

技术领域

本发明涉及混凝土添加剂技术领域，具体涉及一种无碱液体速凝剂及其制备方法。

背景技术

速凝剂是使水泥混凝土快速凝结硬化的外加剂，主要应用于隧道喷射混凝土施工和砂浆抢修施工中。目前常用的速凝剂分为碱性速凝剂和无碱速凝剂两种，其中无碱速凝剂指碱含量小于等于 1% 的速凝剂，其由于含碱低，具有对施工人员伤害小、回弹率低、粉尘量少以及后期强度损失小等优点而被广泛使用。

目前的无碱速凝剂通常采用溶解度大的硫酸铝作为主剂，其中铝离子是主要促凝组分，然而，为了提高铝离子量必然引入大量的硫酸根离子，这又会导致混凝土中二次钙矾石的生成，在混凝土内部形成极大的膨胀应力，进而导致混凝土开裂甚至失去力学性能。因此需要降低硫酸根含量，做好无硫酸根离子更好，中国申请专利 CN200910035007.6 提供了一种采用有机羧酸取代硫酸的方案，其极大的降低了速凝剂中的硫酸根离子浓度，中国申请专利 CN201510957363.9 提供了用三氟乙酸与纳米氧化铝反应来取代硫酸铝的方案，然而此两种方式中铝离子在水溶液中会发生水解聚沉，虽然 CN201510957363.9 中添加了增稠剂聚丙烯酰胺，一定程度上增大了体系的稳定性（稳定期 6-8 个月），但稳定期仍然有待提高，同时，该发明中采用的三氟乙酸为含氟有机物，是有毒物质，对施工人员伤害大，施工防护要求高，不利于使用。

发明内容

针对上述问题，本发明的目的是提供一种无碱液体速凝剂，本发明采用如下技术方案：

一种无碱液体速凝剂，由以下质量百分含量的组分制备而成：含有碳原子数不大于 6 个的羟基羧酸，10~20%；氢氧化铝，20~30%；丙烯酰胺，2~4%；亚甲基双丙烯酰胺，0.5~2%；引发剂，0.05~0.15%；无机酸，1~5%；其余部分为水。

优选的，所述羟基羧酸为苹果酸、酒石酸中的一种或两种的混合物。

优选的，所述无机酸为磷酸。

优选的，所述引发剂为四乙基乙二胺或四甲基乙二胺。

注意，若无机酸采用硫酸或/和引发剂采用过硫酸铵并不影响其速凝效果，但会将硫酸根离子引入混凝土中影响其力学性能。

本发明的又一目的是提供一种无碱液体速凝剂的制备方法，用于制备上述无碱液体速凝剂，其包括以下步骤：

S1、将羟基羧酸溶于水中配置羟基羧酸溶液；

-
- S2、搅拌条件下将氢氧化铝加入羟基羧酸溶液中，然后升温至70~95℃反应0.5~1小时；
- S3、将聚丙烯酰胺加入步骤S2制备的溶液中，继续搅拌反应0.5-1小时以上；
- S4、加入亚甲基双丙烯酰胺和引发剂，控制反应温度60~80℃，搅拌反应0.5-2小时；
- S5、将无机酸加入加入步骤S4制备的溶液中搅拌均匀即可。

本发明虽然与专利CN200910035007.6一样，利用羧酸与氢氧化铝反应生成稳定的羟基羧酸铝，但是本发明的羧酸限定采用羟基羧酸，一方面，羟基羧酸含有亲水的羟基，水溶性好，本身稳定性增强；另一方面，本发明的羟基羧酸中的羟基能与丙烯酰胺中的酰胺键共价交联，进一步提高其稳定性，不易沉降，此外，本发明的丙烯酰胺先与羟基羧酸配位然后再经亚甲基双丙烯酰胺、引发剂作用聚合形成网状结构，对体系增稠以提高稳定性，相对于传统的聚丙烯酰胺，本方法形成的网状结构支链更多，物理交联效应更加明显，对体系的稳定性更强。

与现有技术相比，本发明具有以下有益的效果：

(1) 本发明液体速凝剂采用无毒的羟基羧酸作为原料取代硫酸根，产品不含硫酸盐、碱金属离子，对金属腐蚀小，对施工人员伤害低。

(2) 本液体速凝剂中羟基羧酸的羟基增强了水溶性能、同时能与丙烯酰胺配位增强了体系稳定性；丙烯酰胺与羟基羧酸配位后再聚合，形成的网状结构支链多，物理交联密度增加，提高了体系稳定性，总体来讲，本发明的稳定性好，不低于11个月。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例

一、制备液体速凝剂

分别按照表 1 的配方制备无碱液体速凝剂，具体制备步骤如下：

- S1、将羟基羧酸溶于水中配置羟基羧酸溶液；
- S2、搅拌条件下将氢氧化铝加入羟基羧酸溶液中，然后升温T1至反应一定时间t1；
- S3、将聚丙烯酰胺加入步骤S2制备的溶液中，继续搅拌反应一定时间t2；
- S4、加入亚甲基双丙烯酰胺和引发剂，控制反应温度T2℃，搅拌反应一定时间t3；
- S5、将无机酸加入加入步骤S4制备的溶液中搅拌均匀即可。

表 1 无碱液体速凝剂配方及制备条件

样品名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3
氢氧化铝, wt%	20	30	25
苹果酸, wt%	10	20	0
酒石酸, wt%	0	0	20
丙烯酰胺, wt%	2	4	4
亚甲基双丙烯酰胺, wt%	0.5	2	2
四乙基乙二胺, wt%	0.05	0.15	0.10
磷酸, wt%	1	5	3
水, wt%	66.45	38.85	45.85
T1, °C	70	95	80
t1, min	30	60	45
t2, min	30	60	45
T2, °C	60	80	70
t3, min	30	120	60

二、性能测试

将实施例 1-3 制备的无碱液体速凝剂分别按占水泥重量的 5% 的量加入水泥净浆中测试其凝结时间；将实施例 1-3 制备的无碱液体速凝剂分别按占水泥重量的 5% 的量加入水泥砂浆中测试其抗压强度，具体方式按照 JC477-2005《喷射混凝土用速凝剂》的标准测试结果如表 2。

水泥净浆凝结时间测试的配比为 基准水泥：水=400:160

水泥砂浆抗压强度测试的配比为 基准水泥：标准砂：水=900:1350:450

基准水泥采用市售产品海螺水泥 P.O 42.5 散装普通硅酸盐水泥。

表 2 无碱液体速凝剂性能记录表

样品名称	初凝时间, s	终凝时间, s	一天抗压强度, MPa	28 天抗压强度比, %
实施例 1	175	385	14.5	0.96
实施例 2	135	355	14.9	0.97
实施例 3	105	270	15.8	0.98

从表 2 可知，本发明的无碱液体速凝剂初凝时间均小于 3 分钟，终凝时间均小于 8 分钟，属于优质的一等品速凝剂。

按照 CN201310450025.7 提及的测试方法，将实施例 1~3 制备的无碱速凝剂置于自然环境中（5℃、20℃、30℃三种环境），测试其稳定性，结果如表 3 所示。

表 3 无碱液体速凝剂稳定性记录表

样品名称	稳定期/天
实施例 1	340
实施例 2	350
实施例 3	370

从表 3 可知，本发明的无碱液体速凝剂其稳定性均大于 11 个月（330 天），稳定性能强，可长期储存。

以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非对本发明作任何形式上的限制，虽然本发明已以较佳实施例揭露如上，然而并非用以限定本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案范围内，当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围。