

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议

论文集 上

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议秘书处

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议

论文集

下

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议秘书处

1985年北京国际水泥与混凝土 学术会议论文集 上

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议秘书处

1985年北京国际水泥与混凝土 学术会议论文集 下

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议秘书处

**一九八五年北京国际水泥与混凝土
学术会议论文集
(上)**

编辑出版发行：建筑材料科学研究院技术情报中心

(北京市朝阳区管庄)

排版印刷：北京通县向阳印刷厂

(北京通县宋庄小杨各庄)

1987年3月出版

1985年北京国际水泥与混凝土学术会议

组织委员:

主席: 徐卓然(工程师)中国硅酸盐学会付理事长兼秘书长。

付主席: 刘公诚(高级工程师)。国家建材工业总局科学技术委员会付主任。

学术委员:

主席: 刘公诚

付主席: 吴中伟(教授), 清华大学; 建筑材料科学研究院技术顾问。

黄大能(教授), 建筑材料科学研究院技术顾问。

黄蕴元(教授), 上海同济大学材料系名誉系主任。

王幼云(高级工程师)建材院水泥研究所所长。

委员: 冯修吉(教授 工学博士)武汉建筑材料工业学院。

高世雄(高级工程师), 国家建材工业总局水泥司总工程师。

黄士元(付教授), 武汉建筑材料工业学院。硅工系。

蒋家奋(高级工程师), 苏州混凝土与水泥制品研究院院长。

楼宗汉(教授), 浙江大学材料系。

乔龄山(工程师), 建材技术情报所所长。

沈荣熹(高工、技术博士), 建筑材料科学研究院, 房建材料与混凝土研究所付总工程师。

王天颀(教授), 华南工学院无机材料科学与工程系。

汪卓敏(工程师), 河南建筑材料研究所

薛君珩(高工), 建筑材料科学研究院水泥研究所付所长。

杨家智(教授, 自然科学博士)华南工学院无机材料科学与工程系。

杨南如(付教授), 南京化工学院硅工系系主任。

阴国士(高工), 合肥水泥工业研究院付总工程师。

袁润章(教授), 武汉建材学院院长。

前 言

1985年5月14日到17日在我国北京召开了“1985年北京国际水泥与混凝土学术会议”。这次会议是建国以来在水泥与混凝土学术领域里第一次召开的国际会议。会议是由中国硅酸盐学会主办，中国国际科技会议中心协办的。国家建筑材料工业局给予了很大支持。

参加这次会议的，有十三个国家和地区的代表215人，外国代表74人，其中有些是国际知名的学者。会议当选论文141篇，会上宣读了120篇，其中国外论文43篇(选登32篇)、国内论文77篇。会议以水泥生产和使用中的节能、工业废渣的利用和混凝土耐久性为中心，分为八个专题宣读论文和进行讨论。内容比较丰富，很多代表介绍了自己最新的研究成果。如外国代表所介绍的熟料辊压机对于分解窑的改进等反映了当前国际上水泥生产节能技术进展的主要动向。我国代表所介绍的采用复合外加剂以降低熟料烧成温度和提高质量方面的理论和实际，有独到之处，引起与会外国代表的极大注意。不少国内外代表介绍了多种工业废渣制造水泥的经验和理论探讨，对我们也有很大参考价值。在混凝土的耐久性方面，欧州的代表介绍了许多经验教训，值得我们重视引以为戒。在解决玻璃纤维增强水泥的耐久性以及水泥混凝土外加剂方面都进行了有益的交流和热烈的讨论。这些无疑对于了解国际最新科技成果和发展动向，建立广泛的国际联系，培养、锻炼青年科技人员，推动我国水泥与混凝土科技合作和发展，是极为有益的。

为使我国广大同行了解这次会议概况和尽快看到其主要论文，大会秘书处编辑出版了这本论文选集。

参加本论文集组织和编辑工作的有王幼云、王家治、黄成毅、李信芳、汪瑞芬、陈汉珠、李淑玉、田培同志。

限于时间和人力，一定会有疏漏和错误之处，敬请读者指正。

1985北京国际水泥与混凝土学术会议

秘书处 王幼云

1986年8月

目 录

总 报 告

中国水泥和混凝土及其制品的现状与展望	(1)
--------------------	-----

I、熟料烧成的节能

(一) 萤石矿化机理的探索	(7)
(二) CaF_2 与 CaSO_4 对促进 C_3S 形成的研究	(12)
(三) 掺复合矿化剂熟料中硫酸盐作用的研究	(20)
(四) 复合矿化剂对提高立窑水泥熟料质量的作用	(29)
(五) 煅烧硅酸盐水泥熟料使用 CaCl_2 与 CaSO_4 复合矿化剂的研究	(38)
(六) 添加氟、硫对熟料含铝相的形成规律	(48)
(七) 低温烧成熟料生产的硅酸盐水泥的水化、硬化及其长期稳定性的研究	(59)
(八) 低温烧成硅酸盐水泥熟料的研究	(68)
(九) 微量离子对 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 稳定性的影响及其稳定机理研究	(78)
(十) C_4AF 、 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 和 $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ 的形成及早期水化	(88)
(十一) $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ 和 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 的形成研究	(97)
(十二) 磷对硅酸盐水泥熟料矿物组成影响的研究	(105)
(十三) 硫及微量钡对水泥熟料煅烧和性能的影响	(113)
(十四) 煅烧温度对含氟、硫硅酸盐水泥熟料相组成、显微结构及其强度的影响	(120)
(十五) 铁铝酸盐水泥水化动力学及强度发展特征	(130)
(十六) 煅烧方法对硅酸盐水泥熟料形成机理的研究——硅酸三钙的低温形成	(139)
(十七) $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$ 三元系中的 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-CaCl}_2$ 体系	(148)
(十八) 掺加氟对水泥熟料矿物形成的影响	(156)
(十九) 掺有氧化钾的非化学计量硅酸二钙的微观结构	(163)
(二十) 水泥中液相的化学成分及加入混合材对它的影响	(173)
(二十一) 节能水泥	(179)

II 工业废渣在水泥工业中的应用

(一) 用硫铁尾矿砂烧制水泥的研究	(187)
(二) 作水泥和混凝土掺合料时粉煤灰活性的快速评定	(193)
(三) 超细粉煤灰及其活性的研究	(205)
(四) 特种低钙粉煤灰水泥	(217)
(五) 提高粉煤灰水泥早期强度的有效途径	(225)
(六) 钢渣作原料熟料形成过程的研究	(234)
(七) 增钙液态渣作水泥混合材的研究	(241)
(八) 利用石灰消化热来加速水热低温喷射水泥的合成	(255)
(九) 掺石灰石矿渣水泥水化过程中水化碳铝酸盐的研究	(260)

(十) 煤矸石渣的火山灰性	(267)
(十一) 矿渣的结构与水硬活性及其激发机理	(276)
(十二) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -粉煤灰- H_2O 系统中的反应动力学	(282)
(十三) 不同工艺处理对氧化转炉钢渣中 f_{cao} 和硅酸盐矿物水化的影响	(289)
(十四) 提高水泥工业现有磨机的生产能力	(294)
(十五) 在水泥工业中利用废气的世界最大粉磨水泥与生料的 LM50 字部莱歇磨	(303)
(十六) 混合材在水泥生产中的应用	(311)
(十七) 外形因子——用来评价粉煤灰对水泥净浆和混凝土流动性影响一个参数	(321)
(十八) 窑外分解窑的发展	(330)
(十九) 应用先进技术降低生产费用	(339)
(二十) 蓝圈集团水泥厂增产、技术革新和工艺改造的经验	(349)

II、混凝土省能工艺

(一) 混凝土坑式养护的节能研究	(373)
(二) 混凝土 V_{82} 型气垫薄膜真空处理装置的原理与应用	(381)
(三) 水泥制品工业的蒸养能耗与节能	(387)
(四) 全矿渣骨料混凝土	(392)
(五) 在水工混凝土中用超量取代法掺用粉煤灰的研究	(399)
(六) 粉煤灰品质对蒸养粉煤灰硅酸盐性能的影响	(407)
(七) 粉煤灰碳份对掺粉煤灰混凝土强度的影响	(415)
(八) 混凝土中粉煤灰的掺量与收缩、徐变性能的关系	(424)
(九) 粉煤灰水泥质材料在限制性收缩条件下开裂的研究	(433)

目 录

(下 册)

IV、混凝土外加剂

- (一) 新拌砂浆和混凝土中木质素磺酸钙外加剂含量分析方法的研究..... (449)
- (二) 大坝混凝土几种外加剂的研究和应用..... (456)
- (三) 混凝土减水剂的作用机理..... (470)
- (四) 萘系减水剂不同掺加方法的作用机理..... (480)
- (五) 混凝土减水剂掺加方法的研究..... (489)
- (六) 糖蜜外加剂对低热微膨胀水泥性能的影响及其作用机理..... (500)
- (七) 温度对掺减水剂的水泥浆体的流变特征的影响..... (509)
- (八) 应用特种外加剂减少空气干燥混凝土的收缩干裂..... (517)
- (九) 新型缩聚物作为高效减水剂..... (528)
- (十) 有机化合物对水泥水化的影响..... (536)

V、混凝土的耐久性

- (一) 硫酸盐腐蚀破坏实例及现场试验..... (545)
- (二) 混凝土泥沙磨损和空蚀破坏及其抗冲蚀性能的研究..... (553)
- (三) 用于水工建筑抗空蚀抗冲磨特种混凝土的应用和研究..... (559)
- (四) 四十年大坝混凝土的界面结构研究..... (565)
- (五) 聚合物浸渍混凝土现场浸渍工艺及其耐久性..... (574)
- (六) 粉煤灰掺合料对蒸养混凝土碳化性能的影响..... (580)
- (七) 蒸养石灰—粉煤灰制品的碳化性能..... (591)
- (八) 钢筋混凝土构件的电解破坏..... (599)
- (九) 水泥质量和混凝土对比对混凝土耐久性的影响..... (610)
- (十) 混凝土耐久性的预报..... (621)
- (十一) 集料对轻质混凝土耐久性的影响..... (627)
- (十二) 现场浇灌混凝土的快速聚合物浸渍方法的研制..... (635)
- (十三) 混凝土抵抗快速水流浸蚀在波兰的研究..... (643)
- (十四) 混凝土的耐久性..... (649)
- (十五) 对超塑性混凝土离析的流变研究..... (662)

VI、膨胀水泥和混凝土

- (一) 膨胀混凝土及其发展前景..... (677)
- (二) 自应力混凝土的力学特征参量及其应用..... (682)
- (三) 钙矾石膨胀机理的实验研究..... (695)
- (四) 明矾石高强水泥的研究..... (703)
- (五) 膨胀混凝土桥面板的设计方法..... (710)

Ⅵ、纤维增强混凝土和钢丝网水泥

- (一) I 型低碱度水泥的研究与应用..... (723)
- (二) $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃纤维的碱侵蚀和阻蚀剂的研究..... (731)
- (三) 含铅玻璃纤维耐碱机理的研究..... (736)
- (四) 抗碱玻璃纤维增强硫铝酸盐低碱水泥的耐久性..... (743)
- (五) 粗集料对钢纤维混凝土的纤维掺率、工作性与受弯力学性状的影响..... (751)
- (六) 钢纤维混凝土界面粘结强度的研究..... (761)
- (七) 降低石棉水泥板吸水率试验..... (768)
- (八) 石棉水泥耐油性与抗油渗性的研究..... (778)
- (九) 钢丝网水泥的性能及其在水工闸门上的应用..... (786)
- (十) 聚合物增强水泥的强度性能..... (792)
- (十一) 纤维形状不同的钢纤维混凝土..... (798)
- (十二) 高强纤维增强喷射混凝土..... (804)
- (十三) 硅酸钙— $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ —矿渣型水泥在 GRC 上的应用..... (810)
- (十四) 纤维混凝土的生产及性能..... (817)

Ⅶ、加气混凝土和石膏制品

- (一) 加气混凝土料浆发气和稠化适应性研究..... (828)
- (二) 碳化的加气混凝土水化产物的研究..... (835)
- (三) 加气混凝土孔结构及其对强度和干缩性能的影响..... (844)
- (四) 粉煤灰—石灰加气混凝土浇注工艺过程数学模型的探讨..... (852)
- (五) 天然沸石岩为气体载体的多孔混凝土的基础研究..... (860)
- (六) 石膏脱水相的水化及其凝结硬化性能的研究..... (870)
- (七) 用湿热空气水化法测量煅烧石膏的物相组成..... (883)
- (八) 石膏的脱水机制和脱水动力学研究..... (897)
- (九) 改善石膏制品防水性能的研究..... (916)
- (十) 湿混磨制备加气混凝土砂浆新工艺..... (936)
- (十一) 加气混凝土孔结构的测定..... (943)
- (十二) 加气混凝土性质——一种最佳性能设计..... (952)
- (十三) 多孔混凝土及其应用..... (961)
- (十四) 加气混凝土的碳化..... (970)

四、混凝土外加剂

(一)新拌砂浆和混凝土中木质素磺酸钙 外加剂含量分析方法的研究

吴菊珍 王大宜 黄治祥

(上海市建筑科学研究所)

[摘要] 以10%的碳酸钠从新拌砂浆和混凝土萃取出外加剂木质素磺酸钙,并且应用紫外分光光度计测定碱萃取液在230nm处的吸光度,然后计算木质素磺酸钙的含量。

据文献报导,水化水泥与木质素磺酸钙之间发生了相互作用,伴随生成香兰素[4][6]。我们试验表明,碱萃取液经薄层色谱及高压液相色谱鉴定,其中有新生成物。通过紫外分析,碱萃取液虽与香兰素的紫外吸收曲线在230nm左右处出现相类似的最大吸收峰,但在高压液相色谱的分析图谱中反映出不同的保留时间,未找到有香兰素生成。新生成物是木质素磺酸钙在碱作用下的降解产物。本论文讨论了在新拌砂浆和混凝土中检测木质素磺酸钙的定性和定量分析方面的方法。

一、引言

木质素磺酸钙外加剂能使混凝土增加和易性和引入空气,亦可提高混凝土强度,对混凝土的凝结时间起调节作用。我国及世界各国在砂浆和混凝土中应用最广泛的外加剂要数木质素磺酸钙了,它的基本结构是苯基丙烷衍生物,含有甲氧基和苯酚基。磺基与水泥化合物中的 Ca^{2+} 相结合,苯基上的OH通过氢键与水泥表面的 O^{2-} 相互作用,由于减水剂具有较大的负电荷,对水泥颗粒起了分散作用,磺酸盐对水泥水化有迟滞作用。在实际施工时,由于某些原因发生差错,造成木质素磺酸钙掺量不足或过量,导致混凝土抗压强度降低或凝结时间大大延长。为了弄清这些问题,分析原因,并提出补救措施,必须要分析混凝土和砂浆中外加剂的质量和含量。

国外,在应用木质素磺酸盐的水泥生产中,混合操作的均匀性要求检测其中木质素磺酸钙的含量,掺有该外加剂不同类型的水泥在夏季较高贮藏温度时的稳定性也必须检测外加剂的含量来判断[5]。

W.G.Hime, W.E.Mivelaz和J.D Connally研究了木质素磺酸盐的检测方法,他们试验了用适当的萃取溶液把外加剂从混凝土中全部萃取出来,并用紫外光谱进行分析,同时指出,木质素磺酸盐与水化水泥之间发生了相互作用[1][6]。

E.G Swenson和T. Thorvaldson也提出用紫外光谱法测定硬化水泥浆体中木质素磺酸盐的方法[4]。采用机械振荡使水泥颗粒分散,并用高速离心处理使水萃取物澄清。该

方法适用于浆体中木质素磺酸盐浓度及掺量仅限制在一定范围内时(指符合混凝土中使用外加剂的用量范围)。同时,他们认为水化水泥和木质素磺酸盐的相互作用会产生香兰素和其它的产品。

加拿大 Saskatchewan 大学有机化学教授 J.M Pepper 提出,在水泥—木质素磺酸盐—水体系的水萃取物所得到的吸光度与根据高 pH 值的香兰素所得的吸光度之间存有相似性。后来, J. M Pepper 及其助手 M.Siddiqueullah 对水萃取液进行色层分析,用石油醚显示剂:丁基酯:水(6:1:1)从斑点的位置和密度都说明每一个萃取物试样中有大量的香兰素存在^[4]。

A.S WEXLR 和 F.D BRAKO 提出以碱溶液萃取和应用紫外分光光度计测定萃取的木质素磺酸盐来作为水泥中木质素磺酸盐外加剂的化验方法,认为该方法是一个正确而又快速的化验方法。采用的碱可以用氢氧化钠、氢氧化钾和1%碳酸钠。试验结果认为,碳酸钠对于水泥中的木质素磺酸盐是有效的萃取液^[5]。

澳大利亚建筑研究所 B. Kroone 提出木质素磺酸盐在氢氧化钠中可采用沉淀二氧化锰而被氧化产生大量的香兰素及其它羰基产物。羰基与2,4—二硝基苯肼反应生成脎和脎,应用紫外分光光度计可以定量测量脎和脎^[6]。

尽管木质素磺酸盐已使用多年,但几乎没有或很少有资料发表介绍木质素磺酸盐和水泥之间相互作用的本质及对混凝土中这种外加剂的测定方法。

我们对现场产生的问题进行调查后,得出有必要测定出在不合格的混凝土中是否存在木质素磺酸盐。采用10%碳酸钠从新拌砂浆和混凝土中萃取出外加剂木质素磺酸盐,并应用紫外分光光度计测定萃取液在紫外线范围的吸收曲线,从而估算木质素磺酸钙的含量。本文研究测试方法的同时,也对水化水泥和木质素磺酸钙之间的相互作用机理进行了初步的探讨。

二、水化水泥与木质素磺酸钙的相互作用

试验所采用的木质素磺酸钙外加剂必须符合混凝土外加剂质量标准,它的红外吸收光谱如图1-1。

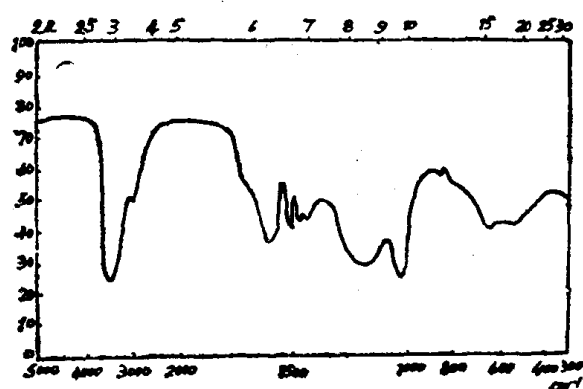


图1-1 木质素磺酸钙红外吸收光谱

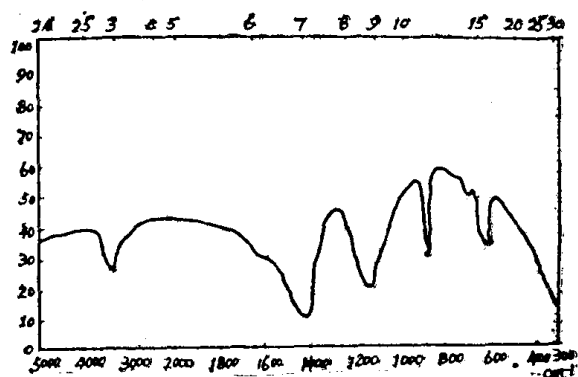


图1-2 10%碳酸钠萃取砂浆所得碱萃取液的红外吸收光谱图

掺有木质素磺酸钙外加剂的新拌砂浆和混凝土,采用10%的碳酸钠溶液,能将它从砂浆和混凝土中萃取出来,所得的碱萃取液的红外吸收光谱如图1-2。

比较图1-1和图1-2可知,碱萃取液的红外光谱,在波数为 880cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 吸收峰,说明有大量 CO_3^{2-} 离子存在。

香兰素(Vanillin)、木质素磺酸钙的碱溶液和水溶液的紫外光谱见图1-3, 1-4, 1-5。

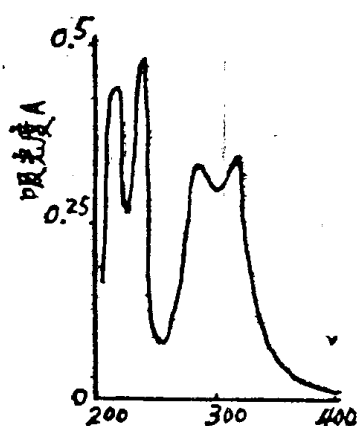


图1-3 香兰素(Vanillin)
紫外光谱图

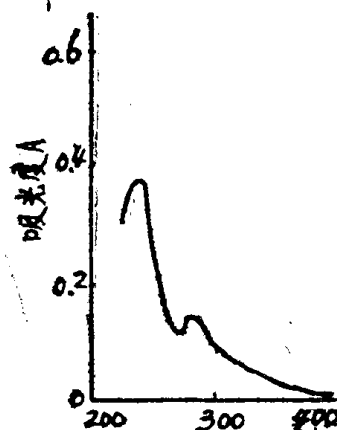


图1-4 木钙碱溶液
紫外光谱图

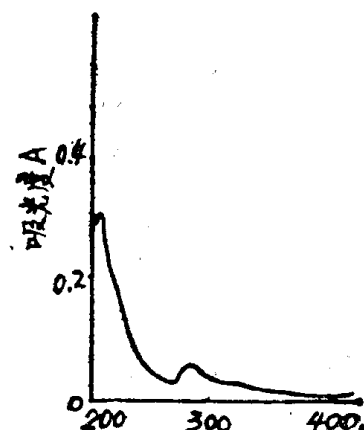
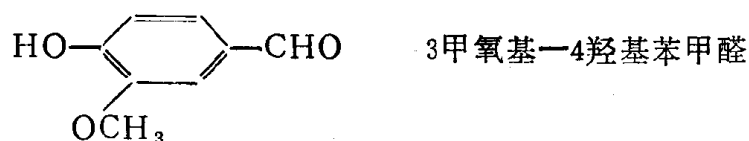


图1-5 木钙水溶液
紫外光谱图

从紫外光谱可以看出,木钙水溶液的特征峰出现在 202nm 处,而碱溶液的特征峰出现在 230nm 处,在 280nm 处有吸收峰。

在水泥—木质素磺酸钙—水体系的碱萃取物与高pH值的香兰素的醇溶液的紫外吸收曲线在 230nm 处出现相类似的最大吸收峰。

香兰素(Vanillin)是一种芳香族醛,其化学式为:



它是白色至极微黄色的针状结晶,溶于醇、氯仿、醚等。比重为1.05,熔点 $80\sim 81^\circ\text{C}$,沸点 285°C 。

碱萃取液经酸酸化后用乙醚提取数次,醚层用水洗至中性,干燥后蒸去溶剂,所得的残余物用硅胶GF薄层色谱鉴定,展开剂为石油醚:丙酮(4:1),用5%磷钼酸乙醇溶液显色,测得香兰素的RF值为0.5。醚提取物主要有三个斑点,RF值分别为:(1)0.2;(2)0.33;(3)0.42。其中斑点(1)在紫外灯下有荧光,说明有紫外吸收。这证实了水化水泥和木质素磺酸钙之间发生了相互作用,有新生成物产生,这与加拿大J. M. Pepper教授的观点是一致的。

碱萃取液的醚提取物和香兰素的薄层色谱见图1-6。

碱萃取液及香兰素的高压液相色谱见图1-7。

由高压液相色谱分析可以看到,碱萃取液其峰的保留时间在7'左右,而香兰素其峰的保留时间为10'左右。将二者混合后分析,在高压液相色谱图中出现两个峰,峰的保留时间与单独分析时是相同的。这说明水化水泥与木质素磺酸钙相互作用产生的新生物中没有发现香兰素存在。新生物是木质素磺酸钙在碱作用下的降解产物,有关新生物的研究有待进一步探讨。