



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I687395 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21) 申請案號：104132717

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 05 日

(51) Int. Cl. : C04B7/02 (2006.01)

C04B22/08 (2006.01)

C04B24/00 (2006.01)

C04B40/00 (2006.01)

C04B103/22 (2006.01)

C04B103/30 (2006.01)

(30) 優先權：2014/10/03 美國

62/059,421

(71) 申請人：美商索利迪亞科技股份有限公司 (美國) SOLIDIA TECHNOLOGIES, INC. (US)
美國

(72) 發明人：奎尚恩 QUINN, SEAN (US)；薩胡撒達南達 SAHU, SADANANDA (US)

(74) 代理人：李世章；彭國洋

(56) 參考文獻：

WO 2014/159832A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：13 共 37 頁

(54) 名稱

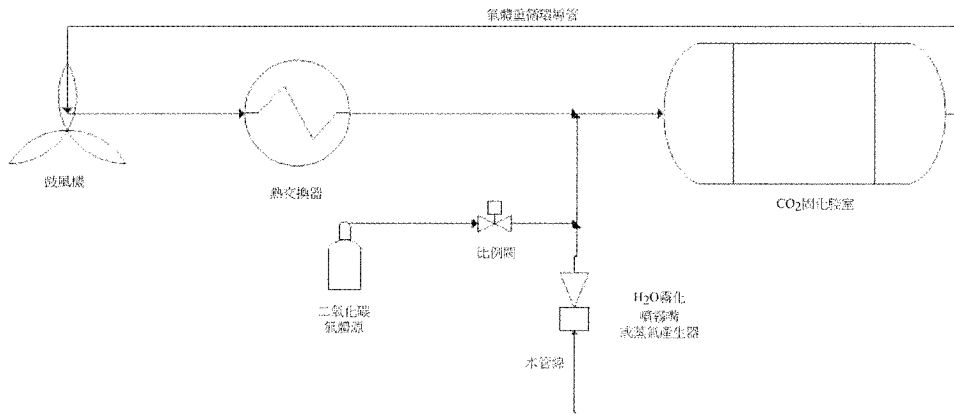
用於控制含有水合材料之可碳化矽酸鈣水泥凝結的組成物與方法

(57) 摘要

本發明提供控制被水合材料污染的可碳化矽酸鈣組成物之凝結之組成物及方法。此等可碳化矽酸鈣水泥適合於用作藉由碳酸化製程來硬化之非水硬性水泥並且可在各種混凝土組分中應用於基礎設施、建築、人行道及景觀美化行業。

The invention provides compositions and methods for controlling setting of carbonatable calcium silicate compositions that are contaminated with hydrating materials. These carbonatable calcium silicate cements are suitable for use as non-hydraulic cement that hardens by a carbonation process and may be applied in a variety of concrete components in the infrastructure, construction, pavement and landscaping industries.

指定代表圖：



第9圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於控制含有水合材料之可碳化矽酸鈣水泥凝結的組成物與方法

【英文發明名稱】COMPOSITIONS AND METHODS FOR CONTROLLING SETTING OF CARBONATABLE CALCIUM SILICATE CEMENTS CONTAINING HYDRATING MATERIALS

【優先權主張及相關專利申請案】

【0001】本申請案主張2014年10月3日提交之美國臨時申請案第62/059,421號之優先權權益，該臨時申請案之內容以引用之方式全部併入本文。

【技術領域】

【0002】本發明總體上係關於矽酸鈣組合物。更具體而言，本發明係關於控制被水合材料污染的可碳化矽酸鈣組成物之凝結之組成物及方法。此等矽酸鈣組成物及相關相（亦統稱為「可碳化矽酸鈣水泥」）適合於用作藉由碳酸化製程來硬化之非水硬性水泥並且可在各種混凝土組分中應用於基礎設施、建築、人行道及景觀美化行業。

【先前技術】

【0003】混凝土為世界上消耗最多的人造材料。典型混凝土藉由將波特蘭水泥、水及聚集物如砂及破碎石塊混合來製成。波特蘭水泥係藉由將研磨石灰石及黏土或類似組成之材料之混合物在旋轉窯中、在1450°C之燒結溫度下燃燒來製成的合成材料。波特蘭水泥製造不僅是能量密集過程，而且是釋放大量溫室氣體(CO₂)之過程。水泥工業

造成近似5%之全球人為CO₂排放。超過60%之此CO₂來自石灰石之化學分解或煨燒。

【0004】 在水泥工業中減少總CO₂排放的努力在增加。根據國際能源機構之建議，水泥工業需要將其CO₂排放自2007年之2.0 Gt減少至2050之1.55 Gt。此代表使人畏懼的任務，因為，在此同一期限內，水泥生產預計自2.6 Gt增長至4.4 Gt。

【0005】 為了解決此難題，需要顯著減少水泥廠之能量需要及CO₂排放之水泥生產之革命性方法。理想地，新方法較佳提供永久並安全地隔離CO₂，同時在設備及生產要求方面適應性強並且靈活的能力，使得習知水泥之製造商容易地轉換至新平臺。

【0006】 可碳化矽酸鈣水泥提供顯著減少能量需要及CO₂排放之水泥生產之革命性方法之基礎。可碳化矽酸鈣水泥適合於用作藉由碳酸化製程來硬化之非水硬性水泥並且可在各種混凝土組分中應用於基礎設施、建築、人行道及景觀美化行業。然而，在實現基於可碳化矽酸鈣之水泥技術之全部潛力之努力中仍然存在難題。例如，需要可有效地控制水泥凝結之改良以便充分利用有希望的非水硬性及非凝結水泥技術。

【發明內容】

【0007】 本發明提供控制被水合材料污染的可碳化矽酸鈣組成物之凝結之組成物及方法。

【0008】 在一態樣中，本發明總體上係關於具有一或多個離散矽酸鈣相及一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物的矽酸鈣組成物。一或多個離散矽酸鈣相選自CS(矽灰石或假矽灰石)、C₃S₂(矽鈣石)、C₂S(矽酸二鈣、斜矽鈣石、白矽鈣石)及非晶形矽酸鈣相。矽酸鈣組成物適合於在約30℃至約90℃之溫度下藉由CO₂碳酸化以形成具有約10%或10%以上之質量增加的CaCO₃。

【0009】 在另一態樣中，本發明總體上係關於抑制具有一或多種水硬性污染物之可碳化矽酸鈣組成物之過早凝結的方法。該方法包括將一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物添加至可碳化矽酸鈣組成物或其前驅組成物。

【0010】 在另一個態樣中，本發明總體上係關於加速具有一或多種水硬性污染物之可碳化矽酸鈣水泥之乾燥速率或固化速率的方法。該方法包括將一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物添加至可碳化矽酸鈣組成物或其前驅組成物。

【0011】 在某些實施例中，凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包括有機化合物中之一或多者、無機化合物中之一或多者或其組合。

【圖式簡單說明】

【0012】 參看下文所描述之圖式及申請專利範圍可較好地理解本發明之目標及特徵。該等圖式不一定按比例繪

製，而是將重點一般放在說明本發明之原理上。在圖式中，相同數字用於貫穿各視圖指示相同部分。

【0013】第1圖係圖示存在於可逆反應 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ (矽酸鈣) + CO_2 中的相之壓力-溫度相圖。

【0014】第2圖係圖示存在於可逆反應 $3\text{CaCO}_3 + 2\text{CaSiO}_3 \leftrightarrow 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ 中的相之壓力-溫度相圖。

【0015】第3圖係在1千巴壓力下的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ 系統之相圖。

【0016】第4圖係圖示存在於可逆反應 $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$ 中的相之壓力-溫度相圖。

【0017】第5圖係圖示隨惰性氣體中之 CO_2 比例變化的可逆反應 $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$ 之平衡曲線的壓力-溫度相圖。

【0018】第6圖係圖示 $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ 系統中之不同相之穩定區域的溫度-組成物相圖。

【0019】第7圖係圖示化合物 CaO 、 MgO 、 SiO_2 及 CO_2 間的相關係及圖示 $\text{Cc}-\text{Di}-\text{Wo}$ 及 $\text{Cc}-\text{Wo}-\text{Mo}$ 平面 (陰影) 下方的 CO_2 缺乏區域之四面體圖，其中 Cc 表示方解石， Wo 表示矽灰石， Ak 表示鎂黃長石， Di 表示透輝石及 Mo 表示鈣鎂橄欖石 (CaMgSiO_4)。

【0020】第8圖係圖示化合物 CaO 、 MgO 、 SiO_2 及 CO_2 間的相關係的壓力-溫度相圖，其中發源於四元不變

點的單變曲線涉及方解石(Cc)、透輝石(Di)、鎂橄欖石(Fo)、鈣鎂橄欖石(Mo)、鎂黃長石(Ak)及CO₂等相。插圖係三個化合物系統CaCO₃、MgO、SiO₂的相圖。

【0021】 第9圖係根據本發明之原理的提供增濕的CO₂複合材料固化腔室之示意圖。

【0022】 第10圖係根據本發明之原理的具有多種濕度控制方法以及使用恆定流動或壓力調節控制及補充CO₂的能力及可控制溫度的固化腔室之示意圖。

【0023】 第11圖示出使用與各種含量OPC摻合之可碳化矽酸鈣水泥所產生的實驗混凝土之示例性乾燥行爲。

【0024】 第12圖示出使用被1% OPC污染的可碳化矽酸鈣水泥來產生並且與摻入物3(具有22.5%葡萄糖酸鈉、7.5%糖及70%水)一起測試之實驗混凝土之示例性乾燥行爲。

【0025】 第13圖示出使用被5% OPC污染的可碳化矽酸鈣水泥來產生並且與摻入物3(具有22.5%葡萄糖酸鈉、7.5%糖及70%水)一起測試之實驗混凝土之示例性乾燥行爲。

【實施方式】

【0026】 本發明部分地基於有效地控制被水合材料污染的可碳化矽酸鈣組成物之凝結之組成物及方法的發現。本發明之組合物及方法對於保持藉由使用非水硬性及非凝結性的基於可碳化矽酸鈣之水泥來獲得之全部生產優勢是關鍵的。

【0027】可碳化矽酸鈣水泥提供顯著減少能量需要及CO₂排放之水泥生產之革命性方法之基礎。其藉由適合於大規模生產之過程自廣泛地可獲得、低成本原始材料製成。該方法在設備及生產要求方面是靈活的並且容易適應習知水泥之製造設施。該獨特方法亦提供永久並安全地隔離CO₂之異常能力。

【0028】可碳化矽酸鈣水泥在商業水泥旋轉窯中使用用於普通波特蘭水泥(Ordinary Portland Cement; OPC)熟料之原始材料來產生。可碳化矽酸鈣水泥之重要特徵係其可在用於產生OPC之相同製程管線中產生。

【0029】可碳化矽酸鈣水泥包含與CO₂反應之離散矽酸鈣相。主要反應相為CS(矽灰石或假矽灰石)、C₃S₂(矽鈣石)及(矽酸二鈣或斜矽鈣石或白矽鈣石)。存在於矽酸鈣組成物中之C₂S相可以(Ca₇Mg(SiO₄)₄)(白矽鈣石)形式或以α-Ca₂SiO₄、β-Ca₂SiO₄或γ-Ca₂SiO₄多晶型物中之任一者或其組合形式存在。可碳化矽酸鈣水泥可另外具有不同組成之反應性非晶形相。

【0030】可碳化矽酸鈣組成物亦可在燒結之後包含來自原始材料之少量殘留CaO(石灰)及SiO₂(二氧化矽)。矽酸鈣組成物亦可包括少量C₃S(矽酸三鈣, Ca₃SiO₅)。

【0031】可碳化矽酸鈣組成物可另外包括一定數量之惰性相(即, 在典型碳酸化條件下不可碳化)如具有通式(Ca, Na, K)₂[(Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Si)₃O₇]之黃長石

類型礦物(黃長石或鈣黃長石或鎂黃長石)及具有通式 $Ca_2(Al, Fe^{3+})_2O_5$ 之鐵氧體類型礦物(鐵氧體或鈣鐵鋁石或C4AF)。

【0032】 本發明之可碳化組成物之主要效用係其可碳酸化以形成適用於各種應用之複合材料。碳酸化例如可經由受控熱水液相燒結(Hydrothermal Liquid Phase Sintering; HLPS)過程使其與CO₂反應來執行以產生使複合材料之各種組分結合在一起之黏結單元。舉例而言,在較佳實施例中,將CO₂用作反應性物種,從而引起CO₂封存及在與任何現有生產技術不匹配的碳足跡內產生所生產複合材料中的黏結單元。HLPS製程係藉由化學反應之自由能及由晶體生長所引起之表面能(區域)減小而熱動力驅動。HLPS製程之動力學在低溫下以合理速率進行,因為使用溶液(水性或非水性)來傳送反應性物種,而不是使用高熔點流體或高溫固態介質。

【0033】 雖然可碳化矽酸鈣水泥被設計成非水硬性,但是在合成可碳化矽酸鈣水泥期間形成的一些相可具有水硬性特性。例如,諸如CaO(C)、Ca₂SiO₄(C2S)、Ca₄Al₂Fe₂O₁₀(C4AF)或Ca₃Al₂O₆(C3A)之相具有與水反應之潛力。存在於可碳化矽酸鈣水泥中之非晶形相亦可在某些條件下與水反應。

【0034】 由於商業水泥生產之規模及性質,使用商業OPC旋轉窯及用於OPC熟料之原始材料所產生的可碳化矽酸鈣水泥可導致各種含量之OPC污染被併入可碳化矽

酸鈣水泥中。經由 OPC 污染引入之主要水合相包括 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{C}3\text{S})$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{C}2\text{S})$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{C}3\text{A})$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{C}4\text{AF})$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{C}\bar{5}2\text{H})$ 及 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{C}\bar{5}0.5\text{H})$ 。有時，污染物可來自其他水合相如 $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3(\text{C}4\text{A}3\bar{5})$ 。當與水反應時，此等水合相形成水合產物如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (羶鈣石)、 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (鈣礬石) 及水合矽酸鈣 (CSH) 凝膠。

【0035】 在一些情況下，污染物可來自原始材料如石灰石、砂、葉岩、紅土。然而，此等原始材料污染物總體上為惰性的並且不顯著影響混合、成形及固化過程。此等污染物可在各種加工步驟如熟料儲存、熟料研磨、儲倉中之水泥儲存、水泥包裝及運輸等期間引入產物中。

【0036】 如以上論述，可碳化矽酸鈣水泥並非設計成藉由與水反應來凝結並硬化。此特種水泥在混合或成形過程期間不以任何顯著程度水合。然而，在合成水泥期間所形成或在 OPC 工廠中生產此水泥期間藉由製程污染所引入的水硬性物質之存在可與混合水反應，導致部分凝結及硬化。此結果使可碳化矽酸鈣水泥之生產優勢無效，諸如攪拌機及成形設備之容易清潔以及未使用混凝土之回收。

【0037】 當藉由可碳化矽酸鈣水泥製成之灰漿及混凝土單元在 CO_2 存在下、在較高溫度下固化時，在碳酸化過程之前進行水移除並且將 CO_2 氣體引入混凝土產物之孔

中。CO₂與可碳化矽酸鈣水泥之間之後續反應導致硬化。在此固化過程期間自孔移除水係達成遍及混凝土本體之CO₂擴散之均勻及較高速率之重要步驟。此確保混凝土產物本體中之均勻反應及強度顯現。

【0038】 水硬性相污染可碳化矽酸鈣水泥對於自成形混凝土單元中之水移除可為有害的。自混凝土單元內部之水運輸可由於水合產物造成孔堵塞而顯著減緩。水運輸亦可由於水分子吸附至水硬性污染物或水合產物上而減緩。

【0039】 因此，存在保持藉由使用非水硬性及非凝結水泥而獲得之生產優勢的難題。

【0040】 現在意外發現選定組合及量之凝結延緩或水合控制摻入物可用於處理被污染的水泥以便保持混合物可加工性。然而，此等摻入物對於施加於某些程度污染之劑量非常敏感。需要謹慎測試來確定所存在的各種類型及數量污染物所需要的摻入物之劑量。

【0041】 本發明提供優質解決方案，其解決以上識別之技術問題並且以獨特平衡之配方及劑量來利用商購凝結延緩及水合控制摻入物。可利用之示例性有機及無機化學品包括：

示例性有機及無機化學品

有機化合物

- 木質素磺酸鹽(例如木質素磺酸鈉、木質素磺酸鈣)
- 羥基羧酸及其鹽(例如，蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、葡糖酸及其鹽)
- 膦酸鹽(例如，胺基三(亞甲基膦酸))
- 糖(醣類)(例如，蔗糖、葡萄糖、

	果糖)
無機化合物	<ul style="list-style-type: none"> ■ 硼酸鹽(例如, 硼酸及其鹽) ■ 磷酸鹽(例如, 六偏磷酸鈉、正磷酸三鈉)

【0042】 不希望受理論束縛，咸信此等化學品之分子可吸附至水泥顆粒表面上。吸附鍵將分子連接至水泥表面上，從而阻斷並減緩水泥之初始水合之速率。此等分子亦可螯合溶液中之鈣離子，從而減緩 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 之結晶以及抑制 CSH 凝膠之成核。在上述形成錯合物之化學品存在下，凝結延緩主要藉由 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ 之水合來控制。水合控制主要影響 Ca_3SiO_5 及 Ca_2SiO_4 之水合。以上列出之許多此等化學品影響同時發生之凝結延緩及水合控制。

【0043】 因此，藉由使用凝結延緩或水合控制摻入物之設計配方及劑量，本發明允許將存在於可碳化矽酸鈣水泥中之水硬性污染物去活化及/或抑制水硬性污染物與水反應之速率。此等作用中之任一者增加乾燥速率並且改良 CO_2 固化過程。此去活化亦防止、減少或延遲被污染的可碳化矽酸鈣水泥之凝結。

【0044】 在一態樣中，本發明總體上係關於包含一或多個離散矽酸鈣相及一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物的矽酸鈣組成物。一或多個離散矽酸鈣相選自 CS(矽灰石或假矽灰石)、 C_3S_2 (矽鈣石)、 C_2S (矽酸二鈣、斜矽鈣石、白矽鈣石)及非晶形矽酸鈣相。矽酸鈣組

成物適合於在約30℃至約90℃之溫度下藉由CO₂碳酸化以形成具有約10%或10%以上之質量增加的CaCO₃。

【0045】 在另一態樣中，本發明總體上係關於抑制包含一或多種水硬性污染物之可碳化矽酸鈣組成物之過早凝結的方法。該方法包括將一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物添加至可碳化矽酸鈣組成物或其前驅組成物。

【0046】 在另一個態樣中，本發明總體上係關於加速包含一或多種水硬性污染物之可碳化矽酸鈣水泥之乾燥速率或固化速率的方法。該方法包括將一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物添加至可碳化矽酸鈣組成物或其前驅組成物。

【0047】 在某些較佳實施例中，元素Ca及元素Si以約0.8至約1.2之莫耳比存在於組成物中；並且Al、Fe及Mg之金屬氧化物以約30質量%或30質量%以下存在於組成物中。

【0048】 在某些較佳實施例中，凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包括有機化合物中之一或多者。舉例而言，有機化合物中之一或多者可選自木質素磺酸鹽、羥基羧酸及其鹽、磷酸鹽及糖。

【0049】 在某些較佳實施例中，凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含無機化合物中之一或多者。舉例而言，無機化合物中之一或多者選自硼酸鹽及磷酸鹽。

【0050】 在某些較佳實施例中，凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包括有機化合物中之一或多者及無機化合物中之一或多者。

【0051】 在某些較佳實施例中，凝結延緩化合物或摻入物包括基於糖之化合物。在某些較佳實施例中，凝結延緩化合物或摻入物包括基於葡萄糖酸鹽之化合物。在某些較佳實施例中，凝結延緩化合物或摻入物包括基於糖之化合物及基於葡萄糖酸鹽之化合物。

【0052】 在某些實施例中，可碳化矽酸鈣組成物包括CaO之水合相或來自普通波特蘭水泥之污染。

【0053】 HLPS之各種特徵之論述可發現於美國專利第8,114,367號、美國公開案第US 2009/0143211號(申請案序號12/271,566)、美國公開案第US 2011/0104469號(申請案序號12/984,299)、美國公開案第2009/0142578(申請案序號12/271,513)、美國公開案第2013/0122267號(申請案序號13/411,218)、美國公開案第2012/0312194號(申請案序號13/491,098)、WO 2009/102360(PCT/US2008/083606)、WO 2011/053598(PCT/US2010/054146)、WO 2011/090967(PCT/US2011/021623)、2012年10月1日提交之美國臨時專利申請案第61/708,423號、及美國公開案第2014/0127450號(申請案序號14/045,758)、第2015/0266778號(申請案序號14/045,519)、第

2014/0127458 號 (申請案序號 14/045,766) 、 第
2014/0342124 號 (申請案序號 14/045,540) 、 第
2014/0272216 號 (申請案序號 14/207,413) 、 第
2014/0263683 號 (申請案序號 14/207,421) 、 第
2014/0314990 號 (申請案序號 14/207,920) 、 第
2014/0322083 號 (申請案序號 14/209,238) 、 第
2014/0363665 號 (申請案序號 14/295,601) 、 第
2014/0361471 號 (申請案序號 14/295,402) 、 第
2015/0225295 號 (申請案序號 14/602,313) 、 第
2015/0056437 號 (14/463,901) 、 第 WO
2015/051243 號 (PCT/US2014/059024) 、 第 WO
2015/103107 號 (PCT/US2014/072494) 、 2015 年 8
月 3 日提交之美國申請案序號 14/817,193 、 2015 年 8 月
5 日提交之美國申請案序號 14/818,629 ， 其中之每一者
出於所有目的明確以引用方式併入本文。

【0054】 第 1 圖至第 8 圖係展示所描述之一些材料之間
各種相關係之相圖。第 9 圖係根據本發明之原理的提供增
濕的 CO₂ 複合材料固化腔室之示意圖。在第 9 圖中，提供
供水並且將水蒸氣添加在固化腔室內循環之氣氛。第 10
圖係根據本發明之原理的具有多種濕度控制方法以及使
用恆定流動或壓力調節控制及補充 CO₂ 的能力及可控制
溫度的固化腔室之示意圖。此系統係可提供閉環控制或使
用反饋控制的系統之實例，其中提供在製程循環中的特定
時間處所需要的操作參數 (諸如 CO₂ 濃度、濕度及溫度)

之設定值，及採取量測以查看受控制的參數之實際值是否為所欲值。

實例

【0055】 提供以下非限制性實例以證明凝結延緩及水合控制摻入物對於被污染的可碳化矽酸鈣水泥之效應。

【0056】 爲了量測摻入物對於水泥之凝結時間之效應，Vic at儀器用於量測糊狀樣品中之變硬速率。糊狀物藉由將300 g水泥與90 g水及指定劑量摻入物混合來製備。將所添加之水減少以補償摻入物之水含量。然後，將糊狀物手動混合併且在圓柱形模具中成形。在一定時段之後，使受力針穿透糊狀物並且記錄由針穿透之深度。初凝時間定義爲直到針穿透至所製備糊狀物中25 mm爲止過去之時間。未污染的非水合可碳化矽酸鈣水泥與指定含量之I型OPC摻合並且與不同摻入物類型及劑量一起測試(表2-4)。

表 2：具有不同污染含量並且添加由 30% 糖及 70% 水組成之實驗摻入物的水泥樣品之初凝時間(分鐘)

	未污染的 水泥	1% I 型 OPC	5% I 型 OPC
無摻入物	227	207	116
10 mL/Kg		415	365
50 mL/Kg			

表 3：具有不同污染含量並且添加由 30% 葡萄糖酸鈉及 70% 水組成之實驗摻入物的水泥樣品之初凝時間(分鐘)

	未污染的 水泥	1% I 型 OPC	5% I 型 OPC
無摻入物	227	207	116

10 mL / Kg		470	365
50 mL / Kg		180	81

表 4：具有不同污染含量並且添加由 22.5% 葡萄糖酸鈉、7.5% 糖及 70% 水組成之實驗摻入物的水泥樣品之

初凝時間(分鐘)

	未污染的 水泥	1% I 型 OPC	5% I 型 OPC
無摻入物	227	207	116
10 mL / Kg		375	353
50 mL / Kg		195	117

【0057】 爲了量測不同污染含量及摻入物劑量對於使用已知被污染的可碳化矽酸鈣水泥形成之混凝土元件之乾燥行爲之影響，量測鑄造樣品之脫水速率。使用表 5 展示之混合物配方將混凝土混合物製備成小型混凝土混合料。將樣品自模具移除並且在 70°C 之對流烘箱中經受乾燥。樣品之重量損失隨著時間來量測並且相對於原始水含量正規化以獲得形成水%，其爲給定時間剩餘之初始水之比例。摻入物 1 由 30% 糖及 70% 水組成。摻入物 2 由 30% 葡萄糖酸鈉及 70% 水組成。摻入物 3 由 22.5% 葡萄糖酸鈉、7.5% 糖及 70% 水組成。未污染的可碳化矽酸鈣水泥樣品在每個實驗中作爲基線來運作。乾燥實驗之結果展示於第 11 圖、第 12 圖及第 13 圖中。

表 5：混凝土乾燥實驗之混合設計

組分	組成 (wt.%)
可碳化矽酸鈣水泥	18
建築用砂	31
1/4" 聚集物	25
3/8" 聚集物	26
水與水泥之比率	0.292

減水摻入物	7 mL / Kg 之 水泥
-------	-------------------

【0058】 如本文使用，術語矽酸鈣組成物或水泥係指天然產生之礦物或包含含有鈣矽的化合物群組中的一或更多者的合成材料，該等含有鈣矽的化合物包括CS(矽灰石或假矽灰石，並且有時配製為 CaSiO_3 或 CaOSiO_2)， C_3S_2 (矽鈣石，並且有時配製為 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $3\text{CaO}_2\text{SiO}_2$)， C_2S (矽酸二鈣， $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 或斜矽鈣石， $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 或白矽鈣石， $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 或 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ，並且有時配製為 Ca_2SiO_4 或 2CaOSiO_2)，富含矽酸鈣之非晶形相，上述材料之各者可包括一或更多個種其他金屬離子及氧化物(例如，氧化鋁、氧化鎂、氧化鐵或氧化錳)或上述各者之摻合物，或可包括一定量的天然產生或合形式之矽酸鎂，該量之範圍自痕量(1重量%)至約50重量%或50重量%以上。

【0059】 應理解，可採用本文所揭示之組成物及方法以代替矽酸鈣相或除矽酸鈣相以外使用矽酸鎂相。本文所使用之術語「矽酸鎂」係指天然產生之礦物或包含含有鎂矽的化合物群組中的一或更多者的合成材料，該等含有鎂矽的化合物包括例如 Mg_2SiO_4 (亦稱為「鎂橄欖石」)、 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (亦稱為「滑石」)及 CaMgSiO_4 (亦稱為「鈣鎂橄欖石」)，上述材料之各者可包括一或更多個種其他金屬離子及氧化物(例如，氧化鈣、氧化鋁、氧化鐵或氧化錳)或上述各者之摻合物，或可包括一定量

的天然產生或合形式之矽酸鈣，該量之範圍自痕量（1重量%）至約50重量%或50重量%以上。

【0060】如在本說明書及隨附申請專利範圍中所使用，除非上下文中另有清楚地指示，否則單數形式「一（a/an）」包括複數個提及物。

【0061】除非另外定義，否則本文中所有技術及科學術語均具有與一般熟習此項技術者通常所理解之含義相同的含義。雖然與本文中所述之彼等方法及材料相似或相等的任何方法及材料亦可用於實踐或測試本發明，但是現在描述較佳方法及材料。除了所揭示的特定順序以外，本文敘述之方法可以邏輯上可能的任何順序來執行。

以引用方式併入

【0062】在本揭示案中參考並引用其他文件，如專利案、專利申請案、專利公開案、期刊、圖書、論文、網頁內容。所有此等文件出於所有目的全部以引用方式併入本文。據稱以引用之方式併入本文，但是與現有定義、陳述或本文明確闡述之其他揭示材料衝突的任何材料或材料的一部分僅在併入之材料與本揭示案材料之間未產生衝突的程度上併入本文。在衝突事件中，以有利於本揭示案作為較佳揭示案的方式消除衝突。

均等物

【0063】本文揭示之代表性實例意欲幫助說明本發明，並且不意欲，亦不應其理解為限制本發明範圍。事實上，本發明之各種改進及其除了本文示出並描述之實施例

以外的許多其他實施例藉由此文件之全部內容而變得為熟習此項技術者顯而易知，包括以下實例及本文引用之科學及專利文獻之參考。以下實例含有可適於實踐本發明之各種實施例及其均等物的重要額外資訊、範例及指導。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

【 0 0 6 4 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 6 5 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

I687395

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於控制含有水合材料之可碳化矽酸鈣水泥凝結的組成物與方法

【英文發明名稱】COMPOSITIONS AND METHODS FOR CONTROLLING SETTING OF CARBONATABLE CALCIUM SILICATE CEMENTS CONTAINING HYDRATING MATERIALS

【中文】

本發明提供控制被水合材料污染的可碳化矽酸鈣組成物之凝結之組成物及方法。此等可碳化矽酸鈣水泥適合於用作藉由碳酸化製程來硬化之非水硬性水泥並且可在各種混凝土組分中應用於基礎設施、建築、人行道及景觀美化行業。

【英文】

The invention provides compositions and methods for controlling setting of carbonatable calcium silicate compositions that are contaminated with hydrating materials. These carbonatable calcium silicate cements are suitable for use as non-hydraulic cement that hardens by a carbonation process and may be applied in a variety of concrete components in the infrastructure, construction, pavement and landscaping industries.

【指定代表圖】第(9)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種矽酸鈣組成物，其包含：

一或多個離散矽酸鈣相，其中該一或多個離散矽酸鈣相係選自 CS (矽灰石或假矽灰石)、 $C3S2$ (矽鈣石)、 $C2S$ (矽酸二鈣、斜矽鈣石、白矽鈣石)；

一非晶形矽酸鈣相；

至少一種水硬性物質；以及

一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物；

其中該矽酸鈣組成物適合於在約 $30^{\circ}C$ 至約 $90^{\circ}C$ 之溫度下藉由 CO_2 碳酸化以形成具有約 10% 或 10% 以上之質量增加的 $CaCO_3$ 。

【第2項】 如請求項 1 所述之矽酸鈣組成物，進一步包含元素 Ca 及元素 Si ，其中該元素 Ca 及元素 Si 以約 0.8 至約 1.2 之莫耳比存在於該組成物中；並且進一步包含以約 30 質量% 或 30 質量% 以下存在於該組成物中之 Al 、 Fe 及 Mg 之金屬氧化物。

【第3項】 如請求項 1 或 2 所述之矽酸鈣組成物，其中該等凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含有機化合物中之一或多者。

【第4項】 如請求項 3 所述之矽酸鈣組成物，其中有機化合物中之該一或多者選自木質素磺酸鹽、羥基羧酸及其鹽、磷酸鹽及糖。

- 【第5項】 如請求項 1 或 2 所述之矽酸鈣組成物，其中該等凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含無機化合物中之一或多者。
- 【第6項】 如請求項 5 所述之矽酸鈣組成物，其中無機化合物中該之一或多者選自硼酸鹽及磷酸鹽。
- 【第7項】 如請求項 1 或 2 所述之矽酸鈣組成物，其中該等凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含有機化合物中之一或多者及無機化合物中之一或多者。
- 【第8項】 如請求項 1 所述之矽酸鈣組成物，其中該凝結延緩化合物或摻入物包含基於糖之化合物。
- 【第9項】 如請求項 1 所述之矽酸鈣組成物，其中該凝結延緩化合物或摻入物包含基於葡萄糖酸鹽之化合物。
- 【第10項】 如請求項 1 所述之矽酸鈣組成物，其中該凝結延緩化合物或摻入物包含基於糖之化合物及基於葡萄糖酸鹽之化合物。
- 【第11項】 一種用於抑制包含一或多種水硬性污染物之可碳化矽酸鈣組成物之過早凝結的方法，其包含以下步驟：將一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物添加至可碳化矽酸鈣組成物或其前驅組成物。
- 【第12項】 一種用於加速包含一或多種水硬性污染物之可碳化矽酸鈣水泥之該乾燥速率或該固化速率的方

法，其包含以下步驟：將一或多種凝結延緩或水合控制化合物或摻入物添加至可碳化矽酸鈣組成物或其前驅組成物。

【第13項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該等凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含有機化合物中之一或多者。

【第14項】 如請求項 13 所述之方法，其中有機化合物中之該一或多者選自木質素磺酸鹽、羥基羧酸及其鹽、膦酸鹽及糖。

【第15項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該等凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含無機化合物中之一或多者。

【第16項】 如請求項 15 所述之方法，其中無機化合物中之該一或多者選自硼酸鹽及磷酸鹽。

【第17項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該等凝結延緩或水合控制化合物或摻入物包含有機化合物中之一或多者及無機化合物中之一或多者。

【第18項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該凝結延緩化合物或摻入物包含基於糖之化合物。

【第19項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該凝結延緩化合物或摻入物包含基於葡萄糖酸鹽之化合物。

- 【第20項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該凝結延緩化合物或摻入物包含基於糖之化合物及基於葡萄糖酸鹽之化合物。
- 【第21項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該水硬性污染物包括 CaO 之水合相。
- 【第22項】 如請求項 11 或 12 所述之方法，其中該水硬性污染物包括來自普通波特蘭水泥之污染。