



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110204238 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201910507900.8

C04B 24/06 (2006.01)

(22) 申请日 2019.06.12

C04B 103/12 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 扈春鹤

申请公布号 CN 110204238 A

(43) 申请公布日 2019.09.06

(73) 专利权人 云南凯威特新材料股份有限公司

地址 650000 云南省昆明市宜良县宜良工
业园区

(72) 发明人 刘玮 陈家荣 王庄 赵江

(74) 专利代理机构 昆明盛鼎宏图知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
53203

代理人 王辉

(51) Int. Cl.

C04B 24/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种水溶型粉状无碱速凝剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种水溶型粉状无碱速凝剂及其制备方法,本发明的速凝剂原料及各组分质量百分比为:硫酸铝45%~52%;硅酸锂1%~5%;氟硅酸锰5%~10%;pH调节剂1%~3%;悬浮稳定剂0.5%~1%;余量为水,总量补足100%。本发明的水溶型粉状无碱速凝剂可以同时满足1)达到GB/T35159-2017《喷射混凝土用速凝剂》的无碱标准;2)常态为固态粉状原料,便于长途运输需要;3)使用时具有非常好的水溶性;4)使用后具有超高的稳定性四点要求,具有良好的应用、推广价值。

1. 一种水溶型粉状无碱速凝剂,其特征在于,该速凝剂的原料及各组分质量百分比为:
硫酸铝45%~52%;
硅酸锂1%~5%;
氟硅酸锰5%~10%;
pH调节剂1%~3%;所述pH调节剂为甲酸或酒石酸;
悬浮稳定剂0.5%~1%;所述悬浮稳定剂为海泡石;
余量为水,总量补足100%。
2. 根据权利要求1所述的一种水溶型粉状无碱速凝剂,其特征在于,所述硫酸铝中氧化铝的含量为15.6~17%,水分不超过4%。
3. 根据权利要求1所述的一种水溶型粉状无碱速凝剂,其特征在于,所述硅酸锂的固含量为20%~30%。
4. 根据权利要求1所述的一种水溶型粉状无碱速凝剂,其特征在于,所述氟硅酸锰中锰含量不少于8%,氟含量不少于50%,水分不大于1%。
5. 一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,该制备方法包括以下步骤:
 - 1) 将水加入反应釜中,升温至65℃~85℃,然后依次加入硫酸铝、硅酸锂和氟硅酸锰,持续搅拌0.5h~1h;
 - 2) 用恒流泵向步骤(1)所得的物料中滴加pH调节剂,滴加时间控制在0.5h~1h;所述pH调节剂为甲酸或酒石酸;
 - 3) 在保温65℃~85℃的条件下,持续搅拌1h~1.5h;
 - 4) 加入悬浮稳定剂,所述悬浮稳定剂为海泡石;开动高速剪切乳化机,转速在6000r/min~8000r/min之间,乳化时间0.5h~1h,得到无碱液体速凝剂;
 - 5) 将步骤(4)所得的物料通过喷雾干燥塔,得到白色粉状无碱速凝剂。
6. 根据权利要求5所述的一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,步骤(5)中喷雾干燥压力为0.1~0.3倍标准大气压,喷雾干燥室内温度为250℃~300℃。
7. 根据权利要求5或6所述的一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,该制备方法中所涉原料及各组分质量百分比为:
硫酸铝45%~52%;
硅酸锂1%~5%;
氟硅酸锰5%~10%;
pH调节剂1%~3%;
悬浮稳定剂0.5%~1%;
余量为水,总量补足100%。
8. 根据权利要求5或6所述的一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,步骤5制得的白色粉状无碱速凝剂的使用方法为,白色粉状无碱速凝剂与水的质量比1:0.8 ~ 1:1.5配制成无碱液体速凝剂;在喷射混凝土施工中使用,其掺量为水泥质量的4%~6%。

一种水溶型粉状无碱速凝剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料外加剂技术领域,特别是涉及一种水溶型粉状无碱速凝剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 速凝剂是能使混凝土或水泥砂浆迅速凝结硬化的外加剂,广泛应用于矿山巷道支护、隧道喷射混凝土和喷射砂浆施工、抢修施工中。喷射混凝土的主要工艺流程分为干喷法和湿喷法。干喷法喷射混凝土技术由于具有粉尘大、回弹量大、喷射混凝土强度分布不均匀等缺点,而逐渐被湿喷混凝土技术代替。近年来,随着湿喷混凝土技术的推广普及,液体速凝剂应运而生,但这些速凝剂大多呈强碱性,使用时对施工人员的人身安全构成威胁,并且使混凝土后期强度损失大、耐久性差、喷射回弹量大等诸多问题。

[0003] 无碱速凝剂解决了传统碱性速凝剂碱含量高引发的一系列问题,具有安全环保、无腐蚀、耐久性好、力学性能好、喷射回弹量小等优点。国内无碱速凝剂技术发展很快,尤其近两年,大量的无碱速凝剂专利被申请,技术发展日趋成熟。

[0004] 王衡专利CN1970487A公开了一种粉状无碱速凝剂,但是该速凝剂用到的硅酸钠、铝酸钠中氧化钠当量大于1%。根据GB/T35159-2017《喷射混凝土用速凝剂》中对无碱速凝剂的定义,该专利并不属于无碱速凝剂。潘志华,徐永东,吴承桢,et al.水泥无碱速凝剂的研究[J].南京工业大学学报(自然科学版),1997,19(02):63-67.提到以矾土、石灰石、少量助溶剂为原料,在1330℃左右煅烧,可以合成水泥矿物型无碱速凝剂,但是该粉状速凝剂不具备水溶性,因此只能用于干喷法喷射混凝土。

[0005] 无碱液体速凝剂的专利申请亦有,如CN1974466A公开了一种喷射混凝土用液体无碱速凝剂。CN103553406A公开了一种基于工业聚合硫酸铝的无碱无氯液体速凝剂。但这些无碱液体速凝剂专利申请从稳定性、经济性、产品辐射范围来看均存在很多问题。即,目前的无碱液体速凝剂产品还有较大的局限性。

[0006] 1) 稳定性差,不宜长期储存。现有无碱速凝剂的中有大量的铝离子,铝离子在水溶液中会发生水解聚沉,导致速凝剂在使用时会发生不可逆的沉淀析晶。如美国专利(US2012/0085266 A1)公开的一种无碱液体速凝剂,稳定期仅为一个月;美国专利(US8118930B2)公开的一种无碱液体速凝剂,稳定期为8周。稳定期太短,在运输和使用不及时的情况下,速凝剂一旦发生不可逆沉淀将无法再使用。

[0007] 2) 包装成本高。由于无碱速凝剂pH值大多呈酸性,与铁质容器发生化学反应,因此一般采用200升或1000升塑料桶包装,无碱液体速凝剂的包装成本大幅度增高。

[0008] 3) 由于包装成本的特殊要求,从而带来运输成本的大幅度增高,目前的无碱液体速凝剂中普遍含有30%~60%的水,这无疑增加了速凝剂产品的运输成本;此点缺陷导致产品的辐射范围小,难以扩大产品的使用范围,严重影响了速凝剂在建筑业的发展和推广。

[0009] 因此,寻找一种同时满足1) 达到GB/T35159-2017《喷射混凝土用速凝剂》的无碱标准;2) 常态为固态粉状原料,便于长途运输需要;3) 使用时具有非常好的水溶性;4) 使用后

具有超高的稳定性四点要求的速凝剂,成为急需解决的技术问题。

发明内容

[0010] 本发明正是为了解决上述无碱液体速凝剂面临的问题,提供一种水溶型粉状无碱速凝剂及其制备的方法,同时提供了该水溶型粉状速凝剂的应用方法。本发明的速凝剂满足上述四点的技术要求,可以广泛在建筑行业中普遍使用,以满足更为严苛的建筑业技术需要。

[0011] 本发明采用如下技术方案实现。

[0012] 一种水溶型粉状无碱速凝剂,本发明的速凝剂的原料及各组分质量百分比为:

[0013] 硫酸铝45%~52%;

[0014] 硅酸锂1%~5%;

[0015] 氟硅酸锰5%~10%;

[0016] pH调节剂1%~3%;

[0017] 悬浮稳定剂0.5%~1%;

[0018] 余量为水,总量补足100%。

[0019] 进一步为,本发明所述硫酸铝中氧化铝的含量为15.6~17%,水分不超过4%。

[0020] 进一步为,本发明所述硅酸锂的固含量为20%~30%。

[0021] 进一步为,本发明所述氟硅酸锰中锰含量不少于8%,氟含量不少于50%,水分不大于1%。

[0022] 进一步为,本发明所述pH调节剂为甲酸或酒石酸。

[0023] 进一步为,本发明所述悬浮稳定剂为海泡石

[0024] 一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,本发明的制备方法包括以下步骤:

[0025] 1) 将水加入反应釜中,升温至65℃~85℃,然后依次加入硫酸铝、硅酸锂和氟硅酸锰,持续搅拌0.5h~1h;

[0026] 2) 用恒流泵向步骤(1)所得的物料中滴加pH调节剂,滴加时间控制在0.5h~1h;

[0027] 3) 在保温65℃~85℃的条件下,持续搅拌1h~1.5h;

[0028] 4) 加入悬浮稳定剂,开动高速剪切乳化机,转速在6000r/min~8000r/min之间,乳化时间0.5h~1h,得到无碱液体速凝剂;

[0029] 5) 将步骤(4)所得的物料通过喷雾干燥塔,得到白色粉状无碱速凝剂。

[0030] 进一步为,本发明步骤(5)中喷雾干燥压力为0.1~0.3倍标准大气压,喷雾干燥室内温度为250℃~300℃。

[0031] 上述一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法中所涉原料及各组分质量百分比为:

[0032] 硫酸铝45%~52%;

[0033] 硅酸锂1%~5%;

[0034] 氟硅酸锰5%~10%;

[0035] pH调节剂1%~3%;

[0036] 悬浮稳定剂0.5%~1%;

[0037] 余量为水,总量补足100%。

[0038] 一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,步骤5制得的白色粉状无碱速凝剂的使

用方法为,白色粉状无碱速凝剂与水的质量比1:0.8~1:1.5配制成无碱液体速凝剂;在喷射混凝土施工中使用,其掺量为水泥质量的4%~6%。

[0039] 本发明的有益效果为:1) 本发明的产品--水溶型粉状无碱速凝剂具有无碱无腐蚀的优点:本发明水溶型粉状无碱速凝剂碱含量小于1%,达到GB/T35159-2017《喷射混凝土用速凝剂》的无碱标准;极大降低了喷射混凝土发生碱集料反应的可能,提高喷射混凝土耐久性;另外,不同于碱性速凝剂,无碱速凝剂pH值呈弱酸性,不会腐蚀工人身体,对操作工人的人身安全和健康带来非常大的改善。2) 本发明的产品具有超高强度:本发明制备的速凝剂,砂浆1d强度高达17MPa以上,且后期强度不仅不会损失,还有增加,其中砂浆28d抗压强度比高达110%以上,90天强度保留率在105%以上。用于喷射混凝土中,在具有较高的早期强度的同时,还能保证后期强度有所增加,对隧道支护结构是安全的。3) 本发明的产品稳定性极好,便于长期储存:本发明水溶型粉状无碱速凝剂为固体粉状,避免了液体速凝剂成品在运输、储存过程中容易产生沉淀甚至结晶的现象。在仓库存放一年,再次使用不影响其性能。4) 包装成本大幅降低:本发明使用加防水塑料内袋的塑料编织袋包装,每吨包装成本远远低于无碱液体速凝剂的包装成本。5) 运输成本大幅降低。本发明水溶型粉状无碱速凝剂每吨可以加水配制1.8~2.5吨无碱液体速凝剂成品。与常规无碱液体速凝剂对比,本发明产品在降低了40~60%的运输成本。6) 溶解性好:本发明的水溶型粉状无碱速凝剂在水中的溶解性好,在常温现场环境下,按照比例加水搅拌即刻成为无碱液体速凝剂。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0041] 一种水溶型粉状无碱速凝剂,本发明的速凝剂的原料及各组分质量百分比为:硫酸铝45%~52%;硅酸锂1%~5%;氟硅酸锰5%~10%;pH调节剂1%~3%;悬浮稳定剂0.5%~1%;余量为水,总量补足100%。

[0042] 进一步为,本发明所述硫酸铝中氧化铝的含量为15.6~17%,水分不超过4%。

[0043] 进一步为,本发明所述硅酸锂的固含量为20%~30%。

[0044] 进一步为,本发明所述氟硅酸锰中锰含量不少于8%,氟含量不少于50%,水分不大于1%。

[0045] 进一步为,本发明所述pH调节剂为甲酸或酒石酸。

[0046] 进一步为,本发明所述悬浮稳定剂为海泡石

[0047] 一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法,本发明的制备方法包括以下步骤:

[0048] 1) 将水加入反应釜中,升温至65℃~85℃,然后依次加入硫酸铝、硅酸锂和氟硅酸锰,持续搅拌0.5h~1h;

[0049] 2) 用恒流泵向步骤(1)所得的物料中滴加pH调节剂,滴加时间控制在0.5h~1h;

[0050] 3) 在保温65℃~85℃的条件下,持续搅拌1h~1.5h;

[0051] 4) 加入悬浮稳定剂,开动高速剪切乳化机,转速在6000r/min~8000r/min之间,乳化时间0.5h~1h,得到无碱液体速凝剂;

[0052] 5) 将步骤(4)所得的物料通过喷雾干燥塔,得到白色粉状无碱速凝剂。

[0053] 进一步为,本发明步骤(5)中喷雾干燥压力为0.1~0.3倍标准大气压,喷雾干燥室内温度为250℃~300℃。

[0054] 上述一种水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法中所涉原料及各组分质量百分比为：硫酸铝45%~52%；硅酸锂1%~5%；氟硅酸锰5%~10%；pH调节剂1%~3%；悬浮稳定剂0.5%~1%；余量为水，总量补足100%。

[0055] 具体实验详细比较

[0056] 本发明所述百分比如无特别说明均为质量百分比。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

[0057] 实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程实施例将有助于理解本发明，但是本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0058] 实施例1-5水溶型粉状无碱速凝剂及比较例的原料配方如表1所示，制备方法如表2所示：

[0059] 表1实施例1-5水溶型粉状无碱速凝剂的原料配方

原料	水	硫酸铝	硅酸锂	氟硅酸锰	pH 调节剂	悬浮稳定剂
实施例 1	40.5	45	5	5	1 (甲酸)	0.5
实施例 2	36.2	47	3	7	2 (甲酸)	0.8
实施例 3	32.0	48	4	8	3 (甲酸)	1.0
实施例 4	33.2	50	1	10	1 (酒石酸)	0.8
实施例 5	32.5	52	2	6	2 (酒石酸)	0.5

[0061] 表2实施例1-5水溶型粉状无碱速凝剂的制备方法参数

原料	反应温度	pH 调节剂滴加时间	加入 pH 调节剂后搅拌时间	剪切乳化机转速	乳化时间	喷雾干燥压力	喷雾干燥室内温度
实施例 1	65℃	0.8h	1.1 h	6000r/min	1.0 h	0.2MPa	300℃
实施例 2	70℃	0.7 h	1.0 h	7000r/min	0.8 h	0.3 MPa	270℃
实施例 3	85℃	1.0 h	1.5 h	7000r/min	0.7 h	0.1 MPa	280℃
实施例 4	80℃	0.5 h	1.3 h	8000r/min	0.5 h	0.2 MPa	250℃
实施例 5	75℃	0.7 h	1.4 h	6000r/min	0.8 h	0.3 MPa	290℃

[0063] 比较例采用申请公布号CN 102173630 A方法制备的无碱液体速凝剂。

[0064] 应用例

[0065] 将制备实施例1-5的水溶型粉状速凝剂与水按质量比1:0.8~1:1.5配制成常规无碱液体速凝剂，并以占水泥重量的4% -6%的量加入水泥净浆或水泥砂浆试样中，依照GB/T35159-2017《喷射混凝土用速凝剂》的标准测试凝结时间与抗压强度，该标准要求的性能指标见表3。以比较例及国外性能较先进的无碱速凝剂(MEYCO SA160)为对照，以未加任何速凝剂为空白。

[0066] 表3掺加速凝剂的净浆及砂浆的性能要求

项目		指标
		无碱速凝剂
凝结时间	初凝时间/min	≤5
	终凝时间/min	≤12
砂浆强度	1d 抗压强度/MPa	≥7.0
	28d 抗压强度比/%	≥90
	90d 抗压强度保留率/%	≥100

[0068] 表4相关性能检测结果

[0069]

水溶型粉状无碱速凝剂	水溶型粉状无碱速凝剂与水的比例	碱含量/%	掺量/%	凝结时间		抗压强度		
				初凝时间/min:s	终凝时间/min:s	1d 强度/MPa	28d 强度比/%	90d 强度保留率/%
空白	-	-	0	-	-	7.2	100	100
实施例 1	1:1	0.057	4	3:38	9:16	18.1	112	103
			5	2:10	6:24	18.9	116	107
			6	1:29	3:27	19.3	115	105
实施例 1	1:1.2	0.052	4	4:15	10:08	17.4	108	112
			5	3:06	8:14	18.2	112	109
			6	2:12	4:58	19.0	117	117
实施例 2	1:0.8	0.061	4	3:37	8:16	20.5	111	108
			5	2:12	5:25	21.8	116	105
			6	1:10	2:38	22.4	119	111
实施例 3	1:1.5	0.031	4	4:24	9:28	17.6	113	113
			5	3:19	7:32	18.3	120	116
			6	2:06	5:27	18.8	121	109
实施例 3	1:1.3	0.037	4	4:35	9:48	18.0	116	109
			5	3:37	8:22	18.5	118	107
			6	2:04	6:34	18.9	117	112
实施例 4	1:0.9	0.051	4	3:19	6:42	19.7	118	107
			5	2:36	4:23	20.5	121	109
			6	1:37	3:21	22.4	117	106
实施例 5	1:1.1	0.049	4	4:08	8:23	18.7	116	110
			5	3:16	7:14	19.7	121	115
			6	2:41	4:53	20.2	117	117
实施例 5	1:1	0.046	4	3:55	9:26	19.2	108	111
			5	3:06	7:34	19.9	117	117
			6	2:16	4:27	20.5	115	123
比较例	-	0.093	4	4:28	8:12	10.3	98	102
			5	3:34	7:42	11.8	103	104
			6	2:21	5:47	13.3	102	105
MEYCO SA160	-	0.106	8	4:31	9:12	13.4	99	100
			9	3:44	8:15	14.2	104	102
			10	2:55	6:26	14.9	105	102

[0070] 测试结果如表4所示,各实施例碱含量均小于1%,属于无碱速凝剂;根据GB/T35159-2017《喷射混凝土用速凝剂》的标准分析,本发明制备的无碱速凝剂掺量在4%即能满足标准要求。另外,本发明制备的无碱速凝剂的特点是强度高,如实施例5中,砂浆1d抗压强度高达20.5MPa,28d抗压强度比高达115%,90d强度保留率更是高达123%。

[0071] 在比较例中,所制备的速凝剂凝结时间合格,但1d抗压强度、28d抗压强度比、90d强度保留率三项指标都低于实施例。而作为对照,商购的无碱速凝剂MEYCO SA160掺量高达8%-10%才能满足要求。相比之下,本发明制备的无碱速凝剂掺量更低、抗压强度更高,说明本发明制备的无碱速凝剂性能上优于国外同类产品(MEYCO SA160)。

[0072] 表5水溶型粉状无碱速凝剂贮存时间对速凝剂性能的影响

[0073]

水溶型粉状 无碱速凝剂	水溶型粉 状无碱速 凝剂贮存 时间/天	水溶型粉 状无碱速 凝剂与水 的比例	掺量 /%	凝结时间		抗压强度		
				初凝时 间/min:s	终凝时 间/min:s	1d 强度 /MPa	28d 强度 比/%	90d 强度 保留率 /%
实施例 1	0	1:1	5	2:24	6:14	18.2	113	109
实施例 1	360	1:1	5	2:36	6:22	18.5	112	109
实施例 2	0	1:1	5	2:48	5:45	20.2	108	115
实施例 2	360	1:1	5	2:34	5:48	19.4	109	112
实施例 3	0	1:1	5	3:16	7:52	17.7	110	107
实施例 3	360	1:1	5	3:44	8:21	18.2	114	106
实施例 4	0	1:1	5	2:52	4:48	20.1	117	109
实施例 4	360	1:1	5	2:36	4:23	20.5	115	106
实施例 5	0	1:1	5	3:22	7:16	19.3	112	115
实施例 5	360	1:1	5	3:43	7:00	19.5	109	113

[0074] 实验结果如表5所示,表明本发明的水溶型粉状无碱速凝剂在存放一年时间后使用,其凝结时间和强度等各项性能与刚生产出来的产品性能相差微乎其微。充分说明本发明具有超长的贮存时间。

[0075] 表6水溶型粉状无碱速凝剂配制的无碱速凝剂与水泥的适应性

[0076]

水泥品种	水溶型粉 状无碱速 凝剂	水溶型粉 状无碱速 凝剂与水 的比例	掺量 /%	凝结时间		抗压强度		
				初凝时 间/min:s	终凝时 间/min:s	1d 强度 /MPa	28d 强度 比/%	90d 强度 保留率 /%
玉珠水泥 P.O42.5	实施例 1	1:1	5	1:35	4:18	19.2	108	105
西南水泥 P.O42.5	实施例 2	1:1	5	2:13	3:22	18.1	106	107
红狮水泥 P.O42.5	实施例 3	1:1	5	1:48	3:53	18.4	114	110
海螺水泥 P.O42.5	实施例 4	1:1	5	2:52	5:28	20.4	112	115
华润水泥 P.O42.5	实施例 5	1:1	5	1:16	3:37	20.3	107	108
野象水泥 P.O42.5	实施例 5	1:1	5	2:26	4:21	21.2	114	116
金狮水泥 P.I52.5	实施例 5	1:1	5	1:12	2:45	22.4	117	119

[0077] 从表6可以看出,本发明无碱速凝剂在较低的掺量下能够使不同品牌和不同类型的水泥满足喷射用混凝土的施工要求,对工程水泥表现出极强的适应性。

[0078] 以上所述的仅是本发明的部分具体实施例(由于本发明的配方属于数值范围,故

实施例不能穷举,本发明所记载的保护范围以本发明的数值范围和其他技术要点范围为准),方案中公知的具体内容或常识在此未作过多描述。应当指出,上述实施例不以任何方式限制本发明,对于本领域的技术人员来说,凡是采用等同替换或等效变换的方式获得的技术方案均落在本发明的保护范围内。本申请要求的保护范围应当以其权利要求的内容为准,说明书中的具体实施方式等记载可以用于解释权利要求的内容。