第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190431

纳米硅溶胶浆液胶凝时间的温度响应

王鹏程，李树忱，赵世森，李景龙，李 阳

(山东大学齐鲁交通学院，济南 250000)

摘 要：为研究纳米硅溶胶浆液在深部裂隙岩体注浆应用方面的基本特性，揭示材料胶凝时间的温度响应，开展了加速剂对胶凝时间的影响试验。结果表明，胶凝时间随加速剂浓度及温度的增长呈指数降低，得到了与温度相关的硅溶胶浆液胶凝时间公式，进一步推导了实时稠度与实时渗透长度公式，并给出了硅溶胶浆液的裂隙注浆设计思路：可先确定纳米硅溶胶浆液及加速剂掺量，再确定目标渗透长度及地层条件，最后根据渗透长度公式调节注浆压力并确定注浆时间。

关键词：纳米硅溶胶；胶凝时间；实时渗透长度；注浆参数设计
中图分类号：TU94+3.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0231–06
网络出版时间：2019–12–12



Temperature Effect on Gelation Time for Nano-sized Silica Sol Grout

WANG Pengcheng, *LI Shuchen*, *ZHAO Shishen*, *LI Jinglong*, *LI Yang*
(School of Qilu Transportation, Shandong University, Jinan 250000, China)

Abstract: In order to reveal the characteristics of nano-sized silica sol grout for fractured rock grouting and the temperature effect on the gelation time for nano-sized silica sol grout, the influences of accelerator dosage and temperature on the gelation time were investigated. The results show that the gelation time decreases exponentially with the increase of accelerator dosage and temperature. The gelation time equation of silica sol grout with respect to the temperature effect was proposed. The real-time consistency equation and real-time permeability equation were derived. To design the grouting parameters, the amount of nano-sized silica sol grout and accelerator could be confirmed, and the target penetration length and formation conditions were confirmed. Finally, the grouting pressure was adjusted and the grouting time was calculated.

Keywords: nano silica sol grout; gelation time; real-time permeability length; grouting design

纳米硅溶胶浆液是纳米级无定形的 SiO_2 颗粒在水或其他溶剂中的分散体，在加速剂作用下胶凝，并形成立体的 SiO_2 网状结构，可起到胶结作用[1]。由于 SiO_2 颗粒粒径小，纳米硅溶胶浆液具有极好的渗透性[2–3]。可在深部地下工程中用于岩石微小裂隙注浆[4–5]。

国外学者在硅溶胶注浆的理论及应用方面开展研究较多，瑞典西部的 Nygård 隧道开展了纳米硅溶胶浆液拱顶注浆，解决了拱顶渗漏水问题[6]。Funehag 等[7]提出硅溶胶可作为 Newton 流体进行分析，并论证了硅溶胶浆液是地下核废料贮存库的理想灌浆材料[7–9]。El Tani 等[10]分析了硅溶胶在裂隙中的流动模式。国内学者在硅溶胶注浆的理论及应用方面研究较少，赵海洋等[11]将纳米硅溶胶应用于大西沟水库坝基灌浆，降低了基岩透水率且离散性小。卜思敏等[12]研究了硅溶胶固化黄土的强度及机理。潘东江等[13]进行了为期 500 d 的试验，揭示了硅溶胶的长期固结稳定性。

随着浅部矿产资源的消耗，国内深部采矿，尤其是胶东地区深部金矿开采的需求日益增长[14]，相

收稿日期：2019–06–25。　修订日期：2019–07–21。
基金项目："十三五"国家重点研发计划项目(2016YFC0600803)；国家自然科学基金资助项目(51879150)；国家自然科学基金资助项目(41831278)。
第一作者：王鹏程(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：李树忱(1973—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–06–25.　**Revised date:** 2019–07–21.
First author: WANG Pengcheng (1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: wang_sdu@163.com
Correspondent author: LI Shuchen (1973–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: shuchenli@sdu.edu.cn

应深竖井建设等深部地下工程的防渗要求提高，使用纳米硅溶胶注浆是提高阻水能力的有效方法。若能获得纳米硅溶胶材料的胶凝时间表达式，便可进一步研究其裂隙注浆特性。Shen 等[15]发现纳米硅溶胶浆液的胶凝时间与加速剂浓度的对数呈正比。Pedrotti 等[16]提出了硅溶胶的胶凝时间预测模型。然而当前研究即没有将加速剂质量比、浓度、温度等因素综合分析，又缺少胶凝时间随温度变化规律研究。因此，开展加速剂对胶凝时间影响试验及温度对胶凝时间影响试验，研究了纳米硅溶胶浆液在裂隙中注浆的基本特性，给出了注浆参数设计思路，为纳米硅溶胶浆液在微裂隙岩体注浆应用提供指导。

1 实验

1.1 样品制备

选用的纳米硅溶胶为 BASF 中国公司生产的美固 325 产品。其中 SiO_2 浓度(质量分数)为(15±1)%，所含 Na_2O 质量分数小于 0.2%，黏度小于 10 mPa·s，pH 值为 9.5。浆液中 SiO_2 颗粒直径为 8~20 nm。

选用的加速剂为 $CaCl_2$ 溶液。纳米硅溶胶中的 SiO_2 颗粒具有双电层结构[17]，当 pH 值为 7~10 且存在加速剂的情况下，双电层厚度减小，浆液中 SiO_2 颗粒团聚成具有三维结构的胶体。

为进行加速剂对胶凝时间影响试验，将纳米硅溶胶浆液以不同比例与不同摩尔浓度的加速剂溶液在室温下混合。按照硅溶胶浆液与加速剂溶液的质量比为 9:1、8:1、7:1 和 6:1 分为 4 个水平，按照加速剂中 $CaCl_2$ 浓度范围在 0.20~0.35 mol/L 之间，每 25 mmol/L 设置一个水平，分为 7 个水平，共分 28 组。制样时分别称取特定质量、特定浓度的硅溶胶浆液与加速剂溶液，将两者在烧杯中混合，混合后应马上计时并搅拌 30 s，静置观察胶凝现象。

为测试温度对胶凝时间的影响，设置试验温度为 15~50 ℃，每 5 ℃设置分组，共 8 组。选取硅溶胶浆液与加速剂溶液的质量比为 8:1，加速剂中 $CaCl_2$ 的浓度为 0.25 mol/L。使其在特定温度下混合完成制样。

1.2 表征

使用“倒杯法”进行胶凝时间测试。将纳米硅溶胶浆液与加速剂溶液在烧杯中混合，混合后立刻用秒表计时，待胶凝过程即将完成时将烧杯倾斜至 90°，若观察到胶体表面保持垂直，不再具有流动性，即判定为胶凝过程结束，停止计时。记录胶凝过程所需时间。

使用恒温箱(绍兴市上虞区沪越仪器设备厂)进行温度对胶凝时间影响试验，材料混合前应在恒温箱中放置 30 min 以上，待材料达到预定温度后混合，胶凝过程也在恒温箱中进行，按照“倒杯法”记录特定温度下的胶凝时间。

2 结果与讨论

2.1 加速剂对胶凝时间影响试验

加速剂掺量对胶凝时间影响的试验分组及试验结果见表 1。为了更清晰的表征加速剂对硅溶胶胶凝时间的影响，引入参数 x，表示混合物中 SiO_2 与 $CaCl_2$ 的摩尔比。该参数将加速剂对胶凝时间产生影响的两个因素统一起来，x 可由式(1)计算。

$$x = M_1 r / M_2 \tag{1}$$

式中：x 为 SiO_2 和 $CaCl_2$ 的摩尔比；M_1 为 SiO_2 的摩尔浓度；M_2 是 $CaCl_2$ 的摩尔浓度；r 为纳米硅溶胶浆液与加速剂溶液的质量比。

表 1 加速剂对胶凝时间影响

Table 1 Gelation time with different accelerator dosage

Mass ratio	$CaCl_2$ concentration/(mol·L^{-1})	x	Average gel time/min
9:1	0.200	61.9	1231.95
9:1	0.225	55.0	545.98
9:1	0.250	49.5	264.78
9:1	0.275	45.0	76.48
9:1	0.300	41.3	32.88
9:1	0.325	38.0	18.57
9:1	0.350	35.4	14.10
8:1	0.200	55.0	482.60
8:1	0.225	48.9	213.77
8:1	0.250	44.0	92.58
8:1	0.275	40.0	23.10
8:1	0.300	36.7	16.38
8:1	0.325	33.9	13.62
8:1	0.350	31.4	10.42
7:1	0.200	48.1	166.38
7:1	0.225	42.8	43.60
7:1	0.250	38.5	22.15
7:1	0.275	35.0	14.05
7:1	0.300	32.1	12.15
7:1	0.325	29.6	7.18
7:1	0.350	27.5	12.88
6:1	0.200	41.3	39.75
6:1	0.225	36.7	14.60
6:1	0.250	33.0	11.38
6:1	0.275	30.0	10.72
6:1	0.300	27.5	9.97
6:1	0.325	25.4	13.02
6:1	0.350	23.6	20.27

x is mole ratio of SiO_2 to $CaCl_2$.

图 1 为不同硅溶胶与加速剂质量比下材料胶凝时间随加速剂浓度的变化规律。图 1 将结果按照质量比分组，绘制在各自的纵坐标下，可观察到随着纳米硅溶胶浆液与加速剂溶液的质量比减小，胶凝时间迅速缩短；不同质量比分组的胶凝时间变化规律相似，胶凝时间随着加速剂中 $CaCl_2$ 浓度增大呈指数减少。值得注意的是，当质量比为 7:1 及 6:1 时，胶凝时间曲线末尾呈上升趋势，具有非单调性。

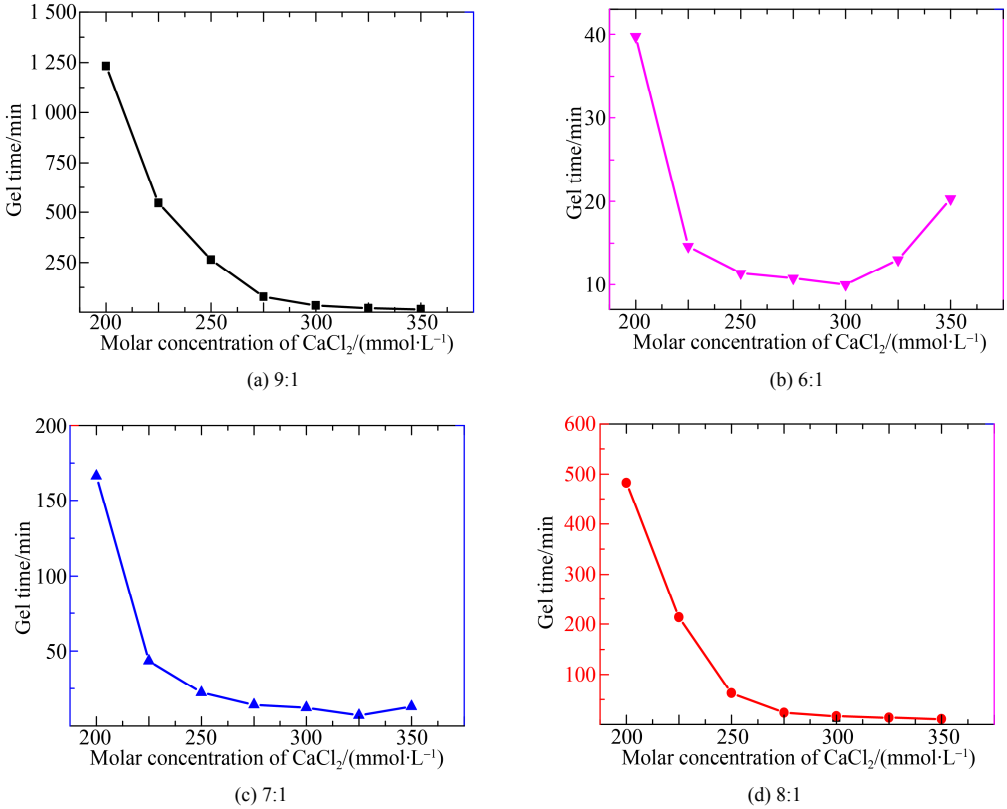


图 1　不同硅溶胶与加速剂质量比下胶凝时间变化规律

Fig. 1　Regular patterns of gelation time with different mass ratio of silican gel to acceterator

胶凝时间与参数 x 的对应关系见图 2，可观察到随 x 增大，材料胶凝时间随指数增长，凝胶时间拟合方程可表示为：

$$T_x = \alpha e^{x/k} + \beta \tag{2}$$

式(2)中，T_x 为任意 x 下的凝胶时间；α、β、k 均为无量纲参数，其值受 pH 等因素的影响。α 取 0.32，β 取–19.93，k 取 7.5。式(3)在 t_{em}=20 ℃时成立。拟合曲线的方差为 526.84，确定相关系数为 R^2 为 0.991。

2.2　温度对胶凝时间影响试验

温度对胶凝时间影响的试验结果见表 2，结果拟合曲线见图 3。选取硅溶胶浆液与加速剂溶液的质量比为 8:1，加速剂中 $CaCl_2$ 的浓度为 0.25 mol/L，即 x=44。测得 20 ℃平均胶凝时间为 95.05 min，测得 40 ℃平均胶凝时间为 13.04 min，温度高于 40 ℃后胶凝时间降低速率减缓。可观察到随温度升高，胶凝时间近似呈指数降低。对试验结果按照指数函数进行拟合，得到胶凝时间温度方程，见式(3)。

$$T_{tem} = 539.31e^{(-t_{em}/11.18)} + 1.98 \tag{3}$$

式中，T_{tem} 为任意温度下胶凝时间，t_{em} 为温度。式(3)在 x=44 下成立。随着地层深度增加，地温逐渐增高，深竖井工程中局部温度可大于 40 ℃。拟合曲线的方差为 6.64，确定相关系数 R^2 为 0.995。

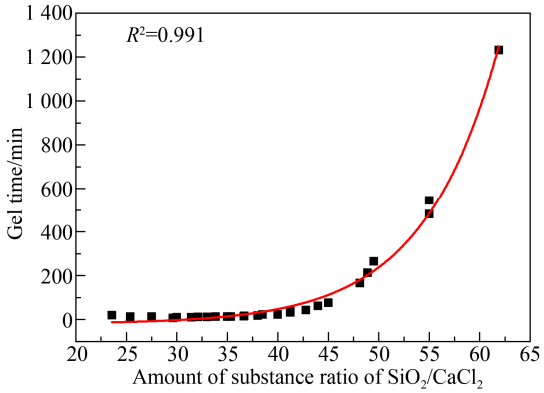


图 2　加速剂对凝胶时间影响拟合曲线

Fig. 2　Fitting curve of the influence of accelerator dosage on gelation time

表 2　温度对胶凝时间影响试验结果表

Table 2　Gel time at different temperatures

Temperature/℃	Average gel time/min
15	142.19
20	95.05
25	57.20
30	37.85
35	29.75
40	13.04
45	11.22
50	9.96

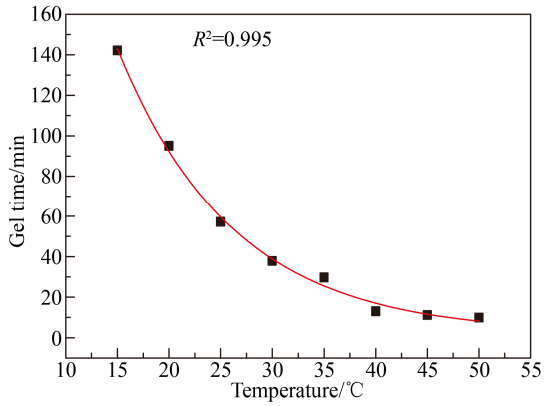


图 3　温度对胶凝时间影响拟合曲线

Fig. 3　Fitting curves of the influence of temperature on gel time

2.3　凝胶时间拟合方程

Shen 等发现纳米硅溶胶浆液的胶凝时间与加速剂浓度的对数呈正比[15]。Pedrotti 等[16]提出了硅溶胶的胶凝时间预测模型，考虑了加速剂“质量比”与“浓度”等因素对胶凝时间的影响。通过参数 x 将加速剂对胶凝时间产生影响的两个因素统一起来，得到了式(2)的胶凝时间拟合公式；又通过试验获得了式(3)的胶凝时间随温度的变化规律。但尚没有模型可以将参数 x 与温度两个影响因素全部包含其中。

由于不同温度下的胶凝时间变化趋势是相同的，因此简化近似为固定参数 x 条件下，任意温度下胶凝时间与其 20 ℃时胶凝时间的比值相等，表示为式(4)。本简化方法虽存在一定误差，但与之前胶凝时间与温度呈线性对应关系的认识相比[16]，其精确度有很大提高，因此是合理的。

$$\frac{T}{T_x}=\frac{T_{\text{tem}}}{T_{\text{tem}}\big|_{t_{\text{em}}=20\,℃}} \tag{4}$$

式中：T 为任意 t_{em} 与任意 x 条件下胶凝时间，$T_{\text{tem}}\big|_{t_{\text{em}}=20\,℃}=90.05$。设参数 K_{tem} 为温度影响系数，$K_{\text{tem}}=T_{\text{tem}}/T_{\text{tem}}\big|_{t_{\text{em}}=20℃}$，则结合式(3)可得式(5)。

$$K_{\text{tem}}=5.67\text{e}^{(-t_{\text{em}}/11.18)}+0.02 \tag{5}$$

考虑加速剂掺量及温度的胶凝时间经验公式可表达为式(6)。

$$T=K_{\text{tem}}\times T_x \tag{6}$$

与以往的研究相比，本研究提出的胶凝时间拟合方程考虑了温度对胶凝过程的影响，并统一了加速剂质量比、加速剂浓度对胶凝时间的影响。

根据式(6)可知，其定义域为 $x>k\ln(-\beta/\alpha)$，在 20 ℃条件下，计算可得，其定义域为 x>31。按照工程常识，假设硅溶胶浆液的可注时间为 10 至 120 min。基于这一假设，x 的适用范围为 31~45。实际应用中可根据注浆设计需求与地层条件，先确定目标胶凝时间范围，再通过调节加速剂添加浓度和比例来使 R 落在目标范围内。

2.4　硅溶胶浆液实时黏度及实时渗透长度方程

基于上文取得的胶凝时间拟合公式，开展纳米硅溶胶浆液裂隙注浆特性研究。

Funehag 等[18]给出了硅溶胶浆液一维裂隙注浆模型，见图 4。将硅溶胶视为牛顿液体，给出了硅溶胶黏度及渗透长度方程。

$$\mu_{\text{g}}=\mu_0[1+\text{e}^{\gamma(\frac{t}{T_0}-1)}] \tag{7}$$

$$I=b\sqrt{\frac{\Delta pT_0}{6\mu_0}}\cdot\sqrt{\frac{t}{T_0}-\frac{1}{\gamma}\ln(\frac{\text{e}^{\gamma}+\text{e}^{\gamma t/T_0}}{\text{e}^{\gamma}+1})} \tag{8}$$

式中：μ_{g} 是纳米硅溶胶浆液的黏度；I 是渗透长度；μ_0 是硅溶胶浆液的起始稠度；γ 是无量纲参数；T_0 是胶凝突变时间，表示材料初始稠度翻倍的时间；Δp 是注浆压力梯度；b 是裂隙开度。

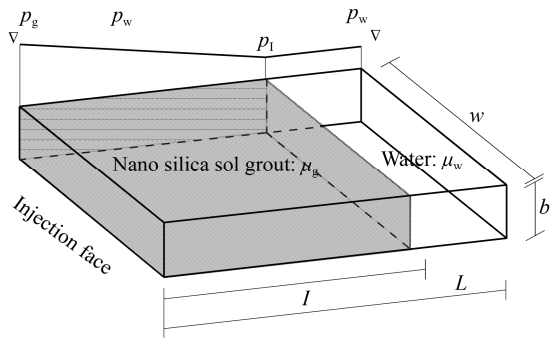


图 4　纳米硅溶胶浆液一维裂隙注浆模型

Fig. 4　1-D fracture grouting model of nano silica sol grout

硅溶胶浆液的黏度随时间增长，至某临界值后不可再视为 Newton 流体。可知现稠度突变时间近似等于胶凝时间的一半。结合式(6)，可得硅溶胶溶液的实时稠度公式与实时渗透长度公式。

$$\mu_g = \mu_0[1+e^{\gamma(\frac{t}{T}-\frac{1}{2})}] \tag{9}$$

$$I = b\sqrt{\frac{\Delta pT}{6\mu_0}}\cdot\sqrt{\frac{t}{T}-\frac{1}{\gamma}\ln(\frac{e^{\gamma/2}+e^{\gamma t/T}}{e^{\gamma/2}+1})} \tag{10}$$

式中：γ=5。T 是式(6)中的凝胶时间并且由参数 x 与 t_{em} 控制。

式(6)、式(9)、式(10)均与参数 x, t_{em} 相关，t_{em} 可根据现场地层条件确定，藉此给出纳米硅溶胶浆液现场注浆参数设及的思路：可先根据硅溶胶与加速剂用量先确定 R 值，以及计划注浆范围，再根据公式计算注浆压力、时间。

2.5　公式验证

参考文献[18]中给出了一组硅溶胶浆液渗透长度试验结果，其中，b=1.23 mm，Δp=0.5 kPa，μ_0=6.8 mPa·s，文献中 T 取值为 360 s，x 取值为 33。将以上参数带入式(10)，可得到硅溶胶浆液渗透长度的计算结果，如图 5 所示。试验得最终渗透长度为 5.7 m，计算得最终渗透长度约 5.8 m，可知计算结果与试验结果较为接近，从而验证了硅溶胶浆液裂隙注浆模型的合理性。

2.6　非线性现象讨论

由试验结果可知胶凝时间随加速剂掺量的变化是非单调的。随着加速剂浓度的增加，胶凝时间先减小后增大。分析式(6)可知，其定义域为 $x > k\ln(-\beta/\alpha)$。当加速剂含量不断增多，至 x<31 时，胶凝反应变得剧烈不可控，试样局部胶凝，并产生絮状沉淀，同样的现象在 Masakuni 的研究中也有过报道[19]。可推断为样品的凝结过程受到扰动，导致胶凝时间增加，从而出现了试验结果的非单调变化。

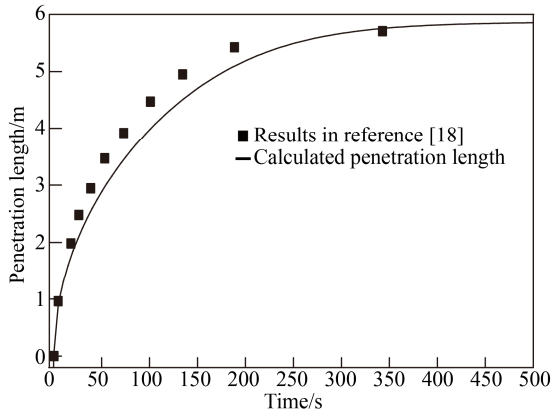


图 5　实时渗透长度公式验证结果

Fig. 5　Validation of the real-time penetration length equation

3　结论

1) 研究了纳米硅溶胶浆液的胶凝时间基础特性，材料的胶凝时间随加速剂含量增长呈指数减少，同时胶凝时间随温度升高成指数减少，特定温度下的胶凝时间可通过加速剂含量进行调节。

2) 给出了考虑温度及加速剂含量的胶凝时间拟合公式，引入参数 x 统一表征加速剂对胶凝时间的影响，温度为 20 ℃、目标注浆时间为 10~120 min 时，x 的取值范围确定为 31~45。试验中观察到应力、应变及胶凝时间出现非单调性变化的现象，其原因是 R 取值低于临界值，胶凝反应过于剧烈，正常胶凝过程受到扰动。

3) 给出了硅溶胶浆液裂隙注浆的实时稠度公式和实时渗透长度公式。据此提供了纳米硅溶胶材料注浆参数设计思路：先根据现场纳米硅溶胶及加速剂确定参数 x，再确定目标渗透长度及地层条件，最后调节注浆压力并计算确定注浆时间。

参考文献:

[1] MORRIS C A. Silica sol as a nanoglue: flexible synthesis of composite aerogels[J]. Science, 1999, 284(5414): 622–624.

[2] HENN R W, SOULE N C. Ultrafine cement in pressure grouting[M]. Reston: American Society of Civil Engineers, 2010: 15.

[3] PERSOFF P, FINSTERLE S, MORIDIS G J, et al. Injectable barriers for waste isolation[R]. California: Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 1995.

[4] BOLISETTI T, REITSMA S, BALACHANDAR R. Experimental investigations of colloidal silica grouting in porous media[J]. J Geotech Geoenviron Eng, 2009, 135(5): 697–700.

[5] GALLAGHER P M, CONLEE C T, ROLLINS K. Full-scale field testing of colloidal silica grouting for mitigation of liquefaction risk[J]. J Geotech Geoenviron Eng, 2007, 133(2): 186–196

[6] CHRISTIAN Butrón, GUSTAFSON G, ÅSA Fransson, et al. Drip sealing of tunnels in hard rock: a new concept for the design and evaluation of permeation grouting[J]. Tunnel Underground Space Tech, 2010, 25(2): 114–121.

[7] FUNEHAG J, FRANSSON A. Sealing narrow fractures with a Newtonian fluid: Model prediction for grouting verified by field study[J]. Tunnel Underground Space Tech, 2006, 21(5): 492–498.

[8] AXELSSON M. Mechanical tests on a new non-cementitious grout, silica sol: A laboratory study of the material characteristics[J]. Tunnel Underground Space Tech, 2006, 21(5): 554–560.

[9] FUNEHAG J, GUSTAFSON G. Design of grouting with silica sol in hard rock – New design criteria tested in the field, Part II[J]. Tunnel Underground Space Tech, 2008, 23(1): 9–17.

[10] EL TANI M, STILLE H. Grout spread and injection period of silica solution and cement mix in rock fractures[J]. Rock Mech Rock Eng,

2017, 50: 2365–2380.

[11] 赵海洋, 侍克斌. 化学灌浆在特殊地质中坝基防渗效果的试验研究[J]. 吉林水利, 2017(5): 9–11.
ZHAO H Y, SHI K B. Jilin Water Resourc (in Chinese), 2017(5): 9–11.

[12] 卜思敏. 纳米硅溶胶固化黄土的强度特性及其固化机理[D]. 兰州市: 兰州大学, 2016.
BU S M. Strength characteristics and modification theory of loess modified by Nano silica sol [in Chinese, dissertation]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016.

[13] 潘东江. 松散煤体的硅溶胶注浆渗透规律及长期固结稳定性研究[D]. 徐州市: 中国矿业大学, 2018.
PAN D J. Permeation law and long-term solidification stability evaluation in loose coal with silica sol grout [[in Chinese, dissertation]]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.

[14] 谢和平. “深部岩体力学与开采理论”研究构想与预期成果展望[J]. 工程科学与技术, 2017, 49(2): 1–16.
XIE H P. Adv Eng Sci (in Chinese), 2017, 49(2): 1–16.

[15] SHEN P, HANKINS N, JEFFERIS S. Selection of colloidal silica grouts with respect to gelling and erosion behaviour[J]. Geosciences, 2017, 7(1): 1–12.

[16] PEDROTTI M, WONG C, MOUNTASSIR G E, et al. An analytical model for the control of silica grout penetration in natural groundwater systems[J]. Tunnel Underground Space Tech, 2017, 70: 105–113.

[17] DONGJIANG P, NONG Z, CHENGHAO Z, et al. Long-term mechanical behavior of nano silica sol grouting[J]. Nanomaterials, 2018, 8(46): 1–12.

[18] FUNEHAG J, GUSTAFSON G. Design of grouting with silica sol in hard rock–New methods for calculation of penetration length, Part I[J]. Tunnel Underground Space Tech, 2008, 23(1): 1–8.

[19] TSUJI M, OKIHARA M, NAKASHIMA H, et al. Latest rock grouting technologies under sea water in Nordic countries and Japan[R]. Osaka:6th East Asia Forum on Radwaste Management Conference, 2017.