

岩土工程

磷酸盐缓凝剂的优选与水泥复合浆液性能研究

阮文军, 靖向党, 王 彪

(长春工程学院土木工程系, 长春 130021)

[摘 要] 研制了一种以无机聚合物(水玻璃)为速凝剂、以磷酸盐为缓凝剂配制而成的 CWP 水泥复合浆液。在该复合浆液中, 用磷酸二氢铵作缓凝剂效果最好。CWP 复合浆液在流变性、塑性强度、稳定性和结石强度上具有优良的性能。

[关键词] 复合浆液 磷酸盐 缓凝剂 流变性 塑性强度 稳定性 结石强度

[中图分类号] TU502, TU472.5 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2002)04-0083-04

0 前言

目前注浆工程中应用最多的仍是以水泥为基本成分的浆液, 文献称之为“水泥基浆液”。

实际上, 水泥外加剂作为一个重要组分已经应用到几乎所有水泥浆中, 而且在水泥浆中同时使用的外加剂品种越来越多。它们对水泥浆性能的调节已由单一调节发展到综合调节, 使水泥浆变成了由水泥颗粒与多种外加剂组成的复合体系。另外, 水泥浆液与化学浆液结合, 形成了具有新组分、新特点的多组分体系。化学浆液在其中起着关键、甚至主要作用, 浆液整体性能随两者比例的不同而异。在这些浆液中, 每种组分都不同程度地发挥作用, 并影响其他组分的作用, 从而对浆液性能产生影响。正因如此, 在浆液体系中, 浆液表现出的性能既非此也非彼, 而是各组分“合力”的叠加和复合。当组分种类和加量发生变化时, 浆液的性能随之变化。

因此, 应将这些多因素共同作用的浆液称为“复合浆液”。相应地, 浆液应划分成 3 大类, 即: 粒状浆液、化学浆液和复合浆液。

本文研究一种以水玻璃为速凝剂、以磷酸盐为缓凝剂配成的新型复合浆液 - CWP 复合浆液。研究目的有: (1) 优选与水玻璃有良好相容性的新型磷酸盐缓凝剂; (2) 通过浆液流变性试验和塑性强度试验, 研制在可泵期内粘度低且粘度增长不大, 而接近可泵期时粘度迅速升高的水泥复合浆液; (3) 研制出不加膨润土且早期强度高的稳定性浆液, 以供工程应用。

1 磷酸盐缓凝剂的优选

磷酸盐属无机缓凝剂, 包括正磷酸盐、磷酸氢盐和磷酸二氢盐。

各种磷酸盐的缓凝效果有显著差别。磷酸盐的结构以及阳离子的类型都影响其缓凝作用^[1]。本文采用水泥水化热法和复合浆液可泵期法对 8 种磷酸盐进行了比较和优选, 最后选用磷酸二氢铵作缓凝剂进行配浆。

1.1 水泥水化热法

常规的水泥水化热法是通过测量水泥胶砂水化过程中的温度变化来计算各时刻水泥的水化热 (cal/g) 和水化速率 (cal/g·h)^[2]。为比较和优选磷酸盐, 可向水泥胶砂中加入不同磷酸盐进行测试和计算。使水泥水化放热慢、水化速率低的磷酸盐便是缓凝效果好的。试验结果见图 1 和图 2。

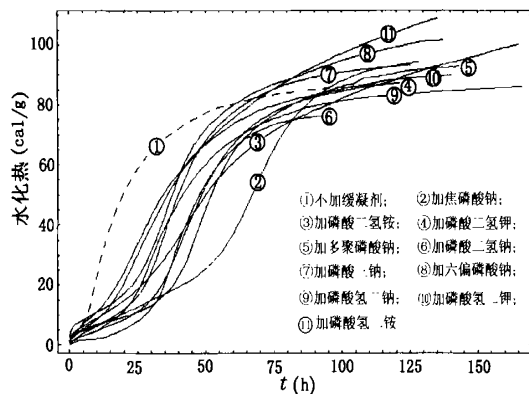


图 1 加入不同缓凝剂后水泥的水化热曲线

[收稿日期] 2001-10-20; [修订日期] 2002-01-26; [责任编辑] 李石梦。

[第一作者简介] 阮文军 (1969 年 -), 男, 1991 年毕业于中南工业大学, 副教授, 吉林大学在读博士研究生, 主要从事地基处理和浆液材料的教学和科研工作。

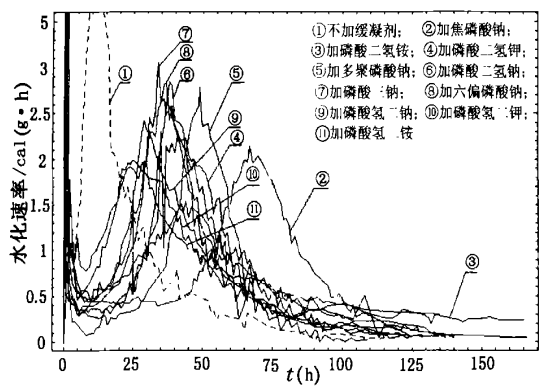


图 2 加入不同缓凝剂后水泥的水化速率曲线

由图 1、图 2 和原始温度 - 时间曲线(图略)可得以下结论:(1) 各种磷酸盐对水泥的温度 - 时间曲线都有延峰、削峰作用,即加了磷酸盐后水化热曲线的峰值降低,温度高峰出现时间延迟;(2) 磷酸盐只延缓水泥的水化过程,不影响其最终水化。各情形的总

表 1 不同缓凝剂缓凝时间试验结果

缓凝剂名称	NH ₄ H ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	Na ₃ PO ₄
复合浆液可泵期(min)	45	29	16	14	14	7
缓凝剂名称	(NaPO ₃) ₆	Na ₄ P ₂ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	柠檬酸	木质素	
复合浆液可泵期(min)	1	瞬凝	瞬凝	瞬凝	瞬凝	

试验表明,尽管焦磷酸钠自身缓凝效果最好,但因与水玻璃不相容(浆液速凝),故不能用于复合浆液。

综上可知,在 CWP 水泥复合浆液中用磷酸二氢铵作缓凝剂效果最好。目前,国内研究和应用较多的磷酸盐是磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)^[4~5],而未见他人对磷酸二氢铵的研究报导。

2 复合浆液性能

2.1 流变性

本文研究了复合浆液的可泵期、初配粘度和粘度变化特性,得到以下结论:

1) 可泵期可调范围大。上述优选配方的可泵期在 3~100 min 之间。其中磷酸盐对可泵期的影响最大。在工程中可根据实际情况选定可泵期,并调整浆液配方。

2) CWP 复合浆液在初配时属 Bingham 塑性流体,在后期水化胶凝过程中为粘时变流体。初配浆液的流变方程为^[6]:

$$\tau = \tau_d + \eta_p \gamma$$
 (1)

式中, τ_d — 动切力(或称屈服值), Pa;

η_p — 塑性粘度, Pa · s;

γ — 剪切速率(或速度梯度), s⁻¹。

水化热与不掺磷酸盐时相近,不同之处只在于掺磷酸盐后水化时间更长。这说明掺磷酸盐不影响水泥的最终水化;(3) 在相同掺量前提下,缓凝效果最好的是焦磷酸钠,其次是磷酸二氢铵。在文献^[3]中关于超缓凝剂对水泥水化热影响规律之论述,与本文上述结论之(1)、(2)相同。

1.2 复合浆液可泵期法

因为要配制复合浆液,故在选择磷酸盐时不但要考虑其自身的缓凝效果,还要考虑其与速凝剂 - 水玻璃的相容性问题^[1],即要考虑水玻璃对缓凝剂的抵消作用和对浆液可泵期的影响。若缓凝剂与水玻璃不相容,就无法配出性能可调的稳定性复合浆液。

可泵期法的思路是:固定水玻璃加量,在水泥浆中等量加入不同缓凝剂,分别测定其可泵期。使可泵期时间最长的便是效果最好的缓凝剂。试验结果见表 1。

τ_d 反映流体在流动状态下内部结构强度的大小, η_p 反映流体在层流状态下内部摩擦阻力的大小。另外还有一个参数 η_A — 表观粘度(Pa · s):

$$\eta_A = \eta_p + \tau_d / \gamma$$

浆液在后期转变为粘时变流体,其凝胶过程中的粘度变化符合下式^[9]:

$$\mu(t) = Ke^{At}$$
 (2)

式中, $\mu(t)$ — t 时刻浆液粘度;

t — 浆液混合后的时间;

K、A — 待定常数。

经试验和计算,可泵期为 32 min 和 75 min 的两个典型配方的粘度变化方程分别为:

$$\mu(t) = 14.84e^{0.006t}$$
 (3)

$$\mu(t) = 10.83e^{0.013t}$$
 (4)

为了解复合浆液初配粘度和粘度变化特性,用电动旋转粘度计测试了多个浆液在不同时刻的表观粘度。图 3 曲线反映的是某优选配方浆液的粘度变化情况。

其他配方的粘度变化曲线也有类似结果。

由此可知,CWP 复合浆液具有以下流变特点:

- ①初配粘度低($\eta_A = (12\sim15) \times 10^{-3}$ Pa · s),流动性好;
- ②在可泵期内粘度增长不大;
- ③接近可泵期时粘

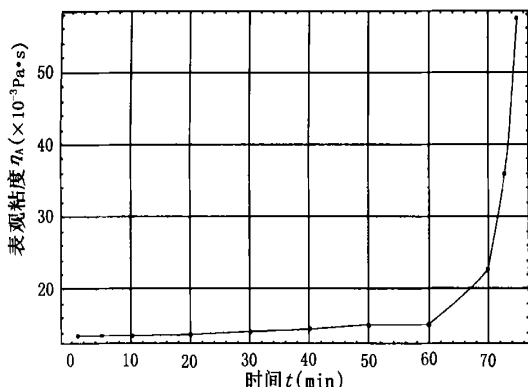


图 3 CWP 水泥复合浆液粘度变化曲线

度急剧增长,浆液迅速失去流动性。这一特点保证了浆液既能充分灌入地层,又能在灌注后取得可靠的灌注效果,避免过分流失或被地下水冲蚀。

2.2 塑性强度

CWP 复合浆液灌入地层后,在一定的压力作用下仍可流动,因而在工程中存在浆液再次注入的可能性。后注浆液在较高压力下排挤先注的浆液,打开地层通道,继续注入到岩土深部孔(缝)隙中,或将先注入浆液推向裂隙深部,或填充先注浆液结石体与孔(缝)隙之间的空隙。

为推动先注浆液继续流动,外力(后注浆液压力)必须超过先注浆液在可泵期后的内部凝聚力。本文采用文献^[10]针对粘土固化浆液提出的度量指标——塑性强度 P_s ,将临界 P_s 值定为 50 kPa。当浆液强度超过此值时,在常规外力作用下浆液流动速度很小(0.01m/min),即视为不能重复注浆了。

进行室内测定时,令测试锥体从浆液表面自由下落,在浆液中下降到一定深度后达到平衡状态,此时由力的平衡方程得

$$P_s = \frac{G \cdot \cos^2(\frac{\alpha}{2})}{h^2 \cdot \pi \cdot \tan \frac{\alpha}{2}} \text{ (kPa)} \quad (5)$$

式中, G —锥尖及锥体总重,kg;

α —锥尖角度;

h —锥尖自由下落深度,mm。

选定锥尖角度 α ,并量得 G 值,则上式变为

$$P_s = 3260 / h^2 \text{ (kPa)} \quad (6)$$

将某时刻测得的数据 h 代入上式,便可得浆液此刻的 P_s 值。不同加量的磷酸二氢铵和水玻璃对 P_s 值的影响见图 4 和图 5。(注:上述试验中的水灰比均为 0.8,磷酸二氢铵和水玻璃加量均为曲线 1 < 曲线 2 < 曲线 3。)

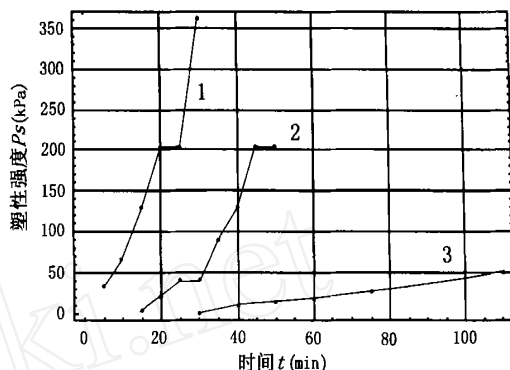


图 4 磷酸二氢铵加量对 P_s 的影响

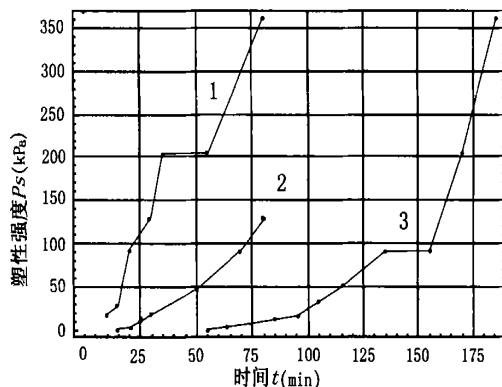


图 5 水玻璃加量对 P_s 的影响

由图可知:(1)水玻璃加量相同时,磷酸二氢铵加量越大, P_s 增长越缓慢;(2)磷酸二氢铵加量相同时,水玻璃加量越大, P_s 增长越缓慢。

CWP 复合浆液达到临界 P_s 的时间为 35~150 min。当某具体配方确定后,即对应有一个临界时间,在此时限内可重复注浆。

2.3 稳定性

所谓浆液的稳定性,是指浆液在配制完 2 h 以后的析水率不大于 5%。稳定性浆液被灌入岩土体中达到一个有限距离后将停止扩散,因而不会造成浆液的过分流失。研究还证明,稳定性浆液结石体 Ca^{2+} 溶出量比非稳定性浆液的小,且 Ca^{2+} 溶出稳定时间短。所以稳定性浆液作防渗帷幕体的耐久性比非稳定性浆液的要好^[7]。

关于浆液稳定性判定的研究结论有:(1)当水灰比 $\lambda \leq 0.6$ 、屈服值 $\tau \geq 10 \text{ Pa}$ 、塑性粘度 $\eta_p \geq 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,浆液为稳定性浆液。但此时浆液流动性差;(2) $\lambda \geq 0.7$ 时,流动性变好,但纯水泥浆不属于稳定性浆液,需向其中加入膨润土、粉煤灰、赤泥等掺和料使浆液具有稳定性。然而试验表明,随掺和料加量的增大,浆液强度随之降低^[7]。在水泥浆中加入膨润土后,浆液流动性增加,稳定性大大提高。但

粘土影响水泥的水化反应,延长了凝结时间,降低了结石体强度,且耐久性差^[8]。这表明有必要研究不含掺和料的稳定性浆液。该浆液应有较好的流动性和较高的早期强度。

试验表明,CWP 复合浆液析水率为 3 %~4 % ,是稳定性浆液。由后文又可知,浆液早期强度较高。

因此,作为一种不含任何掺和料的稳定性浆液,CWP 复合浆液满足了析水率、流动性和早期强度要求,为灌浆提供了一种新材料。

2.4 结石体强度

CWP 复合浆液和水泥净浆的对比试验结果见表 2。

表 2 CWP 复合浆液和水泥净浆的结石体强度对比试验结果						MPa
龄期(d)	CWP 复合浆液($\lambda=1.0$)		水泥净浆($\lambda=1.0$)		水泥净浆($\lambda=0.5$)	
	抗折强度	抗压强度	抗折强度	抗压强度	抗折强度	抗压强度
1	0.35	0.63	0.1	0.058	0.39	0.63
3	0.77	2.62	0.35	0.831	1.17	3.27
7	0.90	3.52	0.68	1.557	1.83	6.08
28	1.35	6.16	1.93	12.325	4.20	19.10

由表中可知,CWP 复合浆液($\lambda=1.0$)1、3、7 d 的抗折强度和抗压强度远大于同水灰比的水泥净浆强度,其 1 d 强度可与 $\lambda=0.5$ 水泥净浆强度相当,但是 28 d 强度比同水灰比的水泥净浆低。因此,CWP 复合浆液有较高的早期强度。

3 结 论

- 1) 在 CWP 水泥复合浆液中用磷酸二氢铵作缓凝剂效果最好。
- 2) 该浆液的初配粘度低,流动性好。它在可泵期内粘度增长不大,接近可泵期时粘度急剧增长,很快失去流动性。这一特点既有利于浆液充分灌入地层,又可使浆液在灌注后留在缝隙中,避免流失或被地下水冲蚀,从而取得可靠的灌注效果。
- 3) 该浆液是一种不加粘土、早强较高的稳定性浆液。它已在长春某大型工地基坑的抢险注浆工程中得到成功应用^[11]。但是否可用于大坝防渗注浆,尚须进一步研究和验证。

[参考文献]

- [1] 冯 浩,朱清江.混凝土外加剂工程应用手册[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [2] 山东建筑材料工业学院.水泥物理检验与岩相检验[M].北京:中国建筑工业出版社,1982.
- [3] 林宝玉,吴绍章.混凝土新材料设计与施工[M].北京:中国水利水电出版社,1998.
- [4] 杜嘉鸿.地下建筑注浆工程简明手册[M].北京:科学出版社,1992.
- [5] 程鉴基.水泥水玻璃浆液在珠江三角洲软土灌浆中的应用[J].岩土工程学报,1996,(4):80.
- [6] 王文臣.钻孔冲洗与注浆[M].北京:冶金工业出版社,1996.
- [7] 水利部建设开发司,中国水利水电基础工程局.1993 年基础处理技术交流论文集(会议资料)[C].1993.
- [8] 邝建政,笱月稳,王 杰,等.岩土注浆理论与工程实例[M].北京:科学出版社,2001.
- [9] 邝建政,笱月稳,王 杰,等.岩土注浆理论与工程实例[M].北京:科学出版社,2001.
- [10] 王星华.粘土固化浆液在地下工程中的应用[M].北京:中国铁道出版社,1998.
- [11] 阮文军,王文臣,胡安兵.新型水泥复合浆液的研制及其应用[J].岩土工程学报,2001,(2):216.

OPTIMIZATION OF PHOSPHATE USED AS RETARDER AND PERFORMANCE OF COMPOSITE CEMENT GROUT

RUAN Wen - jun , JING Xiang - dang , WANG Biao
(Civil Engineering Department , Changchun Institute of Technology , Changchun 130021)

Abstract :This paper expresses a kind of CWP composite cement grout made up of water , cement , water glass as accelerant and phosphate as retarder. Among the phosphate used as retarder in CWP composite cement grout , ammonium dihydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄) is the best one. In addition , CWP composite grout has unique performance in rheological property , plastic strength , stability and set strength.

Key words :composite grout , phosphate , retarder , rheological property , plastic strength , stability , set strength