



## 超细硫铝酸盐水泥复合体系注浆加固性能优化

王朋飞 燕鹏赞 张明璇

### 引用本文:

王朋飞, 燕鹏赞, 张明璇. 超细硫铝酸盐水泥复合体系注浆加固性能优化[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 166–180.

WANG Pengfei, YAN Pengyun, ZHANG Mingxuan. Optimization of grouting reinforcement performance of superfine sulfoaluminate cement composite system[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 166–180.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0100>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 聚羧酸减水剂对硫铝酸盐水泥基注浆材料影响

Effect of polycarboxylic acid superplasticizer on sulphoaluminate cement based grouting material

煤炭科学技术. 2025, 53(4): 348–361 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1918>

##### 聚丙烯纤维改性超细水泥复合注浆材料性能研究

Study on properties of polypropylene fiber-modified ultrafine cement composite grouting materials

煤炭科学技术. 2024, 52(7): 57–67 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1292>

##### 基于RSM的超细水泥注浆材料配比及性能优化模型

Based on Box-Behnken method superfine cement grouting material ratio and performance optimization model

煤炭科学技术. 2024, 52(8): 146–158 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1391>

##### 深井软岩无机有机复合注浆加固材料研发与应用

Research and application of inorganic and organic composite grouting reinforcement materials in deep weak rock

煤炭科学技术. 2023, 51(8): 1–11 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0216>

##### 粉煤灰基防渗注浆材料配比优选及其性能试验研究

Study on ratio optimization and performance test of fly ash-based impermeable grouting materials

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 230–239 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/85097874-4e3c-434f-92df-acf35a50101a>

##### 岩溶裂隙发育地层帷幕注浆材料性能及适用性研究

Study on performance and applicability of curtain grouting materials in karst fractured stratum

煤炭科学技术. 2020, 48(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/75ec48c9-e210-447e-b999-3f51f9564063>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

王朋飞, 燕鹏赞, 张明璇. 超细硫铝酸盐水泥复合体系注浆加固性能优化[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 166–180.

WANG Pengfei, YAN Pengyun, ZHANG Mingxuan. Optimization of grouting reinforcement performance of superfine sulfoaluminate cement composite system[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 166–180.

## 超细硫铝酸盐水泥复合体系注浆加固性能优化

王朋飞, 燕鹏赞, 张明璇

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 针对煤矿井下巷道围岩稳定性控制与注浆加固效果提升的技术需求, 以工业固废资源化利用和降低注浆成本为目标导向, 系统开展了超细粉煤灰(Ultrafine Fly Ash, UFA)与超细硫铝酸盐水泥(Ultrafine Sulfoaluminate Cement, USC)复合胶凝材料体系的外加剂改性研究。通过引入聚羧酸减水剂(PCE)、萘系减水剂(FDN)等减水组分, 结合 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)、柠檬酸(CA)等缓凝调控剂, 深入探究了外加剂单掺与复掺模式对复合体系注浆材料工作性能的协同影响机制。采用宏观性能测试与微观结构表征相结合的方法, 全面评估了浆体流动性、凝结硬化特性及力学强度的发展规律, 通过XRD、SEM等分析手段揭示了水化产物演变规律与性能调控机理, 最终通过井下注浆工程验证材料优化效果。结果表明: ① 减水剂类型对材料性能具有显著调控作用: 当PCE掺量在0.6%时, 注浆材料28 d抗压强度最高并呈持续增长趋势, 最高增幅达20.27%; 而FDN在0.3%掺量时即出现抗压强度拐点, 过量掺入(>0.6%)会导致抗压强度下降。2种减水剂均能有效提升浆体流动性, 延长凝结时间; ② 缓凝剂与减水剂的协同效应呈现差异性: 在PCE改性体系中引入0.2%  $\beta$ -CD可使抗压强度二次提升6.90%~17.18%, 但超过临界掺量后由于过度缓凝导致强度衰减; 而FDN体系复掺CA时, 抗压强度随掺量增加呈现单调下降趋势, 0.6% CA掺量即造成抗压强度损失约13.78%; 固定2种减水剂掺量, 随着对应缓凝剂从0到0.6%的添加, 注浆材料的凝结时间都在逐渐延长, 而流动度呈现先高后低的变化; ③ 微观结构分析揭示, 减水剂通过调控环境优化钙矾石(Aft)形貌, 缓凝剂则通过延缓水化促进凝胶填充孔隙, 两者协同作用在一定程度上抑制了Aft向单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的转化; ④ 现场工业试验表明, 优化后的UFA-USC复合浆体在巷道注浆后, 围岩变形量显著降低, 顶底板及两帮移近量均得到有效控制, 维持了巷道断面形状, 取得较好的加固效果。

**关键词:** 超细硫铝酸盐水泥; 注浆性能; 固废利用; 高效减水剂; 缓凝剂

中图分类号: TD265.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)06-0166-15

### Optimization of grouting reinforcement performance of superfine sulfoaluminate cement composite system

WANG Pengfei, YAN Pengyun, ZHANG Mingxuan

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Aiming at the technical demands for the control of the stability of the surrounding rock of the underground roadway in coal mines and the improvement of the effect of grouting reinforcement, and with the target orientation of the resource utilization of industrial solid wastes and the reduction of the cost of grouting, we have systematically carried out the research on the modification of the admixture of the composite cementitious material system of ultrafine fly ash (UFA) and ultrafine sulfated aluminate cement (USC). Through the introduction of water-reducing components such as polycarboxylic acid water-reducing agent (PCE) and naphthalene water-reducing agent

收稿日期: 2025-01-18

策划编辑: 常琛

责任编辑: 宫在芹

DOI: 10.12438/cst.2025-0100

基金项目: 山西煤炭资源高效保水开采技术与示范资助项目(20201101009); 呼包鄂国家自主创新示范区建设科技支撑资助项目(2023XM08); 国家自然科学基金面上资助项目(52274092)

作者简介: 王朋飞(1988—), 男, 河南濮阳人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: wangpengfei@tyut.edu.cn

通讯作者: 燕鹏赞(2000—), 女, 山西介休人, 硕士研究生。E-mail: yan\_peng\_yun@163.com

(FDN), combined with  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD), citric acid (CA) and other retarding regulators, the synergistic influence mechanism of single-mixing and compound-mixing modes of admixtures on the performance of grouting materials of the composite system has been investigated in depth. By combining macro performance test and micro structure characterization, the development of slurry fluidity, coagulation and hardening characteristics and mechanical strength were comprehensively evaluated, and the evolution of hydration products and performance regulation mechanisms were revealed through XRD, SEM and other analytical means, and the optimization effect of the materials was finally verified through the downhole grouting project. The experimental results show that: ① The type of water-reducing agent has a significant role in regulating the performance of the material: when the dosage of PCE is 0.6%, the 28 d compressive strength of the grouting material is the highest and shows a continuous growth trend, with the highest increase of 20.27%; while the strength inflection point of FDN occurs when the dosage of FDN is 0.3%, and the excessive dosage ( $>0.6\%$ ) leads to the decrease of strength. Both water-reducing agents can effectively improve the slurry fluidity and prolong the setting time; ② The synergistic effect of retarder and water reducer shows differences: the introduction of 0.2%  $\beta$ -CD in PCE-modified system can make the compressive strength increase by 6.90%–17.18%, but more than the critical dosage of excessive retarder leads to strength attenuation; while the FDN system is compounded by CA dosing, the strength shows a monotonous decreasing trend with the increase of dosage, and the dosage of 0.6% CA dosage causes the strength loss of about 13.78%; fixing the dosage of the two water-reducing agents, with the addition of the corresponding retarder from 0 to 0.6%, the setting time of the grouting material is gradually extended, and the flow degree shows a high and then low change; ③ Microstructure analysis reveals that the water-reducing agent optimizes the morphology of caliche AFt through the regulation of the environment, and the retarding agent promotes the filling of pores with gel by retarding hydration, and the synergistic effect of the two inhibits the transformation of AFt to monosulfide type to a certain extent. The two synergistic effects inhibit to some extent the transformation of AFt to monosulfide-type hydrated calcium sulfoaluminate (AFm); ④ The field industrial test shows that the optimized UFA-USC composite slurry in the roadway grouting, the peripheral rock deformation is significantly reduced, and the amount of top and bottom slabs and two gangs approaching have been effectively controlled, to maintain the shape of the roadway section, and to achieve a better reinforcing effect.

**Key words:** ultrafine sulfoaluminate cement; grouting performance; solid waste utilization; high-efficiency water reducing agent; retarder

## 0 引 言

当前, 煤矿面临井下巷道围岩变形及破裂程度加剧、维护困难, 开采难度逐年增加的问题<sup>[1-3]</sup>。煤矿常用注浆材料主要为硅酸盐水泥基注浆材料, 但在诸如围岩裂隙微小、强度要求高等特殊情况下, 其性能难以满足工程需求。为了有效进行围岩治理和巷道支护, 确保煤矿生产的稳定和安全, 我国引进了硫铝酸盐水泥作为注浆材料<sup>[4]</sup>。硫铝酸盐水泥的特点是早强高强、高抗冻性、耐蚀性、高抗渗性、高膨胀性能、低碱性<sup>[5]</sup>, 但在超细化之后, 硫铝酸盐水泥工作性能较差, 在实际应用中仍有诸多不便, 而超细粉煤灰具有活性高、充填性好、减少收缩裂缝、提高流动性等优势。亟须通过添加外加剂对超细粉煤灰和超细硫铝酸盐水泥复合体系的工作性能进行调节, 提高其注浆效果。

近年来, 国内外学者在相关方面进行了广泛研究。葛晟然等<sup>[6]</sup>发现聚羧酸减水剂掺入到硫铝酸盐水泥中有着高的减水率, 对初始流动度的改善效果优异, 延缓早期强度发展。WU 等<sup>[7]</sup>研究了萘系减水剂和聚羧酸减水剂分别掺入硫铝酸盐水泥后的影响, 发现萘系减水剂可延长凝结时间、提高流动度并增强早期强度; 而聚羧酸减水剂导致钙矾石层状化, 失

去黏结性, 不利于早期强度形成。张建武<sup>[8]</sup>发现萘系减水剂的掺入显著降低超细硫铝酸盐水泥的初期放热, 起着缓凝作用, 相比之下, 聚羧酸减水剂没有明显的缓凝效果。LI 等<sup>[9]</sup>研究了不同温度下的碳酸锂、硫酸铝、葡萄糖酸钠、硼砂对硫铝酸盐水泥工作性能的影响, 发现 40 °C 时, 硼砂和葡萄糖酸钠-硼砂都可以延缓水泥中钙矾石的生成, 从而起到缓凝效果, 碳酸锂、硫酸铝的掺入可以起到促凝效果。VELAZCO 等<sup>[10]</sup>研究了柠檬酸对硫铝酸盐水泥的水化和性能影响, 发现它的掺入降低了放热速率和总放热量, 使得钙矾石为长而细的针状结构, 并在水泥颗粒上放射性生长。TAN 等<sup>[11]</sup>研究了硼砂对掺入聚羧酸减水剂的硫铝酸盐水泥浆体的流变性的影响, 发现少量硼砂的掺入其缓凝作用与塑化作用占据主导地位, 而硼砂过量掺入后, 竞争吸附作用将占主导, 降低复合体系的分散性。TELESCA 等<sup>[12]</sup>发现酒石酸在调节硫铝酸盐水泥性能上有显著的效果, 延缓了钙矾石的生成, 并在早期对抗压强度的负面影响较大, 在后期对强度的影响变得微小。JING 等<sup>[13]</sup>将柠檬酸、 $\beta$ -环糊精和硼砂 3 种缓凝剂分别和聚羧酸减水剂复配, 研究对水泥性能的影响, 微观结果表明缓凝剂复掺聚羧酸减水剂对水泥的早期水化有一定的抑制作用。ZHANG 等<sup>[14]</sup>研究了萘系减水剂, 氨

基减水剂与柠檬酸、葡萄糖酸钠复掺对硫铝酸盐水泥性能的影响,发现柠檬酸与 2 种减水剂之间的竞争吸附效应较强,使得初始流动度很低,而葡萄糖酸钠与 2 种减水剂之间没有竞争效应,使得流动度很高。张康康<sup>[15]</sup>将萘系减水剂、柠檬酸等用于改性超细硫铝酸盐水泥,发现它们会显著地延长超细硫铝酸盐水泥的凝结时间。仇佳琳等<sup>[16]</sup>将萘系减水剂复配柠檬酸,聚羧酸减水剂复配  $\beta$ -环糊精掺入硫铝酸盐水泥中,发现 2 组方案的缓凝剂与减水剂复掺都具备一定的协同作用。

已有研究成果表明,国内外学者针对外加剂对硫铝酸盐水泥性能影响展开广泛研究并取得进展。不同减水剂对硫铝酸盐水泥的减水率、凝结时间、强度等影响不同;多种其他外加剂在不同温度下对其工作性能、水化放热、钙矾石结构等作用各异;不同复配物对流动度影响有别。然而,已有研究主要针对单一硫铝酸盐水泥,且微观机理研究较少,未充分考虑复合体系在煤矿复杂工况下的注浆性能。笔者基于注浆性能,通过多种外加剂与缓凝剂复配,获得与超细硫铝酸盐水泥-超细粉煤灰复合注浆体系相容性高的外加剂配比,并从微观揭示外加剂对水化产物影响及强度成因。

1 试 验

1.1 材料准备

1.1.1 超细硫铝酸盐水泥

采用河南某厂家生产的超细硫铝酸盐水泥(Ultrafine Sulfoaluminate Cement, USC),比表面积为  $116.8\text{ m}^2/\text{kg}$ ,28 d 强度 52.5 MPa,强度等级为 52.5 级。具体化学成分分析与相关的性能指标见表 1 和表 2。

表 1 超细硫铝酸盐水泥化学成分  
Table 1 Chemical composition of USC %

CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
62.24	12.80	12.22	6.71	2.45	1.23	1.12	0.86

表 2 超细硫铝酸盐水泥基础力学性能  
Table 2 Basic mechanical properties of USC

项目	1 d	3 d	28 d
抗压强度/MPa	25.3	38.1	52.5
抗弯强度/MPa	6.4	7.2	8.3

1.1.2 其他掺合料

超细粉煤灰(Ultrafine Fly Ash, UFA)购置于山东某建材厂家,比表面积为  $261.1\text{ m}^2/\text{kg}$ ,属于高活性

超细 I 级粉煤灰(表 3)。

表 3 掺合料化学组成  
Table 3 Chemical composition of admixture %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
53.36	23.55	5.43	6.33	0.66	1.22

1.1.3 外加剂

聚羧酸减水剂(PCE),白色粉末。萘系减水剂(FDN),黄色粉末状。硫酸钠质量分数 18%。柠檬酸(CA)白色颗粒状,纯度为 99%。 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD),白色粉末,分析纯。

1.1.4 试验用水

试验用水为太原市自来水,符合 JGJ63—2006《混凝土拌合用水标准》。

1.2 试验设计

注浆材料需要考虑流动度和强度等问题<sup>[17]</sup>,根据相关课题研究:在  $m(\text{UFA}):m(\text{USC})=2:8$  的基础上,水灰质量比为 0.4 时各龄期的抗压强度最高,但是这一水灰质量比下的流动度非常低,不足 140 mm 可注流动度<sup>[18]</sup>。基于如上问题,本文主要从外加剂角度对超细粉煤灰-超细硫铝酸盐水泥复合体系在注浆方面的应用进行探究,通过使用掺加减水剂(萘系减水剂、聚羧酸减水剂)、缓凝剂(柠檬酸, $\beta$ -环糊精)等方式来对水泥进行改性,使其满足工程需求<sup>[16]</sup>。

针对在 0.4 水灰质量比下的复合材料工作性能差的问题,使用单掺减水剂的方式对其进行改性,分别掺加聚羧酸减水剂(0~0.9%)和萘系减水剂(0~0.9%)研究其掺量对复合体系性能(抗压强度、凝结时间、流动度、泌水率、膨胀率)的影响,水灰质量比为 0.4,具体配比见表 4。

表 4 各组分配比  
Table 4 Group allocation ratio

减水剂添加量	w(USC)/%	w(UFA)/%	w(PCE)/%	w(FDN)/%
不添加减水剂	80	20	0	0
0.3%PCE	80	20	0.3	0
0.6%PCE	80	20	0.6	0
0.9%PCE	80	20	0.9	0
0.3%FDN	80	20	0	0.3
0.6%FDN	80	20	0	0.6
0.9%FDN	80	20	0	0.9

相关研究表明,聚羧酸减水剂(PCE)与  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD),萘系减水剂(FDN)与柠檬酸(CA)具有协同作用<sup>[16,19]</sup>,对工作性能起有益效果。基于此,选择上



述试验中流动度较高的配比, 掺加 0.6% 的 PCE 或 FDN, 在掺加 0.6% PCE 的基础上掺加 0.2% ~ 0.6%

的  $\beta$ -CD, 在掺加 0.6% FDN 的基础上掺加 0.2% ~ 0.6% 的 CA, 水灰质量比为 0.4, 具体安排见表 5。

表 5 复掺外加剂配比  
Table 5 Mixed admixture ratio

减水剂添加量	w(USC)/%	w(UFA)/%	w(PCE)/%	w(FDN)/%	w( $\beta$ -CD)/%	w(CA)/%
PCE+0.2% $\beta$ -CD	80	20	0.6	0	0.2	0
PCE+0.4% $\beta$ -CD	80	20	0.6	0	0.4	0
PCE+0.6% $\beta$ -CD	80	20	0.6	0	0.6	0
FDN+0.2% CA	80	20	0	0.6	0	0.2
FDN+0.4% CA	80	20	0	0.6	0	0.4
FDN+0.6% CA	80	20	0	0.6	0	0.6

1.3 试验方法

在  $m(\text{UFA}) : m(\text{USC}) = 2 : 8$  的基础上, 调节水灰质量比为 0.4 进行试验。依照 GB/T 17671《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》测试水泥净浆强度; 水泥净浆的凝结时间参照 GB/T 1346《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行; 参照 GB/T 8077《混凝土外加剂匀质性试验方法》中的方法测试水泥净浆流动度。

在铜靶, 扫描范围  $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$ , 扫描速度  $10(^{\circ})/\text{min}$  的测试条件下, 用日本 Rigaku Smartlab(3 kW) X 射线衍射仪分析规定水化龄期的注浆材料的水化产物。采用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 傅里叶红外变换光谱仪对养护规定龄期的注浆材料进行 FTIR 分析, 扫描范围  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。使用日本 Rigaku TG/DTA8122 热重差热分析仪对规定龄期注浆材料进行热重分析, 条件为氮气氛围, 升温范围  $30 \sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。通过德国 ZEISS Sigma 300 扫描电镜拍摄注浆材料的微观形貌。

2 试验结果和分析

2.1 减水剂对复合材料性能的影响

2.1.1 抗压强度

按照表 1、表 2 的配比进行试验, 获得试验结果如图 1a、图 1b 所示。由于 PCE 和 FDN 在掺量为 0.9% 时试件会开裂, 所以不对这 2 组的强度进行测试。

由图 1a 可以看出, 随着体系中聚羧酸减水剂的掺入, 复合体系的 1 d 抗压强度变化不大, 但是 7 d 和 28 d 的抗压强度都出现了稳定的上升, 在掺量为 0.6% 时, 28 d 强度最高, 随着养护龄期的增加, 强度稳定上升。掺量为 0.3% 时, 1, 7, 28 d 抗压强度分别为 20.84, 42.78, 57.07 MPa, 较掺量为 0 时的各龄期

强度, 1 d 强度下降了 5.21%, 7 d 强度上涨了 53.53%, 28 d 强度上涨了 13.82%, 同时可以发现, 掺量为 0.3% 时, 较 1, 7, 28 d 的强度分别上涨了 105.25% 和 173.86%; 掺量为 0.6% 时, 1, 7, 28 d 抗压强度分别为 22.12, 45.69, 60.30 MPa, 相较于掺量为 0 时, 各龄期强度分别上涨了 0.59%, 63.98% 和 20.27%。由图 1b 可以看出, 随着体系中萘系减水剂的掺入, 复合体系

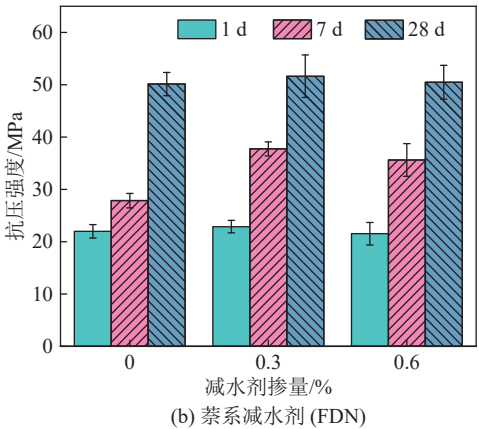
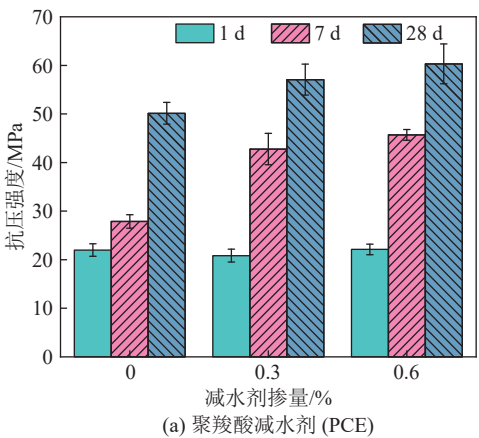


图 1 不同减水剂掺量下的抗压强度  
Fig.1 Compressive strength under different water reducing agent content

1 d 强度变化较小, 7 d 和 28 d 龄期抗压强度都出现了先升高后降低的变化, 在掺量为 0.3% 时, 各龄期抗压强度最高, 掺量为 0.6% 时, 抗压强度降低但仍然高于不掺减水剂的体系。掺量为 0.3% 时, 1, 7, 28 d 抗压强度分别为 22.88, 37.75, 51.63 MPa, 较掺量为 0 时的各龄期强度, 分别上涨了 4.06%, 35.49%, 2.97%; 掺量为 0.6% 时, 1, 7, 28 d 抗压强度分别为 21.53, 35.62, 50.48 MPa, 较掺量为 0 时的各龄期强度, 分别下降了 2.09%, 上涨了 27.85% 和 0.68%。综上, 2 种类型减水剂的掺入在 1 d 龄期时对强度的影响都比较小, 甚至会产生一定负面影响, 这是由于减水

剂的缓凝作用, 会使早期的钙矾石含量降低, 从而对强度产生不利的影响, 但是在 7 d 和 28 d 龄期时都表现出了一定的增长作用, 这是由于减水剂的缓凝作用使得水化产物得到更好的发育以及更加均匀的分布, 水化产物的搭接更为密实, 有利于强度的发展<sup>[6,20-21]</sup>。同时由不同龄期强度的增长率可以发现萘系减水剂对强度的增强效果不如聚羧酸减水剂。

2.1.2 其他工作性能

不同减水剂掺量下的凝结时间和泌水率如表 6 和图 2 所示, 流动度如图 3a、图 3b 所示, 膨胀率如图 4 所示。

表 6 凝结时间与泌水率  
Table 6 Setting time and bleeding rate

减水剂掺量/%	PCE组			FDN组		
	凝结时间/min		泌水率/%	凝结时间/min		泌水率/%
	初凝	终凝		初凝	终凝	
0	21	24	0	21	24	0
0.3	45	47	0	52	58	0
0.6	50	54	0	79	83	0
0.9	54	59	0	98	103	0

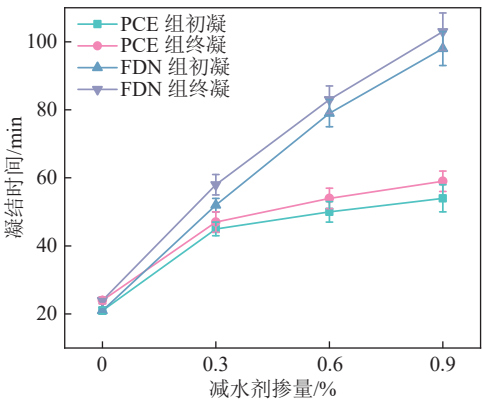


图 2 不同减水剂掺量下的凝结时间

Fig.2 Setting time under different water reducing agent content

由表 6 和图 2 可知, 无论掺加哪种减水剂, 复合材料的凝结时间都会被延长, 且凝结时间随着减水剂含量的增加而延长, 说明 2 种减水剂都具备缓凝效果。在掺入聚羧酸减水剂(PCE)的体系中, 在掺量为 0.3% 时, 凝结时间出现了急剧变化, 初凝时间和终凝时间从掺量为 0 时的 21 min 和 24 min, 延长到了 45 min 和 47 min, 延长了 24 min 和 23 min, 到掺量为 0.9% 时, 凝结时间最长为 54 min 和 59 min, 延长了 33 min 和 35 min, 可见在掺量超过 0.3% 以后, 聚羧酸减水剂的缓凝效果会被削弱。在掺入萘系减水剂(FDN)的体系中, 初凝时间和终凝时间同样在掺量为 0.3% 时就产生了急剧变化, 从掺量为 0 时的

21 min 和 24 min, 延长到了 52 min 和 58 min, 延长了 31 min 和 34 min, 到掺量为 0.9% 时, 凝结时间最长, 延长到 98 min 和 103 min, 延长了 77 min 和 79 min, 可见随着萘系减水剂掺量的增加, 复合体系的凝结时间会不断被延长, 结合图 2 可以发现, 在减水剂掺量超过 0.3% 之后, 萘系减水剂的缓凝效果超出聚羧酸减水剂。萘系减水剂的缓凝效果来自于静电斥力, 萘系减水剂的掺入提高了水泥表面的  $\xi$  电位, 在水泥表面形成的阴离子膜会与氢键缔合作用形成水膜, 这层水膜的存在会阻碍水泥颗粒与水的接触, 起到抑制水化的作用, 从而使得凝结时间延长<sup>[22]</sup>。聚羧酸减水剂的缓凝效果来源于静电斥力和空间位阻效应<sup>[23-24]</sup>, PCE 会吸附在水泥颗粒的表面, 阻碍反应的进行, 同时它具备梳型支链, 可以起到空间位阻作用, 也会起到阻碍反应进行的效果。

由表 6 可知, 复合材料在掺入任意掺量的减水剂都不会出现泌水现象。

由图 3a 可知, 聚羧酸减水剂的掺入会带来流动度的增加, 随着掺量的增加, 流动度逐渐增加, 同时, 聚羧酸减水剂的掺入使得复合体系具备 30 min 流动度。随着聚羧酸减水剂掺量的增加, 初始流动度分别为 90, 300, 318, 343 mm, 相较于掺量为 0 时的流动度, 分别增加了 210, 228, 253 mm, 涨幅分别为 233.33%, 253.33%, 281.11%。30 min 流动度从 0 增

加到了 251, 282, 298 mm, 流动度 30 min 经时损失分别为 16.33%, 11.32%, 13.12%。由图 3b 可知, 萘系减水剂的掺入同样带来了流动度的增加, 随着掺量的增加, 初始流动度分别为 90, 142, 150, 161 mm, 相较于掺量为 0 时, 增加了 52, 60, 71 mm, 涨幅分别为 57.78%, 66.67%, 78.89%。30 min 经时流动度分别为 133, 139, 155, 30 min 经时损失分别为 6.34%, 7.33%, 3.73%。可以发现, 掺加聚羧酸减水剂体系的初始流动度远高于掺加萘系减水剂的初始流动度, 但是掺加聚羧酸减水剂体系的 30 min 经时损失大于掺加萘系减水剂的体系, 且掺入聚羧酸减水剂的体系比掺入萘系减水剂的体系更容易达到 140 mm 的可注流动度。2 种减水剂的分子结构与作用机理不同造成了其在流动度方面的差异<sup>[25]</sup>, 由于分子结构问题, 萘系减水剂需要较高的掺量才能提高流动度<sup>[6]</sup>。

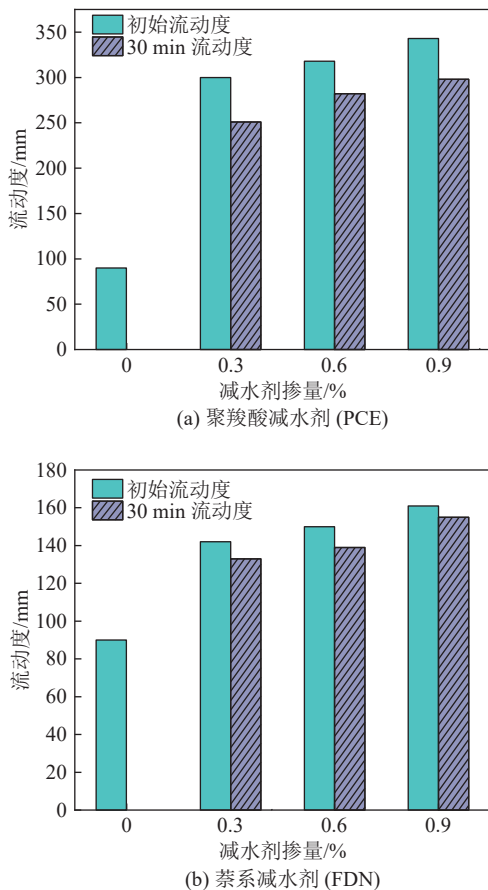


图3 不同减水剂掺量下的流动度

Fig.3 Fluidity under different water reducing agent content

由图 4 可知, 2 种减水剂在掺量超过 0.9% 时都在 3 d 龄期时膨胀率超过破裂极限, 且出现了膨胀开裂, 其余掺加减水剂的体系, 1 d 膨胀率为 0.022 8% ~ 0.032 8%, 3 d 膨胀率为 0.051 2% ~ 0.127 2%, 7 d 膨

胀率为 0.076 8% ~ 0.150 4%, 14 d 膨胀率为 0.104 8% ~ 0.154 4%, 28 d 膨胀率为 0.116 4% ~ 0.175 6%, 可见复合材料在掺入减水剂后都具备微膨胀特性。同时可以发现, 掺入萘系减水剂的复合体系的膨胀率低于同掺量下掺入聚羧酸减水剂的复合体系, 且由 28 d 膨胀率可以发现, 随着减水剂的增加, 28 d 的膨胀率在逐渐增加。

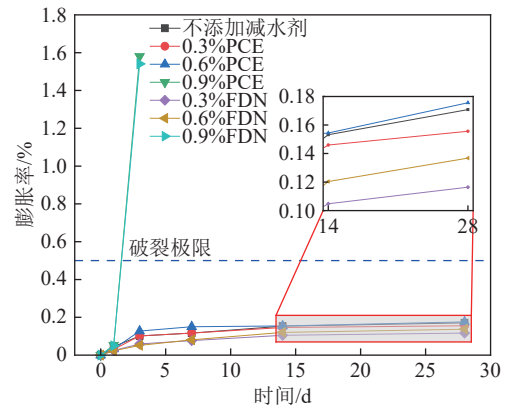


图4 不同减水剂掺量下的膨胀率

Fig.4 Expansion rate under different water reducing agent content

## 2.2 减水剂复掺缓凝剂对复合材料性能的影响

### 2.2.1 抗压强度

对养护规定龄期的试件的 1, 7, 28 d 的抗压强度进行测试, 结果如图 5a、图 5b 所示。

由图 5a 可以发现, 随养护龄期的增长, 抗压强度在逐渐提高, 在聚羧酸减水剂掺量为 0.6% 时, 随着  $\beta$ -环糊精的掺入, 各龄期的抗压强度出现先上升后下降的变化, 在缓凝剂掺量为 0.2% 时, 各龄期的抗压强度最高, 1, 7, 28 d 的抗压强度为 25.91, 48.03, 64.46 MPa, 相较于缓凝剂掺量为 0 时的各龄期强度, 分别上涨了 17.18%, 5.13%, 6.90%, 同时发现缓凝剂掺量为 0.2% 时, 相对于 1 d 的强度, 7 d 和 28 d 强度分别上涨了 85.34% 和 148.76%; 在掺量为 0.6% 时, 强度最低, 分别为 21.83, 41.12, 58.13 MPa, 相较于掺量为 0 时, 分别下降了 1.31%, 10%, 3.6%, 但总体抗压强度仍然高于不掺减水剂的组分。由于  $\beta$ -环糊精具有“辅助塑化”效果<sup>[26]</sup>, 它的掺入会使水泥中的水化产物分布更为均匀, 进而使得抗压强度变高, 而过量的  $\beta$ -环糊精会与减水剂产生竞争吸附<sup>[16]</sup>, 从而对强度产生不利影响。由图 5b 可知, 同样随着养护龄期的增加, 抗压强度逐渐升高。随着缓凝剂掺量的增加, 各龄期的抗压强度都在逐渐降低, 掺量为 0.6% 时, 各龄期的抗压强度都是最低的, 分别为 18.56, 31.81, 47.54 MPa, 相对于缓凝剂掺量为 0 时,



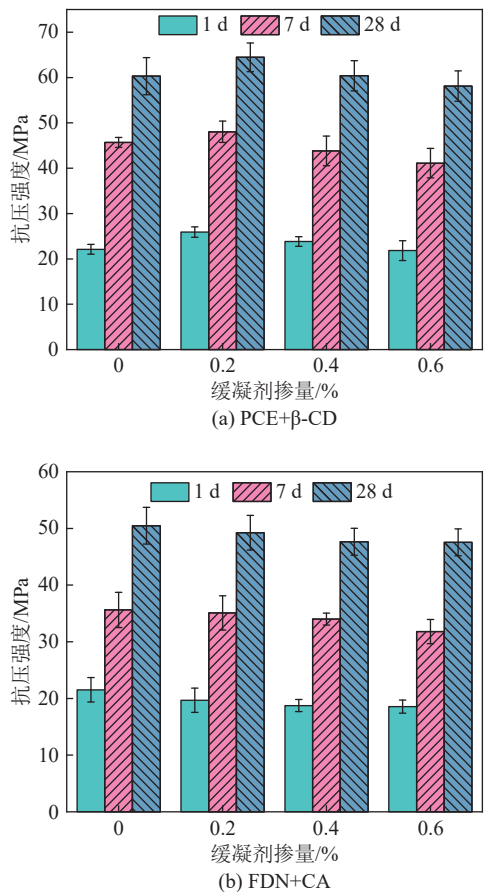


图 5 不同减水剂和缓凝剂复掺下的抗压强度

Fig.5 Compressive strength of different water-reducing agents and retarders mixed

各龄期强度分别下降了 13.78%, 10.71%, 5.82%。虽有下降,但是对 28 d 龄期的抗压强度影响较小。可

见 CA 的掺入不利于掺加 FDN 的体系的抗压强度的增长。

2.2.2 其他工作性能

不同减水剂与不同缓凝剂复掺下的凝结时间和泌水率如表 7 和图 6 所示,流动度如图 7a、图 7b 所示,膨胀率如图 8 所示。

由表 7 和图 6 可知,不论哪组配比,掺加固定减水剂时,随着缓凝剂从 0 到 0.6% 的添加,复合体系的凝结时间都在逐渐延长,在掺入聚羧酸减水剂与 β-环糊精的复合体系中,当 β-环糊精的掺量为 0.2% 时,涨幅较大,初凝时间和终凝时间从掺量为 0 时的 50 min 和 54 min,延长到 62 min 和 84 min,延长了 12 min 和 30 min,在掺量达到 0.6% 时,初凝时间和终凝时间为 74 min 和 95 min,延长了 24 min 和 41 min。这是由于 β-环糊精中含有羟基,羟基是亲水的,当 β-环糊精掺入到复合体系中时,其吸附在水泥颗粒的表面,接着其中的羟基会通过氢键与水分子结合,在水泥颗粒的表面形成一层水膜,使得水泥与水无法直接接触,进而抑制了材料的水化,从而起到缓凝作用<sup>[26]</sup>。在萘系减水剂和柠檬酸的复合体系中,当柠檬酸的掺量为 0.2% 时,初凝时间和终凝时间从掺量为 0 时的 79 min 和 83 min,增加到 120 min 和 150 min,增加了 41 min 和 67 min,在掺量达到 0.6% 时,初凝时间和终凝时间延长到 170 min 和 210 min,增加了 91 min 和 127 min,在 FDN 体系中掺入 CA 缓凝效果远超在 PCE 体系中掺入 β-CD,复合材料的泌水率都为 0。

表 7 凝结时间与泌水率

Table 7 Setting time and fluidity

缓凝剂掺量/%	PCE+β-CD			FDN+CA		
	凝结时间/min		泌水率/%	凝结时间/min		泌水率/%
	初凝	终凝		初凝	终凝	
0	50	54	0	79	83	0
0.2	62	84	0	120	150	0
0.4	65	90	0	150	160	0
0.6	74	95	0	170	210	0

由图 7a 可知,在掺加聚羧酸减水剂的基础上,继续掺加 β-环糊精,复合体系的初始流动度出现了先增长后降低的变化,初始流动度分别为 318, 330, 345, 336 mm,相较于掺量为 0 时的 318 mm,初始流动度增长率分别为 3.77%, 8.49%, 5.66%。30 min 流动度分别为 282, 320, 336, 323 mm, 30 min 经时损失分别为 11.32%, 3.03%, 2.61% 和 3.87%。可见 β-环

糊精与聚羧酸减水剂具有比较好的协同作用,流动度升高时由于 β-环糊精掺入后形成的水膜可以起到润滑作用<sup>[26]</sup>,同时 β-环糊精为带-环状空腔的低聚糖,它的掺入会引入适量的气体或水分,且不会包含大的水泥颗粒,随水化进行,自由水被释放<sup>[27]</sup>,进而流动度提高。但是过量的 β-环糊精与聚羧酸减水剂会形成竞争吸附<sup>[16]</sup>,使得聚羧酸减水剂的空间位阻作



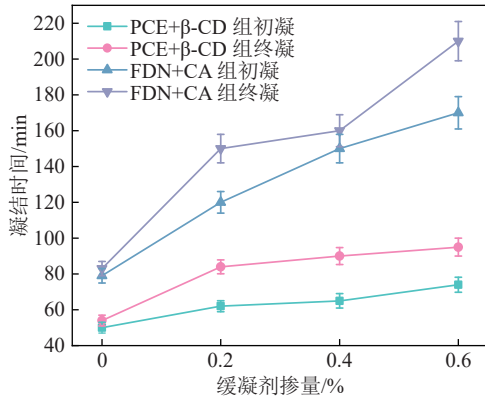
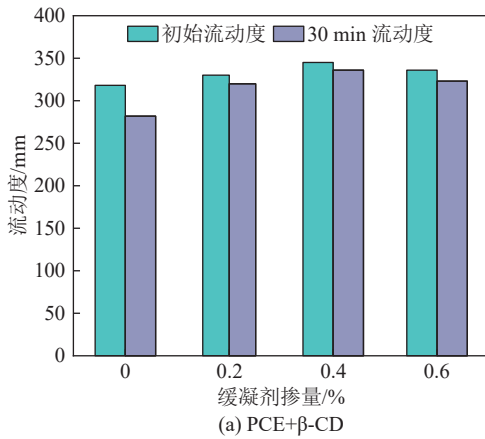
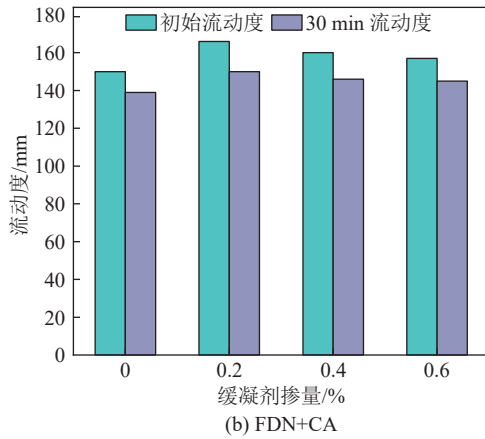


图 6 不同缓凝剂和减水剂掺量下的凝结时间

Fig.6 Setting time under different dosage of retarder and water reducer



(a) PCE+β-CD



(b) FDN+CA

图 7 不同缓凝剂和减水剂掺量下的流动度

Fig.7 Fluidity of different retarder and water reducer contents

用被削弱,引起流动性的降低。由图 7b 可知,在掺加萘系减水剂的基础上,继续掺加柠檬酸,复合体系的初始流动度同样出现了先高后低的变化,初始流动度分别为 150, 166, 160, 157 mm,相较于掺量为 0 的流动度为 150 mm,初始流动度分别增长了 10.67%, 6.67%, 4.67%,可见萘系减水剂与柠檬酸同样具备协同作用。30 min 经时流动度为 139, 150, 146, 145 mm, 30 min 经时损失分别为 7.33%, 9.64%,

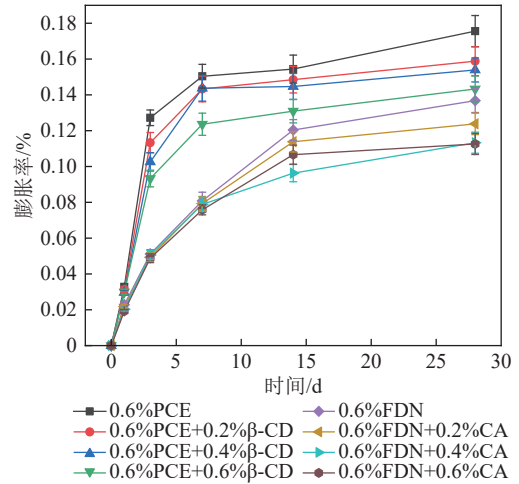


图 8 不同缓凝剂和减水剂掺量下的膨胀率测试结果

Fig.8 Test results of expansion rate under different dosage of retarder and water reducing agent

8.75%, 7.64%。可见柠檬酸的掺入虽然对掺入萘系减水剂的体系的初始流动度具有增益效果,但是对经时流动损失并没有明显的改善效果。而掺入超过 0.2% 的柠檬酸造成了流动度的降低,这是由于过量的柠檬酸会与减水剂竞争吸附。总体来看,在 FDN 体系中掺入 CA 对复合体系流动度的改善效果不如在 PCE 体系中掺入 β-CD,但总体都超过了 140 mm 的可注流动度。

由图 8 可知,缓凝剂的使用会在一定程度上降低膨胀率。在掺入聚羧酸减水剂的基础上,随着 β-环糊精从 0.2% ~ 0.6% 的掺入,复合体系的 1 d 膨胀率为 0.0297% ~ 0.0313%, 3 d 膨胀率为 0.0933% ~ 0.113 3%, 7 d 膨胀率为 0.123 6% ~ 0.143 7%, 14 d 膨胀率为 0.130 9% ~ 0.148 5%, 28 d 膨胀率为 0.143 3% ~ 0.158 8%。在掺入萘系减水剂的基础上,随着柠檬酸从 0.2% ~ 0.6% 的掺入,复合体系的 1 d 膨胀率为 0.019 2% ~ 0.021 8%, 3 d 膨胀率为 0.048 8% ~ 0.050 6%, 7 d 膨胀率为 0.075 8% ~ 0.079 3%, 14 d 膨胀率为 0.096 3% ~ 0.113 8%, 28 d 膨胀率为 0.112 6% ~ 0.123 8%,复合体系具备微膨胀特性。

### 3 微观表征

#### 3.1 XRD 分析

对分别掺加 0.3% 和 0.6% 的萘系减水剂(FDN)和聚羧酸减水剂(PCE)复合材料的 1 d 水化产物进行 XRD 分析,如图 9a 所示;对上述水化配比以及不掺任何减水剂与缓凝剂复合材料的 28 d 的水化产物进行分析,如图 9b 所示;对掺加 0.6% 聚羧酸减水剂(PCE)的基础上掺加 0 ~ 0.6% β-环糊精(β-CD)的 28 d 水化产物进行分析,如图 9c 所示;对掺加 0.6%

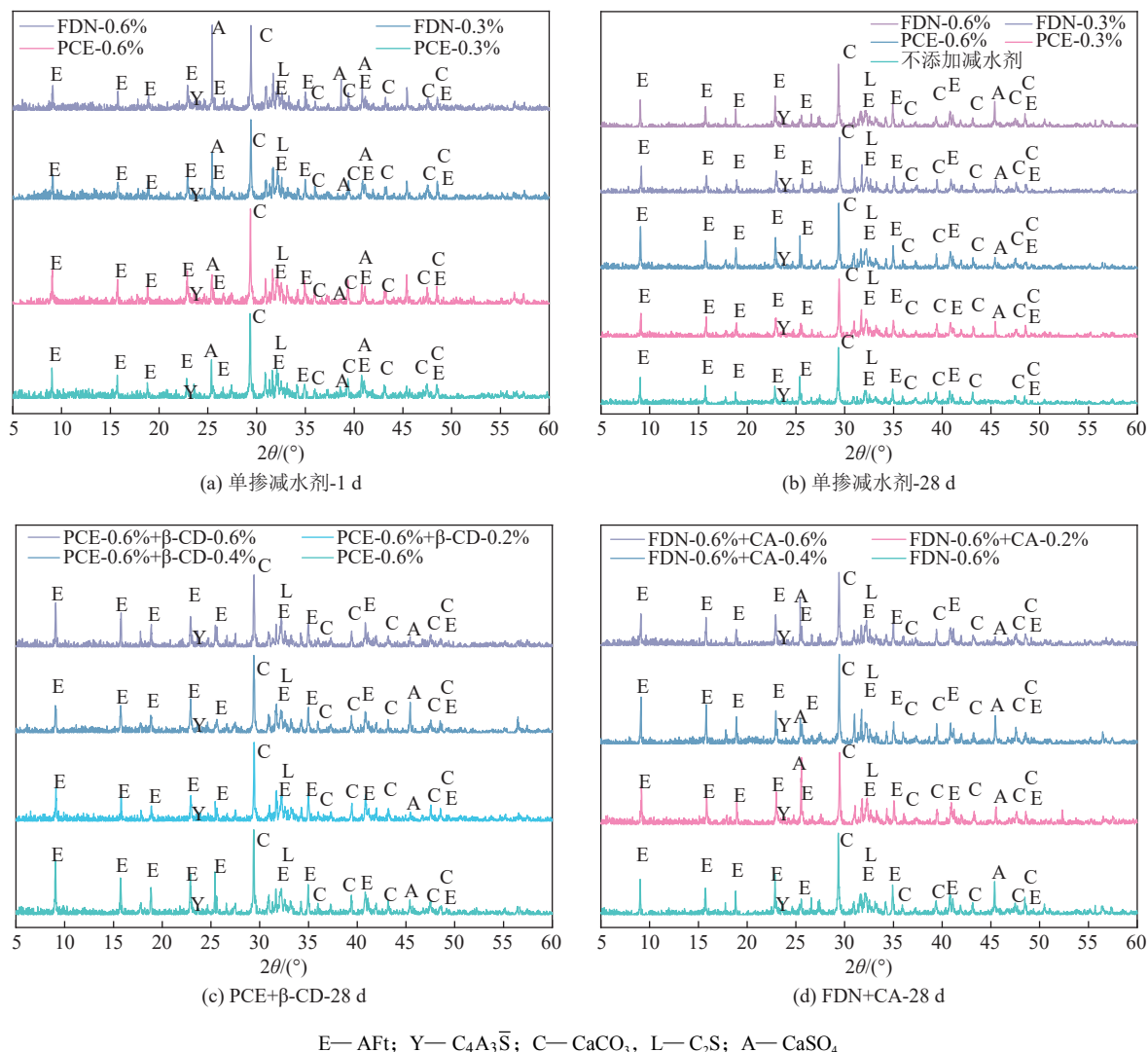


图 9 复合材料 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of composite material

萘系减水剂(PCE)的基础上掺加 0~0.6% 柠檬酸(CA)的 28 d 水化产物进行分析,如图 9d 所示。

由图 9a 可知,在 1 d 龄期时,随着减水剂的掺入,水化产物并没有明显差别,水泥中的无水硫铝酸钙( $C_4A_3\bar{S}$ )消耗殆尽,硅酸二钙( $C_2S$ )仍然存在,硫酸钙都存在,但是掺入萘系减水剂的峰强高于掺入聚羧酸减水剂的峰强,可见掺入萘系减水剂的组分中剩余的硫酸钙比较多,这与萘系减水剂的掺入引入了硫酸盐有关,同样减水剂掺入会抑制早期水化,使得硫酸钙可以被检测出。碳酸钙的峰强高低不一,说明碳酸钙已经参与了反应,钙矾石的衍射峰在 1 d 时就被发现,在 PCE 掺量为 0.6% 时最高,此时正好对应强度最高的配比。由图 9b 可知,在 28 d 龄期时,随减水剂的掺入,水化产物仍然没有明显的差别,硅酸二钙( $C_2S$ )仍然存在,硫酸钙可以被检测到,而在未掺加减水剂的水化产物中没有发现其衍射峰,这

也是后期强度高的一个原因,硫酸盐的存在使得作为骨架结构的钙矾石不易向单硫型水化硫铝酸钙(AFm)转变,此时可以发现钙矾石衍射峰的强度在一定程度上代表了水泥的强度。同时也发现碳酸钙的峰强高低不一,这表明它同样参与了反应。由图 9c 可知,在 PCE+ $\beta$ -CD 复合体系中,随着  $\beta$ -环糊精掺量的增加,复合体系 28 d 的水化产物同样没有明显差别,未检测到  $C_4A_3\bar{S}$ ,检测到了  $C_2S$ ,还检测到了硫酸钙的衍射峰,且峰强各有差别,在这里钙矾石的衍射峰峰强与净浆的强度没有明确的联系,碳酸钙的峰强高低不一致,表明它参与了反应。由图 9d 可知,在 FDN+CA 的复合体系中,随着柠檬酸的掺加,复合体系的 28 d 水化产物同样没有差别,只是在峰强上有所不同,水泥中的  $C_4A_3\bar{S}$  消耗殆尽,  $C_2S$  仍然存在,硫酸钙的峰强非常高,在掺入柠檬酸后依旧很高,钙矾石的衍射峰在柠檬酸掺量为 0.4% 时最高,

但此时的抗压强度并不是最高,同样发现钙矾石的衍射峰强度与抗压强度没有太大关系。各图中弥散峰与铝胶和 C-S-H 凝胶等物质有关。

### 3.2 FTIR 分析

对聚羧酸减水剂掺量为 0.6% 且  $\beta$ -环糊精掺量为 0.2% 的复合体系的 1 d 和 28 d 龄期的水化产物进行 FTIR 分析,获得红外光谱如图 10 所示。

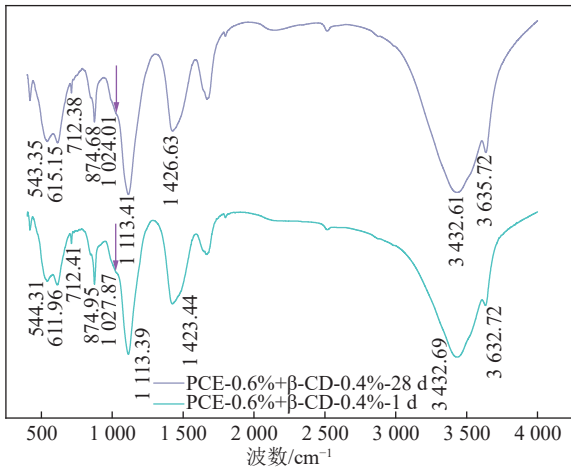


图 10 水化产物红外光谱

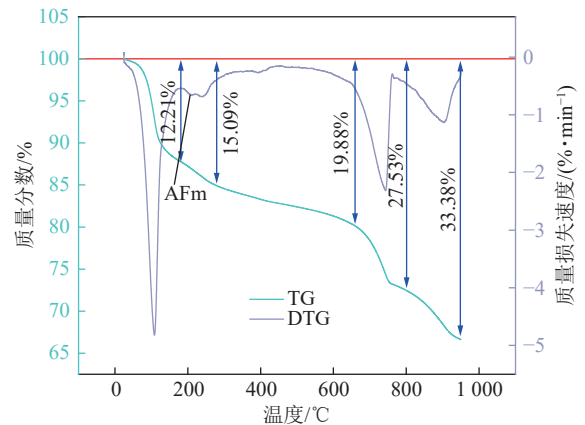
Fig.10 Infrared spectrum of hydration products

发现聚羧酸减水剂和  $\beta$ -环糊精的掺入不会对水化产物的种类产生大的影响,将  $1\,098\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{SO}_4]$  四面体的不对称伸缩振动)和  $641\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{SO}_4]$  四面体与  $[\text{AlO}_4]$  四面体的振动偶合)作为  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  存在的判别依据,  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{SiO}_4]$  四面体的弯曲振动)作为  $\text{C}_2\text{S}$  存在的判别依据<sup>[28]</sup>,获得的结果与 XRD 分析结果一致,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  未被检测出,推测 1 d 龄期内已经反应,而  $\text{C}_2\text{S}$  未被检测出是由于含量过低导致。水化产物中钙矾石的特征吸收峰在  $3\,635\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{OH}]$  的不对称伸缩振动)和  $1\,111\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{SO}_4]$  的不对称伸缩振动)处,通过图 10 的观察,并结合  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  的消失,可以判断在 1 d 的反应时间里,生成了大量钙矾石,这也与 XRD 分析的结果一致。AFm 的生成可以  $1\,111\text{ cm}^{-1}$  处的峰作为依据,但无法据此做出精确判断<sup>[29]</sup>, AFm 虽然主要在后期产生,早期以钙矾石 (AFt) 为主,但是在水含量较少时早期便会同步生成 AFm<sup>[30]</sup>,这一配比水灰质量比非常低,所以早期就会生成一定量的 AFm。铝胶的特征峰在  $1\,020\text{ cm}^{-1}$  处,在图中可以发现 1 个肩峰,说明存在该水化产物。水化硅酸钙凝胶的特征峰在  $970\text{ cm}^{-1}$  处,图中该位置几乎没有峰值,说明该产物的含量比较少,但是其在水化早期就已经生成了,这是因为在水泥熟料中发现了  $\text{C}_2\text{S}$ ,而  $\text{C}_2\text{S}$  的反应从水化开始就在进行<sup>[30]</sup>,而水化硅酸

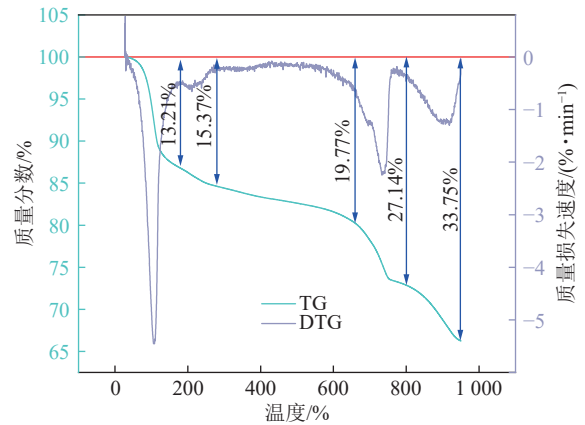
钙凝胶正是其水化产物。单碳型水化碳铝酸钙的特征峰位于  $539\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{AlO}_6]$  八面体的伸缩振动)  $716\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{CO}_3]$  的伸缩振动),  $3\,676\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{OH}]$  的伸缩振动)处<sup>[31]</sup>,由图 10 可以发现,它同样在水化初期就产生了,这与 XRD 图谱中碳酸钙的衍射峰的变化反应的结果一致。

### 3.3 热重分析

对不掺任何减水剂与缓凝剂和聚羧酸减水剂掺量为 0.6% 且  $\beta$ -环糊精掺量为 0.2% 的复合体系的 28 d 龄期的水化产物通过热重分析的方式进行定量分析,如图 11a、图 11b 所示,同时划分各阶段的质量损失如图 12 所示。



(a) 不添加减水剂和缓凝剂-28 d



(b) 0.6%PCE+0.2%β-环糊精-28 d

图 11 热重分析

Fig.11 Thermogravimetric analysis

各水化产物吸热分解时对应的温度一般不同,以此作为区分水化产物的依据。主要水化产物钙矾石的吸热峰在  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右<sup>[32]</sup>, AFm 的吸热峰在  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右<sup>[32]</sup>, 铝胶的吸热峰在  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右<sup>[32]</sup>, 氢氧化钙的吸热分解温度在  $340\sim 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[33]</sup>, 碳酸钙的吸热峰在  $730\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右<sup>[33]</sup>。将整个升温过程分为 5 个阶段:第 1 阶段:室温  $\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 质量损失率主要为钙矾石内部



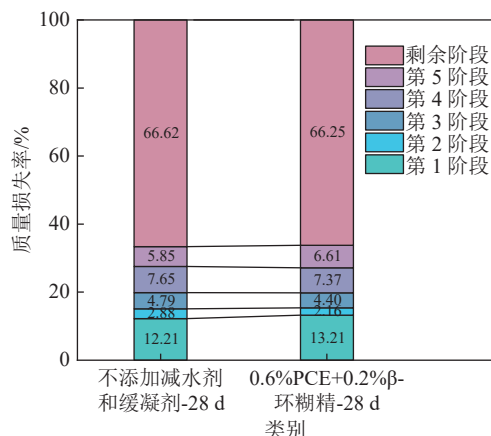


图 12 各阶段质量损失

Fig.12 Mass loss at each stage

结合水的失去;第 2 阶段: 180~280℃, 质量损失率主要对应 AFm 和铝胶的脱水;第 3 阶段: 280~660℃, 对应 CH 与 C-S-H 凝胶的脱水;第 4 阶段: 660~800℃, 对应碳酸钙的吸热分解;第 5 阶段: 800~950℃, 对应图 12 中最后一个吸热峰区间。

按此阶段划分分别记录各阶段的质量损失率, 由图 12 可以发现在第 1 阶段, 即主要对应钙矾石失水的阶段, 从不添加减水剂和不添加缓凝剂-28 d 的 12.21% 改变到 0.6% PCE+0.2% β-环糊精-28 d 的 13.21%, 增加了 1%, 可以判断, PCE 和 β-CD 的掺入会在一定程度上促进钙矾石的生成。在第 2 阶段, 即 AFm 与铝胶的吸热峰, 在图 12 中可以明显的看到 AFm 的吸热峰, 质量损失率从不添加减水剂和不添加缓凝剂-28 d 的 2.88% 转变为 0.6% PCE+0.2% β-环糊精-28 d 的 2.16%, 质量损失率降低了 0.72%, 同时可以发现在 PCE 和 β-CD 的体系中, AFm 的峰面积变小, 说明 PCE 和 β-CD 的掺入抑制了 AFm 的生成, 这一现象从 XRD 图谱的硫酸钙的衍射峰的存在也可以看出。在第 3 阶段的质量损失率从 4.79% 减少到 4.40%, 如前文所述, C-S-H 凝胶并没有明显的吸热特征峰, 它的分解在整个加热阶段一直在进行<sup>[34]</sup>。在第 4 阶段, 主要对应碳酸钙的吸热分解, 质量损失率从 7.65% 减小到 7.37%, 减小了 0.28%, 说明掺入 PCE 和 β-CD 的体系的碳酸钙参与了反应, 与前文的 XRD 与 FTIR 分析结果一致。在第 5 阶段, 质量损失率从 5.85% 改变到 6.61%, 这是由于有机溶剂与低碳型碳铝酸钙产生共同叠加造成的。最终剩余的量从 66.62% 减小到 66.25%, 说明 PCE 和 β-CD 的掺入促进了水泥的水化。

### 3.4 SEM 分析

对不添加减水剂和不添加缓凝剂的复合体系的

1 d 和 28 d, 单掺 0.6% 聚羧酸减水剂(PCE)的复合体系的 1 d 和 28 d, 复掺 0.6% 聚羧酸减水剂(PCE)和 0.2% β-环糊精(β-CD)的复合体系的 28 d, 复掺 0.3% 萘系减水剂(FDN)和 0.2% 柠檬酸(CA)的复合体系的 28 d 试件进行微观形貌扫描, 结果如图 13a—图 13f 所示。

由图 13 可以看出, 钙矾石, 铝胶, C-S-H 凝胶等主要水化产物的存在。在图 13a、图 13c 中可以明显的发现钙矾石的形貌, 且没有被凝胶等物质包裹, 可以较为明显地发现钙矾石的零星分布, 且存在较大空隙, 这是前期强度较低的原因, 单液可以确认前期的水化产物以钙矾石为主, 在掺入聚羧酸减水剂的材料中, 钙矾石呈现簇状结构, 由图 13b 可以发现, 在减水剂与缓凝剂掺量都为 0 时, 水泥的 28 d 龄期形貌非常致密, 凝胶类物质填充于钙矾石骨架的空隙中, 这也是它后期强度高的原因。图 13d 为掺入 0.6% 聚羧酸减水剂的水泥的 28 d 龄期的水化产物, 可以发现钙矾石的骨架搭接更为完好, 同样钙矾石的空隙也被凝胶类物质填充, 使得结构更为致密, 这也是其强度高, 超过不掺减水剂组的原因。图 13e、图 13f 为掺加减水剂与缓凝剂的复合体系在 28 d 时的微观形貌, 对比图 13d 和图 13e, 可以发现, 掺入 β-环糊精后, 28 d 龄期时, 钙矾石已经被凝胶物质包裹, 且比图 13d 更为致密, 这是其强度高的原因。图 13f 为掺入萘系减水剂后复合体系的微观形貌, 可以发现, 钙矾石的形貌同样被改善, 但是会产生一些裂痕与较大的空隙, 这是其强度较为低的原因。

## 4 工程试验

### 4.1 工程概况

某矿 4101 工作面回风巷因受采动影响导致围岩破坏、巷道变形, 原有支护技术难以满足工程需求。根据研究成果, 以超细粉煤灰-超细硫铝酸盐水泥复合体系作为注浆材料, 其中 UFA、USC 质量比为 2:8, 构成复合材料的主体, 在此基础上掺加 0.6% PCE+0.2% β-CD。通过现场试验, 经过约 25 m 的不断尝试后, 调整和优化了最终注浆参数, 确保合理的注浆量, 得到合理注浆加固方案后继续对上顺槽中部区域 200 m 范围开展了完整的注浆加固工程, 提升围岩支护效果。

### 4.2 注浆加固效果分析

为确认注浆加固效果, 从工作面距监测起点 150 m 处开始, 每隔 10 m 记录一次数据, 监测注浆段与未注浆段顶底板及两帮的移近量, 结果如图 14 所

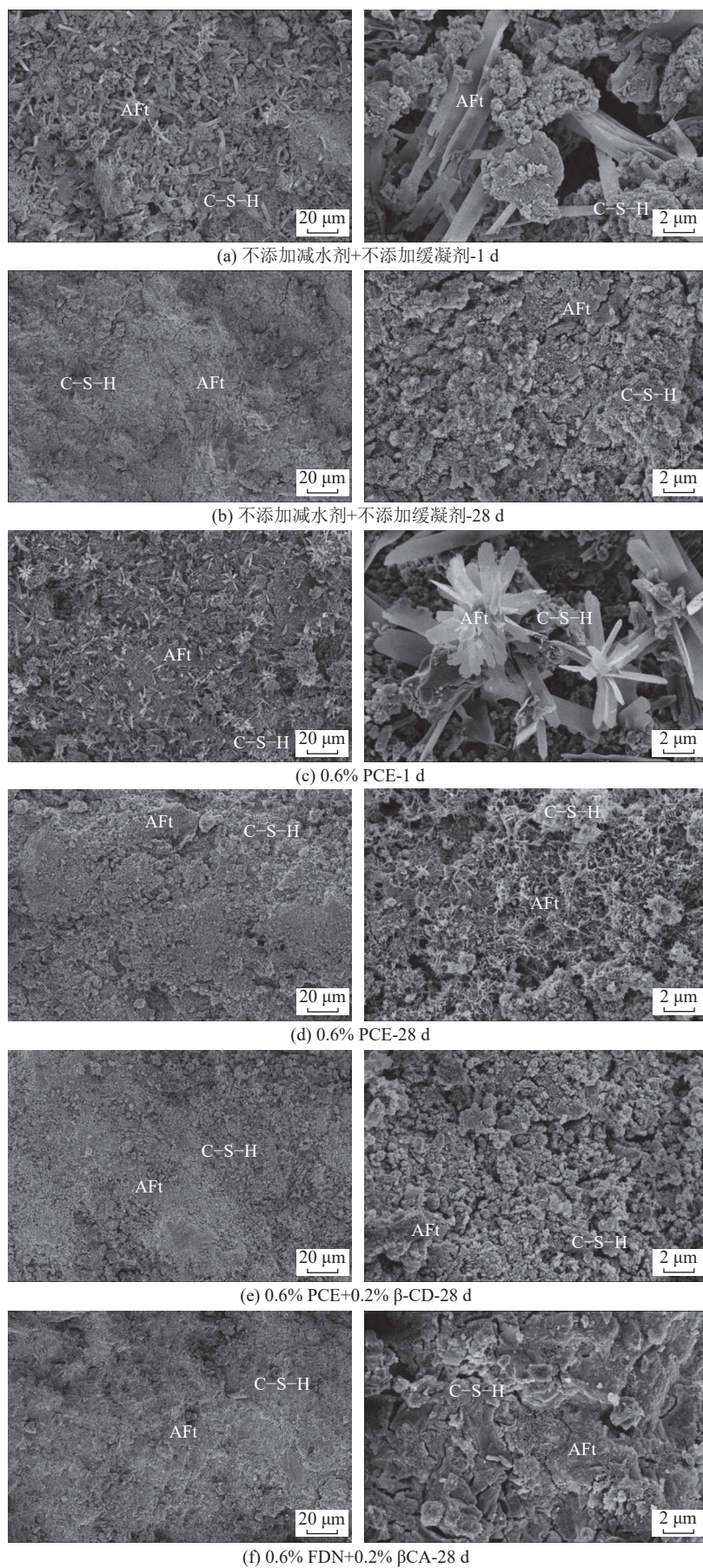


图 13 不同复合体系的微观形貌

Fig.13 Microscopic morphology of different composite systems



示。由图 14a 可知,随工作面的推进,未注浆段与注浆段顶底板最大移近量分别为 476 mm 和 255 mm,减小 221 mm,注浆段移近量全部在未注浆段以下;由图 14b 可知,随着工作面推进,未注浆段与注浆段两帮最大移近量分别为 351 mm 和 183 mm,减小

183 mm,注浆段移近量同样全部在未注浆段以下。通过对注浆前后 4101 工作面上表面位移的监测,可以发现,注浆后顶底板与两帮移近量均得到有效控制,表明所研发的注浆材料取得了良好的注浆加固效果。

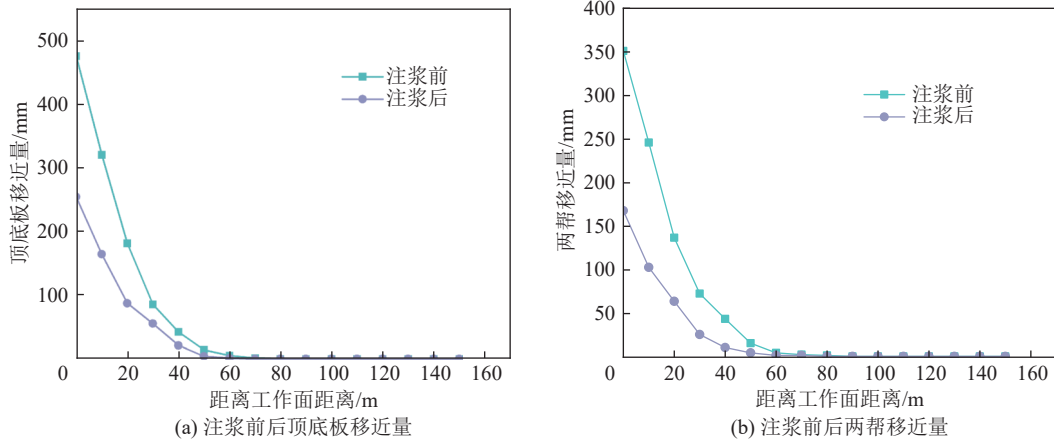


图 14 巷道移近量监测结果

Fig.14 Monitoring results of roadway proximity movement

此外,与相邻工作面 3 a 前开展的常规硅酸盐水泥注浆加固材料的注浆加固效果相比,本研究得到的注浆加固材料显著缩短了初凝时间,有效避免了大量跑浆,且材料强度也得到大幅提升,巷道围岩的注浆加固效果得到显著改善。

## 5 结 论

1)聚羧酸减水剂使得材料的抗压强度上升(0.6% 掺量时 28 d 强度达 60.3 MPa);萘系减水剂使得材料的抗压强度先升高后减小,但是变化幅度并不明显。2 种减水剂均使得材料的流动度和凝结时间延长,但需严格控制掺量以避免开裂风险。

2)在聚羧酸减水剂体系中掺入  $\beta$ -环糊精,随着掺量的增加,复合体系的抗压强度先升高后降低,在  $\beta$ -CD 掺量为 0.2% 时,28 d 抗压强度最高为 64.46 MPa;在萘系减水剂体系中掺入柠檬酸,随着掺量的增加,复合体系的抗压强度逐渐降低。不论按哪种方式掺入减水剂与缓凝剂,都进一步优化了材料的凝结时间、流动度和沁水率,且具备微膨胀特性。

3)从微观角度来看,不论单掺减水剂,还是复掺减水剂与缓凝剂,复合材料都会生成 AFt、C-S-H 凝胶、铝胶、AFm 和单碳型碳铝酸钙等水化产物,无明显差别;减水剂与缓凝剂的掺入抑制了 AFt 向 AFm 的转化,掺入减水剂可以使得钙矾石的形貌得到优化,掺入缓凝剂可以使得凝胶类物质更好的填充

空隙。

4)20% 超细粉煤灰与 80% 超细硫铝酸盐水泥,加 0.6% 聚羧酸减水剂和 0.2%  $\beta$ -环糊精为最佳配比。针对具体现场回风巷矿压问题,采用本材料注浆后顶底板及两帮移近量都得到有效控制,较未注浆及传统硅酸盐水泥注浆加固材料相比均取得显著围岩控制效果。

## 参考文献(References):

- [1] 窦林名,田鑫元,曹安业,等.我国煤矿冲击地压防治现状与难题[J].煤炭学报,2022,47(1):152-171.  
DOU Linming, TIAN Xinyuan, CAO Anye, et al. Present situation and problems of coal mine rock burst prevention and control in China[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 152-171.
- [2] 潘俊锋,齐庆新,刘少虹,等.我国煤炭深部开采冲击地压特征、类型及分源防控技术[J].煤炭学报,2020,45(1):111-121.  
PAN Junfeng, QI Qingxin, LIU Shaohong, et al. Characteristics, types and prevention and control technology of rock burst in deep coal mining in China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 111-121.
- [3] 曹安业,刘耀琪,蒋思齐,等.临地堑开采冲击地压发生机制及主控因素研究[J].采矿与安全工程学报,2022,39(1):36-44,53.  
CAO Anye, LIU Yaoqi, JIANG Siqi, et al. Occurrence mechanism and main control factors of coal burst near graben mining[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2022, 39(1): 36-44, 53.
- [4] 赵磊,王杰,孙勇,等.复合缓凝剂改性硫铝酸盐水泥注浆材料性能试验研究[J].煤炭技术,2024,43(1):34-39.  
ZHAO Lei, WANG Jie, SUN Yong, et al. Experimental study on



- properties of composite retarder modified sulphoaluminate cement grouting material[J]. *Coal Technology*, 2024, 43(1): 34–39.
- [5] 周健, 李伟华, 皮振宇, 等. 硫铝酸盐水泥基材料抗碳化性能研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2024, 43(8): 2711–2725.
- ZHOU Jian, LI Weihua, PI Zhenyu, et al. Research progress on carbonation resistance of calcium sulfoaluminate cement-based materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 43(8): 2711–2725.
- [6] 葛晟然, 王喜刚. 聚羧酸系减水剂对普通硅酸盐水泥及硫铝酸盐水泥性能的影响研究[J]. *辽宁科技学院学报*, 2024, 26(3): 6–9.
- GE Shengran, WANG Xigang. Research on the effect of polycarboxylic acid water reducing agent on the properties of ordinary Portland cement and sulphoaluminate cement[J]. *Journal of Liaoning Institute of Science and Technology*, 2024, 26(3): 6–9.
- [7] WU Y H, LI Q Q, LI G X, et al. Effect of naphthalene-based superplasticizer and polycarboxylic acid superplasticizer on the properties of sulfoaluminate cement[J]. *Materials*, 2021, 14(3): 662.
- [8] 张建武. 煤矿用超细硫铝酸盐水泥基注浆材料研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2018.
- ZHANG Jianwu. Research on ultrafine sulfoaluminate cement based grouting materials in coal mine[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2018.
- [9] LI G X, ZHANG J J, SONG Z P, et al. Improvement of workability and early strength of calcium sulphoaluminate cement at various temperature by chemical admixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160: 427–439.
- [10] VELAZCO G, ALMANZA J M, CORTÉS D A, et al. Effect of citric acid and the hemihydrate amount on the properties of a calcium sulphoaluminate cement[J]. *Materiales de Construcción*, 2014, 64(316): e036.
- [11] TAN H B, GUO Y L, ZOU F B, et al. Effect of borax on rheology of calcium sulphoaluminate cement paste in the presence of polycarboxylate superplasticizer[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 139: 277–285.
- [12] TELESKA A, MARROCCOLI M, COPPOLA L, et al. Tartaric acid effects on hydration development and physico-mechanical properties of blended calcium sulphoaluminate cements[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 124: 104275.
- [13] JING H, XU M G, GAO M, et al. Effect of compounding retarder and PCE on the early properties and hydration of high-belite sulphoaluminate cement[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(21): 10731.
- [14] ZHANG G, LI G X, LI Y C. Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulphoaluminate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 126: 44–54.
- [15] 张康康. 超细硫铝酸盐水泥基注浆材料外加剂的研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2011.
- ZHANG Kangkang. The research of admixture used for superfine sulphoaluminate cement-based grouting material[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2011.
- [16] 仇佳琳, 郭伟, 吴庆, 等. 缓凝剂与高效减水剂复配对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(6): 64–68, 77.
- QIU Jialin, GUO Wei, WU Qing, et al. Effects of retarders and superplasticizers on the performance of sulphoaluminate cement[J]. *New Building Materials*, 2021, 48(6): 64–68, 77.
- [17] 蔡兵团. 超细硫铝酸盐水泥基注浆材料的应用研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2011.
- CAI Bingtuan. The application of superfine sulphoaluminate cement-based grouting material[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2011.
- [18] 杜野, 裴向军, 黄润秋, 等. 黏度时变性注浆材料流动特性与应用研究[J]. *岩土力学*, 2017, 38(12): 3498–3504.
- DU Ye, PEI Xiangjun, HUANG Runqiu, et al. Study on flow characteristics and application of viscosity time-varying grouting material[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2017, 38(12): 3498–3504.
- [19] 王洪镇, 沈昊, 曹万智, 等. 硼酸对硫铝酸盐基复合胶凝材料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(4): 1166–1173.
- WANG Hongzhen, SHEN Hao, CAO Wanzhi, et al. Effect of boric acid on properties of sulphoaluminate based composite cementitious materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(4): 1166–1173.
- [20] 王磊. 聚羧酸减水剂对硫铝酸盐水泥的缓凝减水作用[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- WANG Lei. The effect of polycarboxylate water reducer on retarding and reducing water in sulfoaluminate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [21] 武鑫江, 齐东有, 邹德麟, 等. 硫铝酸盐水泥缓凝剂研究进展[J]. *中国水泥*, 2022(12): 81–85.
- WU Xinjiang, QI Dongyou, ZOU Delin, et al. Research progress of sulphoaluminate cement retarder[J]. *China Cement*, 2022(12): 81–85.
- [22] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- [23] 王双龙. 缓释型聚羧酸减水剂对水泥基材料工作性能时变性研究[D]. 南宁: 广西大学, 2023.
- WANG Shuanglong. Study on time-varying workability of cement-based materials influenced by slow-release polycarboxylic superplasticizer[D]. Nanning: Guangxi University, 2023.
- [24] 李慧群, 韩光, 梁超静, 等. 聚羧酸与萘系减水剂的相互作用机理研究[J]. *混凝土世界*, 2022(8): 5–9.
- LI Huiqun, HAN Guang, LIANG Chaojing, et al. The research of interaction mechanism between polycarboxylate superplasticizer and naphthalene sulfonate formaldehyde condensate plasticizer[J]. *China Concrete*, 2022(8): 5–9.
- [25] 刘腾生, 赵加豪. 萘系与聚羧酸系高效减水剂流变性能对比研究[J]. *江西建材*, 2020(6): 19–20, 22.
- LIU Tengsheng, ZHAO Jiahao. Comparative study on rheological properties of naphthalene and polycarboxylic acid superplasticizers[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2020(6): 19–20, 22.
- [26] 唐芮枫, 王子明, 兰明章, 等. 缓凝剂对高贝利特硫铝酸盐水泥水化和性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(12): 3763–3769.
- TANG Ruifeng, WANG Ziming, LAN Mingzhang, et al. Effects of retarders on hydration and properties of high-belite calcium sulphoaluminate cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(12): 3763–3769.

- [27] 张五怡, 聂松, 徐名凤, 等. 高贝利特硫铝酸盐水泥活化研究进展[J]. [硅酸盐通报](#), 2022, 41(9): 2979–2992.  
ZHANG Wuyi, NIE Song, XU Mingfeng, et al. Research progress on activation of high belite calcium sulfoaluminate cement[J]. [Bulletin of the Chinese Ceramic Society](#), 2022, 41(9): 2979–2992.
- [28] 张洋洋, 张群力, 赵庆新, 等. 硫铝酸盐水泥水化产物-铝凝胶的研究进展[J]. [材料导报](#), 2024, 38(14): 126–134.  
ZHANG Yangyang, ZHANG Qunli, ZHAO Qingxin, et al. Research progress on aluminum hydroxide gel in calcium sulfoaluminate cement[J]. [Materials Reports](#), 2024, 38(14): 126–134.
- [29] 潘昱蒿, 易浩, 杨涛, 等. 硫铝酸盐水泥-煤基固废胶凝材料研究[J]. [非金属矿](#), 2023, 46(2): 98–101, 106.  
PAN Yuhao, YI Hao, YANG Tao, et al. Study on sulfoaluminate cement-coal-based solid waste cementitious material[J]. [Non-Metallic Mines](#), 2023, 46(2): 98–101, 106.
- [30] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999.
- [31] YAN Z X, ZHANG H B, ZHU Y. Hydration kinetics of sulfoaluminate cement with different water/cement ratios as grouting material used for coal mines[J]. [Magazine of Concrete Research](#), 2022, 74(20): 1056–1064.
- [32] 马保国, 韩磊, 李海南, 等. 硫铝酸盐水泥基胶凝材料的改性研究[J]. [功能材料](#), 2015, 46(5): 5062–5066.  
MA Baoguo, HAN Lei, LI Hainan, et al. Study on modification of sulfoaluminate cement based materials[J]. [Journal of Functional Materials](#), 2015, 46(5): 5062–5066.
- [33] 苏少龙, 曲晓龙, 钟读乐, 等. 工业氢氧化钙中氧化钙、氢氧化钙及碳酸钙测定方法的研究[J]. [无机盐工业](#), 2020, 52(5): 75–77.  
SU Shaolong, QU Xiaolong, ZHONG Dule, et al. Study on determination of CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> in industrial calcium hydroxide[J]. [Inorganic Chemicals Industry](#), 2020, 52(5): 75–77.
- [34] 史才军, 元强. 水泥基材料测试分析方法 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2018.