



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104395263 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201380020185.6

(22)申请日 2013.04.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104395263 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(30)优先权数据

102012007396.8 2012.04.16 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/000869 2013.04.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/156852 DE 2013.10.24

(73)专利权人 铸铝实业公司

地址 阿联酋迪拜

(72)发明人 赖因哈德·法伊格

瓦黑德·艾哈迈德

默罕默德·卡希夫·纳齐尔

(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司

11225

代理人 朱梅 李维盈

(51)Int.Cl.

C04B 38/02(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

C04B 28/26(2006.01)

(56)对比文件

CN 87106360 A,1988.04.06,

US 2004/0259718 A1,2004.12.23,

审查员 陈胜尧

权利要求书3页 说明书7页

(54)发明名称

形成快速硬化的无机泡沫的方法

(57)摘要

本发明涉及一种形成快速硬化的无机泡沫的方法,所述方法基于下面两种组分的反应:a)具有同时建构和造孔性能的反应性粉末形式的固体组分,和b)碱金属硅酸盐(水玻璃)形式的液体组分,其中,所述反应性粉末包含下列必要成分:45-65重量%的氧化铝,10-20重量%的氮化铝,和5-15重量%的金属铝,所述碱金属硅酸盐具有1.0至2.2的氧化硅对金属氧化物的摩尔比,并且以粉末对液体组分为0.5至2的重量比混合所述两种组分来得到糊料,然后在小于10分钟的放热反应中从该糊料形成堆密度小于0.7g/cm³的泡沫体。

1. 一种形成快速硬化的无机泡沫的方法,所述方法基于两种组分的反应:

a)具有同时建构和造孔性能的反应性粉末形式的固体组分,和

b)碱性活化溶液形式的液体组分,其中所述碱性活化溶液为碱金属硅酸盐溶液,其特征在于:

所述反应性粉末包含下列必要成分:

45-65重量%的氧化铝,

10-20重量%的氮化铝,

5-15重量%的金属铝,并且

具有至少90重量%小于1mm的粒径,并且以粉末对液体组分为0.5至2的重量比混合所述两种组分来得到糊料,然后在小于10分钟的放热反应中由该糊料形成堆密度小于 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的泡沫体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述组分被混合最多5分钟。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述组分被混合最多1分钟。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其特征在于,所述组分在没有从外部供应热的情况下被混合,来得到糊料。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述组分在室温下被混合,来得到糊料。

6. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其特征在于,所述碱性活化溶液为水玻璃溶液。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述碱性活化溶液为氧化硅对金属氧化物的摩尔比为1.0至2.2的碱金属硅酸盐溶液。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末具有大于1的氮化铝对金属铝的重量比。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末具有至少90重量%小于 $300\mu\text{m}$ 的粒径。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末与具有1.16至1.26的 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 的摩尔比的液体钾水玻璃混合。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末和碱性活化溶液与选自包括偏高岭土、粉煤灰、炉渣、火山灰、水泥、石灰、石膏、砂子、玻璃纤维和矿物纤维的其他矿物原料组合使用。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,以调节混合物的糊料稠度所需的量进一步加入碱性活化溶液或水。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

16. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,作为所述反应性粉末,使用从铝渣回收的粉末。

17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,所述粉末为通过机械粉碎和分选从铝渣

回收的粉末。

18.一种用于根据权利要求1所述的方法通过与碱性活化溶液反应形成快速硬化无机泡沫的反应性粉末,其特征在于,所述反应性粉末包含下列必要成分:

45-65重量%的氧化铝,

10-20重量%的氮化铝,和

5-15重量%的金属铝,并且

具有至少90重量%小于1mm的粒径。

19.根据权利要求18所述的反应性粉末,其特征在于,氮化铝对金属铝的重量比大于1。

20.根据权利要求18或19所述的反应性粉末,其特征在于,所述粒径为至少90重量%小于300 μm 。

21.根据权利要求18或19所述的反应性粉末,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于10 m^2/g 。

22.根据权利要求21所述的反应性粉末,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于7.5 m^2/g 。

23.根据权利要求21所述的反应性粉末,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于5 m^2/g 。

24.根据权利要求18或19所述的反应性粉末,其特征在于,其从铝渣回收。

25.根据权利要求24所述的反应性粉末,其特征在于,所述粉末为通过机械粉碎和分选从铝渣回收的粉末。

26.从铝渣回收的粉末作为反应性粉末用于根据权利要求1所述的方法形成无机泡沫的用途,所述粉末包含下列必要成分:

45-65重量%的氧化铝,

10-20重量%的氮化铝,和

5-15重量%的金属铝。

27.根据权利要求26所述的用途,其特征在于,所述粉末作为反应性粉末用于形成轻质建筑材料。

28.根据权利要求26或27所述的用途,其特征在于,至少90重量%的所述粉末具有小于1mm的粒径。

29.根据权利要求28所述的用途,其特征在于,至少90重量%的所述粉末具有小于300 μm 的粒径。

30.根据权利要求26或27所述的用途,其特征在于,所述反应性粉末与碱性活化溶液形式的液体组分反应,来形成所述无机泡沫,其中所述碱性活化溶液为碱金属硅酸盐溶液。

31.根据权利要求26或27所述的用途,其特征在于,在所述粉末中,氮化铝对金属铝的重量比大于1。

32.根据权利要求26或27所述的用途,其特征在于,所述反应性粉末的BET表面积小于10 m^2/g 。

33.根据权利要求32所述的用途,其特征在于,所述BET表面积小于7.5 m^2/g 。

34.根据权利要求32所述的用途,其特征在于,所述BET表面积小于5 m^2/g 。

35.能够通过根据权利要求1至17中任一项所述的方法得到的无机泡沫。

36. 根据权利要求35所述的无机泡沫,其特征在于,所述无机泡沫用作轻质建筑材料。

37. 根据权利要求36所述的无机泡沫,其特征在于,所述轻质建筑材料为热绝缘或/和防火轻质建筑材料。

38. 根据权利要求35至37任一项所述的无机泡沫,其特征在于,所述无机泡沫以成品部件的形式存在。

39. 根据权利要求38所述的无机泡沫,其特征在于,所述无机泡沫以绝缘板的形式存在。

形成快速硬化的无机泡沫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种形成快速硬化的无机泡沫的方法,所述方法基于下面两种组分的反应:1)具有同时建构和造孔性能的反应性粉末形式的固体组分,和2)碱性活化溶液形式的液体组分。本发明进一步涉及通过与碱性活化溶液反应来制备快速硬化的无机泡沫的反应性粉末。

背景技术

[0002] 无机泡沫(矿物泡沫)被用作隔热、防火的轻质建筑材料。在制备绝缘板和修补工业炉的热绝缘时,泡沫的快速硬化有利于填充墙壁建造中的空洞。在现场处理中,只要有可能,使用仅需要混合两种组分的配方是有利的。对于工业炉的热绝缘,无机泡沫必须由提供耐高温性的组分构成。

[0003] 已知通过混合至少三种组分来制备地质聚合物泡沫形式的无机泡沫:

[0004] 1)反应性固体,其包含足够量的反应形式(灰烬、活性粘土、偏高岭土、火山灰、矿渣等)的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,

[0005] 2)碱性活化溶液,其包含(除了水之外)碱金属氢氧化物、碱金属硅酸盐、碱金属铝酸盐、碱金属碳酸盐和碱金属硫酸盐,单独或以它们的组合的方式,

[0006] 3)造孔组分(加入泡沫,与铝粉或过氧化氢发生产气反应)。

[0007] [A.Buchwald:What are geopolymers?Current state of research and technology,the opportunities they offer,and their significance for the precast industry.BFT International 72,No.7,2006,42-49]

[0008] 美国专利3,396,112描述了一种制备无机泡沫的方法,其使水与铝和干燥水溶性碱金属硅酸盐的颗粒混合物反应,所述混合物颗粒具有小于10目(2mm)的粒径,并且所述水含量构成总混合物的30至75重量%。所述碱金属硅酸盐与所述铝的重量比为15:1至1:9,并且所述碱金属硅酸盐的碱金属氧化物与二氧化硅的比为2:1至1:4。根据该专利的描述(第2栏第55-58行),可以使用市售的铝粉或其他形式的具有相应粒径的精细粉碎的铝,并且所述铝不必是纯的。也可以加入惰性填料,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和类似金属氧化物(第3栏第8-11行)。

[0009] 根据该专利的实施例1,通过如下方法生成了一种泡沫产品:将12.5g水搅拌到10g铝粉(粒径小于400目)和7.5g固体硅酸钠(摩尔比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:3.22$ 并且包含17重量%的水合水)的预制干混物中,15秒后开始生成氢,同时产生泡沫,并且几分钟后混合物固化,同时温度升至105℃。

[0010] 根据该专利的实施例2,描述了30g铝渣(具有70%金属含量和约100目的粒径)和70g硅酸钠(粒径约200目,摩尔比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$,不含水合水)的干混物,向该干混物中加入60g水,在30分钟内形成泡沫,然后在110℃干燥并硬化该泡沫3小时。

[0011] 美国专利3,784,385涉及耐火加气混凝土的生产,所述耐火加气混凝土具有高至1,200℃的耐热性,并由5种组分组成:

- [0012] 1)含有硅酸钠的粘结剂,
- [0013] 2)铬-铝矿渣形式的精细研磨的填料,当与上述粘结剂混合时相对于总重量的重量百分比为22至32%,
- [0014] 3)加入水,
- [0015] 4)精细研磨的高铝耐火材料,和
- [0016] 5)氢氧化钠和铝粉形式的发泡剂。根据该专利的描述(第2栏第67行至第3栏第16行),将所述混合物加热到38至42℃3至5小时,再在170至180℃在高压釜中处理10小时,最后在20℃再放置3天。
- [0017] 美国专利4,133,691描述了制备无机泡沫的方法,所述无机泡沫具有摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ 至 $10:1$,通过混合金属铝颗粒和由水溶性碱金属氧化物、碱金属氢氧化物或碱金属铝酸盐形成的碱性水溶液制备。
- [0018] EP 1 180 504 B1涉及一种用于粘结剂-建材的造孔固化加速剂,其包含50-90% Al_2O_3 、4-20% MgO 、0.5-15% SiO_2 、0.1-5% 氮化铝、0.1-10% 金属铝、0.1-15% 的烧失量,以及刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)和尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)形式的主要矿物成分,其中,所述金属铝颗粒被由氢氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)至 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的矿物过度改进所包覆,并且其中所述粉末具有至少90% 小于 $500\mu\text{m}$ 的粒径和至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面。所述添加剂从处理铝盐矿渣得到的残余物通过在400至1000℃的温度范围内进行热脱水和活化而制备。根据该专利的实施例5,试验6,将450g的“SEROX TK750”(粉末,在750℃热活化,具有 $45\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和3%的金属铝含量)与400g的液体水玻璃混合约1分钟。几分钟后,在浆料中开始产生气体,导致形成泡沫和体积增加,同时温度升至76℃。反应10分钟后,材料体硬化从而成为机械稳定的,具有 $0.63\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆密度。
- [0019] EP 0 576 254 A2涉及具有7-25%氮化铝和2-8%铝的反应性非金属产品,其通过洗出氯化物来处理铝渣和铝盐矿渣而制备(第2页第53-55行)。该专利描述了该产品的一个可能用途是用于生产耐火材料或磨料,但是没有描述用于形成无机泡沫。
- [0020] 已知反应性粉末“NOVAL”来自使用等离子体法处理金属含量为40-75%的铝渣(参见US 4 960 460 A),其包含53-65%的氧化铝、9-20%的氮化铝和5-12%的金属铝。已经描述了使用“NOVAL”用于生产铝酸钙、铝酸钠、铝酸镁尖晶石、电熔刚玉、矿物纤维,作为水泥补充剂以及作为喷砂介质,但是没有描述对于形成无机泡沫的可能适用性。
- [0021] [R.Breault,S.P.Tremblay,J.Lachance,Y.Huard:Market Opportunities for the ALCAN Plasma Dross Residues.Light Metals(1995)823-827]
- [0022] [R.Breault,D.Guay,G.Dubé,D.Legault,R.Morin,K.Annett,J.Bonneau:Aluminium Plasma Dross Treatment Process and Calcium Aluminate Production: Closing the loop with no residue.Light Metals(2000)1183-1194]

发明内容

[0023] 本发明的一个目的是提供一种形成快速硬化的无机泡沫的方法,基于两种组分的反应,所述无机泡沫在不到10分钟内硬化而得到稳定的泡沫体,而不需要额外供热来实现硬化,并且不需要干燥所述泡沫体。另外,所述无机泡沫应当具有提供高防火性的组成。本发明的另一个目的是提供用于形成快速硬化的无机泡沫的反应性粉末。

[0024] 所述目的通过一种形成快速硬化的无机泡沫的方法来实现,所述方法基于两种组分的反应:a)具有同时建构和造孔性能的反应性粉末形式的固体组分,和b)碱性活化溶液形式的液体组分,其中所述碱性活化溶液为碱金属硅酸盐溶液,所述反应性粉末包含以下必要成分:45-65重量%的氧化铝,10-20重量%的氮化铝和5-15重量%的金属铝,并且具有至少90重量%小于1mm的粒径,并且以粉末对液体组分为0.5至2的重量比混合所述两种组分来得到糊料,然后在小于10分钟的放热反应中由该糊料形成堆密度小于 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的泡沫体;所述目的通过一种用于通过与碱性活化溶液反应形成快速硬化无机泡沫的反应性粉末来实现,所述反应性粉末包含以下必要成分:45-65重量%的氧化铝,10-20重量%的氮化铝,和5-15重量%的金属铝,并且具有至少90重量%小于1mm的粒径;所述目的通过从铝渣回收的粉末作为反应性粉末用于形成无机泡沫的用途来实现,所述粉末包含以下必要成分:45-65重量%的氧化铝,10-20重量%的氮化铝,和5-15重量%的金属铝;以及所述目的通过能够通过所述方法得到的无机泡沫或轻质建筑材料来实现。

[0025] 因为一般而言不需要从外部供应热来固化无机泡沫,所以根据本发明的方法能够,优选地,在室温下进行,所述室温通常在 15°C 至 30°C ,更特别地在 18°C 至 25°C 的范围内。

[0026] 在现有技术中,在形成无机泡沫时总是仅考虑金属铝作为产气成分的效果。令人惊讶的是,已经发现,通过具有主成分45-65重量%氧化铝、10-20重量%氮化铝和5-15重量%金属铝并且优选具有比金属铝高的氮化铝含量的反应性粉末与液体碱金属硅酸盐的反应,在不到10分钟内并且不需要进一步干燥就可以形成稳定的无机泡沫体,所述无机泡沫体具有小于 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆密度。此外,高含量的氧化铝有利于所述无机泡沫的高防火性。通过X光衍射分析,可以看出,所形成的泡沫体的矿物组成仍然包含一些残留的未反应的金属铝,同时不再能够检测到氮化铝,因此,氮化铝已经几乎完全反应了。

[0027] 这些结果是出乎意料的,因为,根据US 3,396,112,实施例1,当使用纯铝粉与固体水玻璃反应并加入水时,在几分钟后泡沫形成和固化就完成了;但是,根据US 3,396,112,实施例2,当使用金属含量仍为70重量%的铝渣时,泡沫的形成已经花了30分钟。

[0028] 当使用根据本发明的在与液体碱金属硅酸盐反应进行同时建构和造孔的粉末时发现,发生了气体的快速产生和泡沫的固化,这据推测是基于除了产生的氢气(来自反应 $2\text{Al}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3+3\text{H}_2$)之外释放的氨气(来自反应 $\text{AlN}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3+\text{NH}_3$),以及相应的另外形成活性氢氧化铝凝胶,这加快了通过碱金属硅酸盐的聚合和凝固以地质聚合物的形式形成框架结构。

[0029] 例如,在以小于1mm的粒径部分的形式通过机械粉碎和分选从具有最低铝含量的铝渣中回收铝的过程中,可以得到具有建构和造孔性质的根据本发明的粉末,例如,以筛屑“CAI-ALON S-D”和滤尘“CAI-ALON B-H”(制造商:CAST ALUMINIUM INDUSTRIES,迪拜(Dubai),阿拉伯联合酋长国(United Arab Emirates);表1)的形式。从表1可以看出,本发明的上述粉末分别显示出2.2和 $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0030] 如上所述,作为根据本发明的反应性粉末,可以使用从铝渣回收的粉末,优选通过机械粉碎和分选(特别是通过筛选、过滤或风选)从铝渣回收的粉末。

[0031] 根据本发明,其他反应性粉末也是适用的,只要它们显示出根据本发明的性质,例如,根据US 4,960,460得到的“NOVAL”或根据EP 0 576 254 A2的非金属产品。

[0032] 根据本发明的反应性粉末的BET表面积(比表面积)优选小于 $10\text{m}^2/\text{g}$,更优选小于

7.5m²/g,更特别地小于5m²/g。根据代替了DIN 66131的ISO 9277(1995)(ISO 9277:1995;“Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method(使用BET法用气体吸附测定固体的比表面积)”)测定BET表面积。

[0033] 当然,所述反应性粉末和碱性活化溶液也可以和其他的矿物原料组合使用,例如偏高岭土、粉煤灰、炉渣、火山灰、水泥、石灰、石膏、砂子、玻璃纤维、矿物纤维,在必要时,以调节该混合物的稠度所需的量进一步加入碱性活化溶液或水来得到糊状稠度。

[0034] 本发明进一步涉及使用根据本发明的方法能够制造或已经制造的无机泡沫或轻质建筑材料。更特别地,这种泡沫或材料为热绝缘的或/和防火轻质建筑材料。

[0035] 根据本发明的无机泡沫或轻质建筑材料也可以存在为由其制成的成品部件(特别是绝缘板)的形式。

具体实施方式

[0036] 在随后的实施例1-6(表3)中,在塑料杯中以0.6至2的粉末对水玻璃的定量比将反应性粉末“CAI-ALON S-D”和“CAI-ALON B-H”与碱性活化溶液(基于钾水玻璃“SILIRIT M 110”(表2))混合,并通过使用勺子在室温下搅拌大约30秒成糊料。通过插入所述糊料中的温度计测量反应温度。在形成和固化发泡体以后,通过测量其重量和外形来测定其堆密度。

[0037] 结果显示,在实施例1-3的情况下,所述糊料的稠度是易于涂开的,并且泡沫的形成、固化和堆密度是最好的,也即,在1:1重量比的固体对活化溶液的混合比下。实施例4和6中的糊料的稠度相对较稀,以及实施例5中的糊料的稠度相对较稠,从而考虑到尽快地实现无机泡沫的形成以及考虑到获得具有尽可能低的堆密度的无机泡沫,最适合的固体和活化溶液的混合比被认为是在0.5至2的范围内。通过X射线衍射分析可以证实,所形成的泡沫体的矿物组成仍然包含一些残余金属铝,但是没有氮化铝,并且因此,与金属铝相反,氮化铝已经几乎完全反应了。

[0038] 表1:反应性粉末

[0039]

CAI-ALON S-D 筛屑 CAI-ALON B-H 滤尘			
Al ₂ O ₃	[%]	49.9	54.9
AlN	[%]	12.6	15.0
Al 金属	[%]	10.9	13.7
SiO ₂	[%]	9.6	5.3
MgO	[%]	4.9	5.3
CaO	[%]	3.3	1.4
Na ₂ O	[%]	0.8	0.4
K ₂ O	[%]	0.6	0.9
Fe ₂ O ₃	[%]	0.4	0.4
TiO ₂	[%]	0.5	0.3
F	[%]	0.7	2.0
Cl	[%]	1.3	0.5
N	[%]	4.3	5.1
C	[%]	0.7	0.2
水分 105℃	[%]	0.1	0.1
重量变化 1100℃	[%]	+7.7	+14.5
比表面积* [m ² /g]		2.2	3.4
颗粒 <300μm [%]		90	99
主要矿物组分			
刚玉		+++	+++
尖晶石		++	++
氮化铝		++	++

[0040]

金属铝	++	++
石英	+	+

* BET 表面积；使用 BET 法测定（ISO 9277）

[0041] 表2:碱水玻璃

类型: SILIRIT M 110
 供应商: Cognis GmbH, D-40551 Düsseldorf / 德国

	密度	[kg/cm ³] (20 °C)	1600 - 1700
[0042]	粘度	[mPas] (20 °C)	40 - 80
	K ₂ O	[%]	27.80 - 31.00
	SiO ₂	[%]	22.20 - 23.00
	重量比	[%SiO ₂ / % K ₂ O]	0.74 - 0.80
	摩尔比	[mol SiO ₂ / mol K ₂ O]	1.16 - 1.26

[0043] 表3:实施例

[0044]

实施例		1	2	3	4	5	6
CAI-ALON S-D	[g]	20	-	10	15	25	10
CAI-ALON B-H	[g]	-	20	10	-	-	10
SILIRIT M110	[g]	20	20	20	25	15	10
水	[g]	-	-	-	-	-	10
混合比							
固体：水玻璃		1	1	1	0.6	1.66	2
糊料的稠度		a)	a)	a)	b)	c)	b)

反应开始时的时间

[min]	1	1	1	1	1	4
-------	---	---	---	---	---	---

[0045]

最高温度	[°C]	126	132	126	130	110	93
固化	[min]	5	5	5	6	3	7
堆密度	[g/cm ³]	0.37	0.38	0.37	0.43	0.67	0.57

[0046] a)易于涂开

[0047] b)相对较稀

[0048] c)相对较稠