



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113173728 A

(43) 申请公布日 2021.07.27

(21) 申请号 202110500105.3

(22) 申请日 2021.05.08

(71) 申请人 四川铁科新型建材有限公司

地址 610404 四川省成都市金堂县淮口镇
现代大道997号(四川金堂工业园内)

(72) 发明人 苏竿斌 苏琳 李立君 李胜龙
邓斌

(74) 专利代理机构 成都睿道专利代理事务所
(普通合伙) 51217

代理人 廖敏

(51) Int. Cl.

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及混凝土外加剂技术领域,公开了抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂及其制备方法,原材料包括:A液包括水,铝的酸盐或氢氧化物,钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐,以及醇胺类有机物;B液包括水,丙烯酸与小单体的混合物,还原剂,引发剂,次磷酸盐,以及磺酸盐或其衍生物;A液与B液的质量比为3~8:1进行混合。本申请制备得到的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,抗碱速凝剂适应性广,针对多种胶凝材料都能达到凝结时间要求,同时还可满足危岩支护喷射混凝土要求,速凝时间快,具备超早期强度,其强度增长快速。

1. 抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,原材料包括:

A液包括水,铝的酸盐或氢氧化物,钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐,含硅化合物,以及醇胺类有机物;

B液包括水,丙烯酸与小单体的混合物,还原剂,引发剂,次磷酸盐,以及磺酸盐或其衍生物;

A液与B液的质量比为3~8:1进行混合。

2. 根据权利要求1所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,铝的酸盐或氢氧化物包括硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氢氧化铝中的至少一种;含硅化合物包括硅酸铵、或氟硅酸镁的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐包括硫酸镁、硝酸镁、硝酸钙、磷酸锂、高铁酸锂中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,醇胺包括聚合醇胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、二甘醇胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,小单体包括甲基丙烯酸和聚醇,聚醇包括聚乙二醇或聚乙三醇。

6. 根据权利要求1或5所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,磺酸盐或其衍生物包括木质素磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其特征在于,还原剂包括维生素C、吊白块、亚硫酸铁、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、次磷酸钠、葡萄糖中的至少一种,引发剂包括过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈中的至少一种。

8. 一种如权利要求1至7任意一项所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1 A液制备

在反应釜中投加水,投加铝的酸盐或氢氧化物后升温处理,再继续投加钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐,含硅化合物,以及醇胺类有机物,

投加过程中持续搅拌直至投加物溶解,冷却至常温得到A液;

S2 B液制备

在反应釜中投加水,依次投加丙烯酸与小单体的混合物,还原剂,引发剂,一部分的次磷酸盐,持续搅拌并升温反应,

反应结束后加入磺酸盐或其衍生物,以及剩余部分的次磷酸盐,搅拌反应,冷却至常温得到B液;

S3 A液和B液共混

A液和B液按比例共混,升温至40~50℃后,保温处理,得到速凝剂。

9. 根据权利要求8所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,升温后滴加5%质量分数的4-二甲氨基吡啶水溶液,滴加时间为80min,4-二甲氨基吡啶水溶液的加入量为3~6%。

10. 根据权利要求8或9所述的抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂的制备方法,其特征在于,S1中升温至85℃,S2中升温至60℃。

抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于混凝土外加剂技术领域,具体地说,涉及抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 混凝土速凝剂是指掺入混凝土中能使混凝土迅速凝结硬化的外加剂。目前,主要种类有由无机盐混合制备的粉体速凝剂和由无机盐类与有机物类物质制备的液体速凝剂。速凝剂是喷射混凝土施工法中不可缺少的添加剂。它们的作用是加速水泥的水化硬化,在很短的时间内形成足够的强度,以保证特殊施工的要求。速凝剂已广泛应用于铁路、公路、港口、桥梁、水电等领域,为我国高性能混凝土的发展作出了突出贡献。

[0003] 近年来,由于湿法喷射混凝土具有施工效率高,回弹率低,施工环境友好而有逐渐取代传统干法喷射混凝土的趋势,用于湿法喷射混凝土的液体速凝剂包括有碱速凝剂和液体无碱速凝剂,从其发展来看,有碱速凝剂存在的主要问题有:碱含量高、掺量大、稳定期短、28d抗压强度比小于100%。

[0004] 当前的无碱速凝剂存在速凝时间慢、早期强度低,难以满足喷射混凝土的施工要求,传统的速凝剂应用于喷射混凝土时,还存在耐久性差的缺陷,由于喷射混凝土中的孔洞多,抗渗抗裂性差从而使得其耐久性降低。

发明内容

[0005] <本发明解决的技术问题>

[0006] 用以解决当前的喷射混凝土采用传统无碱速凝剂存在的速凝时间慢、早期强度低、耐久性的缺陷。

[0007] <本发明采用的技术方案>

[0008] 针对上述的技术问题,本发明的目的在于提供一种抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂。

[0009] 具体内容如下:

[0010] 一种抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,原材料包括:

[0011] A液包括水,铝的酸盐或氢氧化物,钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐,含硅化合物,以及醇胺类有机物;

[0012] B液包括水,丙烯酸与小单体的混合物,还原剂,引发剂,次磷酸盐,以及磺酸盐或其衍生物;

[0013] A液与B液的质量比为3~8:1进行混合。

[0014] <本发明达到的有益效果>

[0015] (1) 本申请的抗碱速凝剂适应性广,针对多种胶凝材料都能达到凝结时间要求,同时还可满足危岩支护喷射混凝土要求。

[0016] (2) 本申请的抗碱速凝剂应用于喷射混凝土时,速凝时间快(1~10min),具备超早

期强度,其强度增长快速,6h就能达到7.5MPa,24h能达到30.0MPa;后期强度高,能够持续提升强度。

[0017] (3) 本申请的抗碱速凝剂应用于喷射混凝土时,超早期强度高且快;6h强度达到设计强度20%以上,12h>设计强度40%,24h>设计强度60%,28d>设计强度90%,56d大于设计强度100%。

[0018] (3) 本申请的抗碱速凝剂应用于喷射混凝土时,喷射砼(砂浆)工作性大幅度改善;相对于传统的普通喷射混凝土,密实性更优良,成型喷射砼的孔和洞及孔道孔径大幅度减少,对喷射砼的力学性抗渗性抗裂性等有着显著地改善。

[0019] (4) 本申请的抗碱速凝剂应用于喷射混凝土时,有效降低了喷射砼(砂浆)的回弹率,相对于传统喷射砼(砂浆)回弹35~45%以上,减少至4~8%,下降幅度大于60%以上。

[0020] (5) 本申请的抗碱速凝剂应用于喷射混凝土时,耐久性能显著提升,传统喷射混凝土(砂浆)的主要功能是危岩支护加固,其耐久性能极差或有严重影响,且其孔洞多,没有抗渗抗裂等。添加有抗碱速凝剂的喷射砼砂浆,可大幅度改善工作性,砼的密实性能显著提高,构筑物不易产生体积收缩开裂,其抗渗性、抗裂性大幅度提升。

[0021] (6) 本申请的抗碱速凝剂应用于喷射混凝土时,能够提升混凝土的抗蚀破坏能力。抗碱速凝剂的各组分与水泥混凝土中的硅酸三钙、铝酸三钙、硅酸二钙、铁铝酸四钙等化合物水化反应,生成具有抗裂致密性能稳定的不同种类的微膨胀晶体,以及加速水泥水化快速凝结固化的铝盐钙盐锂盐磷酸盐等化合物。除满足水泥石固化的初终时间和力学性、抗渗性、抗裂性、抗冻性外,还能够显著提高水泥抵抗各种酸碱离子(硫酸盐、碳酸盐、氯盐等)的侵蚀破坏,特别是能有效阻止钾钠离子与集料中活性的氧化硅、碳酸盐等的碱集料反应,从而对于预防和抑制碱集料反应有着显著效果。

具体实施方式

[0022] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0023] 第一,本发明提供了一种抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,原材料包括:

[0024] A液包括水,铝的酸盐或氢氧化物,钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐,含硅化合物,以及醇胺类有机物;

[0025] B液包括水,丙烯酸与小单体的混合物,还原剂,引发剂,次磷酸盐,以及磺酸盐或其衍生物;

[0026] A液与B液的质量比为3~8:1进行混合。

[0027] 本发明中,铝的酸盐或氢氧化物包括硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氢氧化铝中的至少一种;含硅化合物包括硅酸铵、或氟硅酸镁的至少一种。

[0028] 本发明中,钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐包括硫酸镁、硝酸镁、硝酸钙、磷酸锂、高铁酸锂中的至少一种。

[0029] 本发明中,醇胺包括聚合醇胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、二甘醇胺中的至少一种。

- [0030] 本发明中,小单体包括甲基丙烯酸和聚醇,聚醇包括聚乙二醇或聚三醇。
- [0031] 本发明中,磺酸盐或其衍生物包括木质素磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐中的至少一种。
- [0032] 本发明中,还原剂包括维生素C、吊白块、亚硫酸铁、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、次磷酸钠、葡萄糖中的至少一种,
- [0033] 引发剂包括过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁腈中的至少一种。
- [0034] 第二,本发明提供了一种抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0035] S1 A液制备
- [0036] 在反应釜中投加水,投加铝的酸盐或氢氧化物后升温处理,再继续投加钙、铁、镁、锂的有机盐或无机盐,以及醇胺类有机物,
- [0037] 投加过程中持续搅拌直至投加物溶解,冷却至常温得到A液;
- [0038] S2 B液制备
- [0039] 在反应釜中投加水,依次投加丙烯酸与小单体的混合物,还原剂,引发剂,一部分的次磷酸盐,持续搅拌并升温反应,
- [0040] 反应结束后加入磺酸盐或其衍生物,以及剩余部分的次磷酸盐,搅拌反应,冷却至常温得到B液;
- [0041] S3 A液和B液共混
- [0042] A液和B液按比例共混,升温至40~50℃后,保温处理,得到速凝剂。
- [0043] 本发明中,A液和B液冷却至常温,按比例混合反应,使得AB液进行交联反应,与常规的物理混合体系而言,更佳均匀稳定。本发明中,升温后滴加5%质量分数的4-二甲氨基吡啶水溶液,滴加时间为80min,4-二甲氨基吡啶水溶液的加入量为3~6%。AB液的反应使得B液中的羟基与A液中的化合物产生络合作用,形成络合物,所形成的的络合物仍可显示原来的两种化合物的性质,络合物还对混凝土材料中的活性骨料具有抑制性作用,增强了混凝土的耐久性,待反应完成后,冷却至常温即得高性能抗碱活性喷射混凝土速凝剂。
- [0044] 本发明中,S1中升温至85℃,S2中升温至60℃。
- [0045] <实施例>
- [0046] 实施例1
- [0047] 一种抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其制备方法为,
- [0048] 在反应釜A中投入水350kg,硫酸铝350kg升温至85℃搅拌0.5h直至充分溶解;在反应釜A中继续投入氟硅酸镁100kg,氢氧化铝150kg,继续搅拌至完全溶解,约搅拌0.5h。在反应釜中A继续投入硫酸镁50kg,磷酸锂60kg,高铁酸锂30kg,约搅拌0.5h,持续加入三乙醇胺60kg,搅拌反应,待溶液澄清,保温20min。保温结束后,冷却至常温,得到产品A液1.5吨。
- [0049] 另一个反应釜B投入水300kg,丙烯酸300kg,甲基丙烯酸100kg,聚乙二醇70kg,过硫酸铵5kg,维生素C1kg,次磷酸锂10kg,加热至60℃,持续反应0.5h,继续加入 α -烯炔磺酸锂200kg,次磷酸锂14kg,继续搅拌反应1.0h,冷却至常温得到产品B液1.0吨。
- [0050] 将产品A液和B液,按照5:1的质量比例进行混合搅拌,升温至40℃~50℃,匀速滴加5%质量分数4-二甲氨基吡啶水溶液100kg,滴加80min,反应完成后,保温20min并搅拌均匀,得到高性能抗碱活性喷射混凝土速凝剂。
- [0051] 实施例2

[0052] 一种抗骨料碱活性反应的无碱速凝剂,其制备方法为,

[0053] 在反应釜中A投入水300kg,硫酸铝350kg升温至85℃搅拌0.5h直至充分溶解;在反应釜A中继续投入氢氧化铝120kg,氢氧化钙30kg,硅酸铵100kg,继续搅拌至完全溶解,约搅拌0.5h。在反应釜A中继续投入硫酸镁120kg,草酸锂20kg,约搅拌0.5h。持续加入多聚醇胺60kg,搅拌反应,待溶液均匀,保温20min后,冷却至常温,得到产品A液1.5吨。

[0054] 另一个反应釜B投入水330kg,丙烯酸270kg,甲基丙烯酸100kg,聚丙三醇70kg,过硫酸铵5kg,维生素C1kg,次磷酸铵10kg,加热至60℃,持续反应0.5h,继续加入 α -烯烴磺酸锂200kg,次磷酸铵14kg,继续搅拌反应1.0h,冷却至常温得到产品B料1.0吨。

[0055] 将产品A液和B液,按照6:1的质量比例进行混合搅拌,升温至40℃~50℃,匀速滴加5%质量分数4-二甲氨基吡啶水溶液100kg,滴加80min,反应完成后,保温20min搅拌均匀得到高性能抗碱活性喷射混凝土速凝剂。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例与实施例1的区别在于,A液与B液的质量比为3:1。

[0058] 实施例4

[0059] 本实施例与实施例1的区别在于,A液与B液的质量比为8:1。

[0060] 实施例5

[0061] 本实施例与实施例1的区别在于,未添加4-二甲氨基吡啶水溶液。

[0062] <对比例>

[0063] 对比例1

[0064] 本对比例与实施例1的区别在于,未添加有B液。

[0065] 对比例2

[0066] 本对比例与实施例1的区别在于,A液与B液的质量比为2:1。

[0067] 对比例3

[0068] 本对比例与实施例1的区别在于,A液与B液的质量比为9:1。

[0069] <试验例>

[0070] 由实施例1-5以及对比例1-3制备得到的速凝剂为样品进行性能测定,结果表明实施例1-5均符合GB/T 35159-2017喷射混凝土用速凝剂的相关标准。

[0071] 以上述样品(实施例1、实施例3-5、对比例1-3)进行标准测试,测试结果如表1所示。

[0072] 表1测试结果

项目	砂浆 6h 强度	砂浆 1d 强度	28d 抗压强度比	90d 抗压强度保留率
标准要求	/	≥7.0MPa	≥90%	≥100%
对比例 1	2.4MPa	5.4MPa	75%	87%

[0073]

[0074]	对比例 2	3.1MPa	7.3MPa	82%	94%
	对比例 3	8.1Mpa	34MPa	89%	97%
	实施例 1	7.5Mpa	30MPa	109%	112%
	实施例 3	6.4Mpa	23MPa	95%	103%
	实施例 4	7.8Mpa	31MPa	93%	105%
	实施例 5	5.1MPa	18MPa	98%	107%

[0075] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。