



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107265987 A

(43)申请公布日 2017.10.20

(21)申请号 201710642862.8

C08F 230/06(2006.01)

(22)申请日 2017.07.31

(71)申请人 常州聚盛节能工程有限公司

地址 213102 江苏省常州市天宁区劳动西路32号

(72)发明人 陈建乐 宋玲 潘宏梅

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403

代理人 马骁

(51) Int. Cl.

C04B 28/06(2006.01)

C04B 28/04(2006.01)

C04B 20/02(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种防辐射混凝土及其制备方法

(57)摘要

本发明属于建筑材料制备技术领域,具体涉及一种防辐射混凝土及其制备方法。本发明将石墨、重晶石等混合粉碎后与沼液密封发酵,得发酵产物后经离心分离、灭菌,得改性填料,随后将甲基烯丙醇、硼酸和无水乙醚混合加热后与硫酸溶液反应,得到产物,将产物蒸馏得甲基丙烯硼酸酯混合物,再将其与N-羟甲基丙烯酰胺、甲苯等反应、蒸馏,得到抗离析剂,再将水泥、改性填料、纤维等混合后与抗离析剂、减水剂和水搅拌后注入模具中振捣成型,经脱模、养护,即可得防辐射混凝土,本发明所得防辐射混凝土具有较好的抗离析和防辐射性能,有效改善了混凝土施工性能,且混凝土机械强度较高,有效延长了混凝土建筑物使用寿命。

1. 一种防辐射混凝土,其特征在于,包括以下重量份数的原料:

50~60份水泥、200~300份改性填料、8~12份200目膨润土、25~30份200目独居石、3~5份纳米二氧化硅、0.3~0.5份抗离析剂、1~3份纤维、3~5份减水剂和30~40份水。

2. 根据权利要求1中所述的一种防辐射混凝土,其特征在于,所述的水泥为高铝水泥、硅酸盐水泥中的一种或两种。

3. 根据权利要求1中所述的一种防辐射混凝土,其特征在于,所述的改性填料是由以下步骤得到的:将100~200g石墨、300~400g重晶石、200~300g赤铁矿和80~120g蛇纹石粉碎,得到混合粉末,将混合粉末和沼液按质量比1:5混合后,在35~40℃下密封发酵5~8天,得到发酵产物,将发酵产物离心、灭菌,得到改性填料。

4. 根据权利要求1中所述的一种防辐射混凝土,其特征在于,所述的抗离析剂是由以下步骤得到的:

(1) 将15~20g甲基烯丙醇、8~12g硼酸和100~200mL无水乙醚在130~140℃下混合后,再加入3~5mL质量分数为96%硫酸溶液,搅拌反应2~3h后,得到产物,将产物在35~40℃下蒸馏,回收无水乙醚,得到甲基丙烯硼酸酯混合物;

(2) 将25~35gN-羟甲基丙烯酰胺、20~30g甲基丙烯酸甲酯和150~200mL甲苯在75~85℃下混合后,再加入15~20g甲基丙烯硼酸酯混合物和0.3~0.5g催化剂,搅拌反应3~4h后,在110~120℃下蒸馏,回收甲苯,得到抗离析剂。

5. 根据权利要求1中所述的一种防辐射混凝土,其特征在于,所述的纤维为聚丙烯纤维、水镁石纤维中的一种或两种。

6. 根据权利要求1中所述的一种防辐射混凝土,其特征在于,所述的减水剂为木质素磺酸钠、木质素磺酸钙中的一种或两种。

7. 根据权利要求4中所述的一种防辐射混凝土,其特征在于,所述的催化剂为过硫酸钾、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢中的一种或几种。

8. 权利要求1~6中任意一项所述的一种防辐射混凝土的制备方法,其特征在于,具体制备步骤为:

(1) 按重量份数配比,进行取原料;

(2) 将水泥、改性填料、200目膨润土、200目独居石、纳米二氧化硅和纤维加入到搅拌机中,搅拌后,得到混合料,再向混合料中加入抗离析剂、减水剂和水,继续搅拌混合后,得到浆料,将浆料注入模具中振捣成型后,脱模、养护,即可得到防辐射混凝土。

## 一种防辐射混凝土及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料制备技术领域,具体涉及一种防辐射混凝土及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 核技术自诞生以来便得到迅速的发展,目前已在核电、教育、科研、医疗等众多领域得到了广泛的应用,然而其安全性一直是困扰其进一步发展的关键。众所周知,原子核反应产生的大量如 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 射线和中子射线能够诱发癌症、白血病、多发性骨髓瘤、大胸恶性肿瘤、甲状腺技能紊乱等多种人类绝症以及诱发植物的基因变异,危害农作物的生长,而且其潜伏期长,短时间内无法得知。因此,为防止射线对人体的伤害,在建造有辐射源的建筑时,必须设置防护体。

[0003] 由于 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线穿透力弱,容易被吸收,一般厚度的防护材料就能阻隔,因此,防辐射材料主要屏蔽的是 $\gamma$ 射线、中子射线。目前,对于辐射屏蔽最有效的措施是采用高表观密度和高原子序数材料,比如重金属铅、钨和混凝土等材料,其中混凝土是目前使用最为广泛的射线防护材料。防辐射混凝土又称为防射线混凝土、原子能防护混凝土、屏蔽混凝土、核反应堆混凝土。目前,利用磁铁矿石、褐铁矿石或重晶石作粗细集料,引入充分数量结晶水和含硼、锂等轻元素化合物是制备防辐射混凝土最为广泛的一种方法,采用此方法制备防辐射混凝土其粗细集料可屏蔽 $\gamma$ 射线,轻元素化合物能有效捕捉中子且不形成二次 $\gamma$ 射线,射线屏蔽作用较好,但由于现有防辐射混凝土抗离析性能较差,导致混凝土施工性变差,还会影响其抗辐射性能。

[0004] 随着核电、军事、环境、医疗等的迅猛发展,核工业对于防辐射混凝土建筑材料的需求量也大大增加,因此,寻求一种防辐射效果好、抗离析性能优异、施工性能良好的防辐射混凝土,具有重要的现实意义。

### 发明内容

[0005] 本发明主要解决的技术问题:针对现有防辐射混凝土抗离析性能较差,导致混凝土施工性变差,影响其抗辐射性能的缺陷,提供了一种防辐射混凝土及其制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是:

一种防辐射混凝土,包括以下重量份数的原料:

50~60份水泥、200~300份改性填料、8~12份200目膨润土、25~30份200目独居石、3~5份纳米二氧化硅、0.3~0.5份抗离析剂、1~3份纤维、3~5份减水剂和30~40份水。

[0007] 所述的水泥为高铝水泥、硅酸盐水泥中的一种或两种。

[0008] 所述的改性填料是由以下步骤得到的:将100~200g石墨、300~400g重晶石、200~300g赤铁矿和80~120g蛇纹石粉碎,得到混合粉末,将混合粉末和沼液按质量比1:5混合后,在35~40℃下密封发酵5~8天,得到发酵产物,将发酵产物离心、灭菌,得到改性填料。

[0009] 所述的抗离析剂是由以下步骤得到的:

(1)将15~20g甲基烯丙醇、8~12g硼酸和100~200mL无水乙醚在130~140℃下混合

后,再加入3~5mL质量分数为96%硫酸溶液,搅拌反应2~3h后,得到产物,将产物在35~40℃下蒸馏,回收无水乙醚,得到甲基丙烯硼酸酯混合物;

(2)将25~35gN-羟甲基丙烯酰胺、20~30g甲基丙烯酸甲酯和150~200mL甲苯在75~85℃下混合后,再加入15~20g甲基丙烯硼酸酯混合物和0.3~0.5g催化剂,搅拌反应3~4h后,在110~120℃下蒸馏,回收甲苯,得到抗离析剂。

[0010] 所述的纤维为聚丙烯纤维、水镁石纤维中的一种或两种。

[0011] 所述的减水剂为木质素磺酸钠、木质素磺酸钙中的一种或两种。

[0012] 所述的催化剂为过硫酸钾、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢中的一种或几种。

[0013] 一种防辐射混凝土的制备方法,具体制备步骤为:

(1)按重量份数配比,进行取原料;

(2)将水泥、改性填料、200目膨润土、200目独居石、纳米二氧化硅和纤维加入到搅拌机中,搅拌后,得到混合料,再向混合料中加入抗离析剂、减水剂和水,继续搅拌混合后,得到浆料,将浆料注入模具中振捣成型后,脱模、养护,即可得到防辐射混凝土。

[0014] 本发明的有益效果是:

本发明以石墨、重晶石、赤铁矿、蛇纹石和独居石为防辐射填料,其中,石墨具有防辐射的特性,重晶石和赤铁矿具有较大的表观密度,同时对 $\gamma$ 射线具有较强的屏蔽作用,而蛇纹石和独居石中含有的结晶水和稀土元素能够吸收中子,达到对中子射线屏蔽的作用,将防辐射填料用沼液进行处理,微生物分泌的氧化性物质,可使防辐射填料表面产生羟基、羧基等基团,再以自制的甲基丙烯硼酸酯混合物、N-羟甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯为单体聚合得到抗离析剂,抗离析剂中含有的酰胺基和羟甲基可与填料、混凝土表面的基团以氢键的形式形成桥接,同时抗离析剂中的酯基还具有微量的引气性能,其引入的微气泡具有极佳的“润滑和滚珠效应”,能够明显降低水泥浆的剪切应力,降低其塑性粘度,同时抗离析剂与填料、水泥等形成的空间网络结构,改变了水泥基胶凝体系的流变性能,微量气泡的引入可降低骨料的密度,进而有效提高了混凝土的抗离析性能,并且抗离析剂中含有的硼元素具有能够吸收热中子、减少俘获辐射的屏蔽层发热、结合水中轻元素慢化快中子的作用,能够进一步提高混凝土的防辐射性能。

## 具体实施方式

[0015] 取100~200g石墨、300~400g重晶石、200~300g赤铁矿和80~120g蛇纹石加入到粉碎机中粉碎40~50min,得到混合粉末,将混合粉末、沼液按质量比1:5加入到发酵罐中,在35~40℃下密封发酵5~8天,待发酵结束后,得到发酵产物,将发酵产物移入离心机中,以4000~5000r/min的转速离心分离5~10min,得到沉淀物,再将沉淀物放入高压灭菌箱中,在120~130℃下灭菌15~20min,得到灭菌物料,即改性填料,随后取15~20g甲基烯丙醇、8~12g硼酸和100~200mL无水乙醚加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,将三口烧瓶移入油浴锅中,控制油浴温度为130~140℃,搅拌混合5~10min后,向三口烧瓶中加入3~5mL质量分数为96%硫酸溶液,搅拌反应2~3h,反应结束后,得到产物,将产物倒入蒸馏釜中,在35~40℃下蒸馏,回收无水乙醚,得到甲基丙烯硼酸酯混合物,再取25~35gN-羟甲基丙烯酰胺、20~30g甲基丙烯酸甲酯和150~200mL甲苯加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并将三口烧瓶移入水浴锅中,控制水浴温度为75~85℃,搅拌混合5~10min

后,再向三口烧瓶中加入15~20g甲基丙烯硼酸酯混合物和0.3~0.5g催化剂,搅拌反应3~4h后转移至蒸馏釜中,在110~120℃下蒸馏,回收甲苯,得到抗离析剂,最后,按重量份数计,取50~60份水泥、200~300份改性填料、8~12份200目膨润土、25~30份200目独居石、3~5份纳米二氧化硅、0.3~0.5份抗离析剂、1~3份纤维、3~5份减水剂和30~40份水,先将水泥、改性填料、200目膨润土、200目独居石、纳米二氧化硅、纤维加入到搅拌机中,搅拌混合3~5min,得到混合料,再向混合料中加入抗离析剂、减水剂和水,继续搅拌混合1~3min,得到浆料,将浆料注入模具中振捣成型后,脱模,得到混凝土坯料,将混凝土坯料常温养护8~10天,即可得到防辐射混凝土。所述的催化剂为过硫酸钾、过氧化月桂酰、叔丁基过氧化氢中的一种或几种。所述的水泥为高铝水泥、硅酸盐水泥中的一种或两种。所述的纤维为聚丙烯纤维、水镁石纤维中的一种或两种。所述的减水剂为木质素磺酸钠、木质素磺酸钙中的一种或两种。

#### [0016] 实例1

取100g石墨、300g重晶石、200g赤铁矿和80g蛇纹石加入到粉碎机中粉碎40min,得到混合粉末,将混合粉末、沼液按质量比1:5加入到发酵罐中,在35℃下密封发酵5天,待发酵结束后,得到发酵产物,将发酵产物移入离心机中,以4000r/min的转速离心分离5min,得到沉淀物,再将沉淀物放入高压灭菌箱中,在120℃下灭菌15min,得到灭菌物料,即改性填料,随后取15g甲基烯丙醇、8g硼酸和100mL无水乙醚加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,将三口烧瓶移入油浴锅中,控制油浴温度为130℃,搅拌混合5min后,向三口烧瓶中加入3mL质量分数为96%硫酸溶液,搅拌反应2h,反应结束后,得到产物,将产物倒入蒸馏釜中,在35℃下蒸馏,回收无水乙醚,得到甲基丙烯硼酸酯混合物,再取25gN-羟甲基丙烯酰胺、20g甲基丙烯酸甲酯和150mL甲苯加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并将三口烧瓶移入水浴锅中,控制水浴温度为75℃,搅拌混合5min后,再向三口烧瓶中加入15g甲基丙烯硼酸酯混合物和0.3g催化剂,搅拌反应3h后转移至蒸馏釜中,在110℃下蒸馏,回收甲苯,得到抗离析剂,最后,按重量份数计,取50份水泥、200份改性填料、8份200目膨润土、25份200目独居石、3份纳米二氧化硅、0.3份抗离析剂、1份纤维、3份减水剂和30份水,先将水泥、改性填料、200目膨润土、200目独居石、纳米二氧化硅、纤维加入到搅拌机中,搅拌混合3min,得到混合料,再向混合料中加入抗离析剂、减水剂和水,继续搅拌混合1min,得到浆料,将浆料注入模具中振捣成型后,脱模,得到混凝土坯料,将混凝土坯料常温养护8天,即可得到防辐射混凝土。所述的催化剂为过硫酸钾。所述的水泥为高铝水泥。所述的纤维为聚丙烯纤维。所述的减水剂为木质素磺酸钠。

#### [0017] 实例2

取150g石墨、350g重晶石、250g赤铁矿和100g蛇纹石加入到粉碎机中粉碎45min,得到混合粉末,将混合粉末、沼液按质量比1:5加入到发酵罐中,在38℃下密封发酵7天,待发酵结束后,得到发酵产物,将发酵产物移入离心机中,以4500r/min的转速离心分离8min,得到沉淀物,再将沉淀物放入高压灭菌箱中,在125℃下灭菌18min,得到灭菌物料,即改性填料,随后取18g甲基烯丙醇、10g硼酸和150mL无水乙醚加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,将三口烧瓶移入油浴锅中,控制油浴温度为135℃,搅拌混合8min后,向三口烧瓶中加入4mL质量分数为96%硫酸溶液,搅拌反应2h,反应结束后,得到产物,将产物倒入蒸馏釜中,在38℃下蒸馏,回收无水乙醚,得到甲基丙烯硼酸酯混合物,再取30gN-羟甲基丙烯酰胺、

25g甲基丙烯酸甲酯和175mL甲苯加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并将三口烧瓶移入水浴锅中,控制水浴温度为80℃,搅拌混合8min后,再向三口烧瓶中加入18g甲基丙烯酸硼酸酯混合物和0.4g催化剂,搅拌反应3h后转移至蒸馏釜中,在115℃下蒸馏,回收甲苯,得到抗离析剂,最后,按重量份数计,取55份水泥、250份改性填料、10份200目膨润土、28份200目独居石、4份纳米二氧化硅、0.4份抗离析剂、2份纤维、4份减水剂和35份水,先将水泥、改性填料、200目膨润土、200目独居石、纳米二氧化硅、纤维加入到搅拌机中,搅拌混合4min,得到混合料,再向混合料中加入抗离析剂、减水剂和水,继续搅拌混合2min,得到浆料,将浆料注入模具中振捣成型后,脱模,得到混凝土坯料,将混凝土坯料常温养护9天,即可得到防辐射混凝土。所述的催化剂为过氧化月桂酰。所述的水泥为高铝水泥。所述的纤维为聚丙烯纤维。所述的减水剂为木质素磺酸钠。

#### [0018] 实例3

取200g石墨、400g重晶石、300g赤铁矿和120g蛇纹石加入到粉碎机中粉碎50min,得到混合粉末,将混合粉末、沼液按质量比1:5加入到发酵罐中,在40℃下密封发酵8天,待发酵结束后,得到发酵产物,将发酵产物移入离心机中,以5000r/min的转速离心分离10min,得到沉淀物,再将沉淀物放入高压灭菌箱中,在130℃下灭菌20min,得到灭菌物料,即改性填料,随后取20g甲基烯丙醇、12g硼酸和200mL无水乙醚加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,将三口烧瓶移入油浴锅中,控制油浴温度为140℃,搅拌混合10min后,向三口烧瓶中加入5mL质量分数为96%硫酸溶液,搅拌反应3h,反应结束后,得到产物,将产物倒入蒸馏釜中,在40℃下蒸馏,回收无水乙醚,得到甲基丙烯酸硼酸酯混合物,再取35gN-羟甲基丙烯酰胺、30g甲基丙烯酸甲酯和200mL甲苯加入到带有温度计和回流装置的三口烧瓶中,并将三口烧瓶移入水浴锅中,控制水浴温度为85℃,搅拌混合10min后,再向三口烧瓶中加入20g甲基丙烯酸硼酸酯混合物和0.5g催化剂,搅拌反应4h后转移至蒸馏釜中,在120℃下蒸馏,回收甲苯,得到抗离析剂,最后,按重量份数计,取60份水泥、300份改性填料、12份200目膨润土、30份200目独居石、5份纳米二氧化硅、0.5份抗离析剂、3份纤维、5份减水剂和40份水,先将水泥、改性填料、200目膨润土、200目独居石、纳米二氧化硅、纤维加入到搅拌机中,搅拌混合5min,得到混合料,再向混合料中加入抗离析剂、减水剂和水,继续搅拌混合3min,得到浆料,将浆料注入模具中振捣成型后,脱模,得到混凝土坯料,将混凝土坯料常温养护10天,即可得到防辐射混凝土。所述的催化剂为叔丁基过氧化氢。所述的水泥为硅酸盐水泥。所述的纤维为水镁石纤维。所述的减水剂为木质素磺酸钙。

[0019] 对比例:北京某新材料有限公司生产的防辐射混凝土。

[0020] 将本发明实例1~3制得的防辐射混凝土和对比例的防辐射混凝土分别切割成100cm×100cm×100cm的混凝土试块,并对混凝土试块进行性能检测,其检测结果如表1所示:

表1

检测项目		实例1	实例2	实例3	对比例
表观密度 ( $\text{kg/m}^3$ )		4660	4980	5220	3850
抗压强度 (MPa)	3天	33.7	34.1	34.5	32.4
	28天	64.9	66.2	69.4	60.7
防辐射性能 线性衰减系数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ 射线	0.31	0.33	0.36	0.26
	中子 射线	0.37	0.43	0.48	0.34

密度:使用多功能混凝土密度测试仪对混凝土试块进行表观密度测定。

[0021] 抗压强度:按照GB/T50107标准,分别对养护3天、28天后混凝土试块的抗压强度进行测定。

[0022] 防辐射性能:分别对本发明实例1~3制得的防辐射混凝土和对比例的防辐射混凝土制成的混凝土试块进行照射试验,用电子加速器释放的高能粒子束对混凝土试块进行照射,照射能量为4MeV,测定其线性衰减系数。

[0023] 综上所述,本发明所得防辐射混凝土通过添加抗离析剂,有效提高了混凝土抗离析性能,同时制得的混凝土表观密度较大,其中骨料用量小,因此,具有较好的抗离析和防辐射性能,改善了混凝土施工性能,且混凝土机械强度较高,有效延长了混凝土建筑物使用寿命。