文章编号:1007-9629(2022)03-0314-06

不同氯盐溶液中钙矾石与氯离子结合的研究

张金山*, 姚 燕, 王 昕, 郭随华, 董 刚
(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024)

摘要:通过溶液法合成钙矾石(AFt),然后采用X射线衍射(XRD)、热分析(TG-DSC)和红外光谱(IR),对比研究了NaCl溶液和模拟海水溶液对AFt与氯离子结合的影响.结果表明:在纯NaCl溶液中,未发生AFt与氯离子的化学结合;当模拟海水溶液中氯离子的浓度升至0.270 mol/L时,有少量Friedel盐形成,同时AFt衍射特征峰的位置发生偏移;当模拟海水溶液中氯离子的浓度升至0.540、1.700 mol/L时, AFt的衍射特征峰消失,水化产物主要为$CaSO_4 \cdot 2H_2O$及Friedel盐;AFt对氯离子的结合在纯NaCl溶液中主要为物理吸附,在模拟海水溶液中不仅有物理吸附,还有化学结合.

关键词:钙矾石;氯离子;结合
中图分类号:TQ172.11　　**文献标志码**:A　　**doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.03.014

Combination of Ettringite and Chloride Ion in Different Chloride Solutions

*ZHANG Jinshan**, *YAO Yan*, *WANG Xin*, *GUO Suihua*, *DONG Gang*
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: The ettringite was synthesized in solution. The effects of chloride ion concentration and liquid phase composition on the curing of ettringite were studied through X-ray diffraction(XRD), thermal analysis(TG-DSC) and infrared spectroscopy(IR). The results show that there is no ettringite adsorb chlorine ions in pure sodium chloride solution. In the simulated seawater solution, when the concentration of chloride ion is up to 0.270 mol/L, a small amount of Friedel′s salt is started. At the same time, the position of ettringite diffraction peak is shifted. When the concentration of chloride ion rises to 0.540 mol/L and 1.700 mol/L, the characteristic peak of ettringite diffraction is basically disappeared, and the hydration products are mainly gypsum and Friedel′s salt. In pure sodium chloride solution, the main binding mechanism of ettringite to chloride ion is physical adsorption. In the simulated seawater solution, the binding mechanism of ettringite to chloride ion is not only physical adsorption, but also chemical binding.
Key words: AFt; chloride ion; binding

在海洋和高氯盐环境中,氯盐侵蚀是引起钢筋混凝土中钢筋锈蚀的主要因素.水泥水化产物的化学结合或物理吸附可以减少钢筋的锈蚀[1-2].钙矾石(AFt)是水泥水化的主要产物,其结构单元是$\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12H_2O\}^{3+}$[3].

长期以来,人们认为在适当条件下有相当广泛的阴离子团如CO_3^{2-}、Cl^-等,可以取代SO_4^{2-}形成"三盐"或"高盐"型四元化合物[4-5].然而,近些年对于AFt能否与氯离子结合提出了不同的观点.Buck[6]认为,在掺杂氯盐时,AFt可以跟氯离子化学结合生成Friedel盐(F盐);Zibara[7]和Ekolu等[4]认为只有在氯离子浓度较高时,AFt才能跟氯离子化学结合生成F盐;也有学者认为AFt并不具备与氯离子结合的能力[8-9];勾密峰等[2]研究表明,AFt与氯离子的结合是通过物理吸附实现的,不存在化学结合氯离子的能力.

这些研究多是基于AFt在不同浓度的NaCl溶液中讨论的,但对多种离子共存的海水溶液研究讨论相对较少.为明确AFt在不同氯盐环境中的吸附

收稿日期:2018-12-27; 修订日期:2020-09-01
基金项目:"十三五"国家重点研发计划(2016YFB0303500)
第一作者(通讯作者):张金山(1989—),男,河北廊坊人,中国建筑材料科学研究总院有限公司工程师,硕士.E-mail:1078127133@qq.com

固溶机制，本文通过溶液法合成AFt，再采用X射线衍射（XRD）、热分析（TG-DSC）和红外光谱（IR）对其进行分析，对比研究相同浓度的纯NaCl溶液与模拟海水溶液中AFt对氯离子的结合能力及其机制，以期为海洋工程中硅酸盐水泥抗海水侵蚀的研究提供理论支持.

1　试验

1.1　原材料制备

将1.111 5 g分析纯$Ca(OH)_2$和1.666 7 g分析纯$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$（摩尔比为6∶1）分别加到500 mL去离子水中，充分搅拌后混合在一起，加入适量的分析纯NaOH，使pH＝12.0. 室温下养护7 d后，将样品低压抽滤，用无水乙醇冲洗2次，并在室温下的真空干燥箱中干燥，研磨成粉末. 配置不同浓度模拟海水溶液（H），其离子浓度如表1所示，其中K为模拟海水中的氯离子浓度与实际海水离子浓度之比. 按照相应氯离子浓度称取不同质量的NaCl配置不同浓度的纯NaCl溶液（Na，氯离子浓度分别为0.054、0.270、0.540、1.700 mol/L，编号分别为Na0.1、Na0.5、Na1.0、Na3.0）. 称取适量干燥的AFt粉末分别置于纯NaCl溶液和模拟海水溶液中，静置7 d，将样品低压抽滤，用无水乙醇冲洗2次，并在室温下的真空干燥箱中干燥，研磨成粉末. 采用P·O 42.5水泥，制作20 mm×20 mm×20 mm立方体净浆试件，分别放入淡水（编号为W）、纯NaCl溶液（氯离子浓度为1.700 mol/L）、模拟海水溶液（氯离子浓度为1.700 mol/L）中标准养护28 d，再将试件制作成粉末.

表1　不同倍数模拟海水离子浓度

Table 1　Ion concentration of simulated seawater in different multiples

No.	$c(Cl^-)$/(mol·L^{-1})	$c(Na^+)$/(mol·L^{-1})	$c(Mg^{2+})$/(mol·L^{-1})	$c(Ca^{2+})$/(mol·L^{-1})	$c(SO_4^{2-})$/(mol·L^{-1})	$c(K^+)$/(mol·L^{-1})	K
H0.1	0.054	0.046	0.005	0.001	0.002 8	0.001	0.1
H0.5	0.270	0.230	0.025	0.005	0.014 0	0.005	0.5
H1.0	0.540	0.460	0.050	0.010	0.028 0	0.010	1.0
H3.0	1.700	1.300	0.150	0.030	0.140 0	0.030	3.0

1.2　氯离子结合率的计算

AFt对氯离子的结合率（q）按式（1）计算.

$$q = 1 - v\omega / w \tag{1}$$

式中：v为滤液体积总量，mL；ω为滤液中氯离子质量浓度，mg/L；w为溶液中氯离子总质量，g.

1.3　测试方法

物相分析采用德国Bruker AXS D8-Advance型XRD. 热分析采用德国Netzsch STA449F3型TG-DSC，N_2氛围，升温速率10 ℃/min，最大加热范围为25～1 100 ℃. 光谱分析采用德国Bruker Tensor 27型IR，波数范围400～4 000 cm^{-1}，分辨率1 cm^{-1}.

2　结果与讨论

2.1　AFt对氯离子的结合率

表2为2种溶液中AFt与氯离子结合率的比较. 由表2可见：无论在模拟海水中还是在纯NaCl溶液中，AFt对氯离子的结合率均随着氯离子浓度的增加而升高；相同氯离子浓度情况下，模拟海水溶液中AFt对氯离子的结合率高于纯NaCl溶液，随着氯离子浓度的增加，两者逐渐接近，当氯离子浓度增加到1.700 mol/L时，两者趋于相同.

表2　2种溶液中AFt与氯离子结合率的比较

Table 2　Comparison of q values in two kinds of solution

%

$c(Cl^-)$/(mol·L^{-1})	0.054	0.270	0.540	1.700
In H	6.41	8.45	9.74	17.35
In Na	2.91	4.12	8.13	17.13

2.2　XRD分析AFt与氯离子的结合

图1为不同浓度NaCl溶液中AFt对氯离子的吸附. 由图1可见：在纯NaCl溶液环境中，当氯离子浓度为0.540 mol/L（1倍海水）或氯离子浓度低于0.540 mol/L时，样品中并未出现F盐；当氯离子浓度为1.700 mol/L（3倍海水）时，样品中出现了少量F盐. 即在纯NaCl溶液中，AFt对氯离子结合能力较弱，达到相当于3倍海水的氯离子浓度时，AFt可以结合少量氯离子，形成F盐；溶液中NaCl浓度增加使得AFt峰位有所偏移，氯离子的侵蚀作用使得AFt的晶格参数发生了改变.

图2为不同浓度模拟海水溶液中AFt对氯离子的吸附. 由图2可见：当模拟海水溶液中氯离子浓度较低（氯离子浓度0.054 mol/L，即0.1倍海水浓度）时，衍射特征峰强度未发生明显变化；当模拟海水溶液中氯离子浓度升至0.270 mol/L时，样品中开始有少量F盐和$Mg(OH)_2$形成，同时衍射特征峰的位置发生偏移；当模拟海水溶液中氯离子浓度升至0.540、1.700 mol/L（即1倍海水和3倍海水浓度）时，AFt的

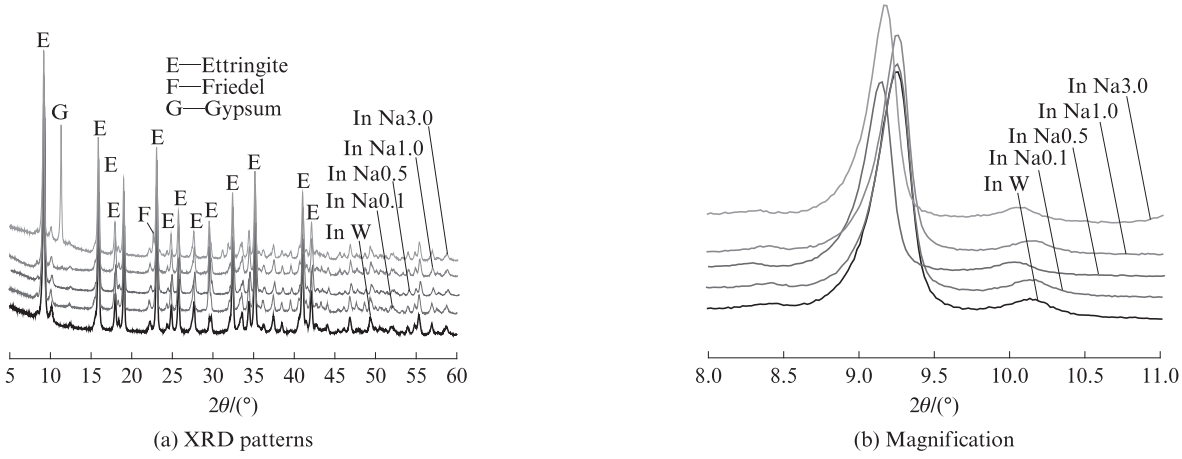


图1 不同浓度NaCl溶液中AFt对氯离子的吸附

Fig. 1 Adsorption of chloride ion by ettringite in NaCl solution of different concentrations

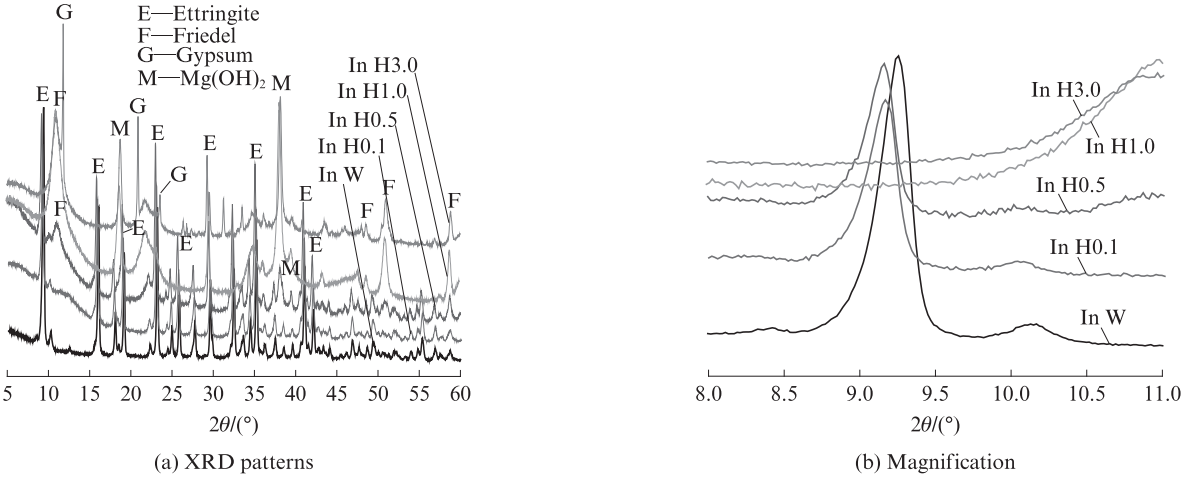


图2 不同浓度模拟海水溶液中AFt对氯离子吸附

Fig. 2 Absorption of chloride ion by ettringite in simulated seawater solution with different concentrations

衍射特征峰消失，但出现了较强的F盐和石膏衍射峰；当模拟海水溶液中的氯离子浓度达到1倍海水及以上时，AFt的主峰已经消失，低于1倍海水浓度时，AFt的峰位向左偏移，表明海水的侵蚀使得AFt晶格参数发生了改变.

对比图1、2可知，纯AFt对氯离子的结合能力可能是因为高浓度海水环境对AFt的形成和稳定性产生了影响，在多种离子共同作用下AFt的结构稳定性变差，转变为单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和石膏，氯离子与AFm结合形成F盐.

2.3 IR分析AFt与氯离子的结合

图3为不同浓度NaCl溶液中AFt吸附氯离子的IR图谱.由图3可见：在纯NaCl溶液中，AFt的主要吸收峰位(3 635、3 420、1 640、1 120、850、620、550、420 cm^{-1})并未随着氯离子浓度的增加产生明显的偏移，表明没有新的官能团产生.

图4为不同浓度模拟海水溶液中AFt吸附氯离子的IR图谱.由图4可见：当模拟海水溶液中氯离子的浓度达0.270 mol/L后，随着氯离子浓度的增加，550 cm^{-1}附近的吸收峰([$Al(OH)_6$]振动)消失；当氯离子浓度达到1.700 mol/L时，620 cm^{-1}附近的吸收峰(S—O弯曲振动)消失，并在668、601 cm^{-1}附近形成吸收峰，为石膏特征波数，与图3(a)相互印证，表明样品中生成了石膏；550 cm^{-1}处的吸收峰消失，为氯离子取代AFt晶体中[$Al(OH)_6$]八面体形成的F盐[2,10-15].

2.4 TG-DSC分析AFt与氯离子的结合

图5为不同浓度NaCl溶液中AFt吸附氯离子的DSC曲线.由图5可见：在纯NaCl溶液中，随着氯离子浓度的增加，AFt分解温度逐渐降低，但没有产生新物质的吸热放热峰.因此，在纯NaCl溶液中，氯离子浓度的增加降低了AFt的热稳定性，但并未与AFt结合产生F盐.

图6为不同浓度模拟海水溶液中AFt与氯离子结合的的DSC曲线.由图6可见：在0.5倍海水及以

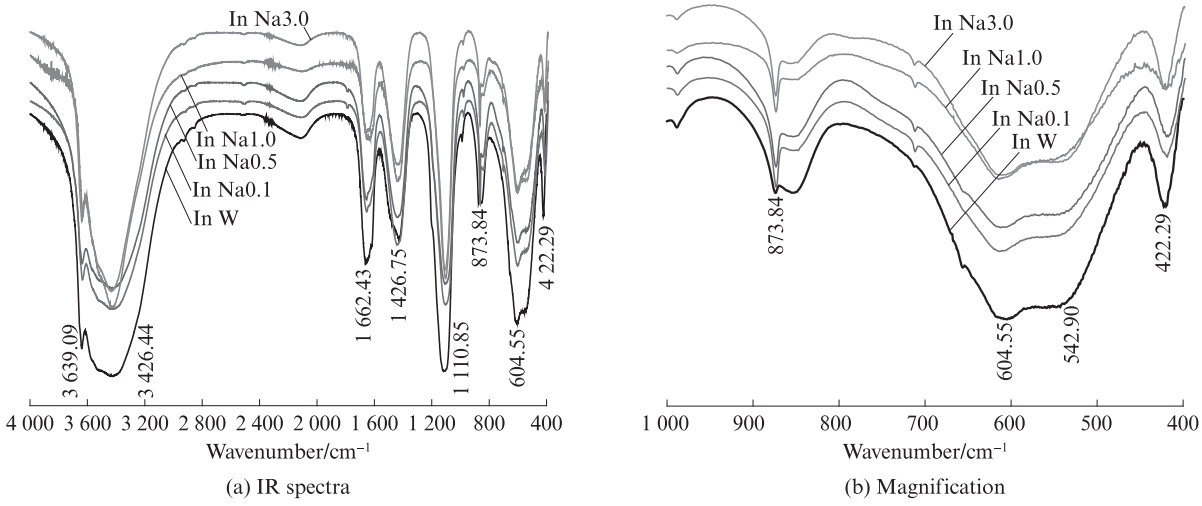


图3　不同浓度NaCl溶液中AFt吸附氯离子的IR图谱

Fig. 3　IR spectra of sorption of chloride ions by ettringite in different concentrations of NaCl solution

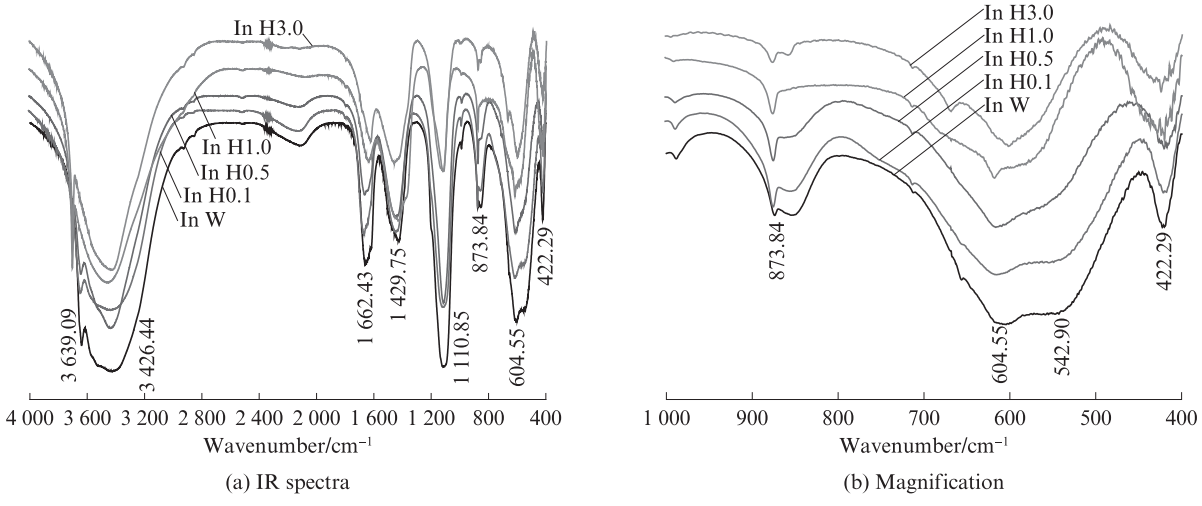


图4　不同浓度模拟海水溶液中AFt吸附氯离子的IR图谱

Fig. 4　IR spectra of sorption of ettringite on chloride ion in simulated seawater solution with different concentrations

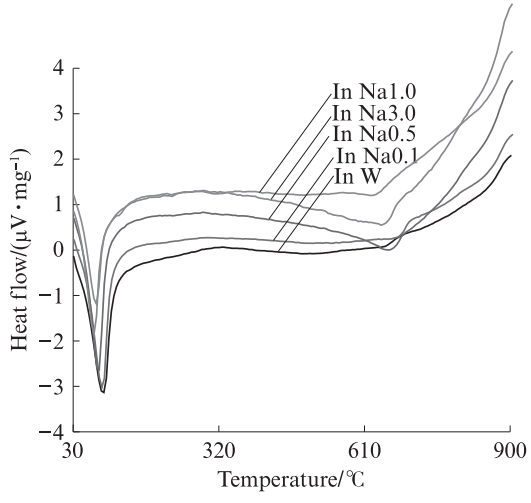


图5　不同浓度NaCl溶液中AFt吸附氯离子的DSC曲线

Fig. 5　DSC curves of sorption of ettringite to chloride ion in NaCl solution of different concentrations

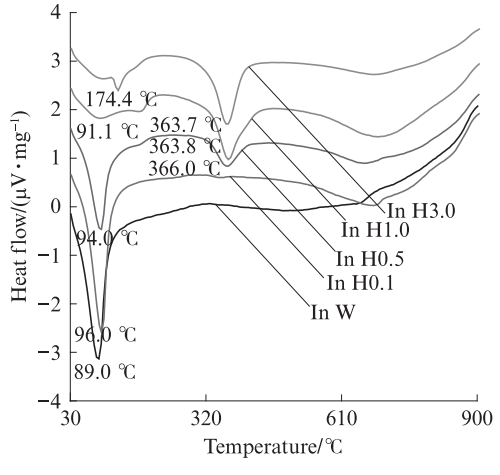


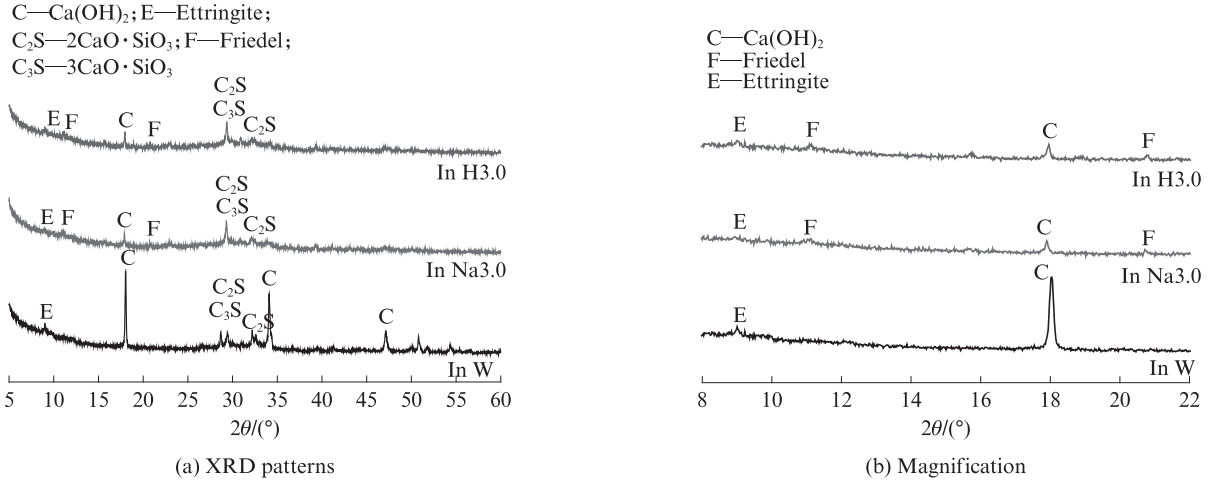
图6　不同浓度模拟海水溶液中AFt与氯离子结合的DSC曲线

Fig. 6　DSC curves of binding of ettringite to chloride ion in simulated seawater solution with different concentrations

下浓度时，随着模拟海水溶液中各离子浓度的增加，AFt的分解温度升高；当模拟海水溶液中氯离子的浓度为0.270 mol/L及以上时，在170 ℃附近产生失重，在370 ℃附近产生第2次失重，分别为F盐失去层间水和羟基脱水产生的失重[10,16]. 因此，在模拟海水溶液中，当氯离子浓度达到0.270 mol/L（0.5倍海水）时，AFt就会与氯离子结合生成F盐.

2.5 水泥净浆中AFt与氯离子的结合情况

图7为水泥净浆在不同溶液中AFt结合氯离子的XRD图谱. 由图7可见：经过不同溶液浸泡28 d后，净浆中的水化产物有了明显的变化，在经过纯NaCl溶液和模拟海水溶液浸泡的净浆水化产物中，发现了F盐的衍射峰，这表明水泥水化反应生成的AFt可以与溶液中的氯离子结合，生成F盐.



(a) XRD patterns (b) Magnification

图7 水泥净浆在不同溶液中AFt结合氯离子的XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of the chloride binding of ettringite in different solutions of cement paste

2.6 分析与讨论

由以上分析可知，在纯NaCl溶液中，只在XRD分析中发现氯离子与AFt结合生成少量F盐的现象，而IR分析与DSC结果并不支持这一现象，故不能确定在纯NaCl溶液中AFt是否能够化学结合氯离子；在模拟海水溶液中，氯离子浓度达到0.270 mol/L时就会与AFt结合生成F盐，可能是在模拟海水溶液中多种离子的共同作用下，降低了AFt结构的稳定性，促进了AFt分解成石膏与AFm，而后氯离子与AFm结合生成F盐. 因此，在相同氯离子浓度情况下，模拟海水溶液中AFt对氯离子的结合率高于纯NaCl溶液. 由此可见，在纯NaCl溶液中，AFt对氯离子结合作用主要为物理吸附，不确定AFt是否会与氯离子会产生化学结合，生成F盐；在模拟海水溶液中，AFt与氯离子的结合作用不仅有物理吸附，还有化学结合，氯离子的浓度达到0.270 mol/L时，AFt与氯离子化学结合生成F盐.

3 结论

（1）在纯NaCl溶液中，钙矾石（AFt）与氯离子发生物理吸附，不确定是否产生化学结合.

（2）在模拟海水溶液中，当氯离子浓度达到0.270 mol/L时，AFt会与氯离子结合生成F盐.

（3）模拟海水溶液中多种离子的共同作用，降低了AFt的结构稳定性，促进了AFt与氯离子的结合.

（4）在纯NaCl溶液中，AFt与氯离子主要为物理吸附；在模拟海水溶液中，AFt与氯离子不仅有物理吸附，还有化学结合.

参考文献：

[1] 勾密峰，管学茂. 水泥基材料固化氯离子的研究现状与展望[J]. 材料导报，2010，24(6)：124-128.
GOU Mifeng, GUAN Xuemao. A review of chloride binding in cement-based materials[J].Material Guide, 2010, 24(6):124-128. (in Chinese)

[2] 勾密峰，管学茂，张海波. 钙矾石结合氯离子能力的研究[J]. 材料导报，2013，27(5)：136-139.
GOU Mifeng, GUAN Xuemao, ZHANG Haibo. Study on chloride binding ability of ettringite[J]. Material Guide, 2013, 27(5):136-139. (in Chinese)

[3] MOORE A E, TAYLOR H F W. Crystal structure of ettringite [J]. Acta Crystallographica, 1970, 26:386-395.

[4] EKOLU S O, THOMAS M D A, HOOTON R D. Pessimum effect of externally applieds on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 26(4):688-696.

[5] BALONIS M, LOTHENBACH B, SAOUT G L, et al. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems

[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(7):1009-1022.

[6] BUCK A D. A discussion of the paper "The penetration of chlorides into hardened cement pastes" by H. D. Midgley and J. M. Illston[J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(5): 933-934.

[7] ZIBARA H. Binding of external chlorides by cement pastes[D]. Toronto:University of Toronto, 2001.

[8] MIDGLEY H G, ILLSTON J M. The penetration of chlorides into hardened cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(4):546-558.

[9] HIRAO H, YAMADA K, TAKAHASHI H, et al. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2005, 3(1):77-84.

[10] MYNENI S C B, TRAINA S J, WAYCHUNAS G A, et al. Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite-Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1998, 62(21/22):3499-3514.

[11] MARTINEZ-RAMIREZ S, SANCHEZ-CORTES S, GARCIA-RAMOS J V, et al. Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(12):2063-2068.

[12] POTGIETERVERMAAK S S, POTGIETER J H, VAN GRIEKEN R V. The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I:A review[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(4):656-662.

[13] SKIBSTED J, HALL C. Characterization of cement minetals, cements and their reaction products at the atomic and nanoscale [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(2):205-210.

[14] RENAUDIN G, FILINCHUK Y, NEUBAUER J, et al. A comparative structural study of wet and dried ettringite [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(3):370-375.

[15] 杨南如,岳文海.无机非金属材料图谱手册[M].武汉:武汉工业大学出版社,2000:11.
YANG Nanru, YUE Wenhai. Atlas of inorganic nonmetallic materials[M]. Wuhan:Wuhan University of Technology Press, 2000:11.(in Chinese)

[16] 胡晨光,王娟,白瑞英,等.氯离子环境下钙矾石和水化硅酸钙体系铝配位分布[J].功能材料,2018,49(2):2146-2151.
HU Chenguang, WANG Juan, BAI Ruiying, et al. Distribution of aluminum coordination in ettringite and C-S-H gels system under chloride ions environment[J]. Functional Materials, 2018, 49(2):2146-2151.(in Chinese)