DOI: 10.11779/CJGE202007015

水溶性植物胶改性水泥-水玻璃封堵材料试验研究

李召峰, 高益凡, 张 健, 齐延海, 王衍升, 刘 超

(山东大学岩土与结构工程研究中心, 山东 济南 250061)

摘 要:中国西南地区岩溶地区发育,岩溶动水灾害对地下工程建设造成极大影响,为了解决水泥-水玻璃封堵材料浆液留存率低等问题,通过水溶性植物胶对传统水泥-水玻璃浆液进行改性处理,并从凝结时间、抗压强度、浆液留存率、黏度时变性、水化过程及微观结构角度进行分析,系统研究了水溶性植物胶对水泥-水玻璃封堵材料性能的影响机理。试验结果表明:①水溶性植物胶可提高浆液动水抗分散性能,其中,瓜尔豆胶掺量为0.8%时水泥-水玻璃浆液留存率最高为96.4%;②通过不同水溶性植物胶的改性,水泥-水玻璃浆液的凝结时间可调,增加了浆液的使用范围;③瓜尔豆胶提高浆液结石体早期强度,但降低其后期强度,黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶均降低浆液结石体的抗压强度;④水溶性植物胶可抑制水泥-水玻璃浆液的水化过程,通过水溶性植物胶的高黏度特性及其活性基团与水泥中阳离子之间的络合作用来提高其动水抗分散性能;⑤水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液成功应用于岩溶地区石灰石矿山涌水工程,有效地解决了岩溶管道高流速、高流量突涌水问题。

关键词:水泥-水玻璃浆液;水溶性植物胶;凝结时间;浆液留存率;力学性能

中图分类号: TU472 文献标识码: A 文献编号: 1000 - 4548(2020)07 - 1312 - 10

作者简介: 李召峰(1986—), 男, 博士(后), 副教授, 主要从事地下工程灾害治理及注浆材料的研发工作。E-mail: lizf@sdu.edu.cn。

Experimental study of water-soluble vegetable gum-modified cement-sodium silicate plugging materials

LI Zhao-feng, GAO Yi-fan, ZHANG Jian, QI Yan-hai, WANG Yan-sheng, LIU Chao

(Geotechnical and Structural Engineering Research Center, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Karst areas are well developed in Southwest China, and karst hydrodynamic disasters have a great impact on underground engineering construction. In order to solve the problems of low slurry retention rate of cement-sodium silicate plugging materials, the traditional cement-soidium silica slurry is modified by water-soluble vegetable gum. The mechanism of water-soluble vegetable gum affecting the properties of cement-sodium silicate plugging materials is studied. The influence mechanism of the water-soluble vegetable gum on performance of karst water inrush plugging materials is investigated from the perspectives of setting time, compressive strength, slurry retention rate, viscosity evolution characteristics, hydration process and microstructure. The experimental results show that: (1) The water-soluble vegetable gum can improve the dynamic water anti-dispersion performance of the slurry, and the retention rate of the slurry can reach 96.4%. (2) Through the modification of different water-soluble vegetable gums, the setting time of the cement-sodium silicate slurry can be adjusted, and its application range can be increased. (3) Guar gum improves the early strength of the slurry paste matrix, but decreases its later strength. Both xanthan gum and xanthan gum-guar gum decrease the compressive strength of the slurry paste matrix. (4) The water-soluble vegetable gum can inhibit the hydration process of cement-sodium silicate slurry and improve the dynamic water anti-dispersion performance through the high viscosity property of the water-soluble vegetable gum and the cooperation of the reactive group with the cation in the cement. (5) The cement-sodium silicate slurry modified by the water-soluble vegetable gum is used in the water inrush project of limestone mine in Karst area, which effectively solves the problem of high flow rate and high flow inrush of karst pipelines.

Key words: Cement-sodium silicate slurry; water-soluble vegetable gum; setting time; slurry retention rate; mechanical property

0 引 言

基金项目: 国家自然科学基金项目(51709158)

随着中国经济发展,地下工程建设规模大,在工

收稿日期: 2019-09-26

程建设过程中时常遇到地质灾害,给施工安全带来严重威胁,特别是高流量、高压力的岩溶涌水,治理难度大,工程危害性高,是地下工程建设的一大难题^[1-3]。注浆技术在岩土工程中被广泛应用于不良地质灾害治理^[4-9]。在现有的注浆材料中,水泥基材料由于其凝结时间长,不适用于地下动水封堵^[10];化学浆液凝结时间短、力学强度高,但成本高、毒性高、难以储存、制备困难,因而在地下动水封堵领域受到限制^[11-12];水泥-水玻璃浆液由于凝胶时间短、结石率高等优点,在地下动水封堵工程中得到了广泛应用^[13-14],但受环境因素影响大,浆液留存率低,高碱性水玻璃严重污染地下水等缺点。

诸多专家学者针对改性水泥-水玻璃浆液进行了 大量研究,并研发出了多种新型动水注浆材料[15-20]。 宋雪飞[21]指出水泥-水玻璃双液中掺入 50%粉煤灰的 浆液结石体在两年后强度可提高 15%以上: 梁乃兴等[22] 研究粉煤灰、外加剂水玻璃及氯化钙对注浆加固公路 路基用水泥浆体的影响,粉煤灰和外加剂水玻璃均增 强了水泥浆体的稳定性和流动度,而氯化钙降低了水 泥浆体的流动度;万志等[23]发现配比为 5%膨润土、 25%粉煤灰、70%水泥、浆液体积比为2的水泥-水玻 璃浆液性质最佳; 刘军等[24]对采用絮凝剂或聚合剂制 成的水下不分散混凝土的性能进行研究, 发现其自身 的内聚力较高,抗水分散性较好;陈沅江等[25]指出相 对于磷酸氢二钠,氯化铝溶液对水泥-水玻璃浆液的工 作性能作用更佳; Kong 等^[26]首次应用激光共聚焦显 微镜确定聚合物乳液粒子在水泥颗粒表面呈单分子层 吸附; Sowoidnich 等[27]通过超高速离心发现液相中聚 羧酸减水剂中有机官能团可以与钙离子络合, 可生成 纳米级聚合物 C-S-H 团簇; 孔祥明等[28]提出了外加剂 对水泥水化影响的主要因素是络合作用与吸附作用; 张健等[29]制备了一种由基质材料普通硅酸盐水泥、促 凝剂水玻璃和絮凝剂黄原胶组成抗冲刷灌浆材料 (CIS); 齐延海等[30]研究了 4 种黄原胶和硅酸钠对水 泥浆在水化过程和抗压强度的影响,并分析了结石体 内部孔结构参数变化。

针对水泥-水玻璃浆液在动水封堵工程中浆液留存率低等问题,本文采用绿色无毒的水溶性植物胶黄原胶及瓜尔豆胶来提高水泥-水玻璃浆液的动水抗分散性能^[31-33]。系统研究了改性水泥-水玻璃浆液的凝结时间、浆液留存率、力学性能和水化过程,以及不同水溶性植物胶作用下 B 液的黏度时变性,并通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)和扫描电子显微镜(SEM)分析了黄原胶、瓜尔豆胶对水泥-水玻璃浆液的影响机理。

1 试 验

1.1 原材料

改性水泥-水玻璃浆液由 A、B 双液组成。A 液为水泥单液浆,B 液由水玻璃和水溶性植物胶组成的溶液。普通硅酸盐水泥(OPC,42.5#)化学组成如表 1 所示。

表 1 普通硅酸盐水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition of ordinary portland cement (%)

类型	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	CaO	MgO	LOI
OPC	19.45	4.42	5.84	61.72	4.38	0.56

试验所用速凝剂为液体水玻璃,购自南通蒙亚化工有限公司,其模数为3.3,波美度为40。试验所用水溶性植物胶为食品添加剂黄原胶和瓜尔豆胶,黄原胶和瓜尔豆胶均购自河南乐泰食品有限公司,其化学结构如图1,2所示。

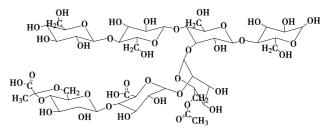


图 1 黄原胶的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of xanthan gum

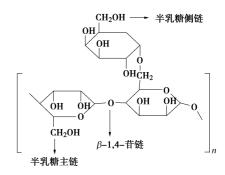


图 2 瓜尔豆胶的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of guar gum

1.2 试验方法

(1) 样品制备

本试验根据水溶性植物胶的种类分为 4 组: 黄原胶 (X 组)、瓜尔豆胶 (G 组)、黄原胶和瓜尔豆胶等比复配 (XGM 组) [32]改性水泥—水玻璃浆液以及对照组。试验中双液浆由组分 A 和组分 B 混合而成,根据动水封堵工程经验,组分 A 与组分 B 体积比设为 3:1,组分 A 为水泥单液浆,水灰比为 1:1。组分 B 是由水玻璃、水溶性植物胶和水组成的溶液。水玻璃对水泥的水化反应能够起到促进作用,提高其早期抗压强度,不同剂量水玻璃的水泥凝结时间如图 3 所示,

当水玻璃掺量为 10%, 20%, 30%, 40%时, 浆液凝结时间过长, 不能满足动水封堵的要求。同时为降低水玻璃毒性, 减少环境污染, 水玻璃的用量设计分别为组分 B 的 60%。黄原胶和瓜尔豆胶具有高黏度,低浓度和无毒性的特点^[31-33], 黄原胶剂量设计为组分 B 的 0.6%(X-0.6), 0.8%(X-0.8), 1.0%(X-1.0); 瓜尔豆胶剂量设计为组分 B 的 0.6%(G-0.6), 0.8%(G-0.8), 1.0%(G-1.0); 黄原胶—瓜尔豆胶等比复配剂量设计为组分 B 的 0.6%(XGM-0.6), 0.8%(XGM-0.8), 1.0%(XGM-1.0)。

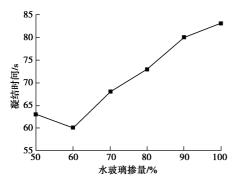


图 3 水泥-水玻璃稀释浆液凝结时间

Fig. 3 Setting time of cement-sodium silicate slurry

A、B液制备方法如下述: ①组分 A,通过行星式搅拌器以 60 rpm 的转速制备水泥浆。连续搅拌直至与组分 B混合,以防止水泥浆沉降。②组分 B,首先在搅拌状态下将水溶性植物胶溶于水中。待水溶性植物胶完全溶解后,于 1 min 内加入速凝剂,再搅拌 60 s 后,备用。③在搅拌状态下的 A 液中加入备用的 B液,A、B液体积比为 3:1。

凝结时间,浆液留存率,力学强度等宏观性能测试及黏度时变性试验、XRD、FTIR、SEM等微观结构分析过程如下所述。选取水溶性植物胶掺量为 0.8% 的结石体进行微观结构分析。

(2) 凝结时间

由于水泥-水玻璃浆液凝结时间过短,维卡仪不适合凝结时间试验。本试验采用倒杯法(如图 4 所示)测定浆液的初凝时间,手持 A、B 两杯,倾斜 45°反复倾倒,直至浆液不再流动时所经历的时间为初凝时间。

(3) 浆液留存率

浆液抗分散性能试验装置如图 5 所示。该装置^[34] 采用同一流速的动态水,其中动水水槽长 200 cm,宽 20 cm,高 8 cm。进水口与出水口分别设置在水槽两端,进水口设有阀门,出水口设有废液收集桶。先在水槽中注入水,再将按设计配比搅拌均匀后的浆液,从距离水槽进水口 20 cm 位置处注入。待出水口处无浆液流出,关闭进水口阀门,然后收集沉积在水槽内

的凝胶体并称重。浆液留存率定义为

$$R = \frac{m_{\rm s}}{m_{\rm o}} \times 100\% \quad , \tag{1}$$

式中, m_0 为注入浆液质量, m_s 为动水条件下沉积在水槽内的浆液凝胶体质量。



图 4 倒杯法测定凝结时间的示意图

Fig. 4 Diagram of pouring cup method for determining setting time

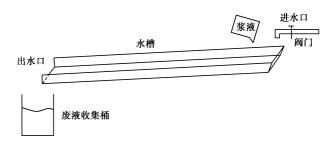


图 5 浆液抗分散性能试验装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of slurry anti-dispersion test device

(4) 黏度时变性试验

黏度时变性由德国 Thermo Fisher 科学公司的 Hake Mars 60 进行。以 100 rpm/min 的速度预剪切 5 min, 使浆液均匀, 然后在 100 rpm/min 的剪切速率下搅拌 20 min, 得到试样的黏度时变性。

(5) 力学强度

将浆液按设计配比搅拌均匀后,注入 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 模具中制备样品试块,12 h 后脱模。脱模后的试块在 $20 \text{ C} \pm 1 \text{ C}$ 的恒温水中进行养护,测定结石体 1,7,28 d 的抗压强度。

(6) 水化过程

采用水化热测量仪(天津港源仪器有限公司)测量水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液 3 d 的水化过程。总质量为800g的试样在20℃水化3d后进行水化热计算。

(7) 微观结构分析

选取养护 7 d 的结石体,样品在强度测试后,取 块状样储存于无水乙醇终止水化,并在 60℃下干燥 24 h,然后进行微观结构分析。水化产物分析采用荷兰PANalytical 公司的 EMPYREAN 型 X-射线衍射仪 (X-ray Diffraction);化学官能团特征分析采用美国Thermo Nicolet 公司的 Nicolet 710 型傅里叶红外光谱分析仪(FTIR);结石体微观形态及矿物元素分析采用美国公司的 Thermo Fisher Quattro S 扫描电子显微镜(SEM-EDS)。

2 试验结果与讨论

2.1 水化历程

浆液凝结时间是水化历程的物理反应, 两者之间 有着密不可分的关系。改性水泥-水玻璃浆液的凝结时 间如图 6 所示。由图 6 可知,无水溶性植物胶掺入的 浆液凝结时间为 60 s。当黄原胶掺量从 0.6%增加到 1.0%时, 浆液凝结时间缩短 13 s。由于黄原胶是一种 高分子阴离子生物多糖,阴离子聚合物能够分散水泥 颗粒,增大了水泥与水的接触面积,加速了浆液的初 期水化,从而缩短了凝结时间[33,36]。当瓜尔豆胶掺量 从 0.6%增加到 1.0%时, 浆液凝结时间延缓 8 s。由于 瓜尔豆胶的化学结构中存在着大量羟基和羧基(如图 2 所示),该羟基和羧基与水泥颗粒表面的 Ca²⁺、Al³⁺ 或 Fe³⁺形成配位键,发生络合作用,降低了液相中自 由钙离子浓度,延长达到过饱和度所需时间,从而延 缓了凝结时间^[28];此外,非离子型聚合物瓜尔豆胶能 够吸附包裹在水泥颗粒周围,形成薄膜,阻碍了水与 水泥颗粒的接触,从而延缓了浆液的凝结时间[33,36]。 从图 6 还可以看出,黄原胶-瓜尔豆胶等比复配的掺量 从 0.6%增加到 1.0%时, 浆液凝结时间缩短 11 s。这 是由于瓜尔豆胶分子没有支链的部分与黄原胶分子的 双螺旋结构通过次级键形式结合形成三维网状结构, 使胶的亲水性、可溶性更好[33],加快了浆液水化速度, 从而缩短凝结时间。因此, 可通过改变水溶性植物胶 的种类和掺量实现对水泥-水玻璃浆液凝结时间的调 控。

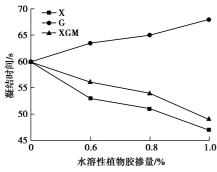


图 6 改性水泥-水玻璃浆液的凝结时间

Fig. 6 Setting time of modified cement-sodium silicate slurry 水泥-水玻璃浆液在 0.8%水溶性植物胶改性下的

水化历程如图 7 所示。由图可知,在 0~1 h时,掺入 瓜尔豆胶的水泥-水玻璃浆液的水化速率最快,对照组 其次,黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶等比复配次之,这可 能是导致瓜尔豆胶早期强度高于对照组以及瓜尔豆胶 改性水泥-水玻璃浆液作用效果最佳的原因,而在此之 后,水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液的水化速率低 于对照组,这意味着水溶性植物胶能够抑制水泥-水玻 璃浆液的水化过程, 进而延缓水化反应, 导致改性水 泥-水玻璃浆液结石体后期强度降低。掺入黄原胶、瓜 尔豆胶、黄原胶-瓜尔豆胶等比复配以及对照组的放热 峰值温度分别为 38.89℃, 42.10℃, 40.79℃, 43.09 ℃,水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液比对照组具有 较低的峰值温度, 这是因为水溶性植物胶中的羟基和 羧基与水泥颗粒表面的 Ca²⁺、Al³⁺或 Fe³⁺形成配位键, 发生络合作用,抑制了水泥-水玻璃浆液水化进程[34-35]; 由图还可以看出,水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液 的累积放热量低于对照组,掺入黄原胶、瓜尔豆胶、 黄原胶-瓜尔豆胶等比复配以及对照组的累积放热量 分别为 64.22, 77.49, 73.76, 80.17 J, 说明水溶性植 物胶均会延缓水泥-水玻璃浆液水化,且黄原胶抑制水 化作用最为显著, 这是由于黄原胶的化学结构中有较 多的活性官能团(如图 1, 2),与水泥颗粒表面的阳 离子发生络合作用越强,对水泥水化抑制越明显。

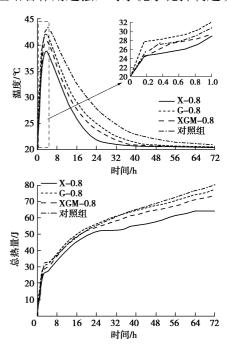


图 7 改性水泥-水玻璃浆液的水化历程

Fig. 7 Hydration process of modified cement-sodium silicate slurry

2.2 浆液留存率

改性水泥-水玻璃浆液抗分散性能试验结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,无水溶性植物胶掺入的水

泥-水玻璃浆液的 R 值为 75.8%, 而水溶性植物胶改性 水泥-水玻璃浆液的 R 值均大于 80%, 其中, 瓜尔豆 胶掺量为 0.8%时水泥-水玻璃浆液留存率最高为 96.4%。由此可知, 黄原胶、瓜尔豆胶均可提高水泥-水玻璃浆液动水抗分散性能,且瓜尔豆胶的作用效果 最佳。不同水溶性植物胶对 B 液黏度时变性的影响如 图 8 所示。由图可知,水溶性植物胶改性 B 液下黏度 时变性相对稳定,黏度均大于对照组,其中,瓜尔豆 胶改性下的 B 液黏度最高, 使得水化产物具有高黏度 特性,能够改善浆液的动水抗分散性能。一方面是由 于水溶性植物胶的化学结构呈螺旋链状结构, 羟基、 羧基等活性官能团能够与水泥颗粒表面的 Ca²⁺、Al³⁺ 或 Fe³⁺发生络合作用^[36],形成具有螺旋链状结构的高 分子交联物将水泥水化产物连接成整体, 大幅度提高 了水化产物的整体性。同时高聚物分子进入结构,引 入了碳氢键,改善了水泥-水玻璃水化产物中以 Si-O (Al 或 Ca) 为主的键型结构,提高了键型结构的断 裂能和断裂韧性[34],从而提高了浆液动水抗分散性 能。另一方面是因为水溶性植物胶改性下的 B 液具有 高黏度特性,使得水泥-水玻璃浆液具有高黏度特性。

表 2 改性水泥-水玻璃浆液抗分散性能试验结果

Table 2 Test results of dispersion resistance of modified cement-sodium silicate slurry

编号	名称	水溶性植物 胶浓度/%	水玻璃 掺量/%	W/C	C/S	R/%
1		0.6	60	1	3	80.2
2	X-0.8	0.8	60	1	3	82.0
3		1.0	60	1	3	83.8
4	G-0.8	0.6	60	1	3	91.2
5		0.8	60	1	3	96.4
6		1.0	60	1	3	93.2
7		0.6	60	1	3	84.8
8	XGM-0.8	0.8	60	1	3	87.6
9		1.0	60	1	3	89.2
10	对照组	0	60	1	3	75.8

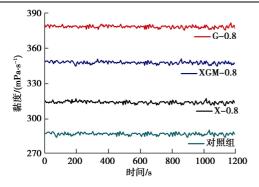


图 8 不同水溶性植物胶对 B 液黏度时变性的影响

Fig. 8 Effect of different water-soluble vegetable gums on viscosity evolution characteristics of liquid B

2.3 力学强度

改性水泥-水玻璃浆液结石体的抗压强度如图 9 所示,由图9可知,黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶等比复 配的掺入均降低了水泥-水玻璃浆液结石体的抗压强 度,这是由于黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶等比复配中含 有大量羟基和羧基等活性基团, 与水泥颗粒表面的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 发生络合作用,降低了液相中钙离子 的浓度,延缓了钙矾石的生长,形成大量高度无定形且 强度低的 C-S-H 团簇,从而降低了结石体抗压强度^[38]。 从图 9 中也可以看出掺入黄原胶-瓜尔豆胶等比复配 的水泥-水玻璃浆液结石体抗压强度高于掺入黄原胶 的水泥-水玻璃浆液结石体抗压强度,这一现象与水化 历程规律相符合,掺入黄原胶的水泥-水玻璃浆液水化 过程最慢,导致其强度最低,由此也可以间接说明瓜 尔豆胶的掺入能够提高水泥-水玻璃浆液结石体的强 度。相对黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶等比复配来说,瓜 尔豆胶对浆液结石体力学强度的作用最优。一方面是由 于瓜尔豆胶溶液的黏度远高于黄原胶溶液[33], 其高黏 度特性使水化产物形成整体[16],从而提高了抗压强 度;另一方面是因为瓜尔豆胶与水泥-水玻璃浆液具有 良好的相容性。

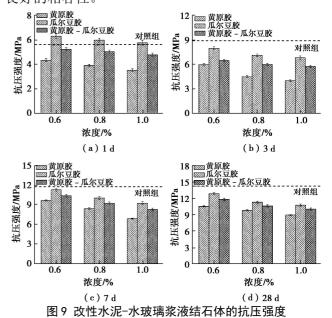


Fig. 9 Compressive strengths of modified cement-sodium silicate slurry paste matrix

此外,由图 9 (a) 可知,瓜尔豆胶能在一定程度上提高水泥-水玻璃浆液结石体早期抗压强度,但不利于水泥-水玻璃浆液结石体后期强度的发展。瓜尔豆胶的高黏度特性使得浆液水化产物成为一整体^[16],从而导致结石体的早期抗压强度提高,而后期瓜尔豆胶吸附包裹在水泥颗粒表面上,阻碍了水泥颗粒的进一步水化以及水泥颗粒与水玻璃的反应^[36],从而使浆液结石体后期强度降低。

2.4 微观结构分析

(1) XRD 分析

改性水泥-水玻璃浆液 7 d 样品的 XRD 图谱如图 10 所示。由图可知,在浆液结石体中存在 C-S-H(水 化硅酸钙)、AFt (钙矾石)、Ca(OH)2和 CaCO3。不同 水溶性植物胶的掺入未使得水泥-水玻璃浆液的水化 产物类型发生变化,但水化产物减少,这表明水溶性 植物胶会抑制水泥-水玻璃浆液的水化反应。此外,水 化产物的减少趋势为: X-0.8 组>XGM 组>G-0.8 组> 对照组,说明黄原胶对水泥-水玻璃浆液水化过程的抑 制作用最强,黄原胶-瓜尔豆胶等比复配其次,瓜尔豆 胶次之。这也是导致水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆 液结石体抗压强度降低和掺入黄原胶的水泥-水玻璃 浆液结石体强度最低的原因。还可以得出,相对于黄 原胶和黄原胶-瓜尔豆胶来说,掺入瓜尔豆胶的浆液结 石体水化产物的生成量最多,导致掺入瓜尔豆胶的浆 液结石体强度最高,与抗压强度分析规律一致,瓜尔 豆胶相对黄原胶具有高黏度特性[33], 其高黏度特性使 水化产物形成整体,导致其抗压强度最高。

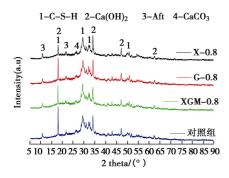


图 10 不同水溶性植物胶改性浆液结石体 XRD 图谱 Fig. 10 XRD patterns of slurry paste matrix mixed with different water-soluble vegetable gums

(2) FTIR 分析

改性水泥-水玻璃浆液 7 d水化矿物的化学键特性 如图 11 所示。由图 11 可知,3456 cm $^{-1}$ 处为 O-H 的 伸缩振动峰,1641 cm $^{-1}$ 处为结石体中结合水的 O-H 伸缩振动峰,1483 cm $^{-1}$ 处为 Ca-O 键的伸缩振动峰。972 cm $^{-1}$ 处为 Si-O-Si(Al 或 Ca)键的不对称伸缩振动峰。其中,硅酸盐位于 449 \sim 560 cm $^{-1}$ 的低频区。

从图 11 中可以看出,对比不同水溶性植物胶掺入的水泥-水玻璃浆液的红外吸收峰,不同水溶性植物胶掺入的水泥-水玻璃浆液的红外吸收峰位置没有变化,峰值低于对照组,这表明水溶性植物胶对水泥-水玻璃浆液的水化反应只起抑制作用,与水化过程、XRD分析结果一致。且在 3456, 1641, 1483 cm⁻¹ 存在较大区别,峰值强弱趋势为: 对照组>G-0.8 组>XGM 组>X-0.8

组,即在水溶性植物胶改性下,水泥-水玻璃浆液中羟基官能团减少,说明水溶性植物胶中的羟基等活性基团与水泥颗粒表面的 Ca²⁺、Al³⁺或 Fe³⁺发生络合作用,且 G-0.8 组比 X-0.8 组和 XGM-0.8 组络合作用更弱,即对水泥-水玻璃浆液的水化过程抑制作用更小,这与掺入瓜尔豆胶的浆液结石体强度最高的原因相符。

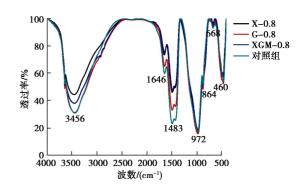
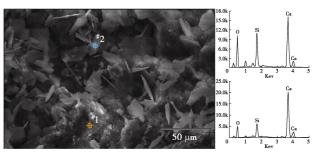


Fig. 11 Infrared spectra of slurries with different water-soluble vegetable gums

图 11 不同水溶性植物胶掺入的浆液红外光谱

(3) SEM-EDS 分析

通过扫描电镜及能谱分析水化7 d 浆液结石体的 微观结构,如图 12 所示。由图 12 和表 3 可知,改性 水泥-水玻璃浆液结石体的水化产物都为 C-S-H 凝胶 体和 Ca(OH)2。从图 12 可以看出,掺入水溶性植物胶 的浆液结石体中存在的 C-S-H 凝胶体交联在一起,而 对照组中的 C-S-H 凝胶体为团簇状,说明水溶性植物 胶将水泥水化产物连接包络, 使得水化产物相对形成 一个整体, 提高了浆液动水抗分散性能, 这与浆液留 存率的结论一致。且相对于 G-0.8 和 XGM-0.8 组而言, X-0.8 组的结石体密实性差,这可能是导致 X-0.8 的强 度低的原因。此外,从图 12 中未能观察到 AFt,结合 XRD 分析, 改性水泥-水玻璃浆液结石体中都存在 AFt,这可能是由于水溶性植物胶中羟基、羧基等活 性官能团与水泥颗粒表面的 Ca²⁺、Al³⁺或 Fe³⁺发生络 合作用,形成具有螺旋链状结构的交联体将 AFt 所包 裹。



(a) X-0.8

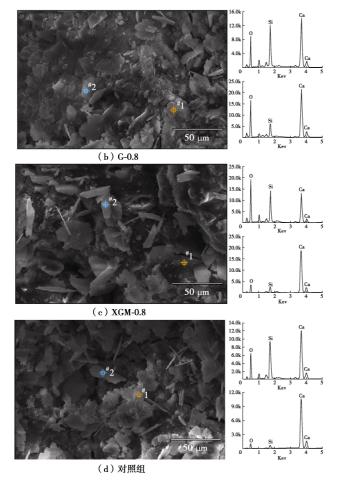


图 12 浆液结石体的 SEM-EDS (×2000) Fig. 12 SEM-EDS of grout paste matrix (×2000)

表 3 EDS 扫描的试样区域中的元素

Table 3 Elements in areas of specimens scanned by EDS

元	X-0.8		G-0.8		XGM-0.8		对照组	
素	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2
О	59.6	71.9	63.6	72.1	67.3	58.1	62.0	28.0
Si	11.0	3.2	9.8	3.1	8.2	2.2	10.2	1.7
Ca	16.5	15.1	13.8	14.7	10.0	32.5	17.4	59.5

注: "1 和"2 指的是图 12 中扫描电镜成像的位置。

3 工程应用试验

华润平南河景石灰石矿山三面环水,地下岩溶管 道及裂隙发育错综复杂,多年来的凹陷开采使矿坑深 度越来越大,矿坑内及周边涌水不断增加,严重阻碍 了矿石开采(图 13)。在该工程中,采用了水溶性植 物胶改性水泥—水玻璃浆液封堵高流速、高流量岩溶管 道突涌水,浆液凝结时间可控、留存率高,取得了良 好的动水封堵效果。

华润平南河景石灰石矿山涌水点 Y02 的流速为 5~8 m/s,涌水量大于 31500 m³/d,在高流速动水封 堵工程中,浆液留存率是封堵材料的关键指标。现场采用不同水溶性植物胶对水泥-水玻璃浆液进行改性,

通过双液机械灌浆泵(NBB260 泵和葫芦岛泵)进行四挡注浆,其中浆液 A、B组分体积比为 3:1,注浆压力为 0.5~2.5 MPa,单液水灰比为 1:1。现场浆液跑浆率采用 250 mL 烧杯收集涌水点 Y02 的水,静置沉降来表征,跑浆情况如图 14 所示。由图可知,水溶性植物胶改性水泥—水玻璃浆液的浆液跑浆率明显低于对照组,其中,瓜尔豆胶改性水泥—水玻璃浆液效果最佳。工程现场封堵效果如图 15 所示,工程应用表明,水溶性植物胶能够有效解决水泥—水玻璃浆液在地下动水封堵工程中浆液留存率低等问题,实现对高流速、高流量岩溶管道突涌水封堵。

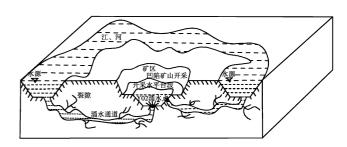


图 13 华润水泥石灰石矿岩溶涌水示意图

Fig. 13 Karst rushing water of China Resources cement limestone ore

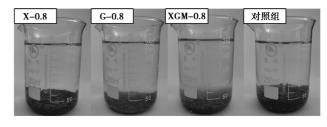


图 14 浆液跑浆特性

Fig. 14 Grouting off characteristics of grout



图 15 水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液的封堵效果
Fig. 15 Sealing effects of water-soluble vegetable gum-modified
cement-sodium silicate slurry

4 结 论

本文从浆液留存率、凝结时间、抗压强度及微观结构角度出发,系统分析了水溶性植物胶对水泥-水玻璃浆液性能的影响机理,得到以下4点结论。

- (1) 瓜尔豆胶能够延缓水泥-水玻璃浆液的凝结时间,瓜尔豆胶掺量为 1%时凝结时间延缓效果最佳,可延缓 4 s;而黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶等比复配均缩短了浆液凝结时间,黄原胶及黄原胶-瓜尔豆胶掺量为 0.6%时凝结时间缩短效果最佳,可缩短 7 s。通过掺入不同水溶性植物胶,可对水泥-水玻璃浆液的凝结时间进行调控。
- (2) 瓜尔豆胶能够提高水泥-水玻璃浆液结石体早期抗压强度,但不利于水泥-水玻璃浆液结石体后期抗压强度的发展,后期强度降低;黄原胶和黄原胶-瓜尔豆胶等比复配均降低水泥-水玻璃浆液结石体的抗压强度。
- (3) 水溶性植物胶可抑制水泥-水玻璃浆液的水化过程,通过水溶性植物胶的高黏度特性及其活性基团与水泥颗粒表面的 Ca²⁺、Al³⁺或 Fe³⁺发生络合作用来提高其动水抗分散性能。改性水泥-水玻璃浆液的留存率在80%以上,其中,瓜尔豆胶掺量为0.8%时水泥-水玻璃浆液留存率最高为96.4%。
- (4) 水溶性植物胶改性水泥-水玻璃浆液能有效提高水泥-水玻璃浆液动水抗分散性能,并成功应用于华润平南河景石灰石矿山涌水工程,堵水量约为 $9.3 \times 10^4 \, \text{m}^3/\text{d}$ 。

参考文献:

- [1] 李术才, 李树忱, 张庆松, 等. 岩溶裂隙水与不良地质情况超前预报研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(2): 217 225. (LI Shu-cai, LI Shu-chen, ZHANG Qing-song, et al. Forecast of the karst-fractured groundwater and defective geological condition[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2007, 26(2): 217 225. (in Chinese))
- [2] 张 霄, 李术才, 张庆松, 等. 关键孔注浆方法在高压裂隙水封堵中的应用研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2011, **30**(7): 1415 1421. (ZHANG Xiao, LI Shu-cai, ZHANG Qing-song, et al. Application of key hole grouting method in high pressure fissure water plugging[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, **30**(7): 1415 1421. (in Chinese))
- [3] 潘东东,李术才,许振浩,等. 岩溶隧道承压隐伏溶洞突水模型试验与数值分析[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(5): 828 836. (PAN Dong-dong, LI Shu-cai, XU Zhen-hao, et al. Model test and numerical analysis of water inrush from confined concealed karst caves in karst tunnels[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, **40**(5): 828 836. (in Chinese))
- [4] 郑 刚,潘 军,程雪松,等.基坑开挖引起隧道水平变

- 形的被动与注浆主动控制研究[J]. 岩土工程学报, 2019, **41**(7): 1181 1190. (ZHENG Gang, PAN Jun, CHENG Xue-song, et al. Study on passive and grouting active control of horizontal deformation of tunnel caused by foundation pit excavation[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, **41**(7): 1181 1190. (in Chinese))
- [5] 冯志强, 康红普, 杨景贺. 裂隙岩体注浆技术探讨[J]. 煤炭科学技术, 2005, **33**(4): 63 66. (FENG Zhi-qiang, KANG Hong-pu, YANG Jing-he. Discussion on grouting technology for fractured rock mass[J]. Coal Science and Technology, 2005, **33**(4): 63 66. (in Chinese))
- [6] DALLYN P, EL-HAMALAWI A, PALMERI A, et al. Experimental testing of grouted connections for offshore substructures: a critical review[J]. Structures, 2015, 3: 90 -108.
- [7] HONG K. Typical underwater tunnels in the mainland of China and related tunneling technologies[J]. Engineering, 2017, **3**(6): 871 879.
- [8] 王玉钦, 冀焕军, 杨永利. 煤矿井下动水注浆堵水实践[J]. 煤炭科学技术, 2007, **35**(2): 30 33. (WANG Yu-qin, JI Huan-jun, YANG Yong-li. Practices on dynamic water grouting and sealing in coal mine[J]. Coal Science and Technology, 2007, **35**(2): 30 33. (in Chinese))
- [9] 李术才,张 霄,张庆松,等. 地下工程涌突水注浆止水浆液扩散机制和封堵方法研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2011, **30**(12): 2377 2396. (LI Shu-cai, ZHANG Xiao, ZHANG Qing-song, et al. Study on diffusion mechanism and plugging method of grouting slurry in underground engineering[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, **30**(12): 2377 2396. (in Chinese))
- [10] 李召峰, 李术才, 刘人太, 等. 富水破碎岩体注浆加固材料试验研究与应用[J]. 岩土力学, 2016, **37**(7): 1938 1946. (LI Zhao-feng, LI Shu-cai, LIU Ren-tai, et al. Experimental study and application of grouting reinforcement materials for water-rich broken rock mass[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, **37**(7): 1938 1946. (in Chinese))
- [11] 葛家良. 化学灌浆技术的发展与展望[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, **25**(增刊 2): 3384 3392. (GE Jia-liang. Development and prospect of chemical grouting techniques[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, **25**(S2): 3384 3392. (in Chinese))
- [12] 马 哲, 庞 浩, 杨元龙, 等. 化学灌浆材料的研究进展 综述[J]. 广州化学, 2014, **39**(1): 9 - 13. (MA Zhe, PANG Hao, YANG Yuan-long, et al. Summary of research progress

- in chemical grouting materials[J]. Guangzhou Chemistry, 2014, **39**(1): 9 13. (in Chinese))
- [13] SHA F, LI S C, LIU R T, et al. Experimental study on performance of cement-based grouts admixed with fly ash, bentonite, superplasticizer and water glass[J]. Construction and Building Materials, 2018, **161**: 282 291.
- [14] 商海星, 陆海军, 李继祥, 等. 裂隙岩体注浆结石体收缩 变形与抗剪强度[J]. 科学技术与工程, 2016, **16**(36): 231 235. (SHANG Hai-xing, LU Hai-jun, LI Ji-xiang, et al. The shrinking and de-formation and shear strength of fractured rock grouting stone[J]. Science Technology and Engineering, 2016, **16**(36): 231 235. (in Chinese))
- [15] 吴克雄, 李顺凯, 杨 钊, 等. 废弃泥浆改性同步注浆材料试验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, **17**(20): 277 281. (WU Ke-xiong, LI Shun-kai, YANG Zhao, et al. Experimental study on the waste mud modified synchronous grouting materials[J]. Science Technology and Engineering, 2017, **17**(20): 277 281. (in Chinese))
- [16] 刘人太, 李术才, 张庆松, 等. 一种新型动水注浆材料的 试验与应用研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2011, **30**(7): 1454 1459. (LIU Ren-tai, LI Shu-cai, ZHANG Qing-song, et al. Test and application of a new dynamic grouting material[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, **30**(7): 1454 1459. (in Chinese))
- [17] 阮文军, 王文臣, 胡安兵. 新型水泥复合浆液的研制及其应用[J]. 岩土工程学报, 2001, **23**(2): 212 216. (RUAN Wen-jun, WANG Wen-chen, HU An-bing. Development and application of new kind of cement composite grout[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2001, **23**(2): 212 216. (in Chinese))
- [18] 李利平, 李术才, 张庆松, 等. 一种新型高分子注浆材料的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, **29**(增刊 1): 3150 3156. (LI Li-ping, LI Shu-cai, ZHANG Qing-song, et al. Experimental study of a new polymer grouting material[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, **29**(S1): 3150 3156. (in Chinese))
- [19] 王洪波, 张庆松, 刘人太, 等. 不良地质动水封堵加固材料试验及工艺研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, **36**(2): 3985 3991. (WANG Hong-bo, ZHANG Qing-song, LIU Ren-tai, et al. Experimental and technological study on unblocking geologic water blocking and strengthening materials[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, **36**(2): 3985 3991. (in Chinese))
- [20] 王红喜, 张高展, 丁庆军, 等. 碱激发-工业废渣双液注浆

- 材料性能研究[J]. 建筑材料学报, 2007, **10**(3): 374 378. (WANG Hong-xi, ZHANG Gao-zhan, DING Qing-jun, et al. Properties of two-liquid grouting materials for alkali-excited industrial wastes[J]. Journal of Building Materials, 2007, **10**(3): 374 378. (in Chinese))
- [21] 宋雪飞. 粉煤灰改性水泥-水玻璃双液注浆性能试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2014, **42**(1): 143 150. (SONG Xue-fei. Experimental study on two-liquid grouting performance of fly ash modified cement-water glass[J]. Coal Science and Technology, 2014, **42**(1): 143 150. (in Chinese))
- [22] 梁乃兴, 陈忠明. 注浆用水泥浆体性能研究[J]. 建筑材料学报, 2000, **3**(3): 275 278. (LIANG Nai-xing, CHEN Zhong-ming. Study on properties of cement paste for grouting[J]. Journal of Building Materials, 2000, **3**(3): 275 278. (in Chinese))
- [23] 万 志,张 蕾,刘 健,等. 改性水泥-水玻璃注浆材料 防渗性能试验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, **18**(19): 278 282. (WAN Zhi, ZHANG Lei, LIU Jian, et al. Experimental study on impermeability of modified cement-sodium silicate grouting material[J]. Science and Technology and Engineering, 2018, **18**(19): 278 282. (in Chinese))
- [24] 刘 军, 方惠琦, 贺鸿珠. 水下不分散混凝土的应用研究 [J]. 建筑材料学报, 2000, **3**(4): 360 365. (LIU Jun, FANG Hui-qi, HE Hong-zhu. Application research of underwater non-dispersive concrete[J]. Journal of Building Materials, 2000, **3**(4): 360 365. (in Chinese))
- [25] 陈沅江, 万秀峰. 外加剂对水泥-水玻璃浆液凝固特性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, **33**(7): 1847 1851. (CHEN Yuan-jiang, WAN Xiu-feng. Effect of additives on the solidification characteristics of cement-water glass slurry[J]. Silicate Bulletin, 2014, **33**(7): 1847 1851. (in Chinese))
- [26] KONG X M, EMMERLING S, PAKUSCH J, et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2015, 75: 23 41.
- [27] SOWOIDNICH T, RACHOWSKI T, RÖßLER C, et al. Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 42 50.
- [28] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂 对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, **42**(2): 274 - 281. (KONG Xiang-ming, LU Zi-chen, ZHANG Chao-yang. Research progress on hydration mechanism of cement and influence of polymer admixtures on cement

- hydration[J]. Journal of Portland, 2017, **42** (2): 274 281. (in Chinese))
- [29] LI S C, ZHANG J, LI Z F, et al. Investigation and practical application of a new cementitious anti-washout grouting material[J]. Construction and Building Materials, 2019, 224: 66 67.
- [30] QI Y H, LI S C, LI Z F, et al. Effect of Xanthan on pore structure of cement slurry doped with sodium silicate[J/OL]. Materials Letters (2019). doi: https://doi.org/10.1016/ j.matlet.2019.126736.
- [31] HOSSEIN H, KIANOUSH K D. Effective variables on production and structure of xanthan gum and its food applications: a review[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2017, **10**: 130 140.
- [32] ANUJ K, KUMMARA M R, SUNG S. Application of xanthan gum as polysaccharide in tissue engineering: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, **180**: 128 144.
- [33] 王元兰, 黄寿恩, 李忠海, 等. 黄原胶与瓜尔豆胶混胶黏度的影响因素及微结构研究[J]. 中国食品学报, 2015, 9(4): 119 123. (WANG Yuan-lan, HUANG Shou-en, LI Zhong-hai, et al. Influencing factors and microstructure of viscosity of xanthan gum and guar gum[J]. Chinese Journal of Food Science, 2015, 9(4): 119 123. (in Chinese))
- [34] 袁敬强, 陈卫忠, 谭贤君, 等. 速凝浆液抗分散性质与凝胶性能试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(5):

- 961 967. (YUAN Jing-qiang, CHEN Wei-zhong, TAN Xian-jun, et al. Experimental study on the anti dispersive properties and gel properties of quick setting slurry [J]. Chinese Journal of rock mechanics and engineering, 2015, 34(5): 961 967. (in Chinese))
- [35] QI Y H, LI S C, LI Z F, et al. Hydration effect of sodium silicate on cement slurry doped with xanthan [J]. Construction and Building Materials, 2019, **223**: 976 985.
- [36] 李虎军,王 琪. 水溶性聚合物改性水泥的研究 II. 水溶性聚合物对水泥水化过程的影响[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(3): 276 280. (LI Hu-jun, WANG Qi. Study on water-soluble polymer modified cement II. Effect of water-soluble polymer on hydration process of cement[J]. Journal of Functional Polymer, 1999, 12(3): 276 280. (in Chinese))
- [37] 李应权. 弹性聚合物水泥材料组成、性能与结构的研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2005. (LI Ying-quan. Research of Composition, Properties and Structure on Elastic Polymer Modified Cement Based Material[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2005. (in Chinese))
- [38] JANSEN D, NEUBAUER J, GOETZ-NEUNHOEFFER F, et al. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer-calculation of heat flow curves from XRD data[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 327 332.