

92175/75
032073

混凝土速凝剂及早强剂

(增订版)

海洋石油勘探指挥部海洋及油气田工程技术研究所



赠阅 · 请交换
海洋及油气田工程技术研究所

中国建筑工业出版社

混凝土速凝剂及早强剂

(增 订 版)

海洋石油勘探指挥部海洋及油气田
工程技术研究所

中国建筑工程出版社

本书共包括八篇混凝土速凝剂及早强剂的研究报告，主要介绍红星一型速凝剂；用芒硝烧结熟料配成的速凝剂；水玻璃速凝早强剂以及氯化钠与三乙醇胺，亚硝酸钠、二水石膏与三乙醇胺，氯化钠、亚硝酸钠与三乙醇胺三种复合早强剂的组成；速凝和早强效果；速凝和早强机理；对水泥和混凝土力学性能的影响以及在工程实践中的应用。

本书可供混凝土外加剂的研究人员、有关混凝土工程的施工人员参考。

混凝土速凝剂及早强剂

(增订版)

海洋石油勘探指挥部海洋及油气田
工程技术研究所

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米1/32 印张：7 1/4 字数：162 千字

1978年5月增订版 1978年5月第二次印刷

印数：17,701—45,210册 定价：0.54元

统一书号：15040·3108

增订版前言

随着工程建设的日益发展，人们根据工程需要对水泥混凝土性能提出了越来越多的要求。例如，要求用于地下工程的喷混凝土具有速凝性，要求用于抢修工程和某些国防工程的混凝土具有早强性，寒冷地区建筑要求混凝土抗冻，防水工程要求混凝土抗渗，化工设施重视混凝土抵抗化学介质侵蚀的性能，油井工程则希望水泥凝结延缓，并具有不同比重，至于北方海洋工程更要求混凝土兼备抗冻、抗渗和抗化学侵蚀等多种性能。为了满足这些要求，人们从不同途径进行了大量研究试验工作，已经取得不少成效。如采用硬块水泥满足早强要求，用防护涂层解决腐蚀问题，在混凝土中掺入氯化钙以加速强度的发展等等。许多新的工艺方法，如振动压轧成型，真空作业成型，蒸汽养护和蒸压处理等也都是提高混凝土强度，改善混凝土性能的有效方法。

比较上述各种方法，一般认为，采用化学外加剂是改善混凝土性能的最有效方法之一。采用外加剂的优点是不改变水泥的生产工艺，不需要特殊和复杂的生产设备，而且外加剂用量少，效果显著，应用简便，并能保持混凝土所固有的良好性能，故为大家所乐用。

在水泥混凝土的各种外加剂中，以对速凝剂和早强剂的需要最为广泛和迫切。因为广泛用于铁路和公路的隧洞，以及矿山巷道和竖井等地下工程和抢修工程的喷混凝土都要求速凝；而大多数建筑工程，为了增加模板周转，缩短工期，

加速工程进度，要求混凝土早强。所以研究混凝土的速凝剂和早强剂是急生产所急，具有较大的政治意义和经济意义。

因此，自1965年以来，我们就开始了混凝土速凝剂的研究工作。随后又在1966年增设了混凝土早强剂的研究专题。在研究过程中，遵照毛主席“人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来”的伟大教导，发动群众，解放思想，不怕失败，敢于实践，经过数百次反复试验，探索了百余种有机和无机的化学试剂，终于用较短的时间，研制成了几种有效的速凝剂和早强剂。

“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。”速凝剂和早强剂初步研究成功后，我们跨出实验室，深入现场，与生产建设单位一起进行试生产和推广应用。多年来，经过生产实践，证明速凝剂和早强剂这两项研究成果对加速工程建设起到了良好的作用。同时，通过生产实践又促进研究成果更臻完善，并取得了一些理论上的认识。

为总结这一阶段的科研工作，我们撰写了“红星一型速凝剂的研制”、“外界因素对红星一型速凝剂效果的影响及速凝剂的应用”、“红星一型速凝剂在水泥凝结硬化过程中的作用”、“红星一型速凝剂的生产”和“早强剂的研究和应用”等五篇专题论文，汇编成《混凝土速凝剂及早强剂》一书，于1973年由中国建筑工业出版社出版。

此后，我们遵照毛主席“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”的教导，又完成了一些专题研究和专题调查分析，并撰写成“芒硝法立窑生产速凝剂的研究”，“水玻璃速凝早强剂的试验”和“速凝剂

在喷混凝土应用中的若干问题”。其中芒硝法立窑生产速凝剂的研究，是在红星一型速凝剂的基础上进行的，目的在于扩大速凝剂的原料来源，避免与化学工业争碱，并增进喷混凝土的后期强度。这项试研究是与阳泉建筑工程公司协作，组成工人、技术人员和干部的三结合小组共同进行的。在取得实验室数据之后，随即组织试生产获得成功，已于1974年5月经山西省建委和科技局主持鉴定，并确定由阳泉建筑工程公司设厂生产，供应国内使用。

本书自第一次出版后，受到欢迎，这次将原有的五篇和新撰写的三篇一并汇编成册，增订出版，供有关读者参考，并作为研究速凝剂和早强剂的配制、效果、性能、生产及应用等工作的总结，与兄弟单位交流，共同促进水泥和混凝土化学外加剂研究工作的发展。由于我们所做工作不多，水平有限，错误在所难免，欢迎广大读者批评指正。

在研究工作当中，得到了中国人民解放军、生产厂矿、工程建设部门、大专学校和科研机构等有关单位的大力支持和热情帮助，我们谨在此表示衷心的感谢。

还须说明，我们原属中国科学院工程力学研究所，由于工作需要，经上级决定，将原建筑材料研究室建制地划归海洋石油勘探指挥部海洋及油气田工程技术研究所。至于本书内容，则完全是在原单位时取得的科研成果。

今后，我们将在新的工作岗位上，为贯彻抓纲治国的战略决策，为实现四个现代化的宏图，继续奋战科研战线，争取作出新的贡献。

目 录

增订版

前 言

一、红星一型速凝剂的研制	1
(一) 速凝剂品种的探索	2
(二) 速凝剂对水泥石物理力学性能的影响	6
(三) 速凝剂对喷混凝土物理力学性能的影响	11
二、外界因素对红星一型速凝剂效果的 影响及速凝剂的应用	16
(一) 水泥石的性能	17
(二) 影响水泥石性能的若干外界因素	20
(三) 速凝剂对水泥品种的适应性	25
(四) 速凝剂在喷混凝土中的应用	30
(五) 红星一型速凝剂在滑动模板施工中的应用	40
三、红星一型速凝剂在水泥凝结硬化过程中的作用	45
(一) 原材料与试验方法	45
(二) 试验结果与讨论	47
1. 水化速度	47
2. 水化生成物	51
3. 速凝机理的探讨	55
4. 水泥石结构	59
5. 后期强度偏低原因的分析	61
四、红星一型速凝剂的生产	69
(一) 铝氧熟料烧结反应	69

(二) 铝氧熟料的生产工艺	71
(三) 速凝剂的配制	76
五、芒硝法立窑生产速凝剂的研究	77
(一) 原料及原料分析	78
(二) 烧结过程的物理化学原理及配料计算	80
(三) 不同配料对熟料烧结过程的影响	91
(四) 一次烧结与二次烧结的差热分析试验	93
(五) 烧结工艺	98
(六) 一次熟料和二次熟料的比较	105
(七) 用芒硝法烧结熟料配制速凝剂的探索	111
(八) 喷混凝土物理力学性能	125
六、速凝剂在喷混凝土应用中的若干问题	132
(一) 强度问题	132
(二) 收缩问题	136
(三) 耐久性问题	138
(四) 堵水问题	140
七、水玻璃速凝早强剂的试验研究	144
(一) 速凝早强剂的配制	144
(二) 物理力学性能试验	147
八、早强剂的研究及应用	155
(一) 早强剂的组成及其增强效果	156
(二) 关于钢筋锈蚀问题	164
(三) 早强剂对水泥品种的适应性	173
(四) 影响早强剂增强效果的几个因素	183
(五) 早强混凝土的性能	191
(六) 早强混凝土的耐酸碱侵蚀性能	194
(七) 早强剂在蒸养砂浆中的效果	201
(八) 早强剂在工程中的应用	207
(九) 早强剂在水泥硬化过程中的作用	213

一、红星一型速凝剂的研制^①

水泥凝结和硬化过程是比较复杂的。从本质上说，它是水泥矿物进行化学和物理化学反应生成胶体与晶体等过程的综合表现。影响水泥凝结与硬化的因素有外加剂的品种和用量、骨料的组成、加水量、环境温度、搅拌方法，以及养护制度等，而最主要的当然还是外加剂的品种与掺量。最常用的外加剂是某些电介质，其作用在于：提高水泥熟料中个别矿物成分的溶解度；产生胶溶作用；或影响胶体物质凝聚过程等。经验表明，所有碱金属盐类、碱土金属盐类和一些多价金属盐类均能加速水泥凝结和硬化，尤其这些盐类中荷负电的阴离子作用较为明显。此外，外加剂的浓度及水泥品种对水泥的凝结和硬化也有很大影响，同一化学外加剂，在某一浓度下可以促凝，在另一浓度时，则使凝结减缓。因此必须通过试验研究，并经工程实践验证，来确定适合其特定要求的水泥速凝剂。

喷混凝土对速凝剂性能的基本要求是：混凝土凝结速度快，早期强度高，收缩变形小，同时其它性能也要基本上满足工程要求。为了寻求适合于我国情况的经济而有效的速凝剂，我们由单一材料的速凝剂到复合速凝剂，较广泛地探索了一些无机盐类对水泥净浆的凝结作用，对强度和收缩的影

^① 参加工作人员：龚家森、黄其兴、夏明和、李智诚、韩忠普、韩苏芬、徐志华、黄柏宗、施永乐、孙健、杨惠英、林碧玉、刘连胜、崔连敏、周慧麟、杨懋永、郝迎秋。
执笔人：龚家森、黄其兴、李智诚。

响，并用喷混凝土进行了验证。经大量的室内及现场试验，终于制成了能使喷混凝土在2~10分钟内凝结，并能满足喷混凝土其它要求的“115C”速凝剂。1966年12月，国家科委在哈尔滨召开速凝剂科研成果鉴定会，确定：“115C”速凝剂为定型生产的速凝剂，命名为红星一型速凝剂，并建议推广使用。

(一) 速凝剂品种的探索

1. 原材料性能

(1) 水泥为500号普通水泥，其化学成分见表1。

水 泥 化 学 成 分 表 1

水 泥 品 种 \ 化学成分 (%)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	烧失量
普 通 水 泥 (不掺混合材)	20.49	63.66	5.38	4.37	1.27	2.89	1.40

(2) 速凝剂的原料

1) 铝氧熟料——生产氧化铝的中间产物(亦称铝氧烧结块，以AOC表示)，其中含铝酸钠约50%，硅酸二钙约35%，使用时需将块状AOC磨细到与水泥细度相似。

2) 碳酸钠——粉末状，工业品，纯度为98%。

3) 碳酸钾——工业品，纯度为98%。

4) 氯化钠——工业品，纯度为96%。

5) 生石灰——建筑用磨细生石灰。

6) 石 膏——工业品。

7) 氯化钙——工业品。

8) 铝酸钠——化学试剂。

(3) 以铝氧熟料为主的复合速凝剂符号及其主要成分

“115C” ——AOC, Na_2CO_3 , CaO

“115F” ——AOC, Na_2CO_3 , NaF

“200” ——AOC

“205” ——AOC, NaF

“11KO” ——AOC, K_2CO_3

“11NO” ——AOC, Na_2CO_3

“111C” ——AOC, Na_2CO_3 , CaO

2. 试验条件

速凝剂的细度与水泥细度相近。掺入方法分干拌与水拌两种，干拌是将速凝剂与水泥直接混合，水拌是将速凝剂先溶于水中后，再与水泥混合。

因喷混凝土实际水灰比为 0.4 左右，故试验用水泥浆的水灰比取 0.4，试验温度为 20°C ，拌合时间为 10~40 秒钟。速凝剂的掺加量按水泥重量的百分数计算。水泥凝结时间用维卡仪测定。

测定水泥石强度与收缩变形系用 $4 \times 4 \times 16$ 厘米的水泥石试体。成型时取 0.4 水灰比，搅拌 40 秒钟装模，并立即用跳桌方法振动 15 次，成型后 2 小时脱模，四小时后放入 20°C 水中养护。

3. 几种无机盐对水泥凝结时间的影响

硫酸钙 (CaSO_4)

适量的硫酸钙虽能促进水泥凝结，但不能起到速凝的作用。在同样掺量情况下，半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 的促凝作用比二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 优越，并随其掺量的增多而加速，但当掺量超过 5% 以后，速凝效果就不显著。其结

果见表 2。

硫酸钙对水泥凝结时间的影响

表 2

无机盐名称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
		初 凝	终 凝
不 掺	0	5:10'	6:55'
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	4:46'	5:53'
	3	4:33'	5:43'
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1	1:42'	3:50'
	3	1:31'	3:24'
	5	6'	2:54'
	10	6'	2:41'

氯化钙 (CaCl_2)

无水氯化钙的掺量达 4% 时, 已能促进水泥的凝结, 掺量增加后, 凝结也加速。从加速凝结的效果来看, 掺量需在 10% 以上; 当掺量为 12% 时, 水泥能在 4 分钟内到达终凝。掺入氯化钙后, 水泥浆的和易性和保水性都很好, 在凝结过程中, 有明显的发热现象。试验结果见表 3。

氯化钙对水泥凝结时间的影响

表 3

无机盐名称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
		初 凝	终 凝
CaC	4	1:45'	2:4'
	7	3'45"	34'29"
	10	3'17"	4'51"
	12	2'56"	3'42"

碳酸钾 (K_2CO_3)

碳酸钾对水泥的促凝作用随着掺量的增多而加大。但由

于加入碳酸钾后水泥浆的保水性差，有泌水现象，故初凝时间由于掺量增多反而有些延长，掺量超过4%时，水泥凝结时间已变化不大。实验结果见表4。

碳酸钾对水泥凝结时间的影响

表 4

无机盐 名 称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")		无机盐 名 称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
		初 凝	终 凝			初 凝	终 凝
K ₂ CO ₃	0.8	7'42"	> 3小时	K ₂ CO ₃	3	11'43"	43'36"
	1.2	6'38"	2:42'		4	22'	28'20"
	1.4	7'12"	2:19'		5	21'16"	27'
	1.6	9'42"	1:30'		6	22'10"	26'27"
	1.8	8'40"	1:25'				

铝酸钠 (NaAlO₂)

铝酸钠对水泥的凝结影响非常明显，而且还存在一个最优掺量，试验结果表明，掺量介于1.4~1.6%时，水泥凝结最快，3分钟即终凝，而且由初凝到终凝几乎是个突变过程。大于或小于此掺量时，凝结变得缓慢，见表5。

铝酸钠对水泥凝结时间的影响

表 5

无机盐 名 称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")		无机盐 名 称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
		初 凝	终 凝			初 凝	终 凝
NaAlO ₂	1	3'9"	13'20"	NaAlO ₂	1.8	1'31"	5'30"
	1.2	1'13"	4'14"		2.2	1'41"	6'21"
	1.4	40"	2'37"		2.4	2'8"	6'20"
	1.5	1'21"	2'41"		2.6	2'7"	8'55"
	1.6	1'22"	2'29"		3	2'36"	14'54"

铝氧熟料复合剂

以铝氧熟料为主的复合剂对水泥的促凝作用最为有效，

在本试验条件下，一般均在 2 分钟以内达到初凝，十分钟以内达到终凝。结果见表 6。

铝氧熟料复合剂对水泥凝结时间的影响

表 6

复 合 剂 名 称	掺 量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")		备 注
		初 凝	终 凝	
不 掺	0	6:5'	8:5'	试验温度 为 25℃
11NO	2	1'	5'32"	
115C	2.5	1'41"	4'1"	
115F	2.5	1'43"	6'	
205	2.5	1'12"	4'	
111C	3	1'13"	4'19"	
11KO	2	1'38"	5'7"	

根据上述各种速凝剂的试验结果，可归纳为以下几点。

(1) 硫酸钙的速凝效果不显著。氯化钙在掺量很高(12%)的情况下，虽有速凝作用，但高掺量不利于混凝土的耐久性，而且腐蚀钢筋，因此也不是理想的速凝剂。

(2) 铝酸钠对水泥具有速凝效果，其代用品可采用铝氧熟料。

(3) 碳酸钾或碳酸钠以及氟化钠、氧化钙等都是能够进一步加速水泥凝结的复合剂组成成分。

(4) 以铝氧烧块为主体的复合剂是普通水泥有效的速凝剂。

(二) 速凝剂对水泥物理力学性能的影响

1. 速凝剂对水泥强度的影响

水泥浆凝结时间试验表明，对水泥速凝效果比较有效的

速凝剂主要是 NaAlO_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaF 及 AOC 这几种无机盐。因此，首先探索了它们对水泥石强度的影响，试验结果见表 7。

几种无机盐速凝剂对水泥石强度的影响

表 7

速凝剂 名称	掺量 (%)	抗折强度(公斤/厘米 ²)				抗压强度(公斤/厘米 ²)			
		1天	3天	7天	28天	1天	3天	7天	28天
不掺	0	25	48	60	106	90	180	326	554
NaAlO_2	0.8	21	48	73	90	67	250	497	641
	1	21	55	63	75	50	244	415	506
	1.2	31	58	66	73	92	233	447	494
K_2CO_3	0.5	27	55	71	88	125	218	330	367
	1	48	69	81	83	162	244	334	378
	2	51	56	74	81	162	232	310	394
NaF	2	29	45	58	75	98	178	230	384
	4	61	66	56	36	199	230	213	264
	6	39	46	—	29	175	212	—	224
Na_2CO_3	1	44	48	79	108	133	248	320	438
	2	45	62	73	97	130	179	284	414
	4	59	67	70	87	192	192	274	450
	6	58	63	69	62	204	204	216	334
AOC	2	7	16	—	48	16	29	—	663

由表 7 可以看出：

(1) 铝酸钠掺量在 1% 以下时，对水泥石的早期强度不利，但却使 3 天和 7 天的强度有明显的提高，28 天强度也高于不掺者。提高掺量到 1.2% 时，凝结加速，并使 1 天强度有所提高，但 28 天强度低于不加者。因此，从对后期强度的影响来看，掺入量以不大于 1% 为宜。

(2) 加入 2% 铝氧熟料时, 对水泥石的早期强度有不利影响, 但却使 28 天的抗压强度有明显的提高。

(3) 水泥中掺入 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 时, 1 天与 3 天强度均有显著提高, 但 28 天的强度则比不加者低, Na_2CO_3 的掺量为 6% 时, 28 天强度比不掺者低 40%。因此, 单独使用 Na_2CO_3 为速凝剂是不理想的。

(4) 氟化钠能显著提高水泥石的 1 天强度, 但对 28 天强度有不利影响, 尤其当掺量较高时, 表现更为明显。

鉴于上述五种无机盐速凝剂中, K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaF 对水泥石早期强度虽有显著提高, 但对后期强度有不利影响, 而 AOC 对提高早期强度不利, 却能使水泥石后期强度有较大的增长, 为了能取长补短, 采用复合剂是适宜的。为此, 我们制取了六种配方的复合剂为速凝剂, 进行水泥石强度试验, 试验结果列于表 8。

复合速凝剂对水泥石强度的影响

表 8

复合速凝剂名称	掺量 (%)	抗折强度 (公斤/厘米 ²)				抗压强度 (公斤/厘米 ²)			
		4 小时	1 天	3 天	28 天	4 小时	1 天	3 天	28 天
不 掺	0	—	10	24	98	—	24	82	456
11NO	2	5	24	40	82	9	70	142	390
11NO	2.5	8	28	47	64	18	80	180	323
115C	2.5	6	24	42	83	11	77	167	350
115F	2.5	7	23	41	81	11	67	178	364
205	2.5	6	21	51	83	10	70	246	351
111C	3	6	17	37	72	13	55	161	291
11KO	2	6	24	45	85	11	77	147	388

从表 8 的试验结果可以看出:

(1) 使用复合速凝剂, 确实达到了取长补短的效果。

以铝氧烧结块为主，再加入 Na_2CO_3 和 NaF 时，可减少铝氧熟料对水泥早期强度的不利影响。

(2) 以 AOC 为主体的复合速凝剂对水泥石的早期强度有较大的提高，1 天强度约提高 1~2 倍，3 天强度提高一倍，但对 28 天强度略有降低。

(3) “11NO” 速凝剂的掺量变化对水泥石的初期强度影响很大，掺量由 2% 增加至 2.5% 时，初期强度（4 小时）增大一倍，但至后期（28 天）强度却不及前者。

(4) 采用 “11NO” 与 “11KO” 时，水泥石早期和后期强度基本上是一致的，但因 Na_2CO_3 比 K_2CO_3 价廉且易采购，故采用 Na_2CO_3 更有实际意义。

在表 8 里，已经看到速凝剂掺量对水泥石强度的影响，不同速凝剂均有其最适宜的掺量，在这里我们找出了 “115C” 速凝剂的最佳掺量。顺便也比较了水灰比对它的影响。

试验采用 500 号普通硅酸盐水泥，不同掺量的 “115C” 速凝剂对水泥石强度影响见表 9。

不同掺量的 “115C” 速凝剂对水泥石强度的影响 表 9

速凝剂 名称	掺量 (%)	凝结时间 (时:分'秒")		抗折强度 (公斤/厘米 ²)				抗压强度 (公斤/厘米 ²)			
		初凝	终凝	4 小时	1 天	3 天	28 天	4 小时	1 天	3 天	28 天
不 掺	0	6:5'	8:5'	—	10	24	98	—	24	82	456
115C	1.5	1:50'	3:15'	2.4	7	24	78	2.3	19	70	280
115C	2.5	1'57"	5'36"	6	24	42	83	11	77	168	350
115C	4.0	1'17"	40' 5"	5.0	28	45	87	10	69	114	255
115C	6.0	2'37"	32'34"	4	26	37	74	8	61	112	208

试验结果说明，“115C” 速凝剂对水泥石有较好的早