

5-57

硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的研究与机理探讨

彭振斌

(中南工业大学·长沙·410083)

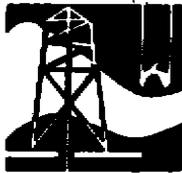
TQ 172.727

A

简介了低温烧结的硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的基本情况,详细阐述了该水泥的水化机理、早强机理、速凝机理等。

关键词 低温烧结 水泥 机理探讨

硫铝酸盐,瞬凝水泥



目前在钻孔护壁堵漏中,水泥还是常采用的一种方法,但使用普通水泥或硫铝酸盐地勘水泥都存在堵漏成功率低,候堵时间长等缺点。为了解决这些问题,国内外专家作了大量的工作,特别是硫铝酸盐水泥的问世,使水泥护壁堵漏工作向前进了一步,虽然凝结时间比普通水泥大大缩短了,但候凝时间仍需 8h 以上,加之未从灌注方法上解决,其水泥护壁堵漏工作仍存在较大问题,为此中国有色工业总公司给我校下达了研究瞬凝水泥及其相应的灌注工艺。

1 硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥

该水泥的研究与应用成果于 1993 年 11 月 26 日通过了中国有色金属工业总公司的鉴定,认为达到了国际先进水平。

通过对硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的原材料选择,对不同配比、不同煅烧温度下水泥熟料性能的变化规律的探索,对煅烧工艺及工艺流程的深入研究,从而成功研究了一种在 950℃ 低温下烧结而成水泥的方法,使得水泥初凝时间为 3~5min,终凝时间不大于 10min(如果调整生产配方,初、终凝时间还可以缩短),4h 抗压强度可达 20MPa,一天的

抗压强度可达 30~40MPa,三天自由线膨胀率 λ 为 0.5%~0.8%,具有收缩补偿能力,其它性能均符合普通水泥标准。

1.1 硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的煅烧温度

温度过低 CaCO_3 不能分解,因而很难形成熟料矿物,温度过高, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 分解,且浪费能耗,不能得到所需要的熟料,通过多次反复试验,我们摸索出了比较恰当的煅烧温度,一般为 950℃ 左右。从表 1 的试验数据也看出:低于 900℃ 煅烧的水泥虽然凝结时间很快,但无强度,这说明 CaCO_3 在 900℃ 时才开始分解,故熟料中只有 C_{12}A_7 生成,无 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 。而 C_{12}A_7 是个速凝矿物,另外 900℃ 以下煅烧的水泥中 $f\text{-CaO}$ 多,故试块开裂,造成无抗压强度。

在批量生产中按 950℃ 的煅烧工艺生产的水泥重复上述性能很好,说明该生产工艺比普通水泥的煅烧温度要低几百度,这样可以大大节约能源。

1.2 硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥性能

1.2.1 不同的生料配比可以生产出不同性能的水泥,初、终凝可以短至几秒,而且初、终凝几乎同时到达,通过试验发现,这种凝结时间极短的水泥其抗压强度也较低。

1.2.2 在上述煅烧工艺条件下批量生产的水泥其性能如表 2。随着水灰比增大,凝结时

本文 1994 年 6 月收到,王梅编辑。

间延长,抗压强度下降,就算水灰比大至 1.5 时,其凝结时间还是比较短。其它试验时水灰

比大至 3 时,该水泥还可以凝固,这为护壁堵漏提供了条件。

表 1 不同煅烧温度下水泥性能

煅烧温度 C	凝结时间 初凝/终凝	W/C	抗压强度,MPa(养护温度 20±3℃)					
			2h	4h	8h	1d	3d	7d
700~750	11'/19'	0.5	无	无	无	无	无	无
800~850	5'/6'	0.5	无	无	无	无	无	无
850~900	4'/5'	0.5	无	5.7	7.1	7.8	9.1	无
900~950	3'/5'	0.5	9.5	10.0	12.4	13.5	15.0	做
950~1000	5'/6'	0.5	14.9	18.5	20.8	22.5	23.4	27.8

表 2 批量生产的硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥性能

水灰比	初凝时间	终凝时间	初终凝间隔	流动度 mm	4h 抗压强度 MPa	8h 抗压强度 MPa	备 注
0.35				测不出			松散状,不能测
0.4	8'	20'	12'	测不出	6.3	11.3	
0.5	12'	25'	13'	100	4.5	6	
0.6	14'	34'	20'	140	2.8	3.8	
0.7	19'	95'	76'	160	1.8	2.5	
0.8	25'	155'	130'	190	0.3	1.5	
1.0	33'	180'	147'	210	0.1	1	
1.2	40'*	29h	28h20'	>240	测不出	基本测不出	
1.5	65'*	31h	30h	>240	测不出	基本测不出	

注: * 数据可能有误,因为试针断了一节。

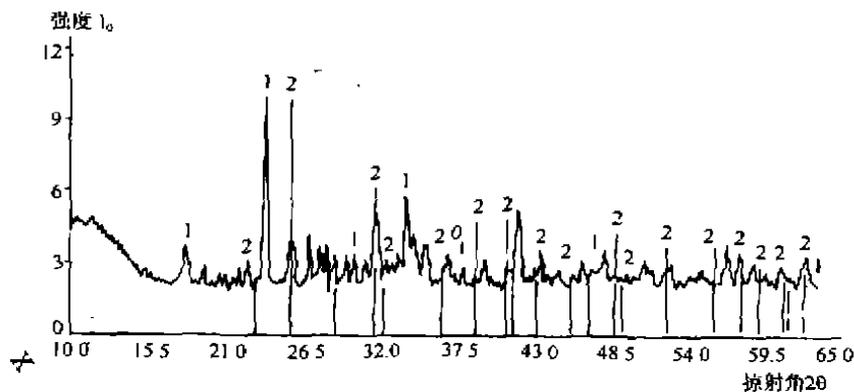


图 1 S 型水泥熟料 X-射线角

1. 2. 3 硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥除凝结时间短,早期强度高的特点外,还具有微膨胀性,经测试一般三天的自由线膨胀率 λ 为 0.5%~0.8%,有利于护壁堵漏。

2.1 熟料的矿物组成及其特性

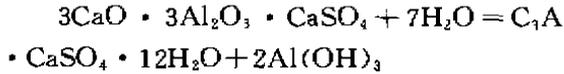
通过 X-ray、差热分析、电子显微镜及化学分析,该水泥熟料的主要矿物组成为 C_4A_3S 、 $\beta-C_2S$ 。 C_4A_3S 具有很好的胶凝性,水化时形成水化硫铝酸钙和水化铝酸钙(图 1)。

2 有关机理探讨

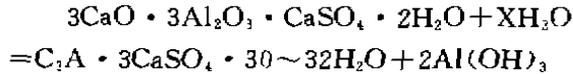
2.2 熟料各矿物的水化

2.2.1 C_4A_3S 的水化

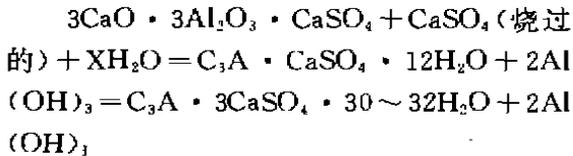
(1) 无水硫铝酸钙在纯水中水化生成单硫型水化硫铝酸钙,未发现三硫型的,其反应式为:



(2) 在 C_4A_3S 、石膏和水的水化过程中,形成三硫型水化硫铝酸钙,而几乎未发现单硫型的,其反应式如下:

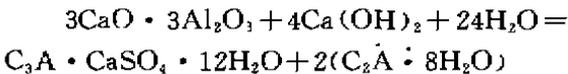


(3) 在 C_4A_3S 和烧过的 $CaSO_4$ (相当于熟料中的游离 $CaSO_4$) 的水化过程中,同时形成三硫型和单硫型水化物,可能是因为烧过的 $CaSO_4$ 的溶解度比较低,其反应式:



以上结果可以看出:烧过的 $CaSO_4$ 或熟料的游离 $CaSO_4$ 比石膏的用途小。

(4) C_4A_3S 和 $Ca(OH)_2$ 一起水化时形成单硫型,而未发现高硫型,此外还形成少量的 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$,其反应如下:

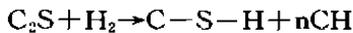


2.2.2 $\beta-C_2S$ 的水化

C_2S 在常温下水化反应可用下式表示:



这个反应是假设的,它只表明其水化产物是 $Ca(OH)_2$ 和水化硅酸钙。而在常温下,水化硅酸钙呈凝胶状,其化学组成也是不固定的,当温度提高时,水化物的类型和结晶程度都发生变化,用于地质勘探时,孔内温度也是变化的,因此, C_2S 的水化用下列反应式比较确切:



式中 $C-S-H$ 表示组分不固定的水化

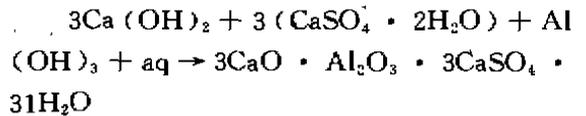
硅酸钙。 C_2S 在水泥中主要起后期强度作用,在“S”型水泥中其后期强度也主要是由 C_2S 来提供。

2.2.3 硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的水化

水泥的水化比熟料单矿物水化要复杂得多,它不仅要考虑各种矿物与水的反应,还应考虑到各种矿物之间的反应。

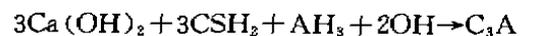
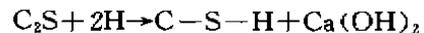
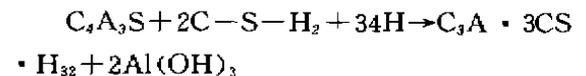
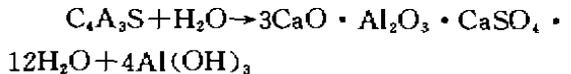
硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥遇水后,其中无水硫铝酸钙在含有石膏的水溶液中很快产生水化作用,迅速生成大量的难溶解的水化硫铝酸钙即钙矾石,以针状析出,形成一个相互交错的水化硫铝酸钙结晶骨架,在早期水化时,钙矾石越多,强度就越高,因为反应所得钙矾石大部分在水泥石未失去塑性时生成,在短时间内形成坚强骨架,而且同时析出铝胶,使水泥石中晶体和凝胶相对比例较为协调,从而减少内应力。

另一方面, $\beta-C_2S$ 的水化虽然对水泥石早期强度的增长很少发挥作用,但其后期强度较高,是水泥石后期强度的主要来源,从而保证了水泥石后期强度的增长,并且 $\beta-C_2S$ 水化时析出的 $Ca(OH)_2$ 在铝胶与石膏存在的条件下,又会依下式反应:



这样促进了 $\beta-C_2S$ 的水化反应,加速水化硅酸钙凝胶的形成。因为铝胶与水化硅酸钙凝胶对钙矾石都能起良好的胶结与衬垫作用,因此不但能使水泥石结构很快致密,达到早强效果,并且后期强度也能增长。

硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥水化反应主要按下列反应进行:



• $3CS \cdot H_2O$

综上所述,水泥主要水化产物为钙矾石和 C—S—H 胶体,水泥早强原因归纳如下:

(1)由于 C_4A_3S 在石膏存在下水化时形成钙矾石,这种晶体相互交叉具有较大的接触面积,起了很好的强度骨架作用,而且水化氧化铝胶体也在同一反应式中生成,这种凝胶相的形成填充在相互交叉的钙矾石晶体之间,对强度起了重要作用。

(2)石膏不仅促进了 C_4A_3S 的水化,而且促进了 $\beta-C_2S$ 的水化,这是因为在熟料中联成片的 C_4A_3S 晶体把很小的 C_2S 颗粒包围起来,加之 C_4A_3S 的水化,使 C_2S 表面很快暴露出来与水反应,因而 C_2S 水化加快,另一方面,由于 C_2S 水化放出 $Ca(OH)_2$ 很快与周围的水化氧化铝、石膏反应生成钙矾石,因而加速了 C_2S 的水化,故可以说石膏和 $\beta-C_2S-C_4A_3S$ 相互间的促进作用是水泥早强的主要作用。

(3)钙矾石在水泥中起凝胶和强度作用,是硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的主要水化物。它是通过溶液形成钙矾石,因此服从溶解、扩散、析晶的规律。

(4)图 1 为硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥熟料的 X-ray 图,从图中可以看出:该水泥熟料的主要矿物为 C_4A_3S (即图中数字 1 表示的峰值)和 $\beta-C_2S$ (即图中数字 2 表示的峰值),其它矿物很少。

(5)图 2 和图 3 为硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥水化一定时间的差热曲线。从差热曲线分析可得各试样的水泥水化吸热效应基本一致,在 150°C 左右有一吸热峰,它表明三硫型水化硫铝酸钙的脱水;在 $250\sim 270^\circ\text{C}$ 左右有一微弱的吸热效应,它表明水化氧化铝胶的脱水;在 800°C 左右的放热峰为水化硅酸钙凝胶的结晶。

上述可知,钙矾石、水化氧化铝胶及水化硅酸钙凝胶随着水化龄期的增加而增加,故而水泥石的强度也随着水化龄期的增加而加

大。

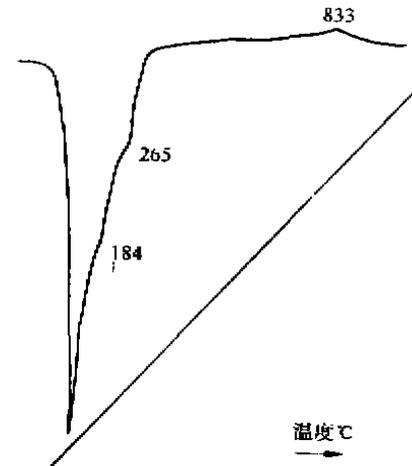


图 2 X4 配方的水泥水化 2h 的差热曲线

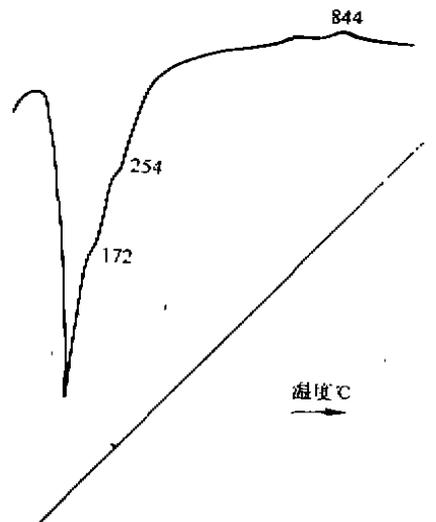


图 3 X4 配方的水泥水化一天的差热曲线

3 应用情况

3.1 应用范围

3.1.1 钻孔干粉堵漏

在湖南省有色 238 队、中南 301 队、新疆 701 队等十多个单位的钻孔护壁堵漏中应用,取得了很好的效果。

3.1.2 孔口倒入或钻杆泵送堵漏

对于浅孔可采用地面配浆后直接从孔口倒入的方法堵漏,也可采用缓凝剂将水泥凝

固时间调节在一定的范围内,采用泵注入法堵漏,如内蒙有色六队等单位在这方面取得了很好的护壁堵漏效果。

3.1.3 固定导斜器

湖南有色 238 队等单位在处理孔斜时利用硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥固定导斜器试验,获得了固定导斜器牢固、导斜顺利、成功率高的效果。

3.1.4 用于危急抢修工程

江西有色一队将硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥用于处理污水坝闸门墩涌水的抢修工程,获得成功,使由原来的涌水量达 370~410m³/h,经处理后降低到 130m³/h,这样为硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥应用开辟了一条新的途径。

3.1.5 工程钻孔止水

在上海一个中日合资的建设工程工地,由于工程钻孔中用钢板桩偏斜,导致强裂涌水,当时用常规方法和灌注普通水泥都未能堵住,后改用硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥堵涌,不到一小时就止住了涌水受到好评。

3.2 应用效果

3.2.1 堵漏成功率高

从各试验单位反映,不管是采用干法堵漏,还是孔口倒入或是泵送,其堵漏成功率都很高,例如利用干法堵漏,它可在孔内搅拌水泥浆立即被挤进漏失通道,并很快就凝固,一般来说只要不是地下水活动太厉害,水泥都能在裂隙中凝固,这样使得堵漏成功率高。

3.2.2 用量少、成本低

由于该水泥速凝、早强,加之采用干粉堵

漏新工艺,减少了地面和孔内的水泥损耗,在孔径为 $\varnothing 91\sim\varnothing 110\text{mm}$ 时,只要一包 50kg 硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥,就可以封堵几米长的漏失孔段。

3.2.3 速凝、早强,影响生产时间较少

硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥凝结时间很短,所以不管是护壁堵漏,还是工程抢修,其候凝时间短,如干粉护壁堵漏一次候凝时间一般为 30min 至 1h,比普通水泥少几十小时,比地勘水泥少 7/8~15/16 的时间(一般地勘水泥候凝时间为 8h)。

3.2.4 使用范围广

4 结论

(1)硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥是一种低温煅烧条件下(小于 950℃)形成的水泥,该水泥能够瞬凝(即凝固时间可调节为几秒或几分钟),而且早期强度高,具有微膨胀性,是适合于钻孔护壁堵漏和应急抢修工程的好浆液材料。

(2)该水泥熟料主要矿物为 C_4A_3S 和 $\beta-C_2S$,所以速凝、早强。

(3)钙矾石、水化氧化铝胶及水化硅酸钙凝胶随着水化龄期的增加而增加,故而水泥石的强度也随着水化龄期的增加而增大。

(4)硫铝酸盐“S”型瞬凝水泥的应用具有堵漏成功率高、用量少、成本低、候凝时间短等优点。

参加该研究的还有刘萍副教授、张可能博士、陈志超教授、璩波研究生、曾南中讲师、王庆国技术员、冷帆明工程师。

A STUDY ON “S” MODEL INSTANTANEOUS SOLIDIFYING ALUMINOSULPHATE CEMENT AND ITS MECHANISM

Peng Zhenbin

In this paper the author gives a brief description of the “S” model instantaneous solidifying aluminosulphate cement sintered at low temperature and explains the mechanism of hydration, early strengthening and quick solidifying of this type of cement in detail.

Key words: sintering at low temperature, cement, mechanism