

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580018293.5

[51] Int. Cl.

*C04B 7/21 (2006.01)*  
*C04B 28/08 (2006.01)*  
*C04B 28/14 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年5月16日

[11] 公开号 CN 1964930A

[22] 申请日 2005.4.5

[21] 申请号 200580018293.5

[30] 优先权

[32] 2004.4.5 [33] AT [31] A600/2004

[86] 国际申请 PCT/IB2005/000877 2005.4.5

[87] 国际公布 WO2005/097700 德 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.4

[71] 申请人 霍尔辛姆有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 S·-C·高 M·阿德勒

J·格鲍尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 周铁林 森

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

水硬粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及一种含渣、硅酸铝和硫酸钙的水硬粘合剂，作为主要成分，按总混合物计，渣，特别是高炉渣的量小于50重量%，以及不同于高炉渣的硅酸铝，例如烟道灰和天然硅酸铝，例如玄武岩或安山岩，的量为5-75重量%，其前提是渣和硅酸铝的总量为82-95.9重量%，作为活化剂之一的CaSO<sub>4</sub>的量为4-15重量%。还使用碱活化剂，特别是Na和/或K的碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐，其用量为0.1-3重量%。

1. 一种含渣、硅酸铝和硫酸钙的水硬粘合剂，其特征在于，渣，特别是高炉渣的量为 7-50 重量%，以及不同于高炉渣的硅酸铝，优选烟道灰和天然硅酸铝，优选玄武岩或安山岩，的量为 5-75 重量%，其前提是渣和硅酸铝的总量为 82-95.9 重量%， $\text{CaSO}_4$  的量为 4-15 重量%，并且还使用碱活化剂，特别是 Na 和/或 K 的碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐，其使用量为 0.1-3 重量%。

2. 权利要求 1 的水硬粘合剂，其特征在于，所述高炉渣的量为 20-35 重量%。

3. 权利要求 1 或 2 的水硬粘合剂，其特征在于，所述混合物还可含石灰石和/或石英，其前提为该混合物的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $\geq 5$  重量%。

4. 权利要求 1、2 或 3 的水硬粘合剂，其特征在于，增塑剂和/或高效液化剂的使用量按干物质计为 0.1-1 重量%。

5. 权利要求 1-4 之一的水硬粘合剂，其特征在于，作为凝固加速剂使用 0.1-5 重量%的波特兰水泥熟料。

## 水硬粘合剂

本发明涉及一种含渣、硅酸铝和硫酸钙的水硬粘合剂。

高硫酸化的冶金水泥的组成和制备是基于在水泥中加入硫酸钙。按国际标准组织(ISO),高硫酸化的水泥定义为下列组成的混合物:至少75重量%的磨碎的粒状高炉渣、大量添加剂硫酸钙(>5重量%  $\text{SO}_3$ )和最大为5重量%的熟石灰、波特兰水泥熟料或波特兰水泥。

为制备高硫酸化的水泥,按德国标准所述粒化的渣必需含至少13重量%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并相应于配方  $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2>1.6$ 。按照 Keil,含量为15-20%的具有最小模数为  $(\text{CaO}+\text{CaS}+0.5\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2+\text{MnO})>1.8$  的氧化铝渣是优选的。按照 Blondiau,  $\text{CaO}/\text{SiO}$  的比需为1.45-1.54,并且  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  之比需为1.8-1.9。

加入石灰、熟料或水泥以增加水泥浆料中的pH值,并在水泥水化时使氧化铝土易溶于液相中。高硫酸化的冶金水泥的硬化可无需化学添加剂或特殊成形处理而实现。

US 5626665 中公开了一种混合白榴火山灰,其与波特兰水泥一起用于制备水泥类的体系。该混合白榴火山灰含焙烧过的粘土和至少一种选自约2-30%的石膏、约0-25%的水化炉灰、约0-20%的熟石灰、约0-20%熟石灰炉灰、约0-50%的烟道灰和约0-5%的有机增塑剂的成分。生石灰的存在量足以使混合白榴火山灰的最终总重量为100%。该混合白榴火山灰与波特兰水泥的混合比为约1:20-约1:1,优选约1:2-约1:3。

在通常的波特兰水泥和冶金水泥中,其液相中的水化是在溶液中无氧化铝存在下发生的,该情况下硫酸钙的含量限制在低的百分数,以避免由于未进入溶液中的氧化铝形成硫代铝酸钙(Calciumsulfoaluminat)(Candlot bacilli)而引起可能的内破裂。在该水泥中,硫酸钙的主要影响在于对凝固时间的延迟作用。该水化铝酸钙的碱性以及含于铝酸盐中的氧化铝的不可溶性与在水化时水泥液相中的石灰浓度有关,即与硬化水泥中的水化铝酸钙是否以晶状或无定形状存在无关。在液相中的石灰浓度决定了硫酸钙对水泥凝固时间的影响

类型和水泥可能含有的而又不会由于钙矾石延迟形成而引起内破裂的最大硫酸钙量。

高硫酸化的冶金水泥中，液相中的石灰浓度低于氧化铝的不溶极限。为活化高炉渣的反应而加入的较大量硫酸钙，基于溶液中存在的石灰和溶液中存在的氧化铝而决定了有高水硬活性的硫代铝酸三钙的形成，同时不会导致可能的破裂。将硫酸钙加到粒状的高炉渣中不产生膨胀水泥，而是在形成水硬成分时起加速剂的作用。在高硫酸化的水泥中，不认为较大量硫酸钙是有害的。其产生的硫代铝酸三钙大大有助于增加水硬活性，而不是如波特兰水泥和标准冶金水泥的情况会引起破裂。

高硫酸化的水泥的起始凝固和硬化是与由渣组分和加入的硫酸钙形成高硫酸盐形式的硫代铝酸钙同时发生的。在水泥中加入波特兰水泥是用于调节正确的碱度所需的，以便可形成钙矾石。最重要的水化产物是类似单硫代铝酸盐雪硅钙石和三硫代铝酸盐雪硅钙石的相和氧化铝。

与波特兰水泥相比，高硫酸化的水泥在水化过程中结合更多的水。其在研磨细度方面满足水泥的所有标准规定。其被认为是有低热值的水泥。如任何其它波特兰水泥或冶金水泥一样，其可以混凝土、抹墙灰浆或嵌缝灰浆形式使用。在使用高硫酸化的水泥时要注意的条件与那些在选用、混合和涂抹其它水泥时的决定性条件一致。

为改进硅铝酸盐粘合剂已建议用碱，特别是苏打碱液或苛性钾液活化该粘合剂。

经碱活化的硅铝酸盐粘合剂(AAAS)是水泥类材料，其是通过为制备凝胶和结晶化产物而进行的细二氧化硅固体和氧化铝固体与碱液或碱盐液的反应而形成的。该碱活化工艺是由 Purdon 在 1930-1940 年最初研发的，其发现加碱到渣中产生一种快速硬化的粘合剂。

与高硫酸化的水泥相反，各种各样的材料(天然的或焙烧过的粘土、渣、烟道灰、斜硅钙石冲积土、研磨的石料等)均可作为硅铝酸盐材料的来源。各种碱液可用于产生硬化反应(碱金属氢氧化物、硅酸盐、硫酸盐和碳酸盐等)。这意味该 AAAS 粘合剂的来源几乎是无限的。

在碱活化时，混合物中的高 OH 离子浓度对硅铝酸盐会产生影响。在波特兰水泥浆状物或高硫酸化的水泥浆状物情况下，由于氢氧化钙

的溶解度产生  $\text{pH} > 12$ ，而在 AAAS 体系中  $\text{pH}$  值大于 13.5。该碱量通常为 2-25 重量%的碱( $>3\%$ 的  $\text{Na}_2\text{O}$ )，该量与硅铝酸盐的碱度有关。

AAAS 粘合剂的反应性与其化学组成和矿物质组成、玻璃化度和研磨细度有关。通常 AAAS 粘合剂在 15 分钟内开始凝固，并在远期中提供快速硬化和大大地强度增加。该凝固反应和硬化过程仍不完全清定。其随碱的开始浸出和雪硅钙石类的弱结晶的氢化硅酸钙的形成而发生。硅酸铝钙开始结晶，以形成沸石类产物和结果形成碱沸石。

在 AAAS 体系中的强度值归因于沸石和氢化硅酸钙之间的强晶体化接触。水硬活性通过增加碱量而改进。水硬活性与碱量以及水化产物中沸石存在的关系已表明，碱不仅作为简单的催化剂起作用，而且还以例如石灰和石膏的方式部分参与反应，并由于其强的阳离子影响而具有较高的强度。

报导过许多关于用碱和其盐活化硅铝酸盐材料的研究。

在 WO 00/00447 中已提出一种高效硫酸化的水硬粘合剂，其中使用超过 5 重量%的硫酸钙。除在 WO 00/00447 定义中将高炉渣也归入其中的硅酸铝外，在以前已知的水硬粘合剂的配制中重要的是，加入 3-10 重量%的水泥炉灰作为活化剂。此外，在以前已知的配制中重要的是，使用至少 35 重量%的高炉渣，以可确保相应的早期强度值。但总的看来在降低高炉渣含量时产生较低的早期强度，同时还由于加入水泥炉灰增加了水/水泥因子，并增加了收缩的危险和由此形成裂纹的危险。

本发明的目的在于用不同于高炉渣的硅酸铝如烟道灰来代替较大量的高炉渣，同时达到改进的早期强度和改进的收缩特性并降低裂纹形成的趋势。

为达这个目的，本发明的水硬粘合剂主要在于，渣，特别是高炉渣的量为 7-50 重量%以及不同于高炉渣的硅酸铝，优选烟道灰和天然硅酸铝，优选玄武岩或安山岩的量为 5-75 重量%，其前提是渣和硅酸铝的总量为 82-95.9 重量%， $\text{CaSO}_4$  的量为 4-15 重量%，并且还使用碱活化剂，特别是 Na 和/或 K 的碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐，其使用量为 0.1-3 重量%。本发明中可完全不加入水泥炉灰，由此可降低水/水泥因子，并可使裂纹形成的危险尽可能小。较少量加入碱活化剂导致非常有利的早期强度值，在应用水泥炉灰作为碱活化剂的情况

下，也和在其它碱活化剂的情况下一样，该量明确限制在小于 3 重量%，以便不会恶化有利的收缩特性。

作为凝固加速剂也可优选使用量为 0.1-5 重量%的波特兰水泥熟料。

总之，在本发明的水硬粘合剂中可基本不使用 CaO，以致该粘合剂生产是对环境有利的，因为通过不采用石灰石焙烧可明显减少 CO<sub>2</sub> 的排放。但在特别有利的方法中该混合物还可含石灰石和/或砂或石英，其前提为该混合物的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量  $\geq$  5 重量%。

可以通常的方式计量加入高效液化剂或增塑剂用于改进可加工性和/或用于降低水/水泥比，在粘合剂中优选加入按干物质计为 0.1-1 重量%的增塑剂和/或高效液化剂以用于降低水/水泥比。

总之，通过用不同于高炉渣的硅酸铝代替进一步的高炉渣同时又不失早期强度的可能性，产生了改进早期收缩特性和降低水需量的可能性。其结果是较小的可渗透性和较高的疲劳强度。

下面用表 1 所示实施例说明本发明。表 1 中同时也示出经 1 天、2 天和 28 天后的各强度值(CS)。

实施例	1	2	3
高炉渣%	41.9	42	25.5
烟道灰%	41.9	-	58.65
安山岩%	-	42	
无水石膏%	15	15	15
KOH%	0.5	0.3	0.5
增塑剂%	0.7	0.7	0.7
水/水泥	0.26	0.29	0.29
CS 1 天 MPa	13.2	10.9	-
CS 2 天 MPa	27.4	23.7	16.7
CS 28 天 MPa	97.4	61.3	46.1

在图 1 中示出本发明的粘合剂在由烟道灰至少部分取代高炉渣的情况下的收缩特性，并表明所得到的改进。

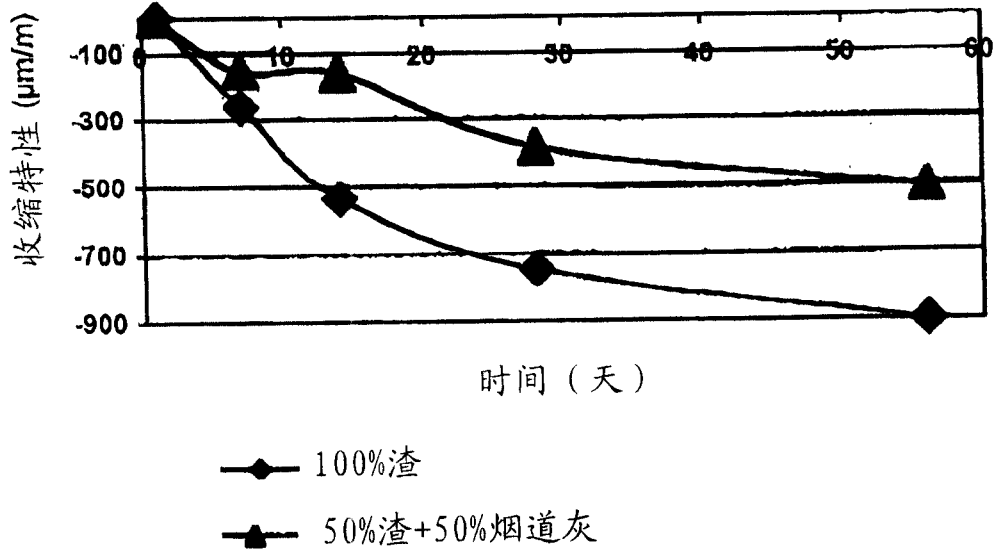


图 1