
新型液体无碱速凝剂合成方法及 性能研究

——2010年院青年科技交流

汇报人：马临涛

中国水科院结构材料所（企）
北京中水科海利工程技术有限公司



北京中水科海利工程技术有限公司
BEIJING IWHR-KHL Co.,Ltd

主要内容

- 一、新型液体无碱速凝剂项目简介
- 二、速凝剂的发展及分类
- 三、无碱速凝剂合成
- 四、无碱速凝剂性能研究
- 五、技术推广



一、新型液体无碱速凝剂项目简介

- 液体无碱速凝剂SK-S是水科院支助的院青年专项JJ0917-新型液体无碱速凝剂研发的成果之一。
- 合同期限：2009年4月~2010年12月
- 合同金额：10万元
- 目前合同内容已基本完成。



二、速凝剂的分类及发展

- **1.速凝剂**：是一种非常重要的混凝土外加剂，它能显著缩短混凝土凝结时间，在两三分钟内就可以使之失去流动性并硬化，七八分钟内即可达到终凝，拌和的混凝土早期强度高。
- **2.速凝剂分类**
 - （1）**速凝剂的种类**：按其主要成分分类，大致可分为以下几种：铝氧熟料加碳酸盐系、硫铝酸盐系、水玻璃系。
 - （2）**按照状态和碱含量分为以下四种**：
 - 〈1〉**粉状速凝剂**：缺点碱含量高，混凝土后期强度低，施工粉尘多等。
 - 〈2〉**液体高碱速凝剂**：碱含量4 ~ 8%，混凝土28天强度低。
 - 〈3〉**液体低碱速凝剂**：碱含量2 ~ 4%，1天抗压强度偏低，28天强度损失较小，掺量低2 ~ 3%。
 - 〈4〉**液体无碱速凝剂**：碱含量2%以下，1天抗压强度高，28天抗压强度比 $\geq 100\%$ ，掺量4 ~ 10%。



• 3速凝剂的发展

(1) 国内外速凝剂均经历了以下四个阶段:

<1>**高碱粉体速凝剂**: 该种速凝剂凝结时间可满足要求, 但28天抗压强度比较低, 一般65%左右。

<2>**低碱粉体速凝剂**: 凝结时间和强度可满足要求, 使用中灰尘较大, 只能用于干喷。

<3>**液体低碱速凝剂**: 该种速凝剂早期强度较低, 施工速度较低。

<4>**液体无碱速凝剂**: 克服了以上几种速凝剂的缺点, 早期强度高, 中长期对混凝土强度基本不降低甚至稍有提高, 产品呈中性或弱酸性, 施工中腐蚀小, 可用于最新的湿喷技术。

液态速凝剂是对粉状速凝剂的改良。与粉状速凝剂相比, 液态速凝剂更容易均匀地分散于混凝土拌合物中, 从而可避免硬化混凝土质量波动; 施工过程中更加环保。

液体无碱速凝剂成为速凝剂的发展方向。



(2) 国外速凝剂发展起步较早，目前市场上以液体低碱速凝剂为主，液体无碱速凝剂也有较广泛的使用。

- 日本上世纪80年代早期研制过含碱量较高的液态速凝剂。
- 美国上世纪70年代末期开始了液态速凝剂的研究,早期研制的一般都为碱性速凝剂。90年代后期,美国开始研究无碱液态速凝剂。
- 欧洲各国研制的液态速凝剂较多。上世纪80年代初期,德国研制过碱性液态速凝剂。进入90年代以后,欧洲无碱液态速凝剂迅速发展起来。

(3) 我国粉体速凝剂起步较早，90年代以后我国开始含碱液体速凝剂的研究。但受混凝土施工技术的影响，目前市场上仍以粉体速凝剂为主。近年液体速凝剂应用有所发展。

- 我国无碱液态速凝剂的研究是和无碱粉体速凝剂及有机无机复合型速凝剂的研究同时起步的,但其成分和研制方法迄今尚未见详细报道。

2010年4月在厦门参加外加剂协会第12届年会时，外加剂协会秘书长王玲在工作报告中提到：目前国内市场以粉状速凝剂为主，液体速凝剂中以低碱速凝剂为主，无碱速凝剂应用较少。

2007年国内速凝剂年产量约35.4万吨，生产厂60多家，主要生产厂生产规模大多数在5000吨~6000吨，少数厂达万吨以上。2009年产量达到70万吨以上，但仍以粉体低碱和含碱速凝剂为主，液体速凝剂没有产量统计。但由于无碱液体速凝剂的施工粉尘少、混凝土后期强度高、干缩影响小等优点，目前液体无碱速凝剂成为速凝剂的发展方向。

三、无碱速凝剂合成

• 1、合成路线

- 将原料A、B、C、D以一定比例加入带有温度控制，搅拌器的四口烧瓶，加水，边搅拌边加热至80℃，保温，至原料全部溶解，降温40℃以下，加自治调节剂E，加水调节至40%浓度，得无色透明液体速凝剂，代号SK-S。

• 2、检测方法

- 水泥的凝结时间和砂浆强度：按照JC477—2005《喷射混凝土用速凝剂》检测；
- 未掺速凝剂的水泥砂浆强度：按照GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》；
- 水泥砂浆干缩试验：按照JC/T603—2004《水泥砂浆干缩试验方法》。



四、无碱速凝剂性能研究

- 1. JC477—2005《喷射混凝土用速凝剂》性能基本指标

- 表1 掺速凝剂净浆及硬化砂浆的性能要求

产品等级	试验项目			
	净浆		砂浆	
	初凝时间/min:s ≤	终凝时间/min:s ≤	1d抗压强度/Mpa ≥	28d抗压强度比/% ≥
一等品	3: 00	8: 00	7.0	75
合格品	5: 00	12: 00	6.0	70

- 2. 配方的确定
- (1) 合成部分样品的凝结时间

SK速凝剂部分样品凝结时间



合成样品凝结时间



北京中水科海利工程技术有限公司
BEIJING IWHR-KHL Co., Ltd

• 表1 SK系列速凝剂样品抗折强度及抗压强度比

测试项目 样品编号	1d抗压强度 (MPa)	1d抗折强度 (MPa)	28d抗压强度 (MPa)	28d抗折强度 (Mpa)	28d抗压强度比 (%)
空白砂浆棒	——	——	58.8	8.8	100
SK-S-002	9.8	2.3	32.3	6.2	54.9
SK-S-005	3.5	0.8	58.9	8.1	100.2
SK-S-009	12.4	3.1	31.4	5.8	53.4
SK-S-010	20.0	4.4	58.6	8.4	99.7
SK-S-011	10.9	2.8	29.5	5.7	50.2
SK-S-012	8.1	1.8	60.2	8.1	102.3
SK-S-013	20.5	3.3	30.9	6.3	52.3
SK-S-014	13.1	3.3	34.7	6.4	59.0
对比样品1	8.1	2.0	50.3	9.0	85.5

-
- 所得速凝剂主要物性特点：产品无色透明，溶液pH值3左右，密度为 $1.250\sim 1.336\text{g}/\text{cm}^3$ （和产品浓度有关）、早期强度高，1天抗压强度在掺量8.75%时可达20MPa，远高于JC477—2005一等品的要求。28天抗压强度比高，达到或超过100%。该产品生产设备和工艺简单，生产投资小，产品长期（6个月）保存保持稳定，无腐蚀，无刺激性，对水泥无不良影响。



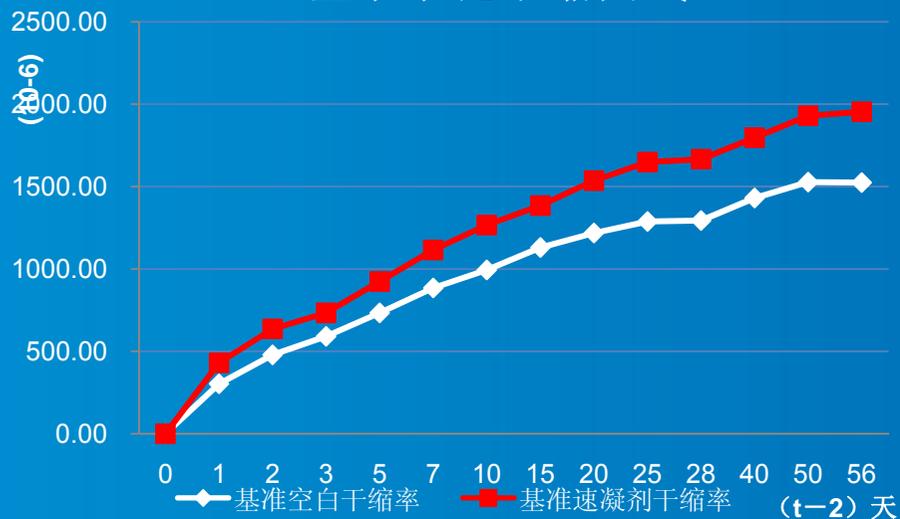
• 3. SK速凝剂的适应性

- 不同水泥掺SK速凝剂的抗折强度及抗压强度比

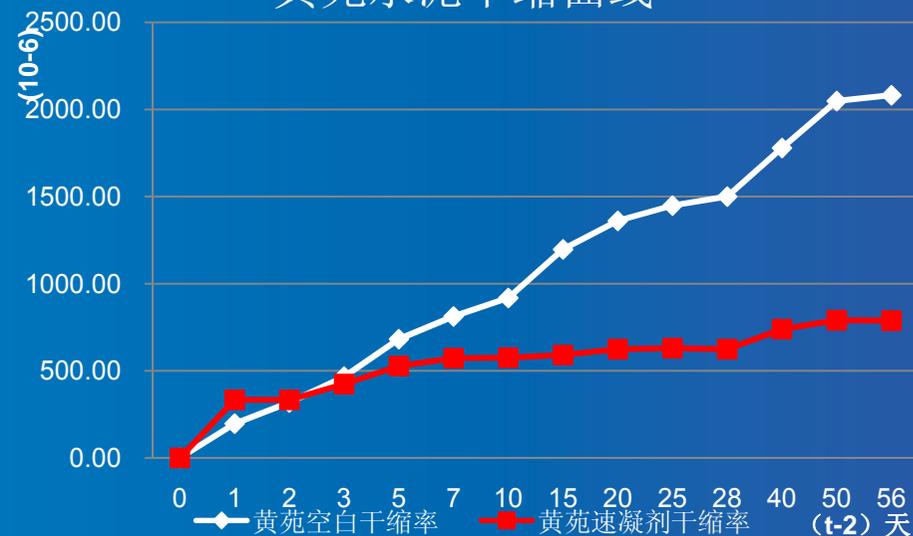
测试项目 样品编号	1d抗压强度 (MPa)	1d抗折强度 (MPa)	28d抗压强度 (MPa)	28天抗折强度 (MPa)	28d抗压强度 比 (%)
JZH	——	——	54.7	9.0	100.0
JZH-SK	22.0	4.8	59.5	8.8	108.8
KSH	——	——	50.9	8.5	100.0
KSH-SK	20.7	4.6	52.1	8.5	102.4
MD	——	——	42.3	7.7	100.0
MD-SK	19.2	4.3	49.1	8.1	116.1
HY	——	——	22.2	6.3	100.0
HY-SK	1.0	0.37	20.7	4.2	93.2

4. 速凝剂对砂浆干缩的影响

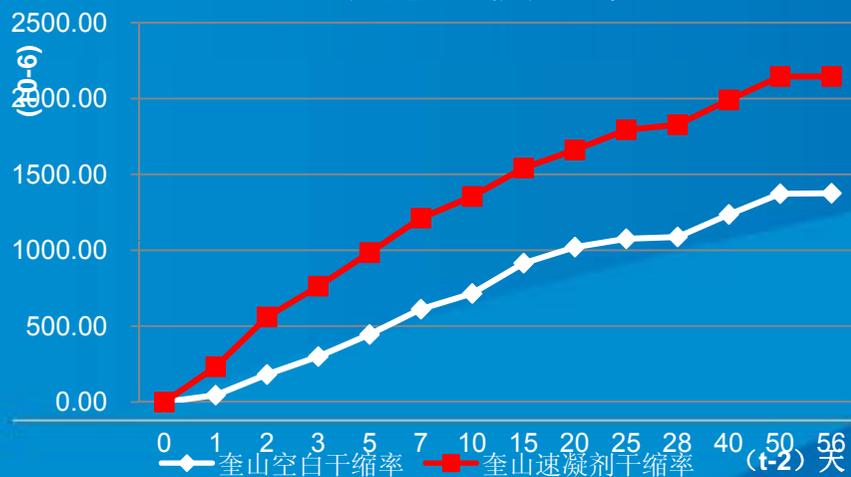
基准水泥干缩曲线



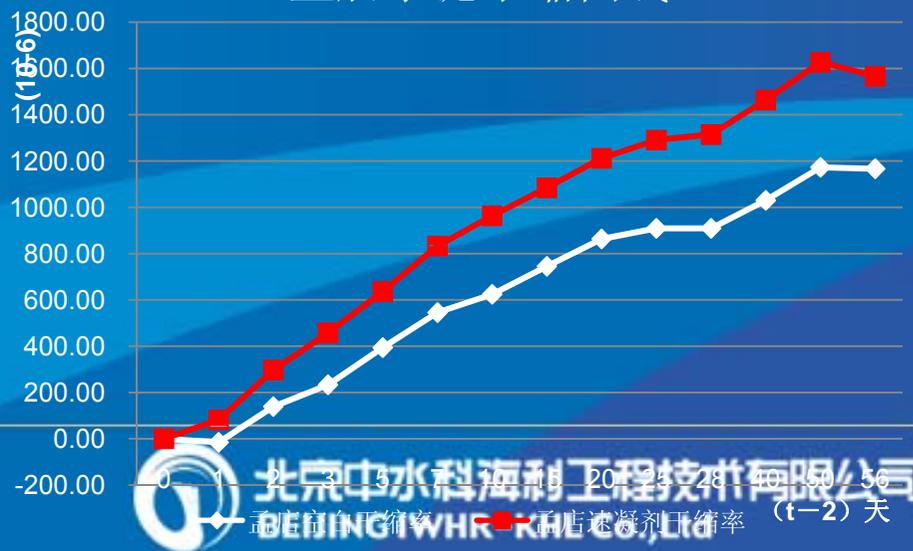
黄苑水泥干缩曲线



奎山水泥干缩曲线



孟店水泥干缩曲线



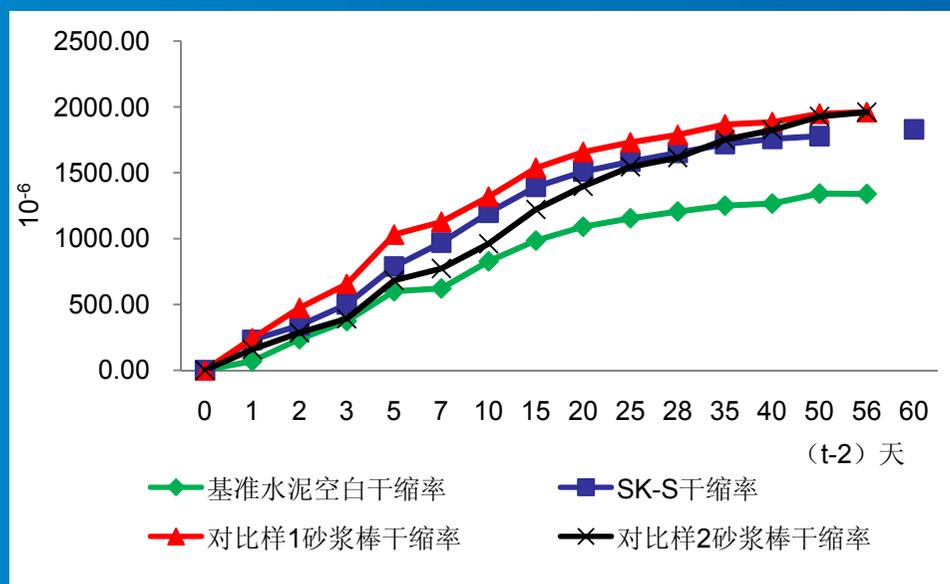
-
- 掺速凝剂后,一般其干缩率有增加的趋势。混凝土产生干缩的最主要原因在于,其内部孔隙水蒸发时引起凝胶体失水而产生紧缩,以及游离水分蒸发而使混凝土系统内的颗粒受到毛细管引力作用而产生体积收缩,因此,凝胶体的数量及其特性对干缩起主要作用。
 - 喷射混凝土水泥用量大,含水量大,又掺有速凝剂,因此比普通混凝土收缩性大。
 - 一般速凝剂对砂浆干缩扩大1.5~2.0倍,SK速凝剂对砂浆干缩达到1.2~1.5,降低了速凝剂对砂浆的干缩的影响。同时也说明速凝剂有时需要和膨胀剂配合使用以抵消速凝剂对水泥干缩的影响。

- 5. 速凝剂强度对比试验:

测试项目 样品编号	1天抗压强度 (MPa)	1天抗折强度 (MPa)	28天抗压强度 (MPa)	28天抗折强度 (MPa)	28天抗压强度 比 (%)
空白砂浆棒	—	—	53.7	9.0	100.0
SK-S	17.4	4.2	56.3	8.5	104.8
对比样1	6.9	1.7	58.0	8.3	108.0
对比样2	13.8	3.6	41.7	8.0	77.6
对比样3	8.1	2.0	45.9	9.2	85.5

- 空白砂浆棒为不加速凝剂的试件。以上试验所用水泥为基准水泥,速凝剂掺量为胶凝材料重量的6%。

6. 速凝剂对砂浆干缩影响对比试验



- 从图可以看出，与对比样1和对比样2相比，SK-S液体无碱速凝剂对砂浆干缩影响总体最小，前期与对比样2相当，中后期则较两个对比样小，这样就减少了工程应用中混凝土开裂。
- 从前面试验结果可知，SK-S系列无碱液体速凝剂是一种对水泥适应性广、对混凝土干缩影响小、性能优异的混凝土添加剂，可广泛应用于各种工程中。

五、技术推广

- 速凝剂在工程建设中有着广泛的应用市场，特别是性能优异的液体无碱速凝剂有更广泛的前景。SK-S液体无碱速凝剂研发成功，在公司销售人员和技术支持人员的共同努力下，已先后与中国水电建设集团国际工程有限公司签署96吨供货合同，产品远销非洲市场，为科海利公司取得了较好的经济效益。随着项目验收结束，正式形成公司产品，必将进入更广泛的市场，取得更大的效益。



谢谢

各位专家



北京中水科海利工程技术有限公司
BEIJING IWHR-KHL Co.,Ltd