将水化 5 min 后的浆体用无水乙醇洗涤三遍, 以终止水化; 再采用丙酮洗涤 2 遍, 置于真空干燥箱内于 40℃下烘干, 经研磨后进行 XRD 测试和 TGA 测试.

2 实验结果与分析

2.1 缓凝剂对 BNS 在水泥单矿物颗粒上吸附量的影响

缓凝剂对 BNS 在  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  及  $C_3S$  上吸附量的影响, 如表 2 所示. 从表 2 可以看出: 吸附在  $C_3S$  表面的 BNS 仅不到 3mg/g, 但吸附在  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  表面的量分别约为 30mg/g 和 23mg/g, 究其原因, 是因为铝酸盐相对减水剂的吸附活性大于硅酸盐相<sup>[5]</sup>.

在  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_3S$  浆体中, BNS 的吸附量随缓凝剂的增加而降低, 这是由于缓凝剂与减水剂在水泥矿物颗粒表面形成竞争吸附<sup>[4]</sup>. 但从表 2 中还可以看出, SG 和 CA 与高效减水剂之间的竞争吸附效应并不相同,  $CA$  产生的竞争吸附更强烈.

在 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 浆体中, 随CA或SG的增加, BNS 的吸附量却增加, 这无法用竞争吸附予以解释.

表1 掺高效减水剂的水泥矿物混合比例					
Tab.1 Mixing ratio of the cement mineral pastes containing admixtures					
水矿泥/g		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ /g	水/g	BNS/g	CA or SG/g
$C_3S$ 65		0	29	0.7	0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15
$C_4AF$ 11		5	29	0.7	0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15
$C_3A$ 7		5	29	0.7	0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15

表2 掺缓凝剂后BNS在矿物颗粒表面的吸附量 (mg/g)								
Tab.2 The amount of BNS adsorption on the cement mineral pastes with retarders								
水矿泥	缓凝剂	Time/min	0	0.03%	0.06%	0.09%	0.12%	0.15%
$C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CA	5	28.14	32.09	63.49	77.66	86.49	86.28
		60	31.14	34.32	65.06	78.46	87.08	86.86
	SG	5	28.14	30.92	39.10	48.42	57.97	41.17
		60	31.14	34.67	40.64	42.87	47.11	41.19
$C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CA	5	22.01	6.49	4.90	4.64	4.15	4.11
		60	23.13	10.34	5.92	5.28	4.78	4.25
	SG	5	22.01	14.24	7.21	4.94	4.83	4.42
		60	23.13	22.24	20.17	7.99	7.49	7.02
$C_3S$	CA	5	2.64	2.22	1.59	1.29	1.25	1.20
		60	2.72	2.59	1.82	1.67	1.64	1.55
	SG	5	2.64	2.25	2.2	2.02	1.72	1.60
		60	2.72	2.46	2.38	2.10	2.10	2.05

2.2 缓凝剂对掺 BNS 水泥单矿物 Zeta-电位的影响

2.2.1 掺 BNS 时水泥单矿物浆体的 Zeta-电位

BNS 对水泥单矿物( $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  及  $C_3S$ )浆体 Zeta-电位的影响如图 1 所示. 从图 1 可见, 不掺 BNS 的  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  与  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  表面的 Zeta 电位为 1.30~1.54mV, 而  $C_3S$  的表面 Zeta 电位接近于零. 这是因为  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  与水接触后, 带正电荷的钙离子和带负电荷的铝酸根离子同时溶出, 在新暴露的未水化表面上, 有选择地吸附钙离子等, 从而呈现高的正表面电位<sup>[6]</sup>.

当掺入 0.7%BNS 后, Zeta-电位由正变负, 这是因为 BNS 属于水溶性阴离子表面活性剂, 在水中电离后带负电, 被带正电的矿物颗粒吸附, 在颗粒表面形成扩散双电层, 改变了颗粒的表面特性, 从而形成负

的 Zeta-电位<sup>[7]</sup>.

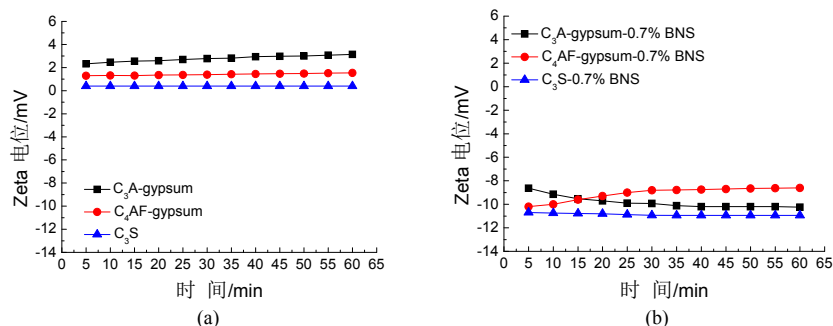


图1 掺(a)与不掺(b)BNS的水泥单矿物浆体的Zeta电位

Fig. 1 The Zeta potential of the cement mineral pastes with and without BNS

### 2.2.2 掺缓凝剂/BNS 水泥单矿物浆体的 Zeta-电位

两种缓凝剂 (CA 与 SG) 对掺 BNS 的水泥单矿物浆体 Zeta-电位的影响如图 2 所示. 由图 2(c~f)可以看出, 缓凝剂 CA 和 SG 的掺入, 均使 C<sub>4</sub>AF-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 C<sub>3</sub>S 浆体的 Zeta 电位升高 (即绝对值降低), 且随着缓凝剂掺量的提高, Zeta 电位升高幅度越大. 这是因为缓凝剂也在水溶液中电离而带负电荷, 在矿物颗粒表面的吸附上, 缓凝剂与高效减水剂形成竞争关系, 且缓凝剂掺量越大, 竞争吸附越强烈.

但从图 2(a、b)却可以看出相反的趋势, CA 的掺入使 C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 浆体的 Zeta 电位绝对值更高, 而掺入 SG 后 Zeta 电位变化不大. 这可能是因为石膏存在时, C<sub>3</sub>A 发生水化反应生成带正电的钙矾石, 因钙矾石具有极强的吸附高效减水剂的能力, 从而呈现高的负 Zeta 电位, 而不是竞争吸附关系.

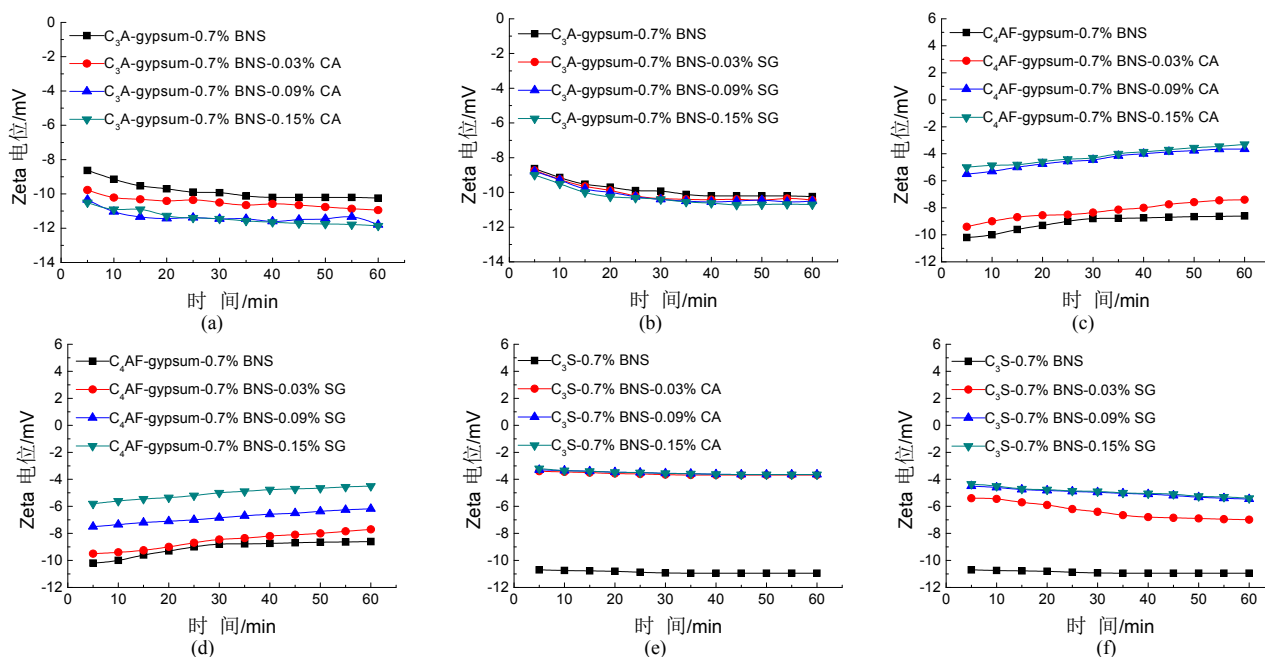


图2 掺入缓凝剂和 BNS 的水泥单矿物浆体的 Zeta 电位

Fig. 2 The Zeta potential of the cement mineral pastes with BNS and retarders

### 2.3 XRD 和 TGA 分析

由图3(a)的XRD测试结果可见, 当CA和SG掺量为0.15%, 浆体水化5min时, 钙矾石的峰值升高, 表明钙矾石的生成量增大. 图3(b)中第一个失重阶段(40~95℃)为钙矾石的分解, 第二个失重阶段(90~150℃)为二水石膏的失水分解, TGA测试结果也表明缓凝剂CA和SG增大了钙矾石的生成量, 尤其是CA大幅度增大钙矾石的生成量. 产生该现象的原因是在有石膏存在的情况下, C<sub>3</sub>A发生水化反应, 生成钙矾石. 钙矾石的Zeta电位为+4.15mV, 是所有水泥水化产物中最高的, 具有极强的吸附带负电减水剂的能力<sup>[7]</sup>.

由上述各单矿物对BNS吸附量、浆体Zeta电位、C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O体系的XRD和TGA测试结果可见: CA由于使C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O生成大量的钙矾石, 从而吸附大量的BNS, 使得浆体的Zeta电位绝对值增大, 而SG对该体系中钙矾石生成量影响较小, 浆体的Zeta电位绝对值变化并不大; CA、SG均与BNS在

$C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $C_3S$ 颗粒上形成竞争吸附,使BNS的吸附量下降,最终使浆体的Zeta电位绝对值降低,其中CA的影响较SG更显著。

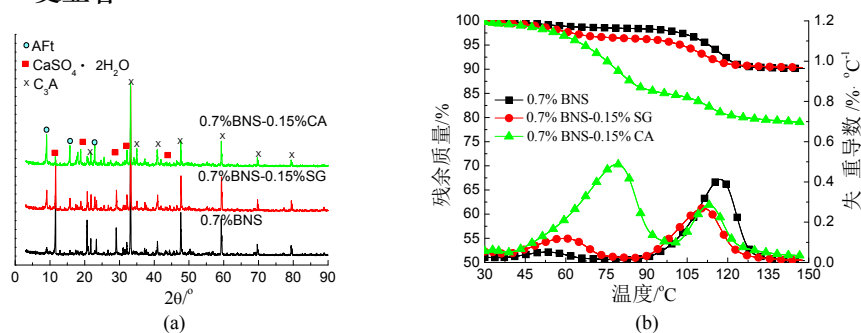


图3  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 体系水化5min时的XRD(a)和TGA(b)测试结果

Fig. 3 the XRD and TGA results of the  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  pastes 5 min after hydrating reaction

### 3 结论

(1)缓凝剂 CA、SG 与 BNS 在  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  和  $C_3S$  颗粒上存在竞争吸附,且 CA 的竞争吸附效应强于 SG 的,浆体 Zeta-电位测试结果支持这一结论。

(2)CA 因促进  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  浆体中正电位的钙矾石大量生成,而吸附 BNS 的量增大,导致 Zeta 电位绝对值随 CA 掺量增大而增大;在  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  体系中,SG 导致钙矾石生成量增加的幅度较小,从而对 BNS 的吸附增大不及 CA 产生的效果,对浆体 Zeta 电位的影响也较小。

### 参考文献 References

- [1] YOSHIOKA K, TAZAWA E, KAWAI K, et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals [J]. Cement Concrete Research, 2002, 32 (10): 1507-1513.
- [2] Tingshu H, Fuqiang S, Fuchuan W, et al. Influences of combination of superplasticizers and retarders on process of cement hydration [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007,35(6): 796-800.
- [3] YOSHIOKA K, TAZAWA E, KAWAI K, et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals [J]. Cement Concrete Research, 2002, 32(10): 1507-1513.
- [4] PLANK J, WINTER Ch. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface [J]. Cement Concrete Research, 2008, 38(5): 599-605.
- [5] PRINCE W, EDWARDS-LAJNEF M, AITCIN P-C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste [J]. Cement Concrete Research, 2002, 32(1): 79-85.
- [6] PRINCE W, ESPAGNE M., Aitcin P-C. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility[J]. Cement Concrete Research, 2003, 33(5): 635-641.
- [7] PLANK Johann, HIRSCH Christian. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(1):538-539.

### Influence of retarder on the adsorptive capacity of $\beta$ -Naphthalenelfonic acid-based superplasticizer on cement mineral particles

LI Guoxin, GUO Yan, SHI Chen, GUO Yanyan

(School of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The influence of two types of retarder citric acid (CA) and sodium gluconate (SG) on the adsorptive capacity of  $\beta$ -Naphthalenelfonic acid-based superplasticizer on the  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  and  $C_3S$  cement mineral particles were used for research. The amount of BNS adsorption on the cement mineral particles and the Zeta potential of the pastes were studied, and X-ray diffraction (XRD) and thermal gravimetric analysis (TGA) for  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  paste were tested. The results show that the amount of BNS adsorption on the  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  and  $C_3S$  decreased as CA, SG content increased while the retarder CA, SG and BNS were incorporated into the paste. This is because the retarder and BNS has competitive adsorption on these minerals. Conversely, the amount of BNS adsorption on the  $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$  increased. The XRD and TGA test results show that CA promoted the ettringite formation with positive charges significantly, which caused the adsorption amount of BNS increase, while the effect of SG is weaker than CA.

**Key words:** superplasticizer; retarder; cement mineral; adsorptive capacity; zeta potential

(本文编辑 吴海西)