

文章编号:1007-9629(2023)01-0091-05

冷却介质对白色硅酸盐水泥显色特性的影响

练平华, 黄少文*, 谭 健

(南昌大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031)

摘要:采用分光测色仪、XRD-Rietveld 定量分析等手段研究了不同冷却介质对白色硅酸盐水泥熟料矿物组成和显色特性的影响.结果表明:与风冷熟料相比,水冷熟料的白度值显著提高,金属离子螯合剂 EDTA-二钠溶液和二氧化硫脲溶液作为冷却介质相较于水具有更好的增白效果;溶液冷却能通过提高熟料的色品指数 L^* 值以及改变其 b^* 、 a^* 值来显著提高熟料的亨特白度;冷却介质对熟料的矿物组成、非晶相和硅酸三钙晶型都会产生一定的影响,从而影响熟料的显色特性.

关键词:冷却介质;白色硅酸盐水泥;矿物组成;色度

中图分类号:TQ172.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.013

Influence of Cooling Medium on Color Developing Characteristics of White Portland Cement

LIAN Pinghua, HUANG Shaowen*, TAN Jian

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The effects of different cooling media on mineral composition and color characteristics of white Portland cement clinker were studied by spectrophotometry and XRD-Rietveld quantitative analysis. The results show that compared with air cooling, the whiteness value of water cooling clinker is significantly increased, and metal ion chelating agent EDTA-disodium solution and sulfur dioxide urea solution cooling have better whitening effect than water cooling. Solution cooling can significantly improve the Hunter whiteness of clinker by increasing the clinker's L^* value and changing the value of b^* and a^* . The cooling medium also has a certain influence on the mineral composition, amorphous phase and calcium silicate crystal type of the clinker, thus affecting the color development characteristics of the clinker.

Key words: cooling medium; white Portland cement; mineral composition; chromaticity

随着装饰混凝土、清水混凝土和无机人造石材的推广应用,白色硅酸盐水泥(WPC)越来越多地替代通用硅酸盐水泥(CPC)作为水泥基装饰建筑材料的胶结材料^[1],并推动了 WPC 的蓬勃发展.截止到 2020 年,中国 WPC 的产能接近 1 000 万 t. WPC 的典型特征是拥有较高的白度,色泽明亮,主要用于建筑内外的装饰,如地面、楼面、台阶以及建筑立面的线条、装饰图案、雕塑等.白度是 WPC 熟料的一个重要性能指标,一般用亨特白度来表征.

WPC 的白度、色度和偏色等显色特性是影响装饰混凝土装饰效果最重要的因素.在 WPC 的生产过程中,除了严格控制原料、燃料中带入的 Fe_2O_3 ^[2]、 MnO_2 、 Cr_2O_3 ^[3]和 Ni_2O_3 ^[4]等着色物质外^[5],高温熟料的冷却工艺也是影响其显色性能的关键环节^[6].在 WPC 的工业生产中,通常采用篦式冷却机对高温熟料进行冷却与热交换.篦冷机具有冷却面积小、冷却效率高、回收熟料热量多等优点,其核心要求是提高冷却效率,增大热量的回收率^[7].对于 WPC 熟料来

收稿日期:2021-11-07; 修订日期:2022-01-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5196020019)

第一作者:练平华(1996—),男,江西吉安人,南昌大学硕士生. E-mail: 2249978737@qq.com

通讯作者:黄少文(1958—),男,江西乐平人,南昌大学教授,博士生导师,博士. E-mail: huangsw@163.com

说,Fe元素是影响其白度的主要因素^[8-9],若采用篦冷机空气冷却,低价态的过渡元素氧化物将被氧化为高价态^[10],从而对WPC的白度产生不利的影响.

为了掌握冷却工艺对WPC显色特性的影响,本文探讨了不同冷却介质对WPC白度、色度指数和偏色等性能的影响.

1 试验

1.1 试样制备

采用石灰石、石英砂、分析纯Fe₂O₃以及更利于熟料烧成的南方硅质原料砂质高岭土^[11]为原料配制白水泥生料.各原料的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、含量等除特别说明外均为质量分数)见表

表1 原料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of raw materials

Raw material	IL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Others
Limestone	42.69	0.23	0.40	0.02	55.20	0.44			1.02
Sandy kaolin	4.19	82.84	10.60	0.50		0.12			1.75
Quartz sand	1.44	92.95	4.11	0.35		0.37	0.57	0.03	0.18

表2 生料的配合比
Table 2 Mix proportion of raw materials

Limestone	Sandy kaolin	Quartz sand	Fe ₂ O ₃
80.93	15.94	2.71	0.42

表3 熟料的冷却介质
Table 3 Cooling media of the clinker

No.	Cooling medium	No.	Cooling medium
P1	Wind	P4	1.0%Na ₂ S ₂ O ₅ solution
P2	Deionized water	P5	0.30 mol/L CaCl ₂ solution
P3	0.8% thiourea dioxide solution	P6	0.05 mol/L EDTA-2Na solution

表3中的二氧化硫脲(thiourea dioxide)溶液和焦亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)溶液为2种还原性溶液,0.30 mol/L的CaCl₂溶液为氯离子无机盐溶液,EDTA-二钠为抗氧化剂,目的是为了考察冷却过程中冷却介质对Fe离子价态的影响,从而影响熟料的白度.

1.2 测试方法

(1)色度测定:采用YS6060型分光测色仪测量样品的色品指数,包括亨特白度(HW)和CIELAB颜色空间图中的色品指数(L*、a*、b*).其中:L*为明度值,表示从黑色(L*=0)到白色(L*=100)之间的灰度值;a*表示红色(a*为正)和绿色(a*为负)色度指数;b*表示黄色(b*为正)和蓝色(b*为负)色度指数^[12].亨特白度与各色品指数之间的关系式为HW=

1.将原材料粉磨至粒径小于75 μm后配制水泥生料.

设计WPC熟料的石灰饱和系数KH=0.92、硅率SM=6、Fe₂O₃含量为0.8%.生料以表2的配合比配置6组,各100 g.

将生料装入φ30 mm的圆柱体模具中,在10 MPa压力下加压成型制成尺寸为φ30×10 mm的圆柱体试样.将试样在电阻炉中500 ℃下预热30 min,再转移到硅钼棒高温炉中于1 500 ℃下煅烧2 h.高温熟料出炉后分别采用6种冷却介质进行冷却(见表3).熟料在高温状态下首先被转移至干燥容器中,分别采用吹风冷却以及将配置好的500 mL冷却溶液喷淋冷却,待熟料浸没完全冷却至室温后,将熟料干燥、磨细直至全部通过80 μm的筛.

$100-[(100-L^*)^2+a^{*2}+b^{*2}]^{1/2}$ ^[13].图1为CIE-L*a*b*颜色空间图.

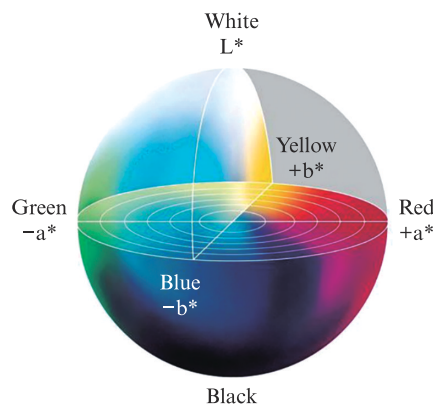


图1 CIE-L*a*b*颜色空间图
Fig. 1 CIE-L*a*b* color space map

(2)物相分析:9 g熟料粉末和1 g α-Al₂O₃内标样在玛瑙钵中混合研磨15 min.采用德国Bruker生产的D8 Advance型X射线衍射分析仪(XRD)测试熟料粉末的物相组成.测试条件:Cu Kα,管压为40 kV,电流为40 mA,步长为0.02 (°)/s.采用Rietveld全谱拟合法定量分析熟料各相的含量^[14-17].

2 结果与讨论

2.1 冷却介质对WPC熟料色度参数的影响

不同介质冷却熟料的色度参数见图2.由图2可见:

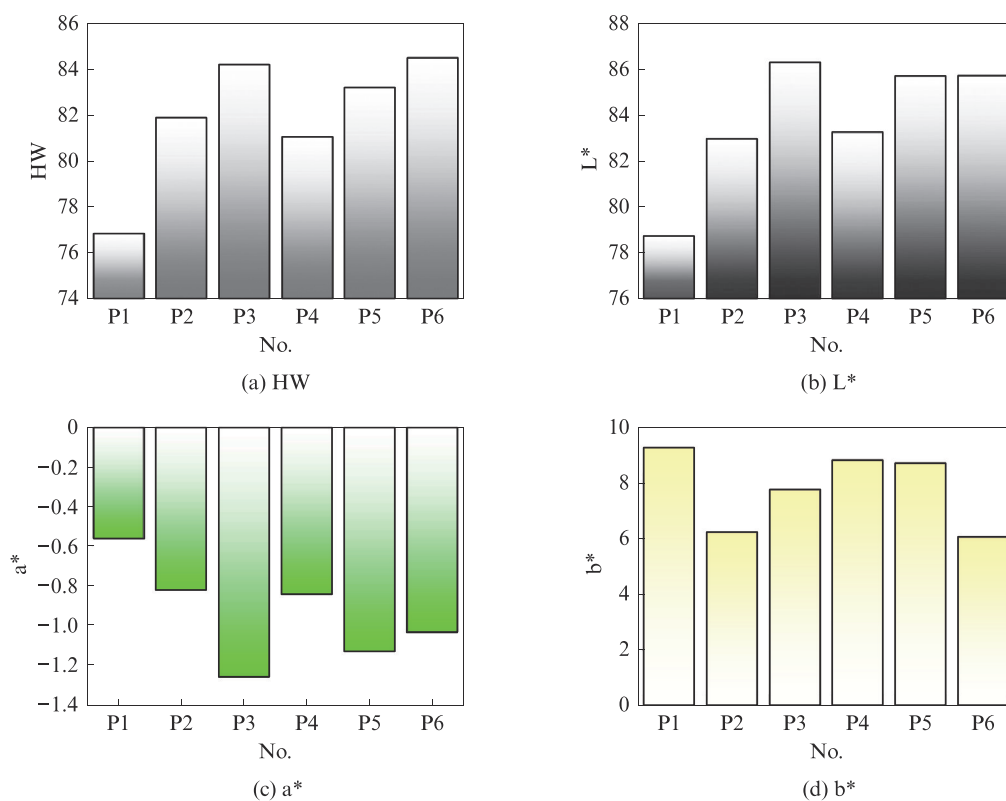


图2 不同介质冷却熟料的色度参数

Fig. 2 Chroma parameters of different media cooling clinkers

(1)风冷熟料的白度显著低于各种溶液冷却熟料,不同介质冷却 WPC 熟料的白度值依次为: EDTA-二钠溶液>二氧化硫脲溶液>CaCl₂溶液>水>焦亚硫酸钠溶液>风,其中水冷熟料比风冷熟料的白度高 4.23,0.8% 二氧化硫脲和 0.05 mol/L EDTA-二钠溶液冷却熟料比风冷熟料分别高 7.36 和 7.66,0.30 mol/L 的 CaCl₂溶液冷却熟料白度也比风冷熟料提高了 6.36(图 2(a)).

(2)采用溶液冷却能显著提高熟料的明度,对提高熟料的白度起主要作用^[18](图 2(b)).

(3)风冷却熟料的绿偏色最弱,黄偏色最强,白度值最低.二氧化硫脲溶液冷却熟料的绿偏色最强,相比于风冷熟料,绿度值提高了 125%,但其明度值最大.EDTA-二钠溶液冷却熟料具有最高的白度,而黄偏色最弱,能在提高熟料白度的同时,减少熟料的泛黄(图 2(c)、(d)).

2.2 冷却介质对 WPC 熟料可见光反射率的影响

图 3 为不同冷却条件下熟料的可见光反射率.由图 3 可见:风冷熟料的可见光反射率明显低于水冷以及其他溶液冷却熟料,其中采用 0.8% 的二氧化硫脲溶液、0.30 mol/L CaCl₂溶液和 0.05 mol/L EDTA-二钠溶液冷却熟料的可见光反射率显著高于水冷熟料.这与熟料的明度值有高相关性.风冷熟料对蓝光的吸

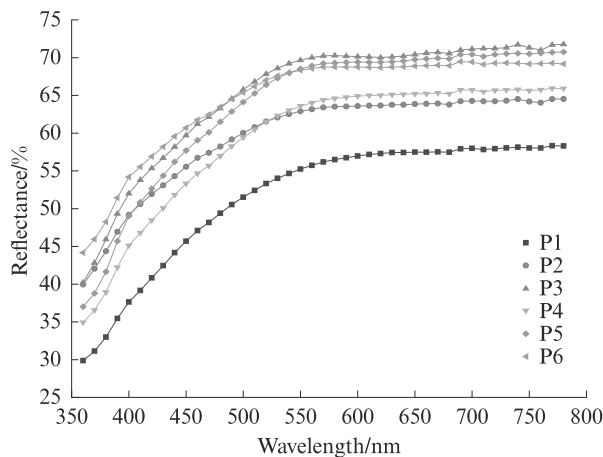


图3 不同冷却条件下熟料的可见光反射率

Fig. 3 Visible reflectance of clinkers under different cooling conditions

收率显著高于绿光和黄光,因此在标准光源 D65 照射下熟料偏黄.与风冷熟料相比,水冷熟料的蓝光反射率明显提高,熟料黄度降低.0.8% 二氧化硫脲溶液冷却熟料的可见光反射率显著高于风冷和水冷熟料,其明度值明显更高(图 2(b)),因此具有较高的白度.

2.3 冷却介质对 WPC 熟料矿物组成的影响

不同介质冷却 WPC 熟料的 XRD 图谱见图 4.图中各试样差异部分用虚线标出.硅酸三钙(C₃S)的晶型可以通过 XRD 图谱中衍射角为 32°~33°和 51°~52°

区域的特征峰进行区分.由图4可见:风冷熟料在 $32^{\circ}\sim 33^{\circ}$ 区域存在3个衍射峰,右侧衍射峰有1个向左的小肩峰,在 $51^{\circ}\sim 52^{\circ}$ 区域存在3个分离程度很小的衍射峰,因此风冷熟料中 C_3S 主要为M晶型和T3晶型;水冷和溶液冷却熟料在 $32^{\circ}\sim 33^{\circ}$ 区域只有2个衍射峰,在 $51^{\circ}\sim 52^{\circ}$ 区域存在2个衍射峰,因此其均以M型 C_3S 为主,并存在不同程度的高温R型 C_3S ;根

据 $51^{\circ}\sim 52^{\circ}$ 区域衍射峰特征,焦亚硫酸钠溶液冷却熟料中 C_3S 主要为M1晶型,而其他熟料中 C_3S 主要以M3晶型存在;铝酸三钙(C_3A)在各种冷却方式下均为立方晶系,说明冷却方式对Fe离子在 C_3A 中的固溶和取代效果影响较小.但是,不同冷却方式下熟料中 C_3A 衍射峰的峰形和峰强有所不同,表明冷却介质对 C_3A 的结晶度和晶粒大小会产生影响.

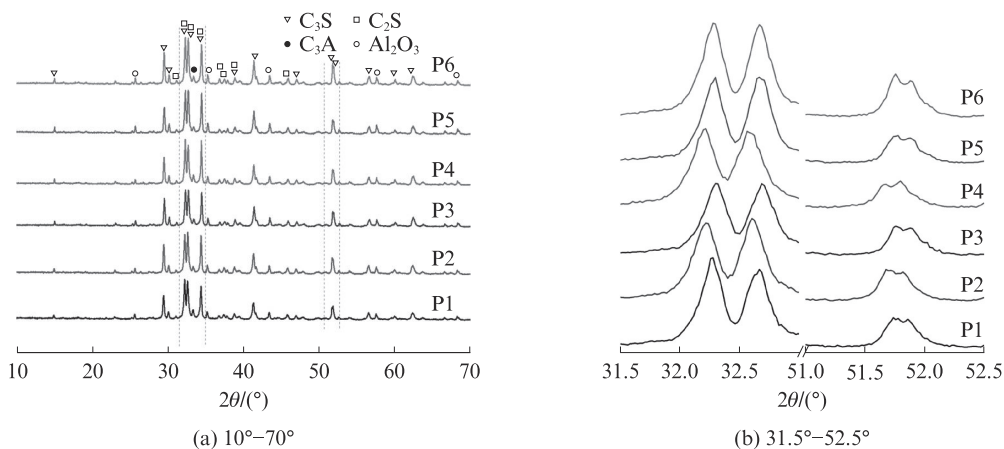


图4 不同介质冷却WPC熟料的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of different media cooling WPC clinkers

采用Rietveld全谱拟合法定量分析了不同介质冷却熟料的矿物相^[18],当权重因子(R_{wp})低于15%时,拟合数据结果是可靠的^[19](见表4).图5为冷却介质对矿物组成的影响.其中:Acn为非晶相.

表4 不同冷却条件下Rietveld定量分析的 R_{wp} 值
Table 4 R_{wp} values of quantitatively Rietveld analyzed under different cooling conditions

P1	P2	P3	P4	P5	P6
9.14	8.17	8.18	8.67	8.80	8.23

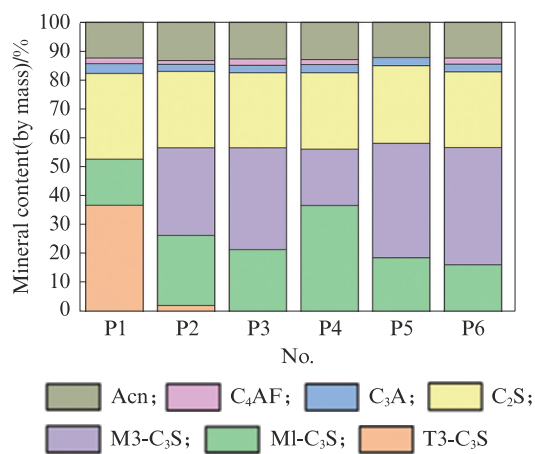


图5 冷却介质对矿物组成的影响
Fig. 5 Effect of cooling medium on mineral composition

由图5可见:

(1)在相同的煅烧条件下,不同介质冷却WPC

熟料的矿物组成有一定的差异.水冷和溶液冷却熟料中 C_3S 的比例明显高于风冷熟料,而硅酸二钙(C_2S)的含量更低,说明风冷熟料冷却更慢,易造成部分 C_3S 分解.水和溶液的冷却速度更快,熟料中的铝酸钙更多地进入非晶相,导致 C_3A 晶体减少.

(2)当使用还原性溶液二氧化硫脲和焦亚硫酸钠溶液冷却时,相比于水冷熟料,硅酸盐相的含量无明显变化,但中间相的含量变化较大.这也是二氧化硫脲溶液相对于水冷增白的重要原因.相对而言,焦亚硫酸钠的冷却效果与水冷类似,但对于白水泥的增白效果要小于二氧化硫脲溶液.

(3)相对于水冷, $CaCl_2$ 溶液冷却熟料的黄度值更高, C_3S 的总量有所增加,但中间相减少,降低了熟料的明度.因此,使用该冷却方式熟料的黄度值升高,但仍具有较好的增白效果.同时相较于其他冷却介质, $CaCl_2$ 溶液冷却后,熟料中的铁相消失,熟料中的Ca更多形成了硅酸盐相, C_3S 和 C_2S 的总量最高,其余大部分Ca和Fe则在急冷条件下存在于非晶相中.说明在该冷却条件下,铁铝酸四钙(C_4AF)晶体的含量极低,更多以非晶相和细小难以定量的晶相存在.故使用Rietveld精修方法难以定量分析微量 C_4AF 的含量,这也说明了 $CaCl_2$ 溶液拥有较好的急冷效果,同时也是 $CaCl_2$ 溶液的增白原因之一.使用金属离子整合剂EDTA-二钠溶液作为冷却介质,熟

料中硅酸盐矿物的组成与水冷时类似,中间相的组成略有不同.但是由于螯合有色金属离子具有抗氧化作用,抑制了高价态Fe离子的形成,促进了熟料白度的显著提高.

3 结论

(1)冷却介质对WPC熟料的显色性能会产生显著影响.不同介质冷却WPC熟料的白度依次为:EDTA-二钠溶液>二氧化硫脲溶液>CaCl₂溶液>水>焦亚硫酸钠溶液>风.

(2)不同冷却介质会导致WPC熟料呈现不同的偏色特性,其中风冷熟料的黄度值最大,二氧化硫脲溶液冷却熟料的绿度值最强.

(3)冷却介质对白水泥熟料的矿物组成、非晶含量和C₃S晶型都会产生一定影响,这种影响会间接影响熟料的显色特性.

参考文献:

- [1] MEGID W A, KHAYAT K H. Methodology to evaluate variations in concrete color caused by white cement substitutions and forming materials[J]. Materials and Structures, 2020, 53(6): 1-115.
- [2] SIM S, JEON D, YUM W S, et al. Development of a clinker-free white binder of one-part CaO-activated GGBFS with TiO₂ addition[J]. Construction and Building Materials, 2020, 248:118705.
- [3] 王悦,汪澜,王昕. Cu²⁺、Zn²⁺、Cr⁶⁺、Cd²⁺和Pb⁴⁺离子在水泥熟料中的固溶特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(9):1856-1861. WANG Yue, WANG Lan, WANG Xin. Study on the solid solution characteristics of Cu²⁺、Zn²⁺、Cr⁶⁺、Cd²⁺ and Pb⁴⁺ ions in cement clinker[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(9):1856-1861. (in Chinese)
- [4] 杨雷,罗树琼,李飞,等. Ni₂O₃对水泥熟料烧成及矿物组分的影响[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3):662-666. YANG Lei, LUO Shuqiong, LI Fei, et al. Effect of Ni₂O₃ on the sintering of cement clinker and mineral composition[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(3): 662-666. (in Chinese)
- [5] ALOUI T, CHAABANI F. Tunisian neogene sand used in Portland white cement[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2007, 86(8):39-50.
- [6] 罗星. 预分解窑煅烧白色硅酸盐水泥节能增白技术研究[D]. 南昌:南昌大学,2015. LUO Xing. Study on energy saving and whitening technology of calcination of white Portland cement by precalcining kiln[D]. Nanchang:Nanchang University, 2015. (in Chinese)
- [7] 姜泽. 水泥篦冷机冷却效率的研究[J]. 电子世界, 2015(21): 118-121.
- JIANG Ze. Study on cooling efficiency of grate cooler[J]. Electronics World, 2015(21):118-121. (in Chinese)
- [8] ERTEK N, NER F. Mineralogy, geochemistry of altered tuff from Cappadocia (Central Anatolia) and its use as potential raw material for the manufacturing of white cement[J]. Applied Clay Science, 2008, 42(1/2):300-309.
- [9] CHANG J, CHENG X, LU L C, et al. The influences of two admixtures on white and colored Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(9):1367-1372.
- [10] 万凌辉,鲁雪芹. 白色硅酸盐水泥白度的影响因素[J]. 江西建材, 2015(16):2-3. WANG Linghui, LU Xueqin. Influence factors of whiteness of white Portland cement[J]. Jiangxi Building Materials, 2015(16): 2-3. (in Chinese)
- [11] 张文生,刘潭,任雪红. 硅质原料对熟料烧成的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3):618-624. ZHANG Wensheng, LIU Tan, REN Xuehong. Effect of siliceous raw materials on clinker formation[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):618-624. (in Chinese)
- [12] SIMONOT L, HEBERT M, DAMIEN D. Goniocolorimetry: From measurement to representation in the CIELAB color space[J]. Color Research and Application, 2011, 36(3):169-178.
- [13] ZHU K, OHN KANU P, PIERRE C I, et al. A method for evaluating hunter whiteness of mixed powders[J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20:123-126.
- [14] LE SAOÛT G, KOCABA V, SCRIVENER K. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement[J]. Cement and Concrete research, 2011, 41(2):133-148.
- [15] GARCÍA-MATÉ M, ÁLVAREZ-PINAZO G, LEÓN-REINA L. Rietveld quantitative phase analyses of SRM 2686a: A standard Portland clinker[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115: 361-366.
- [16] DE NOIRFONTAINE M N, DUNSTETTER F, COURTIAL M, et al. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(1):54-64.
- [17] GUIRADO F, GALI S, CHINCHÓN S. Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(7):1023-1029.
- [18] CHENG N, BARBANO D M, DRAKE M A. Hunter versus CIE color measurement systems for analysis of milk-based beverages[J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(6): 4891-4905.
- [19] 常钧,崔凯. 基于Rietveld方法的硫铝酸盐水泥熟料及其水化产物定量相分析[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(2):438-446. CHANG Jun, CUI Kai. Quantitative phase analysis for hydration products calcium sulfoaluminate clinker and its based on Rietveld method[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(2):438-446. (in Chinese)