

混凝土外加剂的研究 及应用资料汇编

建材研究院技术情报中心文献服务室

一九八八年五月

混凝土是土木、建筑、水利以及许多工程中使用得十分广泛的材料。随着科学技术的不断发展，对混凝土的各方面性能就会不断地提出各种新的要求。如何来满足这些要求，可以有多种途径，而使用混凝土外加剂则是其中的一种效果比较显著，技术上又不太复杂，经济上还比较合算的手段。因而，近几年来国内外都在大力推广应用各种类型混凝土外加剂。目前，混凝土外加剂已逐渐成为混凝土中不可少的一种有用组分即第五组分。

在此基础上，我们由收集的大量文献资料中选出数篇关于混凝土外加剂在建筑施工中的应用文章汇编成册，供有关读者参考。

建材院情报中心

文献服务室

高俊成整理

一九八八年五月

目 录

1、我国混凝土外加剂的现状与前景.....	1
2、重视混凝土外加剂应用技术研究.....	6
3、缓凝剂及缓凝减水剂国内外应用概况.....	9
4、日本混凝土外加剂的新动向.....	17
5、混凝土外加剂的推广与应用.....	21
6、UNF系列混凝土减水剂的性能及应用.....	34
7、CRS减水剂及其应用.....	43
8、复合减水剂在普通混凝土、自应力混凝土 中的应用.....	50
9、混凝土减水剂的应用.....	59
10、YNZ早强型混凝土减水剂的研究与应用.....	64
11、ZM混凝土早强剂的试验和施工应用.....	83
12、JM ₁ 缓凝减水剂的研制和应用.....	93
13、砂浆复合防冻剂研究与应用.....	104
14、ZB—3型防冻外加剂的试验和应用.....	109
15、JKD—1型混凝土早强抗冻剂的应用.....	115
16、LD型混凝土防冻剂的研究与应用.....	118
17、NG减水早强剂的特点及其在工程中的应用.....	131

我国混凝土外加剂的现状与前景

北京建筑工程研究所 冯 浩

一、前景

(一) 产品及品种

1975年我国外加剂产量不足千吨, 到1984年年产量已达5.5万吨, 十年间增加了几十倍。

我国的外加剂绝大多数为各种混凝土减水剂, 产量约4.8万吨, 占87%; 防冻剂0.5万吨, 占9%; 其余为各种特定性能的外加剂, 占4%左右。

我国目前生产的外加剂大致可分为6类: 减水剂(包括普通、早强、高效、缓凝等品种) 103种; 速凝剂7种; 引气、消泡剂2种; 防冻剂7~10种; 膨胀、防水剂; 砂浆外加剂6种。在减水剂中, 高效减水剂占50%以上, 其中2/3是以萘为原料合成的, 其他类型外加剂较少。

(二) 产地分布

据粗略统计, 国内批量生产固定品种的外加剂生产厂家有65个, 加上新建成的或试产的共有80家。其中, 沿海省份、直辖市40家, 安徽、湖北、山西18家, 西南和西北地区只有7家。还有约1/4的省份没有外加剂生产厂家。新建成的生产厂也主要分布于沿海各省。目前产量最大的是江苏省, 年产各类外加剂1万吨。

(三) 市场情况

混凝土外加剂出现在我国市场上的历史不过十三、四年。过去没有归口主管单位，产品也从未列入国家计划，生产靠市场调节。从总体看，目前产销基本平衡。普通减水剂销路较好，尤其高质量の木钙减水剂，近两年是短线产品。高效减水剂略呈长线，近两年销售量增加不大。以普通减水剂为基础的复合早强减水剂供应不足。其他外加剂品种中，抗冻剂产量增长最快，高效能的抗冻剂属于俏货，每到冬季总是供不应求。

影响市场扩大的因素很多。一是经济原因。目前混凝土外加剂的毛利一般不到20%。这在化工产品中是较低的，因而影响厂家扩大生产的积极性。二是化工原料价格普遍上涨30%左右，导致外加剂售价提高，这对扩大外加剂市场有较大影响。三是水泥供应虽然紧张，可又没有有效的规定和相应的经济政策，鼓励应用外加剂以节约水泥。这就使得外加剂的大面积推广应用缺少动力。

此外，一些技术上的原因也对外加剂市场的扩大有影响。

(四) 原料资源

混凝土外加剂的主要原料分为两大类：工业原料与工业和农业生产的残渣或副产品。

使用纯工业原料为主的，一般为高效减水剂、特种性能外加剂等。有的原料短缺，如工业萘，计划内产品用来生产苯酐（的确良的主要原料）。计划外产品的价格不断上浮，不仅使以萘为主要原

料的减水剂成本大大提高，且使扩大减水剂生产也存在严重困难。过去几年靠进口萘来维持一部分生产，1985年国家对萘的外汇补贴取消，市场价格迅速上涨。这部分减水剂今后的生产将会遇到一定困难。作为抗冻和阻锈剂主要成份的亚硝酸钠也存在同样的问题。有的工业原料虽有国产的，如四川化工厂生产的密胺树脂，但由于价格高，导致以它为原料的高效减水剂价格也高，影响销路。

以工业和农副业的副产品或残渣作原料的，多为普通减水剂或外加剂。目前这部分产品调价幅度较小，市场前景较广阔。进一步深入发展，扩大利用面和提高产品性能是主攻方向。

总的说来，以纯工业产品为原料的外加剂市场受到调价和原料不足的影响，今后只能稳步发展。以残渣和副产品为主要原料的外加剂，是今后发展的主要方向，前景广阔。但要注意，成本不能提高很多，而性能应进一步提高。

(五) 引进方向

常州硅酸盐厂引进奥地利一家公司的200多个配方及主要设备，已有部分品种试产。目前还有5家正在或准备引进国外技术。据了解，所引进的一般均非具有特色或国内市场严重短缺的品种。产品没有明显的优势。能否迅速打开市场，是否具有强大竞争力，目前还不能肯定。

二、前景

外加剂生产的发展。与水泥用量的大小密切相关。在城市建设

中，由于墙体改革和高层建筑的增多，水泥用量成倍地增长。如北京市1976~1983年高层建筑竣工面积353万平方米，相当于1975年前25年的3.6倍。换句话说，仅高层建筑外加剂潜在市场就扩大3倍多。港口和水坝等水工建设数量的增加，公路道桥建筑的迅速发展，也使外加剂市场急剧扩大。近十年，农村建设越来越多地使用水泥和混凝土，也扩大了外加剂的潜在市场。

市场的扩大将推动生产的发展。我认为，在五年左右，外加剂的产量可能翻番，达到年产10万吨左右。其中，抗冻剂将增长得最快。到1990年年产量可望增到2万吨以上，即增长4倍。由于石砚造纸厂的万吨级生产线将在今年投产，普通减水剂（木质素磺酸钙）总产量至少将增长一倍。但高效减水剂和其他外加剂的前景就没有这样乐观。

三、关于技术路线的建议

在产品结构方面，今后五年内应大力发展普通减水剂，并在单一组分的基础上发展复合剂。还要发展短线品种，如各种防冻剂，性能好的缓凝剂，适合轻骨料混凝土使用的粘结复合外加剂等。在高效减水剂方面，根据原料供应状况，应停止发展以工业萘为原料的减水剂，适当发展用密胺树脂为原料或以其他原料，如脱萘油、杂酚油及石油系产物为原料的高效减水剂。

在品种方面还应多样化。适合轻骨料混凝土使用的外加剂，以及复合型普通减水剂，在国内无商品生产。

我国西部地区。将是外加剂的广阔市场。在该地区，建议首先发展减水剂和抗冻剂（以此类产品为主，兼生产其他品种）；可以安排填补空白和短缺产品的引进项目。引进项目建成后，应当成为骨干企业。

重视混凝土外加剂应用技术的研究

苏州混凝土水泥制品研究院 许 斌

混凝土外加剂在工业发达的国家获得迅速发展与广泛应用，已成为混凝土中不可缺少的第五种成份。但在我国，外加剂使用还不广泛。其原因是应用技术的研究不够深入，产品没有系列化，复合型多用途的外加剂品种极少。我们必须进一步重视外加剂应用技术的研究；逐步实现产品系列化和生产厂布局合理化；提高产品质量；稳定价格等。为此，特提出建议如下：

一、充分认识应用外加剂的意义

试验与生产实验都证明：在混凝土中恰当地应用外加剂，可节省水泥10~25%，可缩短蒸养周期 $1/3 \sim 1/2$ ，节省能耗，提高产量；可提高混凝土强度，改善其耐久性；可改善混凝土的施工条件，减轻劳动强度；可扩大混凝土的使用范围，为混凝土在海底工程、高层建筑及核工程中使用提供条件。

二、逐步实现外加剂生产厂的布局合理化

我国外加剂主要产地在沿海与东北等省市；而西南、西北，如青海、宁夏、河南等省几乎是空白。因此，建议国家或地方投资的新建厂，应优先考虑空白地区。新建的外加剂厂，规模不宜过大，但灵活性要大，以适应产品生产多样化的需要。

三、重视应用技术的研究

随着外加剂推广应用工作的展开，发现每一种外加剂，在某一、二种混凝土工程或混凝土制品生产中使用，特别有效；而对有些工程使用则效果甚小或无效，甚至有害。如木质素磺酸钙，用于自然养护的混凝土中，节省水泥效果较好，但用于蒸养混凝土构件，保持原有生产工艺，结果使混凝土构件表面膨胀、酥松，强度降低，构件报废。对于蒸养混凝土，较适宜的外加剂应是能促进混凝土初期结构强度迅速提高，而后期强度不降低的外加剂。因此，对每一工程、每种混凝土制品应用外加剂技术的研究，是十分重要的，这是能否广泛用好外加剂的技术关键之一。

四、研究新品种，促进外加剂产品系列化

在推广应用外加剂中，当外加剂不可选择时，要使用好混凝土外加剂，必须改变原有生产工艺；或根据工艺特点与应用目的，提出新品种外加剂的研究。前者难度较大，它涉及到有关设备和工艺制度的改进等，而后者比较容易实现。

如水泥电杆的生产，目前多数采用离心工艺，虽然混凝土坍落度较大（4~6厘米），但在离心脱水过程中，可减少20%左右的水份，使混凝土密实高强。如对这种制品使用现有的减水剂，并不理想（因减水剂增加混凝土粘性，不利于机械脱水），必须根据水泥电杆生产工艺，研制出使混凝土粘性小，便于离心机械脱水，早期强度发展快的非电介质的新品种外加剂，才有可能在电杆生产

中得到广泛有效的应用。因此，要使商品混凝土迅速发展，离不开使用合适的外加剂。而要使外加剂在各种混凝土工程 and 不同混凝土制品生产中得到广泛应用，就必须注重新品种外加剂系列化的研究。

缓凝剂及缓凝减水剂国内外应用概况

刘红飞(苏州水泥制品研究院)

缓凝剂是一种能延缓水泥和水之间的反应速率的外加剂。它在许多场合得到了应用。缓凝剂可以使水泥浆、砂浆或混凝土的凝结时间推迟、早期强度有所降低,而对后期强度发展无不利影响。具有缓凝作用的减水剂叫缓凝减水剂。

使用缓凝剂及缓凝减水剂可以延缓混凝土的凝结时间和降低水化热,进而满足某些施工工艺的要求,提高施工质量,主要应用在大体积混凝土、大面积混凝土、大型超静定结构混凝土、炎热气候下施工,固井工程以及某些特殊施工工艺等方面。

有些缓凝剂还可以减少坍落度过快损失。

一、国内外发展简况

早在三十年代,国外已使用亚硫酸盐纸浆废液来改善混凝土的和易性,并发现它具有缓凝作用,开始在一些场合使用,但由于整个混凝土材料的使用面及当时工艺的限制,真正作缓凝剂的外加剂还很少。

1932年K. Winkler 在德国和英国取得专利,使用酒石酸柠檬酸,羟基己二酸等羟基羧酸达到缓凝、减水和增强的作用。

进入五十年代,美国和日本在滑模施工及大坝工程中广泛地使用了普油里缓凝型减水剂。随着研究和应用的深入,人们对缓凝减

水剂的认识逐步加深，美国材料试验协会制定了ASTMC—494化学外加剂标准后，人们对减水剂和控凝剂有了清楚的概念。美国材料试验协会1959年综合了以美国为主的当时各方面的应用经验，编辑出版了减水剂及控凝剂对混凝土性能的影响的论文集，促进了缓凝剂的应用。

六十年代后，以多糖或改性物为基础的减水剂及控凝剂逐步开始使用。市售外加剂主要包括木质素磺酸盐、羟基羧酸盐和糖类，另外还有一些辅助性有机物或无机物成分。

近年来，日本等国又出现了超缓凝剂，它可以在24小时甚至36小时内通过调整掺量来控制混凝土的凝结时间，而对混凝土的强度等性能无不利影响，后期强度发展迅速。它的使用给新的施工工艺的开发利用带来了活力，使施工的管理和组织更方便有效，使缓凝剂的应用更广，效果更佳。

国内在五十年代已有单位用纸浆废液作外加剂来改善和易性，减少水化热，先后用于三门峡，新安江大坝工程，官厅水库，武汉长江大桥等工程中。广西建筑公司等五十年代末用甘蔗加工后的废糖蜜加石灰制得糖蜜缓凝减水剂，用于工业建筑，随后糖蜜减水剂在水工混凝土中开始应用，以甜菜糖蜜制作的糖蜜减水剂在缓凝效果上更为强烈。进入七十年代后，木质素磺酸盐、糖蜜减水剂、柠檬酸、磷酸盐、锌盐、半纤维素等缓凝剂及缓凝减水剂在泵送砼、大体积砼滑模等施工中应用取得了较好效果，其中使用量最大的是

木钙和糖蜜减水剂 许多单位就木钙和糖蜜减水剂等缓凝减水剂对部分水泥不适应等应用技术方面的问题进行了研究,探讨了缓凝机理,纠正了人们通常认为糖蜜减水剂主要成份是己糖二酸钙的观点。

与国外发达国家相比,我国的缓凝剂及缓凝减水剂产品及应用范围还有一定差距。产品质量受原材料、加工工艺等影响波动较大;从缓凝效果上看,缓凝时间较短,且不易控制,掺量大时缓凝时间过长,易造成混凝土强度低,出现质量事故,有些缓凝剂如柠檬酸单独使用时对混凝土的泌水、干缩等性能有所影响;作为商品生产销售的缓凝剂与缓凝减水剂较少,许多缓凝剂是使用单位自己配制或直接买来的化工产品,使用盲目性大,生产条件差;应用还不够广泛,一些较宜于使用缓凝剂或缓凝减水剂的场合还未使用。

二、常用的缓凝剂及缓凝减水剂

缓凝剂及缓凝减水剂品种较多,按化学成分可分为:

- 1、木质素磺酸盐,如纸浆废液、木钠、木钙等。
- 2、木质素磺酸的变态和衍生物及盐。
- 3、羟基羧酸及盐。如酒石酸、柠檬酸,酒石酸钾钠等。
- 4、羟基羧酸的变态和衍生物及盐。
- 5、糖类如葡萄糖、蔗糖化钙、葡萄糖酸钠等。
- 6、多羟基碳水化合物如多元醇。
- 7、无机物,如硼酸及盐、磷酸盐、氧化锌及锌盐。硅氟化物。
- 8、其它。某些有机酸及盐、胺盐及衍生物。

国外常用的有：木质素磺酸盐及变态物、羟基羧酸盐、糖类、磷酸盐、硼酸盐、硅氟化物，如苏联的CC6、美国的普油里3LR，英国的ComPlaStR，CormixR，日本的麦地—150R，桑弗罗R等。

国内常用缓凝剂有：酒石酸、柠檬酸及盐、磷酸三钠六偏磷酸、锌盐等、常用缓凝减水剂有：

1、本质素磺酸盐。如开山屯化纤厂生产的木钙、广州造纸厂的MY，四川的JM—II、福建漳平造纸厂的BN—1，减水率8~15%，延缓凝结时间1~3小时，引气量较大。在我国的缓凝减水剂产品中木质素磺酸钙用量最大。

2、糖蜜及转化糖减水剂。主要有浙江泰安糖厂的ST减水剂，广西贵县糖厂的TF，水电部第十二工程局施工科研所的PT缓凝减水剂、山东平阴县混凝土外加剂厂的TG，一些使用单位也自己配制糖蜜减水剂，减水率8%左右，缓凝2—4小时，主要用于大体积混凝土，滑模施工等场合。

3、腐殖酸减水剂。主要成分为磺化腐殖酸钠。如北京的长城牌，新疆的天山牌。有一定缓凝作用和引气性，使用量还不多。

4、3FG—2型。由TF和栲胶废渣碘化物为主剂的复合缓凝减水剂含有木质素磺酸盐和衍生物，部分有机酸和糖类，具有减水、引气、缓凝等功能，消除了3FG型中TG与六偏磷酸钠易结合成沉淀的弊端，适用于水工混凝土。

5、萘磺酸盐类缓凝减水剂。如河北水利工程局外加剂厂生产的DH₂等，有较大的减水增强效果。

另外，还有用农作物水解得到的以羟基羧酸钠为主的缓凝减水剂HC、SWR等。

我国的混凝土外加剂质量标准还未正式实施，一些外加剂标准中有关缓凝剂和缓凝减水剂部分见下表。

《混凝土减水剂质量标准 及试验方法》JGJ 56-84		《混凝土外加剂标准》 报批稿(合格品)		美国 ASTM C 494 混凝土外加剂标 准 D 型	日本混凝土化 学外加剂质量 标准 JIS A 6204
缓凝减水剂		缓凝剂	缓凝减水剂	缓凝减水剂	缓凝减水剂
减水率%	≥ 5		≥ 5		≥ 4
泌水率比%	≤ 100	≤ 100	≤ 100		≤ 100
含气量%	≤ 3.0		≤ 4.0		
凝结初	+2: 00~6: 00	+1: 00~3: 30	+1: 00~3: 30	+1: 00~3: 30	+2: 00~+3: 30
时间差	+2: 00~6: 00	≤ +3: 30	≤ 3: 30	+3: 30 以下	+3: 30 以下
抗压强度比%	≥ 100	≥ 90	≥ 100	≥ 110	≥ 105
7 天	≥ 100	≥ 90	≥ 110	≥ 110	≥ 110
28 天	≥ 110	≥ 90	≥ 105	≥ 110	≥ 110
90 天	≥ 110	≥ 90	≥ 100		
6 月					
收缩(三个月)	≤ 0.1mm/m	收缩率比 ≤ 120%	收缩率比 ≤ 120%	收缩率比 ≤ 135%	收缩率比 ≤ 120%