



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118871402 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380027726.1

(22) 申请日 2023.04.12

(30) 优先权数据

2022-068241 2022.04.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014812 2023.04.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/204116 JA 2023.10.26

(71) 申请人 株式会社德山

地址 日本

(72) 发明人 大西雄大 大村昂平

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C04B 28/26 (2006.01)

C04B 5/00 (2006.01)

C04B 5/06 (2006.01)

C04B 22/08 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

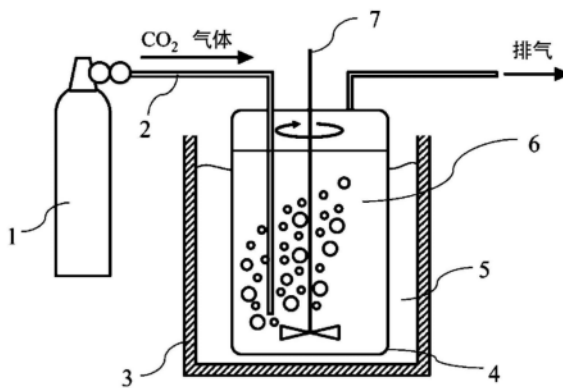
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

地质聚合物组合物及其制造方法

(57) 摘要

提供一种粉末状地质聚合物组合物,其含有:包含碳化炉渣微粉和火山灰材料粉末的活性填料;以及,包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者的粉末状的碱源,前述碳化炉渣微粉包含0.1质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.26质量%以上且1.0质量%以下的结合水。



1. 一种地质聚合物组合物,其含有:包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料的活性填料、碱源以及水,

所述碳酸化炉渣微粉包含0.1质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.26质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

2. 根据权利要求1所述的地质聚合物组合物,其中,所述碳酸化炉渣微粉包含1.0质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.5质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

3. 根据权利要求1所述的地质聚合物组合物,其中,所述碳酸化炉渣微粉包含1.5质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.75质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的地质聚合物组合物,其特征在于,所述碳酸化炉渣微粉是在相对于1质量份炉渣微粉存在0.5质量份以上的水的湿式条件下进行碳酸化处理而得到的。

5. 一种粉末状地质聚合物组合物,其含有:包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料粉末的活性填料;以及,包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者的粉末状的碱源,

所述碳酸化炉渣微粉包含0.1质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.26质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

6. 根据权利要求5所述的粉末状地质聚合物组合物,其特征在于,所述碱源由碱金属硅酸盐粉末和碱金属碳酸盐粉末构成。

7. 根据权利要求5或6所述的粉末状地质聚合物组合物,其特征在于,碱金属硅酸盐粉末为硅酸钠粉末。

8. 根据权利要求5或6所述的粉末状地质聚合物组合物,其特征在于,碱金属碳酸盐粉末为碳酸钠粉末。

9. 一种地质聚合物组合物,其含有权利要求5或6所述的粉末状地质聚合物组合物以及水。

10. 一种地质聚合物组合物的制造方法,其将权利要求5或6所述的粉末状地质聚合物组合物与水进行混合。

11. 一种地质聚合物硬化体,其为权利要求1~3中任一项所述的地质聚合物组合物的硬化物。

12. 一种地质聚合物硬化体,其为权利要求9所述的地质聚合物组合物的硬化物。

地质聚合物组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及地质聚合物的缓凝技术。

背景技术

[0002] 地质聚合物被定义为“不使用水泥熔块、而是使用以非晶态的硅酸铝为主成分的原料(活性填料)以及碱金属的硅酸盐、碳酸盐、氢氧化物的水溶液(碱源)中的至少1种进行硬化而成的物质”,是与水泥硬化体相比,能实现耐酸性、耐热性、CO₂抑制、产业副产物的大量使用等的、期待作为建设材料的运用的无机材料。

[0003] 近年来,为了改善属于活性填料中仅使用了飞灰的地质聚合物的弱点的、常温环境下的强度体现性、物质移动阻抗,作为活性填料,除飞灰之外还组合使用了炉渣微粉。然而,通过将炉渣微粉用于活性填料,会产生地质聚合物的可使用时间(凝结时间)被缩短至约15~40分钟以内这一浇灌作业中无法确保充分的时间的大的缺点。

[0004] 因此,为了延长地质聚合物的可使用时间(凝结时间),专利文献1中公开了如下方法:对炉渣微粉在200~1000°C下进行加热处理,由此,得到地质聚合物用缓凝型活性填料,使用该活性填料而得到地质聚合物固化体。通过专利文献1所示的方法虽然可以延长可使用时间,但会由于800°C的加热而产生大幅的弯曲强度降低。认为这是由于,加热会导致炉渣晶体结构发生变化,属于地质聚合物反应的反应物的炉渣微粉中的玻璃相转化为反应非活性的晶态(钙黄长石与铁硬绿泥石(mavinite))。进而,认为由于活性填料中的反应物(玻璃相)的总量减少,因此,长期而言强度也会降低。进而,需要高温下的炉渣微粉的烧成,因此,需要巨大的热能,随之可以想到热能导致的CO₂排出,环境负荷大。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-031370号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 地质聚合物组合物作为水泥的替代经常被用于混凝土、砂浆的结合材料。另一方面,在水泥混凝土的浇灌的情况下,在工厂中将混凝土混炼,用卡车搅拌器运输,在现场利用混凝土泵车等进行浇灌施工的情况下,关于从混凝土的混炼至浇灌结束的允许时间,在土木学会和建筑学会中设置了外界气体温度为25°C以下时设为120分钟以内、超过25°C时设为90分钟以内的基准。因此,面向地质聚合物混凝土的通用化,寻求在混炼后经过120分钟的时刻会保持与水泥混凝土同等的新鲜性状的地质聚合物组合物。

[0010] 本发明是基于以上的情况而做出的,其目的在于,提供在保持强度体现性的同时、能大幅延长可使用时间、且环境负荷低的地质聚合物组合物及其制造方法。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了得到保持强度体现性的同时、能大幅延长可使用时间、且环境负

荷低的地质聚合物组合物而进行了反复深入研究,结果发现:通过对炉渣微粉进行碳酸化处理,从而可得到延长地质聚合物的可使用时间(凝结时间)的效果。另外发现:伴随炉渣微粉的碳酸化处理而生成的炉渣微粉的结合水有助于可使用时间的延长。

[0013] 即,根据本发明,提供一种保持强度体现性的同时、能大幅延长可使用时间、且环境负荷低的地质聚合物组合物及其制造方法。

[0014] 换言之,第一本发明为一种地质聚合物组合物,其含有:包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料的活性填料和碱源,

[0015] 前述碳酸化炉渣微粉包含0.1质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.26质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

[0016] 优选前述碳酸化炉渣微粉包含1.0质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.5质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

[0017] 更优选前述碳酸化炉渣微粉包含1.5质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.75质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

[0018] 优选前述碳酸化炉渣微粉是在相对于1质量份炉渣微粉存在0.5质量份以上水的湿式条件下进行碳酸化处理而得到的。

[0019] 第二本发明为一种粉末状地质聚合物组合物,其特征在于,前述地质聚合物组合物中所含的碱源为粉末状,包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者以上。

[0020] 优选前述碱源为碱金属硅酸盐粉末和碱金属碳酸盐粉末。

[0021] 优选前述碱金属硅酸盐粉末为硅酸钠粉末。另外,优选前述碱金属碳酸盐粉末为碳酸钠粉末。

[0022] 第三本发明为一种地质聚合物组合物,其含有前述粉末状地质聚合物组合物以及水。

[0023] 第四本发明为一种地质聚合物组合物的制造方法,其将前述粉末状地质聚合物组合物与水进行混合。

[0024] 第五本发明为一种地质聚合物硬化体,其为前述地质聚合物组合物的硬化物。

[0025] 发明的效果

[0026] 通过将包含结合水的碳酸化炉渣微粉用作地质聚合物的活性填料,从而可以得到在保持强度体现性的同时、能实现可使用时间(凝结时间)的大幅的延长、且环境负荷低的地质聚合物组合物。因此,可以作为水泥的替代用于混凝土等结合材料,可以在建设产业中以耐酸性、耐热性、 CO_2 抑制、产业副产物的大量使用等为目的而通用且适合地使用。

附图说明

[0027] 图1为涉及炉渣微粉浆料的碳酸化处理的装置的简图。

[0028] 图2为涉及碳酸化炉渣微粉浆料的蒸发干固处理的装置的简图。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的实施方式详细进行说明,但本发明不限于该实施方式。需要说明的是,本说明书中的“份”、“%”只要没有特别限定就采用质量基准。

[0030] (地质聚合物组合物)

[0031] 本发明的地质聚合物组合物含有:包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料的活性填料、碱源以及水,前述碳酸化炉渣微粉包含0.1质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.26质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

[0032] (活性填料)

[0033] 本发明中,活性填料包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料。活性填料包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料作为主成分,活性填料整体中的、碳酸化炉渣微粉和火山灰材料的总含有率优选90质量%以上、更优选95质量%以上、特别优选实质上为100质量%。

[0034] (碳酸化炉渣微粉)

[0035] 活性填料中所含的碳酸化炉渣微粉是通过将炉渣微粉进行碳酸化处理而制造的,其包含0.1质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.26质量%以上且1.0质量%以下的结合水。 CO_2 和结合水如果不同时满足该范围,则无法大幅延长可使用时间。为了进一步延长可使用时间,碳酸化炉渣微粉优选包含1.0质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.5质量%以上且1.0质量%以下的结合水,进而,为了确保设想了用卡车搅拌器运输、在现场的浇灌作业的120分钟以内的作业时间的地质聚合物组合物的可使用时间,碳酸化炉渣微粉优选包含1.5质量%以上且2.0质量%以下的 CO_2 、且包含0.75质量%以上且1.0质量%以下的结合水。

[0036] 成为碳酸化炉渣微粉的原料的炉渣微粉是生成铸铁的同时而产生的,其包含 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 作为主成分。另外,炉渣的种类没有特别限定,可以为高炉炉渣、炼钢炉渣中的任意者,但从反应性的观点出发优选高炉水淬炉渣微粉,从使用进行碳酸化处理而制造的碳酸化炉渣微粉得到的地质聚合物硬化体的强度体现性的观点出发,优选使用JIS A 6206中规定、不添加石膏且三氧化硫为3质量%以下、且灼烧失重为3质量%以下的高炉水淬炉渣微粉作为原料。

[0037] (碳酸化炉渣微粉的制造方法)

[0038] 对于炉渣微粉的碳酸化方法,已知有:在包含湿成分的气体中进行碳酸化的方法;在将炉渣微粉浸渍于水中的状态下吹入 CO_2 气体的方法等。气体中的方法中,碳酸化需要相当长的时间,因此,无法期待工业水平下的生产率。另外,得不到包含足够的结合水的碳酸化炉渣微粉。因此,在浆料状态、浸渍于水中的状态之类的湿式条件下进行变得重要。湿式下的方法中,可以通过数小时左右得到碳酸化炉渣微粉,另外,可以确实地得到包含足够的结合水的碳酸化炉渣微粉。湿式方式的情况下,关于炉渣微粉与水的配混比例,相对于1质量份炉渣微粉,水优选0.5质量份以上、更优选0.8质量份以上、进一步优选0.9质量份以上。

[0039] (火山灰材料)

[0040] 火山灰材料是具有火山灰活性的材料,具体而言,可以举出煤灰、生物质灰、气相二氧化硅、火山灰、准高岭石。本发明中,优选煤灰、生物质灰等飞灰,特别优选混凝土用飞灰。

[0041] 飞灰是煤火力发电厂等中副产的煤灰等中、由吸尘器从废气中回收的微细的灰,是具有火山灰活性以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主成分的物质。在JIS A 6201中,基于粒度、流量值,优选I~IV种中规定的物质,飞灰的标准没有特别限定,更优选其粒度细、且富于反应性的I种、II种。另外,也可以组合使用其他种类的灰们。

[0042] 活性填料中的、相对于火山灰材料与碳酸化炉渣微粉的总质量的火山灰材料的含有率优选50~90质量%、更优选60~85质量%。通过为50质量%以上,从而与水混合而形成地质聚合物组合物时,从可以良好地维持流动性、容易得到充分的作业性、火山灰材料的有效利用扩大的观点出发,也优选。另外,通过为90质量%以下,从而在初始龄期下可以得到地质聚合物组合物硬化体的良好的强度体现性。

[0043] (碱源)

[0044] 碱源可以为碱金属盐或碱土金属盐中的任意者,从地质聚合物硬化体的耐久性等的观点出发,优选使用碱金属元素的盐。另外,也可以其盐为硅酸盐、氢氧化物、碳酸盐,其状态为液体、粉体中的任意者,可以为盐的无水物、水合物、水溶液。作为碱源,从成本、强度体现性的观点出发,更优选包含碱金属硅酸盐。通过将碱金属硅酸盐与碱金属碳酸盐等其他盐混合并使用,从而可以任意调整地质聚合物组合物的物性。作为碱金属硅酸盐,可以举出硅酸钠($\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ 摩尔比:1.95~3.4左右)、偏硅酸钠(1种、2种)、硅酸钾、偏硅酸钾、硅酸锂等。

[0045] 在地质聚合物组合物包含碱金属硅酸盐的情况下,碱金属硅酸盐中所含的硅(Si)相对于碱源中所含的碱金属元素(AL)的摩尔比Si/AL优选0.05~0.85。通过使Si/AL为0.05以上,从而可以减少地质聚合物组合物硬化体的收缩,通过使Si/AL为0.85以下,从而可以确保容易将地质聚合物组合物用于现场作业的流动性。出于上述方面,Si/AL更优选设为0.2~0.75。

[0046] 地质聚合物组合物的碱源中所含的碱金属元素(AL)相对于水(W)的摩尔比AL/W优选0.05~0.3。通过使AL/W为0.05以上,从而在常温下也可以确保地质聚合物组合物硬化体的压缩强度,通过使AL/W为0.3以下,从而可以确保容易将地质聚合物组合物用于现场作业的流动性。从上述的观点出发,AL/W更优选设为0.05~0.18,进一步优选设为0.08~0.12。

[0047] 本发明的地质聚合物组合物中,除上述以外,在不有损本发明的作用效果的范围内可以添加各种混合剂、混合材。例如可以举出流动剂、减缩剂、防锈剂、防水材、缓凝剂、消泡剂、粉尘减少剂、颜料、碳酸钙粉末等混凝土中使用的公知的材料。

[0048] 本发明的地质聚合物组合物中,除上述以外,可以根据地质聚合物组合物的用途进一步添加各种骨料。例如可以举出轻量骨料、普通骨料、重量骨料、石灰石骨料、炉渣骨料、硅砂等混凝土中使用的公知的骨料。

[0049] (地质聚合物组合物的制造方法)

[0050] 本发明的地质聚合物组合物可以如下制造:将上述包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料的活性填料、碱源、以及水、和根据需要的各种混合材料、骨料同时或依次配混规定量,适宜利用混炼装置进行混炼,由此可以制造。混炼装置没有特别限定,例如可以举出用于混炼混凝土的强制双螺杆混炼机等。

[0051] 关于地质聚合物组合物的制造方法,例如在碱源为粉末状的情况下,包括如下工序:粉体混合工序,将活性填料、粉末状的碱源和骨料进行粉体混合;和混炼工序,在粉体混合工序后投入水进行混炼。在碱源不是粉末状的情况下,包括如下工序:粉体混合工序,将活性填料和骨料进行粉体混合;和混炼工序,在粉体混合工序后,投入碱源的水溶液进行混炼。需要说明的是,在混炼工序后也可以设置将流动剂、缓凝剂等混合剂、混合材进行混合并混炼的2次混炼工序。

[0052] (粉末状地质聚合物组合物)

[0053] 本发明的粉末状地质聚合物组合物含有:包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料粉末的活性填料;以及,包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者的粉末状的碱源。

[0054] (活性填料)

[0055] 本发明的粉末状地质聚合物组合物的活性填料为上述地质聚合物组合物中使用的活性填料,其以碳酸化炉渣微粉和火山灰材料粉末为主成分。

[0056] (粉末状的碱源)

[0057] 本发明的粉末状地质聚合物组合物的粉末状的碱源包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者。

[0058] (碱金属硅酸盐粉末)

[0059] 作为碱金属硅酸盐粉末,可以举出硅酸钠粉末($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比:1.95~3.4左右)、以及偏硅酸钠粉末(1种、2种)、硅酸钾粉末、偏硅酸钾粉末、硅酸锂粉末等。从强度体现性、耐久性优异、属于较廉价的粉末材料的方面,优选硅酸钠粉末($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比:1.950~2.2左右、 H_2O =约20质量%)。

[0060] (碱金属碳酸盐粉末)

[0061] 作为碱金属碳酸盐粉末,可以举出碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸锂(Li_2CO_3)等。优选廉价且表现出对炉渣微粉的高反应性的碳酸钠粉末。

[0062] 粉末状的碱源中,只要包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者即可,从强度体现性的观点出发,优选由碱金属硅酸盐粉末和碱金属碳酸盐粉末构成。

[0063] 在粉末状地质聚合物组合物包含碱金属硅酸盐粉末和碱金属碳酸盐粉末的情况下,粉末状的碱源中所含的、碱金属硅酸盐粉末和碱金属碳酸盐粉末中所含的硅(Si)相对于碱金属元素(AL)的摩尔比Si/AL优选0.05~0.85。通过使Si/AL为0.05以上,从而可以减少地质聚合物组合物硬化体的收缩,通过使Si/AL为0.85以下,从而可以确保容易将地质聚合物组合物用于现场作业的流动性。出于上述方面,Si/AL更优选设为0.2~0.75。

[0064] (粉末状地质聚合物组合物的制造方法)

[0065] 本发明的粉末状地质聚合物组合物的制造包括如下的粉体混合工序:将作为活性填料的碳酸化炉渣微粉和火山灰材料粉末与作为粉末状的碱源的选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者以粉体的形式进行混合。需要说明的是,在该粉体混合工序后可以设置将粉末状的流动剂、缓凝剂等各种混合材料、骨料进行混合的2次粉体混合工序。

[0066] 本发明的粉末状地质聚合物组合物可以以预混合组合物的形式使用。通过制成预混合组合物,从而仅凭借将预混合组合物与水混合就能制造本发明的地质聚合物组合物。具体而言,其含有:包含碳酸化炉渣微粉和火山灰材料粉末的活性填料、包含选自碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末中的至少1者的粉末状的碱源、以及水。另外,有时也会作为制作砂浆、混凝土等时的构成原料的一部分而存在本发明的粉末状地质聚合物组合物、地质聚合物组合物。

[0067] 本发明的粉末状地质聚合物组合物中,除上述以外,在不有损本发明的作用效果的范围内,可以添加粉末状的各种混合剂、混合材。例如可以举出流动剂、减缩剂、防锈剂、

防水材、缓凝剂、消泡剂、粉尘减少剂、颜料、碳酸钙粉末等混凝土中使用的公知的材料。

[0068] 本发明的粉末状地质聚合物组合物中,除上述以外,可以根据作为地质聚合物组合物的用途而进一步添加各种骨料。例如可以举出轻量骨料、普通骨料、重量骨料、石灰石骨料、炉渣骨料、硅砂等混凝土中使用的公知的骨料。

[0069] (使用粉末状地质聚合物组合物的地质聚合物组合物的制造方法)

[0070] 本发明的地质聚合物组合物可以如下制造:将上述粉末状地质聚合物组合物、水、以及根据需要的各种混合材料、骨料同时或依次配混规定量,适宜利用混炼装置进行混炼,由此制造。混炼装置没有特别限定,例如可以举出用于混炼混凝土的强制双螺杆混炼机等。

[0071] 地质聚合物组合物的制造方法例如包括如下工序:粉体混合工序,将本发明的粉末状地质聚合物组合物与骨料进行粉体混合;和混炼工序,在粉体混合工序后投入水进行混炼。需要说明的是,在混炼工序后也可以设置混合流动剂、缓凝剂等混合剂、混合材进行混炼的2次混炼工序。

[0072] (地质聚合物组合物的硬化体的制造方法)

[0073] 在地质聚合物组合物的混炼工序或2次混炼工序后,通过对地质聚合物组合物在5°C~90°C的温度范围内进行养护,从而可以得到作为地质聚合物组合物的硬化体的地质聚合物硬化体。特别是在地质聚合物组合物的碱源中组合使用碱金属硅酸盐和碱金属碳酸盐的情况下,通过5~35°C的常温下的养护可以得到压缩强度优异的地质聚合物组合物硬化体。其他养护条件没有特别限定,为通常使用的养护条件即可。例如可以使用蒸气养护、密封养护、气体中养护、水中养护等。

[0074] 上述地质聚合物组合物与使用了现有的炉渣微粉的公知的地质聚合物组合物相比,可以在保持强度体现性的同时,延长可使用时间至120分钟以上,因此,施工性、作业性优异。因此,能够与作为通用材料的水泥混凝土同样地在工厂中将本发明的地质聚合物组合物进行混炼,用卡车搅拌器运输,在现场进行基于混凝土泵车等的浇灌施工。另外,在炉渣微粉的碳酸化处理时,会在炉渣颗粒表面与钙、镁等形成碳酸盐。由此,具有可实现作为温室效应气体的CO₂的固定化、有效利用的优点。另外,碳酸气体中使用的CO₂气体可以包含工业废气等一定量的CO₂。因此,使用本发明的地质聚合物组合物得到的地质聚合物硬化体与现有的地质聚合物组合物相比,环境负荷低,可以代替水泥组合物在作为混凝土的结合材料用于各种用途。

[0075] 实施例

[0076] 以下,列举具体的实施例,对本发明进一步详细地进行说明。但本发明不仅限于以下的实施例。在不大幅有损本发明的特长的情况下,各种变形例、应用例也包含于本发明中。

[0077] (原材料)

[0078] 活性填料

[0079] (1) 飞灰(FA):飞灰II种(依据JIS A 6201)

[0080] (2) 炉渣微粉(BFS):高炉炉渣微粉4000(依据JIS A 6206)

[0081] 粉末碱源(碱金属硅酸盐粉末、碱金属碳酸盐粉末)

[0082] (3) 粉末硅酸钠:硅酸钠粉末(SiO₂/Na₂O摩尔比=1.98、H₂O=约20质量%、本公司制)

[0083] (4) 苏打灰:碳酸钠粉末(本公司制)

[0084] 其他原材料

[0085] (5) 骨料:细骨料(JIS标准砂)

[0086] (6) 水:离子交换水

[0087] (7) 普通水泥:普通波特兰水泥(依据JIS R 5210)

[0088] [炉渣微粉的碳酸化处理]

[0089] 将实施炉渣微粉的碳酸化处理的装置示于图1。

[0090] 如图1所示,在2000mL的聚碳酸酯制气体清洗瓶(4)中,投入1000g的炉渣微粉浆料(6)(炉渣微粉:纯化水=质量比1:1),从CO₂气体储气瓶(1)通过喷嘴(2)内,向气体清洗瓶(4)吹入规定流量的CO₂气体。气体清洗瓶(4)内利用恒温水槽(3)保持为规定的温度,在用搅拌机(7)以300min⁻¹(r.p.m)对气体清洗瓶(4)进行搅拌的状态下,实施规定时间的碳酸化处理,得到碳酸化炉渣微粉浆料。碳酸化处理后,如图2所示,向耐热容器(9)内投入碳酸化炉渣微粉浆料(10),在干燥机(8)内使碳酸化炉渣微粉浆料(10)中所含的纯化水蒸发干固。需要说明的是,CO₂量、结合水量可以利用碳酸气体的流量、处理温度、炉渣微粉与纯化水的质量比、搅拌速度等进行控制。下述的表1中记载了碳酸化炉渣微粉BFS-A、BFS-B的碳酸化处理条件。

[0091] [炉渣微粉的加热处理]

[0092] 对于炉渣微粉,使用电炉,针对BFS-400在400℃下保持3小时、针对BFS-700在700℃下保持3小时、针对BFS-800在800℃下保持3小时,加热后,转移至炉外进行空气冷却。需要说明的是,从室温至各加热温度的升温速度为20℃/分钟。

[0093] [CO₂量和结合水量的定量方法]

[0094] 对于干燥状态的碳酸化炉渣微粉,用热重差热分析装置,从室温至1000℃,以20℃/分钟的升温速度在N₂气氛中实施分析。

[0095] 将从室温至500℃的质量减少记作结合水量,也一并算出将水合产物假定为钙黄长石系水合物(2CaO·Al₂O₃·SiO₂·8H₂O、分子量418.3)时的碳酸化炉渣微粉中所含的水合物量。

[0096] 另外,推定从500℃至700℃的质量减少源自基于碳酸钙的热分解而脱离的CO₂,由从500℃至700℃的质量减少分别算出CO₂量和碳酸钙(分子量100.1)量。将这些结果示于表1。

[0097] [碳酸化炉渣微粉的物性值]

[0098] 下述表1中示出碳酸化炉渣微粉的物性值。

[0099] [表1]

样品	碳酸化处理条件			物性值			
	温度	CO ₂ 流量	时间	CO ₂ 量	CaCO ₃ 量	结合水量	水合物量
	(°C)	(L/分钟)	(小时)	(质量%)	(质量%)	(质量%)	(质量%)
BFS	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-400	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-700	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-800	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
BFS-A	20	0.5	0.5	1.26	2.87	0.58	13.38
BFS-B	20	0.5	2.0	1.86	4.23	0.88	20.39

[0100]

[0101] [粉末状地质聚合物组合物的制备]

[0102] 按照表2的配混表称量飞灰、各种炉渣微粉、苏打灰和粉末硅酸钠,放入聚乙烯制的袋中搅拌3分钟,由此,制备均匀分散状态的粉末状地质聚合物组合物。

[0103] [表2]

名称	普通水泥 (g)	P (活性填料)							AL (碱源)		W (g)	砂量 (g)	单位体积砂量 (kg/m ³)	(AL+W)/P (体积比)	AL/W (摩尔比)	Si/AL (摩尔比)
		FA (g)	BFS (g)	BFS-400 (g)	BFS-700 (g)	BFS-800 (g)	BFS-A (g)	BFS-B (g)	苏打灰 (g)	粉末硅酸钠 (g)						
比较例1	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	225.0	1350.0	1535.5	-	-	-
比较例2	-	339.7	110.3	-	-	-	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103	0.708
比较例3	-	339.7	-	110.3	-	-	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103	0.708
比较例4	-	339.7	-	-	110.3	-	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103	0.708
比较例5	-	339.7	-	-	-	110.3	-	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103	0.708
实施例1	-	339.7	-	-	-	-	110.3	-	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103	0.708
实施例2	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	17.5	92.6	186.9	1512.4	1535.5	1.17	0.103	0.708
实施例3	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	17.0	89.8	181.2	1487.7	1535.5	1.14	0.103	0.708
实施例4	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	16.4	87.0	175.6	1463.0	1535.5	1.10	0.103	0.708
实施例5	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	16.2	85.6	172.8	1450.7	1535.5	1.08	0.103	0.708
实施例6	-	339.7	-	-	-	-	-	110.3	15.9	84.2	169.9	1438.3	1535.5	1.07	0.103	0.708

[0104]

[0105] ※AL/W:苏打灰、粉末硅酸钠中所含的碱金属元素(AL)相对于水(W)的摩尔比。

[0106] ※Si/AL:苏打灰、粉末硅酸钠中所含的硅(Si)相对于碱金属元素(AL)的摩尔比。

[0107] ※(AL+W)/P:混合有苏打灰、粉末硅酸钠和水的溶液与飞灰、各种炉渣微粉的体积比。

[0108] (比较例1)

[0109] 比较例1是结合材料中使用了作为通用材料的普通波特兰水泥的砂浆,其配方、混炼方法依据JIS R 5201:2015(水泥的物理试验方法)的11.5。

[0110] (比较例2)

[0111] 比较例2是使用了由未实施碳酸化处理、加热处理的炉渣微粉和飞灰构成的活性填料、以及由苏打灰、粉末硅酸钠和水构成的碱源而获得的地质聚合物组合物。

[0112] (比较例3~5)

[0113] 比较例3~5是使用了由实施专利文献1记载的加热处理而得到的炉渣微粉(BFS-400的情况下,是指在400°C下加热3小时。)和飞灰构成的活性填料、以及由苏打灰和粉末硅酸钠构成的碱源的地质聚合物组合物。需要说明的是,认为有助于可使用时间、压缩强度、15打砂浆流量值(流动性)的各种炉渣微粉的含量、AL/W(摩尔比)、Si/AL(摩尔比)和(AL+W)/P与比较例2一致。

[0114] (实施例1)

[0115] 实施例1是利用使用了由包含CO₂ 1.26质量%、结合水0.58质量%的碳酸化炉渣

微粉 (BFS-A) 和飞灰构成的活性填料、以及由苏打灰和粉末硅酸钠构成的碱源的粉末状地质聚合物组合物、和水的地质聚合物组合物。需要说明的是,对于被认为有助于可使用时间、压缩强度、15打砂浆流量值 (流动性) 的各种炉渣微粉的含量、AL/W (摩尔比)、Si/AL (摩尔比) 和 (AL+W)/P, 与比较例2~5一致。

[0116] (实施例2~6)

[0117] 实施例2~6是利用使用了由CO₂量和结合水量均得到增加的碳酸化炉渣微粉 (BFS-B) 和飞灰构成的活性填料、以及由苏打灰和粉末硅酸钠构成的碱源的粉末状地质聚合物组合物、和水的地质聚合物组合物。需要说明的是,对于被认为有助于可使用时间、压缩强度、15打砂浆流量值 (流动性) 的各种炉渣微粉的含量、AL/W (摩尔比)、Si/AL (摩尔比), 与比较例2~5一致,对于 (AL+W)/P, 在实施例3~5中使其依次减少。

[0118] [使用了地质聚合物组合物的砂浆的混炼]

[0119] 将上述粉末状地质聚合物组合物和水投入至霍巴特搅拌机后,搅拌1分钟,投入骨料1350g,进行混炼30秒,进行刮下15秒后,进一步进行混炼2分钟,由此,以砂浆的形式得到均匀地混炼的水硬性组合物。对于得到的砂浆,测定15打砂浆流量值、可使用时间、压缩强度,将其结果示于表3。

[0120] [15打砂浆流动试验]

[0121] 依据JIS A 5201中记载的砂浆流动试验,在刚刚将比较例1~5和实施例1~6熬炼后,测定施加15次的落下运动后的砂浆流量值。将结果示于表3。

[0122] [可使用时间的测定]

[0123] 目前,尚未确立可使用时间的测定方法。对于比较例1的水泥组合物,将JIS A 5201中记载的砂浆流动试验自刚刚混炼后每隔5分钟实施至30分钟为止,且在30分钟以后每隔10分钟来实施,结果经过120分钟后变为低于130mm,因此,将其作为能否可使用的判定基准。对于比较例1~5和实施例1~6,同样地自刚刚混炼后每隔5分钟实施至30分钟为止,且在30分钟以后每隔10分钟来实施,将流量值变为低于130mm的时刻为止的经过时间确定为该地质聚合物组合物的可使用时间。将结果示于表3。

[0124] [压缩强度试验]

[0125] 将比较例1~5和实施例1~6的砂浆封入至Φ (直径) 50mm×100mm的容器,在20℃下进行密封养护至规定的材龄 (1天、7天和28天)。

[0126] 对于进行养护至规定的材龄 (1天、7天和28天) 的砂浆,依据JIS A1108中记载的压缩强度试验法实施压缩强度试验,测定压缩强度。将结果示于表3。

[0127] [表3]

[0128]

名称	可使用时间 (分钟)	15打砂浆 流动 (mm)	压缩强度(N/mm ²)※					
			1天		7天		28天	
比较例1	120	177.94	10.4	(-)	45.3	(-)	54.8	(-)
比较例2	15	176.19	10.3	(100)	36.8	(100)	54.0	(100)
比较例3	25	184.36	8.7	(85)	34.6	(94)	50.8	(94)
比较例4	40	186.41	5.9	(57)	24.6	(67)	48.7	(90)
比较例5	120	180.41	无法脱模	(0)	6.8	(19)	18.3	(34)
实施例1	90	188.24	8.5	(83)	31.6	(86)	45.3	(84)
实施例2	180	199.51	8.3	(81)	31.1	(85)	44.6	(83)
实施例3	150	181.62	8.7	(84)	33.2	(90)	48.4	(90)
实施例4	130	172.73	9.3	(90)	33.6	(91)	50.6	(94)
实施例5	120	171.21	9.0	(88)	37.2	(101)	51.5	(95)
实施例6	120	163.47	9.6	(93)	37.6	(102)	54.5	(101)

[0129] ※()内表示与比较例2相比的压缩强度之比。

[0130] 如表3所示,比较例2~5中,可观察到随着可使用时间延长,压缩强度大幅降低的倾向。

[0131] 比较实施例1与实施例2时,明显看出由于结合水量与CO₂量均增加,因此能够在维持强度体现性的同时延长可使用时间。

[0132] 实施例1~6中,与比较例2~5相比,得到了能够充分确保满足土木学会和建筑学会等的方针的90分钟或120分钟左右的作业时间的可使用时间,并且强度体现性与使用了未处理的炉渣微粉的体系相比为80%以上。此外,15打砂浆流量值也有通过碳酸化处理而得到改善的倾向,可知地质聚合物组合物的可加工性也大幅改善。

[0133] 附图标记说明

[0134] (1) CO₂气体储气瓶

[0135] (2) 喷嘴

[0136] (3) 恒温水槽

[0137] (4) 气体清洗瓶

[0138] (5) 水

[0139] (6) 炉渣微粉浆料

[0140] (7) 搅拌机

[0141] (8) 干燥机

[0142] (9) 耐热容器

[0143] (10) 碳酸化炉渣微粉浆料

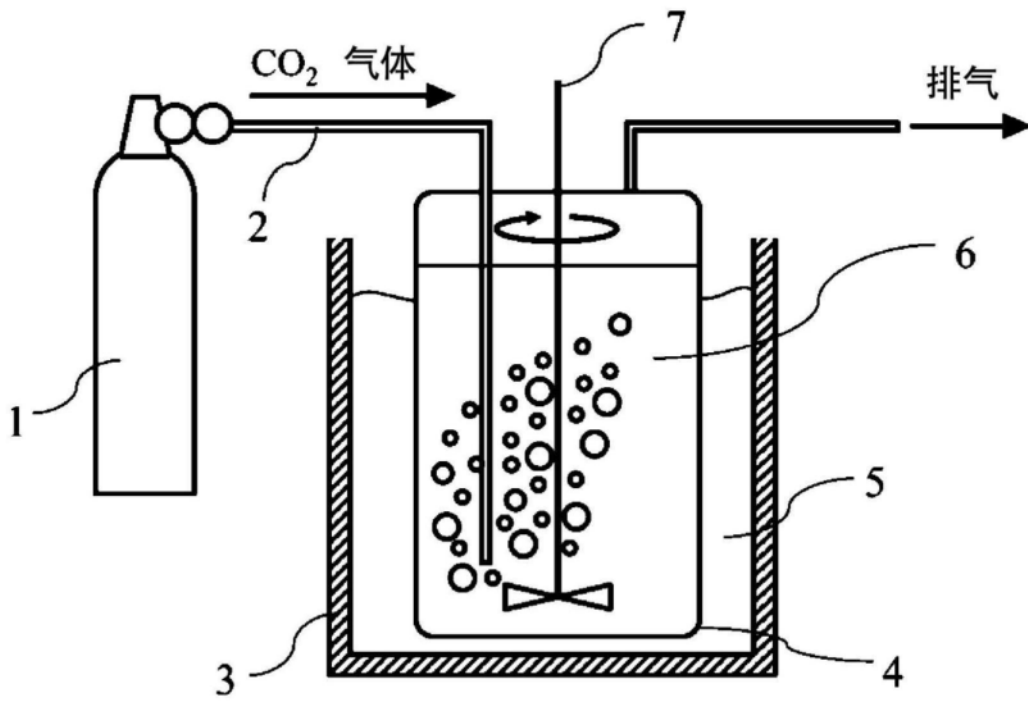


图1

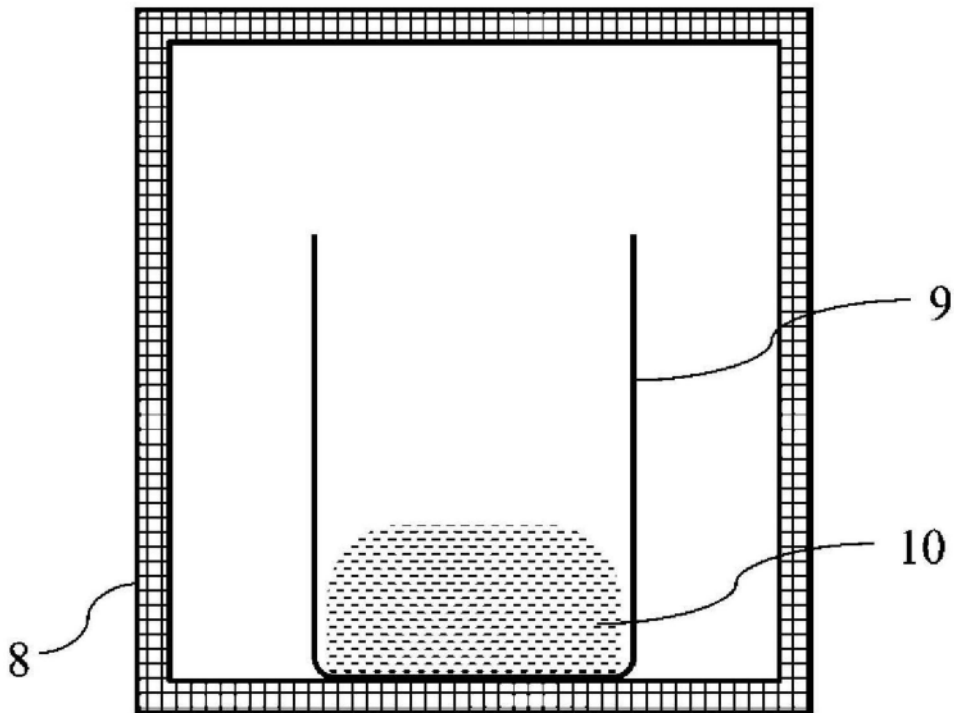


图2