



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007085 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 18

(21) 申请号 200980113831. 7

(22) 申请日 2009. 10. 09

(30) 优先权数据

61/104, 661 2008. 10. 10 US

12/576, 117 2009. 10. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/060194 2009. 10. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02010/042838 EN 2010. 04. 15

(73) 专利权人 罗马水泥有限责任公司

地址 美国犹他州

(72) 发明人 约翰·M·古恩 安德鲁·S·汉森

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 王春伟

(51) Int. Cl.

C04B 28/22(2006. 01)

C04B 28/04(2006. 01)

C04B 28/24(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0088587 A1, 1983. 09. 14,

EP 0611081 A2, 1994. 08. 17,

US 2007/0095255 A1, 2007. 05. 03,

CN 101037306 A, 2007. 09. 19,

审查员 聂稻波

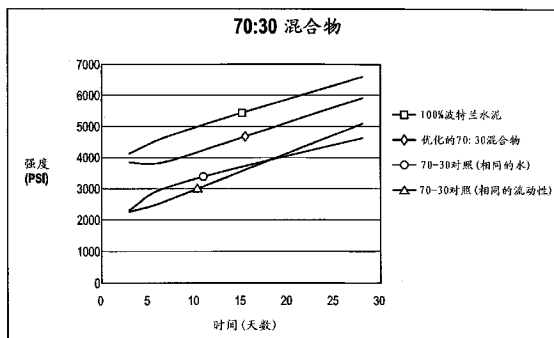
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

高早强火山灰水泥混合物

(57) 摘要

一种高早强火山灰水泥, 包含较大粒径的火山灰颗粒和较小粒径的水硬性水泥颗粒, 所述水硬性水泥颗粒含硅酸三钙(例如波特兰水泥)。大于 10 μm 的颗粒主要(50%、65%、75%、85%或 95%) 为火山灰颗粒, 小于 10 μm 的颗粒主要(50%、65%、75%、85%或 95%) 为水硬性水泥颗粒。来自水硬性水泥的过量钙任选地与补充的石灰组合形成能够与火山灰颗粒反应的氢氧化钙。至少 30%、40%、45%、55%、65%或 75% 的火山灰水泥(组合的火山灰与水硬性水泥颗粒) 由火山灰组成, 低于 70%、60%、55%、45%、35%或 25% 的火山灰水泥由水硬性水泥组成。



1. 一种火山灰水泥组合物, 包含:

具有不同粒径的分布的火山灰颗粒, 所述火山灰颗粒能在水的存在下与氢氧化钙反应以形成具有胶结性能的固体水化产物, 所述火山灰颗粒的 D_{15} 大于 $5\ \mu\text{m}$ 且 D_{90} 小于 $120\ \mu\text{m}$; 和

具有不同粒径的分布的水硬性水泥颗粒, 所述水硬性水泥颗粒至少部分地包含硅酸三钙和 / 或硅酸二钙, 当与水混合时, 所述硅酸三钙和 / 或硅酸二钙提供过量的氢氧化钙, 所述氢氧化钙能够与至少部分所述火山灰颗粒反应, 所述水硬性水泥颗粒的 D_{85} 小于 $20\ \mu\text{m}$,

其中所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度为所述火山灰颗粒的细度的 1.25 到 50 倍,

其中至少 65% 的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的组的火山灰和水泥颗粒为火山灰, 低于 35% 的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的组的火山灰和水泥颗粒为水硬性水泥。

2. 如权利要求 1 所述的火山灰水泥组合物, 所述水硬性水泥颗粒的 D_{90} 在 $7.5\ \mu\text{m}$ 到 $20\ \mu\text{m}$ 范围内, 且其中至少 75% 的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的所述组的火山灰和水泥颗粒为火山灰颗粒, 低于 25% 的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的所述组的火山灰和水泥颗粒为水硬性水泥颗粒。

3. 如权利要求 1 所述的火山灰水泥组合物, 所述水硬性水泥颗粒的 D_{95} 在 $10\ \mu\text{m}$ 到 $20\ \mu\text{m}$ 范围内, 且其中至少 85% 的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的所述组的火山灰和水泥颗粒为火山灰颗粒, 低于 15% 的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的所述组的火山灰和水泥颗粒为水硬性水泥颗粒。

4. 如权利要求 1 所述的火山灰水泥组合物, 所述水硬性水泥颗粒的 D_{85} 在 $5\ \mu\text{m}$ 到 $15\ \mu\text{m}$ 范围内, 且其中至少 65% 的大于 $15\ \mu\text{m}$ 的所述组的火山灰和水泥颗粒为火山灰颗粒, 低于 35% 的大于 $15\ \mu\text{m}$ 的所述组的火山灰和水泥颗粒为水硬性水泥颗粒。

5. 如权利要求 1 所述的火山灰水泥组合物, 所述火山灰颗粒占组合的火山灰和水硬性水泥颗粒的至少 30 体积%, 所述水硬性水泥颗粒占组合的火山灰和水硬性水泥颗粒的至多 70 体积%。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的火山灰水泥组合物, 还包含细集料、粗集料、石灰、碱液、减水掺加料、促凝剂、缓凝剂、水化稳定剂、流变改性剂或水中的至少之一。

7. 如权利要求 1-5 中任一项所述的火山灰水泥组合物, 所述火山灰水泥组合物的布莱恩细度在 $280\text{m}^2/\text{kg}$ 到 $600\text{m}^2/\text{kg}$ 范围内。

8. 如权利要求 1-5 中任一项所述的火山灰水泥组合物, 所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度高于 $500\text{m}^2/\text{kg}$ 。

9. 如权利要求 1-5 中任一项所述的火山灰水泥组合物, 所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度高于 $650\text{m}^2/\text{kg}$ 且为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.5 到 30 倍。

10. 如权利要求 1-5 中任一项所述的火山灰水泥组合物, 所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度高于 $800\text{m}^2/\text{kg}$ 且为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.75 到 20 倍。

11. 如权利要求 1-5 中任一项所述的火山灰水泥组合物, 其中所述火山灰颗粒包含飞灰和 / 或天然火山灰颗粒。

12. 如权利要求 11 所述的火山灰水泥组合物, 还包含经研磨的渣。

13. 一种制备火山灰水泥组合物的方法, 包括:

提供水硬性水泥颗粒初始流;

提供火山灰颗粒初始流;

研磨和 / 或分选所述水硬性水泥颗粒以产生比所述水硬性水泥颗粒初始流细度提高

的水硬性水泥颗粒改性流且其 D_{85} 小于 $20\ \mu\text{m}$;

移除和 / 或研磨至少部分所述火山灰颗粒以产生 D_{90} 小于 $120\ \mu\text{m}$ 且 D_{10} 大于 $10\ \mu\text{m}$ 的火山灰颗粒改性流;和

将所述水硬性水泥颗粒改性流和所述火山灰颗粒改性流混合以产生所述火山灰水泥组合物。

14. 如权利要求 13 所述的方法,还包括移除大于 $60\ \mu\text{m}$ 的火山灰颗粒的至少一部分以产生 D_{90} 小于 $80\ \mu\text{m}$ 的所述火山灰颗粒改性流。

15. 如权利要求 13 所述的方法,还包括向所述火山灰水泥组合物中加入石膏、细集料、粗集料、石灰、碱液、减水掺加料、促凝剂、缓凝剂、水化稳定剂、流变改性剂或水中的至少之一。

16. 如权利要求 13 所述的方法,还包括将所述火山灰水泥组合物与一种或更多种集料和水混合以产生混凝土组合物。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其中所述水硬性水泥颗粒和所述火山灰颗粒在所述混凝土组合物的制造期间混合在一起。

18. 一种火山灰水泥组合物,包含:

火山灰颗粒,所述火山灰颗粒能在水的存在下与氢氧化钙反应形成具有胶结性能的固体水化产物;和

水硬性水泥颗粒,所述水硬性水泥颗粒至少部分地包含硅酸三钙和 / 或硅酸二钙,当与水混合时,所述硅酸三钙和 / 或硅酸二钙提供过量的氢氧化钙,所述氢氧化钙能够与至少部分所述火山灰颗粒反应,

其中所述水硬性水泥颗粒的 D_{85} 小于 $20\ \mu\text{m}$ 且布莱恩细度为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.25 倍到 50 倍,使得至少 75 体积%的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的组合的火山灰和水硬性水泥颗粒包含火山灰颗粒,低于 25 体积%的大于 $20\ \mu\text{m}$ 的组合的火山灰和水硬性水泥颗粒包含水硬性水泥颗粒。

19. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,其中所述水硬性水泥颗粒的 D_{90} 小于 $15\ \mu\text{m}$ 且布莱恩细度为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.5 倍到 30 倍,使得至少 75 体积%的大于 $15\ \mu\text{m}$ 的组合的火山灰和水硬性水泥颗粒包含所述火山灰颗粒,低于 25 体积%的大于 $15\ \mu\text{m}$ 的组合的火山灰和水硬性水泥颗粒包含所述水硬性水泥颗粒。

20. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,所述火山灰颗粒的 D_{15} 大于 $5\ \mu\text{m}$ 且 D_{90} 小于 $120\ \mu\text{m}$ 。

21. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,其中所述火山灰包含选自飞灰、粗面凝灰岩和天然火山灰中的至少之一。

22. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,其中所述火山灰包含火山灰烬。

23. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,所述火山灰颗粒占组合的火山灰和水硬性水泥颗粒的至少 30 体积%,所述水硬性水泥颗粒占组合的火山灰和水硬性水泥颗粒的至多 70 体积%。

24. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,所述火山灰水泥组合物的布莱恩细度在 $280\text{m}^2/\text{kg}$ 到 $600\text{m}^2/\text{kg}$ 范围内。

25. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度高于

500m²/g 且为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.5 到 30 倍。

26. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度高于 650m²/g 且为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.5 到 30 倍。

27. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,所述水硬性水泥颗粒的布莱恩细度高于 800m²/g 且为所述火山灰颗粒的布莱恩细度的 1.75 到 20 倍。

28. 如权利要求 18 所述的火山灰水泥组合物,还包含细集料、粗集料、石灰、碱液、减水掺加料、促凝剂、缓凝剂、水化稳定剂、流变改性剂或水中的至少之一。

高早强火山灰水泥混合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 10 月 10 日提交的美国临时申请 61/104,661 的权益,其公开内容通过引用全部并入本文。

[0003] 发明背景

技术领域

[0004] 本发明一般涉及用于混凝土制造的水硬性水泥领域,更具体地涉及含火山灰的水硬性水泥。

背景技术

[0005] 罗马人使用“罗马水泥”建造的雄伟建筑和水渠在 2000 年后仍然屹立。罗马水泥通过混合火山灰(例如火山灰烬或经研磨的砖)与石灰和水形成石灰-火山灰水泥而形成。罗马水泥的水化产物与现代波特兰水泥基本相同,但其形成要缓慢得多,使得罗马水泥作为现代胶结材料是不切实际的。

[0006] 在现代混凝土中,火山灰如飞灰和火山灰烬常用来代替部分波特兰水泥。用火山灰代替部分波特兰水泥产生具有更高耐久性、更低氯化物渗透性、徐变减少、抗化学腐蚀能力提高、成本降低且环境影响减少的改进的混凝土。火山灰与波特兰水泥水化过程中释放的过量氢氧化钙反应,从而有助于防止碳化。然而,因为火山灰通常延缓强度发展,所以对于多少波特兰水泥可被火山灰代替存在限制。

[0007] 尽管在制造混凝土时增加火山灰含量和减少波特兰水泥含量具有潜在的经济和环境效益,但技术限制使其实际应用局限于当前水平。据估计,在美国,在所有确实使用火山灰的预拌混凝土中,只有少于 40% 的预拌混凝土使用火山灰,典型的替代水平为约 10% -15%。虽然设计精良的混凝土可含占全部粘合剂的更高百分数的火山灰,但设计混凝土以克服混合水泥的缺陷使得成本高,通常仅适用于其中火山灰的有益性质比工程成本更重要的高价建筑项目如高层建筑和大型公共事业建筑中。在大多数情况下,火山灰延缓混凝土强度发展的趋势产生替代上限,高于此上限时替代波特兰水泥的优势将消失。简言之,当主要关心制造的成本和容易性时,例如在通用混凝土的情况下,火山灰通常以低量使用或根本不使用。

发明内容

[0008] 本发明涉及火山灰水泥混合物,所述混合物的粒径被优化以提高以火山灰替代波特兰水泥的水平且同时保持高的早期强度发展。通过提高火山灰替代水平而不显著减慢早期强度发展,本发明的火山灰水泥混合物比现有水泥和混凝土更充分地实现火山灰替代的经济和环境效益。

[0009] 根据一个实施方案,提供可易于代替普通波特兰水泥(OPC)(例如 I 和 II 型水泥)的火山灰水泥混合物。本发明的火山灰水泥混合物通过保持与普通波特兰水泥(OPC)中相

同或相似的高反应性细波特兰水泥颗粒（例如分布为约 0.1–10 μm ）浓度避免了火山灰的强度延缓效应。粗波特兰水泥颗粒被相似量的具有相同或相似粒径分布和 / 或细度的粗火山灰颗粒所代替。粗火山灰颗粒有助于分散和缓和细波特兰水泥颗粒的反应、减少需水量并可以与 OPC 中所含粗波特兰水泥颗粒大致相同的方式提供长期强度发展。

[0010] OPC 和飞灰二者的粒径分布通常在约 0.1–45 μm 范围内，体积的约一半由小于约 10–15 μm 的“细”颗粒构成、另一半由大于约 10–15 μm 的“粗”颗粒构成。波特兰水泥与飞灰或其它火山灰的最佳混合物可通过如下提供：(1) 从波特兰水泥中移除粗颗粒而主要或完全保持细颗粒，(2) 从火山灰中移除部分或全部细颗粒而保持粗颗粒，以及 (3) 将细波特兰水泥与粗火山灰颗粒混合在一起。结果得到在混凝土中提供与 OPC 相同或相似的早期强度发展的新型火山灰水泥混合物。且其成本显著低于 OPC。

[0011] 根据一个实施方案，可存在分开波特兰水泥和火山灰颗粒的截断粒径（例如在约 5–30 μm 范围内）。在此实施方案中，大多数或所有波特兰水泥颗粒可处于截断粒径处或之下（例如小于约 20 μm 、15 μm 、10 μm 、7.5 μm 或 5 μm ），大多数或所有火山灰颗粒可处于截断粒径处或之上（例如大于约 5 μm 、7.5 μm 、10 μm 、15 μm 或 20 μm ）。在一些情况下，火山灰代替波特兰水泥的水平可通过改变截断粒径加以调节。提高截断粒径通常降低火山灰替代水平，而降低截断粒径可提高火山灰替代水平。在一些实施方案中，在波特兰水泥和火山灰的粒径之间可有显著的重叠，只要波特兰水泥部分的总体细度显著超过火山灰部分的细度即可。可引入相对小量的细火山灰颗粒以帮助分散细波特兰水泥颗粒。

[0012] 提高火山灰水泥混合物的反应性和早期强度发展的现有方法通常涉及较细火山灰（或通过研磨或通过选择）的使用，与之相比，本文中公开的火山灰水泥使用保持较粗火山灰部分或甚至降低火山灰部分的细度的反直觉方法制得。总体而言，本发明通过使水泥组合物中粒径分布的平衡移向显著较大粒径的火山灰颗粒和较小粒径的水硬性水泥颗粒而提供了高早强火山灰水泥。这样，水硬性水泥和火山灰部分得到了最好的利用。

[0013] 已发现，主要是较小的水泥颗粒提供 OPC 的早期强度发展。由于水化过程中水向水泥粒子中的渗透缓慢且有限，故在前 28 天内仅非常小的波特兰水泥颗粒（例如 0.1–5 μm ）充分水化。较大的颗粒仅在表面处部分水化。大于 10–20 μm 的波特兰水泥颗粒可需要数年时间才完全水化。较大粒径波特兰水泥颗粒的使用是浪费的，因为这类颗粒未反应的内体积在相关强度发展时期过程中充当昂贵的填料。尽管如此，仍有必要向 OPC 中引入较大粒径的波特兰水泥颗粒以调节凝结时间、提供理想的需水量和流变性以及为长期强度作贡献。磨得非常细的波特兰水泥属于 III 型快硬水泥，其早期强度比 I 和 II 型水泥高但长期强度比 I 和 II 型水泥低。

[0014] 为保持与 OPC 相似的强度发展特性并保持相似的需水量和流变性，大多数或所有较大粒径的水硬（如波特兰）水泥颗粒可被相似粒径的火山灰颗粒所代替。就短期而言，缓慢反应的火山灰颗粒的行为表现与其所替代的较大粒径水硬性水泥颗粒相似。其充分地反应并与保持高早期强度的小的水化水泥颗粒充分地化学相容。但与不反应的填料如研磨的惰性石料或砂不同，火山灰继续反应而为水泥浆和混凝土强度随着时间的增长作出贡献。由于火山灰水泥从长远看可发展出等于或超过 OPC 的强度的强度，故本发明的火山灰水泥的长期强度也可等于或超过 OPC 的长期强度。

[0015] 通过使整个火山灰水泥混合物的粒径分布保持与 OPC 相似同时使用较小波特兰

水泥颗粒,使得作为令人惊奇和出乎意料的结果的以火山灰替代中等到高水平的波特兰水泥而保持与 OPC 相似的强度和性能特征的能力成为可能。与 OPC 和火山灰的常规混合物相比,本发明的火山灰水泥混合物具有更高的在 28 天内完全水化的小波特兰水泥颗粒百分数,从而在理想的时间范围内释放波特兰水泥的所有潜能。此波特兰水泥利用率的提高是本文中所述火山灰水泥混合物可以高体积的火山灰获得与 OPC 相似的性能特征的一个主要原因。

[0016] 较细的波特兰水泥颗粒也有益于粗火山灰部分。完全水化的细波特兰水泥颗粒释放额外的石灰,其将加速火山灰反应并产生提高的长期强度。因此,细水泥颗粒与粗火山灰颗粒的组合产生通过如当前实践中那样混合全范围颗粒分布的火山灰和波特兰水泥所不能获得的协同作用。

[0017] 粒径经优化的火山灰水泥混合物的另一显著益处在于二氧化碳排放的减少。据估计,波特兰水泥排放的二氧化碳构成人为二氧化碳的 5% 以上。未水化水泥颗粒的芯中浪费的水泥构成环境成本的浪费,这在本文中所述的火山灰水泥混合物中得到减轻。此水泥用量的减少代表碳排放的真实减少,这是因为其不带来水泥性能的任何损失。

[0018] 在一些情况下,可通过加入氧化钙或氢氧化钙来补充水硬性水泥所提供的过量氢氧化钙。也可加入碱液或其它强碱来加速石灰-火山灰反应。作为替代方案,通过提高水泥熟料中硅酸三钙对硅酸二钙的比率可提高水硬性水泥部分中钙的相对量。

[0019] 简言之,通过适当地平衡较大火山灰颗粒与较小水硬性水泥颗粒的相对量和粒径分布,本发明提供了可具有与 OPC 相比相同或更好的早期和最终强度同时具有相似或更优的流动性、耐久性、更低的渗透性和更高的抗化学腐蚀能力的火山灰水泥组合物。并且与使细磨火山灰过量或用细磨火山灰代替 OPC 以提供更高的早期强度和长期强度及耐久性的当前方案相比,其可在更低的成本、减少的 CO₂ 排放和同时减少或消除昂贵掺加料的使用下实现。

[0020] 通过下面的描述及所附的权利要求,或通过下文给出的本发明的实施例,本发明的这些及其它优势和特征将变得更加明显。

附图说明

[0021] 为进一步阐明本发明的上述及其它优势和特征,下面将结合附图中所示其具体实施方案对本发明给予更特定的描述。应理解,这些附图仅描绘了本发明的说明性的实施方案,因此不应视为对本发明的范围的限制。通过使用这些附图,本发明将得到更特定和具体的描述和说明,附图中:

[0022] 图 1 为生产火山灰水泥混合物的系统的示意图;和

[0023] 图 2 为比较火山灰水泥混合物与对照混合物和 100% 波特兰水泥的比较。

具体实施方式

[0024] 1. 引言

[0025] 本文中公开了一种可代替用于一般和高端建筑的普通波特兰水泥(如 I 和 II 型水泥)的高早强火山灰水泥。本发明的火山灰水泥含火山灰和水硬性水泥颗粒的独特分布,其中较大粒径的颗粒主要或完全为火山灰而较小粒径的颗粒主要或完全为水硬性水

泥。实现火山灰的水化所需的氢氧化钙由来自水硬性水泥部分的过量钙提供。结果得到具有与 OPC 相似的高早期强度并具有优异的长期强度和耐久性且较低成本和较少 CO₂ 排放的水泥组合物。

[0026] 代替仅在表面上反应而主要充当昂贵填料的大颗粒形式的浪费的波特兰水泥,本发明通过采用在短期(例如 7 天、28 天或 45 天)内主要或完全水化的更具反应性的较细颗粒开启水硬性水泥显著更多的胶结能力。通过采用有助于分散水硬性水泥颗粒的较大火山灰颗粒,较细水硬性水泥颗粒的快硬得到控制且需水量减少。这样,水硬性水泥和火山灰部分得到最好利用。

[0027] 根据一个实施方案,可制造具有与 OPC 的接近的布莱恩(Blaine)细度和粒径分布(例如如 Rosin-Rammler-Sperling-Bennet 分布所述)的高早强火山灰水泥。这样,水泥组合物在需水量、流变性和强度发展方面的行为表现可与 OPC 相似。

[0028] 除非另有指出,否则百分数应理解为指重量百分数。但应理解,当水硬性水泥的密度与火山灰的密度间存在显著差异时,可加以调节以便加入相等体积的火山灰代替相似体积被代替的水硬性水泥。例如,火山灰的正确替代重量可通过用水泥减少的重量乘以火山灰密度对水泥密度的比率来确定。

[0029] II. 水泥组合物

[0030] A. 粒径分布

[0031] 完美球形颗粒的粒径以直径量度。虽然飞灰由于其形成方法而通常为球形,但波特兰水泥和火山灰颗粒可为非球形的。因此,“粒径”应根据用于确定经研磨或其它的非球形材料如波特兰水泥和许多火山灰的粒径的公用方法确定。样品中的粒径可通过目视估测或使用一组筛测定。粒径可通过光学或电子显微分析逐个测定。粒径分布(PSD)也可通过激光或 x-射线衍射(XRD)测定或估计。

[0032] 根据本发明的火山灰水泥组合物(即混合水泥)通常含跨越宽范围粒径(例如约 0.1-120 μm 或约 0.1-100 μm 或约 0.1-80 μm 或约 0.1-60 μm 或约 0.1-45 μm 的范围)的颗粒分布。根据一个实施方案,组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少 50% 的大于约 20 μm 的颗粒(例如分布在约 20-100 μm 或约 20-60 μm 范围)为火山灰,少于 50% 的为水硬性水泥。优选至少约 65% 的大于约 20 μm 的颗粒为火山灰、少于约 35% 的为水硬性水泥。更优选至少约 75% 的大于约 20 μm 的颗粒为火山灰、少于约 25% 的为水硬性水泥。甚至更优选至少约 85% 的大于约 20 μm 的颗粒为火山灰、少于约 15% 的为水硬性水泥。最优选至少约 95% 的大于约 20 μm 的颗粒为火山灰、少于约 5% 的为水硬性水泥。在一些情况下,可需要基本所有大于约 20 μm 的颗粒均为火山灰而不包含水硬性水泥。

[0033] 在另一实施方案中,组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少 50% 的大于约 15 μm 的颗粒(例如分布在约 15-100 μm 或约 15-60 μm 范围)为火山灰、少于 50% 的为水硬性水泥。优选至少约 65% 的大于约 15 μm 的颗粒为火山灰、少于约 35% 的为水硬性水泥。更优选至少约 75% 的大于约 15 μm 的颗粒为火山灰、少于约 25% 的为水硬性水泥。甚至更优选至少约 85% 的大于约 15 μm 的颗粒为火山灰、少于约 15% 的为水硬性水泥。最优选至少约 95% 的大于约 15 μm 的颗粒为火山灰、少于约 5% 的为水硬性水泥。在一些情况下,可需要基本所有大于约 15 μm 的颗粒均为火山灰而不包含水硬性水泥。

[0034] 在又一实施方案中,组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少 50% 的大于约 10 μm

的颗粒（例如分布在约 10-100 μm 或约 10-60 μm 范围）为火山灰、少于 50% 的为水硬性水泥。优选至少约 65% 的大于约 10 μm 的颗粒为火山灰、少于约 35% 的为水硬性水泥。更优选至少约 75% 的大于约 10 μm 的颗粒为火山灰、少于约 25% 的为水硬性水泥。甚至更优选至少约 85% 的大于约 10 μm 的颗粒为火山灰、少于约 15% 的为水硬性水泥。最优选至少约 95% 的大于约 10 μm 的颗粒为火山灰、少于约 5% 的为水硬性水泥。在一些情况下，可需要基本所有大于约 10 μm 的颗粒均为火山灰而不包含水硬性水泥。

[0035] 在又一实施方案中，组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少 50% 的大于约 7.5 μm 的颗粒（例如分布在约 7.5-100 μm 范围）为火山灰、少于 50% 的为水硬性水泥。优选至少约 65% 的大于约 7.5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 35% 的为水硬性水泥。更优选至少约 75% 的大于约 7.5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 25% 的为水硬性水泥。甚至更优选至少约 85% 的大于约 7.5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 15% 的为水硬性水泥。最优选至少约 95% 的大于约 7.5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 5% 的为水硬性水泥。在一些情况下，可需要基本所有大于约 7.5 μm 的颗粒均为火山灰而不包含水硬性水泥。

[0036] 最后，在一些情况下，可甚至需要组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少 50% 的大于约 5 μm 的颗粒（例如分布在约 5-100 μm 或约 5-60 μm 范围）为火山灰、少于 50% 的为水硬性水泥。优选至少约 65% 的大于约 5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 35% 的为水硬性水泥。更优选至少约 75% 的大于约 5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 25% 的为水硬性水泥。甚至更优选至少约 85% 的大于约 5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 15% 的为水硬性水泥。最优选至少约 95% 的大于约 5 μm 的颗粒为火山灰、少于约 5% 的为水硬性水泥。在一些情况下，可需要基本所有大于约 5 μm 的颗粒均为火山灰而不包含水硬性水泥。

[0037] 根据一个实施方案，组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少约 75% 的小于约 20 μm 的颗粒（例如分布在约 0.1-20 μm 范围）为水硬性水泥、少于 25% 的为火山灰。优选至少约 80% 的小于约 20 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 20% 的为火山灰。更优选至少约 85% 的小于约 20 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 15% 的为火山灰。甚至更优选至少约 90% 的小于约 20 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 10% 的为火山灰。最优选至少约 95% 的小于约 20 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 5% 的为火山灰。在一些情况下，可需要基本所有小于约 20 μm 的颗粒均为水硬性水泥而不包含火山灰。

[0038] 在另一实施方案中，组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少约 75% 的小于约 15 μm 的颗粒（例如分布在约 0.1-15 μm 范围）为水硬性水泥、少于 25% 的为火山灰。优选至少约 80% 的小于约 15 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 20% 的为火山灰。更优选至少约 85% 的小于约 15 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 15% 的为火山灰。甚至更优选至少约 90% 的小于约 15 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 10% 的为火山灰。最优选至少约 95% 的小于约 15 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 5% 的为火山灰。在一些情况下，可需要基本所有小于约 15 μm 的颗粒均为水硬性水泥而不包含火山灰。

[0039] 在又一实施方案中，组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少约 75% 的小于约 10 μm 的颗粒（例如分布在约 0.1-10 μm 范围）为水硬性水泥、少于 25% 的为火山灰。优选至少约 80% 的小于约 10 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 20% 的为火山灰。更优选至少约 85% 的小于约 10 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 15% 的为火山灰。甚至更优选至少约 90% 的小于约 10 μm 的颗粒为水硬性水泥、少于约 10% 的为火山灰。最优选至少约 95% 的

小于约 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 5% 的为火山灰。在一些情况下,可需要基本所有小于约 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒均为水硬性水泥而不包含火山灰。

[0040] 在又一实施方案中,组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少约 75% 的小于约 $7.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒(例如分布在约 $0.1\text{--}7.5\ \mu\text{m}$ 范围)为水硬性水泥、少于 25% 的为火山灰。优选至少约 80% 的小于约 $7.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 20% 的为火山灰。更优选至少约 85% 的小于约 $7.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 15% 的为火山灰。甚至更优选至少约 90% 的小于约 $7.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 10% 的为火山灰。最优选至少约 95% 的小于约 $7.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 5% 的为火山灰。在一些情况下,可需要基本所有小于约 $7.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒均为水硬性水泥而不包含火山灰。

[0041] 最后,在一些情况下,可需要组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少约 75% 的小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒(例如分布在约 $0.1\text{--}5\ \mu\text{m}$ 范围)为水硬性水泥、少于 25% 的为火山灰。优选组合的火山灰和水硬性水泥颗粒中至少约 80% 的小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 20% 的为火山灰。更优选至少约 85% 的小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 15% 的为火山灰。甚至更优选至少约 90% 的小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 10% 的为火山灰。最优选至少约 95% 的小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒为水硬性水泥、少于约 5% 的为火山灰。在一些情况下,可需要基本所有小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的颗粒均为水硬性水泥而不包含火山灰。尽管如上所述,但为保持足够的早期强度并减少或防止表面碳化,可需要使用小量(例如约 0.5–3%) 粒径小于约 $5\ \mu\text{m}$ 的细碎火山灰(例如硅灰、偏高岭土或经研磨或分选的铁灰)。

[0042] 为进一步提高短期强度发展(例如 1–3 天),在一些情况下,可需要使火山灰水泥过量负载较高量的非常小的水硬性水泥颗粒(即 $0.1\text{--}2.5\ \mu\text{m}$) 以弥补火山灰颗粒的强度延缓效应。相应地,至少约 50 重量%的水硬性水泥颗粒的粒径可小于 $2.5\ \mu\text{m}$ (即 D_{50} 为 $2.5\ \mu\text{m}$)。在另一实施方案中,至少约 60 重量%的水硬性水泥颗粒的粒径可小于 $2.5\ \mu\text{m}$ (即 D_{60} 为 $2.5\ \mu\text{m}$)。在又一实施方案中,至少约 70 重量%的水硬性水泥颗粒的粒径可小于 $2.5\ \mu\text{m}$ (即 D_{70} 为 $2.5\ \mu\text{m}$)。在再一实施方案中,至少约 80 重量%的水硬性水泥颗粒的粒径可小于 $2.5\ \mu\text{m}$ (即 D_{80} 为 $2.5\ \mu\text{m}$)。在一些情况下,至少约 90 重量%的水硬性水泥颗粒的粒径可小于 $2.5\ \mu\text{m}$ (即 D_{90} 为 $2.5\ \mu\text{m}$)。在一些情况下,可基本所有(至少约 99%)的水硬性水泥颗粒的粒径小于约 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

[0043] 关于选择何种粒径作为主要为火山灰的较大颗粒与主要为水硬性水泥的较小颗粒间的截断粒径的确定取决于许多因素。这些因素包括所需的反应性,火山灰与水硬性水泥的比率,细集料与粗集料的比例,掺加料、促凝剂、缓凝剂、水化稳定剂和填料等的使用。一般而言,提高火山灰对水硬性水泥的比率可延缓强度发展,而提高水硬性水泥对火山灰的比率倾向于加速强度发展。由于可提高非常小的水硬性水泥颗粒(例如小于约 $10\ \mu\text{m}$ 或小于约 $5\ \mu\text{m}$) 相对于大的水泥和 / 或火山灰颗粒的相对量,故补充的石灰或其它钙来源可促进凝结(即较小的水硬性水泥颗粒比较大的颗粒水化地更快)。碱液和其它强碱也可通过加速石灰–火山灰反应(例如通过加快硅酸盐离子从火山灰颗粒中浸出的速率)而促进强度发展。

[0044] 关于火山灰和水硬性水泥的相对比例及截断粒径,根据一个实施方案,提供了一种火山灰水泥组合物,其中至少约 50%、优选至少约 65%、更优选至少约 75%、甚至更优选

至少约 85%、最优选至少约 95% 的大于约 20 μm 的较大颗粒为火山灰，而至少约 75%、优选至少约 80%、更优选至少约 85%、甚至更优选至少约 90%、最优选至少约 95% 的小于约 5 μm 的较小颗粒为水硬性水泥。根据其它实施方案，与适用的火山灰范围相关联的较大颗粒可包括大于约 15 μm 、大于约 10 μm 、大于约 7.5 μm 或大于约 5 μm 的颗粒。根据其它实施方案，与适用的水硬性水泥范围相关联的较小颗粒可包括小于约 7.5 μm 、小于约 10 μm 、小于约 15 μm 或小于约 20 μm 的颗粒。

[0045] 鉴于以上情况，火山灰部分的平均粒径通常会超过水硬（如波特兰）水泥部分的平均粒径。一般而言，火山灰部分的平均粒径为水硬性水泥部分的平均粒径的约 1.25 倍到约 50 倍范围内，优选为水硬性水泥部分的平均粒径的约 1.5 倍到约 30 倍，更优选约 1.75 倍到约 20 倍，最优选约 2 倍到约 15 倍。

[0046] 换言之，水硬性水泥部分的布莱恩细度可为火山灰部分的约 1.25 倍到约 50 倍，优选为火山灰部分的布莱恩细度的约 1.5 倍到约 30 倍，更优选约 1.75 倍到约 20 倍，最优选约 2 倍到约 15 倍。例如，水硬性水泥部分的布莱恩细度可为约 500 m^2/kg 以上、优选约 650 m^2/kg 以上、更优选约 800 m^2/kg 以上，火山灰部分的布莱恩细度可为约 325 m^2/kg 以下、优选约 300 m^2/kg 以下、更优选约 275 m^2/kg 以下。

[0047] 水硬性水泥部分的反应性可选择或调节为与火山灰部分的反应性平衡（例如通过减小或增大平均粒径或细度来提高或降低反应性、通过增大或减小硅酸三钙相对于硅酸二钙的比例来提高或降低反应性、通过增大或减小补充的石灰的量、通过增大或减小石膏的量等）。例如，当火山灰反应较慢时，可需要提高水硬性水泥部分的反应性。相反，当火山灰反应较快时，可需要降低水硬性水泥部分的反应性以保持所需的整体反应性。通过调节水硬性水泥部分的反应性使之最好地适应可得到的火山灰的反应性，本发明可使用广泛不同的可得到的火山灰制造出具有所需反应性水平和早期强度发展的火山灰水泥。

[0048] 在本发明的一个实施方案中，提供了一种含至少约 30% 的火山灰和低于约 70% 的水硬性水泥（例如 55-70 体积% 的水硬性水泥和 30-45 体积% 的火山灰）的火山灰水泥组合物。在另一实施方案中，提供了一种含至少约 40% 的火山灰和低于约 60% 的水硬性水泥的火山灰水泥组合物。在另一实施方案中，提供了一种含至少约 45% 的火山灰和低于约 55% 的水硬性水泥的火山灰水泥组合物。在再一实施方案中，提供了一种含至少约 55% 的火山灰和低于约 45% 的水硬性水泥的火山灰水泥组合物。在又一实施方案中，提供了一种含至少约 65% 的火山灰和低于约 35% 的水硬性水泥的火山灰水泥组合物。在另一实施方案中，提供了一种含至少约 75% 的火山灰和低于约 25% 的水硬性水泥的火山灰水泥组合物。

[0049] 虽然本文中对火山灰和水硬性水泥的粒径分布所给出的范围以重量百分数表示，但在本发明的替代实施方案中，这些范围可以体积百分数表示。重量百分数向体积百分数的换算可需要使用各种材料的密度比率。此外，就火山灰含大量钙（例如 CaO ）的情况来说，可需要提取出这类钙的重量或体积而将其视为“补充的石灰”。

[0050] 在一些情况下，可需要引入惰性填料以提供与 OPC 具有相似凝结性质的火山灰水泥。例如，在使用相对较高量非常小的水硬性水泥颗粒的情况下（例如 D_{50} 小于 2.5 μm ），就一些目的而言，该火山灰水泥的强度可发展得太快。换言之，水硬性水泥部分的强度加速效应可超过火山灰部分的强度延缓效应而过快地凝结或硬化。可需要加入惰性填料以增大

水硬性水泥颗粒间的间距,从而减慢初凝期,而非简单地降低水硬性水泥对火山灰的比率。根据一个实施方案,惰性填料可含较粗的颗粒(例如 20-300 μm)以占据体积、增大水硬性水泥和/或火山灰颗粒的分离、以及减少需水量。根据另一实施方案,惰性填料可含较细的颗粒(例如小于约 20 μm)。惰性填料可包括本领域熟知的惰性填料,其实例包括经研磨的石料、岩石和其它地质材料(例如经研磨的花岗岩、经研磨的砂、经研磨的铝土矿、经研磨的石灰石、经研磨的硅石、经研磨的矾土和经研磨的石英)。

[0051] B. 水硬性水泥

[0052] “波特兰水泥”通常指含有以标准如 ASTM C-150 和 EN 197 所确立的特定量的硅酸三钙 (“ C_3S ”)、硅酸二钙 (“ C_2S ”)、铝酸三钙 (“ C_3A ”) 和铁铝酸四钙 (“ C_4AF ”) 的经研磨的粒状材料。本文中用到的术语“水硬性水泥”应指波特兰水泥和含所述四种熟料(即 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和 C_4AF) 中的一种或更多种的相关水凝性材料,包括具有高含量硅酸三钙的水泥组合物、与普通波特兰水泥化学上相似或类似的水泥、以及落在 ASTM 规范 C-150-00 内的水泥。

[0053] 一般而言,水硬性水泥为当与水混合并使其凝结时耐受水对其的降解的材料。所述水泥可为波特兰水泥、改性波特兰水泥或砌筑水泥。商业中用到的“波特兰水泥”指通过粉化大的水泥熟料颗粒(或团块)所产生的水硬性水泥,其包含水硬性硅酸钙、铝酸钙和铁铝酸钙并常含一种或更多种形式的硫酸钙作为研磨添加剂。波特兰水泥在 ASTM C-150 中被分为 I、II、III、IV 和 V 型。其它水凝性材料包括经研磨的粒状高炉炉渣、水硬性熟石灰、白水泥、铝酸钙水泥、硅酸盐水泥、磷酸盐水泥、高铝水泥、氯氧镁水泥、油井水泥(如 VI、VII 和 VIII 型)及这些和其它相似材料的组合。在一个优选的实施方案中,波特兰水泥具有 ASTM C-150 的 I、II 或 V 型水泥的化学组成,其对预拌混凝土工业倾向于具有有益的性质。

[0054] 波特兰水泥通常通过将水泥熟料研磨成粉制造。目前使用各种类型的水泥磨机来研磨熟料。在典型的研磨过程中,研磨熟料直至达到所需的细度。水泥也通常经分选以移除直径大于约 45 μm 的颗粒,通常将直径大于约 45 μm 的颗粒返回磨机以进一步研磨。波特兰水泥通常被研磨至具有所需的细度且粒径分布在 0.1-100 μm 、优选 0.1-45 μm 之间。测定波特兰水泥粉的“细度”的公认方法为“布莱恩渗透试验”,该试验通过用空气吹过一定量的水泥粉并测定水泥的空气渗透率进行。这给出水泥颗粒总比表面积的近似以及与比表面积有关的粒径分布的粗略近似。

[0055] 与 OPC 相比,本发明的火山灰水泥不采用波特兰水泥颗粒的正态分布而是如上所述采用相当小的颗粒。所有或相当大部分的较大水硬性水泥颗粒被相似粒径的火山灰颗粒(例如其具有与其所代替的水硬性水泥颗粒相同或相似的粒径分布和/或细度、和/或具有显著超过水硬性水泥颗粒的平均粒径的平均粒径)所“代替”。用火山灰颗粒代替较大的水硬性水泥颗粒降低成本、减少总的 CO_2 排放以及减少因引入过多水泥所引起的有害影响(例如徐变、收缩和耐久性降低)。

[0056] 根据一个实施方案,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99% 的水硬性水泥颗粒的粒径可小于约 20 μm (例如分布在约 0.1-20 μm 范围)。换言之,在此实施方案中,水硬性水泥颗粒的 D_{85} 、 D_{90} 、 D_{95} 或 D_{99} 为约 20 μm 以下。相似的重申同样适用于下面的实施方案。根据另一实施方案,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99% 的水硬性水泥颗粒的粒径可小于约 15 μm (例如分布在约

0.1-15 μm 范围)。根据又一实施方案,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99% 的水硬性水泥颗粒的粒径可小于约 10 μm (例如分布在约 0.1-10 μm 范围)。在再一实施方案中,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99% 的水硬性水泥颗粒的粒径可小于约 7.5 μm (例如分布在约 0.1-7.5 μm 范围)。在另一实施方案中,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99% 的水硬性水泥颗粒的粒径可小于约 5 μm (例如分布在约 0.1-5 μm 范围)。

[0057] C. 火山灰

[0058] 火山灰通常定义为含在常温下在水的存在下与游离石灰化合形成稳定的具有胶结性质的不溶性化合物的组分材料。火山灰可分为两类:天然火山灰和人造火山灰。天然火山灰通常为源自火山的材料,但包括硅藻土。人造火山灰主要是通过天然材料如粘土和页岩及某些硅质岩的热处理获得的产物以及粉煤灰(例如飞灰)。

[0059] 源自火山的火山灰由玻璃状未胶结物质或因火山尘和灰的沉积产生的密实凝灰岩组成。其可以固结岩石样形式存在于其后沉积的材料下面(例如莱茵河粗面凝灰岩),或为更碎和松散的状态(例如意大利火山灰)。天然火山灰的实例包括粗面凝灰岩、珍珠岩、意大利火山灰、火山灰土、粗糙岩和 tetin。

[0060] 莱茵河粗面凝灰岩为已长时间经受含 CO_2 的水体的作用以致一大部分原先存在的矿物已水化和分解的粗面岩状(碱性长石)凝灰岩。其由含各种结晶矿物组分如长石、白榴石和石英及少量辉石、角闪石、云母等的各向同性基质组成。约占粗面凝灰岩的一半的玻璃状基体为已经历更替并由沸石化合物(其中有方沸石和菱沸石或碱菱沸石)组成的材料。

[0061] 火山灰土主要由与浮石、黑曜石、结晶长石的碎片、辉石和石英等混合的粒状各向同性材料组成。

[0062] 见于美国的天然火山火山灰主要是含流纹岩玻璃的凝灰岩,具有对应于二氧化硅含量为 70-76% 的折射率。玻璃含量在约 50% 到接近 100% 范围内。其余的组分包括石英、长石、黑云母、角闪石、紫苏灰石、透长石、方解石和少量蛋白石以及不定量的蒙脱石型粘土。

[0063] 主要的人造火山灰为烧粘土和页岩、废油页岩、烧生物蛋白岩、烧硅藻土、粉煤灰(如飞灰)和经研磨的渣。产物被研磨至所需的细度(通常至与 OPC 相同的细度)。

[0064] 飞灰是煤燃烧过程中生成的残渣。其通常从燃煤发电厂的烟囱收集,而炉底灰从炉底移除。取决于燃煤的来源和组成,所产生的飞灰的组分显著不同,但所有飞灰均含显著量的二氧化硅(SiO_2) (无定形和结晶的)和量广泛变化的氧化钙(CaO)。炉底灰通常不如飞灰有价值,但其可被清洁和研磨产生有用的火山灰。

[0065] 当悬浮在废气中时飞灰材料将固结为玻璃状球或小滴并通过静电集尘器或过滤袋收集。由于当悬浮在废气中时将固结,故飞灰颗粒通常为球形形状且尺寸在约 0.1-100 μm 范围内。其主要由二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化铁(Fe_2O_3)组成,其中二氧化硅以两种形式存在:无定形(其为圆形且光滑)和结晶(其尖锐且危险)。

[0066] ASTM C-618 定义了两类飞灰:F类和C类。这两类间的主要不同在于灰中钙、硅、铝和铁含量的量。F类飞灰通常含低于 10% 的石灰(CaO);C类飞灰通常含超过 20% 的石灰(CaO)。飞灰的化学性质在很大程度上受燃煤的化学含量(即无烟煤、烟煤和褐煤)的影响。不是所有飞灰均满足 ASTM C-618 的要求,但取决于应用,这可能不是必要的。根据一

些标准,75%的飞灰的细度必须为 $45\ \mu\text{m}$ 以下且通过烧失重 (LOI) 测得的碳含量低于 4%。由于磨煤机和锅炉性能的变动,故未加工飞灰的粒径分布可不断波动。混凝土中使用的飞灰常用分离装置如机械空气分选器加工。在水的存在下,C类飞灰随时间硬化而获得强度。与F类不同,自胶结的C类飞灰不需要活化剂。C类飞灰中的碱和硫酸盐 (SO_4) 含量通常比F类飞灰中高,对于可易于受碱或硫酸盐侵蚀的混凝土来说,这可使C类飞灰不如F类飞灰具有吸引力。

[0067] 高炉炉渣为高炉中生铁的制造中获得的副产物,通过铁矿石的土质组分与石灰石熔剂的化合形成。渣的组成可在宽范围内变化,取决于矿石的性质、石灰石熔剂的组成、焦炭消耗及制造的铁的种类。这些变量影响四种主要组分(石灰、二氧化硅、氧化铝和氧化镁)以及次要组分(硫化物形式的硫、氧化亚铁和氧化锰)的相对含量。一般来说,石灰含量可为 30-50%,二氧化硅为 28-38%,氧化铝为 8-24%,氧化镁为 1-18%,硫为 1-2.5%,氧化亚铁和氧化锰为 1-3%,生产锰铁合金的特殊情况下除外,此时渣的氧化锰含量可高得多。

[0068] 除前面的实例外,具有火山灰活性的任何天然和人造地质材料均可用于制造本发明的火山灰水泥。硅藻土、蛋白石、燧石、粘土、页岩、飞灰、硅灰、火山凝灰岩、浮石和粗面凝灰岩为一些熟知的火山灰。为减少需水量并因此改善强度同时保持所需的流动性,可需要具有更均匀表面(例如球形或类球形)的火山灰。归因于其如何形成,通常为球形的火山灰的一个实例为飞灰。经研磨的火山灰通常具有更锯齿形的形态而可能增大需水量。因此,就能产生具有更均匀表面的火山灰的方法来说,这样的方法是可取的。在一些情况下,,较细的火山灰颗粒可与细水泥颗粒相互作用并分散细水泥颗粒,从而提高流动性。超细火山灰如硅灰通常降低流动性并增大需水量。

[0069] 如上所述,性质上通常视为火山灰的材料内的石灰 (CaO) 含量可差别很大,为约 0 重量%到约 50 重量%。根据一个实施方案,火山灰的石灰含量低于约 35 重量%。在另一实施方案中,石灰含量低于约 25%。在再一实施方案中,石灰含量低于约 15%。在又一实施方案中,火山灰的石灰含量低于约 10 重量%。在一些情况下,其可低于约 5%。

[0070] 如上所述,本发明的水泥的火山灰部分的粒径分布可与 OPC 中较大颗粒部分的粒径分布(例如 $10-45\ \mu\text{m}$) 相似。根据一个实施方案,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99%的火山灰颗粒的粒径可大于约 $5\ \mu\text{m}$ (例如分布在约 $5-100\ \mu\text{m}$ 或约 $5-60\ \mu\text{m}$ 范围)。换言之,在此实施方案中,火山灰颗粒的 D_{15} 、 D_{10} 、 D_5 或 D_1 为约 $5\ \mu\text{m}$ 以上。相似的重申同样适用于下面的实施方案。在另一实施方案中,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99%的火山灰颗粒的粒径可大于约 $7.5\ \mu\text{m}$ (例如分布在约 $7.5-100\ \mu\text{m}$ 或约 $7.5-60\ \mu\text{m}$ 范围)。根据另一实施方案,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99%的火山灰颗粒的粒径可大于约 $10\ \mu\text{m}$ (例如分布在约 $10-100\ \mu\text{m}$ 或约 $10-60\ \mu\text{m}$ 范围)。根据再一实施方案,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99%的火山灰颗粒的粒径可大于约 $15\ \mu\text{m}$ (例如分布在约 $15-100\ \mu\text{m}$ 或约 $15-60\ \mu\text{m}$ 范围)。在另一实施方案中,至少约 85%、优选至少约 90%、更优选至少约 95%、最优选至少约 99%的火山灰颗粒的粒径可大于约 $20\ \mu\text{m}$ (例如分布在约 $20-100\ \mu\text{m}$ 或约 $20-60\ \mu\text{m}$ 范围)。

[0071] 当然,应理解,引入较大粒径火山灰颗粒的目的是减少需水量。就使用 OPC 中未见

的非典型粒径分布可实现此目的的情况来说,只要其落在本文中所给出的一个或多个范围内,则这样的粒径分布在本发明的范围内。因此可采用分布在较窄范围(例如约 20-60 μm 或约 25-50 μm 或约 30-40 μm 范围)的火山灰颗粒。尽管如上所述,但可能需要小百分数的细火山灰颗粒(例如约 1-3 μm)来帮助分散细水泥颗粒和提高流动性。此外,在同等条件下,更为球形或均匀的颗粒减少需水量,意味着这样的颗粒平均起来可比更锯齿形的颗粒小而提供相同或更低的需水量。

[0072] 取决于起始火山灰材料的粒径分布,可能需要不仅移除至少一些细火山灰颗粒而且移除至少一些最粗的颗粒。例如,可能需要移除相当大部分(例如至少约 90%)大于约 120 μm 、100 μm 、80 μm 、60 μm 或 45 μm 的颗粒。相应地,可能需要火山灰部分的 D_{90} 小于约 120 μm 、优选小于约 100 μm 、更优选小于约 80 μm 、甚至更优选小于约 60 μm 、最优选小于约 45 μm 。

[0073] D. 补充的石灰及其它碱

[0074] 如上所述,水硬性水泥如含硅酸三钙的波特兰水泥通常提供过量的氢氧化钙,所述氢氧化钙可用于与火山灰反应。取决于水硬性水泥中硅酸三钙的相对比例和火山灰水泥组合体内水硬性水泥的相对量,可能需要引入补充的石灰(例如氧化钙或氢氧化钙)以提供额外的氢氧化钙用于与火山灰部分反应。补充的石灰的量可为整个火山灰水泥组合物的约 0-30 重量%或约 2-25%或约 5-20%,这取决于火山灰的量和钙的短缺量。

[0075] 可预先将补充的石灰与火山灰和水硬性水泥混合以产生石灰更均衡的水泥组合物。作为替代方案,可将一些或所有补充的水泥加到含本发明范围内火山灰水泥的新鲜混凝土或其它胶结性组合物中。这同样适用于其它掺加料或填料。

[0076] 可加入其它碱如氧化镁、氢氧化镁、碱金属氧化物和碱金属氢氧化物来加速石灰-火山灰反应。

[0077] III. 获得粒径优化的水泥和火山灰

[0078] 在本发明的范围内,可使用用于获得具有所需粒径分布和/或细度的水硬性水泥和飞灰的任何已知方法。一般而言,通过研磨并分选水泥熟料至具有所需粒径分布可获得粒径优化的水硬性水泥。

[0079] 图 1 示意了进行本文中所述方法的系统 100。在一个实施方案中,火山灰颗粒初始流(例如粒径分布在约 0.1-100 μm 范围)可贮存在筒仓 110 中。水硬性水泥颗粒初始流(例如粒径分布在约 0.1-45 μm 范围的波特兰水泥)可贮存在筒仓 112 中。将火山灰初始流输送至空气分选器 114 进行所需 D_{90} (例如约 45 μm) 处的顶部截断。大于顶部截断粒径(例如约 45 μm) 的颗粒可然后以箭头 118 所示的闭路在磨机 116 中研磨以产生小于顶部截断粒径的颗粒。如果火山灰源比所需的细,则可使用分选器 114 和/或第二分选器(未示出)来使火山灰脱尘以移除至少一些小于所需 D_{10} (例如约 10 μm) 的颗粒。然后将改性的介于底部截断粒径和顶部截断粒径之间(例如分布在约 10-45 μm 范围)的火山灰颗粒流输送至混合器 120 用于混合。

[0080] 将来自筒仓 112 的水硬性水泥初始流输送至空气分选器 122 并在所需的 D_{90} (例如约 10 μm) 处截断。将细水泥颗粒输送至混合器 120,将粗水泥颗粒输送至磨机 124 并以箭头 126 所示的闭路研磨以获得具有所需 D_{90} (例如约 10 μm) 的粒径分布。将经研磨的水泥颗粒也输送至混合器 120 并混合以产生混合的火山灰水泥。经分选和研磨的水泥颗粒包含

改性的水硬性水泥颗粒流。混合器 120 可以是本领域中熟知的任何混合装置或甚至可以是磨机。在其中混合器 120 也为磨机的情况下,可以预期水泥和火山灰的粒径将在一定程度上减小,但研磨的量可以选择或甚至最小化,以主要确保水泥和火山灰颗粒的紧密混合而不是研磨。然后可将来自混合器 120 的火山灰水泥混合物输送至一个或多个储料斗 128 以供今后使用或分配。

[0081] 系统 100 可用于产生本申请中所述任何粒径分布范围内的水泥颗粒和火山灰颗粒。此外,系统 100 可含更多或更少的磨机和分选器、导管、布袋收尘室、分析仪器仪表和本领域中熟知的其它硬件。水硬性水泥和火山灰颗粒可用本领域中熟知的包括输送机、气动系统、重型设备等任何技术在系统 100 中贮存和移动。水硬性水泥可以以经研磨的水泥或以熟料提供。因此,可将系统 100 引入水泥技术领域所理解的细磨机中。此外,除闭路碾磨外或作为闭路碾磨的替代,系统 100 也可采用开路碾磨。虽然系统 100 显示将最粗的火山灰颗粒再次研磨,但本领域技术人员应认识到,火山灰常为废料,使用移除的粗和细火山灰部分并非必需的。

[0082] 根据一个实施方案,水硬性水泥熟料可按已知方法研磨,例如使用棒磨机和 / 或球磨机。这种方法通常产生约 0.1-100 μm 的宽粒径分布的水泥。然后,使经研磨的水泥通过空气分选器以分离出细颗粒部分。粗颗粒部分可返回磨机和 / 或引入到指定的磨机以再次研磨粗颗粒部分。然后使经再次研磨的水泥材料通过空气分选器以分离出细颗粒部分。可将来自第二分选步骤的细颗粒部分与来自第一分选步骤的细颗粒部分混合。可重复此过程直至所有水泥均已经研磨并分选至所需的粒径分布。重复分选经研磨的水泥、再次研磨粗颗粒部分并将细颗粒部分混合在一起有利地产生与制得其的熟料化学性质基本相同的细水泥材料。在研磨过程中或之后,可加入本领域中熟知的研磨助剂和混合组分(如石膏)。

[0083] 在一个替代的实施方案中,可分选成品水硬性水泥如 OPC 以将细颗粒部分与粗颗粒部分分离,再次研磨粗颗粒部分,分选经再次研磨的材料,并将第一和第二细部分混合。可重复此过程直至所有水泥均已经研磨并分选至所需的粒径分布。重复分选经研磨的水泥、再次研磨粗颗粒部分并将细颗粒部分混合在一起有利地产生与原始水硬性水泥化学性质基本相同的细水泥材料。举例来说,因为石膏常富集在 OPC 的细颗粒部分中,所以第一分选步骤可在细颗粒部分中富集石膏。再次研磨粗颗粒部分并将新获得的一种或更多种细颗粒部分与初始的细颗粒部分混合可恢复石膏与硅酸钙和铝酸钙的初始平衡。

[0084] 在火山灰部分(例如飞灰)含不希望量的非常细和 / 或非常粗的颗粒的情况下,可类似地用空气分选器将其分选以移除至少部分非常细和 / 或非常粗的颗粒。可将分选期间移除的非常粗的火山灰颗粒(例如大于约 60-120 μm) 研磨或以其它方式处理(例如通过本领域中熟知的其它破裂方法),以落在所需的粒径分布内。分选过程中移除的非常细的火山灰颗粒(例如小于约 10 μm) 可原样或进一步研磨为超细产品(例如小于约 1 μm) 以产生高度反应性的火山灰材料后出售给最终用户(例如灌浆料制造商),所述高度反应性的火山灰材料可用于产生孔隙渗透率较低的高强度混凝土所用的较昂贵火山灰如硅灰和偏高岭土的替代品。

[0085] 可使用其它方法如机动筛来获得具有所需粒径分布和 / 或细度的水硬性水泥和火山灰部分。但这种方法常比高容量空气分选慢得多且昂贵得多。

[0086] 如上所述,本发明的火山灰水泥混合物可代替 OPC,包括 I 型和 II 型水泥。I 型和 II 型水泥是用于指具有 ASTM C-150 所定义特征的粘合剂的常见术语。如本领域技术人员应理解的,可替代 ASTM C150 水泥的通用混合水泥应具有落在 ASTM C-150 的范围内的凝结时间和其它性能特征,以在预拌混凝土工业中用作 I 型和 II 型水泥的替代品。在一个实施方案中,混合的水泥满足如 ASTM C-150-08 或 C-150-00 中所定义的 I/II 型 OPC 的细度和/或凝结时间要求,通过引用将 ASTM C-150-08 和 C-150-00 均并入本文。在一个实施方案中,本发明的火山灰水泥混合物的细度在约 $200\text{m}^2/\text{kg}$ 到约 $650\text{m}^2/\text{kg}$ 、更优选约 $280\text{m}^2/\text{kg}$ 到约 $600\text{m}^2/\text{kg}$ 、甚至更优选约 $300\text{m}^2/\text{kg}$ 到约 $500\text{m}^2/\text{kg}$ 、最优选约 $350\text{m}^2/\text{kg}$ 到约 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 范围内。

[0087] 在一个优选的实施方案中,火山灰水泥组合物的凝结时间在 ASTM C-150 标准规定的凝结时间范围内,该标准采用根据 C-191 的维卡 (Vicat) 试验,通过引用将其也并入本文。在一个实施方案中,初凝时间在约 30 分钟到约 500 分钟、更优选约 45 分钟到约 375 分钟、最优选约 60 分钟到约 350 分钟范围内。

[0088] 在一个实施方案中,火山灰水泥的具有低于 0.9、更优选 0.80 的最大蒸压膨胀%,如 C-151 所定义的,通过引用将其并入本文。

[0089] 在一个实施方案中,火山灰水泥满足根据 ASTM C-150 的 I/II 型水泥抗压强度试验,其根据 ASTM C-109 定义强度,通过引用将其并入本文。在一个实施方案中,火山灰水泥混合物的 3-天强度至少为约 10MPa,更优选至少约 12MPa。在一个实施方案中,火山灰水泥混合物的 7-天强度至少为约 17MPa,更优选至少约 19MPa。在一个实施方案中,火山灰水泥混合物的 28-天强度至少为约 28MPa,更优选至少约 32MPa。

[0090] 如上所述,在一个实施方案中,火山灰水泥混合物具有与 I/II 型水泥而不是 III 型水泥相似的性能特征,III 型水泥为快硬水泥,通常不利于预拌混凝土工业。在模仿 I/II 型水泥时,早期强度优选低于 III 型水泥,这可产生更好的长期强度。在此实施方案中,火山灰水泥混合物根据 ASTM C-109 的 1-天强度优选低于约 15MPa、更优选低于约 12MPa、最优选低于约 10MPa,3-天强度优选低于约 24MPa、更优选低于约 22MPa、最优选低于约 19MPa。

[0091] 本发明的火山灰水泥混合物可具有如 ASTM C-150 中所规定的 I 型或 II 型水泥的任何其它特征。此外,本发明的火山灰水泥混合物可具有 ASTM C-595-08 中对混合的水泥所规定的任何特征。在一个实施方案中,本发明的火山灰水泥混合物中火山灰的最大重量百分数可为约 40% 以下。限制火山灰的重量百分数可将大多数火山灰来源中的化学变量的影响降至最低。

[0092] 本发明的火山灰水泥混合物可以具有 I/II 型水泥的任何前述特征的任意组合。这些 ASTM 相关特征可以与上述的粒径分布范围的任意组合使用。

[0093] IV. 胶结性组合物

[0094] 本发明的火山灰水泥组合物可用于制造混凝土、砂浆、灌浆料、模制组合物或其它胶结性组合物。一般而言,“混凝土”指含水硬性水泥粘合剂和集料如细集料和粗集料(例如砂和岩石)的胶结性组合物。“砂浆”通常包含水泥、砂和石灰并可足够刚硬以支承砖块或混凝土砌块的重量。“灌浆料”用于填充空隙如混凝土结构中的裂缝或裂隙、结构物体间的空隙和瓦片间的空隙。“模制组合物”用于制造模制或浇铸物体如罐、槽、柱、喷泉、装饰石料等。

[0095] 水既为反应物又为流变改性剂,可允许新鲜混凝土、砂浆或灌浆料流动或模制成所需的构型。正是水硬性水泥粘合剂与水的反应将其它固体组分结合在一起并负责强度发展。本发明范围内的胶结性组合物通常可包含水硬性水泥(例如波特兰水泥)、火山灰(例如飞灰)、水和集料(例如砂和/或岩石)。可加入的其它组分包括水和任选的掺加料,包括但不限于促凝剂、缓凝剂、增塑剂、减水剂、水粘合剂等。

[0096] 应理解,本发明的火山灰水泥组合物可在引入胶结性组合物中之前制造(即混合)或其可原位制备。例如,可在制备胶结性组合物时将一些或所有水硬性水泥和火山灰颗粒混合在一起。在需要补充的石灰以提高火山灰水化的速度和/或程度的情况下,可将至少一些补充的石灰或其它碱直接加到胶结性组合物中。

[0097] 为加速火山灰部分的水化,可需要用氢氧化钙水溶液或其它碱性溶液预处理至少一些火山灰颗粒,以在将水硬性水泥颗粒接触水之前开始水化。这可有助于填补更快反应的水硬性水泥颗粒和更慢反应的火山灰颗粒间水化的时间间隙。例如,可在将水硬性水泥部分接触水之前至少约30分钟时将至少部分火山灰部分与氢氧化钙水溶液混合。作为替代方案,可在将水硬性水泥接触水之前至少约1小时、至少约3小时、至少约5小时或至少约8小时时将火山灰与氢氧化钙水溶液混合。

[0098] 取决于水硬性水泥的相对反应性及水硬性水泥对火山灰的比率,可需要加速或延缓水化。在其中水硬性水泥颗粒(例如超过约50%)具有非常小的平均粒径(例如小于约 $5\mu\text{m}$ 、约 $3\mu\text{m}$ 或约 $1\mu\text{m}$)以赋予高早期强度的情况下,可需要引入可延缓凝结和阻止瞬时凝结和/或快速硬化的水化稳定剂。水化稳定剂的使用可允许使用非常小的水硬性水泥颗粒以获得高早期强度同时防止不受控制的或瞬时的凝结。

[0099] “水化稳定剂”(也称缓凝剂)可用于抑制水硬性水泥的水化。最常用的水化稳定剂为石膏,其将通过与铝酸三钙形成钙矾石来抑制铝酸三钙的水化和阻止瞬时凝结。根据一个实施方案,可需要基于水硬性水泥和/或火山灰和/或水硬性水泥/火山灰混合物中快速反应的铝酸三钙和其它铝酸盐的量来增加或减少石膏的量。增加石膏则延缓铝酸盐的凝结。减少石膏则加速铝酸盐的凝结。对于不同的火山灰水泥混合物,可需要优化石膏的量以使各混合物获得理想的凝结时间。

[0100] 其它类型的水化稳定剂通过耗尽(即螯合、络合或以其它方式结合)水硬性水泥颗粒表面上的钙离子来减慢水化物形成的速率。水化稳定剂的实例包括含羟基和/或氨基基团的多元磷酸或羧酸。

[0101] 在一些情况下,可需要引入促凝剂。可用于活化水硬性水泥的促凝剂可选自常规水泥促凝剂如归类为ASTM C494C型掺加料的那些。其包括碱土金属卤化物(氯化钙等)、碱土金属亚硝酸盐(亚硝酸钙等)、碱土金属硝酸盐(硝酸钙等)、碱土金属甲酸盐(甲酸钙等)、碱金属硫氰酸盐(硫氰酸钠等)、三乙醇胺等。其相对于水硬性水泥含量(即除去火山灰)的量应为约0.5-6重量%,优选约1-5重量%。

[0102] 减水剂可特别有用于提高胶结性组合物的流动性和/或减少需水量。可使用常规的中效和高效减水剂。可使用常规减水剂以达到最少5%的减水量和/或约1-2英寸的坍落度增加量。中效减水剂可将需水量减少8-15%。高效减水剂可将需水量减少12-40%。中效和高效减水剂也可用于减慢混凝土在热天中的凝结。

[0103] V. 实施例

[0104] 下面以过去时表达的实施例示出本发明的实际已完成的实施方案。以现在时给出的实施例本质上是假想的但仍示出本发明范围内的实施方案。

[0105] 按 ASTM C-109 制备胶结性砂浆组合物以试验由其制得的砂浆立方体的强度。砂浆组合物按 ASTM C-109 所确立的标准程序制备,包括向水中加入水泥、慢速混合 30 秒钟、在慢速混合的同时加砂 30 秒钟、停止混合、刮壁、使混合物静置 90 秒钟、然后中速混合 60 秒钟。

[0106] 用标准流动试验台试验各胶结性砂浆组合物的流动,其中砂浆样品置于试验台中间,试验台经受 25 次轻敲,在四个方向上测定所得到的块的直径并加在一起得到复合流动值,单位厘米。

[0107] 然后用 ASTM C-109 所确立的标准程序将砂浆充填进砂浆立方体模具中,包括将模具装半满、用充填工具压实模具中的砂浆、将模具装满、用充填工具压实砂浆、并平整模具中砂浆的表面。

[0108] 将砂浆立方体模具在标准湿度室中放置 1 天。其后从模具中取出砂浆立方体并浸没在装满饱和石灰水溶液的桶内。然后在第 3 天、第 7 天和第 28 天用标准抗压强度压力机试验立方体的抗压强度。

[0109] 实施例 1-4

[0110] 实施例 1-4 示意波特兰水泥和飞灰的 70 : 30 混合物的粒径优化效果。各实施例 1-4 中使用的波特兰水泥为通过将 V 型水泥研磨得更细制得的 II 型水泥。实施例 1 为粒径经优化的 70 : 30 水泥 / 火山灰混合物。其采用了标识为“水泥 #11”的经分选的波特兰水泥,该水泥通过使 II 型波特兰水泥通过位于亚拉巴马州 Sylacauga 的 Progressive Industries 所制造的 Microsizer Air Classifier 并收集细级分得到。实施例 1 还采用了标识为“飞灰 8z1”的经分选的飞灰,该飞灰通过使 F 级飞灰两次通过空气分选器得到,第一次是移除大多数小于约 10 μ m 的细颗粒,第二次是移除大多数大于约 50 μ m 的细颗粒。空气分选器为位于德国 Hanau 的 Netzsch-Condus Mahltechnik GmbH 的 CFS 8HDS。实施例 2 和 3 均为波特兰水泥和飞灰的 70 : 30 对照混合物,其使用了未经分选的 II 型水泥 (“对照水泥”)和 F 类飞灰 (“对照飞灰”)。实施例 4 使用了 100% 的普通 II 型波特兰水泥。波特兰水泥和飞灰部分的粒径分布在 Netzsch-Condus Mahltechnik GmbH 用 Cilas 1064 粒径分析器测定并在下表 1 中给出。

[0111] 表 1

[0112]

| 粒径(μ m) | 通过百分数/累计总数(%) | | | |
|--------------|---------------|-------|--------|------|
| | 水泥#11 | 对照水泥 | 飞灰 8z1 | 对照飞灰 |
| 0.04 | 0.15 | 0.13 | 0.04 | 0.10 |
| 0.10 | 0.84 | 0.81 | 0.09 | 0.51 |
| 0.50 | 5.27 | 5.79 | 0.68 | 3.40 |
| 1.00 | 12.71 | 13.44 | 1.91 | 9.27 |

[0113]

| | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 2.00 | 21.97 | 21.21 | 3.36 | 20.74 |
| 3.00 | 28.13 | 24.99 | 3.88 | 28.59 |
| 4.00 | 35.76 | 29.24 | 4.22 | 33.79 |
| 6.00 | 54.90 | 39.23 | 4.69 | 40.87 |
| 8.00 | 73.49 | 48.47 | 4.69 | 46.27 |
| 10.00 | 87.10 | 56.15 | 4.69 | 50.78 |
| 15.00 | 99.13 | 71.34 | 10.04 | 59.32 |
| 20.00 | 100.0 | 83.16 | 24.65 | 65.58 |
| 32.00 | 100.0 | 97.50 | 66.84 | 78.82 |
| 50.00 | 100.0 | 100.0 | 95.53 | 93.78 |
| 71.00 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 99.40 |
| 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

[0114] 制备根据实施例 1-4 的砂浆立方体所用的组合物及流动性和强度结果在下表 2 中给出。由于飞灰的密度比波特兰水泥的低,故添加到 70 : 30 混合物中的飞灰的量减少以保持 30% 体积的替代。

[0115] 表 2

[0116]

| 组分/强度 | 实施例 | | | |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 水泥#11 | 518g | -- | -- | -- |
| 飞灰 8z1 | 162.1g | -- | -- | -- |
| 对照 OPC | -- | 518g | 518g | 740g |
| 对照 FA | -- | 162.1g | 162.1g | -- |
| 级配砂 | 2035g | 2035g | 2035g | 2035g |
| 水 | 360g | 360g | 330g | 360g |
| 流动性 | 106 | 136+* | 109.5 | 118 |
| 3-天强度 | 26.6MPa | 16.0MPa | 15.8MPa | 28.6MPa |
| 7-天强度 | 26.8MPa | 21.2MPa | 18.2MPa | 32.4MPa |
| 28-天强度 | 40.9MPa | 32.0MPa | 35.4MPa | 45.6MPa |

[0117] *流动试验台上仅 21 次轻敲

[0118] 如表 2 中数据可见, 实施例 1 的本发明 70 : 30 混合物在第 3 天时的强度为实施例 4 的 100% OPC 组合物的强度的 93%、第 7 天时为后者强度的 83%、第 28 天时为后者强度的 90%。比较起来, 实施例 2 和 3 的 70 : 30 对照混合物在第 3 天时的强度仅分别为实施例 4 的 100% OPC 组合物的强度的 56% 和 55%、第 7 天时分别为后者强度的 65% 和 56%、第 28 天时分别为后者强度的 70% 和 78%。与对照混合物相比, 在第 3、7 和 28 天时, 波特兰水泥和飞灰部分的粒径优化产生了大得多的强度发展。强度的增大在第 3 天时特别明显。图 2 以图形示出并比较了使用实施例 1-4 的组合物所获得的强度。

[0119] 实施例 5-14

[0120] 用水泥 #11 和飞灰 8z1 制造其它砂浆组合物 (即 60 : 40 和 70 : 30 混合物)。此外用标识为“水泥 #13”的另一经分选的水泥材料和标识为“飞灰 7G”的另一经分选的飞灰制造砂浆组合物。水泥 #13 在与水泥 #11 相同的设施处分选。水泥 #11、水泥 #13 和对照水泥的粒径分布在分选设施处用 Beckman Coulter LS 13320X-射线衍射分析仪测定并在下表 3 中给出。

[0121] 表 3

[0122]

| 粒径(μm) | 通过百分数/累计总数(%) | | |
|---------------------|---------------|-------|------|
| | 水泥#11 | 水泥#13 | 对照水泥 |
| 0.412 | 0.26 | 0.33 | 0.14 |
| 0.545 | 2.33 | 2.96 | 1.24 |
| 0.721 | 6.42 | 8.21 | 3.43 |
| 0.954 | 11.9 | 15.3 | 6.37 |
| 1.261 | 18.1 | 23.5 | 9.66 |
| 1.669 | 24.7 | 32.5 | 13.0 |
| 2.208 | 32.1 | 42.1 | 16.6 |
| 2.920 | 40.9 | 52.7 | 20.5 |
| 3.863 | 51.6 | 64.2 | 25.3 |
| 5.111 | 64.1 | 76.1 | 31.5 |
| 6.761 | 77.4 | 87.3 | 39.4 |

[0123]

| | | | |
|-------|-------|------|--------|
| 8.944 | 89.6 | 96.0 | 49.0 |
| 11.83 | 97.9 | 99.8 | 60.3 |
| 15.65 | 99.97 | 100 | 73.0 |
| 20.71 | 100 | 100 | 85.6 |
| 24.95 | 100 | 100 | 92.4 |
| 30.07 | 100 | 100 | 96.7 |
| 36.24 | 100 | 100 | 98.9 |
| 43.67 | 100 | 100 | 99.8 |
| 52.63 | 100 | 100 | 99.995 |

[0124] 飞灰 7G 在与飞灰 8z1 相同的设施处分选 (Netzsch-ConduxMahltechnik GmbH), 但仅分选一次以移除细颗粒。其不经过第二次的移除粗颗粒的分选。飞灰 7G 的粒径分布用 Cilas 1064 粒径分析仪测定并在下表 4 中给出。表中也给出了对照飞灰的 PSD 以供比较。

[0125] 表 4

| 粒径(μm) | 通过百分数/累计总数(%) | |
|---------------------|---------------|--------------|
| | 飞灰 7G | 对照飞灰 |
| 0.04 | 0.00 | 0.10 |
| 0.10 | 0.00 | 0.51 |
| 0.50 | 0.51 | 3.40 |
| 1.00 | 1.34 | 9.27 |
| 2.00 | 2.24 | 20.74 |
| 3.00 | 2.60 | 28.59 |
| 4.00 | 2.80 | 33.79 |
| 6.00 | 2.99 | 40.87 |
| 8.00 | 2.99 | 46.27 |
| 10.00 | 2.99 | 50.78 |
| 15.00 | 5.26 | 59.32 |
| 20.00 | 10.94 | 65.58 |
| 32.00 | 29.26 | 78.82 |
| 50.00 | 54.79 | 93.78 |
| 71.00 | 76.18 | 99.40 |
| 100.0 | 92.01 | 100.0 |
| 150.0 | 99.46 | 100.0 |

[0128] 制备根据实施例 5-14 的砂浆立方体所用的组合物及流动性和强度结果在下表 5 和 6 中给出。由于飞灰的密度比波特兰水泥的低,故添加到一些混合物中的飞灰的量减少以保持 30%或 40%体积的替代。在其它情况下,替代水平为 30%或 40 重量%。在一个实施例中加入了碱液;在另外的实施例中加入了熟石灰。

[0129] 表 5

[0130]

| 组分/强度 | 实施例 | | | | |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 水泥#11 | 444g | 518g | 444g | 444g | 444g |
| 水泥#13 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 飞灰 8z1 | -- | -- | 216.1g | -- | -- |
| 飞灰 7G | -- | -- | -- | -- | 216.1g |
| 级配砂 | 2035g | 2035g | 2035g | 2035g | 2035g |
| 水 | 390g | 370g | 360g | 360g | 360g |
| 流动性 | 109 | 95 | 122 | 110 | 107.5 |
| 3-天 | 19.1MPa | 26.1MPa | 19.4MPa | 16.7MPa | 20.7MPa |
| 7-天 | 21.5MPa | 33.0MPa | 26.7MPa | 25.3MPa | 21.8MPa |
| 28-天 | 28.2MPa | 35.5MPa | 28.2MPa | 30.3MPa | 25.9MPa |

[0131] 表 6

[0132]

| 组分/强度 | 实施例 | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 水泥#11 | 444g | -- | 518g | 444g | 444g |
| 水泥#13 | -- | 444g | -- | -- | -- |

[0133]

| | | | | | |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 飞灰 8z1 | 216.1g | 216.1g | 162g | -- | -- |
| 飞灰 7G | -- | -- | -- | 216.1g | 216.1g |
| S 型石灰 | -- | -- | -- | -- | 20g |
| NaOH | | | | 3.3g | -- |
| 级配砂 | 2035g | 2035g | 2035g | 2035g | 2035g |
| 水 | 350g | 360g | 360g | 360g | 360g |
| 流动性 | 106.5 | 110.5 | 86.5 | 89 | 98 |
| 3-天 | 19.7MPa | 18.7MPa | 19.9MPa | 17.9MPa | 17.9MPa |
| 7-天 | 20.9MPa | 21.9MPa | 25.9MPa | 19.1MPa | 17.6MPa |
| 28-天 | 27.6MPa | 30.6MPa | 28.6MPa | 23.7MPa | 28.6MPa |

[0134] 下面的实施例为基于本文中所公开的主要内容的假想实施例。

[0135] 实施例 15

[0136] 通过以指定的量将如下组分合并制造高早强火山灰水泥：

| [0137] 组分 | 量 (以重量计) | 粒径范围 |
|--------------|----------|-----------|
| [0138] 波特兰水泥 | 45% | 0.1-20 μm |
| [0139] 火山灰 | 50% | 20-100 μm |
| [0140] 氢氧化钙 | 5% | 1-10 μm |

[0141] 前述组合物具有与 OPC 相当的早期强度且在 1 年后的强度和耐久性与 OPC 的相当或超过 OPC 的。

[0142] 实施例 16

[0143] 通过以指定的量将如下组分合并制造高早强火山灰水泥：

| [0144] 组分 | 量 (以重量计) | 粒径范围 |
|--------------|----------|-----------|
| [0145] 波特兰水泥 | 40% | 0.1-15 μm |
| [0146] 火山灰 | 53% | 15-100 μm |
| [0147] 氢氧化钙 | 7% | 1-10 μm |

[0148] 前述组合物具有与 OPC 相当的早期强度且在 1 年后的强度和耐久性与 OPC 的相当或超过 OPC 的。

[0149] 实施例 17

[0150] 通过以指定的量将如下组分合并制造高早强火山灰水泥：

| [0151] 组分 | 量 (以重量计) | 粒径范围 |
|--------------|----------|-----------|
| [0152] 波特兰水泥 | 30% | 0.1-10 μm |
| [0153] 火山灰 | 60% | 10-100 μm |
| [0154] 氢氧化钙 | 10% | 1-10 μm |

[0155] 前述组合物具有与 OPC 相当的早期强度且在 1 年后的强度和耐久性与 OPC 的相当

或超过 OPC 的。

[0156] 实施例 18

[0157] 通过以指定的量将如下组分合并制造高早强火山灰水泥：

[0158] 组分 量（以重量计） 粒径范围

[0159] 波特兰水泥 20% 0.1-5 μm

[0160] 火山灰 65% 10-100 μm

[0161] 氢氧化钙 15% 1-10 μm

[0162] 前述组合物具有与 OPC 相当的早期强度且在 1 年后的强度和耐久性与 OPC 的相当或超过 OPC 的。

[0163] 本发明可以其它特定形式实施而不偏离其精神或实质特征。无论从哪方面来看，所述实施方案均应视为仅是示意性的而非限制性的。因此，本发明的范围由附随的权利要求而非由前述说明指出。落在权利要求的等价方案的意义和范围内的所有变化均涵盖在本发明的范围内。

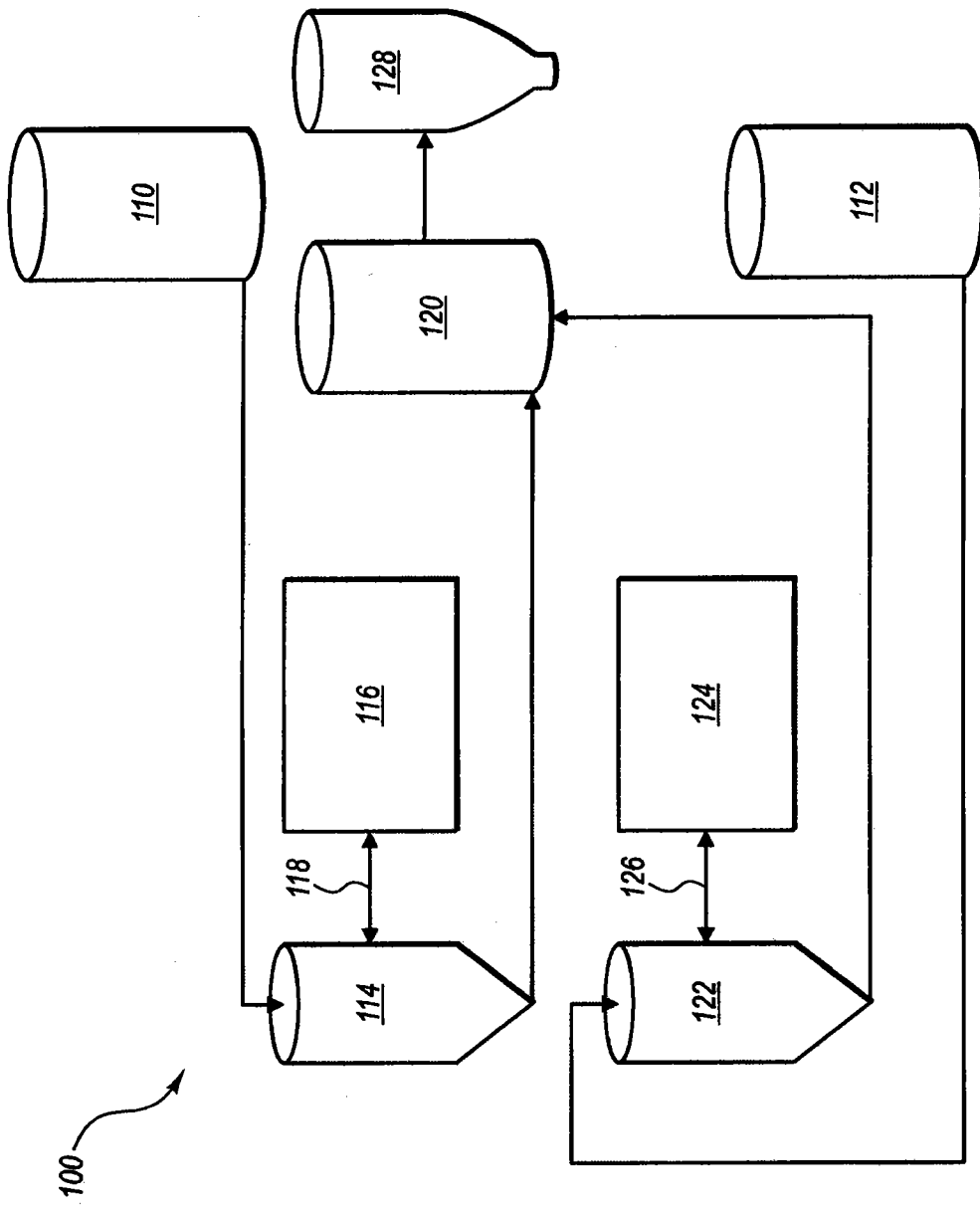


图 1

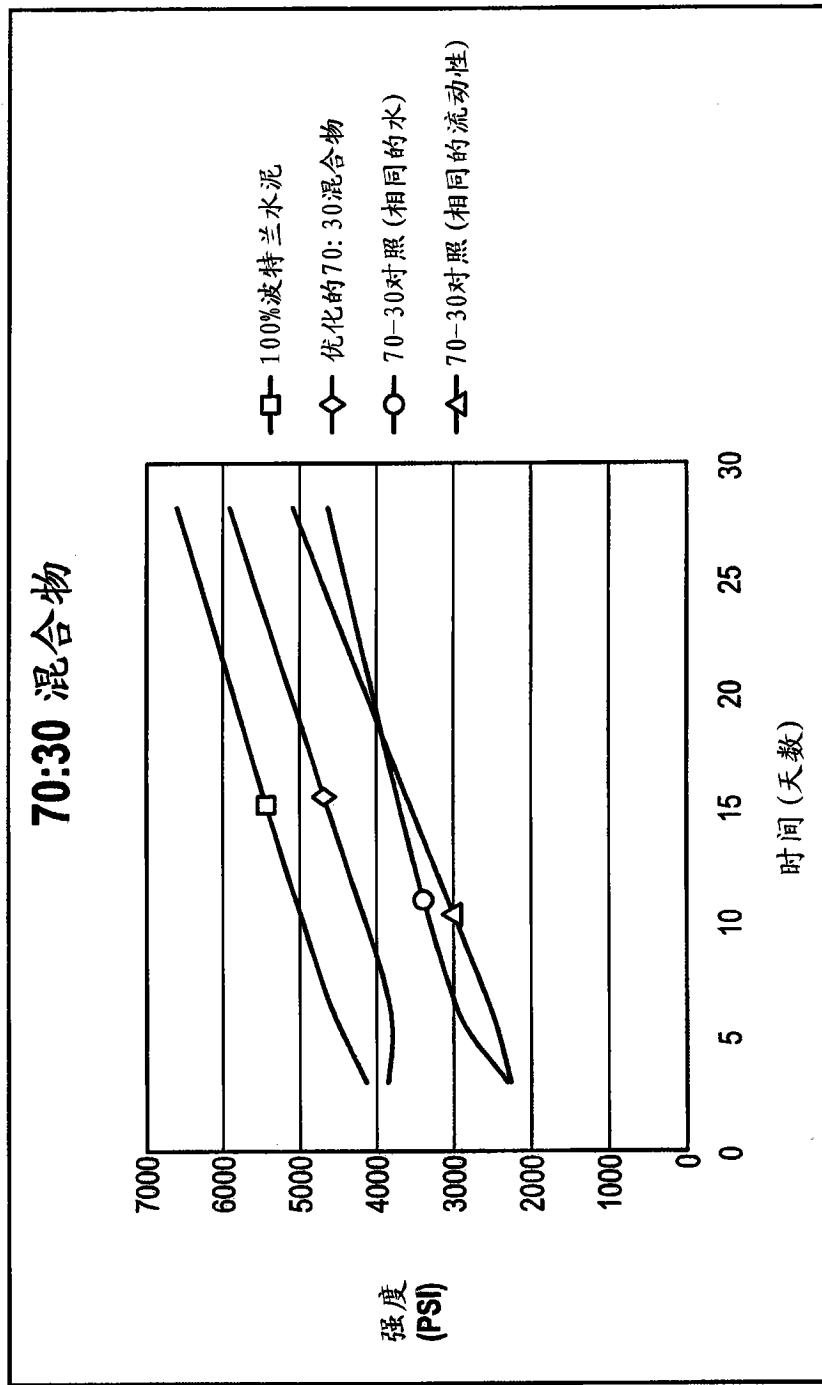


图 2