(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104446084 A
(43)申请公布日 2015.03.25

(21)申请号 201410705176.7

(22)申请日 2014.11.27

(71)申请人 湖北工业大学
地址 430068 湖北省武汉市武昌区南湖李家墩1村1号

(72)发明人 柯凯 苏英 贺行洋 颜红专

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42222
代理人 张火春

(51)Int.Cl.
C04B 24/04(2006.01)
C04B 24/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂及制备方法,该早凝剂的固溶质部分含有下述重量份的原料:聚硅酸絮凝剂40-60,无机盐类增强剂20-25,稳定剂5-15,分散剂1-5,本发明专利制备的产品性价比高,针对冬季施工混凝土凝结时间较慢影响工期的实际情况,从水泥矿物水化的理论和本质上解决冬季温度较低和聚羧酸减水剂缓凝引起水泥基胶凝材料终凝时间滞后实际工程问题。相对比市场上同类产品,与聚羧酸减水剂相容性较好,不影响其流动性和保坍性指标,有助于混凝土早期强度发展和降低减水剂成本。

CN 104446084 A

1. 一种水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：所述早凝剂中固溶质部分的质量分数为 2-8%，所述固溶质部分含有下述重量份的原料：聚硅酸絮凝剂 40-60，无机盐类增强剂 20-25，稳定剂 5-15，分散剂 1-5。

2. 如权利要求 1 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：所述聚硅酸絮凝剂为聚合硅酸、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸硅酸铁、聚合硅酸铁其中几种的组合物，优选聚合硅酸铝铁和聚合硫酸硅酸铁的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：所述无机盐类增强剂为钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐。

4. 如权利要求 3 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：

(1) 所述钙盐包括可溶性无机钙盐和 / 或有机钙化合物，其中可溶性无机钙盐为氯化钙、硝酸钙、碳酸氢钙、氟化钙、葡萄糖酸钙、氢氧化钙、次氯酸钙、碘酸钙、碘化钙、乳酸钙、亚硝酸钙、硫酸钙、半水合硫酸钙、二水合硫酸钙中的一种或几种的组合物；可溶性有机钙化合物为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙、酒石酸钙、硬脂酸钙；优选硝酸钙、氟化钙、甲酸钙中的一种或几种的组合物；

(2) 硅酸盐包括可溶性无机硅酸盐和 / 或有机硅酸化合物，其中可溶性无机硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、五水硅酸钠中的一种或几种的组合物；可溶性有机硅酸化合物为甲基硅酸钠、乙基硅酸钠、苯基硅酸钠、羟基聚硅氧烷；优选硅酸钠、硅酸钾、甲基硅酸钠中的一种或几种的组合物；

(3) 铁盐为氯化铁、硝酸铁、亚硝酸铁、亚硫酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；优选硝酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；

(4) 铝盐为氯化铝、硝酸铝、硝酸铝、氢氧化铝、硫酸铝；优选硝酸铝、硫酸铝中的一种或几种的组合物。

5. 如权利要求 1 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：所述稳定剂为 BF_4^-、AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、TiF_6^{2-}、FeF_6^{3-}、SnF_6^{2-}、ZrF_6^{2-} 和 HfF_6^{2-} 的复合氟化物离子团中的一种，优选 AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、FeF_6^{3-} 的复合氟化物离子团中的一种。

6. 如权利要求 1 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：所述分散剂为牛油酸甲酯磺酸钠、磺化 N-(2- 羟基丙基) 氢化牛油酸、N- 甲基牛磺酸氢化牛油酸酰胺、脂肪酸羟乙基磺酸盐、磺基甜菜碱、乙氧基化烷基硫酸钠、磺基酰胺基甜菜碱和脂肪醇聚氧乙烯醚等；优选磺化 N-(2- 羟基丙基) 氢化牛油酸、脂肪酸羟乙基磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的组合物。

7. 一种制备如权利要求 1 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂的方法，其特征在于：

步骤如下：(1)聚硅酸絮凝剂组分筛选：按胶凝材料质量的万分之二～万分之五的称取聚合硅酸、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸硅酸铁、聚合硅酸铁其中几种的组合物，测定净浆流动性及损失试验，选取对初始和 1h 后流动性指标与纯减水剂样品做出流动性指标差别小于 10-15% 的组合物，作为早凝剂的聚硅酸絮凝剂组分；(2) 称取 40-60 重量份的聚硅酸絮凝剂，20-25 重量份的无机盐类增强剂，5-15 重量份的稳定剂，1-5 重量份的分散剂，加入一定量的水，混合均匀即得水溶性早凝剂。

8. 如权利要求 7 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂的方法，其特征在于：(1)所述

聚硅酸絮凝剂为聚合硅酸、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸硅酸铁、聚合硅酸铁其中的一种或几种的组合物，优选聚合硅酸铝铁和／或聚合硫酸硅酸铁；

（2）所述无机盐类增强剂为钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐，根据钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐中的一种或几种的组合物；其中钙盐包括可溶性无机钙盐和／或有机钙化合物，其中可溶性无机钙盐为氯化钙、硝酸钙、碳酸氢钙、氟化钙、葡萄糖酸钙、氢氧化钙、次氯酸钙、碘酸钙、碘化钙、乳酸钙、亚硝酸钙、硫酸钙、半水合硫酸钙、二水合硫酸钙中的一种或几种的组合物；可溶性有机钙化合物为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙、酒石酸钙、硬脂酸钙；优选硝酸钙、氟化钙、甲酸钙中的一种或几种的组合物；

硅酸盐包括可溶性无机硅酸盐和／或有机硅酸化合物，其中可溶性无机硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、五水硅酸钠中的一种或几种的组合物；可溶性有机硅酸化合物为甲基硅酸钠、乙基硅酸钠、苯基硅酸钠、羟基聚硅氧烷；优选硅酸钠、硅酸钾、甲基硅酸钠中的一种或几种的组合物；

铁盐为氯化铁、硝酸铁、亚硝酸铁、亚硫酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；优选硝酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；

铝盐为氯化铝、硝酸铝、硝酸铝、氢氧化铝、硫酸铝；优选硝酸铝、硫酸铝中的一种或几种的组合物；

（3）所述稳定剂为 BF_4^-、AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、TiF_6^{2-}、FeF_6^{3-}、SnF_6^{2-}、ZrF_6^{2-} 和 HfF_6^{2-} 的复合氟化物离子团中的一种，优选 AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、FeF_6^{3-} 的复合氟化物离子团中的一种；

（4）所述分散剂为牛油酸甲酯磺酸钠、磺化 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸、N- 甲基牛磺酸氢化牛油酸酰胺、脂肪酸羟乙基磺酸盐、磺基甜菜碱、乙氧基化烷基硫酸钠、磺基酰胺基甜菜碱和脂肪醇聚氧乙烯醚等；优选磺化 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸、脂肪酸羟乙基磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的组合物。

9. 如权利要求 7 所述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂的方法，其特征在于：所述步骤 2 中加入水的质量为水溶性早凝剂质量的 92-98%。

一种水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域，涉及冬季减水剂技术时使用，具体涉及一种与聚羧酸减水剂复配专用的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂及制备方法。

背景技术

[0002] 水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂是指能提高混凝土早期强度或缩短水泥基胶凝材料的初凝与终凝间隔时间或终凝时间的外加剂，多在冬季或者紧急抢修时采用，水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂对水泥基胶凝材料早中后期强度无显著影响。

[0003] 市场的同类型产品有早强剂、增强剂、增效剂之类产品，其中早强剂有固液两种形式，固体以氯盐、硫酸盐、硝酸盐等化合物为主，掺量一般为水泥用量的 1.0％，通常跟减水剂、防冻剂一起复合使用；液体以醇胺类有机物为主，如三乙醇胺、三异丙醇胺、甲醇、乙醇等，掺量为 0.02-0.05％。从性价比上比较，固态早强剂添加起来不方便，价格便宜，对混凝土后期强度和耐久性有不利影响；液态早强剂掺量较小，效果较好，但价格偏高。目前冬季减水剂工作液复配方法上多采用有机无机复合的早强剂，为达到较好效果，仍存在价格较高的情况。

[0004] 专利 CN 102838315A 公开一种增强混凝土抗压强度的外加剂，属于建筑用外加剂技术领域，它由聚丙酰胺共聚物水溶液和配合剂组成，所述聚丙酰胺共聚物水溶液占所述增强剂的质量比为 80-95％，所述配合剂占所述增强剂的质量比为 5-20％。本发明的混凝土增强剂和各类水泥均有较好的适应性，对钢筋无锈蚀危害，可用于各种预制及现浇混凝土；本发明的混凝土增强剂对其他常用的外加剂的适应性良好，在混凝土中加入适量混凝土增强剂后，可显著提高混凝土的强度等级。

[0005] 专利 CN 103755197A 公开了一种混凝土早强剂，由按照重量份计的以下组分组成：甲酸钙 28-33 份，氯化钠 15-24 份、氯化钾 12-16 份，硫酸铝 6-9 份，三异丙醇胺 5-7 份，乙醇 2-4 份。本发明的有益效果为：1. 对钢筋无锈蚀作用，适用于一切民用、工业建筑及预应力钢筋险构件，砂浆等；2. 早强剂能够适应初冬和早春季节在低温条件下施工；3. 用于硅酸盐类水泥，对矿渣水泥的增强和改性作用尤为显著。

[0006] 专利 CN 102531443A 公开了一种早强剂组合物，包括以下物质：可溶性有机钙化合物：15-40 重量份；偏铝酸钙 ($Ca(AlO_2)_2$)：5-25 重量份；金属氧化物：25-55 重量份；碱金属碳酸盐 (M_2CO_3)：10-28 重量份，M 为碱金属。本发明还涉及所述早强剂组合物的制备方法，以及包括该早强剂组合物的水泥组合物，还涉及所述组合物在固井应用中的用途。

发明内容

[0007] 有鉴于此，本发明要解决的技术问题在于提供一种掌握适宜于解决冬季温度较低时导致单一常规的减水剂组分无法解决水泥胶凝材料凝结时间较为滞后并导致早期强度偏低等系列问题的早凝剂组分，形成多元组分协同作用的可溶性的高稳定性早凝剂系统体系，是早凝剂多元组分匹配设计的难点和关键所在。

[0008] 本发明的技术方案如下：

[0009] 一种水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂，其特征在于：所述早凝剂中固溶质部分的质量分数为 2-8%，所述固溶质部分含有下述重量份的原料：聚硅酸絮凝剂 40-60，无机盐类增强剂 20-25，稳定剂 5-15，分散剂 1-5。

[0010] 所述聚硅酸絮凝剂是一种多羟基、多核结合体的阳离子型无机高分子絮凝剂，尤其表现引入某些高电荷离子（铁、铝）以提高电荷的中和能力和引入羟基、硫酸根等以增加配位络合能力；为聚合硅酸、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸硅酸铁、聚合硅酸铁其中的一种或几种的组合物，优选聚合硅酸铝铁和／或聚合硫酸硅酸铁。

[0011] 所述无机盐类增强剂为钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐，根据钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐中的一种或几种的组合物。

[0012] 所述钙盐包括可溶性无机钙盐和／或有机钙化合物，其中可溶性无机钙盐为氯化钙、硝酸钙、碳酸氢钙、氟化钙、葡萄糖酸钙、氢氧化钙、次氯酸钙、碘酸钙、碘化钙、乳酸钙、亚硝酸钙、硫酸钙、半水合硫酸钙、二水合硫酸钙中的一种或几种的组合物；可溶性有机钙化合物为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙、酒石酸钙、硬脂酸钙；优选硝酸钙、氟化钙、甲酸钙中的一种或几种的组合物；

[0013] 所述硅酸盐包括可溶性无机硅酸盐和／或有机硅酸化合物，其中可溶性无机硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、五水硅酸钠中的一种或几种的组合物；可溶性有机硅酸化合物为甲基硅酸钠、乙基硅酸钠、苯基硅酸钠、羟基聚硅氧烷；优选硅酸钠、硅酸钾、甲基硅酸钠中的一种或几种的组合物；

[0014] 所述铁盐为氯化铁、硝酸铁、亚硝酸铁、亚硫酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；优选硝酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；

[0015] 所述铝盐为氯化铝、硝酸铝、硝酸铝、氢氧化铝、硫酸铝；优选硝酸铝、硫酸铝中的一种或几种的组合物。

[0016] 所述稳定剂是一种提高絮凝物稳定性，防止生成固体沉淀的复合氟化物离子团，为 BF_4^-、AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、TiF_6^{2-}、FeF_6^{3-}、SnF_6^{2-}、ZrF_6^{2-} 和 HfF_6^{2-} 的复合氟化物离子团中的一种，优选 AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、FeF_6^{3-} 的复合氟化物离子团中的一种。

[0017] 所述分散剂是一种含酯基、酰胺基、醚基的同时具备 COO^-、SO_3^- 阴离子基团的阴离子表面活性剂，为牛油酸甲酯磺酸钠、磺化 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸、N- 甲基牛磺酸氢化牛油酸酰胺、脂肪酸羟乙基磺酸盐、磺基甜菜碱、乙氧基化烷基硫酸钠、磺基酰胺基甜菜碱和脂肪醇聚氧乙烯醚等；优选磺化 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸、脂肪酸羟乙基磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的组合物。

[0018] 本发明还提供制备上述的水泥基胶凝材料用水溶性早凝剂的方法，步骤如下：(1) 聚硅酸絮凝剂组分筛选：按胶凝材料质量的万分之二－万分之五的聚合硅酸、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸硅酸铁、聚合硅酸铁其中几种的组合物，测定净浆流动性及损失试验，选取对初始和 1h 后流动性指标与纯减水剂样品做出流动性指标差别小于 10-15%的组合物，作为早凝剂的聚硅酸絮凝剂组分；2) 称取 40-60 重量份的聚硅酸絮凝剂，20-25 重量份的无机盐类增强剂，5-15 重量份的稳定剂，1-5 重量份的分散剂，加入一定量的水，混合均匀，即得。所述聚硅酸絮凝剂是一种多羟基、多核结合体的阳离子型无机高分子絮凝剂，尤其表现引入某些高电荷离子（铁、铝）以提高电荷的中和能力和引入羟基、硫酸根等以增加配位络合

能力；为聚合硅酸、聚合硅酸铝铁、聚合硫酸硅酸铁、聚合硅酸铁其中的一种或几种的组合物，优选聚合硅酸铝铁和／或聚合硫酸硅酸铁；

[0019] 所述无机盐类增强剂为钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐，根据钙盐、硅酸盐、铁盐、铝盐中的一种或几种的组合物；其中钙盐包括可溶性无机钙盐和／或有机钙化合物，其中可溶性无机钙盐为氯化钙、硝酸钙、碳酸氢钙、氟化钙、葡萄糖酸钙、氢氧化钙、次氯酸钙、碘酸钙、碘化钙、乳酸钙、亚硝酸钙、硫酸钙、半水合硫酸钙、二水合硫酸钙中的一种或几种的组合物；可溶性有机钙化合物为甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙、酒石酸钙、硬脂酸钙；优选硝酸钙、氟化钙、甲酸钙中的一种或几种的组合物；

[0020] 所述硅酸盐包括可溶性无机硅酸盐和／或有机硅酸化合物，其中可溶性无机硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、五水硅酸钠中的一种或几种的组合物；可溶性有机硅酸化合物为甲基硅酸钠、乙基硅酸钠、苯基硅酸钠、羟基聚硅氧烷；优选硅酸钠、硅酸钾、甲基硅酸钠中的一种或几种的组合物；

[0021] 所述铁盐为氯化铁、硝酸铁、亚硝酸铁、亚硫酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；优选硝酸铁、硫酸铁中的一种或几种的组合物；

[0022] 所述铝盐为氯化铝、硝酸铝、硝酸铝、氢氧化铝、硫酸铝；优选硝酸铝、硫酸铝中的一种或几种的组合物。

[0023] 所述稳定剂是一种提高絮凝物稳定性，防止生成固体沉淀的复合氟化物离子团，为 BF_4^-、AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、TiF_6^{2-}、FeF_6^{3-}、SnF_6^{2-}、ZrF_6^{2-} 和 HfF_6^{2-} 的复合氟化物离子团中的一种，优选 AlF_6^{3-}、SiF_6^{2-}、FeF_6^{3-} 的复合氟化物离子团中的一种；

[0024] 所述分散剂是一种含酯基、酰胺基、醚基的同时具备 COO^-、SO_3^- 阴离子基团的阴离子表面活性剂，为牛油酸甲酯磺酸钠、磺化 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸、N- 甲基牛磺酸氢化牛油酸酰胺、脂肪酸羟乙基磺酸盐、磺基甜菜碱、乙氧基化烷基硫酸钠、磺基酰胺基甜菜碱和脂肪醇聚氧乙烯醚等；优选磺化 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸、脂肪酸羟乙基磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的组合物。

[0025] 所述步骤 2 中加入水的质量为水溶性早凝剂质量的 92-98％。

[0026] 本发明的早凝剂多元组分由聚硅酸絮凝剂、多离子增强剂、絮凝稳定剂、分散剂，该多元组分在弱碱性水溶液中可离解为硅酸根、聚合铁、聚合铝和不同的离子，通过生成类 C-S-H、AFM、AFT 凝胶，加快水泥基胶凝材料中硅酸钙水化过程中钙离子的析出过程及水化凝胶物的分散作用，从而促进水泥的低温水化速率，缩短水泥浆的凝结时间，达到低温早凝早强的作用。

[0027] 本发明所得早凝剂主要成分为在一种可在水泥基胶凝矿物相中参与或促进其水化反应的溶胶离子混合组分，可适当缩短水泥基胶凝材料的初凝与终凝间隔时间或终凝时间，而不影响水泥基胶凝材料保坍特性。

[0028] 所述的水溶性早凝剂具备以下特点：1) 早凝剂中主要组分聚硅酸类絮凝剂和增强剂与水泥基矿物相在水中协同胶凝水化；2) 组分中稳定剂主要是为了确保聚硅酸类絮凝剂和增强剂的存储稳定性，防止其有效成分沉积后失去反应活性；3) 组分中分散剂中的酯基、酰胺基、醚基作为锚定基团与水泥颗粒、聚硅酸类絮凝剂和增强剂表面相互作用，促进水泥基胶凝材料在水化减速期的分散、水化作用。

具体实施方式

[0029] 根据表 1 的聚硅酸絮凝剂的匹配组分 a、b、c 与水泥 A、B、C 净浆流动性结果，对比基准样初始流动度和 1h 流动度数据，水泥 A、B、C 相对应匹配出絮凝剂组分 a、b、c 作为早凝剂调整基础组分。

[0030] 实施例 1

[0031] 针对水泥 A，聚硅酸絮凝剂组分 a 为聚合硅酸：聚合硅酸铝铁＝ 8：2（质量比例），再按聚硅酸絮凝剂：增强剂：稳定剂：分散剂＝ 60：25：10：5 的质量比例加入增加剂、稳定剂、分散剂，加入一定量的水，混合均匀，即得到水溶性早凝剂；其中增加剂组分为：甲酸钙：氟化钙：硅酸钠：硫酸铝＝ 40：30：20：10（质量比例）；其中稳定剂为氟硅酸镁；其中分散剂为脂肪醇聚氧乙烯醚，其中水的质量为水溶性早凝剂质量的 92％。

[0032] 实施例 2

[0033] 针对水泥 B，聚硅酸絮凝剂组分 a 为聚合硅酸铝铁：聚合硫酸硅酸铁＝ 5：5（质量比例），再按聚硅酸絮凝剂：增强剂：稳定剂：分散剂＝ 70：20：7：3 的质量比例加入增加剂、稳定剂、分散剂，加入一定量的水，混合均匀，即得到水溶性早凝剂；其中增加剂组分为：氟化钙：硅酸钠：甲基硅酸钠：硝酸铝：硝酸铁＝ 40：25：15：10：10（质量比例）；其中稳定剂为氟硅酸锌；其中分散剂组分为 N- 甲基牛磺酸氢化牛油酸酰胺：脂肪醇聚氧乙烯醚＝ 2：1（质量比例），其中水的质量为水溶性早凝剂质量的 96％。。

[0034] 实施例 3

[0035] 针对水泥 C，聚硅酸絮凝剂组分 a 为聚合硅酸：聚合硫酸硅酸铁＝ 6：4（质量比例），再按聚硅酸絮凝剂：增强剂：稳定剂：分散剂＝ 55：25：15：5 的质量比例加入增加剂、稳定剂、分散剂，加入一定量的水，混合均匀，即得到水溶性早凝剂；其中增加剂组分为：硝酸钙：氟化钙：硅酸钾：甲基硅酸钠：硫酸铝＝ 20：30：15：15：20（质量比例）；其中稳定剂为六氟铝酸铵；其中分散剂为 N-(2- 羟基丙基）氢化牛油酸，其中水的质量为水溶性早凝剂质量的 98％。。

[0036] 表 1 水泥净浆流动度指标 mm

[0037]

组分品	组分 a 聚合硅酸：聚合硅酸铝铁=8：2	组分 b 聚合硅酸铝铁：聚合硫酸硅酸铁	组分 c 聚合硅酸：聚合硫酸硅酸铁=6：4	空白样（不掺絮凝剂）

[0038]

种	（质量比例）	=5：5（质量比例）	（质量比例）	
水泥A	250/235	240/180	260/200	260/240
水泥B	260/290	270/270	250/220	280/270
水泥C	220/240	270/280	250/265	240/270