

矿用喷射混凝土外加剂机理分析

赵文彬^{1,2}, 谭允祯^{1,2}, 商岩冬², 段健²

(1. 山东科技大学 矿山灾害预防控制教育部重点实验室, 山东 青岛 266510; 2. 山东科技大学 资源与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要: 通过对锚喷回弹和产生机理研究, 研制了具有减尘和降回弹效果的矿用喷射混凝土外加剂。该外加剂可以提高锚喷物料的润湿性和黏性, 降低反应过程中的 pH 值; 扫描电镜表明, 掺入该外加剂后, 水泥试块微观结构良好。红外光谱分析表明, 加入该外加剂改善了水泥水化过程中的物理化学性能, 有助于水泥 C-S-H 凝胶的形成。该外加剂中蒙脱土和高分子聚合物组份在改善锚喷物料的强度和黏性方面效果显著。

关键词: 矿用喷射混凝土外加剂; 机理; 锚喷; 粉尘

中图分类号: TD714.4 **文献标识码:** A

The mechanism analysis of shotcrete concrete additive used in coal mines

ZHAO Wen-bin^{1,2}, TAN Yun-zhen^{1,2}, SHANG Yan-dong², DUAN Jian²

(1. Key Laboratory of Mine Disaster Prevention and Control, Ministry of Education, Shandong University of Science & Technology, Qingdao 266510, China; 2. College of Natural Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Science & Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: Through the research on the mechanism of rebounds and dust produced in shotcrete, a kind of concrete additive was developed which can solve problems to a certain extent. The concrete additive can improve the wetting, viscosity and decrease the pH of shotcrete material. The results by SEM indicate that the material has good microstructure. The results by infrared spectroscopy show that adding the concrete additive improves the physical and chemical characteristic in cement hydration process are helpful to the formation of C-S-H gel. The montmorillonite and polymer consisted in the additive show significant effects in improving the strength and viscosity of shotcrete material.

Key words: shotcrete concrete additive used in coal mines; mechanism; shotcrete; dust

锚喷支护存在两大难题: 喷射混凝土的回弹率高和锚喷作业区的粉尘浓度高。

1 锚喷回弹与产生机理

影响锚喷回弹和产生的主要因素: 锚喷过程中由于喷射物料不能被充分润湿, 喷口处流场空间突然变大, 速度骤然降低, 细小粉尘颗粒将受喷头处压强梯度场的影响, 聚集于喷嘴出口; 物料对粉尘颗粒的黏着性; 锚喷高速射流; 物料与壁面碰撞以及外部风流。在对锚喷物料的性质和空间运动受力的分析的基础上, 提出锚喷回弹和产生机理: 锚喷特殊的施工工艺是造成锚喷回弹和粉尘产生的主要原因; 锚喷粉尘的特性和喷射物料间的黏性是锚喷回弹与粉尘产生的内因; 喷口处的压强梯度力、高速喷射射流场、锚喷物

料壁面弹性碰撞以及外部风流是锚喷回弹和粉尘产生的外因^[1-2]。

2 矿用喷射混凝土外加剂

降低锚喷回弹和粉尘浓度, 应从回弹和粉尘产生的内因出发, 通过改善物料的润湿性, 增加黏性, 提高水泥的水化速度等方法来减少回弹和粉尘的产生。研究表明, 在喷射混凝土中添加某些外加剂, 不仅能提高混凝土的强度, 节约水泥用量, 降低材料消耗, 而且可以起到降低回弹和减少锚喷粉尘的目的。本研究设计了有机、无机4组外加剂试验方案。利用正交试验法对凝结时间、垮落度和单轴抗压强度等重要锚喷支护参数进行优化确定其最优配比, 通过现场施工试验最终确定有机高分子聚合物和无机蒙脱土型复合外加剂为最优, 并将其命名为矿用喷射混凝土外加剂 (Additive)^[3]。实验室和现场试验数据表明, 在不改变现有施工工艺的前提下, 锚喷物料中添加该外加剂, 其回弹率降低到10%左右, 粉尘浓度降低40%左右, 早期(1 d)和后期(28 d)强度有明显的提高。

3 矿用喷射混凝土外加剂机理的分析

矿用喷射混凝土外加剂改善了锚喷物料的润湿性、黏性、pH值等特性; 利用扫描电镜、红外光谱对不同组分(纯水泥试块(Cement)、J85速凝剂组分和矿用喷射混凝土外加剂组分)的水泥试块微观结构和减弹降尘机理进行了分析。

3.1 润湿性

为研究矿用喷射混凝土外加剂对水泥润湿性能的影响, 分别进行如下试验: ①将一定量的水泥按一定配比掺入J85速凝剂、矿用喷射混凝土外加剂混合均匀后分别装入内径为0.8 cm的玻璃管中并使其密实, 然后接触水面并开始记录时间, 记录10 min内水浸润试管内粉体的高度 $H^{[4]}$, 得出Cement, J85, Additive的润湿性分别为4.80, 5.56, 9.36 mm/min。②运用上海中晨数字技术设备有限公司生产的JF99A粉体接触角测量仪测量纯净水对纯水泥掺有J85速凝剂和矿用喷射混凝土外加剂水泥的润湿性能, 如图1所示。

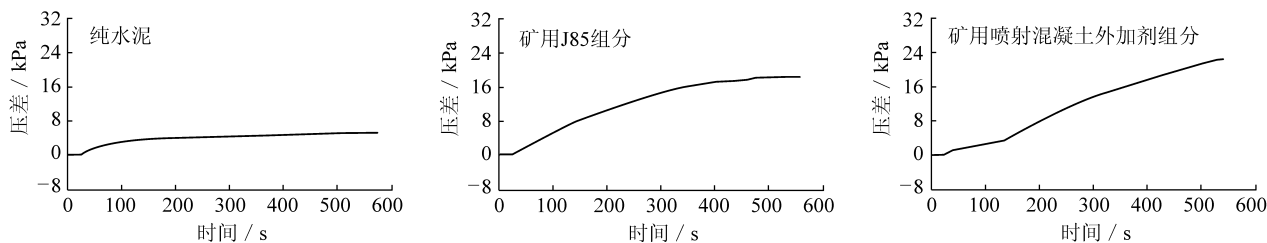


图1 纯水泥、矿用J85组分和矿用喷射混凝土外加剂组分的湿润性

Fig. 1 The wetting of pure cement, the constituents of J85 additive and the constituents of mineral spraying additive

单位时间内3种不同组分粉体的润湿速度: $v_{\text{cement}} < v_{\text{J85}} < v_{\text{additives}}$, 其中矿用喷射混凝土外加剂的润湿性能是纯水泥的1.95倍, 是J85速凝剂组分的1.68倍。在相同条件下, 对比纯水泥浆体的润湿性能, 测得加入J85速凝剂和矿用喷射混凝土外加剂的润湿曲线。可以看出, 3组润湿曲线的斜率为 $K_{\text{cement}} > K_{\text{J85}} > K_{\text{additive}}$ 。由润湿曲线可知矿用喷射混凝土外加剂掺入后可以明显改善喷射物料的润湿性能。

3.2 黏性

采用NDJ-1型黏度计测试水泥净浆中添加最优配比条件下矿用J85速凝剂和矿用喷射混凝土外加剂后黏度随时间变化曲线。为便于测量和对比, 在试验时加大了水泥的水灰比, 水泥:水=1:0.8, 试验水温12℃, 试验数据见表1。

对比不同转速下水泥浆体的黏度值(表1)可以看出: 在3种不同组分的水泥浆体中, 加入J85速凝剂水泥浆体的黏度较低(接近纯水泥浆体的黏度), 加入矿用喷射混凝土外加剂后, 水泥浆体的黏度在各个时间段均优于其它组分。3种浆体的黏度在浆体凝结初期(1 min)矿用喷射混凝土外加剂黏度最高, 其

表 1 水泥浆体黏度的比较

Table 1 Comparison of the viscosity of cement paste mPa · s

转子转速/ ($r \cdot \min^{-1}$)	比较 项目	测试时间/min			
		1	3	5	10
6	Cement		730.0	1 250.0	912.5
	J85	1 025	1 250	1 925	1 200
	Additive	4 600	3 400	4 800	1 800
12	Cement		387.5	695.0	550.0
	J85	662.5	687.5	1 282.5	800.0
	Additive	3 200	2 200	2 550	1 600
30	Cement		240	335	340
	J85	335	350	742	402
	Additive	1 320	1 160	1 400	920
60	Cement		155.0	202.5	267.5
	J85	208.5	222.5	480.0	370.0
	Additive	810	940	940	670

占水泥掺量为 6%, 8%, 10% 时, pH 值分别为 12.2, 12.2, 12.3. 由试验结果可以看出, J85 速凝剂为强碱性材料, 随着其加入量的增加, 水泥浆体的 pH 值迅速增加. 研究表明, 强碱的环境下可以促进水泥中 C3S 的水化, 提高混凝土初期强度, 但其强碱性也是造成混凝土后期强度损失大的主要原因. 目前非碱性粉末状速凝剂是混凝土外加剂发展的趋势. 矿用喷射混凝土外加剂的 pH 值要小于 J85 速凝剂的 pH 值. 这表明该外加剂在水泥水化过程中水化环境的碱性降低. 矿用喷射混凝土外加剂随着其掺入量的增加 pH 值变化不大, 反应过程中 pH 值相对较小, 这有利于喷射混凝土后期强度的保持.

3.4 微观结构分析

利用扫描电镜分别对纯水泥试块、掺有 J85 速凝剂的水泥试块和矿用喷射混凝土外加剂的水泥试块进行微观结构分析, 扫描电镜照片如图 2 所示.

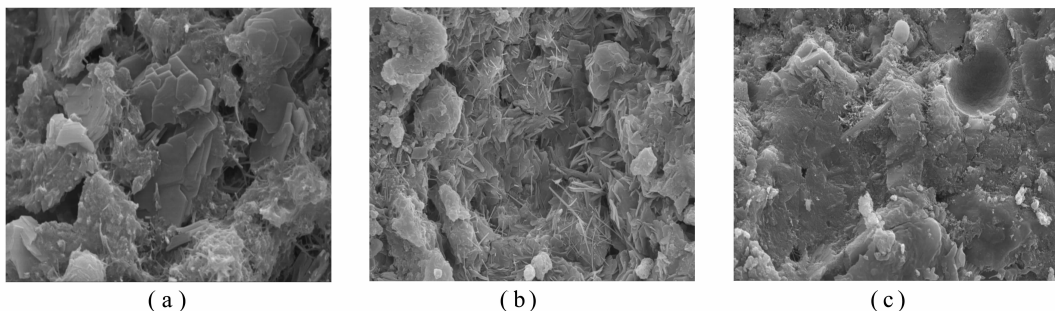


图 2 水泥试块、J85 速凝剂水泥试块和矿用喷射混凝土外加剂水泥试块

Fig. 2 The SEM of cement, J85 additive and mineral spraying additive cement test block

图 2(a) 为纯水泥的试块, 可以看出试块表面孔洞较多, 表面有明显的裂隙且 C—S—H 凝胶发展并不完整, 在其周围富集有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 孔隙率较大. 图 2(b) 为矿用 J85 速凝剂试块, 图中试块表面孔洞较多, 且有大量针状物 (主要为碳酸盐晶体) 存在于水泥凝胶中, 这将会增加试块内部孔隙并对水泥试块的后期强度产生消极影响. 图 2(c) 为矿用喷射混凝土外加剂, 添加了该外加剂的的水泥试块裂隙较少, 试块其表面的孔洞远少于 J85 速凝剂组分, 试块结构密实, 凝胶和骨料之间结合紧密, 凝胶产物充填于晶体骨架之中, 且所形成的水泥胶体均匀分布.

3.5 水化过程分析

水化是一个复杂的物理化学过程, 它与水泥本身的性质以及所加入的外加剂的特性(化学组成、晶体结构、细度等)和环境条件(水固比, 溶解或分散在水中的化学物质, 温度等)有关. 在相近的环境条件下, 通过对水泥试块的不同组分、不同水化阶段(10 min, 1 h, 1 d)的混凝土试块的红外光谱分析, 研究该外加剂在水泥水化过程中的作用机理和性能.

3.5.1 不同水化时间红外光谱图分析

矿用喷射混凝土外加剂组分水泥试块在 10 min, 1 h, 1 d 三个不同时间水化产物的红外光谱如图 3 所示. 从图中可以看出, 水化初期(10 min, 1 h)在 $1\,443.27\text{ cm}^{-1}$ 处有 CO_3^{2-} 的吸收峰, 在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近有 SiO_3^{2-} , SiO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等离子的吸收峰. 在 780 和 710 cm^{-1} 的吸收峰表明试块中含有方石英等成分. 在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 附近有结晶水或吸附水的吸收峰, 且在 $3\,530$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 2 个强度相近的层间水和结晶水的吸收峰. 在 $1\,030$, 910 和 560 cm^{-1} 附近有小的肩峰出现, 随着水化时间的延长, 红外光谱中 $3\,530$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 两处峰值逐渐减弱. 这些峰值的变化表明, 含有蒙脱石组分参与了水泥的水化反应. 在 $785 \sim 720\text{ cm}^{-1}$ 附近有细小的吸收峰应为 $\nu_{\text{C-H}}$ 键振动吸收引起的, 表明反应物中含有 C—H 键, 由于受到游离羧酸 $\nu_{\text{O-H}}$ 基的影响, 在 $3\,550\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收峰出现, 且在 $3\,300 \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 区出现宽而散的吸收带, 此外在 $1\,725 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 出现的波峰应是受羧酸集团 $\nu_{\text{C=O}}$ 的影响, 由此可以推断高分子聚合物存在于水化反应过程中.

水泥水化初期(10 min, 1 h), 在高频区 $3\,680\text{ cm}^{-1}$ 处及中低频区的 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处出现结晶水或吸附水的吸收峰, 在 $1\,038\text{ cm}^{-1}$ 处有一强而宽的吸收峰, 它是 Si—O 键振动引起的吸收峰, 表明该生成物中含有石英(SiO_2)成分, 但此峰附近未出现分裂峰, 说明该处的结晶度较低. 水化 1 h 的红外光谱图中, 在 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处有一堆小的分叉峰, 此处是由于 $\nu_{\text{Si-O}}$ 引起的. 随着水化时间的延长, 水化 1 d 后在尖峰附近 $1\,098.40\text{ cm}^{-1}$ 处有肩峰出现, 且吸收峰逐渐加宽变大, 附近其它区域内的有关离子开始减少, 羟基开始明显增大, 并在 $3\,643.38\text{ cm}^{-1}$ 波峰处出现一个尖峰, 这表明此时有新的 SiO_2 结晶体的生成, 且结晶水合物逐渐增多.

对不同水化阶段的红外光谱图分析可知, 在水化初期(10 min, 1 h), 矿用喷射混凝土外加剂中的速凝剂成分首先参与水泥与水的水化反应, 同时速凝剂中的蒙脱石成分开始水解生成的蒙脱石、石英和方解石为水泥浆体的迅速凝结提供骨架, 这也是该外加剂能够速凝且能达到早期强度的重要原因. 高分子聚合物在此过程中, 遇水后溶解于水中增加了水的黏度. 水溶性高分子化合物作为混凝土增黏剂, 增加了混凝土物料的黏度和易性, 但会对水泥浆体的速凝有一定的干扰.

3.5.2 不同组分水泥试块红外光谱分析

3 种不同组分的水泥水化产物在不同水化时间的红外光谱如图 4 所示. 在水化初期 3 组分的红外光谱图差别较大, 水泥水化初期(10 min), 加入 J85 速凝剂的水泥试块中羟基(波长在 $3\,416.37\text{ cm}^{-1}$ 附近)透射率要小于矿用喷射混凝土外加剂和纯水泥净浆试块, 降低了水泥物料的碱性同时减少碳酸盐的生成. 在 $1\,100$, 524 和 468 cm^{-1} 附近发现 SiO_3^{2-} 和 SiO_4^{2-} 等离子. 矿用喷射混凝土外加剂在水泥水化初期的 CO_3^{2-} 离子吸收峰宽度接近于水泥净浆的波峰但要远小于 J85 速凝剂组分(大量 CO_3^{2-} 离子的引入, 这将损害混凝土试块的后期强度).

可以看出, 随着水化时间的延长, 在指纹区该处矿用喷射混凝土外加剂的波峰较宽, 且此处吸收峰较

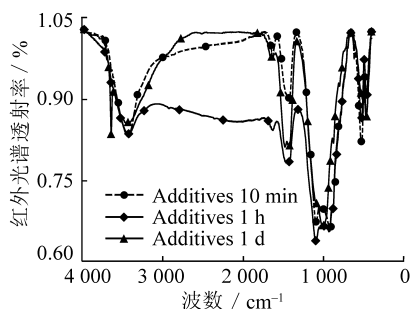


图3 矿用喷射混凝土外加剂水泥试块
10 min, 1 h 和 1 d 红外光谱扫描

Fig. 3 The infrared scanning at 10 min, 1 h and
1 d about mineral spraying concrete additives

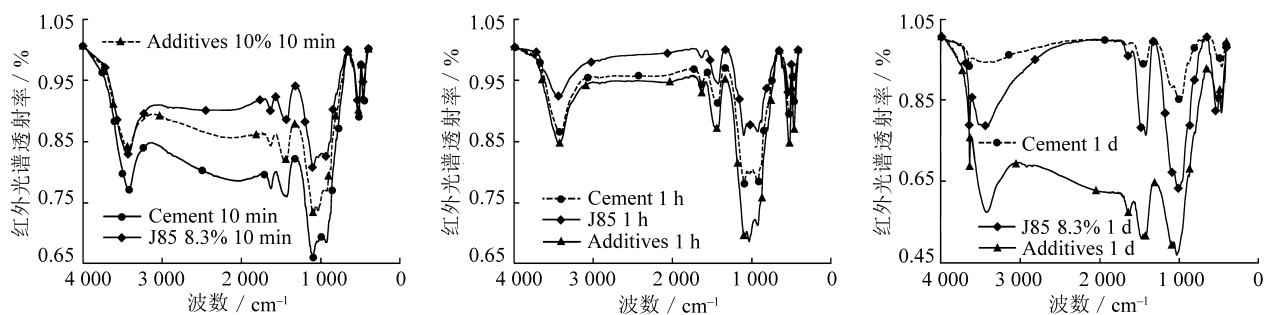


图4 水化 10 min, 1 h, 1 d 的红外光谱

Fig. 4 The infrared scanning at 10 min, 1 h, 1 d

多, 这表明在反应 1 h 后, 有较多的水化产物生成. 水化 1 d 后可以看出, 在 $3\,643\text{ cm}^{-1}$ 附近, 有一小的尖峰, 此时水化产物中应有大量结晶水合物产生. 随着水化进程的进行, 在 724.37 cm^{-1} 处, 有 $\text{Al}_2\text{O}_3^{2-}$ 的吸收峰出现, 表明此时将有大量的成硫铝酸三钙 (钙矾石) 生成. 而矿用喷射混凝土外加剂和水泥浆体水化过程中在此处吸收峰较弱, 且有硅酸盐产物生成, 这有助于水泥浆体中 C—S—H 凝胶的形成并有助于后期强度的提高.

该外加剂中蒙脱石和分子聚合物的掺入, 改善了水化产物的润湿性能, 降低了物料的含碱量, 提高了反应过程中与水的结合效率, 同时该矿物材料的加入还能起到一定的填充作用, 这将有助于水泥试块后期强度的增加. 同时水化初期生成的硅酸根离子也有助于反应产物黏性的提高. 蒙脱石遇水后生成的胶体, 将对细小粉尘颗粒的捕捉产生积极的影响. 在水化初期 (10 min 和 1 h), $785\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,725\sim 1\,700$, $3\,300\sim 2\,500$, $3\,550\text{ cm}^{-1}$ 附近由于受高分子聚合物的影响, 羟基的波峰变窄, 这说明在水泥水化初期高分子聚合物 P 可能会对其造成一定影响.

4 结 论

加入矿用喷射混凝土外加剂, 改善了锚喷物料的各项物理化学性能. 该外加剂可以提高锚喷物料的黏性, 改善其润湿性, 水化过程中的 pH 值有所降低. 利用电镜扫描对该外加剂的微观结构研究表明, 掺有该外加剂的水泥试块的结构性能良好, 界面密实, 孔洞少; 对不同水化阶段的反应产物的红外光谱分析认为, 矿用喷射混凝土外加剂加快了水泥的水化进程, 降低了反应物的碱性, 促进了水化硅酸钙的生成, 使水泥达到早期强度, 其骨料中蒙脱土组分提高了锚喷物料的早期强度, 促进水泥的水化反应和 C—S—H 凝胶的形成; 该外加剂中蒙脱土和高分子聚合物 P 组分对于改善锚喷物料的黏性效果显著.

参考文献:

- [1] 赵文彬, 谭允祯, 韩广存, 等. 锚喷粉尘受力及产生机理分析 [J]. 工业安全与环保, 2007, 33 (9): 22–24.
Zhao Wenbin, Tan Yunzhen, Han Guangcun, et al. Analysis on the producing mechanism of shotcrete dust [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2007, 33 (9): 22–24.
- [2] Zhao Wenbin, Tan Yunzhen. Study on the mechanism of dust production and motion in shotcrete [J]. Mining Science and Safety Technology, 2007 (4): 2 669–2 675.
- [3] 蒋爱玲, 赵文彬, 王庆昭. KP 喷射混凝土矿物外加剂的研究 [J]. 有色矿冶, 2006, 22 (8): 19–21.
Jiang Ailing, Zhao Wenbin, Wang Qingzhao. The study of KP mining spraying concrete additive [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2006, 22 (8): 19–21.
- [4] 吴 超. 化学抑尘 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
Wu Chao. Chemical suppression of dust [M]. Changsha: Central South University Press, 2003.
- [5] 郭成举. 混凝土的物理和化学 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 2004: 40–137.
Guo Chengju. Concrete physics and chemistry [M]. Beijing: China Railway Publishing House, 2004: 40–137.