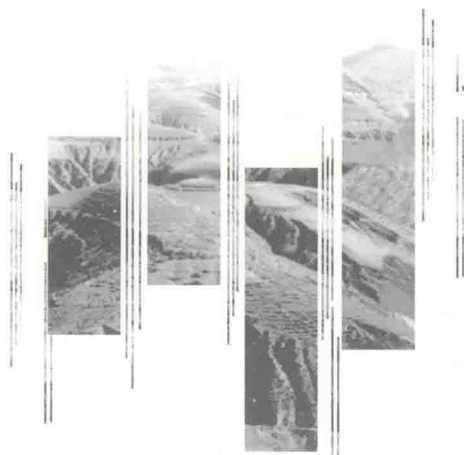




岩土工程浆材 与护孔泥浆新技术

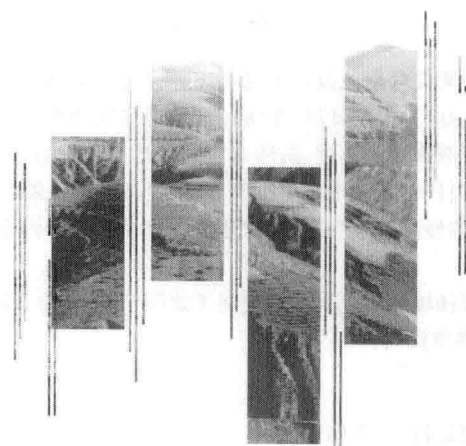
Geotechnical engineering grouting material and
new technology of protecting hole mud

代国忠 ■ 著



重庆大学出版社

<http://www.cqup.com.cn>



岩土工程浆材 与护孔泥浆新技术

Geotechnical engineering grouting material and
new technology of protecting hole mud

代国忠 ■ 著

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了固化灰浆成分组成及其作用机理、固化灰浆配制的试验方法、固化灰浆防渗墙浆材制搅工艺、防渗墙墙体的应力应变计算;生活垃圾填埋场防渗浆材的组成与配方优化设计、浆材结石体对渗滤液污染物阻滞作用的机理、防渗墙应力变形数值分析、墙体施工工艺;预应力锚杆早强型水泥浆液配制试验、锚杆劈裂注浆作用机理、纤维提高水泥砂浆强度及对锚杆承载性能的影响;岩土钻孔工程护壁泥浆的性能及其测定方法、造浆黏土及泥浆处理剂选用、高性能泥浆实验研究等方面的研究成果。

本书主要作为岩土工程领域的工程技术人员参考使用,亦可作为普通高等学校地质工程、土木工程(岩土)等专业的教学参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

岩土工程浆材与护孔泥浆新技术/代国忠著. —
重庆:重庆大学出版社,2015.6

ISBN 978-7-5624-9035-7

I. ①岩… II. ①代… III. ①灌浆加固 IV.
①TU472.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 090584 号

岩土工程浆材与护孔泥浆新技术

代国忠 著

责任编辑:桂晓澜 版式设计:桂晓澜
责任校对:关德强 责任印制:赵 晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:邓晓益

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路 21 号

邮编:401331

电话:(023) 88617190 88617185(中小学)

传真:(023) 88617186 88617166

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

POD:重庆新生代彩印技术有限公司

*

开本:787×1092 1/16 印张:12.5 字数:252千

2015年6月第1版 2015年6月第1次印刷

ISBN 978-7-5624-9035-7 定价:30.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

进入 21 世纪以来,随着我国国民经济和城市建设的飞速发展,岩土工程亦得到了较快发展,其应用领域不断扩大,有关岩土工程领域的新技术、新工艺、新方法不断涌现,岩土工程行业的发展进一步促进了课题研究工作的开展,通过开展科学研究工作积累的研究成果,为岩土工程产业的持续发展提供了强有力的支撑作用。

为顺应岩土工程技术的发展,作者近 10 年来,先后承担了江苏省高校自然科学基金项目(基于护壁泥浆的防渗墙墙体浆材与造墙技术研究)、吉林大学博士学位论文课题研究(预应力锚杆早强型水泥浆液试验研究与锚固机理分析)、吉林省高校自然科学基金项目(灌浆锚杆早强型硅酸盐水泥浆液研究与应用)、江苏省自然科学基金项目(垃圾填埋场隔离墙浆材防渗作用机理及成墙工艺)、中国煤炭地质总局科技攻关项目(大口径水文水井钻探聚合物型无固相冲洗液及液动冲击回转钻进工艺的应用研究)、华东冶金地质局科技攻关项目(勘探孔风化破碎层无固相冲洗液试验研究)、江苏省前瞻性创新基金项目(地下工程钻孔护壁用新型泥浆材料的研究与开发,项目编号:BY2014039)等若干个纵、横向项目的研究工作,取得了一些拥有自主知识产权的研究成果。当然,有些研究成果是在前人研究的基础上取得的,所引用的参考文献均在各章节之后列出,在此一并表示感谢。

为此,选择一些有代表性的研究成果集中发表,相信这些研究成果能服务于岩土工程行业领域。本著作内容包括固化灰浆防渗墙浆材及造墙技术、生活垃圾填埋场防渗浆材、预应力锚杆早强型水泥浆液、岩土钻孔工程护壁泥浆新技术四部分。该书主要供岩土工程领域的工程技术人员参考使用,亦可作为普通高等学校地质工程、土木工程(岩土)等专业的教学参考资料。

本书全部章节由常州工学院代国忠教授著。限于著作者理论水平,书中错误或不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

代国忠

2015 年 2 月于

常州工学院

目 录

1 固化灰浆防渗墙浆材及造墙技术	1
1.1 概 述	1
1.2 固化灰浆成分组成及其作用机理的研究	5
1.3 固化灰浆配制的试验研究	14
1.4 固化灰浆防渗墙浆材制搅工艺研究	20
1.5 防渗墙墙体的应力应变计算	23
1.6 研究成果结论	25
参考文献	26
2 生活垃圾填埋场防渗浆材	29
2.1 概 述	29
2.2 防渗浆材的组成与配方的优化研究	38
2.3 防渗浆材的性能测试	53
2.4 浆材结石体对渗沥液污染物阻滞作用的机理分析	59
2.5 垃圾填埋场防渗墙应力变形数值分析	62
2.6 垃圾场防渗墙施工工艺	68
2.7 研究成果结论	75
参考文献	76
3 预应力锚杆早强型水泥浆液	81
3.1 概 述	81
3.2 水泥外加剂选择及其作用机理	83
3.3 早强型水泥浆液配制的试验研究和应用效果	86
3.4 锚杆劈裂注浆作用机理分析和止浆方法研究	111
3.5 纤维提高水泥砂浆强度及对锚杆承载性能的影响	118
3.6 研究结论与展望	131
参考文献	134
4 岩土钻孔工程护壁泥浆新技术	139
4.1 概 述	139
4.2 造浆黏土	141

4.3 泥浆的性能及其测定方法 153

4.4 泥浆处理剂 167

4.5 泥浆配制的试验研究 172

4.6 研究成果结论 190

参考文献 191

固化灰浆防渗墙浆材及造墙技术

1.1 概 述

1.1.1 国内外地下连续墙的发展概况

1) 国外地下连续墙的发展概况

地下连续墙是利用一定的设备和机具(如液压抓斗),在稳定液(泥浆或无固相钻井液)护壁的条件下,沿已构筑好的导墙钻挖一段深槽,然后吊放钢筋笼入槽,浇筑混凝土,筑成一段混凝土墙,再将每个墙段连接起来,而形成一种连续的地下基础构筑物。地下连续墙主要起挡土、挡水(防渗)和承重作用。在欧美国家,地下连续墙被称为“混凝土地下墙”或“泥浆墙”,在日本则称为“地下连续壁”或“连续地中壁”。由于地下连续墙在国内外都是始于水利水电工程且主要用于防渗,所以又被称为防渗墙。

地下连续墙起源于欧洲,它是根据打井和石油钻井所用的膨润土泥浆护壁以及水下浇灌混凝土施工方法而应用起来的。意大利于1938年首次进行了在泥浆护壁的深槽中建造地下连续墙的试验,施工后经墙身抽样取样试验和后来长期观测检查,认为其性能和精度均符合要求,而且与其他方法相比节省了大量费用。该施工技术于1950年首次应用于意大利的Santan Malia大坝防渗工程(深达40 m的截水止漏墙)和Venafrò的蓄水池及引水工程(深达35 m的防渗止水墙)。此后,地下连续墙施工技术被法国、德国、墨西哥、加拿大、日本等国所采用,其施工技术得到不断地改进和发展。

随着地下连续墙在城市地下建筑、高层建筑基础和水坝防渗墙等工程中的应用,地下连续墙施工设备也在不断完善和更新。意大利土力公司(SOILMEC)生产了BH-7、BH-12型短导液压抓斗和钢绳抓斗,卡沙格兰地(CASAGRANDE)生产了全导杆液压

抓斗。1959 年日本从意大利引进伊科司法,用于中部电力田雉坝的防渗墙施工。此后,日本各大公司陆续开发研制成功了许多独创的地下连续墙施工设备和相应的施工方法,如以多钻头钻切削成槽的 BW 工法、以双头滚刀式成槽机成槽的 TBW 工法、以槽刨式成槽机成槽的 TW 工法等,共有 30 多种。法国索列丹斯(SOLETANCHE)公司生产了双轮铣钻机。德国宝峨公司(BAUER)生产了 BC 系列双轮铣钻机。

近 20 年来,国外防渗墙工程的墙体材料有了重大创新,塑性混凝土、自凝灰浆和固化灰浆等柔性材料墙体不断问世。这类柔性墙体材料因含有黏土、粉煤灰、水玻璃及其他外加剂,浆材固结后呈现很大塑性,其抗压强度较低($0.1 \sim 5 \text{ MPa}$)、弹性模量小于 $2\,000 \text{ MPa}$,墙体受力后与地基土的协调变形能力强,不易出现开裂。加上抗渗性能好(单位吸水率 $\omega \leq 10^{-8} \text{ m/s}$)、工程造价较低($120 \sim 400 \text{ 元/m}^2$),与刚性材料相比,单纯用作防渗的墙体,柔性材料有很大的发展潜力。

2) 国内地下连续墙的发展概况

我国地下连续墙的建设开始于 20 世纪 50 年代末期,也是始于防渗工程。在这以前,国内对埋藏较浅的覆盖层大多采用开挖后回填黏土形成截水齿槽的防渗方法。

1958 年,在湖北省明山水库创造了连锁管柱防渗墙。同年在山东青岛月子口水库用这种方法在砂砾石地基中首次建成桩柱式防渗墙,共完成直径 0.60 m 的桩柱 959 根,在土坝中形成了一道长 472 m 、深 20 m 、有效厚度 0.43 m 的混凝土防渗墙。1959 年,北京市密云水库创造出一套以钻劈法建造槽孔的新方法。仅用 7 个月就修建了一道长 953 m 、深 44 m 、厚 0.8 m 的槽孔式混凝土防渗墙,载水面积达 1.9 万 m^2 。这道防渗墙的建成开创了我国地下连续墙的先河,钻劈法成为我国至今仍在使用的传统施工方法。

20 世纪 60 年代后期,许多地质条件差的工程都纷纷采用混凝土防渗墙方案。1967 年,四川省大渡河上的龚嘴水电站使用地下连续墙作大型土石围堰的防渗设施,该围堰高 35 m 、覆盖层深 45 m 、围堰中修建的防渗墙最大深度达 52 m 、墙厚 0.8 m 、上下游两墙总面积 $12\,382 \text{ m}^2$,是当时我国已建成的防渗墙中深度最大的一座。

20 世纪 70 年代,混凝土防渗墙作为病险土石坝处理的最佳手段被广泛应用。主要工程有 1974 年建成的广西百色澄碧河水库大坝防渗墙、甘肃省武威黄羊河水库坝体防渗墙,以及 1978 年建成的江西省永修柘林水库坝体防渗墙。柘林水库坝体防渗墙墙深达 65.2 m 、墙厚 0.8 m 、墙底嵌入基岩厚度 $3.5 \sim 5.0 \text{ m}$ 、总面积达到 $30\,000 \text{ m}^2$,是当时我国规模最大的防渗墙。1977 年,建成的甘肃省碧口水电站大坝是当时我国最高的黏土心墙土石坝,坝高 101.8 m 、坝基采用两道防渗墙防渗,墙深分别是 41 m 和 65.5 m 、总面积为 $11\,955 \text{ m}^2$,其中上游墙墙厚 1.3 m ,是当时国内厚度最大的防渗墙。

万里长江第一坝——葛洲坝水利枢纽于 20 世纪 70 年代末到 80 年代初建成。该坝大江围堰采用混凝土防渗墙作为防渗体。防渗墙最大深度为 47.3 m 、厚 0.8 m ,

总面积 $74\,421\text{ m}^2$, 其规模仅次于长江三峡工程围堰防渗墙。该墙首次引进了拔管法施工防渗墙接头试验。

四川省铜街子水电站左深槽防渗墙和围堰固化灰浆防渗墙于 1986 年建成。承重墙设有 2 道, 期间用 5 道横隔墙连接, 主墙厚 1 m, 最大深度 74.4 m, 面积 $6\,896.2\text{ m}^2$, 部分墙间接缝用拔管法施工, 最大拔管深度 61 m, 在 4 个部位埋有观测仪器, 大型防渗墙兼作承重墙, 其深度也创造了当时国内纪录。此外, 铜街子围堰防渗墙首次采用固化灰浆作为墙体材料, 墙厚 0.8 m, 最大深度 25 m, 总计造墙面积 $6\,839\text{ m}^2$ 。

1990 年建成的福建省水口水电站主围堰防渗墙, 该围堰高 44.55 m, 防渗墙最大深度 43.6 m、厚 0.8 m、总面积 $17\,800\text{ m}^2$ 。该墙在我国首次使用塑性混凝土, 取得了良好的效果。以后的很多工程都相继使用了塑性混凝土, 例如河南小浪底水利枢纽上游围堰防渗墙以及三峡大江围堰防渗墙等。福建水口水电站工程的另一个进步是在部分地段首次应用了“两钻一抓法”建造防渗墙, 这种方法比单纯用冲击钻孔提高工效近 1 倍, 降低成本 23%。现在“两钻一抓法”已得到推广应用。

1998 年建成的黄河小浪底主坝防渗墙是迄今为止我国墙体材料强度最高的混凝土防渗墙。小浪底主坝防渗墙墙深 81.9 m、厚 1.2 m, 右岸部分防渗墙面积 $5\,101\text{ m}^2$, 由法国地基建筑公司承建, 使用钢绳抓斗挖槽, 以先期施工的塑性材料垂直短墙作为单元墙断之间的接头。此法连接可靠、工效很高。

3) 地下连续墙墙体材料及其应用特点

地下连续墙(主要指防渗墙)墙体材料根据其抗压强度和弹性模量, 可以分为刚性材料和柔性材料。刚性材料是指抗压强度大于 5 MPa, 弹性模量大于 1 000 MPa, 包括普通混凝土(或钢筋混凝土)、黏土混凝土和粉煤灰混凝土等; 柔性材料是指抗压强度小于 5 MPa, 弹性模量小于 1 000 MPa, 包括塑性混凝土、自凝灰浆和固化灰浆等。

(1) 刚性混凝土

刚性混凝土指普通混凝土(或钢筋混凝土)、黏土混凝土和粉煤灰混凝土等。该类混凝土抗压强度高(5~35 MPa)、弹性模量大(15 000~32 000 MPa), 适合于作防渗、挡土和承重等共同作用的地下墙体。若仅用于防渗, 其工程造价过高, 且刚性混凝土在地基土水平力作用下易发生局部开裂现象, 致使抗渗能力降低。

(2) 塑性混凝土

塑性混凝土是用黏土、膨润土等混合材料取代普通混凝土中大部分水泥而形成的一种柔性的墙体材料。塑性混凝土抗压强度的设计值一般不大于 5 MPa, 其弹性模量一般不超过 2 000 MPa。

(3) 自凝灰浆

自凝灰浆墙体材料是用水泥、膨润土、缓凝剂和水配制而成的一种浆液, 在地下

连续墙开挖过程中起护壁泥浆的作用,槽孔开挖完成后,浆液自行凝结成低强度柔性墙体。

(4) 固化灰浆

固化灰浆是在槽段造孔完毕后,向泥浆中加入水泥等固化材料,砂子、粉煤灰等掺合料,水玻璃等外加剂,经机械搅拌或压缩空气搅拌后形成的防渗固结体。

固化灰浆防渗墙研究与应用是柔性材料防渗墙发展的必然。固化灰浆防渗墙因墙体强度指标和地基土接近,与防渗体周围地基的协调变形能力好,受力后墙身不易出现开裂,抗渗性能稳定,浆材固结不受成槽作业时间限制,且固化时间可控。该类防渗墙因其成槽作业的废泥浆无须排放,就地处理造墙,墙体各项性能指标适宜,成本低,无环境污染,有着巨大的发展潜力和市场需求。因受浆材配制和固化工艺的限制,固化灰浆防渗墙成墙深度一般不超过 50 m。固化灰浆地下连续防渗墙施工方法主要包括泵循环施工法、置换施工法、气拌原位搅拌法等。

1.1.2 主要研究内容和方法

①通过试验配制出护壁性能好、适合于各类地下防渗墙工程施工与灰浆混合固化的不分散低固相泥浆。

②通过试验优选出固化灰浆防渗墙墙体浆材的材料与配方,并深入分析浆材固结机理,科学评价该类柔性墙体的防渗性能指标体系。

③对灰浆混合固化的制搅工艺和单元槽段连接等造墙技术进行研究,并测试其应用效果。

1.1.3 主要技术性能指标

将低成本、无污染、抗渗性能好的固化灰浆应用于地下工程构筑物、水利工程坝基与围堰等防渗工程。所研制的固化灰浆防渗墙主要技术性能指标如下:

①不分散低固相泥浆固相总含量(体积比) $\leq 4\%$, 密度 $\leq 1.10 \text{ g/cm}^3$, 漏斗黏度 18 ~ 35 s, 动失水量 $\leq 25 \text{ mL/30 min}$, 动切力 1.5 ~ 3.0 MPa, 动塑比 0.48 左右, 具有良好剪切稀释性和固壁作用, 利于与灰浆混合及制搅造墙作业。

②固化灰浆墙体浆材具有较好的防渗性能和抗侵蚀性能、灰浆体凝结时间可控性好、抗压强度和弹性模量适宜、与地基变形协调能力强、对环境无污染、利于现场配制及低成本等优点。混合浆材密度 1.3 ~ 1.7 g/cm^3 , 凝结墙体 28 d 抗压强度 0.5 ~ 1.5 MPa, 弹性模量 50 ~ 800 MPa, 单位吸水率 $\omega \leq 10^{-8} \text{ m/s}$; 新拌混合浆液失去流动性时间 $\geq 4 \text{ h}$, 固化时间 $\leq 24 \text{ h}$ 。

1.2 固化灰浆成分组成及其作用机理的研究

1.2.1 固化灰浆成分组成及主要作用

固化灰浆防渗墙墙体浆材由护壁用泥浆和固化用原始灰浆两部分组成。对于防渗墙固化用原始灰浆,进行水泥基浆液配制时,考虑到经济成本及便于现场操作等因素,主要使用普通硅酸盐水泥,选用的水泥外加剂主要有:水玻璃($\text{NaO} \cdot n\text{SiO}_2$)、氯化锂(LiCl)等速凝剂;萘系磺酸盐类缩合物(NUF-5)、木质素磺酸钙、x404等减水剂;硫酸铝、硫酸钠等交联早强剂。此外,可掺入适量的粉煤灰、砂子等辅料,掺入粉煤灰的固化灰浆可降低经济成本,并利于环境保护。

1) 水泥

水泥是浆液的固化材料,对于固化灰浆防渗墙,水泥用量应适量,以使墙体强度指标和地基土接近,与防渗体周围地基的协调变形能力好,即实现柔性墙体的目的。一般选用 32.5 级普通硅酸盐水泥即可,其化学成分与物理性质见表 1.1。

表 1.1 普通硅酸盐水泥化学成分与物理性质

化学成分							密度	比表面积 $/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	烧矢量 $/\%$
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O			
64.7	22	5.2	3.0	1.5	2.0	0.29	3.16	28.2	1.0

(1) 硅酸盐水泥熟料的矿物组成

硅酸盐水泥熟料主要由 4 种矿物组成,其名称、分子式和含量如下:

硅酸三钙: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简称 C_3S), 含量 36% ~ 60%;

硅酸二钙: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简称 C_2S), 含量 15% ~ 37%;

铝酸三钙: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (简称 C_3A), 含量 7% ~ 15%;

铁铝酸四钙: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (简称 C_4AF), 含量 10% ~ 18%。

前两种矿物称硅酸盐矿物,一般占总量的 75% ~ 87%;后两种矿物称熔剂矿物,一般占总量的 18% ~ 25%。硅酸盐水泥熟料除上述主要组成外,尚含有少量游离 CaO 、游离 MgO 及 Na_2O 和 K_2O 。因而当其与水和后,水泥粒子会立即与水反应,形成含有多种离子的溶液,水泥浆溶液中的主要离子有: Ca^{2+} , OH^- , $[\text{SO}_4]^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ 等,其溶液中离子组成依赖于水泥中的各组成及其溶解度,而其溶液的离子组成反过来又深刻影响熟料矿物的水化率。硅酸盐水泥水化不同于熟料单矿物水化的另一个特点是,不同矿物彼此之间对水化过程要产生影响,例如:

在有少量 C_3S 的条件下, C_2S 的水化速率要比其单独存在时水化速率慢些, 这可能是由于 C_3S 水化析出了 $Ca(OH)_2$, 有利于液相中 $Ca(OH)_2$ 高度的饱和度的形成及其成核和晶体长大, 因而有利于缩短 C_2S 诱导期而加快其水化作用。

由于各矿物单独水化时所表现的特性各不相同, 所以改变各种矿物相对比例, 水泥的性质将产生变化。所谓不同的硅酸盐水泥, 即为所含 4 种矿物成分比例不同的水泥, 如提高 C_3S , C_3A 的含量可以制得快硬硅酸盐水泥; 提高 C_2S , C_4AF 的含量可以制得水化热低的低热矿渣硅酸盐水泥。

(2) 硅酸盐水泥的水化与凝结硬化

水泥加水拌和后成为可塑的水泥浆, 水泥浆逐渐变稠失去塑性, 但尚不具有强度的过程, 称为水泥的凝结。随后产生明显的强度并逐渐变成坚硬的人造石——水泥石, 这一过程称为水泥的硬化。凝结是人为划分的, 实际上水泥硬化过程是一个连续复杂的物理化学变化过程。

将水泥加入水中搅拌后, 其颗粒表面的熟料矿物立即与水发生化学反应, 各组分开始溶解, 形成水化物, 放出一定热量。固相体积逐渐增加, 水泥是多矿物的集合体, 各矿物的水化会互相影响, 熟料单矿物的水化反应式如下:



硅酸三钙

水化硅酸钙

氢氧化钙



硅酸二钙



铝酸三钙

水化铝酸三钙



铁铝酸四钙

水化铁酸一钙

水泥熟料中 C_3A 水化速率最快, 其次为 C_3S 和 C_4AF , C_2S 水化最慢。

硅酸三钙水化生成水化硅酸钙(C-S-H), 它不溶于水, 并以胶体微粒析出, 逐渐凝聚成为水化硅酸钙(C-S-H)凝胶, 生成的氢氧化钙在溶液中达到饱和, 呈六方板状晶体析出。水化铝酸钙为立方晶体, 在氢氧化钙饱和溶液中, 其一部分还能与 $Ca(OH)_2$ 进一步反应, 生成水化铝酸四钙六方晶体。因水泥中掺有少量石膏, 生成水化铝酸钙会与石膏反应, 生成高硫酸铝酸钙($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$)针状晶体(钙矾石), 石膏完全消耗后, 部分转变为水化铝酸钙($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O$)结晶体。

如果忽略一些次要和少量的成分, 则硅酸盐水泥与水作用后, 生成的主要水化矿物为: 水化硅酸钙和水化铁酸钙凝胶、氢氧化钙、水化铝酸钙和水化硫铝酸钙晶体。在完全水化的水泥中, 水化硅酸钙约占 70%, 氢氧化钙约占 20%, 钙矾石和单硫型水化硫酸钙约占 7%。硅酸盐水泥的凝结硬化过程如图 1.1 所示。

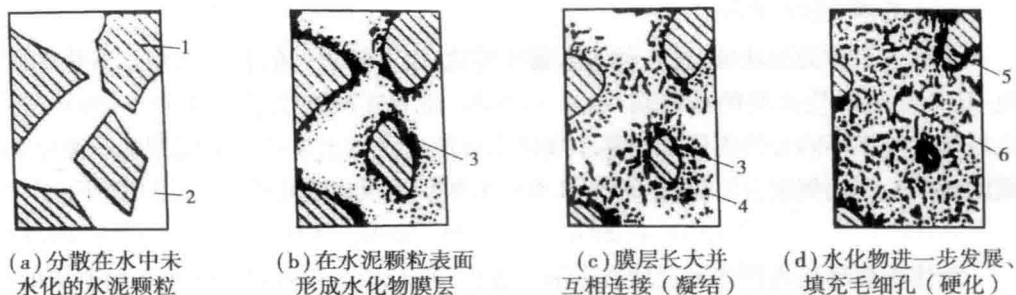


图 1.1 水泥凝结硬化过程示意图

1—水泥颗粒;2—水分;3—凝胶;4—晶体;5—水泥颗粒的未水化内核;6—毛细孔

水化早期,水泥颗粒表面迅速发生化学反应,于水化几分钟内就在表面形成凝胶状膜层,大约在 1 h 后即在凝胶膜外侧及液相中形成粗短的棒状钙矾石,如图 1.1(b) 所示。

水化中期,约有 30% 的水泥已经水化,它以 C-S-H 和 CH 的快速形成为特征,此时水泥颗粒被 C-S-H 形成的一层包裹膜全部包住,并不断向外增厚,随后逐渐在包裹内侧沉积。同时,膜的外侧生长出细长的钙矾石晶体,膜内侧则生成低硫型硫铝酸钙,CH 晶体在原先充水的空间形成。在此期间,膜层长大并相连,如图 1.1(c) 所示。

水化后期,水泥水化反应渐趋减慢,各种水化产物逐渐填满原来由水所占据的空间,由于钙矾石针、棒状晶体的相互搭接,特别是大量箔片状、纤维状 C-S-H 的交叉攀附,从而使原先分散的水泥颗粒及其水化产物连接起来,构成一个三维空间牢固结合较密实的整体,如图 1.1(d) 所示。

随着凝胶体膜层的逐渐增厚,水泥颗粒内部的水化越来越困难,经过长时间(几个月甚至若干年)的水化以后,除原来极细的水泥颗粒外,多数颗粒仍剩余尚未水化的内核。所以,硬化后的水泥石是凝胶体(凝胶和晶体)、未水化的水泥颗粒内核和毛细孔的组成,它们在不同时期相对数量的变化使水泥石的性质随之改变。

在水泥石中,水化硅酸钙凝胶对水泥石的强度及其他主要性质起支配作用。关于水泥石中凝胶之间产生黏结力的实质,即凝胶体具有强度的实质,虽然至今尚无明确的结论,但一般认为范德华力、氢键、离子引力以及表面张力是产生黏结力的巨大来源,也有认为可能有化学键力存在。

2) 水泥速凝剂

水泥速凝剂是指能使水泥很快稠化的外加剂,如水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)、含铝酸钠的速凝剂(711 型等)。另外,氯化锂($\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锂(Li_2SO_4)等对铝酸盐水泥速凝效果显著。主要使用水玻璃作为硅酸盐水泥的速凝剂。

(1) 水玻璃的性质

水玻璃又称为泡花碱,是一种碱金属硅酸盐,由不同比例的碱金属和二氧化硅所组成,最常用的是硅酸钠水玻璃 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$,还有硅酸钾水玻璃 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 等。水玻璃按状态不同分为固体水玻璃和液体水玻璃。固体水玻璃是由磨细的石英砂和碳酸钠按一定比例混合后,在 $1\,300 \sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 熔炉中反应制得的。反应式如下:



液体水玻璃是将固体水玻璃装进蒸压釜内,通入水蒸气使其溶解于水而制成的。水玻璃溶液具有碱性溶液的性质。纯净的水玻璃溶液为无色透明液体,但含杂质的水玻璃时常呈青灰或黄绿等颜色。

水玻璃的组成中,氧化钠和氧化硅的分子比 n 称为水玻璃的模数,一般为 $1.5 \sim 3.5$,它的大小决定着水玻璃的品质及其应用性能。模数低的固体水玻璃晶体组分较多,黏结能力较差,较易溶于水,而模数升高,胶体成分相应增加,黏结能力增大,水玻璃黏度就大,就越难溶于水。

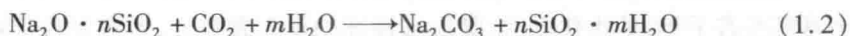
试验选用的水玻璃模数 $n=2.8$,密度 $1\,400\text{ kg/m}^3$,波美度 38, $\text{pH}=12$ 。

水玻璃可以与水按任意比例混合,不同的用水量可以使溶液具有不同的密度和黏度。同一模数的水玻璃溶液,其密度越大,黏度越大,黏结力越强。

水玻璃除了具有良好的黏结性以外,还具有很好的耐腐蚀性,能抵抗多数无机酸、有机酸和侵蚀性气体的腐蚀。水玻璃硬化时析出的硅酸凝胶还能堵塞材料的毛细孔隙,起到阻止水分渗透的作用。

(2) 水玻璃的硬化

液体水玻璃在空气中吸收二氧化碳,形成无定形硅酸,并逐渐干燥而硬化。



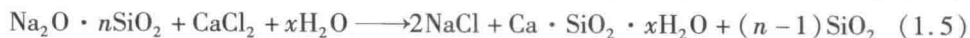
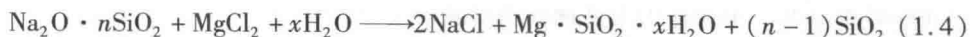
这个过程进行得很慢,为了加速硬化,可将水玻璃加热或加入硅氟酸钠 $\text{Na}_2 \cdot \text{SiF}_6$ 作为促硬剂。水玻璃中加入硅氟酸钠后发生下述反应,促使硅酸凝胶加速析出。

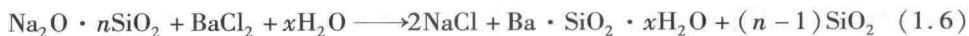


硅氟酸钠的适宜用量为水玻璃质量的 $12\% \sim 15\%$,如果用量过少,不但硬化速度缓慢,强度降低,而且未经反应的水玻璃易溶于水,因而耐水性差;但若用量过多,又会引起凝结过速,使施工困难,且渗透性大,强度也低。

(3) 水玻璃与黏土(膨润土)的反应

水玻璃是一个不稳定系统,有析出硅胶的固定倾向,它在水中极易水解。水玻璃水解后呈碱性,当其与泥浆中的黏土或膨润土相遇后,能与黏土或膨润土中的碱土金属反应,生成一种碱金属水合硅酸盐和二氧化硅凝胶,反应式如下:

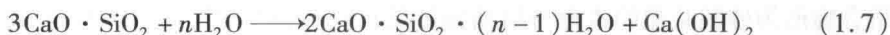




二氧化硅凝胶与水合硅酸盐被充填于土的颗粒之间,会提高黏土和膨润土颗粒间的胶结力,使固化灰浆硬化加强,达到提高固化灰浆强度的目的。

(4) 水泥与水玻璃的反应机理

水玻璃加入后会立刻与水泥水化时产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生强烈反应,生成大量硅酸钙并析出二氧化硅胶体,从而使水泥迅速凝结硬化,反应式为:



反应中生成的 NaOH 进一步促进了水泥水化,生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 则加速了反应的进行。水玻璃与氢氧化钙之间的反应是较快的,随着反应过程的进行,胶质体越来越多,强度也越来越高。所以,水泥-水玻璃浆液的初期强度主要是水玻璃与氢氧化钙的反应起主要作用,而后期强度主要是水泥本身水化起主要作用。

3) 水泥减水剂

水泥减水剂又称为水泥分散剂、塑化剂或减阻剂等。常用的普通减水剂有木质素磺酸盐(木钙)、羟基羧酸盐、多元醇聚氧乙烯烷基醚类等;高效减水剂有 β -萘磺酸盐甲醛高缩聚物(俗称 NUF-5)、磺化三聚氰胺水溶性树脂和 x404 等。

减水剂是一类具有表面吸附活性的低分子有机物,它吸附到水泥颗粒表面,阻止水泥颗粒因聚结而形成网状结构,减少了被水泥颗粒网状结构包围的水,改善了水泥颗粒与水接触的水化条件,提高了其流动性。因水泥水化充分,最终减水剂还能提高水泥结石体的抗压强度。减水剂加量应严格控制,如木钙加量不应超过 0.4%,NUF-5 的合理加量为 0.3%~0.5%;否则,加量过多,会影响水泥结石体早期强度的提高,甚至出现严重缓凝的现象。

由图 1.2 及图 1.3 可以看出,当 NUF-5 掺量为 0.50% 时,水化温升曲线及放热速率曲线与对比样相差不多,水化放热量 $Q(1d)$ 、 $Q(3d)$ 略高于对比样。随着掺量增大,

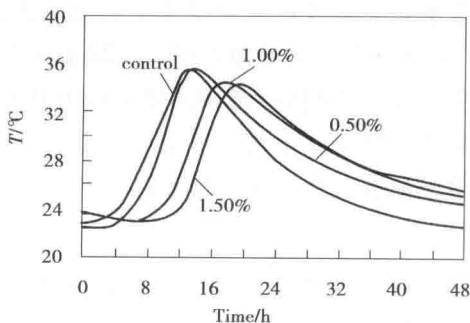


图 1.2 NUF-5 水化温升的影响

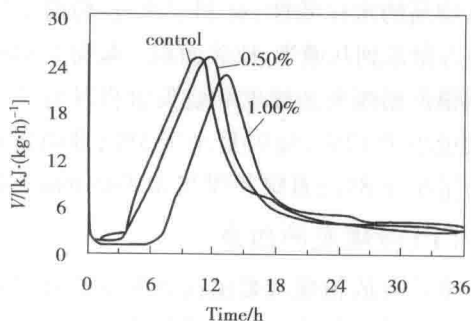


图 1.3 NUF-5 对放热速率的影响

NUF-5 延缓了水泥水化放热,诱导期延长,放热峰出现时间滞后,水化最高温度及最高放热速率降低,相应的水化放热量 $Q(1d)$ 、 $Q(3d)$ 也相应减小。

4) 水泥交联早强剂

(1) 硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3]$

硫酸铝促凝早强作用:与水泥中铝相或铁相形成了能够促凝的复杂化合物,这些络合物能为硅酸盐相的水化与结晶提供晶核;与水化产物 $Ca(OH)_2$ 形成络合物,能显著地加速反应;加速 C_3A 的水化,及水化物与石膏反应生成钙矾石的过程;在 C_3S 水化表面上吸附形成的络合物,促进水化反应,起到催化剂作用;生成了 C_4AH_{13} 水化物,取代了 C_3AH_{16} 水化物,以及提高了其强度;早强剂改变了液相 pH 值,这会促进硅酸盐相的水化;早强剂的存在加速了水泥组分的溶解,使反应加快。

硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3]$ 交联作用:它能对泥浆中的聚丙烯酰胺和水解聚丙烯腈起到交联凝结作用,保证了墙体的柔韧性。

(2) 硫酸钠 (Na_2SO_4)

硫酸钠(即元明粉,俗称芒硝)为白色粉末, Na_2SO_4 很容易与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 作用生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 化学反应式为:



$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的比表面积大于 $Ca(OH)_2$, 这将加速钙矾石形成的过程。硫酸钠的适宜掺量为 0.5% ~ 2.0%, 应严格控制最大掺量,超掺将导致防渗墙水泥结石体后期膨胀开裂、强度下降等。

5) 粉煤灰

粉煤灰是燃煤电厂中磨细煤粉在锅炉中燃烧后从烟道排出并被收尘器收集的物质,其主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等。粉煤灰通常为球状颗粒、不规则多孔玻璃颗粒、微细颗粒、钝角颗粒和含碳颗粒等,其中前三种颗粒中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较高,具有较高的水化活性,有利于水泥-粉煤灰体系水化。粉煤灰颗粒尺寸变化范围大,从几百微米到几微米,比表面积一般为 $2\,500 \sim 7\,000\text{ cm}^2/\text{g}$,密度为 $2.01 \sim 2.22\text{ g/cm}^3$ 。我国根据粉煤灰的细度和烧失量将其分为三个等级:Ⅰ级粉煤灰,0.045 mm 方孔筛筛余量小于 12%,烧失量小于 5%;Ⅱ级粉煤灰,0.045 mm 方孔筛筛余量小于 20%,烧失量小于 8%;Ⅲ级粉煤灰,0.045 mm 方孔筛筛余量小于 45%,烧失量小于 15%。

(1) 粉煤灰的组成

电厂排放粉煤灰是由大量的球状玻璃珠和少量的莫来石、石英等结晶物质组成的。根据粉煤灰的矿物组成和特性,将其分为高钙粉煤灰和低钙粉煤灰两大类。按《高钙粉煤灰混凝土应用技术规程》(DBJ 08-230-1998)规定,如果粉煤灰的氧化钙含