



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111848053 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(21) 申请号 202010777108.7 *C04B 18/08 (2006.01)*
(22) 申请日 2020.08.05 *C04B 22/08 (2006.01)*
(71) 申请人 湖北工业大学 *C04B 103/12 (2006.01)*
地址 430068 湖北省武汉市洪山区南李路
28号
(72) 发明人 杨进 杨明鉴 赵婧琪 贺行洋
苏英 郑正旗 王迎斌 陈顺
陈威 黄中辉
(74) 专利代理机构 武汉华强专利代理事务所
(普通合伙) 42237
代理人 温珊珊 王冬冬
(51) Int. Cl.
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 20/02 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂及其制备方法和应用,按重量份计,所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂主要由以下组分通过液相研磨工艺制得:粉煤灰:20-40份,水:130-170份,离子溶出剂:1.8-2.4份,表面改性剂:1.2-1.8份。所述的粉煤灰基纳微米晶核外加剂的制备方法为:将所述粉煤灰、离子溶出剂、表面改性剂和水混合后,研磨,即得所述纳微米粉煤灰晶核外加剂。将本发明方法制备得到的粉煤灰基纳微米晶核外加剂应用到混凝土预制构件中可以节约能源,提高混凝土早期强度,保持混凝土后期强度稳定,提高混凝土整体强度。

1. 一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂,其特征在于:按重量份计,所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂主要由以下组分通过液相研磨工艺制得:粉煤灰:20-40份,水:130-170份,离子溶出剂:1.8-2.4份,表面改性剂:1.2-1.8份;所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂主要由以下组分通过液相研磨所述离子溶出剂包括氢氧化钙,熟石灰和电石渣的混合物;所述氢氧化钙,熟石灰和电石渣的质量比为(1-1.2):1:(1-1.1);所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂的中值粒径为50-150nm。

2. 如权利要求1所述的一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂,其特征在于:所述表面改性剂包括聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂的混合物;所述聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂的体积比为(1.2-1.8):1,其中聚羧酸减水剂的固含为30-50%,脂肪族减水剂的固含为30-50%。

3. 如权利要求1所述的一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂,其特征在于:所述的粉煤灰为火力发电厂燃烧无烟煤和沥青质煤得到的,其中富含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,三者的质量分数占 70%以上, CaO 含量相对较少,且烧失量小于6%。

4. 如权利要求1-3任一项所述的一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂的制备方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

步骤1、取20-40质量份的粉煤灰,1.8-2.4份离子溶出剂,2.4-3.0份表面改性剂,水130-170份和300-400份的氧化锆研磨体同时倒入行星式球磨罐中,行星式球磨罐密封固定在行星式球磨机内以350-450的转速研磨,直至中值粒径150nm以下,筛分氧化锆后得到粉煤灰基纳微米外加剂A;

步骤2、将步骤1中的外加剂A加入水中制得粉煤灰基纳微米外加剂浆料B,所述水的用量为预制混凝土构件所需用水量减去粉煤灰外加剂A中的含水量;

步骤3、同时将步骤2中的浆料B添加到预制混凝土构件原料中,水胶比为0.5,其中每一立方米混凝土预制构件原料由以下各组分形成:水泥:300Kg;浆料B:155-160Kg;机制砂:780Kg;碎石:1080Kg;

步骤4、按步骤3中配方所述重量组分称取的水泥、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s,使得胶凝材料分布均匀,然后加入浆料B搅拌5-15min,得到混合料C;

步骤5、将混合料C进行布料,然后养护至强度达到要求,得到混凝土预制构件。

5. 如权利要求4所述的一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂的制备方法,其特征在于:所述步骤2中研磨体为氧化锆研磨体,其中氧化锆级规格为:小球直径为0.5-1.0mm,占总质量分数的50-100%;中球直径为1.0-3.0mm,占总质量分数的0-25%;大球直径为3.0-5.0mm,占总质量分数的0-25%。

6. 如权利要求1-3任一项所述的一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂,其特征在于:所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂在水泥基材料中的具体应用为:所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂的掺量为水泥胶凝材料的1%-7%。

一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于建筑工程材料的技术领域,具体涉及一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 建筑工业化的大力发展对预制构件的要求越来越高,现阶段对预制构件主要采用的方式有两种,一种是采用蒸汽养护的方式,但存在着能耗大等弊端,养护设备以及成本等方面也严重制约了蒸汽养护在预制构件中的应用,因此免蒸养早强混凝土成为了一大研究趋势。

[0003] 第二种是通过加入早强剂的方式,目前早强剂按照其化学成分可分成无机系、有机系和复合系三大类。传统早强剂以无机型居多如氯盐,采用工业原料,生产成本较高,且在使用时会受到限制,比如会加剧钢筋锈蚀;有机型早强剂如醇胺类也存在许多缺点,对掺量十分敏感,导致无法准确控制凝结时间而影响混凝土前期工作性;复合型早强剂采用多种早强剂进行复配,操作要求高,各单一组分之间或其组分与外加剂之间可能存在相互作用和影响,达不到预期效果甚至使外加剂失效。

[0004] 而近几年,许多业内研究者发现,通过在水泥混凝土中加入纳米粒子,能够促进水泥水化,显著提高水泥水化速度,从而提高混凝土的早期强度,如纳米二氧化硅等,但这类晶核类早强剂,制备工艺复杂,成本较高。

[0005] 如CN109534755A公开了一种预制构件专用低温蒸养混凝土及其制备方法,属于建筑材料技术领域,该发明采用多种外加剂,脱硫石膏、陶瓷微粉与甲酸钾复合而成的早强剂,制得25℃蒸养条件下的混凝土24h强度可达脱模强度(15MPa)。该发明需要用到使用蒸养工序,消耗大量能耗,加剧膨胀作用,影响后期强度,另外加入多种外加剂和复合早强剂会增加成本。

[0006] 如CN108249846A公开了一种免蒸养混凝土预制构件及其成型方法,属于建筑材料技术领域,该发明采用无机-有机复合早强剂和晶核型早强剂按一定比例添加到混凝土预制构件原料中来提高其早期强度,其中无机-有机早强剂中无机盐类早强组分由硫酸钠、碳酸钠、硝酸钙、亚硝酸钙中的至少2中复配而成,有机物类早强组分由甲酸钙、乙酸钙、甲醇、三乙醇胺中的至少2中复配而成,晶核型早强剂选用硅酸钠和硝酸钙复配而成,该发明的早强剂和早强剂需要多种物质复配而成,大大的增加了混凝土的成本。

[0007] 如CN109369088A公开了一种含有早强剂的免蒸养混凝土的配置方法,属于水泥及水泥混凝土外加剂技术领域,该发明早强剂与水泥粉料进行混合,之后加入砂、石、水进行拌和后,显著提升了早期强度,但其中早强剂由纯度95%以上纳米二氧化硅、纯度95%以上硫酸锂和聚羧酸减水剂组成,该发明中粒径50nm,纯度>95%的纳米二氧化硅制作成本高,制作的条件更苛刻,严重影响该早强剂的大规模应用。

[0008] 随着电力行业的发展,粉煤灰的排放量呈逐年递增的趋势。产量巨大的粉煤灰处

理不当,对环境会造成消极的影响。而粉煤灰中含有大量的氧化铝和二氧化硅,它们是具有开发利用价值的二次资源。利用粉煤灰的潜在活性开发了一种低成本性能优异的水泥早强剂,既能很好地提高水泥混凝土的早期强度,同时运用工业废弃物作为原材料,节约了成本。

发明内容

[0009] 为了克服现有技术中存在的不足和缺陷,本发明拟提供一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂,可以节约能源,提高混凝土早期强度,保持混凝土后期强度稳定,提高混凝土整体强度。

[0010] 本发明为解决现有技术中存在的问题采用的技术方案如下:

[0011] 一种适用于混凝土预制构件的粉煤灰基纳微米晶核外加剂,其特征在于:按重量份计,所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂主要由以下组分通过液相研磨工艺制得:粉煤灰:20-40份,水:130-170份,离子溶出剂:1.8-2.4份,表面改性剂:1.2-1.8份。

[0012] 所述离子溶出剂包括氢氧化钙,熟石灰和电石渣的混合物;所述氢氧化钙,熟石灰和电石渣的质量比为(1-1.2):1:(1-1.1)。

[0013] 所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂的中值粒径为50-150nm。

[0014] 所述表面改性剂包括聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂的混合物;所述聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂的体积比为(1.2-1.8):1,其中聚羧酸减水剂的固含为30-50%,脂肪族减水剂的固含为30-50%。

[0015] 所述的粉煤灰为火力发电厂燃烧无烟煤和沥青质煤得到的,其中富含SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃,三者的质量分数占70%以上,CaO含量相对较少,且烧失量小于6%。

[0016] 所述的粉煤灰基纳微米晶核外加剂的制备方法,将所述粉煤灰、离子溶出剂、表面改性剂和水混合后,研磨,即得所述纳微米粉煤灰晶核外加剂,其特征在于,具体包括如下步骤:

[0017] 步骤1、取20-40质量份的粉煤灰,1.8-2.4份离子溶出剂,2.4-3.0份表面改性剂,水130-170份和300-400份的氧化锆研磨体同时倒入行星式球磨罐中,行星式球磨罐密封固定在行星式球磨机内以350-450的转速研磨,直至中值粒径150nm以下,筛分氧化锆后得到粉煤灰基纳微米外加剂A;

[0018] 步骤2、将步骤1中的外加剂A加入水中制得粉煤灰基纳微米外加剂浆料B,所述水的用量为预制混凝土构件所需用水量减去粉煤灰外加剂A中的含水量;

[0019] 步骤3、同时将步骤2中的浆料B添加到预制混凝土构件原料中,水胶比为0.5,其中每一立方米混凝土预制构件原料由以下各组分形成:水泥:300Kg;浆料B:155-160Kg;机制砂:780Kg;碎石:1080Kg;

[0020] 步骤4、按步骤3中配方所述重量组分称取的水泥、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s,使得胶凝材料分布均匀,然后加入浆料B搅拌5-15min,得到混合料C;

[0021] 步骤5、将混合料C进行布料,然后养护至强度达到要求,得到混凝土预制构件。

[0022] 所述研磨步骤中研磨体为氧化锆研磨体,其中氧化锆级规格为:小球直径为0.5-1.0mm,占总质量分数的50-100%;中球直径为1.0-3.0mm,占总质量分数的0-25%;大球直径为3.0-5.0mm,占总质量分数的0%-25%。

[0023] 所述的粉煤灰基纳微米晶核外加剂在水泥基材料中应用:所述粉煤灰基纳微米晶核外加剂的掺量为水泥胶凝材料的1%-7%。

[0024] 本发明具有如下优点:

[0025] 1、本发明的纳米粉煤灰早强剂是以粉煤灰为原料,采用湿法研磨物理磨细,然后在液相研磨的基础上进行化学作用,加入离子溶出剂:Ca(OH)₂,熟石灰和电石渣,利用Ca(OH)₂,熟石灰和电石渣在水中形成钙离子、氢氧根离子,氢氧根离子能解聚粉煤灰中的二氧化硅和三氧化二铝,钙离子能和硅酸根离子形成C-S-H凝胶,在液相研磨的机械力作用下将粉煤灰颗粒进行超细化达到亚微米级别。一方面为水化硅酸钙的生长提供晶核和附着点,加快了水化硅酸钙的生长,另一方面超细的亚微米粉煤灰还起到了填充作用,降低了孔隙率,使孔结构更加密实。

[0026] 2、本发明为免蒸养混凝土的早强剂提供了一种新的方向,通过纳米晶核效应的早强剂,大大提高了粉煤灰的资源化利用率,提高粉煤灰产品的附加值,而且本发明采用液相研磨制备早强剂,可降低免蒸养混凝土早强剂的成本。

[0027] 3、本发明采用液相研磨方法制备纳米粉煤灰外加剂,制备工艺简单,制备过程易控制,在液相研磨过程中加入了离子溶出剂和表面改性剂,提高液相研磨效率,降低能耗,而且作用于粉煤灰的碱激发,可以进一步提高本发明纳米粉煤灰早强剂的效率。

[0028] 4、本发明的纳微米粉煤灰晶核外加剂,按胶凝材料的1%-7%外掺到C30预制混凝土中,12h抗压强度超过拆模强度(15MPa),28天强度继续增长;因此,纳微米粉煤灰基外加剂可以有效提高预制混凝土构件的早期强度,且不会引起后期强度倒缩。

具体实施方式

[0029] 下面通过实施例,对本发明的技术方案作进一步具体的说明:

[0030] 实施例中的采用的粉煤灰为武汉某电厂排放;水为自来水;水泥为普通硅酸盐水泥;根据武汉某实验基地配置的C30混凝土配比为基准。

[0031] 实施例1

[0032] 步骤1、取35质量份的粉煤灰,水150份和300份的氧化锆混合,其中小球、中球、大球比例为4:1:1,送入行星式球磨机内以400rps的转速研磨,并加入1.8份的离子溶出剂和2.4份的表面改性剂,研磨至中值粒径150nm,筛分氧化锆后得到粉煤灰基纳微米外加剂A;

[0033] 其中离子溶出剂为包括氢氧化钙,熟石灰和电石渣的混合物,质量比为1:1:1;表面改性剂包括聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂,质量比为1.2:1,聚羧酸减水剂的固含为35%,脂肪族减水剂的固含为35%。

[0034] 步骤2、将步骤1中的外加剂A加入水中制得粉煤灰基纳微米外加剂浆料B,所述水的用量为为预制混凝土构件所需用水量减去粉煤灰外加剂A中的含水量。

[0035] 步骤3、将步骤2中的浆料B添加到预制混凝土构件原料中,改水胶比为0.5,其中每一立方米混凝土预制构件原料由以下各组分形成:水泥:300Kg;浆料B:155Kg;机制砂:780Kg;碎石:1080Kg;

[0036] 应用到混凝土预制件中的具体方法如下:

[0037] 按步骤3中配方所述重量组分称取的水泥、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s,使得胶凝材料分布均匀,然后加入浆料B搅拌5-15min,得到混合料C,将混合料C进行布

料,然后养护至强度达到要求,得到混凝土预制构件。

[0038] 实施例2

[0039] 步骤1、取35质量份的粉煤灰,水150份和300份的氧化锆混合,其中小球、中球、大球比例为4:1:1,送入行星式球磨机内以400rps的转速研磨,并加入2.0份的离子溶出剂和2.8份的表面改性剂,研磨至中值粒径121nm,筛分氧化锆后得到粉煤灰基纳微米外加剂A;

[0040] 其中离子溶出剂为包括氢氧化钙,熟石灰和电石渣的混合物,质量比为1.1:1:1.1;表面改性剂包括聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂,质量比为1.2:1,聚羧酸减水剂的固含为35%,脂肪族减水剂的固含为35%。

[0041] 步骤2、将步骤1中的外加剂A加入水中制得粉煤灰基纳微米外加剂浆料B,所述水的用量为为预制混凝土构件所需用水量减去粉煤灰外加剂A中的含水量。

[0042] 步骤3、将步骤2中的浆料B添加到预制混凝土构件原料中,改水胶比为0.5,其中每一立方米混凝土预制构件原料由以下各组分形成:水泥:300Kg;浆料B:156Kg;机制砂:780Kg;碎石:1080Kg;

[0043] 应用到混凝土预制件中的具体方法如下:

[0044] 按步骤3中配方所述重量组分称取的水泥、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s,使得胶凝材料分布均匀,然后加入浆料B搅拌5-15min,得到混合料C,将混合料C进行布料,然后养护至强度达到要求,得到混凝土预制构件。

[0045] 实施例3

[0046] 步骤1、取30质量份的粉煤灰,水150份和300份的氧化锆混合,其中小球、中球、大球比例为4:1:1,送入行星式球磨机内以400rps的转速研磨,并加入2.4份的离子溶出剂和3.0份的表面改性剂,研磨至中值粒径50nm,筛分氧化锆后得到粉煤灰基纳微米外加剂A;

[0047] 其中离子溶出剂为包括氢氧化钙,熟石灰和电石渣的混合物,质量比为1:1:1;表面改性剂包括聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂,质量比为1.5:1,聚羧酸减水剂的固含为35%,脂肪族减水剂的固含为35%。

[0048] 步骤2、将步骤1中的外加剂A加入水中制得粉煤灰基纳微米外加剂浆料B,所述水的用量为为预制混凝土构件所需用水量减去粉煤灰外加剂A中的含水量。

[0049] 步骤3、将步骤2中的浆料B添加到预制混凝土构件原料中,改水胶比为0.5,其中每一立方米混凝土预制构件原料由以下各组分形成:水泥:300Kg;浆料B:160Kg;机制砂:780Kg;碎石:1080Kg;

[0050] 应用到混凝土预制件中的具体方法如下:

[0051] 按步骤3中配方所述重量组分称取的水泥、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s,使得胶凝材料分布均匀,然后加入浆料B搅拌5-15min,得到混合料C,将混合料C进行布料,然后养护至强度达到要求,得到混凝土预制构件。

[0052] 实施例4

[0053] 步骤1、取30质量份的粉煤灰,水150份和300份的氧化锆混合,其中小球、中球、大球比例为4:1:1,送入行星式球磨机内以400rps的转速研磨,并加入2.2份的离子溶出剂和3.0份的表面改性剂,研磨至中值粒径84nm,筛分氧化锆后得到粉煤灰基纳微米外加剂A;

[0054] 其中离子溶出剂为包括氢氧化钙,熟石灰和电石渣的混合物,质量比为1:1:1;表面改性剂包括聚羧酸减水剂和脂肪族减水剂,质量比为1.8:1,聚羧酸减水剂的固含为

35%，脂肪族减水剂的固含为35%。

[0055] 步骤2、将步骤1中的外加剂A加入水中制得粉煤灰基纳微米外加剂浆料B，所述水的用量为为预制混凝土构件所需用水量减去粉煤灰外加剂A中的含水量。

[0056] 步骤3、将步骤2中的浆料B添加到预制混凝土构件原料中，改水胶比为0.5，其中每一立方米混凝土预制构件原料由以下各组分形成：水泥：300Kg；浆料B：159Kg；机制砂：780Kg；碎石：1080Kg；

[0057] 应用到混凝土预制件中的具体方法如下：

[0058] 按步骤3中配方所述重量组分称取的水泥、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s，使得胶凝材料分布均匀，然后加入浆料B搅拌5-15min，得到混合料C，将混合料C进行布料，然后养护至强度达到要求，得到混凝土预制构件。

[0059] 对比例1

[0060] 对比例1为空白组，不加入纳微米粉煤灰基外加剂，配置C30混凝土原料由以下各组分形成：水泥：300Kg；粉煤灰：60Kg；机制砂：780Kg；碎石：1080Kg；水：165Kg；

[0061] 应用到混凝土预制件中的具体方法如下：

[0062] 按配方所述重量组分称取的水泥、粉煤灰、机制砂、碎石倒入混凝土搅拌机中干拌30s，使得胶凝材料分布均匀，得到混合料A，将混合料A进行布料，然后养护，得到混凝土预制构件。

[0063] 参照标准GB8076-2008对实施例1-实施例4、对比例1进行力学性能的测试，制备的为C30免蒸养混凝土，具体性能指标如表1。

[0064] 表1混凝土构件的抗压强度测试结果(单位:MPa)

[0065]

编号	12h	1d	3d	7d	28d
实施例1	15.2	18.6	23.6	36.3	47.2
实施例2	16.1	20.4	26.8	37.6	49.3
实施例3	17.4	24.8	30.2	42.8	53.6
实施例4	16.9	23.2	29.7	40.1	52.4
对比例1	5.1	7.9	21.7	33.3	43.5

[0066] 由表1可知，实施例1-4在掺入1%、3%、5%、7%的纳微米粉煤灰基外加剂后，混凝土强度大幅度提升；将实施例1-4与对比例1相比较，掺入纳微米粉煤灰基外加剂的混凝土在12h的强度从5.1MPa提升到15.2-17.4MPa，在掺量为5%、7%时强度分别达到了17.4MPa，16.9MPa，达到了国家规定的拆模强度(15MPa)。且掺入粉煤灰早强剂后，28d的强度仍然有所提升，不会影响后期强度。由此用粉煤灰作为原料制备粉煤灰基纳微米外加剂，应用到混凝土中效果显著，提高生产效率节约能耗，减少成本，从而促进水泥混凝土行业的可持续发展。

[0067] 本发明的保护范围并不限于上述的实施例，显然，本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变形而不脱离本发明的范围和精神。倘若这些改动和变形属于本发明权利要求及其等同技术的范围内，则本发明的意图也包含这些改动和变形在内。