



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102917998 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201180013447. 7

(22) 申请日 2011. 01. 11

(30) 优先权数据

61/294, 017 2010. 01. 11 US

13/004, 303 2011. 01. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/020822 2011. 01. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/085365 EN 2011. 07. 14

(73) 专利权人 塞拉泰克有限公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 格伦·舒玛切尔

拉杰什库马尔·帕特尔

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

C04B 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5556458 A, 1996. 09. 17, 权利要求 1-20.

US 2006/0025312 A1, 2006. 02. 02, 权利要求 1-95.

US 4313763 A, 1982. 02. 02, 权利要求 1-49.

CN 1890192 A, 2007. 01. 03, 权利要求 1-24.

审查员 万红波

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

乳酸盐活化的水泥和活化剂组合物

(57) 摘要

本发明描述了一种水泥状组合物, 其中飞灰的粘结性质被精确控制。水泥状组合物基本上不含游离的强酸和强碱, 诸如柠檬酸 ($\approx \text{pH}2.2$) 和碱金属活化剂, 包括碱性氢氧化物 ($\approx \text{pH}12-14$) 和金属碳酸盐 ($\approx \text{pH}11.6$)。这些强化学品的使用使得在产品使用过程中产生酸碱反应。例如基于乳酸盐的活化剂可被用作反应促进剂来替代这些强化学品。硼化合物也可以用在组合物中作为阻滞剂。

1. 一种水泥状组合物,其包含:
煤炭飞灰基火山灰;和
基于乳酸的化学活化剂,其占所述水泥状组合物中的活化剂总重的 50 重量%以上;
其中所述化学活化剂为乳酸钾、乳酸钠、乳酸锂、乳酸钙或乳酸镁;其中所述水泥状组合物中基于乳酸的活化剂的总重占所述水泥状组合物总重的 0.1 至 30%,并且所述水泥状组合物基本上不含波特兰水泥。
2. 如权利要求 1 所述的水泥状组合物,其中,所述化学活化剂是 pH 中性乳酸盐。
3. 如权利要求 2 所述的水泥状组合物,其中,所述 pH 中性乳酸盐包含碱金属或碱土金属。
4. 如权利要求 1 所述的水泥状组合物,其中,所述水泥状组合物进一步包含化学阻滞剂。
5. 如权利要求 4 所述的水泥状组合物,其中,所述阻滞剂包括硼化合物。
6. 如权利要求 5 所述的水泥状组合物,其中,所述硼化合物选自由下列组成的组:硼酸、氧化硼、硼酸钠、四硼酸钠、硼酸钾和四硼酸钾、五水硼砂、以及十水硼砂。
7. 如权利要求 1 所述的水泥状组合物,其中,所述水泥状组合物基本上不含柠檬酸活化剂、碱金属活化剂和金属碳酸盐活化剂。
8. 如权利要求 1 所述的水泥状组合物,其中,所述基于乳酸的化学活化剂占所述水泥状组合物中的活化剂总重的 95 重量%以上。
9. 如权利要求 1 所述的水泥状组合物,其中,所述水泥状组合物的固化时间介于 2 小时和 24 小时之间。
10. 如权利要求 1 所述的水泥状组合物,煤炭飞灰基火山灰选自由 C 级飞灰、F 级飞灰、N 级火山灰及其组合组成的组。
11. 一种形成硬化的水泥组合物的方法,其包括:混合包含煤炭飞灰基火山灰和基于乳酸的化学活化剂的可水合的组合物,以形成硬化的水泥组合物,其中所述基于乳酸的化学活化剂占所述水泥状组合物中的活化剂总重的 50 重量%以上,其中所述化学活化剂为乳酸钾、乳酸钠、乳酸锂、乳酸钙或乳酸镁,其中所述水泥状组合物中基于乳酸的活化剂的总重占所述水泥状组合物总重的 0.1 至 30%,并且所述水泥状组合物基本上不含波特兰水泥。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中,所述化学活化剂是 pH 中性乳酸盐。
13. 如权利要求 12 所述的方法,其中,所述 pH 中性乳酸盐包含碱金属或碱土金属。
14. 如权利要求 11 所述的方法,其进一步包括将化学阻滞剂与包含煤炭飞灰基火山灰和所述化学活化剂的所述可水合的组合物混合。
15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述阻滞剂包括硼化合物。
16. 如权利要求 15 所述的方法,其中,所述硼化合物选自由下列组成的组:硼酸、氧化硼、硼酸钠、四硼酸钠、硼酸钾和四硼酸钾、五水硼砂、以及十水硼砂。
17. 如权利要求 11 所述的方法,其中,没有柠檬酸活化剂、碱金属活化剂和金属碳酸盐活化剂与包含煤炭飞灰基火山灰的所述可水合组合物混合以形成所述硬化的水泥组合物。
18. 如权利要求 11 所述的方法,其中,所述基于乳酸的化学活化剂占用于形成所述硬化的水泥组合物的活化剂总重的 95 重量%以上。

19. 如权利要求 11 所述的方法, 其中, 与所述基于乳酸的化学活化剂混合之后, 包含煤炭飞灰基火山灰的所述可水合组合物的固化时间大于 2 小时。

20. 如权利要求 11 所述的方法, 其中, 包含煤炭飞灰基火山灰的所述可水合组合物包含选自由 C 级飞灰、F 级飞灰、N 级火山灰及其组合组成的组中的火山灰。

21. 如权利要求 11 所述的方法, 其进一步包括将阻滞剂以介于 0.1wt% 和 40wt% 之间的浓度溶于包含所述化学活化剂的溶液中。

22. 如权利要求 11 所述的方法, 其进一步包括将阻滞剂以介于 0.1wt% 和 40wt% 之间的浓度溶于与所述化学活化剂分离的溶液中。

23. 如权利要求 9 所述的水泥状组合物, 其中, 所述组合物中氧化钙与氧化硅的摩尔比介于 1.2:1 和 1.4:1 之间。

24. 如权利要求 4 所述的水泥状组合物, 其中, 所述阻滞剂以介于 0.1wt% 和 30.0wt% 之间的浓度溶于活化剂的溶液中。

25. 如权利要求 4 所述的水泥状组合物, 其中, 所述阻滞剂以介于 10.0wt% 和 30.0wt% 之间的浓度溶于活化剂的溶液中。

乳酸盐活化的水泥和活化剂组合物

技术领域

[0001] 本发明公开了一类用于制造混和的水硬性水泥状材料、其混凝土及其灰泥衍生物的新型组合物,这些水泥状材料、其混凝土及其灰泥衍生物可用于基础建筑、修补、制造的混凝土制品、装甲、喷射和其它应用。这些材料中含钙工业副产物与化学活化剂、阻滞剂、结合促进剂和机械强度改进剂之间的反应可控。

背景技术

[0002] 具有火山灰性质的材料包含玻璃状的硅石和矾土,这种玻璃状的硅石和矾土在水和游离石灰的存在下与钙发生反应从而制成硅酸钙水合物和硅酸铝钙水合物。存在天然火山灰和工业火山灰二种形式。

[0003] 在工业工艺中生产的工业火山灰包括例如根据美国材料与试验协会 (ASTM) 规定 C618 所定义的 C 级飞灰和 F 级飞灰。在燃烧煤炭的过程中生产这些飞灰。它们由存在于煤炭中的无机、不可燃物质组成,这些物质在燃烧过程中熔合呈无定型结构。工业上生产的飞灰的等级取决于所用煤炭的类型及其化学组成。褐煤 (lignite) 或次烟煤 (subbituminous coal) 的燃烧通常生产 C 级飞灰。无烟煤 (anthracite) 和烟煤 (bituminous coal) 的燃烧通常生产 F 级飞灰。

[0004] 正如 ASTM C618 所定义,C 级飞灰的特性包括高于 F 级飞灰的石灰含量。C 级飞灰的石灰含量较高使得 C 级飞灰自硬化,而 F 级飞灰通常需要添加额外的石灰或水泥来形成水化的水泥状材料。

[0005] 天然火山灰的实例是 N 级火山灰。N 级火山灰是未加工的或经煅烧的天然火山灰,诸如一些硅藻土、蛋白石质燧石 (opaline chert) 和页岩;凝灰岩、火山岩灰 (volcanic ash) 和浮石;以及煅烧的粘土和页岩。

[0006] ASTM-C618 中进一步限定了 C 级火山灰、F 级火山灰以及 N 级火山灰的化学性质和物理性质,该标准公开的内容通过引用全文插入本文。

[0007] 已知通常在波特兰水泥的存在下将飞灰用在水泥组合物中。例如, Brook 等人的美国专利 5,556,458 要求至少 20% 的波特兰水泥。具体地, Brook 等人指出,在他们的组合物中需要波特兰水泥从而克服飞灰组合物初期强度低的缺陷。

[0008] Gravitt 等人的美国专利 4,997,484 以及 Hick 等人的美国专利 7,288,148 公开了一种没有波特兰水泥的飞灰水泥组合物,但该组合物依靠酸-碱反应体系利用柠檬酸 ($\approx \text{pH } 2.2$) 和碱性氢氧化物 ($\approx \text{pH } 12-14$) 或金属碳酸盐 ($\approx \text{pH } 11.6$) 的组合作用。但是 Gravitt 和 Hicks 的飞灰水泥组合物不具有许有水泥应用所需要的作业时间、强度、耐久性和硬度。

[0009] 美国专利申请 No. 12/017,956 (其内容通过引用全文插入本文) 描述了一种改进的水泥状材料,其包含火山灰粉末和 pH 中性活化剂 (具体为 pH 中性柠檬酸盐)。

发明内容

[0010] 本发明是基于下列发现：乳酸、乳酸酯以及乳酸盐的衍生物被用作火山灰水泥的水合活化剂时，出乎意料并令人惊讶地改善了水泥的塑性性能，例如坍落度保持性和可操作性。改善的坍落度保持性和可操作性允许工人进行表面修整操作以得到期望的质地，而不存在与柠檬酸盐活化剂或利用其他较长羧酸盐的活化剂的使用有关的时间限制。令人感兴趣的是，不是所有三碳羧酸都能产生乳酸盐的优点。特别地，发现丙酸（另一种三碳羧酸）盐不能产生乳酸盐活化的水泥的特征—改善的保持性和可操作性。如本文中所述，乳酸、乳酸酯或乳酸盐被用作主要的活化剂。在本文中使用时，短语“基于乳酸的化学活化剂”指的是乳酸活化剂、乳酸酯活化剂和乳酸盐活化剂。

[0011] 根据一些优选的实施方式，活化剂是乳酸的碱金属盐或碱土金属盐。此外，中和乳酸的其他形式可能是有利的。根据其他优选的实施方式，活化剂是乳酸钾、乳酸钠、乳酸锂、乳酸钙或乳酸镁。在一些实施方式中，水泥状组合物中可能存在其他活化剂。优选地，乳酸盐活化剂占水泥状组合物中活化剂总含量的 50 重量%以上，更优选地占水泥状组合物中活化剂总含量的 95 重量%以上。换句话说，相对于水泥状组合物中所有组合的活化剂的总重，非乳酸盐活化剂应该以小于 50 重量%的总量存在，优选小于 30 重量%，更优选小于 25 重量%。

[0012] 在一个实施方式中，水泥状组合物包含：煤炭飞灰基火山灰；基于乳酸的化学活化剂。化学活化剂可以是乳酸的 pH 中性盐。例如，化学活化剂可以包括乳酸钾、乳酸钠、乳酸锂、乳酸钙、或乳酸镁。pH 中性盐也可以包含碱金属或碱土金属。在一些实施方式中，水泥状组合物可以基本上不含柠檬酸活化剂、碱金属活化剂、和金属碳酸盐活化剂。

[0013] 此外，水状泥组合物可以进一步包含化学阻滞剂。例如，阻滞剂可以包括硼化合物，例如硼酸、氧化硼、硼酸钠、四硼酸钠、硼酸钾和四硼酸钾、五水硼砂、以及十水硼砂。基于可水合水泥的总重，水泥可以例如以 0.1–3.0 重量%的量包含硼酸盐或其他阻滞剂。

[0014] 水泥状组合物可以具有介于 30 分钟和 12 小时之间、大于 2 小时或甚至大于 12 小时的固化时间，而不会有害地影响最终的特征性能，例如在较宽的温度范围内（40° F 到 120° F）的机械性能。优选地，水泥状组合物具有小于 24 小时的固化时间。

[0015] 另一个实施方式是一种形成硬化的水泥组合物的方法，包括：混合包含煤炭飞灰基火山灰和基于乳酸的化学活化剂的可水合的组合物，以形成硬化的水泥组合物。该方法可以进一步包括：使化学阻滞剂与包含煤炭飞灰基火山灰和化学活化剂的可水合的组合物混合在一起。在一些实施方式中，该方法可以进一步包括将阻滞剂以介于 0.1wt% 和 40wt% 之间，更优选介于 0.1wt% 和 30.0wt% 之间，最优选浓度介于 10.0wt% 和 30.0wt% 之间的浓度溶于包含化学活化剂的溶液中。根据另一个实施方式，阻滞剂和 / 或其他化合物可以 0.1wt%–50wt% 的浓度存在于其他溶剂的单独溶液中。

[0016] 一种乳酸盐或更多种乳酸盐可以与其他已知的活化剂组合物使用，或者单一的乳酸盐或多种乳酸盐的组合可以用作唯一的活化剂。例如，乳酸钾可以用作唯一的活化剂。优选地，相对于水泥状组合物中所有组合的活化剂的总量，非乳酸盐活化剂以小于 40wt%、更优选小于 25wt% 的总量存在。硼化合物或其它传统的阻滞剂可以用在组合物中。

[0017] 本发明的水泥可以包含天然存在或人造的任意来源的火山灰材料，包括单独的或组合的稻壳灰、火山灰浮石、蛋白石和其他页岩、硅藻土、蛋白石质燧石、凝灰石、煅烧的粘土、C 级飞灰、F 级飞灰、N 级火山灰。水泥还可以包含其它添加剂，包括硅灰 (silica fume)、

铝酸钙、氧化镁、石灰、石膏、一种或多种来自硼化合物家族（例如硼酸盐、硼酸、氧化硼或硼砂）的阻滞剂、有机阻滞剂（诸如葡萄糖庚糖酸钠）、反应性粘土（诸如偏高岭土）、硅灰石、引气剂（AEA）、粘度改性剂（VMA）、增塑剂、乳胶、纤维（用于断裂韧性）、或收缩补偿添加剂（SRA）。在基础火山灰粉末是 F 级飞灰或 N 级火山灰的情况下，水泥包含一种或多种富钙材料，优选包含工业副产物，诸如水泥窑粉尘、石灰窑粉尘、炉渣和洗涤器灰。

[0018] 在一些实施方式中，火山灰粉末可基本上由 100% C 级飞灰组成。在其他实施方式中，基于可水合水泥的总重，可水合水泥或者可以包含例如 50-95 重量%的 C 级飞灰；或者基本上由 F 级飞灰组成，并且水泥可以进一步包含富钙材料添加剂；或者基于可水合水泥的总重，包含 0.5-50 重量%的 F 级飞灰；或者基本上由 N 级火山灰组成，并且水泥可以进一步包含富钙材料添加剂。根据另一个实施方式，火山灰粉末基本上由 C 级飞灰和 F 级飞灰组成，其中基于可水合水泥的总重，C 级飞灰以 50-100 重量%的量存在，F 级飞灰以 0-30 重量%的量存在。

[0019] 所公开的水泥可以单独使用，或者可以与其它水泥诸如波特兰水泥、炉渣水泥和其它类型的传统水硬性水泥共混。然而，为了显示本发明水泥出众的性质，本发明的水泥不需要存在其它水泥。因此，根据本发明的水泥可能基本上不含波特兰水泥。短语“基本上不含”指含量基于参照组合物的总重小于 1 重量%。水泥状组合物除了水泥以外还可以包含一种或多种填料。根据另一个实施方式，基于可水合水泥的总重，可水合水泥可以以小于 20 重量%、更优选小于 15 重量%、小于 10 重量%、小于 2 重量%的量包含波特兰水泥。在一些实施方式中，水泥可能包含硫酸盐或有机化合物。

[0020] 在一些实施方式中，水泥组合物具有如下令人意想不到的高尺寸稳定性、强度、硬度、作业时间、渗透性、耐硫酸盐性、耐冷冻-解冻性、碱-集料反应性的减缓以及 / 或易于控制的、宽范围的固化时间。根据另一个实施方式，灰泥、水泥浆或混凝土包含水硬性水泥，其中该水泥被基于乳酸的化学活化剂化学活化。

[0021] 根据另一个实施方式，可水合水泥包含：火山灰粉末；一种或多种 pH 中性活化剂；和阻滞剂，其中所述可水合水泥具有基于所述可水合水泥的总重 15%或更高、优选 20%或更高的以氧化物形式表示的钙含量，并且其中 pH 中性活化剂占所述可水合水泥中的活化剂总重的 50%以上；并且其中所述可水合水泥中波特兰水泥的含量基于所述可水合水泥的总重小于 20 重量%。

[0022] 根据另一个实施方式，水泥状组合物包含可水合水泥。该水泥可以包含例如：火山灰粉末；两种或更多种活化剂，其中至少一种为乳酸盐；和阻滞剂；以及一种或更多种集料填料。所述集料填料可以包括硅砂、天然砂、来自石料制造的人造细集料、底渣、炉渣、磨砂玻璃、回收的铸造用砂、回收的混凝土及其组合。

[0023] 根据其他实施方式，可水合水泥可以以小于所述可水合水泥中活化剂总重的 30 重量%、更优选小于 25 重量%的量包含碱金属和 / 或碱土金属活化剂。根据其他实施方式，可水合水泥可以以基于所述可水合水泥中活化剂总重小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 10 重量%、小于 5 重量%、小于 2 重量%的量包含碱金属和 / 或碱土金属活化剂。

具体实施方式

[0024] 本发明以前，通常认为为了提供大多数水泥应用所需要的强度和硬度需要进行高

温烧结（在波特兰水泥的情况下）或强酸-碱化学反应（在现有技术的火山灰水泥的情况下）。在这种流行的看法之后，本发明人发现通过使用 pH 中性活化剂（特别是柠檬酸盐）制成的水泥产品与波特兰水泥或者根据传统的酸碱活化剂化学反应制备的火山灰水泥相比具有出人意料出众的性质。

[0025] 在发现柠檬酸盐作为活化剂的优点之后，本发明人发现，乳酸、乳酸酯以及乳酸盐被用作火山灰水泥的水合活化剂时，出乎意料并令人惊讶地改善了水泥的塑性性能，例如坍落度保持性和可操作性。在本文中使用时，短语“基于乳酸的化学活化剂”指的是乳酸活化剂、乳酸酯活化剂和乳酸盐活化剂。

[0026] 改善的坍落度保持性和可操作性允许工人进行表面修整操作以得到期望的质地，而不存在与柠檬酸盐活化剂或利用其他较长羧酸盐的活化剂的使用有关的时间限制。有趣的是，还发现不是所有三碳羧酸都能产生乳酸盐的优点。特别地，发现丙酸（另一种三碳羧酸）盐不能产生乳酸盐活化的水泥的特征-改善的保持性和可操作性。

[0027] 本发明描述了一种水泥状组合物，其中，基于乳酸的化学活化剂被用作水合活化剂以产生改善的塑性性能，例如坍落度保持性和可操作性。活化剂在水和火山灰的存在下溶解或解离，以允许与火山灰的水合反应以均匀、良好受控的方式进行。硼化合物或其它传统的阻滞剂可以用在组合物中以减慢或调节水合反应。在柠檬酸盐允许固化时间在短至 10 分钟到 2 小时或更长的范围内的情况下，本发明的乳酸盐基活化剂允许固化时间在 30 分钟到 12 小时或更长的范围内，并且塑性性能无明显损失。本领域技术人员能理解的是，所述组合物可以被设计为具有任意期望的固化时间，包括介于 30 分钟和 12 小时之间，大于 2 小时，大于 4 小时和大于 6 小时。

[0028] 本发明的实施方式还可包含火山灰材料的组合，例如 C 级飞灰和 F 级飞灰二者。C 级飞灰的反应可以产生相当可观的热量，当铺筑该产品时这些热量可以导致初期收缩。这种收缩还导致裂纹和与基材分层。F 级飞灰含有很少或不含氧化钙 (CaO)，其与乳酸盐活化剂反应缓慢。因此，反应混合物中包含一些 F 级飞灰来调节反应，通过将坚固的、尺寸均匀的玻璃微球均匀地分布在整个混合物中来形成固体产物。此外，通过使用乳酸盐来调节热反应。该方法是通过控制向水合化合物的初始转化速率来完成。因此，尽管产生的总热量相同，实现水合的时间变宽，这允许以更可控的方式将热量消散在环境中。

[0029] 与用柠檬酸活化的水泥一样，用基于乳酸的化学活化剂活化的水泥材料与水的反应时优选包含氧化硅与氧化钙的摩尔比 (S : C) 为约 1 : 1 至约 1.8 : 1 (通常为约 1.1 : 1 至约 1.5 : 1) 的水合物。作为特定的实施例，S : C 摩尔比可以为约 1.2 : 1, 1.3 : 1 或 1.4 : 1。为了获得理想的 S : C 摩尔比，可以对含钙工业副产物（例如 C 级飞灰）与低钙或硅土工业副产物（例如 F 级飞灰）的相对量进行选择。

[0030] 原料

[0031] 根据本发明的水泥可以包含如下所述原料，以整个水泥组合物（不包括砂、石和其它填料）的重量百分比表示的用量计。术语“水泥”在本文中通常被用于指粘合剂组合物。术语“水泥状组合物”在本文中通常被用于指水泥（或粘合剂）和填料（例如砂、石等等）的组合。水泥状复合物通常包含约 5 至约 60% 的水泥。

[0032] 1) 天然或工业火山灰粉末。火山灰粉末的实例包括 C 级飞灰、F 级飞灰和 N 级火山灰。水泥状复合物可以包含 C 级飞灰作为高含钙的火山灰粉末。在一些实施方式中，C 级

飞灰在水泥中的含量在约 50 至约 98 重量%的范围内,在约 60 至约 95 重量%的范围内,或在约 70 至约 95 重量%的范围内。优选地,高含钙火山灰粉末中以氧化物 (CaO) 形式表示的钙含量高于约 22 重量%,并且在约 22 至约 30 重量%的范围内。如果 CaO 含量较低,那么可以添加额外的含石灰组分,诸如氢氧化钙、硝酸钙、亚硝酸钙、硫酸钙或碳酸钙。注意到,尽管本文主要描述采用 C 级飞灰作为高含钙的火山灰粉末,但是其它类型的含钙火山灰粉末(例如鼓风炉渣、水泥窑粉尘和石灰窑粉尘)也可以用在一些实施方式中部分或全部替代 C 级飞灰。

[0033] 水泥可以额外地或替代性地包含一种或多种含钙量相对较低或含硅量较高的火山灰粉末。优选地,水泥包含至少一种火山灰粉末,该火山灰粉末中以氧化物形式表示的钙含量小于约 22 重量%,更优选小于 15 重量%。在一些实施方式中,F 级飞灰的含量例如在约 0.5 至约 50 重量%的范围内,或者优选在约 1 至约 25 重量%的范围内,或者更优选在约 2 至约 15 重量%的范围内。尽管本文主要描述采用 F 级飞灰作为低钙火山灰粉末,但是其它类型的含钙量相对较低和/或含硅量较高的火山灰粉末(例如 N 级火山灰、火山岩灰、底渣、木灰、市政焚化炉渣、沸石等等)也可以用在一些实施方式中部分或全部替代 F 级飞灰。就含钙量较低的火山灰粉末构成大部分火山灰粉末组分这个方面来说,必须加入富钙材料以提供所需的钙含量。优选的富钙材料包括工业副产物,诸如鼓风炉渣、水泥窑粉尘、石灰窑粉尘和洗涤器灰。

[0034] 硅灰可以用水泥中以增加短期强度、长期强度、结合强度、弹性性能和/或热性能。硅灰存在时,其含量例如在约 0.5 至约 10 重量%的范围内,或者优选在约 1 至约 7 重量%的范围内。

[0035] 优选地,水泥中以氧化物表示的总钙含量为 20 重量%或更多。如果 CaO 含量较低,可以添加额外的含石灰组分(诸如氢氧化钙、硝酸钙、亚硝酸钙、硫酸钙或碳酸钙)以达到上述钙含量。

[0036] 铝酸钙可用于增强产物的短期强度发展。铝酸钙的含量可以例如在约 1 至约 25 重量%的范围内,或在约 5 至约 20 重量%的范围内。

[0037] 石灰 (CaO 或 CaOH) 添加物可用于增强产物的可操作性,充当收缩补偿剂并且/或者起到促进剂的作用。石灰的含量可以例如在约 0.1 至约 5 重量%的范围内。添加到组合物中的石灰的量取决于飞灰中所含石灰的量。

[0038] 硼酸盐可被用作强度增加阻滞剂。优选的硼酸盐包括一种或多种来自硼酸盐家族的阻滞添加剂,例如硼砂的含量可以在约 0.1 至约 10 重量%的范围内,或者优选在 0.1 至 3 重量%的范围内,或者更优选在 0.1 至约 2 重量%的范围内。还可以使用硼酸或者替代性地使用硼酸作为硼酸盐,其含量可以例如在约 0.1 至约 10 重量%的范围内,或者优选在约 0.1 至约 5 重量%的范围内,或者更优选在约 0.2 至约 1.7 重量%的范围内。可以额外地或者替代性地使用其它硼酸盐,诸如硼酸、硼酸钾、硼酸钠、四硼酸钾水合物和四硼酸钠水合物。这些硼酸盐可被添加以增加对现有基材的结合强度并且可以作为阻滞剂。除了硼酸盐之外或作为硼酸盐的替代,可以使用其它已知的阻滞剂(包括硫酸盐和有机化合物)。

[0039] 可以包括来自乳酸家族的一种或多种活化剂。例如,乳酸、乳酸酯、乳酸钾、乳酸锂、乳酸钠、乳酸钙或乳酸镁的含量相对于水泥的总重例如可以在约 0.1 至约 30 重量%的范围内,或者优选地相对于水泥的总重在约 2 至约 5 重量%的范围内。这些活化剂可以是

水泥中存在的唯一活化剂。或者,可以存在其它非乳酸盐活化剂,前提条件是乳酸盐活化剂占活化剂组分的 50%或更多。

[0040] 可用于替代或补充乳酸活化剂的其它 pH 中性活化剂的实例包括柠檬酸盐、马来酸、丙二酸、乙醇酸和其他羧酸以及这些酸的盐,包括但不限于硝酸盐、亚硝酸盐、氯化物、硫氰酸盐。

[0041] 其它成分包括例如反应性粘土(诸如偏高岭土)、硅灰石、引气剂(AEA)、乳胶、纤维(用于断裂韧性)、收缩补偿剂、粘度改性剂(VMA)和增塑剂。

[0042] 在一些实施方式中,本发明的水泥基本上不含波特兰水泥、炉渣水泥和其它类型的传统水泥。在其它实施方式中,本发明的水泥可以包含其它水泥,包括波特兰水泥,前提条件是这种其它水泥的含量相对于水泥的总重小于约 20 重量%,优选小于约 15 重量%,更优选小于 10 重量%。

[0043] 额外地或替代性地,实施方式可以基本上不含在其它类型的材料中使用的碱金属活化剂,诸如碱性氢氧化物($\approx$ pH 12-14)和金属碳酸盐($\approx$ pH 11.6)。额外地或替代性地,实施方式可以基本上不含柠檬酸($\approx$ pH 2.2)和/或其它酸。

[0044] 根据本发明的水泥状组合物除了水泥以外还可以包含一种或多种填料。根据一些实施方式,细集料(砂)的颗粒尺寸可以在细硅砂到天然或人造砂的范围内,从而符合 ASTM 规定。这些填料可以包括例如硅砂、天然砂、来自石料制造的人造细集料、底渣、炉渣、磨砂玻璃、回收的混凝土和/或回收的铸造用砂。填料的具体实例包括不同的等级的集料,诸如 C33 砂、NJ60 砂、C144 砂、#8 石、#57 石或其他。

[0045] 参考以下实施例更好地解释本发明,这些实施例意欲阐述在本发明所有范围内的具体实施方式

[0046] 实施例

[0047] 表 1a 和 1b 提供了使用乳酸盐活化剂的水泥混合物的实施例。表 1a 所列的混合物在 95° F 下制成并且在 72° F 下使用乳酸盐活化剂。表 1b 所列的混合物在 72° F 下制成。在表 1a 和 1b 中,灰泥组合物中所用材料的比例为:水泥 6.911b(包含活化剂)、C33 砂 10.801b、水 1.591b。这些部分混合 4 分钟,然后制备样品。所测灰泥具有下列适当的组成:

[0048]

C 级飞灰	~27.11 wt%
F 级飞灰	~4.13 wt%
阻滞剂	0.4 wt%到 1.25 wt%
活化剂	3.2 wt%到 10.0 wt%
C33 砂	66.7 wt%
总计	100 wt%

[0049] 调整 C 级飞灰与 F 级飞灰的总量,以产生活化剂/阻滞剂量的差异。

[0050] 在这些表中,提供了不同活化剂和阻滞剂的组成的重量百分比。乳酸盐活化剂由经中和的乳酸的 60wt%固体的溶液构成。该盐是钾基盐。阻滞剂是单一的工业级硼酸源,得自 Rio Tinto Corporation。

[0051] 从表 1a 和 1b 中可以看出这些乳酸盐混合物保持坍落度的能力。活化剂和阻滞剂的百分比是基于混合物中 C 级飞灰的百分比。在表 1a 和 1b 中,示出了根据 ASTM C 403 测定的乳酸盐对灰泥和混凝土的作业时间的保持性的作用。流动保持时间大于 2 小时(作业时间),并且通过测定每一个组合物的坍落度保持性和铺筑时间来确定。最终的固化时间为 2 小时到超过 9 小时,并根据 ASTM C403 通过耐穿刺性来测定。在 6 小时、8 小时、24 小时、7 天和 28 天时提供以 psi 计的水泥混合物的强度。

[0052] 在不同温度下评估活化剂(乳酸钾)和阻滞剂的变化以确定对将出现的坍落度或流动保持的影响(如果有的话)。由此,可以配制水泥以实现理想的性能。

[0053] 表 1a- 在 95° F 下制成的水泥混合物 - 在 72° F 下使用乳酸盐活化剂

[0054]

混 合 物 编 号	混合物的描述	流动保持 时 间 , min	最终固化 时 间 , min	6 小时	8 小时	24 小时	7 天	28 天
1	乳酸盐活化剂 5.8% 液体(4.32%固体), 阻滞剂 1.25%。实验室制备的乳酸盐活化剂	217	480	0	0	4387	6863	8775
2	乳酸盐活化剂 5.8% 液体(4.32%固体), 无阻滞剂(0%)。实验室制备的乳酸酯活化剂	迅速固化	迅速固化	未制得样品				
3	乳酸盐活化剂 6.33% 液体(3.8%固体), 阻滞剂 1.12%。	205	380	0	1041	4545	5982	8676
4	乳酸盐活化剂 6.33% 液体(3.8%固体), 阻滞剂 1.00%。	150	270	0	1917	4388	7167	8787
5	乳酸盐活化剂 6.33% 液体(3.8%固体), 阻滞剂 0.8%。	100	131	0	2448	4207	6503	7859
6	乳酸盐活化剂 6.33% 液体(3.8%固体), 阻滞剂 0.6%。	28	35	2121	2462	3319	5922	
7	乳酸盐活化剂 6.33% 液体(3.8%固体), 阻滞剂 0.4%。	6	12	2354	2629	3774	6006	
8	乳酸盐活化剂 3.33% 液体(2%固体), 阻滞剂 1.0%。	230	600	0	0	4493	7253	8981
9	乳酸盐活化剂 5% 液体(3%固体), 阻滞剂 1.0%。	220	373	0	966	4567	7748	8238
10	乳酸盐活化剂 6.33% 液体(3.8%固体), 阻滞剂 1.00%。	150	270	0	1917	4388	7167	8787
11	乳酸盐活化剂 8.33% 液体(5%固体), 阻滞剂 1.0%。	120	133	2035	2676	4296	6576	
12	乳酸盐活化剂 10% 液体(6%固体), 阻滞剂 1.0%。	70	91	2240	2871	3948	5995	

[0055] 表 1b- 在 72° F 下制成的水泥混合物 - 在 72° F 下使用乳酸盐活化剂

[0056]

混 合 物 编 号	混合物的描述	流动保持 时 间 , min	最终固化 时 间 , min	6 小时	8 小时	24 小时	7 天	28 天
13	乳 酸 盐 活 化 剂 3.33% 液 体 (2% 固 体), 阻 滞 剂 1.0%。	360	>540	0	0	1913	7833	8783
14	乳 酸 盐 活 化 剂 5% 液 体 (3% 固 体), 阻 滞 剂 1.0%。	300	498	0	0	3353	6184	8667
15	乳 酸 盐 活 化 剂 6.33% 液 体 (3.8% 固 体) , 阻 滞 剂 1.00%。	240	352	0	723	3681	6877	9182
16	乳 酸 盐 活 化 剂 8.33% 液 体 (5% 固 体) , 阻 滞 剂 1.00%。	180	225	547	919	3541	6605	
17	乳 酸 盐 活 化 剂 10% 液 体 (6.0% 固 体), 阻 滞 剂 1.00%。	70	130	858	1315	3493	5863	
阻 滞 剂 的 变 化								
18	乳 酸 盐 活 化 剂 6.33% 液 体 (3.8% 固 体) , 阻 滞 剂 1.00%。	240	352	0	723	3681	6877	9182
19	乳 酸 盐 活 化 剂 6.33% 液 体 (3.8% 固 体), 阻 滞 剂 0.8%。	160	176	845	1680	3498	6519	
20	乳 酸 盐 活 化 剂 6.33% 液 体 (3.8% 固 体), 阻 滞 剂 0.6%。	38	48	1630	1939	3363	5750	
21	乳 酸 盐 活 化 剂 6.33% 液 体 (3.8% 固 体), 阻 滞 剂 0.4%。	8	16	1618	1876	2944	5098	

[0057] 在表 2 中可以找到由乳酸盐活化剂制成的不同混凝土混合物。可以看出,混凝土的可操作性保持不变,从坍落度到固化时间没有损失。这些混凝土在不同温度下制备并且目标为不同的作业时间。

[0058] 表 2- 由乳酸盐活化剂制成的混凝土混合物

[0059]

实施例#	1	2	3	4	5	6	7	8
火山灰 A(%)	17.482	15.783	15.783	15.783	15.783	15.783	15.783	15.783
火山灰 B(%)	2.995	2.704	2.704	2.704	2.704	2.704	2.704	2.704
阻滞剂(%)	0.140	0.139	0.153	0.167	0.181	0.139	0.144	0.149
乳酸盐(%)	1.108	1.131	1.131	1.131	1.131	1.131	1.131	1.131
SRA(%)	0.153	0.115	0.115	0.115	0.115	0.000	0.115	0.115
C 33 砂(%)	25.397	30.224	30.224	30.224	30.224	30.224	30.224	30.224
#57 石(%)	50.614	50.892	50.892	50.892	50.892	50.892	50.892	50.892
水的百分比	4.666	3.364	3.363	3.542	3.362	3.602	3.370	3.370
混合温度	50	70	70	70	70	70	70	70
坍落度	4	4	3.75	6	4	6	4	3
铺筑时间			4:24	8:09	9:00			
作业时间		2:01	5:02	8:30		3:15	2:45	3:14
固化时间	1:00 未达到	2:30	5:56	>9:08	>9:19	3:56	3:01	4:29
注释			排水	排水	排水			
强度								
4 小时		395						
5 小时						330	450	
6 小时	824	550				460	510	370
7 小时						580	610	430
8 小时		575	485					
10 小时			580					
24 小时	1790	1800	1550	1180	1360	1800	1640	1490
48 小时		3280	2970	2610	3060	3150	3160	2960
3 天	2870	3940	3780	3740	3910			
5 天						4850	4620	4910
7 天	3660	5190	5180	4970	5180	5280	5020	5000
28 天		6240	6090	6350	6600	6330	6250	6260

[0060] 表 3 示出了针对各种混凝土设计的水泥设计的性能。在这些实施例中,水泥的配方如下所示:

[0061]

火山灰 A (C 级飞灰) wt% 82.08

火山灰 B (F 级飞灰) wt% 13.90

阻滞剂 (硼酸) wt% 0.903

活化剂 (乳酸钾 60%固体) wt% 3.119

[0062] 表 3- 基于乳酸盐的混凝土的强度和耐久性结果

[0063]

混合物类型		通用的混凝土		
混合物#		1	2	3
粘合剂含量/cy		600 lbs/cy	750 lbs/cy	900 lbs/cy
强度	24H	1120	2222	2424
	7D	3374	5453	5899
	28D	4831	6798	7310
弯曲强度	24H	188	244	291
	7D	450	563	562
	28D	553	647	685
劈裂强度	24H	181	307	371
	7D	439	481	625
	28D	658	669	660
MOE, 百万 psi	24H	2.42	2.92	2.58
	7D	4.96	4.89	4.81
	28D	5.52	5.24	5.18

[0064] 类似地,混凝土可以由具有已预先掺入活化剂溶液中的将阻滞剂的活化剂制成。已证明它们具有类似的提高的塑性性能。这在一些情况下为在远程场生产混凝土提供了方便,而不需要预先混合所有的组分。在表 4 中可以找到以这种方法制成的活化剂的实例。

[0065] 表 4- 含有阻滞剂的活化剂组合物

[0066]

	百分比				
组分	1	2	3	4	5
硼酸			18.0	18.0	25.0
乳酸钾	95.0	89.1	82.0		75.0
氢氧化钾				32.8	
乳酸				49.2	

[0067] 表 5 示出了由乳酸盐活化的水泥制成的混凝土的体积稳定性。它们的混凝土设计配比是表 3 中所示的那些。

[0068] 表 5- 表 1a 中混凝土的 ASTM C1565 收缩值

[0069]

样品 #	1	2	3	4	5	6	7	8
------	---	---	---	---	---	---	---	---

1 天	-0.001		-0.006	-0.003	-0.003	-0.003	-0.006	-0.006
2 天	-0.009		-0.010			-0.011	-0.009	-0.009
3 天	-0.016		-0.012	-0.005	-0.007		-0.011	
7 天	-0.020		-0.018	-0.014	-0.015	-0.021	-0.021	-0.020
14 天	-0.024		-0.022	-0.019	-0.024	-0.028	-0.025	-0.025
28 天	-0.029		-0.028	-0.024	-0.029	-0.030	-0.027	-0.029

[0070] 制造方法

[0071] 大面积产品（例如表 2 中的实施例 4）可以通过如下生产：在使用前将除活化剂以外的所有成分混合。然后，在需要混凝土开始反应的时刻，添加活化剂。一旦添加了活化剂导致最终固化的化学反应就开始了。根据具体混合确定最终固化前可作业时间的长短。

[0072] 作为实例，运输卡车可以在批料工厂装载实施例 4 的混合物。现在在混凝土不再能用之前，运输卡车具有 4-6 小时或更长的时间。在这个时间段的任意时刻，（最适于在建筑场地）可以添加活化剂（以液体或固体粉末形式），然后可以铺筑混凝土。这与波特兰水泥混凝土相比具有极大的优势，波特兰水泥混凝土从运输卡车在批料工厂装载时刻起通常具有 90 分钟的可接受作业时间。通过这种方法生产的混凝土的实例在表 6 中示出。

[0073] 表 6- 不同粘合剂的通用混凝土（乳酸盐基活化剂）的强度曲线

[0074]

混合物 编号	数据	最终固化时 间, min	压缩强度			
			24H	3D	7D	28D
8142	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 500 lbs/cy, W/C 0.400	7H:30 M	336	1670	2222	3102
8143	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 550 lbs/cy, W/C 0.349	7H:45M	435	2113	3020	3797
8144	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 600 lbs/cy, W/C 0.3155	8H	665	2790	3829	5080
8149	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 650 lbs/cy, W/C 0.2645	10H:30M	958	4386	5000	6105
8150	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 700 lbs/cy, W/C 0.2464	10H:45M	1339	4911	5877	6911
8151	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 750 lbs/cy, W/C 0.2227	11H	1415	5032	6205	7439
8157	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 800 lbs/cy, W/C 0.2096	10H:15M	2308	5707	6990	7776
8158	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 850 lbs/cy, W/C	10H	2453	5832	7066	8059
8159	ekkomaxx 混凝土, 具有乳酸钾 3.119%, 硼酸 0.9028%, 粘合剂 900 lbs/cy, W/C 0.192	10H	2692	6213	7259	8391

[0075] 可罐装混合的产品(例如表2中的实施例5和7)可以通过如下制造:在遥控操作下添加均匀的水泥、石和砂部分。含有促进剂和阻滞剂的水泥部分可以在高剪切搅拌机中与砂石混合。作为这种方法的选项,促进剂和阻滞剂可以以粉末形式或液体形式添加。

[0076] 本申请在本文和附图中公开了若干数值范围。所公开的数值范围实质上支持所公开数值范围内的任意范围或数值,即使精确的范围端点未在字面上记载在本说明书中,因为本发明在所公开的整个数值范围内都是可行的。

[0077] 上述说明使得本领域普通技术人员能够制造并使用本发明,并且在具体申请及其必要条件的上下文中表明了上述说明。对优选实施方式进行各种修正对于本领域普通技术人员来说是显然的,并且在未脱离本发明精神和范围的情况下可以将本文所定义的一般性原则应用到其它实施方式和应用中。因此,本发明并不限定为所示实施方式,其具有与本文所公开的原则和特征一致的最宽范围。最后,本申请中应用的专利和出版物的全文通过引用插入本文。