



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103874670 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201280040099. 7

C04B 7/345(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 16

C04B 28/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

11006757. 6 2011. 08. 18 EP

11008570. 1 2011. 10. 26 EP

12001488. 1 2012. 03. 05 EP

12002111. 8 2012. 03. 26 EP

12002342. 9 2012. 03. 30 EP

12003718. 9 2012. 05. 10 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/002976 2012. 07. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/023729 DE 2013. 02. 21

(73) 专利权人 海德堡水泥公司

地址 德国海德堡

(72) 发明人 F. 布勒雅恩 D. 施密特 M. 本哈哈

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C04B 7/32(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6113684 A, 2000. 09. 05,

US 6113684 A, 2000. 09. 05,

CN 101952216 A, 2011. 01. 19,

US 2002/0029726 A1, 2002. 03. 14,

N. Sherman. LONG-TERM BEHAVIOUR OF

HYDRAULIC BINDERS BASED ON CALCIUM

SULFOALUMINATE AND CALCIUM SULFOSILICATE.

《Cement and Concrete》. 1995, 第25卷(第1期),

审查员 李凡

权利要求书1页 说明书12页 附图11页

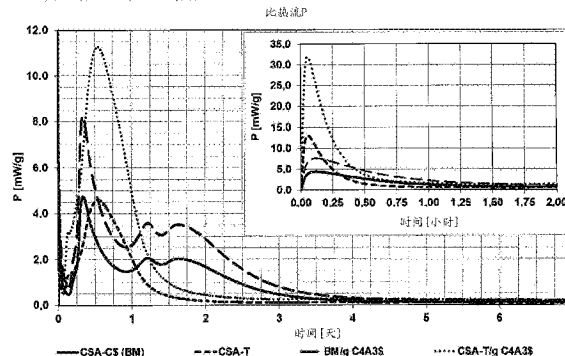
(54) 发明名称

制备硫硅钙石的方法

(57) 摘要

本发明涉及具有以重量计 20 至 95% 范围 C_5S_2 和以重量计低于 15% 的 $C_4(A_xF_{1-x})_3$ 的硫硅钙石熟料的制备, 以及硫硅钙石作为用于水硬性和 / 或潜在水硬性和 / 或火山灰型材料的添加剂的用途。

水泥熟料CSA-C8H18CSA-T的热流



1. 制备硫硅钙石熟料的方法, 其特征在于, 烧结至少含有 CaO 、 SiO_2 和 SO_3 源的生料混合物, 其中在烧结过程中在 900 至 1300°C 范围调节温度, 以使所述硫硅钙石-熟料具有以重量计 20 至 95% 范围的 C_5S_2 含量、以重量计 5 至 80% 范围的 C_2S 含量、和以重量计低于 15% 的 x 为 0.1 – 1 的 $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ 含量, 分别基于所述熟料的总重量计。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于所述生料混合物另外包含 Al_2O_3 源和 Fe_2O_3 源。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 通过将选自非金属和金属的物质的一种或多种杂质离子嵌入到晶体结构中使 C_5S_2 稳定化。

4. 根据权利要求3的方法, 其特征在于, 向所述生料中添加提供磷酸盐、氟化物、碱、硝酸盐和/或氯化物的材料。

5. 根据权利要求3的方法, 其特征在于, 烧结时的温度在 1100 – 1300°C 的范围。

6. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 调节 10 – $6000^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 范围的加热速率。

7. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 所述烧结时的温度在 900 – 1200°C 的范围。

8. 根据权利要求1–7之一的方法, 其特征在于, 除了 C_5S_2 和 $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ 而外, 所述熟料包含以重量计 0 – 30% $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{1-y})$, 其中 y 在 0.2 – 0.8 的范围, 以重量计 0 – 20% 反应性铝酸盐, 以重量计 0 – 25% 方镁石和以重量计 0 – 30% 次要相, 基于熟料的总量计, 其中所述相的含量合计为 100% 。

9. 根据权利要求8的方法, 其特征在于, 至少一种X射线无定形相/玻璃相以重量计 1 – 10% 的范围作为次要相存在。

10. 根据权利要求1–7之一的方法, 其特征在于, 将所述硫硅钙石熟料研磨至根据Blaine为 $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ – $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的细度。

11. 根据权利要求1–7之一的方法, 其特征在于, 将所述硫硅钙石熟料研磨至根据Blaine为 5000 – $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的细度。

12. 根据权利要求1–7之一的方法, 其特征在于, 将所述硫硅钙石熟料研磨至根据Blaine多于 $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的细度, 并且 3 – 99% 的所述熟料的相状态以X射线无定形形式存在。

13. 根据权利要求4的方法, 其特征在于, 所述烧结时的温度在 1100 – 1300°C 的范围。

14. 根据权利要求1或2或6之一的方法, 其特征在于, 所述烧结时的温度在 1050 – 1150°C 的范围。

15. 根据权利要求8的方法, 其特征在于, 至少一种X射线无定形相/玻璃相按以重量计 2 – 8% 的范围作为次要相存在。

16. 根据权利要求10的方法, 其特征在于, 所述细度根据Blaine为 $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ – $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

17. 根据权利要求11的方法, 其特征在于, 所述细度根据Blaine为 $7000\text{ cm}^2/\text{g}$ – $9000\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

18. 根据权利要求12的方法, 其特征在于, 5 – 50% 的所述熟料的相状态以X射线无定形形式存在。

19. 根据权利要求15的方法, 其特征在于, 至少一种X射线无定形相/玻璃相以重量计 3 – 5% 的范围作为次要相存在。

20. 根据权利要求3的方法, 其特征在于, 通过将选自卤素、碱金属和碱土金属, 以及过渡金属和准金属的物质的一种或多种杂质离子嵌入到晶体结构中使 C_5S_2 稳定化。

制备硫硅钙石的方法

[0001] 本发明涉及适合作为例如用于硫铝酸钙(铁酸盐)(贝利特)(CSA(F)(B))-熟料、-水泥和粘结剂的添加剂的硫硅钙石的制备。

[0002] 水泥的制备造成全球CO₂产量的相当大部分。近年来,全世界不断增长的水泥需求量(尤其是在发展中国家)以及用于原料、能源和CO₂证书的不断上升的成本导致熟料系数不断降低,例如通过添加石灰石粉、飞灰和粒化矿渣砂作为熟料替代材料。来自其它工业的副产品和废品的这种应用以及替代粘结剂的开发日益成为政治、科学和经济中的关注焦点。

[0003] 在全世界,在热能废物处置/能量生成、钢制备、贵金属提取等中生成巨大量的在下文中被称作工业副产物的材料。根据品质/组成/应用领域,可将其部分或全部再用于各种工艺和产品中,例如作为波特兰水泥(OPC)的熟料制备中的调节剂,作为混凝土添加剂以及作为沥青和混凝土的骨料等。

[0004] 但是,由于各种因素,例如缺乏均匀性(化学机理和矿物学)和有害物质成分(有机物、重金属等),工业副产物的使用并非没有问题的。尤其是OPC-熟料的下降的反应性/品质或水泥的不足的体积稳定性会导致大量的此类材料每年必须以巨大的花费堆放或用作料堆材料和堆放材料。此类材料的堆放也会遇到困难,例如浸出过程可能导致污染周边地区和水域/地下水。工业副产物的使用/处理因此构成主要挑战并且是尚未解决的问题。在将来,尽可能有效和可持续地利用资源是不可缺少的并在全世界具有意义。

[0005] 除替代水泥中的熟料和生料混合物中的原料外,还尝试找出其它水硬性粘结剂。这些包括硫铝酸钙-水泥和含有贝利特作为主要组分的水泥。

[0006] 使用水泥工业中常见的下列缩写:H-H₂O,C-CaO,A-Al₂O₃,F-Fe₂O₃,M-MgO,S-SiO₂和\$-SO₃。为了简化进一步描述,化合物通常以其纯形式标示,而没有明确陈述混合系列/杂质离子替代等,因为它们技术和工业材料中常规的。本领域任何技术人员理解,在本发明中具名提及的相的组成由于被各种杂质离子替代而可变,其取决于生料的化学机理和制备类型,其中此类化合物同样被本发明的范围涵盖并包括在纯相/化合物的说明中。

[0007] EP 1 171 398 B1 (DE 600 29 779 T2)描述了特定原材料在900至1200°C下烧结,以在炉中产生具有高浓度的晶体X = {(C, K, N, M)₄(A, F, Mn, P, T, S)₃(Cl, \$)}和晶体Y = {(C₂S)₃(CS)₃Ca(f, cl)₂}和/或晶体Z = {C₅S₂\$}的特殊熟料。将这些熟料与水硬性水泥或波特兰类型的水泥混合产生最终水泥组合物。

[0008] 令人惊讶地现已发现,相C₅S₂\$ (硫硅钙石,也被称作硫灰硅钙石或硫酸盐灰硅钙石)构成具有铝组分的体系中的显著反应相。在文献(参见例如,"Synthesis of Calcium Sulfo-aluminate Cements From Al₂O₃-Rich By-products from Aluminium Manufacture", Milena Marroccoli等人., The second international conference on sustainable construction materials and technologies 2010, "Synthesis of Special Cements from Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina", Belz等人, 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute 2005, "Fluidized Bed

Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements”, Belz G等人, 29th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute, 2006和“The Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash”, Jewell R.B等人, World of Coal Ash (WOCA) Covington, Kentucky, USA, 2007)中将相 C_5S_2 描述为低反应性的或惰性的并且是所不希望的。此外,通常指出避免这种“所不希望的相”的方法。在我们的实验过程中令人惊讶地证实,显著量的这种 C_5S_2 相在水合的前几天内已经反应并显著影响水合样品的相组成。

[0009] 硫硅钙石尤其适合作为水硬性粘结剂的添加剂,其中固化所需的铝可源自粘结剂或者部分或完全源自所添加的铝组分。硫硅钙石也可激发潜在水硬性和/或火山灰型材料的反应。

[0010] 将铝组分理解为具有高溶解度和/或高反应性的物质,例如可溶性碱金属-/碱土金属铝酸盐和铝盐(例如 $Na_2Al_2O_4$ 、 $K_2Al_2O_4$ 、硝酸铝、乙酸铝、氯化铝、甲酸铝、硫酸铝等)、反应性和/或无定形氢氧化铝、氧化铝氢氧化物、合成或天然火山灰(例如偏高岭土)、具有高 C_3A 和/或高 C_4AF 含量的波特兰水泥、矾土水泥、硫铝酸钙水泥等或它们的组合。但是,所述铝组分本身并非绝对必须表现出水硬性或潜在水硬性或火山灰型(凝硬性)特性。

[0011] 由硫硅钙石和潜在水硬性和/或火山灰型材料制备粘结剂打开了全新的市场、应用可能性并且能够显著降低 CO_2 的产生。

[0012] 因此,存在对制备硫硅钙石的有效、成本低廉且保护环境的方法的需求,并因此目的既是在于找到这样的方法。

[0013] 所述目的通过制备硫硅钙石熟料的方法得以解决,其中通过烧结包含至少一种 CaO 、 SiO_2 和 SO_3 源的生料混合物得到所述硫硅钙石熟料,其中如此调节烧结温度以使该硫硅钙石-熟料含有占熟料总重量的以重量计至少20%的 C_5S_2 。该硫硅钙石熟料可经研磨用作独立的粘结剂。优选将该硫硅钙石熟料与其它的水硬性和/或潜在水硬性和/或火山灰型材料组合使用,例如波特兰水泥, 飞灰, 矿渣砂, 退火粘土, 合成玻璃等。相应地,该硫硅钙石熟料可在研磨前或后与其它的物质混合形成粘结剂。

[0014] 在本发明的范围内,熟料是指通过在升高的温度下燃烧原料混合物而得并含有至少一种水硬性反应相的烧结产物。水泥是指在添加或不添加其它组分的情况下研磨的熟料。粘结剂或粘结剂混合物是指含有水泥和通常但并非绝对必要另外的细研磨组分的水硬混合物,其在添加水、任选掺合料和粒化石材后使用。

[0015] 熟料可以已含有所有必要和所需的相并在研磨成水泥后直接用作粘结剂。根据本发明,优选通过混合两种或更多种熟料和/或水泥获得粘结剂组合物,其中在研磨之前(或过程中)和/或在磨碎状态下和/或在粘结剂制备过程中进行混合。除非明确指定混合时间点,下列描述涉及在这方面不受限定的粘结剂(和水泥)。

[0016] 除非另行指明,“反应性”是指水硬反应性。

[0017] C_5S_2 之类的相例如主要以化学计量标示,但确切组成可偏离/改变。此外,来自卤素、非金属、碱金属和碱土金属以及过渡金属和准金属和金属的物质的各种杂质离子可嵌入到该相的晶体结构中。这些都适用于本发明的熟料。优选例如将磷酸盐、氟化物、硼、硝酸盐或氯化物还有钠和钾嵌入到 C_5S_2 的结构中,由此使其稳定(例如在 $>1200^{\circ}C$ 的较高温度

下)和/或更快速形成。可将磷酸盐和/或铁优选嵌入 C_4A_3 相中。杂质离子的嵌入会导致该相在热区中的形成速度提高,这又可能降低所需停留时间和/或会造成其定量增加。充当助熔剂和/或降低形成熔体所需的温度的那些物质,和/或促进形成熟料化合物(例如通过形成混合晶体和/或使相稳定)的那些物质在下文中被统称作矿化剂。

[0018] 如在熟料相的名称 $C_4(A_xF_{1-x})_3$ 中一样,名称 $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ 是指铝可以部分被铁代替,即 x 为0.1至1.0的数。通常主要存在铝,伴随混合少量的铁,但使用大量铁直到主要含量为铁也落在本发明的范围内。

[0019] 铁嵌入相 C_4A_3 中的证据是富铁相(例如 Fe_3O_4 、 C_2F 和 C_4AF)的定量减少、 C_4A_3 或 $C_4(A_xFe_{(1-x)})_3$ 相的增加以及峰强度的增加和晶格参数 c (Å) [晶系: 斜方晶系]从9.1610 [PDF-号: 01-085-2210, 硫酸(VI)六铝酸四钙 - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$, ICSD collection code: 080361, 由ICSD使用POWD-12++计算, (1997), 结构: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)]经过9.1784 [PDF-号: 00-051-0162, 硫酸氧化钙铝铁 - $Ca_4((Al_{0.95}Fe_{0.05}))_6O_{12}(SO_4)$, ICSD collection code: -, 主要参考资料: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1999)]增加至最高超过9.2000。也可以借助在Rietveld精修中通过各原子位置的占位不足(Unterbesetzungen)或混合占位(Gemischbesetzungen)确定占位系数来测定可能的混合晶体的形成。另一纯定性指标是有时熟料明显的颜色改变。熟料的颜色例如从栗褐色/赭褐色经绿褐色直至变成浅灰土色。

[0020] 有针对性地制备硫硅钙石或具有硫硅钙石作为至少一种主要组分的熟料或水泥的优点在于,可以在一个步骤中在通常900至1200°C,优选1050至1150°C的温度范围制备硫硅钙石或所述熟料。与制备含有 $Ye'elimit$ 作为主要相的熟料时的燃烧温度相比,这些低燃烧温度产生进一步的优点,即在本发明的熟料中可以有针对性地调整提高的镁/方镁石-含量(以重量计>2%)。由于所述低的燃烧温度,方镁石可以以反应性形式存在并有助于强度发展/水合。也可以根据原料混合物使用更高的燃烧温度,只要以高比例(优选为熟料的20至100%)形成硫硅钙石。

[0021] 可通过供应足量 CaO 、 SiO_2 和 SO_3 的原料的烧结制备 C_5S_2 。一方面,纯的或基本纯的原料,如碳酸钙或氧化钙、石英粉或微硅粉和硫酸钙适用于此目的。另一方面,大量天然的以及工业材料,例如但不限于石灰石、铝土矿、粘土/粘土石、煅烧粘土(例如偏高岭土)、玄武岩、橄榄岩、纯橄榄岩、熔结凝灰岩、碳酸岩、高和低品质(矿物学/玻璃含量、反应性等)的灰料/熔渣/矿渣砂、各种料堆材料、红泥和褐泥、天然硫酸盐载体、脱硫泥浆、磷石膏、烟气石膏、钛石膏、氟石膏等可以以适当的组合用作原料使用。保护范围还涵盖符合作为潜在原料的最低化学要求的未具名提及的物质/物质组。原料可以但不是必须进行预处理。

[0022] 硫硅钙石也作为矿物存在,但还没有可以以足够的量或纯度获得其的已知矿床,因此虽然可以使用“天然”硫硅钙石,但实际上不经济。通过烧结合适的原料进行制备是根据本发明优选的。

[0023] 用于制备本发明的硫硅钙石-熟料的原料以本身已知方式研磨至常见细度。2000至10000 cm^2/g ,优选3000至6000 cm^2/g ,特别优选4000至5000 cm^2/g 范围的细度特别合适。研磨细度主要取决于所用原料的类型和组成、燃料过程(在烧结区中的温度、停留时间等)

和粘结剂的所需性质以及可提供的技术可能性。

[0024] 如果该制备要得到尽可能纯的 C_5S_2 ，则选择除 CaO 、 SiO_2 和 SO_3 源外没有其它组分或只有很少其它组分的原料。在900至1200℃，优选1050至1150℃的温度范围内用石英粉和硫酸钙转化碳酸钙产生具有纯度>99%的 C_5S_2 。

[0025] 但是，为制备 C_5S_2 使用尽可能高比例的低成本和环境相容的原料是优选的。“环境相容”是指使用尽可能少的能量和/或保护天然原料和高品质废品和副产品。

[0026] 大约25%飞灰 FA1(见实施例)与大约45%石灰石K1、大约8%石英(Merck, p.a.)和大约20% MicroA(天然硬石膏)的反应产生具有>70%的 C_5S_2 含量的熟料，和在~8%偏高岭土、~58% K1、~23% MicroA和~10% SiO_2 的反应的情况中，实现>80%的纯度。

[0027] 这些原料的反应同样优选在900至1200℃，优选1050至1150℃的温度范围进行。不同于以形成 C_4A_3 为目的的相同原料在至少1200℃下的已知烧结，在此基本上形成硫硅钙石。

[0028] 可能的原料源是在准备阶段在高压釜中进行了处理的起始材料和/或具有(非常)小的颗粒-和晶体大小的起始材料。非常小的颗粒-和晶体大小是0.01-0.1 μm的大小，而小的颗粒大小是0.1-2 μm的大小。具有(非常)小的颗粒-和晶体大小的起始材料和/或它们的原混合物可以例如，但不限于，通过喷涂法、溶胶-凝胶法、甘油-硝酸盐法和/或聚合物-前体法制备。这种方法具有下述优点，即所述生料在低温(例如 900-1000℃)下就已经非常快地转化成所希望的熟料，以及根据调节的加热速率和由于小的颗粒-和晶体大小制成水硬高反应性熟料相。

[0029] 根据原料组成，尤其是由于矿化剂的存在，例如至1300℃的更高温度也能合适，例如当存在相关量的磷(如使用磷石膏时的情况)时。但是，不同于已知方法/熟料，本发明致力于形成硫硅钙石，因此针对其形成优化烧结温度。在这些温度下，除硫硅钙石外，可以产生更多的硅酸二钙的反应性多晶型物。与之相反，在现有技术中，针对 C_4A_3 的形成优化烧结温度，并且应该尽可能不形成硫硅钙石。

[0030] 相反，根据本发明，如此选择温度以形成尽可能多的硫硅钙石，如果原料含有 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 源，则将 $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ 的含量限制在少于20%，优选少于15%。尽管也可以使用含有更多 $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ 的熟料，但它的更高含量不利于硫硅钙石，并且相应更高的烧结温度也会不利地影响硫硅钙石的反应性。

[0031] 900℃至1300℃，优选1050℃至1150℃的温度范围应保持10分钟至180分钟，优选25分钟至120分钟，再更优选30分钟至60分钟的时间。为了在冷却过程中进一步形成所需的相，熟料可在900℃至750℃的范围经受5分钟至120分钟，优选10分钟至60分钟的时间。最后，或者也不通过在900℃至750℃的范围延迟冷却，而将熟料以已知方式快速冷却，以防止额外的相变。

[0032] 所述熟料的反应性例如可通过提高细度和/或 C_2S 的含量有针对性地，根据粘结剂的各种要求，进行调节或优化。这同样可通过将矿化剂添加到生料中，其中一部分至主要部分的硅酸二钙作为 C_2S 的α多晶型物和/或以混合晶体或掺杂“α” C_2S 的形式，例如在 P_2O_5 存在下作为钙-磷酸盐-硅酸盐 $[Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2]$ 存在。这有助于或导致形成至少一种熔体相(例如在 $CaO-SiO_2-CaSO_4$ -±矿化剂体系中或在 $CaO-Al_2O_3(Fe_2O_3)-SiO_2-CaSO_4$ -±矿化剂体系中的硅酸钙熔体相)。

[0033] 此外，令人惊讶地已发现加热速率以及使用矿化剂(例如 $Ca_3P_2O_8$ 、 CaF_2 、 K_2PO_4 、

Na_2PO_4 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 FeCl_3 、 MgCl_2 、 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 BaSO_4 ，等)对熟料的组成和反应相的量和含量有显著影响。高的加热速率，例如大于 $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ ，优选大于 $2000^\circ\text{C}/\text{min}$ ，尤其是大于 $3500^\circ\text{C}/\text{min}$ ，甚至在更高的温度下稳定了 C_5S_2 ，如同使用了矿化剂。通过将炉调节到所希望的目标温度，即将所述生料在相应温度下直接烧结来实现高的加热速率。在较低的加热速率下，除了硫硅钙石而外，更多地形成 $\alpha\text{C}_2\text{S}$ 的多晶型物以及 $\alpha\text{C}_2\text{S}$ 和矿化剂的混合晶体。

[0034] 熔体相的形成可通过选择加热速率、最高燃烧温度、冷却速率和/或矿化剂的添加有针对性地进行控制。

[0035] 根据本发明，包含 C_5S_2 作为主要组分的熟料或由其通过没有添加剂研磨得到的水泥以所示含量含有下列组分：

[0036] • C_5S_2 以重量计20至100%，优选30至95%，再更优选40至90%

[0037] • $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$ 以重量计0至80%，优选5至70%，再更优选10至60%

[0038] • $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ 以重量计0至< 15%，优选3至12%，再更优选5至10%

[0039] • $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ 以重量计0至30%，优选5至20%，再更优选8至15%

[0040] • 反应性铝酸盐 以重量计0至20%，优选1至15%，再更优选3至10%

[0041] • 方镁石 (M) 以重量计0至25%，优选1至15%，再更优选2至10%

[0042] • 次要相 以重量计0至30%，优选3至20%，再更优选5至10%，

[0043] 基于熟料/水泥的总量计，其中这些相的含量合计为100%。

[0044] 名称 $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$ 意味着这可以是 C_2S 的多晶型物及其混合物，其中反应性 α 多晶型物(例如 α 、 α'_L 、 α'_H)是优选的。优选包含以重量计至少5% C_2S 的 α 多晶型物，因为这些有利地有助于高的早期强度。

[0045] 通过将矿化剂添加到生料中，一部分至主要部分的硅酸二钙可以以作为掺杂“ α ” C_2S 的混合晶体形式，例如在 P_2O_5 存在下作为钙-磷酸盐-硅酸盐 $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 存在。这样的化合物同样落在反应性 $\alpha\text{C}_2\text{S}$ 多晶型物和本发明的范围内。取决于添加的量、加热速率等，可能存在的矿化剂同样可被嵌入例如 C_5S_2 的结构中。

[0046] 在 $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ 相中， x 在0.1至1，优选0.8至0.95的范围。在 $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ 相中， y 在0.2至0.8的范围，优选0.4至0.6的范围。

[0047] 反应性铝酸盐应被理解为例如，但不限于， C_3A 、 CA 和 C_{12}A_7 。

[0048] 次要相可以是例如，但不限于，碱金属/碱土金属硫酸盐、石英、尖晶石、橄榄石、辉石、黄长石系和镁硅钙石系的物质、磷灰石、硅磷灰石、钙磷硅酸盐、游离石灰、灰硅钙石、石英和/或X-射线无定形相状态/玻璃相的形式，比例为以重量计0至30%，优选2至20%，特别优选5至15%。熟料中的游离石灰含量以重量计低于5%，优选低于2%，特别优选低于1%。在一个优选实施方案中，该硫硅钙石熟料含有以重量计1至10%，优选2至8%，更优选3至5%的至少一种x射线无定形相/玻璃相。

[0049] 尤其包含x射线无定形相状态/玻璃相的硫硅钙石熟料迄今没有公开过，并且也未能在专利EP 1 171 398 B1中找到。

[0050] 含有 C_5S_2 作为主要相并单独制成的熟料的主要氧化物的含量包含下列范围：

[0051] • CaO 以重量计40至70%，优选45至60%，再更优选50至55%

[0052] • SiO_2 以重量计5至30%，优选10至25%，再更优选15至23%

- [0053] • SO_3 以重量计3至30%，优选5至26%，再更优选8至22%
- [0054] • $\Sigma (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 以重量计0至40%，优选5至30%，再更优选8至20%
- [0055] • MgO 以重量计0至25%，优选2至15%，再更优选5至10%，
- [0056] 基于熟料/水泥的总量计，其中这些含量的比例合计为100%。
- [0057] 迄今也尚未公开过有针对性地制备 C_5S_2 熟料、 C_5S_2 在较高温度下的稳定化、可能的提高的 $\alpha\text{C}_2\text{S}$ 的形成速率、硅酸二钙的混合晶体以及熟料中至少一种熔体相的形成和硫硅钙石熟料作为添加剂与反应性富铝体系在提高粘结剂的早期强度中的应用。这是全新的提高水硬性和潜在水硬性粘结剂体系的早期强度和/或耐久性的方法。
- [0058] 为制备水泥或粘结剂混合物，根据本发明制备的或可制备的硫硅钙石或富含硫硅钙石的熟料与一种或多种或所有待研磨的另外的粘结剂组分一起或单独地，与或不与额外的硫酸盐载体一起以本身已知的方式研磨至2000至10000 cm^2/g ，优选3000至6000 cm^2/g ，特别优选4000至5000 cm^2/g 的常见水泥细度(根据Blaine)。
- [0059] 作为硫酸盐载体特别适合的是碱金属-和/或碱土金属硫酸盐，优选以石膏和/或半水合物和/或硬石膏和硫酸镁、硫酸钠和硫酸钾的形式。因为在该反应进程中，硫硅钙石同样提供硫酸盐，所以也可以用少量的另外的硫酸盐载体或没有另外的硫酸盐载体得到易于加工的粘结剂。
- [0060] 含有主要相 C_5S_2 的熟料可以在合适的组成下(例如但不限于通过提高反应性铝酸盐和高铁酸盐的含量)用作独立的粘结剂。但是，更有利将其例如与波特兰-、硫铝酸钙(铁酸盐)(贝利特)-、铝酸钙-熟料-、水泥或-粘结剂合并成具有优化组成的粘结剂。
- [0061] 可将水硬反应性材料如铝酸钙、铝酸钙水泥、硫铝酸钙、硫铝酸钙水泥、地质聚合物水泥和/或潜在水硬性材料如燃烧过的油页岩、钙铝黄长石玻璃或者它们的组合添加到所述粘结剂中。具有水硬性或潜在水硬反应性组分的混合物对于获得可利用的水硬反应性不是必需的，相反，研磨成水泥的硫硅钙石通过与非水硬反应性铝源组合显示出所希望的水硬反应性。
- [0062] 该粘结剂优选还含有掺合料和/或添加剂和任选其它水硬活性组分。该添加剂可以是潜在水硬性、火山灰型和/或非水硬活性的(例如研磨的石灰石/白云石、沉淀 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、氢氧化铝 [例如无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$]、可溶碱金属铝酸盐 [例如 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$]、硅粉)组分。
- [0063] 该水泥或粘结剂混合物优选还含有一种或多种凝固-和/或硬化加速剂作为掺合料，其优选选自具有可利用的铝或在与水接触时释放例如以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶形式的铝的组分，例如，但不限于，可溶碱金属铝酸盐 [例如 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 等]、氢氧化铝(例如无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$)。此外，该水泥或粘结剂混合物可含有同样与具有可利用的铝的上述组分组合的一种或多种凝固-和/或硬化加速剂作为掺合料，优选选自锂盐和氢氧化锂、其它碱金属盐和碱金属氢氧化物和碱金属硅酸盐。
- [0064] 另外提高该溶液的pH值并因此提高 C_5S_2 的反应性的添加剂，例如碱金属铝酸盐和碱金属盐、碱金属硅酸盐和碱金属氢氧化物特别优选并可以以重量计0.1至10%，优选0.5至5%，再更优选1至2%的量加入。
- [0065] 更优选含有下列物质：混凝土液化剂和/或减水剂和/或缓凝剂，优选基于木质素磺酸盐、磺化的萘-、三聚氰胺-或酚甲醛缩合物，或基于丙烯酸-丙烯酰胺混合物或聚羧酸

酯醚,或基于磷酸化缩聚物、磷酸化烷基羧酸及其盐、(羟基)羧酸和羧酸盐、硼砂、硼酸和硼酸盐、草酸盐、磺胺酸、氨基羧酸、水杨酸和乙酰水杨酸、二醛。

[0066] 可以以极低能量消耗研磨含有 C_5S_2 的熟料,尤其是如果该熟料含有很少其它相,以便可以通过单独研磨或预研磨将其调节至含 C_5S_2 的熟料的更大细度,例如如果需要 C_5S_2 的更高反应性(更快反应/消耗)。如果这是特殊用途要求的,经研磨的产物可具有 d_{50} 小于20微米且 d_{90} 小于100微米,或 d_{50} 小于5微米且 d_{90} 小于20微米,或 d_{50} 小于0.1微米且 d_{90} 小于2微米的粒度分布。

[0067] 含有 C_5S_2 的熟料的强研磨可能导致该熟料的相状态(例如 C_5S_2)部分(通常3至20%)至几乎完全(>90%)是x射线无定形的。这伴随着反应性的显著提高并允许配制新型的高反应性粘结剂体系。

[0068] 在本发明的水泥或含有其的粘结剂的加工过程中,0.2至2的水/粘结剂值是合适的,优选为0.3至0.8,特别优选0.45至0.72。

[0069] 根据可利用的原料或熟料的品质和组成,可以使用独立的组分或组分混合物制备粘结剂。

[0070] 用根据本发明制备的硫硅钙石(熟料)得到的水泥或由其制成的粘结剂混合物的另一优点是在水合过程中形成不同相(例如钙矾石 $[AF_t]$ 、单相 $[AF_m]$ 、金属-金属羟基盐 $[LDH]$ 等),它们可以将各种重金属以及其它有害物质(例如氯化物等)嵌入其结构中并因此永久固定它们。

[0071] 基于下列实施例解释本发明,但并非意在限于所述的具体实施方案。除非另行指明或除非文中强制作出相反的规定,百分比基于重量;如有疑问,基于该混合物的总重量。

[0072] 本发明还涉及优选实施方案的所有可能的组合,只要它们不相互排斥。与数值数据相关的术语“大致”或“大约”包括至少高或低10%的值,或高或低5%的值,在任何情况中包括高或低1%的值。

实施例

[0073] 在表2中,基于它们的氧化型主要成分及其研磨细度表征用于进行下述实施例的原料。同样给出在1050°C下退火后的重量损失。表3显示所用工业副产物的矿物学相组成。

[0074] 表2: 所用原料的基本组成(RFA)

[0075]

原料		石灰石	飞灰	硫酸盐载体	Al Korr.	偏高岭土
样品		K1	FA1	MicroA	Al(OH) ₃	MK
RFA	单位					
GV 1050°C	%	43.09	0.82	4.64	34.64	1.91
SiO ₂	%	1.53	28.50	4.17	0.00	48.00
Al ₂ O ₃	%	0.35	12.50	1.36	65.36	41.60
TiO ₂	%	0.03	1.05	0.04	0.00	
MnO	%	0.01	0.18	0.00	0.00	
Fe ₂ O ₃	%	0.19	5.18	0.37	0.00	1.80
CaO	%	54.50	37.40	37.40	0.00	5.70

MgO	%	0.22	4.81	1.82	0.00	0.10
K ₂ O	%	0.04	0.28	0.28	0.00	0.95
Na ₂ O	%	0.00	0.07	0.06	0.00	
SO ₃	%	0.01	7.71	49.80	0.00	
P ₂ O ₅	%	0.01	1.27	0.00	0.00	
总计		<u>99.98</u>	<u>99.77</u>	<u>99.94</u>	<u>100.00</u>	<u>100.06</u>
无定形	%	/	38.0	/	/	>95
密度	g/cm ³	2.64	2.82			2.54
根据Blaine的研磨细度	cm ² /g	3350	4380			

[0076] 表3: 所用飞灰FA1的矿物相组成(根据Rietveld的QXRD)

[0077]

矿物	单位	
石英	重量%	11.5
方石英	重量%	0.4
游离石灰	重量%	9.3
方镁石	重量%	2.8
硬石膏	重量%	10.4
钙铝黄长石	重量%	6.3
镁硅钙石	重量%	4.9
磁赤铁矿	重量%	1.2
赤铁矿	重量%	0.9
Ye'elimite	重量%	3.1
C ₂ S	重量%	8.1
C ₄ AF	重量%	3.1
无定形	重量%	38.0

[0078] 实施例1 T_{pur}

[0079] CaCO₃ [Merck, p.a.]、CaSO₄ [Merck, p.a.]和石英粉 [Merck, p.a.]的化学计量混合物在1100℃下燃烧1小时,然后快速冷却,研磨并在1100℃下再次燃烧1小时并快速冷却。

[0080] 实施例2 TK_{FA}

[0081] 原料混合物由以重量计45%石灰石 (K1) + 27%FA₂、20%MicroA和8%石英粉 (Merck, p.a.)构成。该生料在1100℃下烧结并在烧结后施以用于退火的冷却程序,其中温度经大约35分钟从1100℃降至850℃。随后将该熟料在空气中快速冷却。

[0082] 实施例3 TK_{AGS}

[0083] 原料混合物由以重量计58% K1 + 8% MK、24% MicroA和10%石英粉末 (Merck, p.a.)构成。对该生料施以与实施例2中相同的程序。

[0084] 实施例4

[0085] 由商业CSA水泥(组成见表6)和来自实施例1至3的三种品质硫硅钙石以及Micro A

混合成不同的粘结剂。硫硅钙石的组成列在表4中,与水泥的混合比列在表5中;图1a,图1b,图2a,图2b,图3a,图3b,图4a和图4b给出在以0.7的W/B值与水搅拌时,这些混合物的热流和累积热流。表7给出相应于实施例4的水泥的矿物学(根据Rietveld的QXRD)和水泥以及由其制成的水泥石料(标准化至100%浆料)的TG数据(化学结合水);W/Z值0.7。

[0086] 表4: 来自实施例1至3的熟料的化学(计算)和矿物学组成

[0087]

氧化物	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
SiO ₂	25.00%	21.30%	22.16%
Al ₂ O ₃	--	4.75%	4.94%
TiO ₂	--	0.38%	0.04%
MnO	--	0.07%	0.01%
Fe ₂ O ₃	--	1.96%	0.45%
CaO	58.34%	53.20%	55.34%
MgO	--	2.23%	0.77%
K ₂ O	--	0.19%	0.22%
Na ₂ O	--	0.04%	0.02%
SO ₃	16.66%	15.44%	16.06%
P ₂ O ₅	--	0.44%	0.01%
相			
硬石膏	0.4	0.3	0.2
C ₃ A (立方晶)	--	2.2	--
C ₃ A (斜方晶)	--	1.2	0.4
C ₂ S α-H	--	2.7	1.4
C ₂ S β	--	5.7	3.2
C ₂ S γ	--	1.1	0.4
Σ C ₂ S	--	9.5	5.0
硫硅钙石	99.2	74.9	85.5
游离石灰	<0.1	0.3	0.3
方镁石	--	1.2	0.5
C ₄ A ₃ S	--	9.3	7.0
辉石	--	1.2	1.1
石英	0.4	--	--
比例			
CaO/Al ₂ O ₃	--	11.21	11.21
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	--	2.42	10.92
SO ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	--	2.30	2.98
SO ₃ /SiO ₂	0.67	0.72	0.72
CaO/SO ₃	3.50	3.45	3.45
CaO/SiO ₂	2.33	2.50	2.50

MgO/SiO ₂	0.00	0.10	0.03
----------------------	------	------	------

[0088] 表5: 商业硫铝酸钙-水泥与相应于实施例1-3的熟料的混合物

[0089]

混合物	CSA	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}	MicroA
CSA-C\$	85%				15%
CSA-T	60%	40%			
CSA-T-C\$	68%	20%			12%
CSA-TK_FA-C\$	68%		20%		12%
CSA-TK_AGS-C\$	68%			20%	12%

[0090] 表6: 所用商业硫铝酸钙-水泥的化学组成

[0091]

		China CSA
GV 1050° C	%	0.18
SiO ₂	%	6.93
Al ₂ O ₃	%	36.48
TiO ₂	%	1.64
MnO	%	0.00
Fe ₂ O ₃	%	2.24
CaO	%	40.61
MgO	%	2.94
K ₂ O	%	0.18
Na ₂ O	%	0.00
SO ₃	%	8.61
P ₂ O ₅	%	0.14
总计	%	99.94

[0092] 表7: 实施例4的水泥和水泥石料的矿物学

[0093]

CSA-CS	0天	7天	CSA-T	0天	7天
Ye'elimit	33.8%	0.8%	Ye'elimit	23.8%	0.0%
硬石膏	8.8%	2.0%	贝利特(总计)	5.7%	5.6%
贝利特(总计)	8.1%	8.0%	C ₃ A 立方晶	0.9%	0.4%
C ₃ A 立方晶	1.3%	1.0%	C ₄ AF	0.9%	0.6%
C ₄ AF	1.3%	0.5%	硫硅钙石(C ₅ S ₂ S)	23.5%	20.3%
钙矾石	0.0%	29.7%	钙矾石	0.0%	10.8%
水化硅铝酸钙	0.0%	2.2%	水化硅铝酸钙	0.0%	2.4%
痕量	5.6%	7.0%	痕量	4.0%	10.4%
无定形	0.0%	41.6%	无定形	0.0%	33.7%
水	41.2%	7.1%	水	41.2%	15.8%

CSA-T-CS	0天	7天	CSA-TK_FA-CS	0天	7天
Ye'elimit	27.0%	0.8%	Ye'elimit	28.1%	0.4%
硬石膏	7.1%	1.8%	硬石膏	7.1%	1.0%
贝利特(总计)	6.4%	6.4%	贝利特(总计)	7.6%	7.7%
C ₃ A 立方晶	1.0%	0.9%	C ₃ A 立方晶	1.4%	1.3%
C ₄ AF	1.0%	0.5%	C ₄ AF	1.0%	0.8%
硫硅钙石(C ₅ S ₂ S)	11.8%	10.1%	硫硅钙石(C ₅ S ₂ S)	8.8%	5.5%
钙矾石	0.0%	25.8%	钙矾石	0.0%	25.1%
水化硅铝酸钙	0.0%	2.1%	水化硅铝酸钙	0.0%	2.4%
痕量	4.5%	6.4%	痕量	4.8%	6.5%
无定形	0.0%	35.0%	无定形	0.0%	39.1%
水	41.2%	10.2%	水	41.2%	10.3%

CSA-TK_AGS-CS	0天	7天
Ye'elimit	27.8%	0.4%
硬石膏	7.1%	1.5%
贝利特(总计)	7.0%	7.2%
C ₃ A 立方晶	1.0%	0.8%
C ₄ AF	1.0%	0.4%
硫硅钙石(C ₅ S ₂ S)	10.1%	8.1%
钙矾石	0.0%	23.5%
水化硅铝酸钙	0.0%	2.2%
痕量	4.7%	5.3%
无定形	0.0%	39.5%
水	41.2%	11.2%

[0094] Example 5

[0095] 将有或没有0.1 摩尔%Ca₃P₂O₈的以恒定的CaO-SiO₂比的由CaCO₃ [Merck, p.a.]、CaSO₄ [Merck, p.a.]、石英粉[Merck, p.a.]形成的化学计量混合物在不同的温度下并用不同的加热速率(30分钟从20℃加热至目标温度对比在目标温度下直接引入生料)燃烧1h, 然后快速冷却, 研磨并在目标温度下再次燃烧1h并快速冷却。这赋予硫硅钙石熟料不同的品质。图5和6中分别示出C₅S₂\$ (■), αC₂S (◇), β C₂S (▲)和游离石灰(●)的量对烧结

时最高温度的依赖性。黑色的值在约40°C/分钟的正常加热速率下得到,而灰色的值在大约4000°C/分钟的高加热速率下得到。

[0096] 已证实,添加矿化剂与高的加热速率一样会加速/有利于熟料相的形成(游离石灰含量较低),导致形成反应性 α -C₂S多晶型物,在较高的温度(> 1200°C, 参见图5和6)下稳定C₅S₂和形成x射线无定形相。

[0097] 实施例6

[0098] 将根据实施例1的硫硅钙石熟料研磨成两种细度。图7示出在以0.5的W/B与水搅拌时经研磨的硫硅钙石的热流以及累积热流。

[0099] 已证实,细度的提高显著提高了相C₅S₂的反应性(见图7)。

水泥石料CSA-C\$和CSA-T的热流

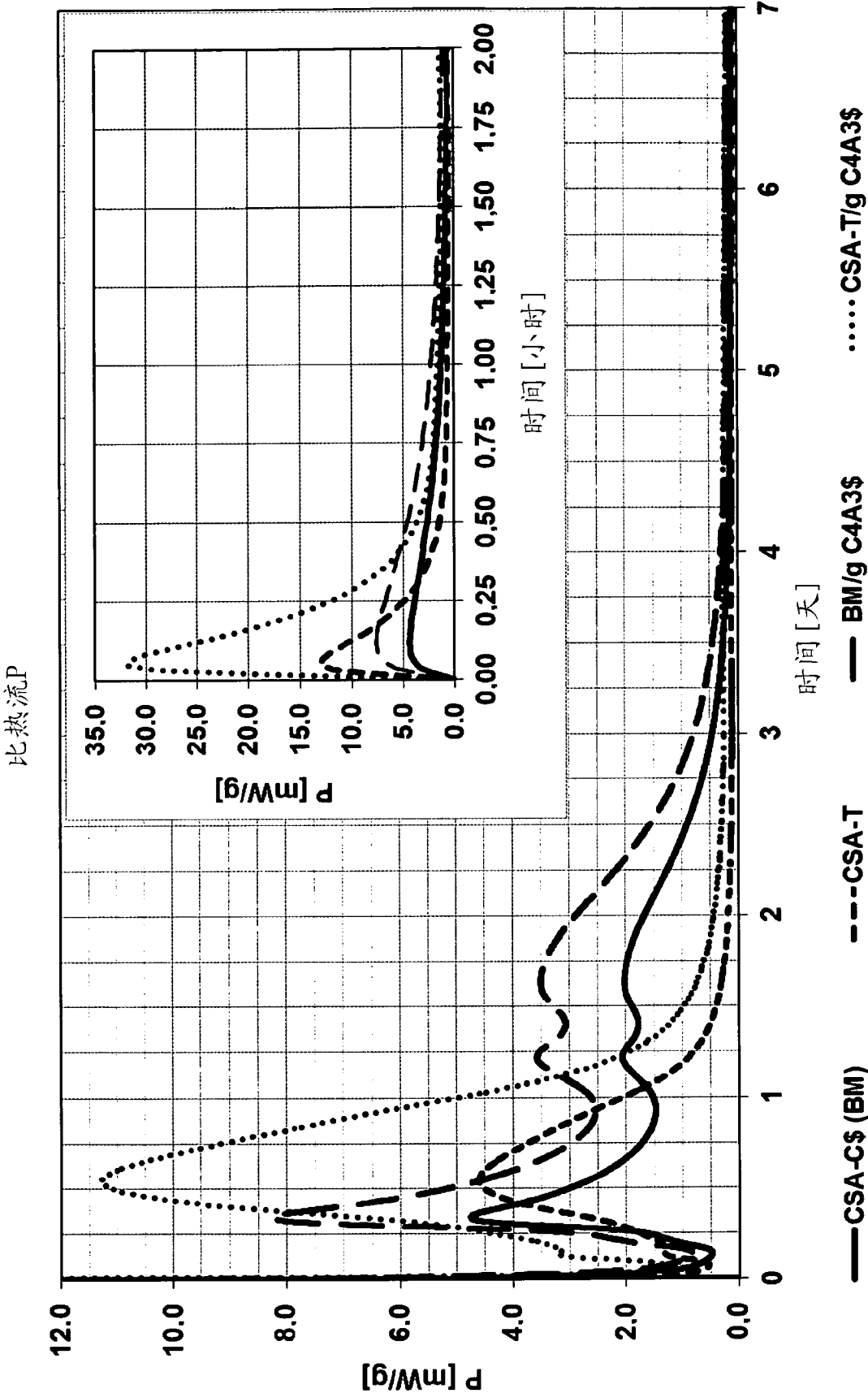


图 1a

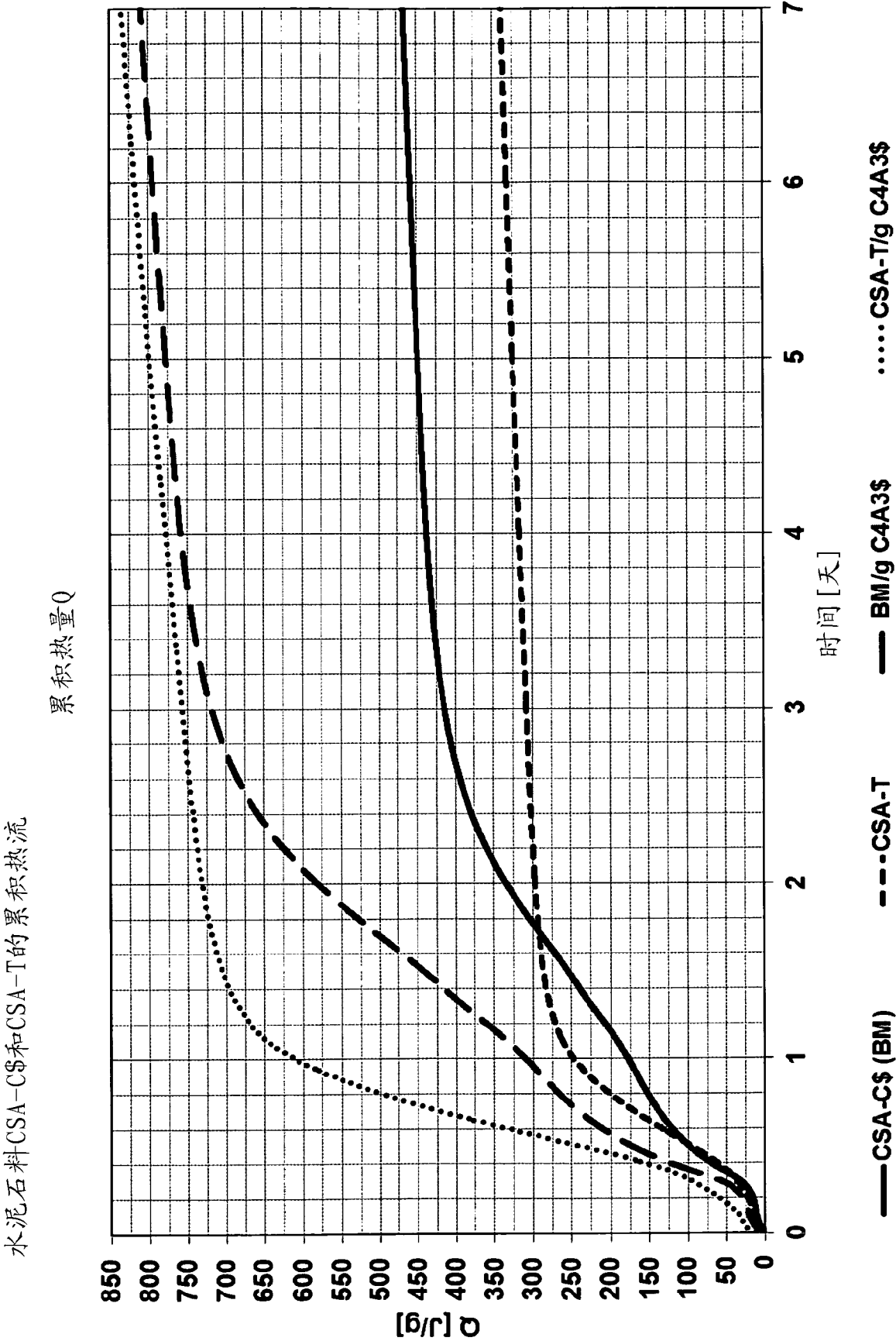


图 1b

水泥石料CSA-C\$和CSA-T的热流

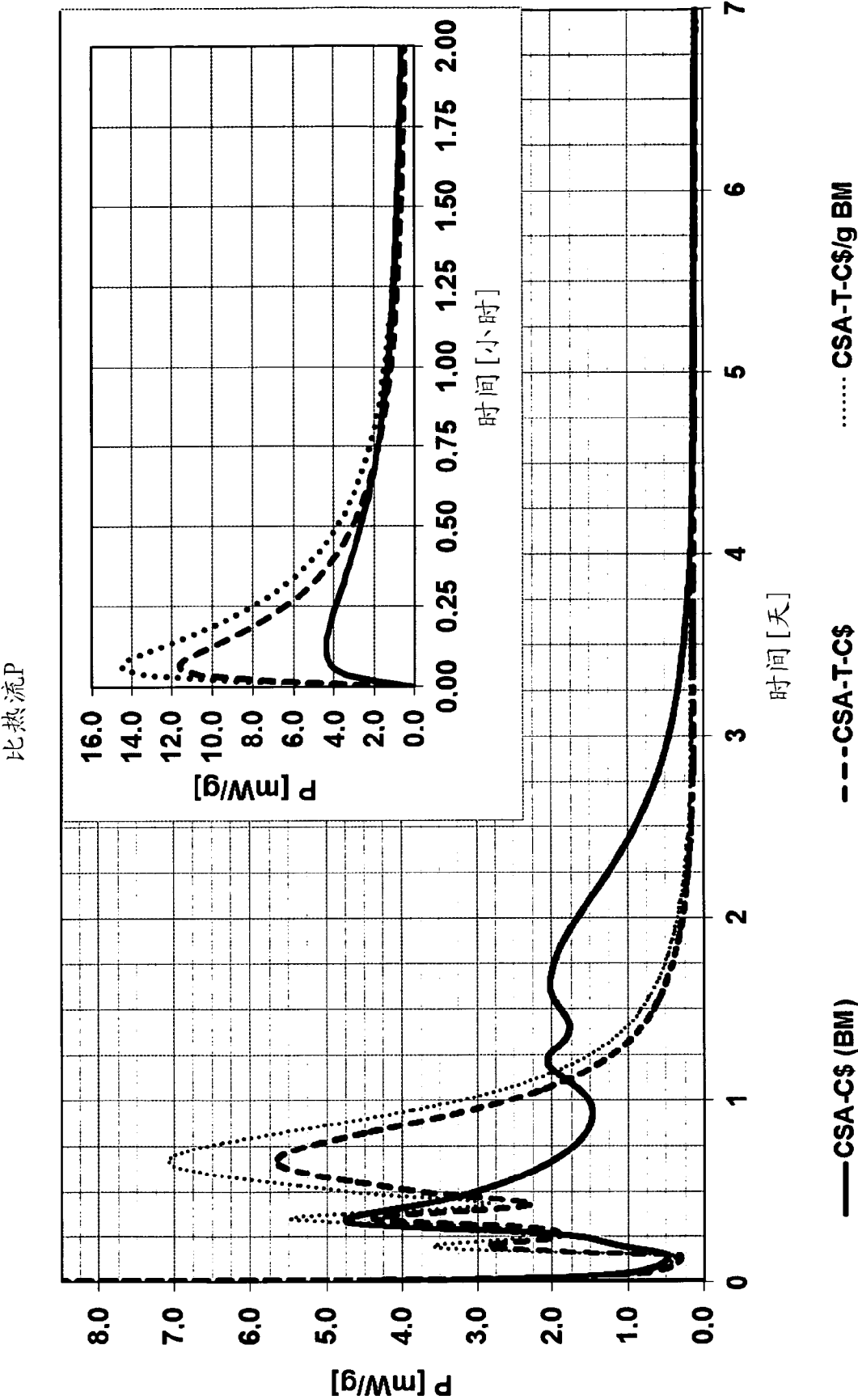


图 2a

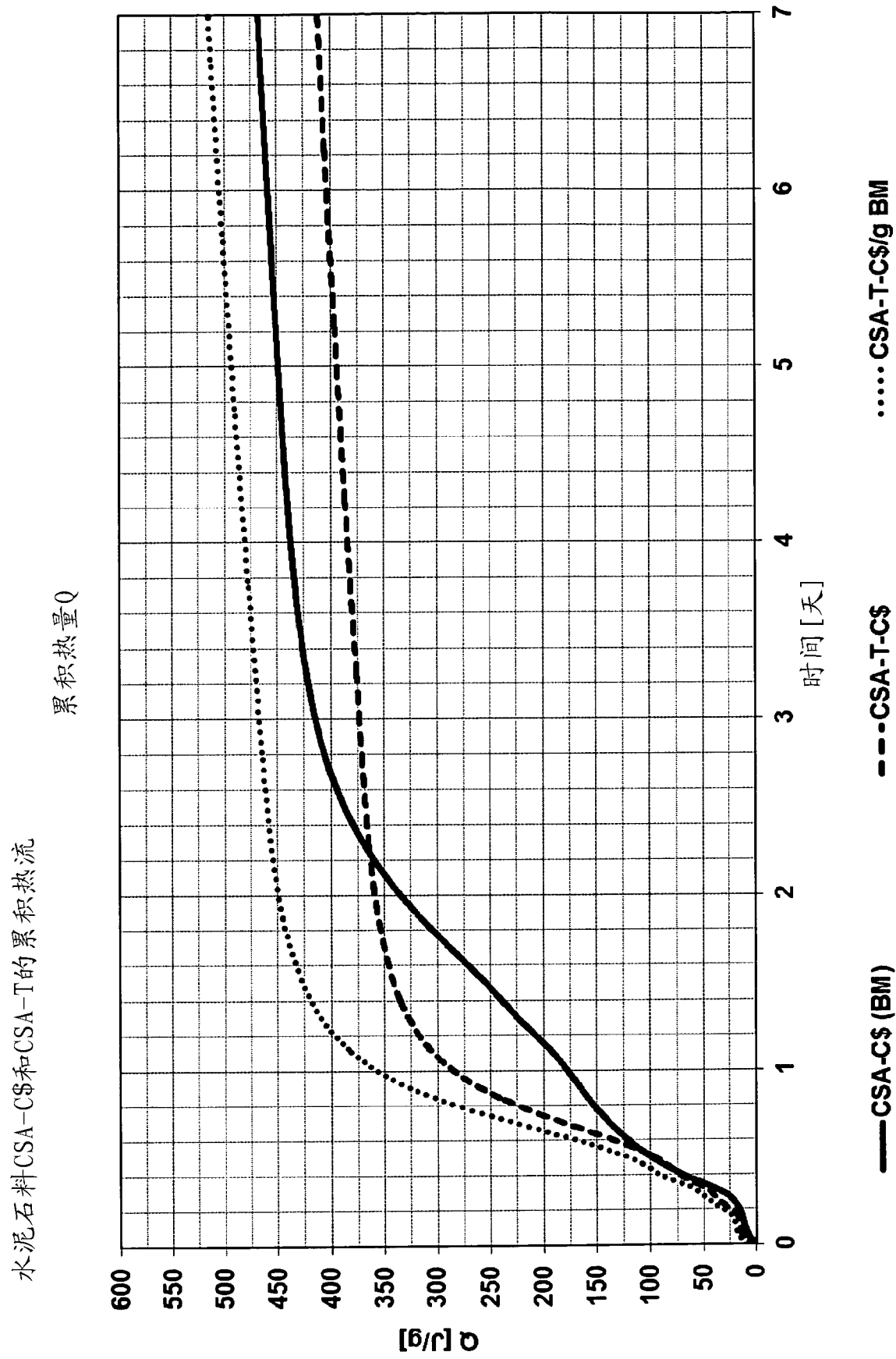


图 2b

水泥石料CSA-C\$和CSA-TK_FA-C\$的热流

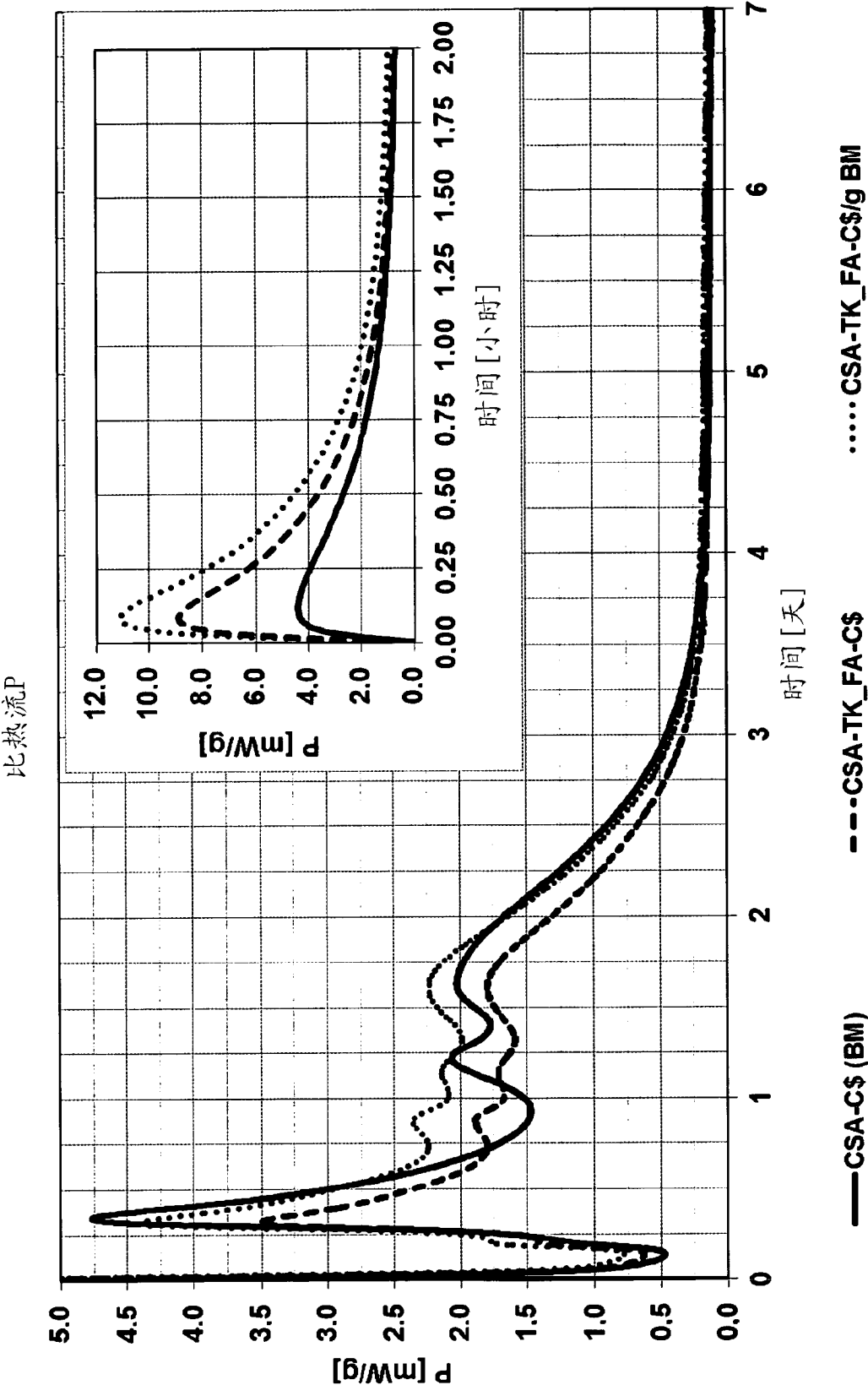


图 3a

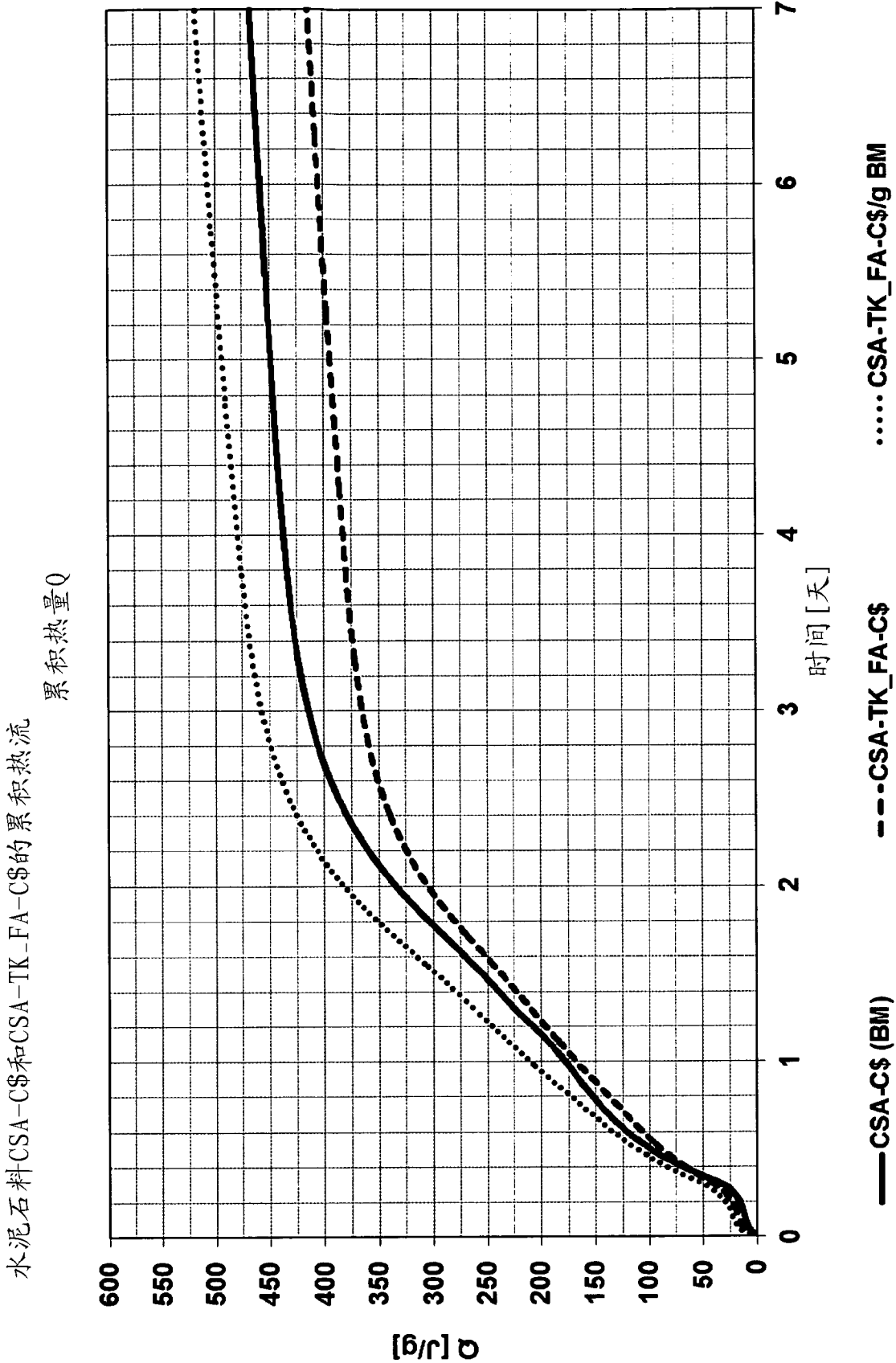


图 3b

水泥石料CSA-C\$和CSA-TK-AGS-C\$的热流

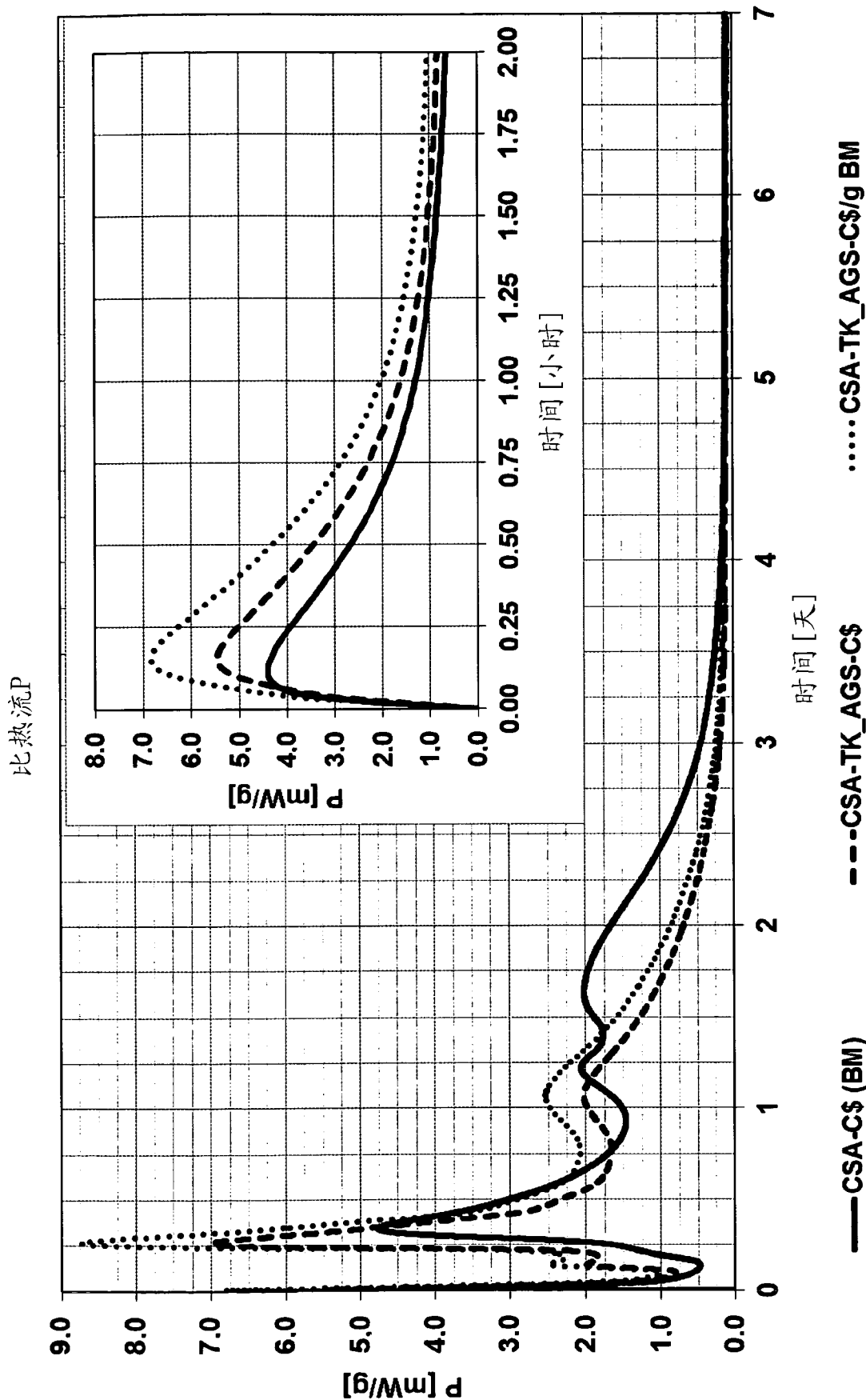


图 4a

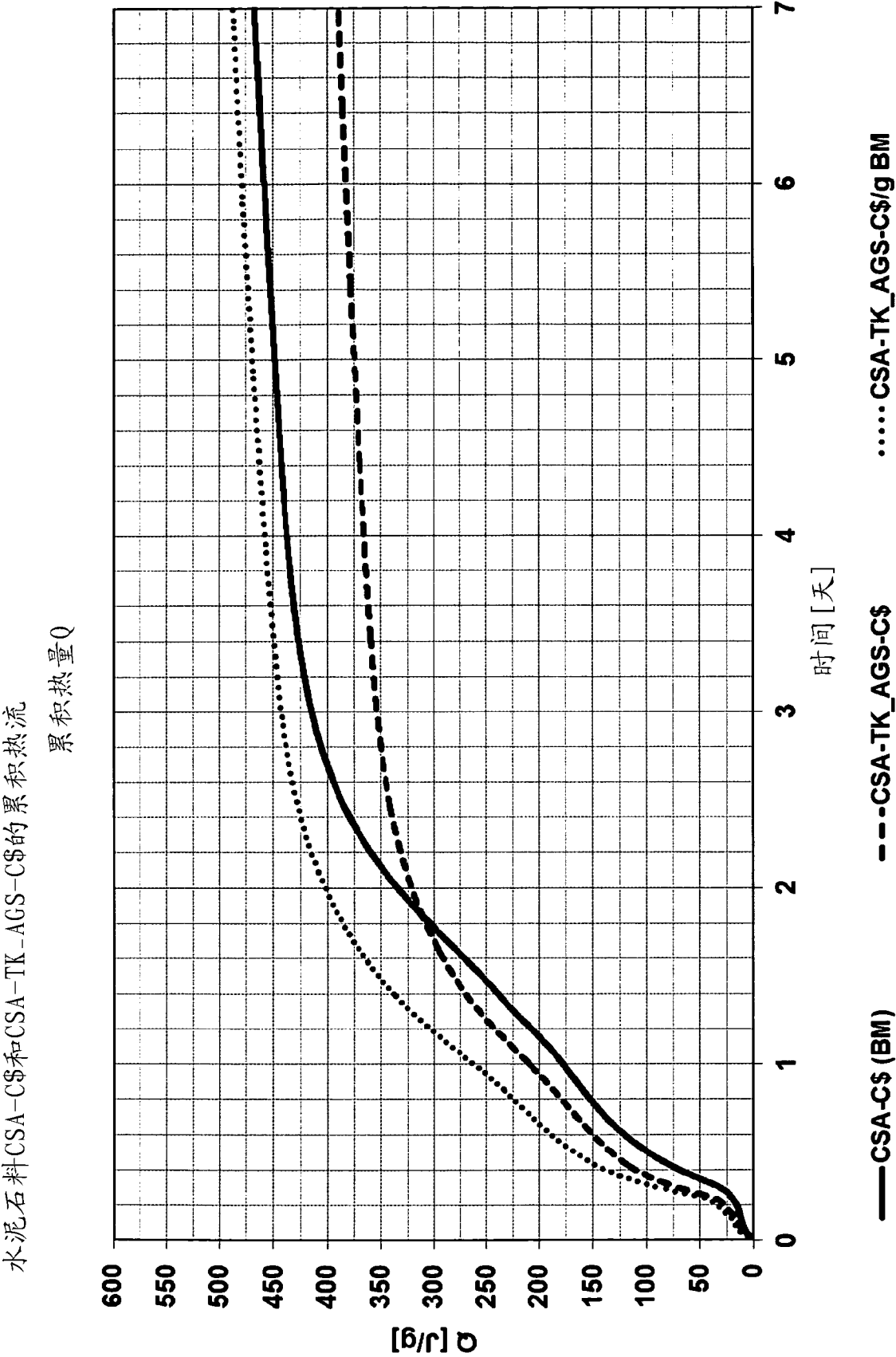


图 4b

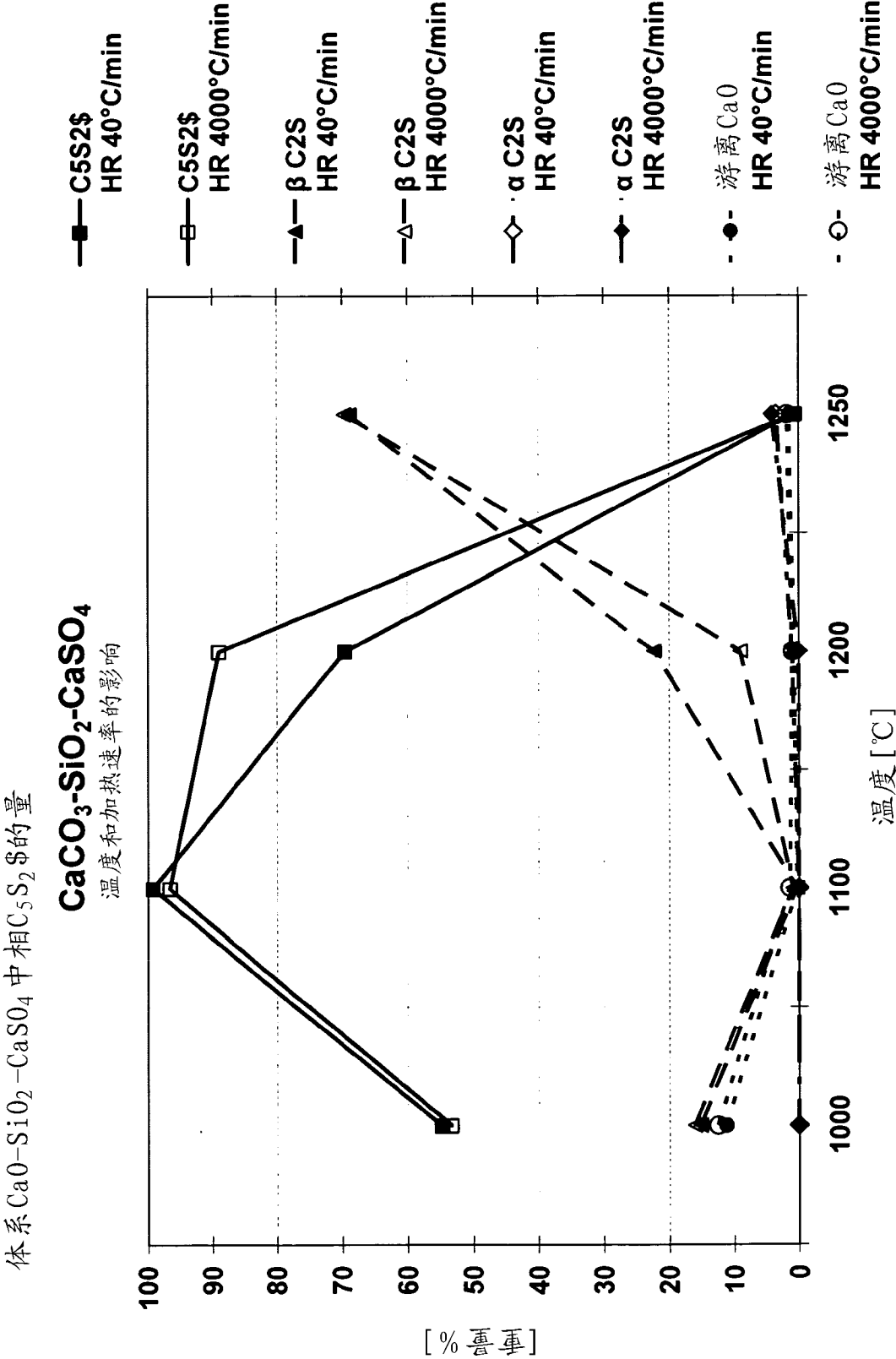
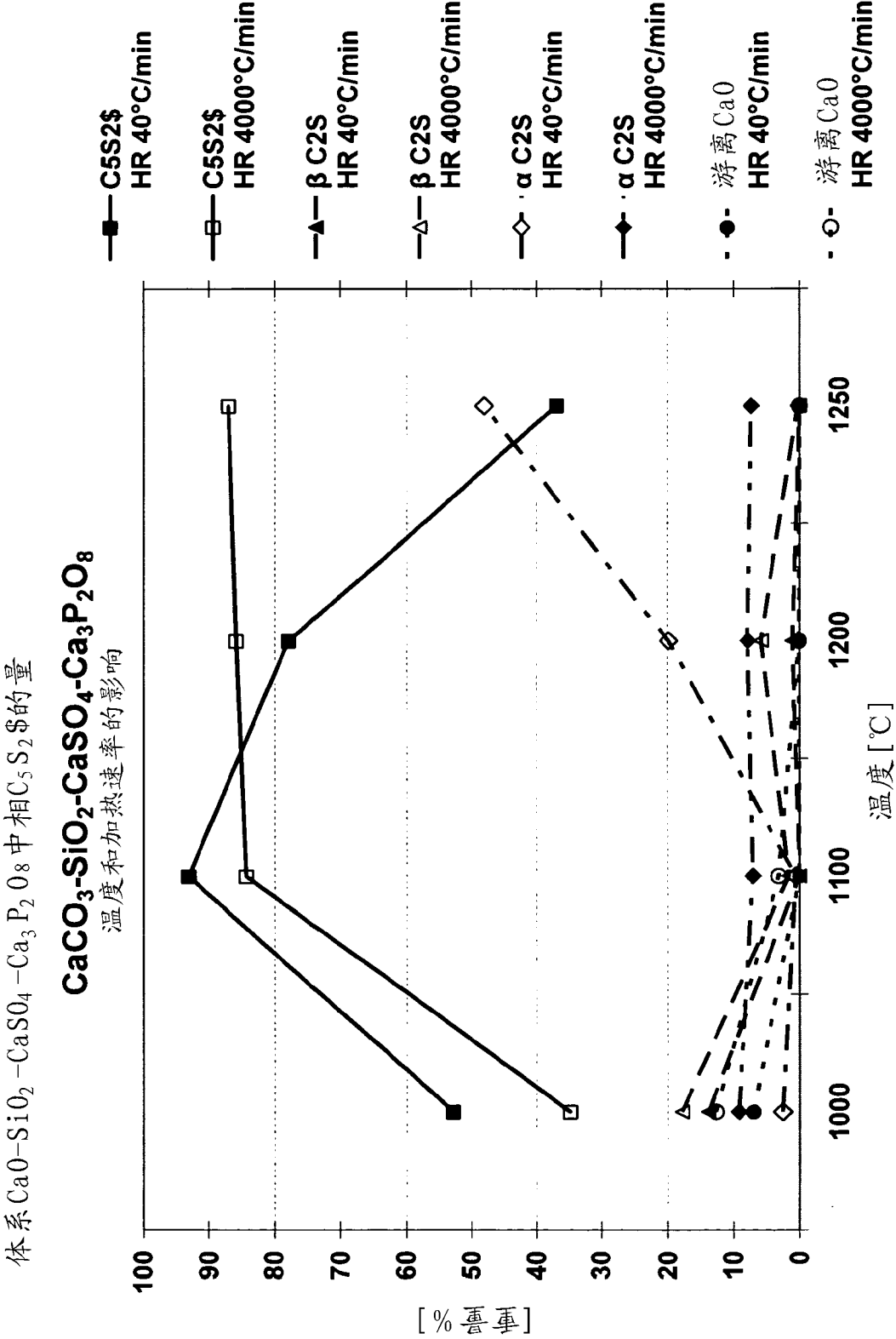


图 5



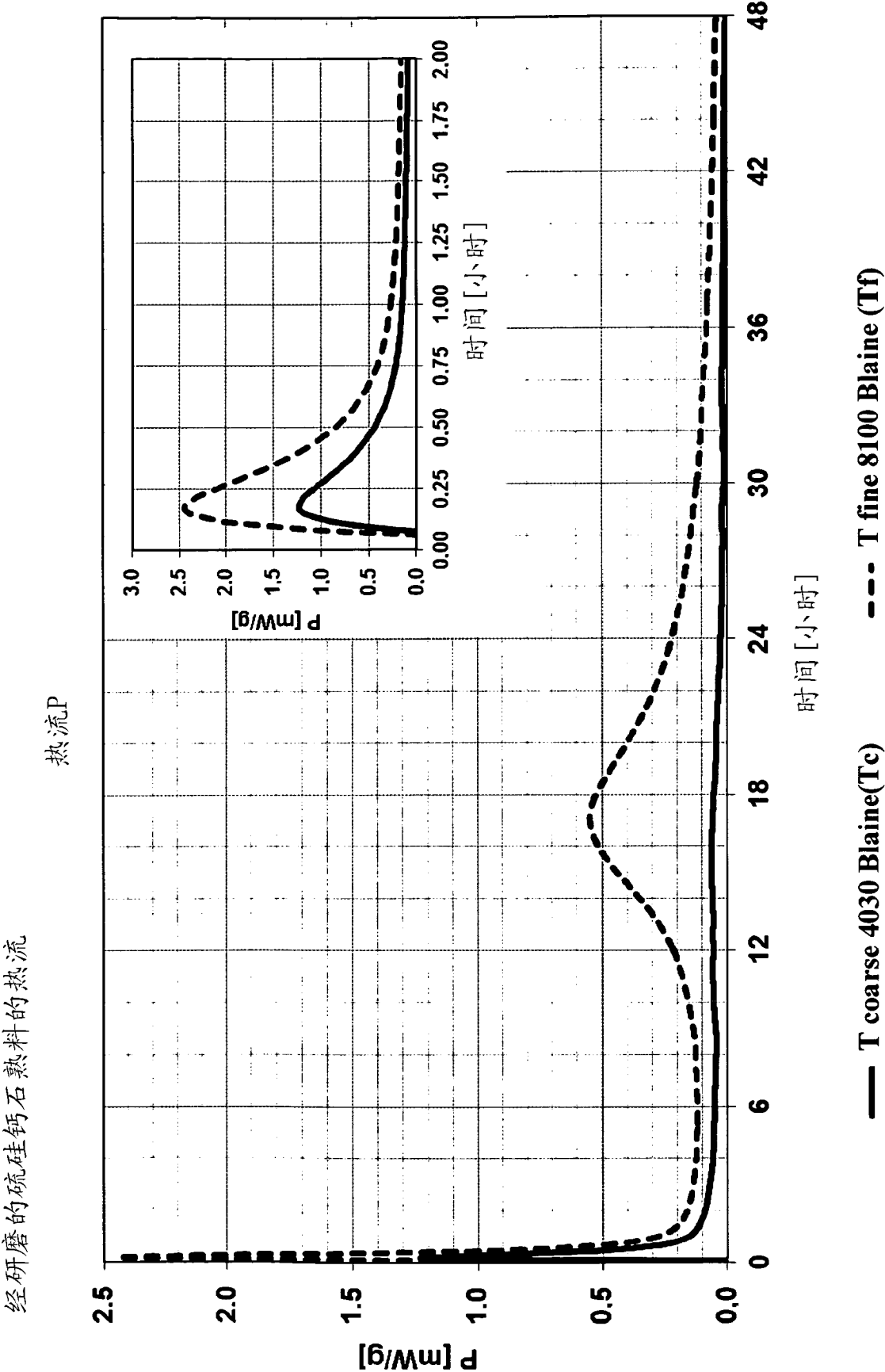


图 7