

不同柠檬酸类缓凝剂对水泥水化进程的影响及作用机制

李欢欢^{1,2}, 卢子臣^{1,2}, 尤紫阳³, 张立恒^{1,2}, 孙振平^{1,2}(1. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804;
3. 上海城建物资有限公司, 上海 200438)

摘 要: 由于水泥成分的复杂性及所用柠檬酸或盐种类的多样性, 柠檬酸类缓凝剂的作用效果及作用机理仍未完全探明, 本工作通过凝结时间和水化热等测试手段, 系统评价了 3 种不同柠檬酸类缓凝剂(柠檬酸、柠檬酸钠与柠檬酸钾)在不同掺量及不同掺入方式时对无水石膏(AH)水泥及半水石膏(HH)水泥水化性能与凝结时间的影响, 并通过吸附量、溶解速率测试等技术探究了其内在机理。结果表明: 在 AH 水泥中, 不论柠檬酸类缓凝剂种类及掺入方式, 随着缓凝剂掺量的提高, 均会引起水泥浆体先缓凝后速凝现象, 而在 HH 水泥中此种高缓凝剂掺量下的异常快凝现象消失, 说明水泥中 HH 的引入有助于解决柠檬酸类缓凝剂在高掺量下出现的异常凝结现象。此外, 柠檬酸类缓凝剂的掺入方式也会极大改变其作用效果, 相较于先把缓凝剂溶于水再与水泥混合的水掺方式, 柠檬酸类缓凝剂先与水泥粉体混合的干掺方式显示出更强缓凝效果。除了吸附作用, 柠檬酸类外加剂与钙离子的络合作用对水泥水化过程也起到重要影响。

关键词: 水泥水化; 柠檬酸; 缓凝剂; 石膏

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0519-12

网络出版时间: 2025-01-09



缓凝剂是一类使用非常广泛的混凝土化学外加剂, 其可延长水泥凝结时间、降低水泥混凝土早期放热, 在长距离运输施工、夏季高温建设与大体积混凝土施工等工程建设中必不可少^[1-5]。然而, 在实际应用中, 由于错掺或过掺, 经常出现混凝土速凝或不凝等异常凝结现象, 影响工程进度的同时造成巨大经济损失。因此, 进一步明晰缓凝剂作用下水泥水化进程及其作用机制, 对于精准调控水泥混凝土凝结硬化性能意义重大。

柠檬酸(CA)及其盐[主要为柠檬酸钠(SC)和柠檬酸钾(PC)]是一类常用缓凝剂。虽然已有大量研究试图阐明上述缓凝剂的作用效果及作用机理, 然而由于水泥成分的复杂性及所用柠檬酸或盐种类的差异, 其结论仍存在诸多矛盾, 进而导致对其作用机理仍未清晰认知。在缓凝效果方面, 郭鹏飞等^[6]发现柠檬酸在 0.4%掺量(质量分数, 下同)下可显著延长水泥凝结时间, 而 Kadhim 等^[7]发现柠檬酸及其盐

在掺量低于 0.2%时可延长水泥凝结时间, 高于此掺量后反而促进水泥凝结。Singh 等^[8]发现柠檬酸在掺量低于 0.1%时可以促进水泥凝结, 继续提高掺量至 0.4%时, 柠檬酸会延长水泥凝结。在作用机理方面, Tinnea 等^[9]发现柠檬酸可以抑制 C₃A-二水石膏体系的水化反应过程, 并且柠檬酸的加入方式会显著改变其对 C₃A 水化过程的抑制效果。Singh 等^[8]发现柠檬酸可显著吸附在水泥颗粒表面, 进而抑制水泥水化过程。余鑫等^[10]通过电导率实验证明了柠檬酸与钙离子存在络合作用, 更进一步认为羧基的络合能力强于羟基, 随着分子中羧基数目的增加, 与钙离子络合能力越强。王琴等^[11]发现, 柠檬酸缓凝能力与其与 Ca²⁺及 Al³⁺的络合能力密切相关, 其可在液相中与上述离子形成可溶亚稳态络合物, 进而极大提高硫铝酸盐水泥浆液相中 Ca²⁺及 Al³⁺的浓度。而 Möschner 等^[12]认为柠檬酸与液相中钙离子的络合不是其抑制水泥水化的主因, 其主要由柠檬

收稿日期: 2024-08-02。 修订日期: 2024-08-29。

基金项目: 国家自然科学基金(52208282); 上海市科委(22dz1208904); 上海市住建委(沪建科 2022-002-031)资助项目。

第一作者: 李欢欢(1977), 女, 博士研究生。

通信作者: 卢子臣(1987), 男, 博士, 副教授。

孙振平(1969), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-08-02. Revised date: 2024-08-29.

First author: LI Huanhuan (1977-), female, Doctoral candidate.

E-mail: huanhuanzhf@163.com

Correspondent author: LU Zichen (1987-), male, Ph.D., Associate Professor;

SUN Zhenping(1969-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: luzc@tongji.edu.cn; szhp@tongji.edu.cn

酸与钾离子形成沉淀快速覆盖(或吸附)在水泥颗粒表面,阻止水泥水化进行。

另一方面,与 CA 相比,SC 与 PC 会在水中电离出大量碱金属离子。大量研究表明,碱金属离子的引入也会对水泥水化过程产生影响。碱金属离子的加入可以改变水泥浆液相中的离子浓度,进而影响水化过程,同时有研究表明碱金属离子还可改变水化产物 C-S-H 结构,增加 C-S-H 层间距离^[13]。通常碱金属离子的引入会促进水泥水化过程^[14],钾离子对水化的促进效果强于钠离子^[15]。Kadhim 等^[7]对比了在相同质量掺量时,含有不同阳离子的柠檬酸盐的缓凝效果,发现柠檬酸钠的缓凝效果强于柠檬酸钾。Ben 等^[16]研究了相同质量掺量时,柠檬酸锂与柠檬酸对水泥凝结时间的影响,发现掺有柠檬酸锂的水泥浆体凝结时间更短。但需要指出的是,在相同质量掺量时,由于钾、钠、锂相对原子质量不同,因此导致其所掺加的柠檬酸根物质的量不同,难以直接评定不同阳离子的作用效果。

基于此,本工作系统研究了柠檬酸、柠檬酸钠与柠檬酸钾 3 种缓凝剂掺量(同一掺量下,3 种缓凝剂的柠檬酸根物质的量保持一致)与掺入方式对水泥水化过程及凝结时间的影响。本团队前期的研究^[17–19]表明,外加剂的加入会改变水泥中硫酸盐矿物–铝酸盐矿物–硅酸盐矿物的相互反应过程,进而极大的影响水泥水化过程及凝结时间,其中水泥中硫酸盐类型与外加剂的掺入方式具有重要影响。因此,采用实验室自配水泥的方式,分别制备了只含无水石膏(AH)及只含半水石膏(HH)的水泥,以探讨不同硫酸

盐类型对柠檬酸类缓凝剂性能影响;同时,采用 2 种外加剂掺入方式,进一步明晰添加方式对外加剂作用性能的影响;更进一步,通过吸附量、电导率测试等测试手段探讨了其作用机理。期望本工作对合理使用柠檬酸类缓凝剂,解决此类缓凝剂使用时的异常凝结问题提供一定的理论指导。

1 实验

1.1 原材料

所用水泥为在实验室通过混合熟料与不同种类石膏自配而得。所用熟料为上海金山南方有限公司生产的 P·I 52.5 硅酸盐水泥熟料,表 1 为其化学组成,表 2 为其矿物组成。关于水泥自配过程,首先使用行星式球磨机(KE-4L,启东市宏宏仪器设备厂)将熟料块体在 540 r/min 转速下球磨 20 min 并过 200 目(0.075 mm)筛后备用;其次将粉磨好的水泥熟料与 AH 或 HH 按 20:1 的质量比在混料机(PT-06,常州普天仪器有限公司)中以 20 r/min 转速混合 1 d 后完成水泥配制,分别命名为 AH 水泥与 HH 水泥,然后放在密封袋中抽真空保存。石膏、粉磨过筛后的熟料、配制的 AH 水泥的粒径分布如图 1 所示。所用无水石膏(分析纯)由上海展云化工有限公司生产、半水石膏(工业级)由山东优索化工科技有限公司生产,CA ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 分析纯)、SC ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, 分析纯)、PC ($C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$, 分析纯)均为上海展云化工有限公司生产,所用柠檬酸及其盐的结构式如图 2 所示,去离子水为本研究实验用水。

表 1 水泥熟料化学组成

Table 1 Chemical composition of clinker

									w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Other
63.10	22.18	5.63	4.42	1.77	0.82	0.43	0.81	0.39	0.46

w is mass fraction.

表 2 水泥熟料矿物组成

Table 2 Mineralogical composition of clinker

				w/%
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
63.10	22.18	5.63	4.42	

1.2 样品制备

采用固定质量的水灰比 0.4,缓凝剂掺量以柠檬酸根占水泥质量比计,柠檬酸根掺量分别为 0.045%、0.090%、0.180%或 0.360%,缓凝剂 CA、SC、PC 用量的具体计算方法如式(1)所示。

$$m_x = \frac{m_c \cdot \omega}{M_-} \cdot M_x \quad (1)$$

式中: m_x 为 CA、SC 或 PC 质量, g; m_c 为水泥的质量, g; ω 为柠檬酸根的掺量, %; M_- 为柠檬酸根($C_6H_5O_7^{3-}$)的相对摩尔质量,为 189 g/mol; M_x 为 CA、SC 或 PC 的相对摩尔质量,分别为 210、294、324 g/mol。

表 3 为使用 100 g 水泥配制样品时各原料的用量,其中所用水泥种类包括只使用 AH 制备的 AH 水泥及只使用 HH 制备的 HH 水泥。当不掺缓凝剂时,将水泥加入水中混合搅拌;当掺有缓凝剂时,采用 2 种缓凝剂加入方式,即干掺与水掺。当采用干掺方式时,将一定质量的粉体 CA、SC 与 PC 先

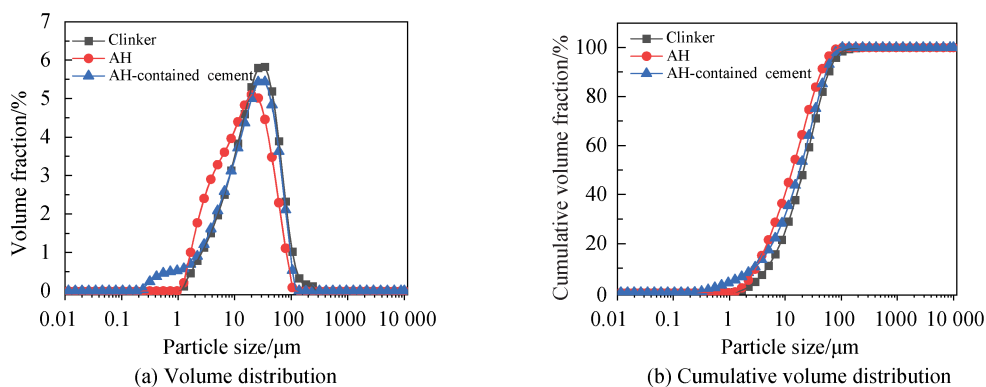


图 1 熟料、无水石膏(AH)及配制水泥的粒径分布.

Fig. 1 Particle size distribution of clinker, anhydrite (AH) and AH cement.

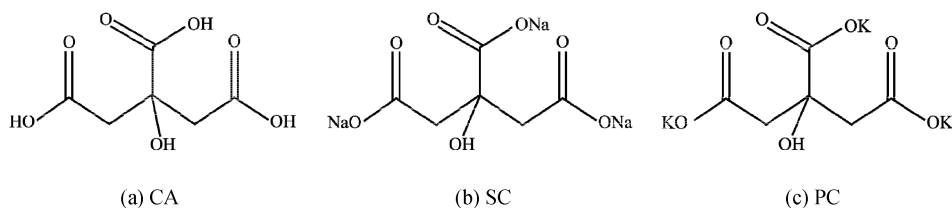


图 2 不同柠檬酸类缓凝剂的分子结构式.

Fig. 2 Molecular structure of the different retarders.

表 3 使用 100 g 水泥配制样品时的组成

Table 3 Composition to prepare the samples containing 100 g cement

Cement type	Retarder variable			Cement			$m(\text{Retarder})/\text{g}$	$m(\text{Water})/\text{g}$
	Type	Addition method	Dosage of citrate ion/%	$m(\text{Clinker})/\text{g}$	$m(\text{AH})/\text{g}$	$m(\text{HH})/\text{g}$		
AH- contained cement	CA	S/W	0	95.238	4.762	0	0.000	40
			0.045	95.238	4.762	0	0.050	40
			0.090	95.238	4.762	0	0.100	40
			0.180	95.238	4.762	0	0.200	40
			0.360	95.238	4.762	0	0.400	40
	SC	S/W	0	95.238	4.762	0	0.000	40
			0.045	95.238	4.762	0	0.070	40
			0.090	95.238	4.762	0	0.140	40
			0.180	95.238	4.762	0	0.280	40
			0.360	95.238	4.762	0	0.560	40
	PC	S/W	0	95.238	4.762	0	0.000	40
			0.045	95.238	4.762	0	0.077	40
			0.090	95.238	4.762	0	0.154	40
			0.180	95.238	4.762	0	0.309	40
			0.360	95.238	4.762	0	0.618	40
HH- contained cement	CA	S/W	0	95.238	0	4.762	0.000	40
			0.045	95.238	0	4.762	0.050	40
			0.090	95.238	0	4.762	0.100	40
			0.180	95.238	0	4.762	0.200	40
			0.360	95.238	0	4.762	0.400	40
	SC	S/W	0	95.238	0	4.762	0.000	40
			0.045	95.238	0	4.762	0.070	40
			0.090	95.238	0	4.762	0.140	40
			0.180	95.238	0	4.762	0.280	40
			0.360	95.238	0	4.762	0.560	40
	PC	S/W	0	95.238	0	4.762	0.000	40
			0.045	95.238	0	4.762	0.077	40
			0.090	95.238	0	4.762	0.154	40
			0.180	95.238	0	4.762	0.309	40
			0.360	95.238	0	4.762	0.618	40

CA is citric acid; SC is sodium citrate; PC is potassium citrate; AH is anhydrite; HH is hemihydrate; S is to add the retarder as solid powder; W is to add retarder after dissolving in water; m is in mass.

与水泥在混匀仪中混合均匀, 然后加入水中混合搅拌。当采用水掺方式时, 先将粉体缓凝剂溶于水中, 再将水泥加入缓凝剂溶液中搅拌均匀。

1.3 方法

1.3.1 凝结时间 按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》, 采用维卡仪对水泥浆体进行初凝、终凝时间测定。采用 2 种缓凝剂加入方式, 将按章节 1.2 制备好的水泥浆体装入试模中成型、覆膜后放入温度 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 95% 的标准养护箱中养护至测定时间, 测试后立即将试样放回养护箱, 直至终凝测试结束。

1.3.2 水化热 采用 TAM Air 八通道等量热仪 (TAM Air, 美国纽卡斯尔特拉华州) 测试水泥浆体的水化放热, 测试温度为 $(25.00\pm 0.02)^{\circ}\text{C}$ 。按表 2 计算各组 10 g 水泥所需的缓凝剂、去离子水的用量。当采用干掺方式时, 先将缓凝剂和水泥于旋转混匀仪 (MX-S, 大龙兴创实验仪器有限公司) 上混合 1 min, 然后加入去离子水中再在旋转混匀仪上混合搅拌 1 min。当采用水掺方式时, 先将缓凝剂和水加入安瓿瓶中于旋转混匀仪上混合 1 min, 接着加入水泥继续混合 1 min。水泥浆体拌制完成后, 将样品放入等量热仪中开始记录数据。

1.3.3 吸附量 采用 TOC 总有机碳分析仪 (TOC-L, 日本岛津) 测定不同缓凝剂在水泥浆体水化 5 min 时的吸附量。按表 2 计算各组 30 g 水泥所需的缓凝剂、去离子水的用量。浆体制备方法同章节 1.3.2 所述。拌制好的水泥浆体在水化 5 min 时, 于离心机中在 10 000 r/min 下离心 5 min, 取上层离心水过 $0.45\ \mu\text{m}$ 针式过滤器, 然后取 0.1 mL 滤液用质量分数为 2% 的稀硝酸溶液稀释至 20 mL 完成样品制备。

吸附量以单位质量的水泥所吸附的柠檬酸根的质量计, 通过差值法计算而得, 吸附率指实际吸附量和所加量的比值。

1.3.4 电导率 采用电导率仪 (FE38, 梅特勒-托利多) 测量 AH 和 HH 在去离子水与柠檬酸根浓度为 $0.0476\ \text{mol/L}$ (此浓度与掺量 0.36% 时水泥浆液相中柠檬酸根浓度一致) 的 CA、SC 及 PC 溶液中的电导率变化, 以此表征不同柠檬酸类缓凝剂对 AH 和 HH 溶解速率的影响。首先, 将 2.00 g CA、2.80 g SC 及 3.09 g PC 分别加入 200 g 去离子水中, 溶解并搅拌均匀获得 CA、SC 及 PC 溶液; 然后, 将含 $0.3676\ \text{mmol}$ 硫酸根的 AH 或 HH, 即 $0.0500\ \text{g}$ AH 或 $0.0533\ \text{g}$ HH

分别加入去离子水及上述溶液中, 在 300 r/min 磁力搅拌下测量其电导率变化, 测试温度为 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。前 5 min 每隔 10 s 读取 1 次电导率值, 5~10 min 每 30 s 读取 1 次电导率值。同时, 用 pH 计 (S210-B, 梅特勒-托利多) 测溶液的 pH 值。

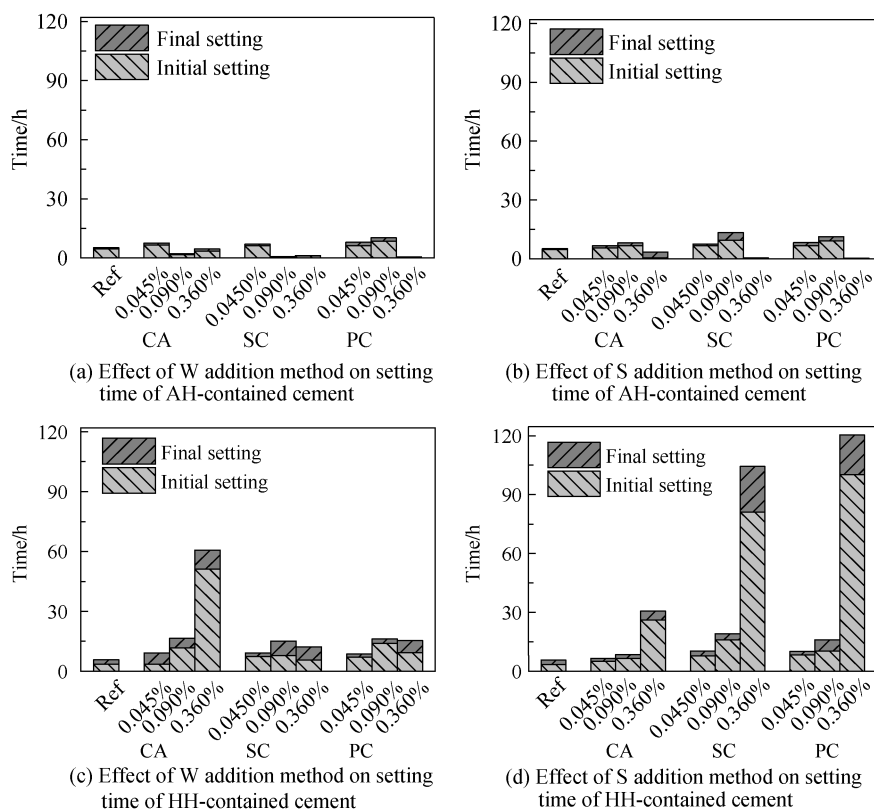
为方便对比石膏加入不同溶液后的电导率变化, 电导率测试结果以电导率增量表示, 其计算方式为加入石膏后溶解一定时间的电导率值减去初始溶液电导率值, 其值可能出现负值, 这并不是实际电导率为负, 而是石膏的加入反而会稍微降低其溶液电导率, 因此与原溶液相差后变为负值。去离子水、CA 溶液、SC 溶液、PC 溶液的初始电导率值分别为 0.16、2169.00、9163.00、12 150.00 $\mu\text{S/cm}$ 。

1.3.5 离子浓度 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 安捷伦 5800) 测定 AH 和 HH 在去离子水、CA、SC 与 PC 溶液中溶解 30 s、1 min、5 min、10 min 时溶液中钙元素与硫元素浓度。溶液制备实验方法同章节 1.3.4 所述。在 AH 或 HH 加入 30 s、1 min、5 min 与 10 min 时用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的针式过滤器取适量溶液过滤, 然后取 2 mL 滤液用质量分数为 2% 的稀硝酸溶液稀释至 10 mL 完成样品制备。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

图 3 为 CA、SC 与 PC 在不同掺入方式时对 AH 水泥及 HH 水泥凝结时间的影响。当采用水掺方式时, 对于 AH 水泥, 在柠檬酸根 0.045% 掺量下, 3 种缓凝剂的加入均延长水泥凝结时间, 但掺量增加至 0.090% 时, 含 CA 与 SC 的水泥浆体凝结时间显著缩短, SC 作用效果强于 CA, PC 的加入会进一步延长水泥的凝结时间。当增加柠檬酸根掺量至 0.360% 后, CA 与 SC 的加入会使水泥浆体凝结时间稍有增加, 而 PC 的掺入会显著缩短水泥浆体凝结时间。综合来看, 当水泥浆体正常凝结时, 掺有 PC 样品的凝结时间最长。对于 HH 水泥, 当不含有缓凝剂时, 空白样品终凝时间与 AH 水泥类似, 均为 5 h 左右。但当掺有缓凝剂后, HH 水泥的凝结时间总长于 AH 水泥, 并且除了柠檬酸, 随着柠檬酸根掺量提高至 0.360% 时, 掺有 SC 与 PC 的水泥浆体凝结时间稍有缩短, 但未出现 AH 水泥中的速凝现象。同时, 当柠檬酸根掺量为 0.045% 与 0.090% 时, 含 3 种缓凝剂的水泥浆体凝结时间类似, 但当柠檬酸根掺量达到 0.360% 时, 掺有 CA 的水泥浆体凝结时间显著增加, 达到 60 h 左右, 其次为掺有 PC 的样品。



Ref is a blank group without retarder; AH-W is the retarder incorporated into AH-contained cement by using W addition method; AH-S is the retarder incorporated into AH-contained cement by using S addition method; HH-W is the retarder incorporated into HH-contained cement by using W addition method; HH-S is the retarder incorporated into HH-contained cement by using S addition method; The meaning is the same below.

图 3 不同柠檬酸类缓凝剂对 AH 水泥及 HH 水泥凝结时间的影响

Fig. 3 Effect of citric acid and varied citrate on setting time of AH/HH-contained cement

当采用缓凝剂干掺方式时,对于 AH 水泥,随着柠檬酸根的掺量增至 0.090%,3 种缓凝剂凝结时间随掺量增加而逐渐延长。与柠檬酸根 0.090%掺量时缓凝剂水掺方式相比,CA 与 SC 在此掺量下的凝结时间缩短现象消失。但当柠檬酸根掺量在 0.360%时,水泥浆体凝结时间显著降低。对于 HH 水泥,随着柠檬酸根掺量的增加,含有 3 种缓凝剂的水泥浆体凝结时间显著增加。与 HH 水泥水掺方式相比,CA 干掺的方式降低了水泥浆体凝结时间,而 SC 与 PC 干掺的方式将显著延长水泥浆体凝结时间。对比 3 种缓凝剂,PC 的缓凝效果强于 SC,CA 的缓凝效果最弱。

2.2 水化热

水泥中不同硫酸盐类型及缓凝剂掺量、种类及掺入方式等因素均会显著改变水泥浆体的凝结时间。由于缓凝剂干掺时其凝结时间差别更为显著,为进一步明晰其内在机理,测试了不同缓凝剂在不同掺量(0.09%与 0.36%)干掺时对 AH 水泥和 HH 水泥的水化放热过程的影响,其结果如图 4 与图 5 所示。

图 4 为 CA、SC 与 PC 以干掺方式加入时对 AH 水泥水化过程的影响。与空白样相比,当柠檬酸根掺量为 0.09%时,3 种缓凝剂的加入均延缓了水泥水化过程,表现为延长水泥水化诱导期时间,降低水化峰值放热速率。对比 3 种缓凝剂,SC 缓凝效果更为明显,这与凝结时间的增加相对应(图 3b)。当柠檬酸根掺量增至 0.36%时,水泥水化诱导期进一步延长。同时相比于 Ref 组(不掺缓凝剂的空白组)及 CA,加入 SC 和 PC 的样品在 0.6h 左右出现明显放热峰。与图 3b 中凝结时间对比可知,正是此放热峰的出现导致水泥浆体凝结。此放热峰应是由水泥中铝相矿物(主要为 C_3A)快速反应引起^[20],而铝相矿物的快速反应会反过来抑制水泥中硅相矿物的水化,从而延长了水泥水化诱导期^[21-22]。

图 5 为干掺 CA、SC 与 PC 时对 HH 水泥水化过程的影响。当柠檬酸盐掺量为 0.09%时,与空白样品相比,3 种缓凝剂的加入均延长水泥水化诱导期。不同柠檬酸盐对主水化峰的影响较小,因此在此掺量下不同缓凝剂对水泥凝结时间影响不大(图 3c)。增加柠檬酸盐掺量至 0.36%,水泥水化诱导期

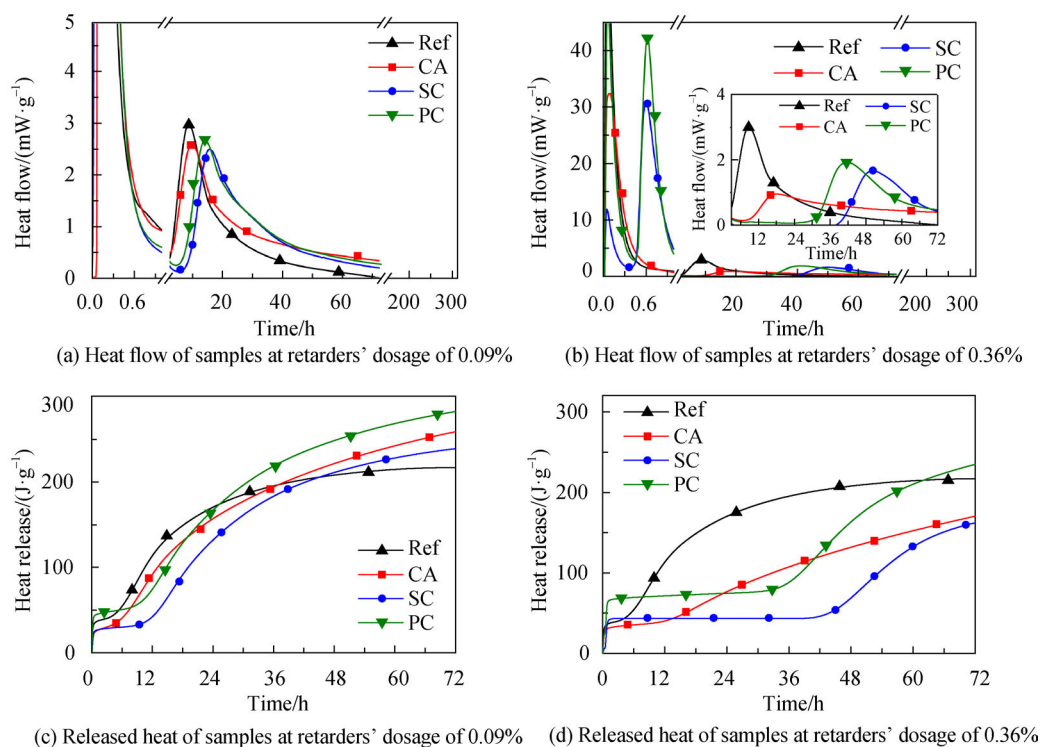


图4 缓凝剂干掺时对AH水泥水化过程的影响

Fig. 4 Effect of CA, SC and PC on hydration of AH-containing cement by using S addition method.

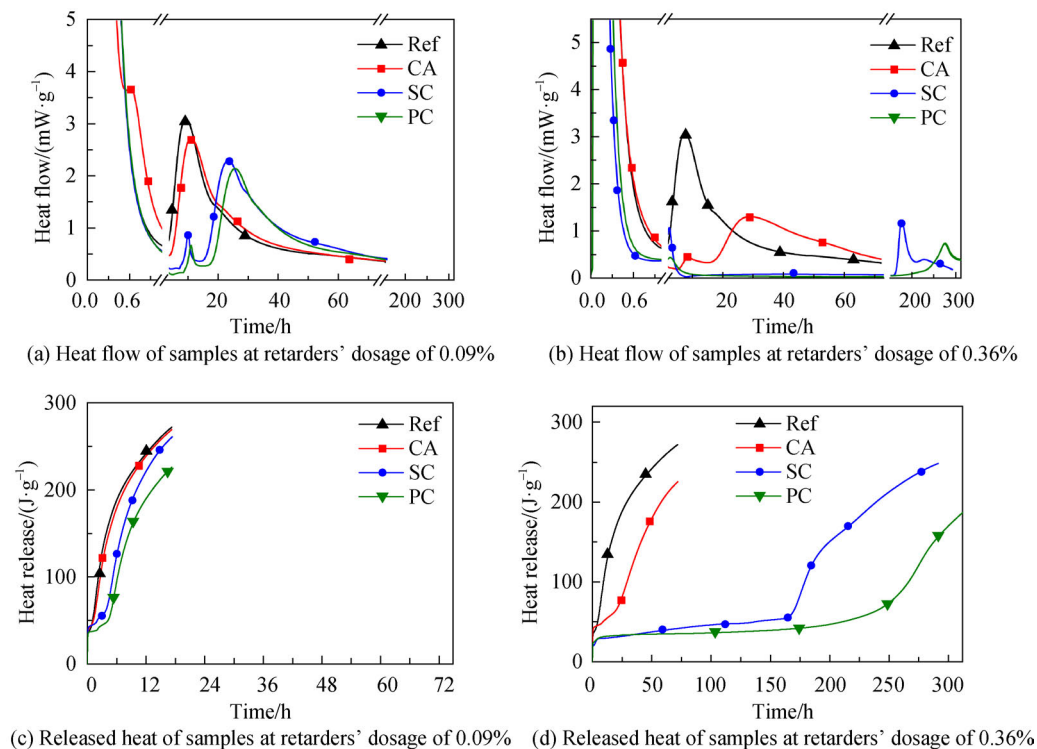


图5 缓凝剂干掺时对HH水泥水化过程的影响

Fig. 5 Effect of CA, SC and PC on hydration of HH-containing cement by using S addition method

大幅延长,表明水泥中硅相矿物的反应受到抑制。但与AH水泥中缓凝剂干掺不同的是,其在0.6h左

右并未出现放热峰,说明在HH水泥体系,柠檬酸及其盐的加入并没有促进铝相矿物的水化,其只是

显著抑制硅相矿物的水化反应过程, 因此水泥凝结时间显著延长。相较于 CA, SC 和 PC 的主水化峰出现时间明显推迟, 且 PC 的抑制效果显著强于 SC, 这与图 3d 所得规律一致。

HH 水泥体系中, 柠檬酸类缓凝剂掺入方式的变化对凝结时间也产生了明显影响(图 3), 故进一步测试 HH 水泥体系中柠檬酸类缓凝剂水掺的水化热。图 6 为水掺 CA、SA 与 PC 时对 HH 水泥水化过程的影响。由图 6 可见, 当 3 种缓凝剂掺量为 0.09% 时, 其加入均可显著延长水泥水化诱导期, 但 3 种缓凝剂对水泥水化的影响差异并不显著, 这与此掺量下含 3 种缓凝剂的水泥浆凝结时间结果一致(图 3)。当缓凝剂中柠檬酸根掺量增至 0.36% 时, CA、SC 与 PC 均在 2 h 左右出现 1 个明显放热峰,

其后 CA 在大约 96 h 出现第 2 个放热峰, 而 SC 与 PC 虽在 96 h 左右也有少量反应放热, 但其在 120 h 附近出现更明显的放热峰, 且 SC 与 PC 样品的放热曲线基本重合。与 3 种缓凝剂在 HH 水泥中干掺时对比, 在 2 个不同掺量下, CA 水掺时其主放热峰出现时间(分别为约 18 h 与 96 h)总是长于干掺时主峰出现时间(分别为约 10 h 与 30 h), 可见 CA 水掺时更能抑制水泥水化过程, 这与其在水掺时凝结时间更长的结果相符。而对于 SC 与 PC, 其在干掺时主峰出现时间更为延迟, 特别是在柠檬酸根 0.36% 掺量下(SC 与 PC 主峰出现时间分别为 173 h 与 270 h), 远长于水掺时其主峰出现时间(均约为 120 h), 这说明对于 SC 与 PC, 其在干掺时对水泥缓凝更为严重, 这与凝结时间测试结果一致。

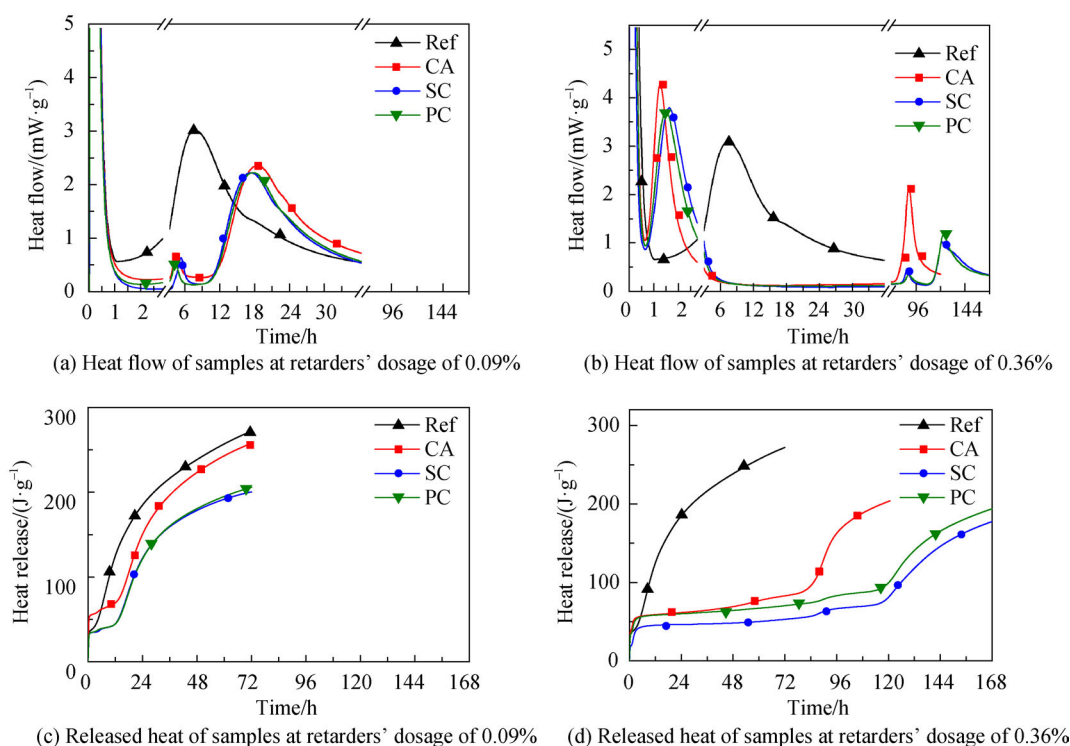


图 6 缓凝剂水掺时对 HH 水泥水化过程的影响

Fig. 6 Effect of CA, SC and PC on hydration of HH-contained cement by using W addition method.

2.3 吸附量

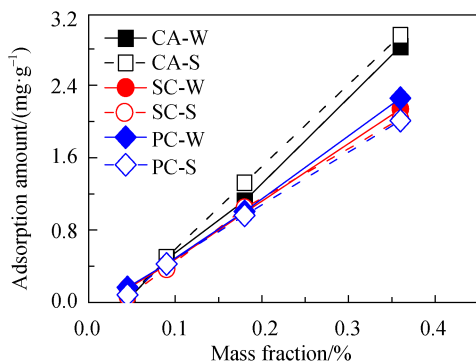
为进一步明晰柠檬酸及其盐对水泥凝结过程的影响机制, 测试了不同柠檬酸根掺量下 CA、SC 与 PC 在水泥颗粒表面的吸附量, 并计算了吸附率, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 3 种缓凝剂可显著吸附在水泥颗粒表面, 随着掺量的提高吸附量显著增加, 这表明吸附作用是柠檬酸及其盐抑制水泥水化过程的一重要原因。对于 AH 水泥体系, 可以发

现 0.36% 掺量时 CA 在 AH 的吸附量远高于 SC 与 PC。在 AH 水泥中, 缓凝剂的不同掺入方式对吸附量影响不明显。对于 HH 水泥体系, 虽然 CA 仍显示最高的吸附量, 但其与 SC 与 PC 的吸附量相差并不明显。同样不同掺入方式对缓凝剂的吸附量影响不显著。但对比 AH 水泥, 可以看出 SC 与 PC 在 HH 水泥中的吸附量显著提高, 而这也可能是 HH 水泥中硅相反应被抑制更为显著的原因之一。

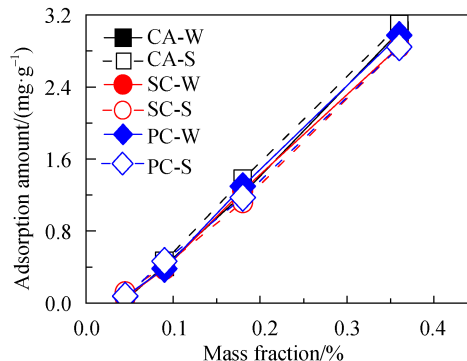
(图 4b 与图 5b)。

此外, 在 HH 水泥中, SC 与 PC 在 0.36% 掺量时其吸附量与 CA 基本一致, 而其凝结时间则是水掺时低于掺有 CA 的样品(图 3c)、干掺时高于掺有

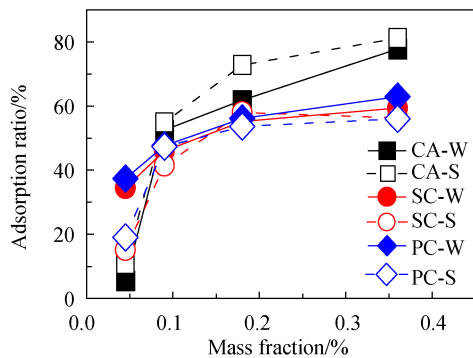
CA 的样品(图 3d), 因此吸附量的变化规律并不能完全同凝结时间变化规律对应, 这表明是存在其它因素影响 3 种柠檬酸类缓凝剂作用下的水泥凝结时间。



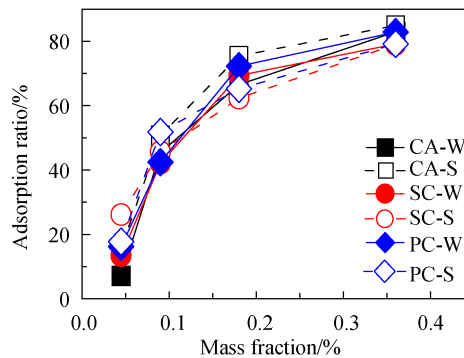
(a) Adsorption amount on AH-contained cement particles



(b) Adsorption amount on HH-contained cement particles



(c) Adsorption ratio on AH-contained cement particles



(d) Adsorption ratio on HH-contained cement particles

CA-W is citric acid incorporated into cement by using W addition method; CA-S is citric acid incorporated into cement by using S addition method; SC-W is sodium citrate incorporated into cement by using W addition method; SC-S is sodium citrate incorporated into cement by using S addition method; PC-W is potassium citrate incorporated into cement by using W addition method; PC-S is potassium citrate incorporated into cement by using S addition method.

图 7 不同柠檬酸类缓凝剂在水泥颗粒上的吸附量及吸附率

Fig. 7 Adsorption amount and adsorption ratio of different retarders on cement particles

2.4 石膏溶解过程

虽然凝结时间与水化热实验均看出柠檬酸及其盐在不同硫酸盐体系及不同掺入方式时会显著改变水泥水化与凝结过程, 但仅从吸附量数据上并未看出显著差异。基于此, 通过电导率与离子浓度测试了 AH 与 HH 在 CA、SC 与 PC 溶液中的溶解过程, 结果如图 8 与图 9 所示。

图 8 为 AH 和 HH 在 CA、SC 与 PC 溶液中的电导率变化。对比 AH 和 HH 在水中电导率变化规律, HH 在 30 s 后达到稳定, 而 AH 在 300 s 后才趋于稳定, 表明 HH 的溶解速率快于 AH。对比不同柠檬酸及盐对 AH 和 HH 溶解的影响, 发现与水对比, 柠檬酸及其盐的加入均会降低溶液中电导率增量。且当掺入 SC 和 PC 时, 电导率增量基本为零, 一方面是由于 SC 与 PC 阻碍了 2 种石膏的溶解, 另一方面,

是由于柠檬酸根与钙离子的络合, 抵消了离子溶出对电导率的增量。为进一步确定何种原因造成此现象, 采用 ICP 测试了溶解不同时间后溶液中钙元素与硫元素浓度, 结果如图 9 所示。随着时间的延长, 不论在何种溶液中, 溶液中 $c(\text{Ca})$ 与 $c(\text{S})$ (c 为浓度) 均显著增加, 并且 HH 在不同溶液中 2 种元素初始增幅更明显。这说明 AH 与 HH 在不同溶液中均不断溶解, 并且 HH 溶解速度更快。PC 更能促进 AH 与 HH 的溶解, 其次为 SC 与 CA。这进一步说明图 8 中 SC 与 PC 中电导率趋于不变的增量不是由于石膏不溶解, 而是由于溶解出的钙离子不断被柠檬酸根离子络合, 抵消了石膏溶解对电导率增量的贡献。大量文献表明外加剂与钙离子的络合作用会显著促进石膏的溶解^[23–24], 因此 PC 对石膏溶解较强的促进作用是由于其对钙离子的络合能力强于 SC。

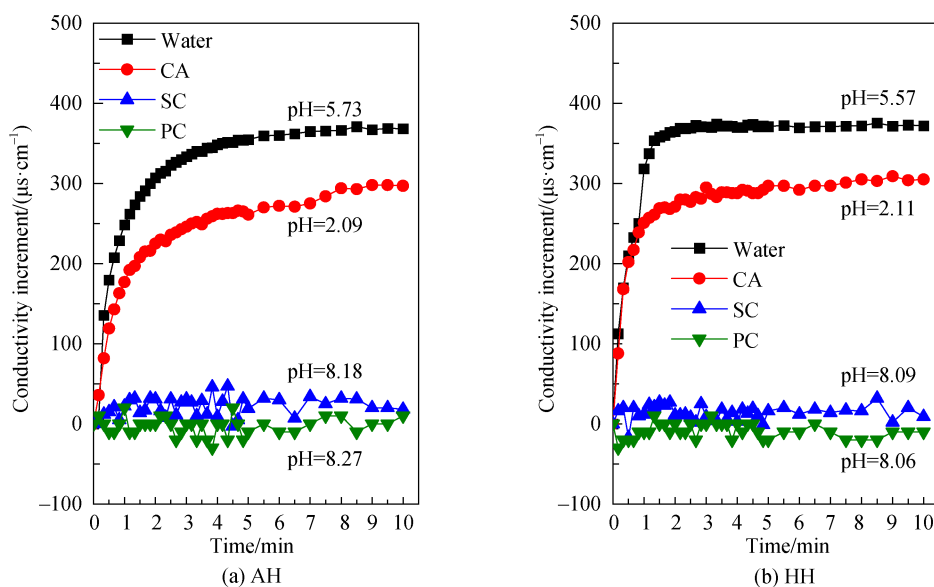
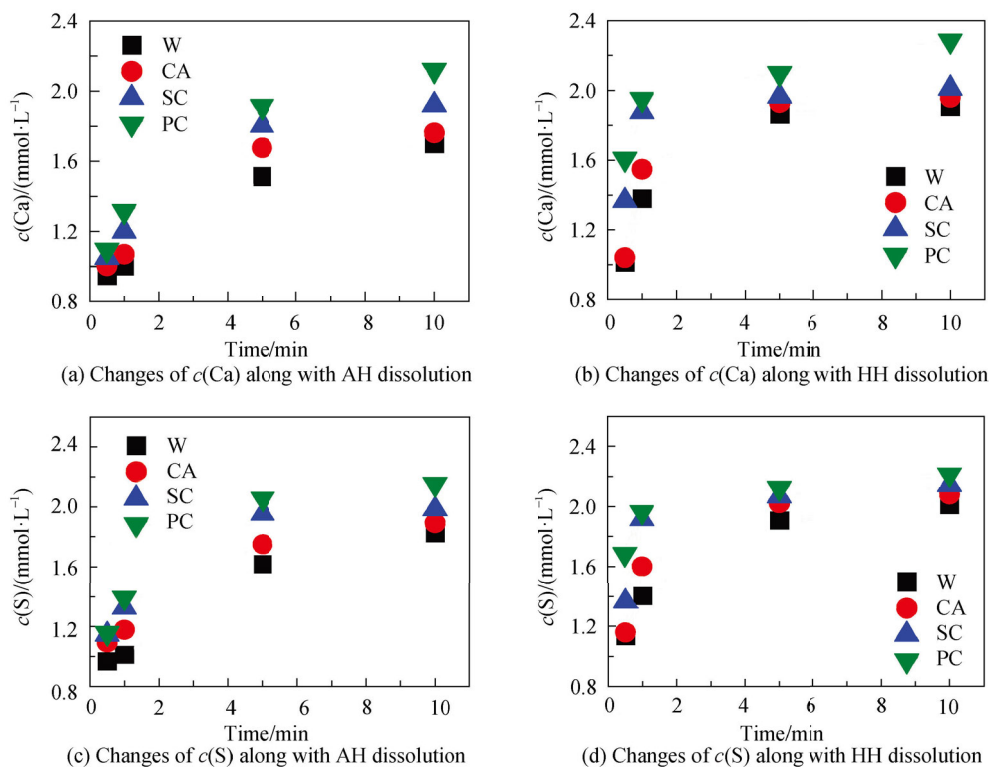


图 8 AH 和 HH 在不同溶液中的电导率变化

Fig. 8 Conductivity changes of AH and HH in different solutions



c is concentration.

图 9 AH 和 HH 在不同溶液溶解过程中的钙元素与硫元素浓度变化.

Fig. 9 Change of $c(\text{Ca})$ and $c(\text{S})$ during the dissolution of AH and HH in different solutions

2.5 讨论

缓凝剂不同掺加方式、不同掺量、带有的不同阳离子及水泥中含有的不同硫酸盐类型均会显著影响柠檬酸类缓凝剂对水泥水化过程的影响,进而极大的改变水泥浆体的凝结性能。对于不同硫酸盐体系,由图 3 可见,不论缓凝剂掺量及掺入方式如何,

掺有柠檬酸类缓凝剂的 HH 水泥其凝结时间总是长于 AH 水泥。同时柠檬酸类缓凝剂在 AH 水泥中出现的异常快凝现象在 HH 水泥中也不会出现。由图 4 可见, AH 水泥中异常快凝现象可能源于其铝相矿物的快速水化。由图 8 与图 9 可见,不论掺有何种柠檬酸类缓凝剂, HH 的初始溶解能力要显著强于

AH。因此可推知, 由于 HH 快速溶解释放足量硫酸根离子, 进而抑制了 C_3A 的快速反应, 避免了快速凝结现象的发生。同时由于柠檬酸类缓凝剂的大量吸附(图 7), 抑制了硅相矿物的水化, 进而体现出更强的缓凝效果。

对于不同掺入方式, 整体而言, 柠檬酸类缓凝剂先与水泥粉体混合的干掺方式显示出更强的缓凝效果(除了 CA 在 HH 水泥体系中, 此部分需进一步研究), 这与 Tinnea 等^[9]在 C_3A -石膏体系的研究发现一致。

对于不同柠檬酸类缓凝剂的作用效果, 在未发生异常速凝情况下, 可以发现柠檬酸钾的缓凝能力总是强于柠檬酸钠, 特别是针对 HH 水泥体系。由图 7 可见, 此种作用并不源于吸附量的差异。由图 8 与图 9 可见, PC 促进石膏溶解的能力要显著强于 SC, 这源于其与钙离子络合能力强于 SC, 因此络合作用对柠檬酸类缓凝剂的作用效果也可能起到重要影响。

3 总结

通过凝结时间、水化热、吸附量等测试手段, 系统评价了不同柠檬酸类缓凝剂的作用差异, 同时探讨了缓凝剂掺入方式、水泥中硫酸盐类型对其作用效果的影响。基于如上实验数据, 得出结论如下:

1) 水泥中所含硫酸盐类型会显著改变柠檬酸类缓凝剂的作用效果。对于 AH 水泥, 随着缓凝剂掺量的提高, 会出现先缓凝后速凝现象, 而这可能是由于 AH 溶解速度较慢, 不能及时提供硫酸根离子, 因此水泥中铝相矿物快速反应。而 HH 水泥可以避免柠檬酸类缓凝剂引起的异常凝结现象。

2) 柠檬酸类缓凝剂的掺入方式也会极大改变其作用效果, 整体而言, 柠檬酸类缓凝剂先与水泥粉体混合的干掺方式会更增强其缓凝效果。

3) 吸附作用是柠檬酸类缓凝剂抑制水泥水化过程的重要原因之一。除了吸附作用, 柠檬酸类外加剂与钙离子的络合作用可能也起到重要作用。柠檬酸钾促进石膏溶解的能力强于柠檬酸钠, 这可能是由于柠檬酸钾络合钙离子的能力强于柠檬酸钠。

虽然本工作阐明水泥中不同硫酸盐类型及缓凝剂掺量、种类及掺入方式等因素对水泥凝结时间的影响规律, 但由于水泥自身体系及其与外加剂分子相互作用过程的复杂性, 其内在本质作用机理及对水化过程、水化产物的影响仍需进一步明晰。

参考文献:

- [1] 王振军, 何廷树. 缓凝剂作用机理及对水泥混凝土性能影响[J]. 公路, 2006, 51(7): 149–154.
WANG Zhenjun, HE Tingshu. Highway, 2006, 51(7): 149–154.
- [2] 马正先, 周传贵, 逢鲁峰, 等. 缓凝组分对超早强支座砂浆稳定性影响的研究[J]. 新型建筑材料, 2018, 45(12): 36–39.
MA Zhengxian, ZHOU Chuangui, PANG Lufeng, et al. New Build Mater, 2018, 45(12): 36–39.
- [3] 朱涵. 油井水泥外加剂研究现状及展望[J]. 当代化工研究, 2016(7): 88–89.
ZHU Han. Mod Chem Res, 2016(7): 88–89.
- [4] 周鑫, 刘赞群, 赵倚琳, 等. 磷酸二氢铵对硅酸盐水泥早期水化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 614–623.
ZHOU Xin, LIU Zhanqun, ZHAO Yilin, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 614–623.
- [5] 谭洪波, 汪杰, 马保国, 等. 羧基羧酸盐聚合物对水泥水化进程的调控机理[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(5): 6–10.
TAN Hongbo, WANG Jie, MA Baoguo, et al. J Wuhan Univ Technol, 2014, 36(5): 6–10.
- [6] 郭鹏飞, 余燕华, 黄永毅. 不同缓凝剂的缓凝效果及其对水泥水化的影响[J]. 新型建筑材料, 2022, 49(4): 22–25.
GUO Pengfei, YU Yanhua, HUANG Yongyi. New Build Mater, 2022, 49(4): 22–25.
- [7] KADHIM Z N, IBRAHEEM A K, AL-ASSADI M J. Effect of citrate salts of Li⁺, Na⁺ and K⁺ on some physical properties of ordinary Portland cement (OPC) [J]. J Mater Appl Sci, 2017(1): 1001.
- [8] SINGH N B, SINGH A K, PRABHA SINGH S. Effect of citric acid on the hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 1986, 16(6): 911–920.
- [9] TINNEA J, YOUNG J F. Influence of citric acid on reactions in the system $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaO - H_2O$ [J]. J Am Ceram Soc, 1977, 60(9/10): 387–389.
- [10] 余鑫, 于诚, 冉千平, 等. 羧基羧酸盐类缓凝剂对水泥水化的缓凝机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 181–186.
YU Xin, YU Cheng, RAN Qianping, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 181–186.
- [11] 王琴, 李时雨, 潘硕, 等. 不同缓凝剂对高贝利特硫铝酸盐水泥性能的影响及机制[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(2): 239–246.
WANG Qin, LI Shiyu, PAN Shuo, et al. J Build Mater, 2020, 23(2): 239–246.
- [12] MÖSCHNER G, LOTHENBACH B, FIGI R, et al. Influence of citric acid on the hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(4): 275–282.
- [13] YAN Y R, YANG S Y, MIRON G D, et al. Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (C-S-H)[J]. Cem Concr Res, 2022, 151: 106636.
- [14] BENTZ D P. Lithium, potassium and sodium additions to cement pastes[J]. Adv Cem Res, 2006, 18(2): 65–70.
- [15] SANT G, KUMAR A, PATAPY C, et al. The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(11): 1447–1455.
- [16] BEN X Q, JIANG L H, GUO M Z, et al. Effect of lithium citrate on hydration of cement paste[J]. J Build Eng, 2022, 52: 104425.
- [17] LU Z C, PENG X Y, ZHANG L H, et al. How the delayed addition of triethanolamine affects the performance of cement paste: Competitive interaction of triethanolamine with sulfate ions[J]. Mater Struct, 2024, 57(1): 22.

- [18] HIRSCH T, LU Z C, STEPHAN D. Impact of triethanolamine on the sulfate balance of Portland cements with mixed sulfate carriers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(9): 4829–4842.
- [19] HIRSCH T, LU Z C, STEPHAN D. Effect of different sulphate carriers on Portland cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 294: 123528.
- [20] LU Z C, KONG X M, JANSEN D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 132: 106041.
- [21] QUENNOZ A, SCRIVENER K L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 44: 46–54.
- [22] BERGOLD S T, GOETZ-NEUNHOEFFER F, NEUBAUER J. Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 93: 32–44.
- [23] LIU Z W, LU Z C, ZHANG L H, et al. Further understanding of the sensitivity of triethanolamine on the hydration and setting performance of cement: Effect of aging[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 181: 107550.
- [24] LU Z C, PENG X Y, LIU Z W, et al. Influence of mixing speed on the hydration and setting performance of cement paste in the presence of triethanolamine[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 385: 131490.

Effect of Citric Acid and Citrates on Hydration and Setting Performance of Cement

LI Huanhuan^{1,2}, LU Zichen^{1,2}, YOU Ziyang³, ZHANG Liheng^{1,2}, SUN Zhenping^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

3. Shanghai Urban Construction Material Co., Ltd., Shanghai 200438, China)

Extended Abstract

Introduction Retarders are necessary in construction projects such as long-distance transportation, high-temperature construction in summer and large-volume concrete construction. However, in practical applications, abnormal setting phenomena such as rapid or non-setting of concrete often occur due to the possibly incorrect or excessive mixing, which can affect the progress of the project and cause economic losses. It is thus of great significance for accurately regulating the setting and hardening properties of cement-based materials to clarify the cement hydration process and its mechanism under the action of retarders. Citric acid (CA) and its salts (mainly sodium citrate (SC) and potassium citrate (PC)) are commonly used as retarders. However, there are still some controversies about their effect and mechanism in the existing studies. In this paper, CA, SC and PC with different dosages and addition methods were used to clarify the effect and mechanism of these retarders on cement hydration and solve the problem of abnormal setting during the use of such retarders. Their effects on the setting time of cement paste, hydration heat, and adsorption capacity under the action of different sulfate carriers (anhydrite (AH) and hemihydrate (HH)) were investigated. In addition, the possible mechanism was also analyzed.

Methods A fixed water-to-cement mass ratio of 0.4 was used. The dosage of citric acid and its salt was calculated based on a mass ratio of citrate to cement, and the dosage of citrate ion was 0.045%, 0.090%, 0.180% and 0.360% (mass fraction), respectively. Two addition methods were used, *i.e.*, W addition method and S addition method. For W addition method, the retarders were first dissolved in water and then mixed with cement. For S addition method, the retarders were first mixed with cement as a solid powder, and then the mixture was added to water. Two kinds of cement with different types of sulfate carriers were prepared, *i.e.*, AH-contained cement prepared with anhydrite and HH-contained cement prepared with hemihydrate.

The setting time was measured according to the Chinese standards GB/T 1346—2011. The hydration of cement paste at $(25.00 \pm 0.02) ^\circ\text{C}$ was measured by a model TAM Air 8-channel isothermal calorimeter (Newcastle, DE, USA). The adsorption capacity of different retarders after hydrating for 5 min was measured by a model TOC-L total organic carbon analyzer (Shimadzu Co., Japan). The change in conductivity when AH and HH dissolved in CA, SC and PC solutions with a citrate concentration of 0.047 6 mol/L was determined by a model FE38 conductivity meter (Mettler Toledo Co., Switzerland). In addition, the ionic concentrations of calcium and sulfate during the dissolving process were measured by a model 5800 inductively coupled plasma emission spectrometer (Agilent Co., USA).

Results and discussion The effect of retarders on the cement hydration process can be affected by different addition methods, dosages, cations of retarders and different sulfate types in cement. For cement with different sulfate carriers, the setting time of HH-contained cement is longer than that of AH-contained cement regardless of the dosage of retarder and the addition method used. The abnormal rapid setting phenomenon of retarder can occur in the AH-contained cement rather than in HH-contained cement. Regardless of the type of retarders used, the initial dissolution capacity of HH is greater than that of AH. For different addition methods, the retarder with S addition method shows a greater retarding ability. The effect of citric acid and citrates indicates that the retarding ability of PC is greater than that of SC.

The results of hydration heat show that a phenomenon of abnormal rapid setting in AH-contained cement can be caused due to the rapid hydration of the aluminate-containing phase. The results of conductivity and ionic concentration indicate that HH quickly dissolves and releases sufficient sulfate ions, thus inhibiting a rapid reaction of C₃A and avoiding the occurrence of rapid setting.

Moreover, the ability of PC to promote the dissolution of sulfate carrier is greater than that of SC possibly due to its greater complexing ability with calcium ions. Therefore, the complexation can play an important role in determining the effect of retarders.

Conclusions The type of sulfate carrier in cement could change the effect of citric acid/citrate. For AH-contained cement, there existed a phenomenon of first retarding and then rapid setting with the increase of retarder dosage. Such a phenomenon was avoided in HH-contained cement. The addition method of citric acid/citrate greatly changed its effect. The S addition method of retarders enhanced its retarding ability. The adsorption and complexation of citric acid/citrate with calcium ions both played an important role in determining the cement hydration process.

Keywords cement hydration; citric acid/citrate; retarder; sulfate carrier