

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103534222 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

---

(21) 申请号 201180070888. 0

(22) 申请日 2011. 05. 17

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2011/074194 2011. 05. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/155342 EN 2012. 11. 22

(71) 申请人 建筑研究和技术有限公司

地址 德国托斯伯格

(72) 发明人 X·侯 杉山知巳 J·克鲁格

太田明

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张雪珍 林柏楠

(51) Int. Cl.

C04B 24/38 (2006. 01)

---

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

制备水泥基材料的添加剂的方法,添加剂和  
包含添加剂的混合物

(57) 摘要

本发明涉及由糖基材料制备水泥基材料的添  
加剂,特别是用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用  
的外添加剂以及用作通过研磨生产水泥的水泥添加  
剂的方法。方法包括使糖基材料经受磺化处理的  
步骤。

1. 一种由糖基材料制备水泥基材料的添加剂的方法,其包括以下步骤 :  
使所述糖基材料经受磺化处理。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中使所述糖基材料在所述磺化处理以后进一步经受磷酸化处理和 / 或氧化处理,其中所述氧化处理可在磷酸化处理之前或之后进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中使所述糖基材料在所述磺化处理之前经受酸性水解和 / 或碱性水解。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述糖基材料选自糖、糖蜜及其衍生物,和其它含糖物质。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述糖选自单糖和低聚糖例如二糖和三糖,例如蔗糖、葡萄糖、果糖、麦芽糖、甘露糖、半乳糖、乳糖和棉子糖;和 / 或糖蜜选自甘蔗糖蜜、甜菜糖蜜、高粱糖蜜、脱糖糖蜜和黑糖蜜;和 / 或糖蜜的衍生物选自酒糟、浓缩糖蜜发酵液和金馏物浓缩物;和 / 或其它含糖物质为蜂蜜或玉米糖浆。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 :  
磺化试剂以基于所述糖基材料的重量 0.1-12.0 重量 %,优选 1.0-10.0 重量 %,更优选 2.0-8.0 重量 % 的量用于所述磺化处理中,和 / 或  
在进行酸性水解的情况下,酸以基于所述糖基材料 4.0-15.0 重量 %,优选 5.0-10.0 重量 % 的量用于所述酸性水解中,和 / 或  
在进行碱性水解的情况下,碱以基于所述糖基材料 2.0-50.0 重量 %,优选 5.0-30.0 重量 % 的量用于所述碱性水解中,和 / 或  
在进行磷酸化处理的情况下,磷酸化试剂以基于所述糖基材料 0.1-5.0 重量 %,优选 1.0-3.0 重量 % 的量用于所述磷酸化处理中,和 / 或  
在进行氧化处理的情况下,氧化剂以基于所述糖基材料 0.2-8.0 重量 %,优选 0.5-3.0 重量 % 的量用于所述氧化处理中。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中 :  
用于磺化处理的磺化试剂选自碱金属的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐;碱土金属的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐;亚硫酸铵、亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢铵;浓硫酸 ( $H_2SO_4 \geq 98\%$ ) 和三氧化硫 ( $SO_3$ ),优选亚硫酸钠和亚硫酸氢钠;和 / 或  
用于磷酸化处理的磷酸化试剂选自磷酸、多磷酸 ( $H_6P_4O_{13}$ ) 和碱金属的磷酸盐,例如磷酸二氢钠和磷酸二氢钾,优选磷酸;和 / 或  
用于氧化处理的氧化剂选自过氧化氢、碱金属或碱土金属的过氧化物、次氯酸、碱金属或碱土金属的次氯酸盐如次氯酸钠,和高锰酸钾,优选过氧化氢。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中 :  
磺化处理、任选磷酸化处理、任选氧化处理、任选酸性水解和任选碱性水解中的反应温度独立地为 20 ~ 99°C,优选 60 ~ 85°C ;和 / 或  
磺化处理、任选磷酸化处理、任选氧化处理、任选酸性水解和任选碱性水解中的反应时间独立地为 0.01-24 小时,优选 0.5-2 小时 ;和 / 或  
磺化处理、任选磷酸化处理、任选氧化处理、任选酸性水解和任选碱性水解中反应器的压力独立地为高于、等于或低于标准大气压。
9. 通过根据权利要求 1-8 中任一项的方法得到的水泥基材料的添加剂。

10. 根据权利要求 9 的水泥基材料的添加剂, 其为用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外添加剂, 或者用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂。

11. 一种胶凝材料混合物, 其包含根据权利要求 10 的用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外添加剂, 其中所述外添加剂以基于胶凝材料的总重量 0.01-5.0%, 更优选 0.05-1.5%, 最优选 0.10-1.0 固体重量 % 的用量包含在所述混合物中。

12. 水泥混合物, 其包含根据权利要求 10 的用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂, 其中所述水泥添加剂以基于水泥原料的总重量 0.0001-0.05%, 优选 0.001-0.01 固体重量 % 的用量包含在所述混合物中。

## 制备水泥基材料的添加剂的方法,添加剂和包含添加剂的混合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由糖基材料制备水泥基材料的添加剂的方法,所得的添加剂和包含添加剂的水泥基材料。

[0002] 背景

[0003] 用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂

[0004] 糖为碳水化合物的一种,例如蔗糖、葡萄糖、果糖、乳糖等。糖不仅是提供人类日常生活的营养和能量的重要来源,而且是多种工业的重要原料或添加剂。在建筑工业中,尤其是在净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用中,由于具体工程要求,糖如蔗糖、葡萄糖和棉子糖已用作缓凝剂以减缓水泥水合。然而,直到现在,它们在净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用中作为减水剂的应用仍是稀少的,即使它们具有一定减水能力。原因是它们可导致与常规减水剂相比强得多的水泥水合的缓凝效应。在这种情况下,几乎不能实现对混凝土凝结时间和强度发展的工程要求。

[0005] 糖蜜为来自糖精制方法的不昂贵的下游副产物。长时间来,糖蜜的应用主要集中于饲养工业,其用作家畜的饲料。并且在过去几年中,它的应用已延伸至生物发酵工业,通过它,人们可制备氨基酸和生物乙醇。并且目前,糖蜜引起增长的关注,因为它在其它工业,尤其是建筑工业中具有相当大的潜力。如所注意到的,已报道了使用糖蜜作为缓凝剂,缓凝型减水剂用于混凝土应用的尝试。

[0006] 然而,糖蜜在实际混凝土应用中几乎不能作为良好的减水剂。就这点而言,糖蜜的缓凝效应成为最大的障碍:当它以常规减水剂的正常用量使用时,混凝土凝结时间可能非常长,抗压强度发展可能非常慢。针对这一问题,报道了一些改进工作。标题为“缓凝型早强减水剂的制备方法及产品”的CN1067231A描述了使用糖蜜作为减水剂的方法。根据该方法,首先将糖蜜稀释至 $1.22\text{--}1.25^\circ \text{Be}$ ,然后加热至 $70\text{--}80^\circ \text{C}$ 。在与1-2%石灰混合以后,一些糖会与 $\text{CaO}$ 反应,其导致产生所谓的“糖钙”。声称所谓的“糖钙”可得到明显的减水效果。然而,为抑制糖蜜的强缓凝效应,需要另外引入一定量的硫酸钠作为早期强度增强剂。

[0007] 标题为“处理糖蜜生产用于混凝土增塑剂(减水外加剂)和水泥熟料研磨添加剂应用的‘Molassperse’表面活性剂的方法(Molasses treatment for the ‘Molassperse’ surfactant production for concrete plasticizers(water reducing admixtures)and cement clinker grinding additives applications)”的WO2005/110941A1公开了两步水解处理方法的改进方法,其中使糖蜜分别在酸性和碱性条件下在较高的温度下经受水解。在水解以后,可将改性糖蜜的pH使用无机或有机酸或碱调节至所需水平。在该专利申请中描述了:

[0008] - 在用酸性水解处理以后:将糖蜜中的多糖转化成单糖(还原糖);一部分单糖转化成糖醛酸;且蛋白质转化成氨基酸;

[0009] - 在用碱性水解处理以后:一些单糖转化成糖精酸和盐;糖醛酸转化成它们的盐;残余蛋白质降解成氨基碳酸和它们的盐;其它杂质借助皂化转化成可溶成分。

[0010] 与未处理糖蜜相比,引入新组分,包括各种糖醛酸和糖精酸以及它们的盐。据说这些组分为有效的表面活性剂,其可有助于水泥的分散效果。

[0011] 然而,已经发现这种改性糖蜜即使经过两步水解在混凝土试验中不能提供令人满意的初始坍落度和坍落保持性,这意味着它对水泥的分散能力,即减水能力不足够好。另外,尽管改性糖蜜的缓凝效应通过两步水解而与未改性糖蜜相比降低了,但改性糖蜜与木质素磺酸盐外加剂之间仍存在大的差距,意味着缓凝效应不能非常好地控制,其中木质素磺酸盐在性能上,在凝结时间方面,是用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土的最流行但昂贵的减水剂。

[0012] 用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂

[0013] 糖蜜用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂。它可单独使用或与其它活性成分组合使用。已发现糖蜜本身具有一些对水泥颗粒的分散性能,并可用作简单的水泥研磨助剂。但更经常地,包含几种活性成分的复合水泥研磨助剂比单一成分更好。至于对于这类复合类型,分散性能可通过活性成分中的协同效果增强。

[0014] 标题为“水泥复合增效剂”的CN1752046A公开了由65-85%硫酸氢钠、10-25%糖蜜和5-10%乙二醇组成的研磨助剂体系。声称良好的研磨效率可用该研磨助剂以0.05重量%熟料材料的用量实现。

[0015] 类似地,标题为“一种增强型水泥复合助磨剂”的CN101665339A公开了由如下主要成分构成的复合研磨助剂体系:45-90%二乙醇异丙醇胺、10-30%糖蜜、5-20%木质素磺酸盐、0-15%无机分散剂和0-30%水。显示这种复合产物优于使用三乙醇胺或三-异丙醇胺作为主要材料的那些研磨助剂。

[0016] 然而,糖蜜的分散性能以及与其它活性成分的协同效果仍不足够好,这产生有限的水泥研磨效率。

[0017] 标题为“处理糖蜜生产用于混凝土增塑剂(减水外加剂)和水泥熟料研磨添加剂应用的“Molassperse”表面活性剂的方法(Molasses treatment for the ‘Molassperse’ surfactant production for concrete plasticizers(water reducing admixtures)and cement clinker grinding additives applications)”的W02005/110941A1公开了水解糖蜜“Molassperse”在熟料研磨应用中的用途。与空白试验相比,“Molassperse”具有相对更好的研磨效率,但没有提供两步水解的糖蜜与未处理糖蜜之间的对比。已发现经受两步水解的处理糖蜜仍具有有限的分散能力。

[0018] 仍需要开发使用糖基材料,特别是糖蜜作为活性成分的更有效水泥研磨助剂。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明的目的是提供以简单的方式将糖基材料改性的可选方法以拓宽它们在建筑工业领域中的应用,特别是用作水泥基材料的添加剂。

[0021] 本发明的另一目的是克服上述缺点,并提供改善的糖基材料改性方法以制备具有优异的对水泥的分散能力和可调整的缓凝效应的水泥基材料用添加剂,特别是用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂,以及具有增强研磨效率的用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂。

[0022] 当改性糖基材料用作净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂时,它可作为净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的常规木质素磺酸盐类减水剂的替代材料,至少它在分散能力和

缓凝效应方面比现有技术中的那些产品更接近木质素磺酸盐型减水剂。当改性糖基材料用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂时,它可以增强的研磨效率用作通过研磨生产水泥的活性成分。

[0023] 令人惊讶地发现以上目的可通过对糖基材料进行磺化处理而实现。

[0024] 因此,本发明涉及以下方面。

[0025] 1. 一种由糖基材料制备水泥基材料的添加剂的方法,其包括以下步骤:

[0026] 使糖基材料经受磺化处理。

[0027] 2. 根据条目 1 的方法,其中使糖基材料在磺化处理以后进一步经受磷酸化处理和 / 或氧化处理,其中氧化处理可在磷酸化处理之前或之后进行。

[0028] 3. 根据条目 1 或 2 的方法,其中使糖基材料在磺化处理之前经受酸性水解和 / 或碱性水解。

[0029] 4. 根据条目 1-3 中任一项的方法,其中糖基材料选自糖、糖蜜及其衍生物,和其它含糖物质。

[0030] 5. 根据条目 4 的方法,其中糖选自单糖和低聚糖,例如二糖和三糖,例如蔗糖、葡萄糖、果糖、麦芽糖、甘露糖、半乳糖、乳糖和棉子糖;和 / 或糖蜜选自甘蔗糖蜜、甜菜糖蜜、高粱糖蜜、脱糖糖蜜和黑糖蜜;和 / 或糖蜜的衍生物选自酒糟、浓缩糖蜜发酵液和金镏物浓缩物;和 / 或其它含糖物质为蜂蜜或玉米糖浆。

[0031] 6. 根据条目 1-5 中任一项的方法,其中:

[0032] 磺化试剂以基于糖基材料的重量 0.1-12.0 重量 %,优选 1.0-10.0 重量 %,更优选 2.0-8.0 重量 % 的量用于磺化处理中,和 / 或

[0033] 在进行酸性水解的情况下,酸以基于糖基材料 4.0-15.0 重量 %,优选 5.0-10.0 重量 % 的量用于酸性水解中,和 / 或

[0034] 在进行碱性水解的情况下,碱以基于糖基材料 2.0-50.0 重量 %,优选 5.0-30.0 重量 % 的量用于碱性水解中,和 / 或

[0035] 在进行磷酸化处理的情况下,磷酸化试剂以基于糖基材料 0.1-5.0 重量 %,优选 1.0-3.0 重量 % 的量用于磷酸化处理中,和 / 或

[0036] 在进行氧化处理的情况下,氧化剂以基于糖基材料 0.2-8.0 重量 %,优选 0.5-3.0 重量 % 的量用于氧化处理中。

[0037] 7. 根据条目 1-6 中任一项的方法,其中:

[0038] 用于磺化处理的磺化试剂选自碱金属的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐;碱土金属的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐;亚硫酸铵、亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢铵;浓硫酸 ( $H_2SO_4 \geq 98\%$ ) 和三氧化硫 ( $SO_3$ ),优选亚硫酸钠和亚硫酸氢钠;和 / 或

[0039] 用于磷酸化处理的磷酸化试剂选自磷酸、多磷酸 ( $H_6P_4O_{13}$ ) 和碱金属的磷酸盐,例如磷酸二氢钠和磷酸二氢钾,优选磷酸;和 / 或

[0040] 用于氧化处理的氧化剂选自过氧化氢、碱金属或碱土金属的过氧化物、次氯酸、碱金属或碱土金属的次氯酸盐如次氯酸钠和高锰酸钾,优选过氧化氢。

[0041] 8. 根据条目 1-7 中任一项的方法,其中:

[0042] 磺化处理、任选磷酸化处理、任选氧化处理、任选酸性水解和任选碱性水解中的反应温度独立地为 20 ~ 99°C,优选 60 ~ 85°C;和 / 或

[0043] 磺化处理、任选磷酸化处理、任选氧化处理、任选酸性水解和任选碱性水解中的反应时间独立地为 0.01-24 小时, 优选 0.5-2 小时; 和 / 或

[0044] 磺化处理、任选磷酸化处理、任选氧化处理、任选酸性水解和任选碱性水解中反应器的压力独立地为高于、等于或低于标准大气压。

[0045] 9. 通过根据条目 1-8 中任一项的方法得到的水泥基材料的添加剂。

[0046] 10. 根据条目 9 的水泥基材料的添加剂, 其为用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂, 或者用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂。

[0047] 11. 一种胶凝材料混合物, 其包含根据条目 10 的用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂, 其中外加剂以基于胶凝材料的总重量 0.01-5.0%, 更优选 0.05-1.5%, 最优选 0.10-1.0 固体重量 % 的用量包含在所述混合物中。

[0048] 12. 水泥混合物, 其包含根据条目 10 的用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂, 其中水泥添加剂以基于水泥原料的总重量 0.0001-0.05%, 优选 0.001-0.01 固体重量 % 的用量包含在所述混合物中。

## 具体实施方式

[0049] 在本发明中, 为了容易讨论, 水泥基材料应当理解为胶凝材料、水泥熟料和由胶凝材料得到的浆料, 浆料例如通过将胶凝材料与水混合而得到。浆料包括但不限于净浆、灌浆、砂浆和混凝土。

[0050] 在建筑领域中, 净浆、灌浆、砂浆和混凝土为四类常用建筑材料。

[0051] 净浆通常为包含胶凝材料、外加剂和水的混合物。

[0052] 灌浆通常为包含水、胶凝材料、砂、外加剂和任选调色剂和用于填充水泥块的孔的细砾的混合物。它是用于将钢筋嵌入砌筑墙、预铸混凝土的连接部分、填充空隙和密封接头(如砖之间的那些)中的建筑材料。

[0053] 砂浆通常为包含胶凝材料、砂、水和外加剂的混合物。

[0054] 一般而言, 混凝土为包含胶凝材料、砂、石和 / 或砾、水和外加剂的混合物。

[0055] 在本发明中, 术语“胶凝材料”为活性矿物材料的集合性术语, 包括但不限于水泥和水泥与辅助胶凝材料 (SCM) 的混合物。已知 SCM 包括但不限于粉煤灰、硅粉、炉渣、火山灰及其一种或多种混合物。在实践中, 胶凝材料可由水泥本身组成, 或者水泥与一种或多种上述 SCM 混合组成。当这些活性矿物材料与水混合时, 它们会通过所谓的“水合”过程而化学反应, 最后形成强硬性物质, 例如硬化净浆、灌浆、砂浆或混凝土, 将集料粘合在一起。

[0056] 在一个优选实施方案中, 水泥基材料的添加剂为净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂。具体而言, 这种外加剂可用于改善净浆、灌浆、砂浆和混凝土的应用性能。净浆、灌浆、砂浆和混凝土的应用性能包括但不限于初始坍落度和坍落扩展度、坍落保持性、可加工性、稳定性、初凝时间、终凝时间, 以及抗压和抗弯强度发展。特别地, 外加剂可用作用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土的具有不同缓凝效应和 / 或坍落保持性, 优选具有优异分散能力和合适缓凝效应的减水剂。

[0057] 在另一优选实施方案中, 水泥基材料的添加剂为通过研磨生产水泥的水泥添加剂, 也称为用于水泥生产的研磨助剂, 其可改善水泥的研磨性能。

[0058] 在通过研磨生产水泥期间水泥的性能包括但不限于水泥颗粒的粒度和粒度分布。

[0059] 用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外添加剂可在将胶凝材料与其它材料混合以制备新鲜净浆、灌浆、砂浆和混凝土的方法以前或期间加入胶凝材料中。

[0060] 因此,本发明还涉及包含本发明用于净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外添加剂的胶凝材料混合物,其中外添加剂以基于胶凝材料的总重量 0.01–5.0%,更优选 0.05–1.5%,最优选 0.10–1.0 固体重量 % 的用量包含在所述混合物中。

[0061] 本发明还涉及包含本发明用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂的水泥混合物,其中水泥添加剂以基于水泥原料的总重量 0.0001–0.05%,优选 0.001–0.01 固体重量 % 的用量包含在所述混合物中。

[0062] 应当理解水泥原料可以为单独的水泥熟料,或者水泥熟料与其它活性矿物材料的混合物,例如水泥熟料与石膏(通常以基于水泥原料的总重量 >0 至 10 重量 % 的量)的混合物,以及水泥熟料、石膏(通常以基于水泥原料的总重量 >0 至 10 重量 % 的量)和 SCM 材料(通常基于水泥原料的总重量 >0 至 50%,优选 20–50 重量 %)的混合物。

[0063] 通过研磨生产水泥的水泥添加剂可直接用作水泥研磨助剂,或者以配制剂的形式使用,后者是优选的。配制剂通常包含 1–15 固体重量 % 糖蜜基材料,5–20 重量 % 多元醇如乙二醇、甘油、丁二醇、2,2–二甲基-1,3–丙二醇、二甘醇及其一种或多种的混合物,0–15 重量 % 木质素磺酸盐如 Ligno Na、Ligno Ca 和 Ligno Mg,10–49 重量 % 胺如 TEA(三乙胺)、TIPA(三-异丙醇胺)、DIPA(二-异丙醇胺)、DEA(二乙烯胺)和MEA(单乙醇胺),和 20–65 重量 % 水。配制剂通常以确保基于水泥原料的总重量水泥添加剂含量为 0.0001–0.05%,优选 0.001–0.01 固体重量 % 的量使用。

[0064] 在本发明中,术语“糖基材料”指糖、糖蜜及其衍生物和其它含糖物质。合适的糖可选自单糖和低聚糖如二糖和三糖。合适糖的实例为蔗糖、葡萄糖、果糖、麦芽糖、甘露糖、半乳糖、乳糖和棉子糖。糖蜜可选自甘蔗糖蜜、甜菜糖蜜、高粱糖蜜、脱糖糖蜜和黑糖蜜。糖蜜的衍生物可以为酒糟、浓缩糖蜜发酵液(condensed molasses soluble)和釜馏物浓缩物(stillage concentrate)。其它含糖物质包括但不限于蜂蜜和玉米糖浆。

[0065] 糖蜜及其衍生物和其它含糖物质可以天然地得到,或者通过物理方法、化学方法和 / 或生物化学方法的一个或多个步骤制备。例如,糖蜜可作为制糖工业下游副产物得到。酒糟、浓缩糖蜜发酵液和釜馏物浓缩物可由糖蜜出发作为生物发酵工业的下游副产物得到。玉米糖浆可借助对于玉米淀粉的酶催化水解得到。应当理解糖基材料除糖外可含有水、一些有机或无机物质,例如有机酸、酮、醇、盐、金属离子、灰等。

[0066] 应当理解糖蜜及其衍生物的组成和性能可根据作物类型、来源和加工条件而稍微变化。

[0067] 甘蔗糖蜜的典型组成和性能如下(参见 Daniel Teclu, George Tivchev, Mark Laing, Mike Wallis, 糖蜜的元素组成测定和它作为碳源在硫酸盐还原菌的生长中的适用性, Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2–3) :1157–1165; 和 Jayant Godbole. Hawaii Ethanol Workshop, 2002 年 11 月 14 日, 檀香山, 夏威夷)。

[0068]

总固体(%w/w)	60-85
作为还原糖的总糖(%w/w)	50-60
蔗糖(%w/w)	30-40
葡萄糖(%w/w)	4-9
果糖(%w/w)	5-12
转化糖(%w/w)	0.2-1.0
棉子糖(%w/w)	0.8-1.2
总无机物(%w/w)	4-5
总挥发性脂肪酸(PPM)	5300-7350 (通过气相色谱分析)
蛋白质(%w/w)	N.D.
氨基酸(%w/w)	N.D.
灰(%w/w)	6-10
主要组分	
K	3.5-5.5%

[0069]

<b>Ca</b>	<b>0.5-1.2%</b>
<b>Na</b>	<b>0.05-0.10%</b>
<b>痕量元素</b>	
<b>Fe</b>	<b><math>\leq 250\text{ppm}</math></b>
<b>Cu</b>	<b><math>\leq 10\text{ppm}</math></b>
<b>Zn</b>	<b><math>\leq 15\text{ppm}</math></b>
<b>Pb</b>	<b><math>\leq 1.0\text{ppm}</math></b>
<b>As</b>	<b><math>\leq 1.0\text{ppm}</math></b>
<b>Cd</b>	<b><math>&lt;0.2\text{ppm}</math></b>
<b>Al</b>	<b><math>\leq 0.54\text{ppm}</math></b>
<b>Mn</b>	<b><math>\leq 11.1\text{ppm}</math></b>
<b>环境温度下的 Brix (Degree Brix)      78-85</b>	
<b>环境温度下的比重                          1.20-1.50</b>	
<b>环境温度下的 pH                            4.6-7.0</b>	
<b>环境温度下的粘度                        2000-6500mPa•s</b>	

[0070] 在本发明方法的一个实施方案中,使糖基材料在碘化处理以后进一步经受磷酸化处理和 / 或氧化处理,其中氧化处理可在磷酸化处理以前或以后进行。

[0071] 在另一实施方案中,使糖基材料在碘化处理以前经受酸性水解和 / 或碱性水解。

[0072] 在一个优选实施方案中,使糖基材料顺序地经受以下处理:酸性水解、碱性水解和碘化处理。

[0073] 在另一优选实施方案中,使糖基材料顺序地经受以下处理:酸性水解、碘化处理和氧化处理。

[0074] 在另一优选实施方案中,使糖基材料顺序地经受以下处理:酸性水解、碱性水解、碘化处理和氧化处理。

[0075] 在另一优选实施方案中,使糖基材料顺序地经受以下处理:酸性水解、碱性水解、碘化处理、磷酸化处理和氧化处理。

[0076] (1) 酸性水解

[0077] 酸性水解可以以本领域中任何已知的方式进行。

[0078] 加入无机酸或有机酸而将糖基材料的 pH 调整至 1-2 以进行水解反应。水解反应在环境温度或环境温度以上的温度下,例如在 20 ~ 99°C 的温度下进行。

[0079] 反应时间可根据实际需要变化,例如 0.01-24 小时。反应器的压力为高于、等于或低于标准大气压。

[0080] 酸以基于糖基材料 4.0-15.0 重量 %,优选 5.0-10.0 重量 % 的量使用。

[0081] 用于酸性水解的无机酸和有机酸不受限制,并且可以为任何无机酸或有机酸。合

适无机酸的实例为硝酸、硫酸和盐酸，优选硝酸。合适有机酸的实例为柠檬酸和甲酸。

[0082] (2) 碱性水解

[0083] 碱性水解可以以本领域中任何已知的方式进行。

[0084] 加入无机碱或有机碱而将糖基材料的 pH 值调整至 7 以上，例如 9 ~ 12 以进行碱性水解。水解反应在环境温度或环境温度以上的温度下，例如在 20 ~ 99 °C 的温度下进行。

[0085] 反应时间可根据实际需要变化，例如 0.01~24 小时。反应器的压力为高于、等于或低于标准大气压。

[0086] 碱以基于糖基材料 2.0~50.0 重量%，优选 5.0~30.0 重量% 的量使用。

[0087] 用于碱性水解的无机碱和有机碱不受限制，并且可以为任何无机碱和有机碱。无机碱的实例为碱金属的氢氧化物、氨、碱金属的碳酸盐和碱金属的碳酸氢盐。优选的无机碱为氢氧化钠和氢氧化钾。合适有机碱的实例为三乙胺和异丙胺。

[0088] (3) 磺化

[0089] 糖基材料的磺化可直接或在将反应体系的 pH 调整至弱酸至碱性条件以后进行。

[0090] 磺化试剂与糖基材料在环境温度或者在高于环境温度的温度下，例如在 20~99 °C 的温度下反应以进行磺化。

[0091] 反应时间可根据实际需要变化，例如 0.01~24 小时。反应器的压力为高于、等于或低于标准大气压。

[0092] 磺化试剂以基于糖基材料的重量 0.1~12.0 重量%，优选 1.0~10.0 重量%，更优选 2.0~8.0 重量% 的量使用。

[0093] 用于磺化处理的磺化试剂不受限制，并可选自碱金属的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐；碱土金属如钙和镁的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐；亚硫酸铵、亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢铵；浓硫酸 ( $H_2SO_4 \geq 98\%$ ) 和三氧化硫 ( $SO_3$ )。优选的磺化试剂为亚硫酸钠和亚硫酸氢钠。

[0094] (4) 磷酸化

[0095] 磷酸化处理通过使磷酸化试剂与糖基材料在环境温度或者在高于环境温度的温度下，例如在 20~99 °C 的温度下反应而进行。

[0096] 反应时间可根据实际需要变化，例如 0.01~24 小时。反应器的压力为高于、等于或低于标准大气压。

[0097] 磷酸化试剂以基于糖基材料 0.1~5.0 重量%，优选 1.0~3.0 重量% 的量用于磷酸化处理中。

[0098] 适于磷酸化处理的磷酸化试剂可选自磷酸、多磷酸 ( $H_6P_4O_{13}$ ) 和碱金属的磷酸盐，例如磷酸二氢钠和磷酸二氢钾，优选磷酸。

[0099] (5) 氧化

[0100] 氧化处理可通过使氧化剂与糖基材料在环境温度或者在高于环境温度的温度下，例如在 20~99 °C 的温度下反应而进行。

[0101] 反应时间可根据实际需要变化，例如 0.01~24 小时。反应器的压力为高于、等于或低于标准大气压。

[0102] 氧化剂以基于糖基材料 0.2~8.0 重量%，优选 0.5~3.0 重量% 的量使用。

[0103] 用于氧化处理的合适氧化剂可选自过氧化氢、碱金属或碱土金属的过氧化物（例

如  $\text{Na}_2\text{O}_2$  )、次氯酸、碱金属或碱土金属的次氯酸盐如次氯酸钠和高锰酸钾, 优选过氧化氢。

[0104] 实施例

[0105] 制备实施例

[0106] 制备 9 批处理的糖基材料, 分别称为“TM-0”、“TM-1”、“TM-2”、“TM-3”、“TM-4”、“TM-5”、“TS-6”、“TG-7”和“CMS-8”, 并直接用作混凝土外加剂, 并在混凝土试验中评估它们的性能。

[0107] TM-0 根据 WO2005/110941A1 所述方法制备, 作为对照。TM-1、TM-2、TM-3、TM-4 和 TM-5 根据本发明方法制备并直接用作混凝土试验用的外加剂。

[0108] 另外, 还将蔗糖、葡萄糖和浓缩糖蜜发酵液 (CMS) 分别根据本发明方法处理, 所得产物分别称为“TS-6”、“TG-7”和“TCMS-8”。在合成以后, 它们也直接用作混凝土试验用的外加剂。

[0109] 需要指出在本申请上下文中, 糖基材料 (例如以下实施例中所用的甘蔗糖蜜、糖和 CMS, 不管它是液态还是固态) 的固体重量用作计算的基准。换言之, 其它试剂的用量基于所用糖基材料的固体重量确定。

[0110] 参照例 :TM-0 的制备

[0111] TM-0 为根据 WO2005/110941A1 所述方法制备的模拟 Molassperse 产品。为进行该实验, 将 500.0g 甘蔗糖蜜 (来自中国江西省宜丰县安宝建材有限公司, 下文相同) (固体含量 65.1%) 加入具有回流冷凝器和电动搅拌器的 1 升玻璃反应器中。在将 40.0g 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%) 在搅拌下加入反应器中以将糖蜜的 pH 范围调整至 1 ~ 2 以后, 将反应器加热至 75°C 并在该恒定温度下进行酸性水解处理 30 分钟。其后, 在 2 分钟内将 209.0g 氢氧化钠溶液 ( $\text{NaOH}$ , 32%) 加入反应器中以将 pH 调整至 10 ~ 11。由于其自发放热过程, 体系的温度可急剧地提高至约 90°C。碱化处理在 90~80°C 的温度下进行 30 分钟。最后, 在将反应混合物冷却至环境温度以后, 完成对糖蜜的处理。所得产物 TM-0 为具有良好流动性和固体含量为 52.9% 的茶褐色液体。

[0112] 实施例 1 :TM-1 的制备

[0113] TM-1 为采用一步磺化反应处理的糖蜜。首先将 500.0g 甘蔗糖蜜 (固体含量 65.1%) 加入 1 升玻璃反应器 (pH ~ 5.1, 在室温下) 中, 然后将 144.6g 新鲜无水亚硫酸钠的水溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 引入反应器中。其后将反应混合物加热至 90°C, 在该温度下进行磺化处理 60 分钟。最后, 在将反应混合物冷却至环境温度以后, 完成糖蜜的处理。所得产物 TM-1 为具有良好流动性和固体含量为 54.13% 的茶褐色液体。

[0114] 实施例 2 :TM-2 的制备

[0115] TM-2 的制备与 TM-0 相同, 不同之处在于磺化处理作为第三步骤引入。更具体而言, 将 500.0g 甘蔗糖蜜 (固体含量 65.1%) 加入 1 升玻璃反应器中, 其后在搅拌下引入 40.0g 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%)。在将反应温度提高至 75°C 并保持恒定以后, 进行酸性水解 30 分钟。其后, 将 209.0g 氢氧化钠溶液 ( $\text{NaOH}$ , 32%) 在 2 分钟内加入反应器中以将 pH 值调整至 10 ~ 11, 并在 90~80°C 的温度下进行碱化处理 30 分钟。然后将 72.3g 新鲜无水亚硫酸钠的水溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 引入反应器中, 并在约 75°C 下进行磺化处理 30 分钟。在将反应混合物冷却至环境温度以后, 完成处理程序。所得产物 TM-2 为具有良好流动性和固体含量为 50.2% 的茶褐色液体。

[0116] 实施例 3 :TM-3 的制备

[0117] 与 TM-2 相比,程序保持不变,不同之处在于  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的量为两倍。将 500.0g 甘蔗糖蜜(固体含量 65.1%)加入 1 升玻璃反应器中,其后在搅拌下引入 40.0g 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%)。在加热至 75°C 以后,进行酸性水解 30 分钟。其后将 209.0g 氢氧化钠溶液 ( $\text{NaOH}$ , 32%) 在 2 分钟内加入反应器中以将 pH 值调整至 10~11,并在 90~80°C 的温度下进行碱化处理 30 分钟。然后将 144.6g 新鲜无水亚硫酸钠的水溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 引入反应器中,并在约 75°C 下进行磺化处理 30 分钟。在将反应混合物冷却至环境温度以后,完成糖蜜的处理。所得产物 TM-3 为具有良好流动性和固体含量为 48.0% 的茶褐色液体。

[0118] 实施例 4 :TM-4 的制备

[0119] TM-4 的制备与 TM-0 相同,不同之处在于磺化和氧化处理分别作为第三和第四步骤引入。更具体而言,在第一步骤中,将 500.0g 糖蜜(固体含量 65.1%)和 40.0g 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%) 分别在搅拌下加入 1 升反应器中。在加热至 75°C 并保持恒定以后,进行酸性水解 30 分钟。在第二步骤中,将 209.0g 氢氧化钠溶液 ( $\text{NaOH}$ , 32%) 加入反应器中并在 90~80°C 的温度下进行碱化处理 30 分钟。在第三步骤中,将 144.6g 新鲜无水亚硫酸钠的水溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 引入反应器中并在约 75°C 下进行磺化处理 30 分钟。在第四步骤中,将 68.2g 稀过氧化氢水溶液 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6%) 缓慢地引入反应器中,并在 75~83°C 的温度(由于自发放热过程)下进行氧化处理 30 分钟。最后,在将反应混合物冷却至环境温度以后,完成处理程序。所得产物 TM-4 为具有良好流动性和固体含量为 46.8% 的茶褐色液体。

[0120] 实施例 5 :TM-5 的制备

[0121] 在该实验中,使用基于酸性水解、磺化、磷酸化和氧化反应的不同 4 步方法对糖蜜进行改性。在第一步骤中,将 500.0g 甘蔗糖蜜(固体含量 65.1%)和 40.0g 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%) 在搅拌下分别加入 1 升反应器中。在加热至 75°C 并保持恒定以后,进行酸性水解 30 分钟。在第二步骤中,将 85.0g 氢氧化钠溶液 ( $\text{NaOH}$ , 32%) 和 72.3g 新鲜无水亚硫酸钠的水溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 同时引入反应器中(体系的 pH 8~9)并在约 75°C 下进行磺化处理 30 分钟。在第三步骤中,将 37.65g 稀磷酸溶液 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 18.0%) 缓慢引入反应器中以将 pH 值调整至 ~6。在 75°C 下进行磷酸化处理 30 分钟。并在第四步骤中,将 68.2g 稀过氧化氢溶液 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6%) 缓慢引入反应器中,并在 75~85°C 的温度(由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入期间的放热过程)下进行氧化处理 30 分钟。最后,将反应混合物冷却至环境温度,完成糖蜜的处理。所得产物 TM-5 为具有良好流动性和固体含量为 47.9% 的茶褐色液体。

[0122] 实施例 6 :TS-6 的制备

[0123] 分析级固体蔗糖用作原料,并将它顺序地通过酸性水解、磺化和氧化处理。首先,将 100.0g 蔗糖溶于 150.0g 水中并将溶液转移至 1 升玻璃反应器中。然后将 12.3 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%) 在搅拌下加入反应器中(pH ~1)。当将反应溶液加热至 60°C 时,进行酸性水解 60 分钟。在通过加入 32% 氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ ) 溶液而将溶液的 pH 值调整至 6.0~6.5 以后,将 24.2g 新鲜无水亚硫酸钠溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 加入反应器中并在 60°C 下进行磺化 3 小时。最后冷却反应混合物并完成处理。所得产物 TS-6 为具有 40.02% 的固体含量的浅黄色溶液。

[0124] 实施例 7 :TG-7 的制备

[0125] 分析级固体葡萄糖用作原料并将它通过磺化和氧化的顺序反应而处理。首先将 100.0g 葡萄糖溶于 150.0g 水中并将溶液转移至 1 升玻璃反应器中。当温度上升至 60°C 时,

将 24.2g 新鲜无水亚硫酸钠溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%) 加入反应器中 ( $\text{pH} \sim 9$ ) 中, 并在 60°C 下进行磺化 2 小时。然后将 67% 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 缓慢加入反应器中以将 pH 值调整至 6 ~ 6.5。接着将 18.0g 过氧化氢溶液 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3%) 加入体系中, 并在 70°C 下进行氧化 2.0 小时。最后, 将反应混合物冷却至环境温度, 产物 TG-7 作为具有 35.1% 的固体含量的浅黄色溶液得到。

[0126] 实施例 8 :TCMS-8 的制备

[0127] 浓缩糖蜜发酵液 (CMS, 来自 Vedan Enterprise Corporation, 台湾, 中国) (固体含量 55.8%) 用作原料, 其为糖蜜的生物发酵副产物。CMS 的化学改性采用由酸性水解、磺化和氧化组成的方法。简言之, 将 583.3g CMS 和 40.0g 浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 67%) 引入 1 升玻璃反应器中。在搅拌下将反应原料加热至 80°C, 并在 80°C 下进行酸性水解 2 小时。其后使用 32% 氢氧化钾溶液 (KOH) 将反应体系的 pH 调整至 ~ 8 并引入 72.3g 新鲜无水亚硫酸钠溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17%)。在约 80°C 下进行磺化 16 小时。其后加入 68.2g 过氧化氢溶液 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6%), 并在 75~85°C 的温度 (由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入期间的放热过程) 下进行氧化 2.0 小时。最后, 将反应混合物冷却至环境温度, 并完成处理。所得产物 TCMS-8 为具有良好流动性和固体含量为 42.5% 的茶褐色液体。

[0128] 应用实施例

[0129] A :混凝土实施例

[0130] 混凝土试验条件

[0131] 两种木质素磺酸盐用作参照: 1) 木质素磺酸钙 (Ligno Ca, 来自吉林延边晨鸣纸业有限公司, 中国) 和 2) 木质素磺酸钠 (Ligno Na, 来自 KMT Lignin Chemicals (UK) Limited, 英国)。

[0132] 以上制备的 9 批处理的糖蜜试样 “TM-0”、“TM-1”、“TM-2”、“TM-3”、“TM-4”, “TM-5”、“TS-6”、“TG-7” 和 “CMS-8” 直接用作混凝土外加剂并在混凝土试验中评估。

[0133] 所有外加剂用量表示为基于胶凝材料的总重量, 外加剂溶液的固体含量的重量百分数。

[0134] 在实施例中, 胶凝材料由 3:1 (w/w) 比的水泥和粉煤灰组成。特别地, 胶凝材料: Onoda 水泥 (Grade P. II. 52.5, 来自中国南京) 和粉煤灰 (FA, 等级 2, 来自上海石洞口电车, 中国) 以 3:1 (w/w) 的比使用。在以下试验中, 胶凝材料以  $240\text{kg}/\text{m}^3$  混凝土的量使用。

[0135] 水 :自来水

[0136] 室温 : $22 \pm 1^\circ\text{C}$

[0137] 水 / 胶凝材料比 (W/B) 分别为 0.620、0.581 或 0.575

[0138] 砂 / 集料比 (S/A)=0.46

[0139] 混凝土混合机 :双轴式混合机

[0140] 混凝土块和坍落扩展度和空气含量根据中国国家标准 GB/T50080-2002 测量; 混凝土抗压强度根据中国国家标准 GB/T50081-2002 测量。凝结时间根据美国国家标准 ASTM C403/C403M-08 测量。

[0141] 混凝土可加工性通过初始坍落度和坍落扩展度 (单位: mm) 反映: 较大的数据表示较高的可加工性。

[0142] 混凝土坍落保持性通过在 5 分钟和 30 分钟时测量的坍落度之间的差额反映。一般而言, 较小的差额相当于较好的坍落保持性。

[0143] 水泥水合速度通过初凝时间和终凝时间反映。较长的凝结时间意味着由外加剂导致的较强缓凝效应。

[0144] 混凝土试验 1

[0145] 从坍落度（扩展度）、坍落保持性、空气含量、凝结时间和抗压强度方面评估 9 个试样，即 Ligno Ca、Ligno Na、未改性糖蜜（甘蔗糖蜜）、TM-0、TM-1、TM-2、TM-3、TM-4 和 TM-5，上述参数均被认为是混凝土应用中的重要性能。试验数据汇总于表 1 中。

[0146] (1) 混凝土坍落度和坍落保持性

[0147] 结果显示，与 TM-0 的数据对比，根据本发明方法得到的所有其它 TM 试样在 5 分钟和 30 分钟时的初始坍落度数据均得到有效改善，特别是 30 分钟时的坍落度显著改善，这意味着 5 分钟与 30 分钟时坍落度之间更小的差额。换言之，本发明试样实现显著改善的坍落保持性。

[0148] 特别地，与通过两步水解得到的 TM-0 相比，仅通过磺化处理得到的 TM-1 在 5 分钟和 30 分钟时均具有较高的坍落度，尤其是 30 分钟时的坍落度显著改善。同时，凝结时间与未改性糖蜜相比也显著缩短。

[0149] 并且，与参照 (Ligno Ca 和 Ligno Na) 相比，TM-3 和 TM-4 均提供非常可比的坍落度（扩展度）和坍落保持性性能，表明了根据本发明方法实现了令人满意的对水泥的分散能力。

[0150] (2) 空气含量

[0151] 所有批料在类似的空气含量水平下对比。为降低来自木质素磺酸盐的空气夹带，应降低额外的消泡剂。相反，糖蜜和处理糖蜜试样几乎不夹带空气。如表 1 中所反映的，所有批料的空气含量粗略地大约为 2.5% 左右。

[0152] (3) 凝结时间

[0153] 结果清楚地显示未处理糖蜜具有如此强的缓凝效应以致它几乎不能用作减水剂。在化学处理以后，缓凝效应控制的改善是明显的。尤其应当指出 TM-2、TM-3 和 TM-4 三个试样具有与 TM-0 相比愈加更短的凝结时间，因此它们与木质素磺酸盐的差距进一步降低。换言之，与 TM-0 相比，本发明试样在作为水泥外加剂的性能方面更接近木质素磺酸盐。

[0154] (4) 抗压强度

[0155] 一般而言，处理糖蜜不影响早期和后期抗压强度，3 天、7 天和 28 天强度在外加剂中都非常可比，但未处理糖蜜除外。

[0156] 混凝土试验 2

[0157] 在这一部分中，TM-3 在 3 个不同用量下与 Ligno Ca 对比。并且关注坍落度（扩展度）、坍落保持性、空气含量和凝胶时间之间的差别。试验数据汇总于表 2 中。

[0158] 从表 2 中可以看出，TM-3 具有与 Ligno Ca 相比非常相当的减水能力，因为 5 分钟和 30 分钟时的坍落度（扩展度）数据看起来类似或甚至更高。

[0159] 在相同用量下，TM-3 仍具有与 Ligno Ca 相比相对更强的缓凝效应，其反映在凝结时间数据。然而，如果在较低用量的 TM-3 与较高用量的 Ligno Ca 之间进行对比，凝结时间非常类似。例如，0.20% 用量的 TM-3 具有与 0.25% 用量的 Ligno Ca 可比的凝结时间。

[0160] 混凝土试验 3

[0161] 类似于混凝土试验 1，在 3 个未处理试样（蔗糖、葡萄糖和 CMS）与它们各自的化学

改进产物 (TS-6、TG-7 和 TCMS-8) 之间进行比较。它们对混凝土坍落度 (扩展度)、空气含量、凝结时间和抗压强度的影响在与混凝土试验 1 相同的实验条件下评估。

[0162] 外加剂用量设置恒定为 0.10%。

[0163] (1) 坍落度和坍落扩展度

[0164] 从表 3 中, 可注意到糖和糖衍生物具有一定程度地对水泥的分散性, 因为 5 分钟时的大多数试验坍落度数据比空白试验 (仅 80mm) 高得多。并且, 除 TS-6 外, 对处理的葡萄糖 (即 TG-7) 和处理的 CMS (即 TCMS) 而言, 实现了与它们的未处理原料相比减水能力的明显改善。与未改性蔗糖相比, 尽管 TS-6 的坍落度和坍落扩展度轻微降低, 可比的抗压强度下凝结时间显著缩短。

[0165] (2) 空气含量

[0166] 类似于上述讨论, 糖和糖衍生物不是混凝土中的空气夹带剂。

[0167] (3) 凝结时间

[0168] 可注意到, 与未处理蔗糖、葡萄糖和 CMS 相比, 对于 TS-6、TG-7 和 TCMS-8 实现了缩短的凝结时间。

[0169] (4) 抗压强度

[0170] 就 3 天强度而言, TS-6、TG-7 和 TCMS-8 提供与相应原料相比明显更高的值; 对于 7 天和 28 天强度, TS-6、TG-7 和 TCMS-8 与未处理原料非常可比。

[0171] B : 水泥研磨实施例

[0172] 上述 4 个糖蜜基试样分别用作各水泥助磨制剂的活性成分, 分别称为“G-1”、“G-2”、“G-3”和“G4”:

[0173] (1) 未处理甘蔗糖蜜, 固体含量 65.1%

[0174] (2) TM-0, 固体含量 52.9%

[0175] (3) TM-3, 固体含量 48.0%

[0176] (4) TM-5, 固体含量 47.9%

[0177] 水泥助磨制剂由 6% (固体重量) 糖蜜基材料、15 重量 % 乙二醇、7 重量 % Ligno Na、15 重量 % TEA 和 57 重量 % 水组成。

[0178] 在实施例中, 水泥原料由 95 重量 % 水泥熟料和 5 重量 % 石膏组成。

[0179] 水泥熟料 :

[0180] 水泥熟料材料由四川拉法基瑞安水泥珙县公司提供。石膏为天然的, 也由无锡建仪仪器机械有限公司提供。

[0181] 水泥研磨基本根据中国建筑材料标准 JC/T667-2004 在 98 升单鼓球磨机 (型号: SM-500, 厂商: Wuxi Jianyi Instrument&Machinery Co., Ltd. 380V, 48rpm(转每分)) 中进行。

[0182] 对于各研磨实验, 将 60kg 钢球研磨介质和 9kg 水泥原料 (由 8.55kg 水泥熟料和 0.45kg 石膏组成) 转移至球磨机中。其后将以上配制的各水泥助磨制剂 (分别“G-1”、“G-2”、“G-3”和“G4”) 与水泥原料以基于水泥原料的总重量 0.03% 液体重量的配制用量混合。

[0183] 作为对比, 不使用水泥研磨助剂进行空白试验。

[0184] 接通球磨机并开始研磨直至达到约定时间。随着时间消耗, 可计算磨机转数值

(时间 × 48rpm)。

[0185] 在研磨实验中,取出水泥试样用于布莱恩细度(Blaine Fineness)(cm<sup>2</sup>/g)测量,并使用布莱恩细度与磨机转数值之间的关系作为判断标准以评估研磨效率。即,在相同磨机转数下,布莱恩细度值越高,水泥颗粒越细。相应地,实现越高的水泥研磨效率。换言之,为实现相同的目标布莱恩细度,需要较少的转数,实现较高的水泥研磨效率。

[0186] 对于该轮循环,目标布莱恩细度值为 4000cm<sup>2</sup>/g。

[0187] 布莱恩细度根据美国国家标准 ASTM C204-07 测量。

[0188] 结果:

[0189] 从表 4 中可以看出,经受本发明方法的处理糖蜜实现水泥研磨效率的明显改善。特别地,G-3 和 G-4 优于 G-2 和 G-1。这显示经受本发明方法的处理糖蜜试样可用作通过研磨生产水泥的有效水泥添加剂。

[0190]

表1 在0.15重量%胶凝材料的相同用量下不同外加剂的性能评估

目标坍落度	混合比	试样	坍落度 (mm)			坍落扩展度 (mm)			空气 含量 %			凝结时间 (小时)			抗压强度 (MPa)		
			类型	用量, 重 量%	5 分 钟	30 分 钟	5 分 钟	30 分钟	5 分 钟	2.3	10.43	14.35	15.05	21.32	31.53	3 天	7 天
18cm	单轴式混凝土混合机A 混合: 180s W/B=0.62 S/A=0.46 C=240kg/m <sup>3</sup> FA=80kg/m <sup>3</sup> FS=150kg/m <sup>3</sup> CS=680kg/m <sup>3</sup> SS=300kg/m <sup>3</sup> LS=690kg/m <sup>3</sup>	空白	0	90	\	\	\	\	2.6	14.53	17.28	16.54	23.33	33.22	3 天	7 天	28 天
		Ligno Ca +消泡剂	0.15	185	135	300	220	2.6	14.53	17.28	16.54	23.33	33.22	3 天	7 天	28 天	
		Ligno Na +消泡剂	0.15	184	145	300	225	2.5	13.13	16.88	16.12	22.82	33.66	3 天	7 天	28 天	
		未改性糖 蜜	0.15	182	150	300	260	2.6	33.40	37.60	15.21	20.98	36.64	3 天	7 天	28 天	
		TM-0	0.15	175	85	285	\	2.5	18.43	22.02	16.46	24.26	35.26	3 天	7 天	28 天	
		TM-1	0.15	178	110	290	\	2.6	23.57	26.81	15.98	24.65	36.46	3 天	7 天	28 天	
		TM-2	0.15	180	100	275	\	2.6	18.32	21.73	16.34	24.36	35.62	3 天	7 天	28 天	
		TM-3	0.15	185	133	300	215	2.4	18.17	21.60	16.86	24.08	35.59	3 天	7 天	28 天	
		TM-4	0.15	185	150	315	235	2.7	17.43	20.43	16.47	24.68	34.60	3 天	7 天	28 天	
		TM-5	0.15	182	120	325	\	2.6	20.97	24.63	16.45	24.99	34.96	3 天	7 天	28 天	

注:

- W/B: 水/胶凝材料;  
 S/A: 砂/集料;  
 C: 水泥;  
 FA: 粉煤灰;  
 FS: 细砂(>0.2mm);  
 CS: 粗砂(2-5mm);  
 SS: 小石头(5-10mm);  
 LS: 大石头(10-20mm)

表 2 不同用量下外加剂的性能评估(外加剂的总量, 基于胶凝材料总重量)

目标坍落度	混合比	试样	坍落度 (mm)				坍落扩展度 (mm)	空气含 量/%	凝结时间 (小时)	抗压强度 (MPa)			
			类型	用量, 重 量/%	5 分 钟	30 分 钟				最终	3 天	7 天	28 天
18cm	单轴式混凝土混合机 A 混合: 180s W/B=0.62 S/A=0.46 C=240kg/m <sup>3</sup> FA=80kg/m <sup>3</sup> FS=150kg/m <sup>3</sup> CS=680kg/m <sup>3</sup> SS=300kg/m <sup>3</sup> LS=690kg/m <sup>3</sup>	Ligno Ca +消泡剂	0.15	185	135	300	220	2.6	14.53	17.28	16.54	23.33	33.22
		TM-3 Ligno Ca +消泡剂	0.15	185	133	300	215	2.4	18.17	21.60	16.86	24.08	35.59
		TM-3 Ligno Ca +消泡剂	0.20	188	139	310	228	2.6	16.32	21.18	17.02	25.71	36.89
		TM-3 Ligno Ca +消泡剂	0.20	192	143	323	232	2.5	20.84	25.06	17.58	26.23	37.02
		TM-3 Ligno Ca +消泡剂	0.25	193	144	325	235	2.8	19.32	24.91	17.34	26.30	36.65
		TM-3 Ligno Ca +消泡剂	0.25	198	148	330	240	2.7	24.54	29.62	18.12	27.00	37.68

[0192]

注：

W/B：水/胶凝材料；

S/A：砂/集料；

C：水泥；

FA：粉煤灰；

FS：细砂(&gt;0-2mm)；

CS：粗砂(2-5mm)；

SS：小石头(5-10mm)；

LS：大石头(10-20mm)

表 3 0.10 重量%(固体，基于胶凝材料)的相同用量下不同外加剂的性能评估

目 标 坍 落 度	混 合 比	试 样	坍落度 (mm)			坍落扩展度 (mm)	空 气 含 量 %	凝 结 时 间 (小时)	抗 压 强 度 (MPa)		
			用 量，重 量%	5 分 钟	30 分 钟				初 始	最 终	3 天
16cm	双轴式混凝土混合机 B 混合：90s W/B=0.575 S/A=0.46 C=240kg/m <sup>3</sup> FA=80kg/m <sup>3</sup> FS=150kg/m <sup>3</sup>	对照	0	80	\	\	2.3	9.23	13.23	16.80	23.66
		蔗糖	0.10	180	140	300	270	2.4	35.72	39.13	13.21
		葡萄糖	0.10	130	65	250	\	2.4	20.72	24.80	14.69
		CMS	0.10	155	70	270	\	2.7	23.50	26.68	13.65
		TS-6	0.10	172	129	295	230	2.4	19.01	22.30	17.32

[0193]

	CS=680kg/m <sup>3</sup>	TG-7	0.10	155	100	275	\	2.4	14.20	17.67	18.20	27.72	37.89
	SS=300kg/m <sup>3</sup>	TCMC-8	0.10	160	120	255	\	2.6	15.10	18.58	18.11	27.63	37.65
	LS=690kg/m <sup>3</sup>												

注:

W/B: 水/胶凝材料;

S/A: 砂/集料;

C: 水泥;

FA: 粉煤灰;

FS: 细砂(&gt;0-2mm);

CS: 粗砂(2-5mm);

SS: 小石头(5-10mm);

LS: 大石头(10-20mm)

[0194] 表 44 种含有不同糖蜜试样的研磨助剂的水泥熟料研磨试验

[0195]

编 号	配 制 剂	用 量 , %	磨机转数下的布莱恩细度(cm <sup>2</sup> /g)				
			4560 转	4704 转	4848 转	4944 转	5280 转
1	G1	0.03		3960	4028		
2	G2	0.03		3984	4058		
3	G3	0.03		3995	4066		
4	G4	0.03	3827	4002	4108		
5	对 照	0				3871	4046

[0196] 结果显示与现有产品相比,本发明改性糖基材料可用作净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的有前景的外加剂以及通过研磨生产水泥的水泥添加剂。当它用作净浆、灌浆、砂浆和混凝土应用的外加剂时,如所示,它更接近常规木质素磺酸盐,特别是在减水能力和缓凝效应控制方面,因此可用作混凝土应用中的一种新型减水外加剂。当它用作通过研磨生产水泥的水泥添加剂时,如所示,它具有与现有产品相比改善的分散性能,如反映在改善的水泥研磨效率。因此,它还可用作通过研磨生产水泥的一种新型水泥添加剂。