

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 18/04

C04B 24/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510039176.9

[43] 公开日 2005 年 11 月 23 日

[11] 公开号 CN 1699244A

[22] 申请日 2005.4.30

[21] 申请号 200510039176.9

[71] 申请人 南京师范大学

地址 210097 江苏省南京市宁海路 122 号

[72] 发明人 莫祥银

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 栗仲平

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料及其生产方法

[57] 摘要

无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料，组分重量比为：无机工业废料 90 ~ 95 %；有机原料 5 ~ 10 %。无机工业废料选自：锂矿渣粉、亚钙渣粉、磷石膏渣、萤石尾矿、硅灰和稀土废料的复合物；有机原料选自：有机硅烷、碳纤维、甲基乙基硅橡胶、聚环氧磺酸盐、聚羧酸盐、低聚甘油、二乙烯三胺类缩合物和酒石酸的复合物。其生产方法包括以下步骤：将无机工业废料按配比混合并粉磨至 0.08mm 孔筛筛余在 5 % 以下的细粉；有机原料粉磨至 1 μ m 以下粒径；按无机工业废料 90 ~ 95 % 的重量比例加入 5 ~ 10 % 的有机原料。本发明的抑制碱集料反应和改变凝胶膨胀特性的组分，可使混凝土的密实性提高并具有抗氯离子腐蚀和防冻融破坏性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

甲基乙烯基硅橡胶	5~15%
聚环氧磺酸盐	5~15%
聚羧酸盐	5~15%
低聚甘油	5~10%
二乙烯三胺类缩合物	5~10%
酒石酸	5~10%。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料，其特征在于，所述的无机工业废料为 0.08mm 孔筛筛余在 5%以下的细粉；所述的有机原料为 1 μ m 以下粒径的细粉。

4、一种权利要求 1 所述的无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料的生产方法，包括以下步骤：

将无机工业废料按配比混合并粉磨至 0.08mm 孔筛筛余在 5%以下的细粉；

有机原料粉磨至 1 μ m 以下粒径；

按无机工业废料 90~95%的重量比例加入 5~10%的有机原料。

无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料及其生产方法

技术领域

本发明属于建筑材料中的混凝土辅料，提供一种无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料及其生产方法。

背景技术

混凝土材料是当代用量最大的人造材料，如今我国正处于基本建设高潮中，混凝土用量居全球之冠。混凝土材料在科学设计施工条件下是耐久性良好的建筑材料，但如果做不到这一点，而且在严酷的服役环境下，混凝土就会显示出很短的使用寿命。一般的混凝土工程使用年限约 50~100 年，但不少工程在使用 10~20 年后，有的甚至在使用几年之后即需维修。因此，必须对混凝土的耐久性问题进行再认识，改变混凝土自然耐久的概念，在工程的筹划、立项、设计、施工、验收以及使用的全过程中，把耐久性放在首要位置进行考虑。按 ACI 201 委员会的意见，水泥混凝土的耐久性被定义为对分化作用、化学侵蚀、磨耗或其它破坏过程的抵抗能力，也就是说，耐用的混凝土当露置于使用环境时应保持其原来的形状、质量和适用性。迄今为止，影响混凝土耐久性的主要因素有：（1）冻融作用；（2）侵蚀性化学作用；（3）磨损；（4）钢筋锈蚀；（5）碱集料反应；（6）延迟性钙矾石的形成。

众所周知，在混凝土中掺加某些矿渣能改善混凝土的耐久性和其它性能，近年来人们通过大量科学试验，对混凝土矿渣掺合料进行不断改进，并研制出性能各异的混凝土掺合料。现有的混凝土矿渣掺合料的主要缺陷在于：功

能单一，综合效能差。为了满足高耐久性混凝土技术发展的需要，利用来源丰富的工业废渣为主要原料开发出一种质优价廉的多功能复合混凝土矿渣掺合料，其不仅具有可以抑制碱集料反应、抗硫酸盐侵蚀、阻止钢筋锈蚀和防冻融破坏，而且具有减水、增强和可以调节凝结时间的特点，是本领域技术人员的重要研究课题。

发明内容

本发明的目的在于克服背景技术的缺点，提供一种无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料，这种掺和料可以抑制混凝土的碱集料反应、抗硫酸盐侵蚀、阻止钢筋锈蚀和防冻融破坏，而且具有减水、增强和可以调节凝结时间等功能；本发明还将提供这种掺和料的生产方法。

完成上述发明目的的技术方案是：无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料，所述的无氯无碱多功能矿渣掺合料是一种组合物，其组分重量比为：

无机工业废料 90~95%；

有机原料 5~10%。

以上所述的无机工业废料选自：锂矿渣粉、亚钙渣粉、磷石膏渣、萤石尾矿、硅灰和稀土废料的复合物；所述的各种矿渣粉可以选用以下组成和比例：

无机工业废料（以总量为100%计）由以下原料的重量配比组成：

锂矿渣粉	30~50%
亚钙渣粉	15~25%
磷石膏渣	5~20%
萤石尾矿	5~15%

硅灰	5~15%
稀土废料	5~10%;

所述的有机原料选自：有机硅烷、碳纤维、甲基乙烯基硅橡胶、聚环氧磺酸盐、聚羧酸盐、低聚甘油、二乙烯三胺类缩合物和酒石酸的复合物；所述的各种矿渣粉可以选用以下组成和比例：

有机原料（以总量为 100%计）由以下原料重量配比组成：

有机硅烷	20~40%
碳纤维	15~30%
甲基乙烯基硅橡胶	5~15%
聚环氧磺酸盐	5~15%
聚羧酸盐	5~15%
低聚甘油	5~10%
二乙烯三胺类缩合物	5~10%
酒石酸	5~10%。

本发明掺和料组合物的优化方案是：所述的无机工业废料为 0.08mm 孔筛筛余在 5%以下的细粉；所述的有机原料为 1 μ m 以下粒径的细粉。

所述的多功能矿渣掺合料的生产方法为：首先将无机工业废料按配比合并粉磨至 0.08mm 孔筛筛余在 5%以下的细粉，然后按比例加入有机原料粉磨至 1 μ m 以下粒径占 95%以上的成品矿渣掺合料。

使用时，本发明无氯无碱多功能复合混凝土矿渣掺合料在混凝土中掺和的比例可以是：占混凝土中胶凝材料总量的 30~50%。

本发明与背景技术相比有如下优点：本发明采用的锂渣矿粉、亚钙渣粉、

萤石尾矿、硅灰、有机硅烷、碳纤维和甲基乙基硅橡胶等为抑制碱集料反应组分，锂渣矿粉中的 Li^+ 、亚钙渣粉中的 NO_2^- 和萤石尾矿中的 F 能不同程度地改变传统碱集料反应凝胶的膨胀特性，硅灰、有机硅烷、碳纤维和甲基乙基硅橡胶能稀释、吸附混凝土孔溶液中的碱，与孔溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应减少甚至消除体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，火山灰反应生成的低 Ca/Si 比产物能同时吸附和滞留孔溶液中的碱，对混凝土体系起致密化作用。因此，矿渣掺合料具有碱集料反应抑制能力。本发明采用的硅灰等为抗硫酸盐侵蚀组分，将本发明所采用的矿渣掺合料磨细后加到混凝土中，一方面矿渣微粉粒子本身填充孔隙，堵塞连通孔道，使混凝土的密实性提高，同时矿渣微粉水化产生的 C-S-H 凝胶也使混凝土结构进一步密实；另一方面，由于矿渣取代了部分水泥熟料，对混凝土中 C_3A （铝酸三钙）的总量有稀释作用，从而减少了钙矾石等膨胀性产物的生成，增强了混凝土的抗硫酸盐侵蚀能力。亚钙渣粉等为阻止混凝土钢筋锈蚀组分，具有抗氯离子腐蚀性能；硅灰、酒石酸等为防冻融破坏组分，能改善混凝土的内部水化热，提高混凝土抗渗性能；聚羧酸盐等为减水组分；稀土废料、碳纤维、低聚甘油和酒石酸等为增强组分，在掺合料中起激发组分活性、改善加工性能的作用；磷石膏渣等为调节凝结时间组分。

本发明利用来源丰富的工业废渣为主要原料为混凝土行业提供了一种质优价廉的复合掺合料，在混凝土中加入胶凝材料总量 30~50%（重量比）的掺合料，不仅可以抑制碱集料反应、抗硫酸盐侵蚀、阻止钢筋锈蚀和防冻融破坏，而且具有减水、增强和可以调节凝结时间等功能。本发明利废为宝，合理利用工业废料，具有良好的经济效益和社会效益。

具体实施方式

下面结合实例对本发明作进一步的论述，但实施例不应视作对本发明权利的限定。

实施例 1

按重量份计，多功能复合混凝土矿渣掺合料的组分及用量是：无机工业废料为 90，有机原料为 10。无机工业废料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：锂矿渣粉 50、亚钙渣粉 25、磷石膏渣 5、萤石尾矿 10、硅灰 5 和稀土废料 5；有机原料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：有机硅烷 20、碳纤维 25、甲基乙烯基硅橡胶 10、低聚甘油 10、聚环氧磺酸盐 10、聚羧酸盐 10、二乙烯三胺类缩合物 10 和酒石酸 5。

实施例 2

按重量份计，多功能复合混凝土矿渣掺合料的组分及用量是：无机工业废料为 90，有机原料为 10。无机工业废料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：锂矿渣粉 45、亚钙渣粉 20、磷石膏渣 10、萤石尾矿 15、硅灰 5 和稀土废料 5；有机原料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：有机硅烷 25、碳纤维 15、甲基乙烯基硅橡胶 15、聚环氧磺酸盐 10、聚羧酸盐 10、低聚甘油 10、二乙烯三胺类缩合物 10 和酒石酸 5。

实施例 3

按重量份计，多功能复合混凝土矿渣掺合料的组分及用量是：无机工业废料为 90，有机原料为 10。无机工业废料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：锂矿渣粉 40、亚钙渣粉 25、磷石膏渣 20、萤石尾矿 15、硅灰 5 和稀土废料 5；有机原料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：有机硅

烷 30、碳纤维 20、甲基乙烯基硅橡胶 15、聚环氧磺酸盐 15、聚羧酸盐 5、低聚甘油 5、二乙烯三胺类缩合物 5 和酒石酸 5。

实施例 4

按重量份计，多功能复合混凝土矿渣掺合料的组分及用量是：无机工业废料为 95，有机原料为 5。无机工业废料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：锂矿渣粉 45、亚钙渣粉 15、磷石膏渣 15、萤石尾矿 5、硅灰 10 和稀土废料 10；有机原料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：有机硅烷 40、碳纤维 30、甲基乙烯基硅橡胶 5、聚环氧磺酸盐 5、聚羧酸盐 5、低聚甘油 5、二乙烯三胺类缩合物 5 和酒石酸 5。

实施例 5

按重量份计，多功能复合混凝土矿渣掺合料的组分及用量是：无机工业废料为 95，有机原料为 5。无机工业废料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：锂矿渣粉 35、亚钙渣粉 15、磷石膏渣 10、萤石尾矿 15、硅灰 15 和稀土废料 10；有机原料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：有机硅烷 35、碳纤维 20、甲基乙烯基硅橡胶 5、聚环氧磺酸盐 5、聚羧酸盐 15、低聚甘油 10、二乙烯三胺类缩合物 5 和酒石酸 5。

实施例 6

按重量份计，多功能复合混凝土矿渣掺合料的组分及用量是：无机工业废料为 95，有机原料为 5。无机工业废料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：锂矿渣粉 30、亚钙渣粉 20、磷石膏渣 15、萤石尾矿 10、硅灰 15 和稀土废料 10；有机原料（以总量为 100%计）的具体组分及用量是：有机硅烷 30、碳纤维 30、甲基乙烯基硅橡胶 5、聚环氧磺酸盐 5、聚羧酸盐 5、低聚甘

油 5、二乙烯三胺类缩合物 10 和酒石酸 10。

上述实施例生产工艺，均与本发明所述的工艺相同。

将以实施例 1~6 所述的多功能复合矿渣掺合料分别替代 40%水泥所配制的混凝土（设计强度等级 C45）的耐久性能与普通波特兰水泥混凝土（OPC）作比较，结果如下：

表 1 空白及掺多功能复合矿渣掺合料混凝土的耐久性能

混凝土品种	膨胀率（%，抑制碱集料反应性能）	抗蚀系数（抗硫酸盐侵蚀性能）	28d 抗氯离子渗透值（C，阻止钢筋锈蚀性能）	100 次质量损失（%，防冻融破坏性能）
OPC	0.28	0.836	1450	0.8
1	0.01	1.113	238	0.2
2	0.04	1.132	307	0.3
3	0.03	1.104	242	0.2
4	0.08	1.256	458	0.5
5	0.06	1.323	462	0.5
6	0.09	1.318	312	0.4

这说明，相对于基准混凝土，掺有多功能复合矿渣掺合料的混凝土的抑制碱集料反应性能、抗硫酸盐侵蚀性能、阻止钢筋锈蚀性能和防冻融破坏性能都显著增加，这些性能的改善使混凝土的耐久性能全面得到了提高。

将以实施例 1~6 所述的多功能复合矿渣掺合料分别替代 40%水泥所配制的混凝土（设计强度等级 C45）的配合比、强度和凝结时间性能与普通波特兰水泥混凝土（OPC）作比较，结果如下：

表 2 空白及掺多功能复合矿渣掺合料混凝土的配合比、强度和凝结时间

品种	每立方混凝土材料用量 (kg)					抗压强度 (MPa)		抗折强度 (MPa)		凝结时间 (h:min)	
	水泥	掺合料	砂	石	水	3d	28d	3d	28d	初凝	终凝
OPC	470	0	698	1096	226	34.1	49.2	5.26	8.80	7:38	11:46
1	282	188	698	1096	169	38.9	56.9	6.09	9.50	7:42	11:50
2	282	188	698	1096	170	37.2	56.6	6.05	9.37	7:56	12:03
3	282	188	698	1096	179	36.8	56.2	6.00	9.22	8:39	13:16
4	282	188	698	1096	183	40.2	59.4	6.42	9.79	8:24	12:47
5	282	188	698	1096	174	39.7	58.1	6.21	9.57	8:06	12:15
6	282	188	698	1096	182	40.6	60.1	6.36	9.68	8:18	12:32

这说明，采用多功能复合矿渣掺合料替代水泥配制混凝土，同时具有减水、增强和可以调节凝结时间等功能。

实施例 7，与以上实施例基本相同，但是无机工业废料的组分只包括：锂矿渣粉、亚钙渣粉和磷石膏渣；有机原料的组分只包括：有机硅烷、碳纤维和甲基乙烯基硅橡胶，比例不限。

实施例 8，与以上实施例基本相同，但是无机工业废料的组分只包括：锂矿渣粉、萤石尾矿和硅灰；有机原料的组分只包括：有机硅烷、聚环氧磺酸盐和聚羧酸盐，比例不限。

实施例 9，与以上实施例基本相同，但是无机工业废料的组分只包括：锂矿渣粉、亚钙渣粉和稀土废料；有机原料的组分只包括：有机硅烷、碳纤维和酒石酸 5，比例不限。

实施例 10, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 锂矿渣粉和亚钙渣粉; 有机原料的组分只包括: 有机硅烷和碳纤维, 比例不限。

实施例 11, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 锂矿渣粉和磷石膏渣; 有机原料的组分只包括: 有机硅烷和甲基乙烯基硅橡胶, 比例不限。

实施例 12, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 锂矿渣粉和萤石尾矿、有机原料的组分只包括: 有机硅烷和聚环氧磺酸盐, 比例不限。

实施例 13, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 亚钙渣粉和萤石尾矿; 有机原料的组分只包括: 碳纤维和聚环氧磺酸盐, 比例不限。

实施例 14, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 磷石膏渣和稀土废料; 有机原料的组分只包括: 碳纤维和和聚环氧磺酸盐, 比例不限。

实施例 15, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 锂矿渣粉; 有机原料的组分只包括: 有机硅烷。

实施例 16, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 亚钙渣粉; 有机原料的组分只包括: 碳纤维。

实施例 17, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 磷石膏渣; 有机原料的组分只包括: 甲基乙烯基硅橡胶。

实施例 18, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 萤石尾矿; 有机原料的组分只包括: 聚环氧磺酸盐。

实施例 19, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 硅灰; 有机原料的组分只包括: 聚羧酸盐。

实施例 20, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 稀土废料; 有机原料的组分只包括: 低聚甘油。

实施例 21, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 锂矿渣粉; 有机原料的组分只包括: 二乙烯三胺类缩合物。

实施例 22, 与以上实施例基本相同, 但是无机工业废料的组分只包括: 亚钙渣粉; 有机原料的组分只包括: 酒石酸。