



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101844882 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201010179107. 9

审查员 董凤强

(22) 申请日 2010. 05. 14

(73) 专利权人 武汉理工大学

地址 430071 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122 号

(72) 发明人 马保国 苏雷 蹇守卫 宋雪峰
徐如林 高立

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 王守仁

(51) Int. Cl.

C04B 7/24 (2006. 01)

C04B 22/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101423344 A, 2009. 05. 06, 说明书第 1 页
第 5 段 - 第 2 页第 5 段.

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种复合硅酸盐水泥及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种复合硅酸盐水泥,该复合硅酸盐水泥主要由以下原料制成:建筑垃圾微粉 20%~30%,铅锌尾矿 15%~25%,矿物外加剂 10%~15%,改性磷石膏 3%~5%,水泥熟料 40%~50%,均为质量百分比。该复合硅酸盐水泥的制备方法包括改性磷石膏的制备、建筑垃圾微粉的制备、激发剂的制备、矿物外加剂的制备和最终产品的制备步骤。本发明对于建筑垃圾和工业废渣的高效利用、节能环保具有重要的意义,同时提供的复合硅酸盐水泥具有低成本和强度较高的优势。

1. 一种复合硅酸盐水泥,其特征在于该复合硅酸盐水泥主要由以下原料制成:建筑垃圾微粉 20%~30%,铅锌尾矿 15%~25%,矿物外加剂 10%~15%,改性磷石膏 3%~5%,水泥熟料 40%~50%,均为质量百分比。

2. 根据权利要求 1 所述的复合硅酸盐水泥,其特征在于还有质量百分比为 2%~7%的激发剂,该激发剂为 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合物,二者质量比为 1:(2~4)。

3. 根据权利要求 1 所述的复合硅酸盐水泥,其特征在于:建筑垃圾微粉由砂浆微粉和废弃烧结砖微粉组成,二者质量比为 (2~4):1,砂浆微粉由废弃混凝土分离所得。

4. 根据权利要求 1 所述的复合硅酸盐水泥,其特征在于:矿物外加剂为粉磨后的电厂炉渣粉。

5. 一种复合硅酸盐水泥的制备方法,其特征在于所述水泥为权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的复合硅酸盐水泥,其制备方法包括以下步骤:

(1) 改性磷石膏的制备:

将磷石膏、石灰和粉煤灰按质量比为 (7~13):(3~6):1 混合均匀,在 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘 2h,然后用球磨机粉磨至比表面积为 $3000 \sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$;

(2) 建筑垃圾微粉的制备:

先对废弃混凝土进行破碎、筛分、二次破碎,分离出砂浆微粉,然后按配比将砂浆微粉和废弃烧结砖微粉混合,所得混合物经粉磨后得到所述建筑垃圾微粉,

或者,按配比加入激发剂,该激发剂与上述混合物进行粉磨后得到所述建筑垃圾微粉;

(3) 激发剂的制备:

按配比将 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合;

(4) 矿物外加剂的制备:

将电厂的炉渣粉磨,使其比表面积为 $3500 \sim 4000\text{cm}^2/\text{g}$;

(5) 复合硅酸盐水泥的制备:

将水泥熟料、铅锌尾矿以及上述改性磷石膏、建筑垃圾微粉、激发剂和矿物外加剂按配方称取,然后将它们混合均匀,粉磨至比表面积 $3500 \sim 4500\text{cm}^2/\text{g}$,得到所述复合硅酸盐水泥。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于先按水泥熟料 40%、铅锌尾矿 15%、改性磷石膏 5%、建筑垃圾微粉 20%、激发剂 5% 和矿物外加剂 15% 称取,均为质量百分比,然后将它们混合均匀,经粉磨得到比表面积 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 的复合硅酸盐水泥。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于先按水泥熟料 45%、铅锌尾矿 10%、改性磷石膏 4%、建筑垃圾微粉 25%、激发剂 6% 和矿物外加剂 10% 称取,均为质量百分比,然后将它们混合均匀,经粉磨得到比表面积 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 的复合硅酸盐水泥。

一种复合硅酸盐水泥及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水泥领域,具体涉及一种复合硅酸盐水泥及其制备方法。

背景技术

[0002] 建筑垃圾是在市政工程中产生的固体废弃物,主要包括废弃混凝土和废弃烧结砖两大类。建筑垃圾经过破碎、筛分、二次破碎可以作为再生骨料和再生集料,用来制备再生混凝土和再生砌块。在建筑垃圾粉料中,约有 30% 的水泥未水化,同时包含活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,将建筑垃圾粉料与 CaSO_4 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等激发剂混合,可以显著提高其活性,可以作为混合材制备复合硅酸盐水泥。磷石膏是磷肥生产过程中所得的以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的副产品,每生产 1t 磷酸可得到 5t 左右的磷石膏。目前全世界每年排放的磷石膏高达 1.5 亿吨以上,我国的磷石膏产量每年在 4000 万吨左右,位居世界第 3 位。尽管磷石膏的利用途径较多,但实际利用效果不理想,仍然有大量的磷石膏无法得到利用,给生产企业带来巨大压力,如采用正确的方式对其进行改性,可以有效的避免磷、氟等有害物质的溶出。

[0003] 复合硅酸盐水泥作为六大通用水泥,已广泛应用于工业和民用建筑,在很多方面性能优于普通硅酸盐水泥。采用多种活性混合材料复掺的水泥,可以降低水泥的生产成本,较掺单一混合材的水泥具有强度优势和优良的物理力学性能。粉煤灰等工业废渣作为混合材料被广泛应用于混凝土、水泥等领域,但近些年来,粉煤灰等工业废渣已经供不应求,不能满足需求。在利用磨细矿渣、铅锌尾矿等工业废渣制备复合硅酸盐水泥方面,国内外已有大量研究报道,并有大量文献。例如:

[0004] 蒋蓉等人利用粉煤灰、水萃渣、石膏和水泥熟料混合磨细,可以制备 32.5# 和 42.5# 复合硅酸盐水泥。(参见文献:蒋蓉. 复合硅酸盐水泥的研制. 粉煤灰,2005,(5): 20-21.)

[0005] 王复生等人利用硫铝酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、石膏和矿渣制备复合硫铝酸盐水泥,可以降低生产成本,硅酸盐水泥掺入量在 10%~15% 时,复合水泥水化加快,凝结时间有所缩短,强度与硫铝酸盐水泥相近。在复合水泥中,同时掺入 5% 左右的矿渣,若再掺用 1% 左右的激发剂后,水泥 3 天强度可提高 1 个标号,生产出高标号的复合硫铝酸盐水泥。(参见文献:王复生,杨海艳,汤仕发. 复合硫铝酸盐的试验研究. 山东建材,1997,(6): 4-6.)

[0006] 邹伟斌等人利用钢渣、矿渣和粉煤灰制备复合硅酸盐水泥,具有良好的物理力学性能,强度可达到 32.5 等级。(参见文献:邹伟斌,张菊花. 钢渣,矿渣. 粉煤灰复合硅酸盐水泥. 建材技术与应用,2001,(1):13-16.)

[0007] 霍冀川等人利用铬渣、矿渣、石膏和水泥熟料制备复合硅酸盐水泥,复合硅酸盐水泥对铬渣中的水溶性 Cr^{6+} 有很好的固化作用,不会产生二次污染,是铬渣治理和资源化的有效途径。(参见文献:霍冀川,谭敏,曹卫东. 铬渣、矿渣复合硅酸盐水泥研究. 矿产综合利用,2000,(1):41-44.)

[0008] 李仕群等人研究了掺入磷铝酸盐特种水泥 (PALC) 后复合硅酸盐水泥的水化行

为;通过混凝土实验,探讨了在磷铝酸盐水泥作用下混凝土的力学性能变化掺磷铝酸盐水泥后复合硅酸盐水泥胶砂的力学性能。(参见文献:李仕群,胡佳山,刘飏,王琦,曹伟,孟庆波.掺磷铝酸盐水泥的矿渣硅酸盐水泥水化行为.建筑材料学报,2001,4(1):22-27.)。

[0009] 在希腊,利用粉煤灰和矿渣微粉制备复合硅酸盐水泥,不仅可以降低水化热,而且早期的强度可以达到同标号水泥的强度值。(参见文献:Beixing Li, Wenquan Liang, ZhenHe. Study on high-strength composite portland cement with a larger amount of industrial wastes. 32(2002) 1341-1344.)。

发明内容:

[0010] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种复合硅酸盐水泥及其制备方法,以便能够高效利用建筑垃圾、工业废渣,降低水泥企业的生产成本,同时减少建筑垃圾和工业废渣对环境的污染。

[0011] 本发明解决其技术问题采用以下技术方案:

[0012] 本发明提供的复合硅酸盐水泥,主要由以下原料制成:建筑垃圾微粉 20%~30%,铅锌尾矿 15%~25%,矿物外加剂 10%~15%,改性磷石膏 3%~5%,水泥熟料 40%~50%,均为质量百分比。

[0013] 本发明提供的复合硅酸盐水泥,其组分中还有质量百分比为 2%~7%的激发剂,该激发剂为 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合物,二者质量比为 1:(2~4)。

[0014] 所述的建筑垃圾微粉可由砂浆微粉和废弃烧结砖微粉组成,二者质量比为 (2~4):1,砂浆微粉由废弃混凝土分离所得。

[0015] 所述的矿物外加剂可以采用研磨后的电厂炉渣粉。

[0016] 本发明提供的上述的复合硅酸盐水泥,其制备方法包括以下步骤:

[0017] (1) 改性磷石膏的制备:

[0018] 将磷石膏、石灰和粉煤灰按质量比为 (7~13):(3~6):1 混合均匀,在 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘 2h,然后用球磨机粉磨至比表面积为 $3000 \sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0019] (2) 建筑垃圾微粉的制备:

[0020] 先对废弃混凝土进行破碎、筛分、二次破碎,分离出砂浆微粉,然后按配比将砂浆微粉和废弃烧结砖微粉混合,所得混合物经粉磨后得到所述建筑垃圾微粉;

[0021] 或者,按配比加入激发剂,该激发剂与上述混合物进行粉磨后得到所述建筑垃圾微粉。

[0022] (3) 激发剂的制备:

[0023] 按配比将 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合。

[0024] (4) 矿物外加剂的制备:

[0025] 将电厂的炉渣粉磨,使其比表面积为 $3500 \sim 4000\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0026] (5) 复合硅酸盐水泥的制备:

[0027] 将水泥熟料、铅锌尾矿以及上述改性磷石膏、建筑垃圾微粉、激发剂和矿物外加剂按配方称取,然后将它们混合均匀,粉磨至比表面积 $3500 \sim 4500\text{cm}^2/\text{g}$,得到所述复合硅酸盐水泥。

[0028] 本发明还可以将上述制备的原料,先按水泥熟料 40%、铅锌尾矿 15%、改性磷石

膏 5%、建筑垃圾微粉 20%、激发剂 5%和矿物外加剂 15%称取,均为质量百分比,然后将它们混合均匀,经粉磨得到比表面积 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 的复合硅酸盐水泥。或者将上述制备的原料,先按水泥熟料 45%、铅锌尾矿 10%、改性磷石膏 4%、建筑垃圾微粉 25%、激发剂 6%和矿物外加剂 10%称取,均为质量百分比,然后将它们混合均匀,经粉磨得到比表面积 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 的复合硅酸盐水泥。

[0029] 本发明中各原材料的作用为:水泥熟料,起主要的胶凝作用,与水反应,生成 C-S-H、钙矾石和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等,提高体系的强度;建筑垃圾微粉,粉料中含有未水化的胶凝材料、水化产物和活性 SiO_2 和 Al_2O_3 ,具有潜在的活性,对其活性进行激发后,可以使建筑垃圾粉料进行二次水化,提高体系的强度;改性磷石膏,为磷石膏、石灰和粉煤灰的混合物,含有约 80%的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,可以起到缓凝剂的作用,与水接触后,石灰水化形成了氢氧化钙,能激活粉煤灰的活性,发生火山灰反应生成水化凝胶产物,在体系中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 大量存在的条件下,跟活性水化铝酸钙进一步反应生成钙矾石,提高体系的强度;矿物外加剂和铅锌尾矿的加入,可以降低体系的水化热,调节凝结时间的作用。

[0030] 本发明与现有技术相比具有以下主要的优点:

[0031] 1. 采用碱激发和盐激发相结合的方式对建筑垃圾粉料的活性进行激发,可以使建筑垃圾粉料进行二次水化,提高复合硅酸盐水泥体系的强度;

[0032] 2. 采用的改性磷石膏,为磷石膏、石灰和粉煤灰的混合物,石灰可以水化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,能激活粉煤灰的活性,发生火山灰反应生成水化凝胶产物,在 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 足量的条件下,跟活性水化铝酸钙进一步反应生成钙矾石,提高硅酸盐水泥体系的强度;

[0033] 3. 由于大量采用了建筑垃圾粉料、改性磷石膏、铅锌尾矿、矿物外加剂,因此降低了生产水泥的成本。

具体实施方式:

[0034] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但不仅仅局限于下面的实施例。

[0035] 实施例 1:

[0036] 1. 磷石膏改性:将磷石膏、石灰和粉煤灰按质量比:12:5:1混合均匀,在 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘 2h,用球磨机粉磨至比表面积为 $3000 \sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0037] 改性磷石膏的化学分析和颗粒级配分别见表 1、表 2。

[0038] 2. 建筑垃圾微粉的制备:分别对废弃混凝土进行破碎、筛分、二次破碎后,分离出砂浆微粉,按质量比为 2:1 将砂浆微粉和废弃烧结砖微粉混合,进行粉磨,使其比表面积为 $3000 \sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0039] 3. 激发剂的制备:将 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按质量比为 1:3 混合均匀。

[0040] 4. 矿物外加剂的制备:将电厂的炉渣粉磨,使其比表面积为 $3500 \sim 4000\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0041] 5. 按各原料所占质量百分比:水泥熟料 40%、铅锌尾矿 15%、改性磷石膏 5%、建筑垃圾微粉 20%、激发剂 5%和矿物外加剂 15%称取,然后将它们混合均匀,经粉磨得到比表面积 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 的复合硅酸盐水泥。

[0042] 上述复合硅酸盐水泥的化学成分、物理性能分别见表 3、表 4。

[0043] 上述复合硅酸盐水泥的应用:按表 5 配比,进行胶砂实验,实验结果见表 6。

[0044] 实施例 2:

[0045] 1. 磷石膏改性:将磷石膏、石灰和粉煤灰按质量比:10:4:1混合均匀,在 $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘2h,用球磨机粉磨至比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0046] 2. 建筑垃圾微粉的制备:分别对废弃混凝土进行破碎、筛分、二次破碎后,分离出砂浆微粉,按质量比为3:1将砂浆微粉和废弃烧结砖微粉混合,进行粉磨,使其比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0047] 3. 激发剂的制备:将 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按质量比为1:2混合均匀。

[0048] 4. 矿物外加剂的制备:将电厂的炉渣粉磨,使其比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0049] 5. 按各原料所占质量百分比:水泥熟料45%、铅锌尾矿10%、改性磷石膏4%、建筑垃圾微粉25%、激发剂6%和矿物外加剂10%称取,然后将它们混合均匀,经粉磨得到比表面积 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 的复合硅酸盐水泥。

[0050] 实施例3:

[0051] 1. 磷石膏改性:将磷石膏、石灰和粉煤灰按质量比:8:3:1混合均匀,在 $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘2h,用球磨机粉磨至比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0052] 2. 建筑垃圾粉料的制备:分别对废弃混凝土进行破碎、筛分、二次破碎后,分离出砂浆微粉,按质量比为4:1将砂浆微粉和废弃烧结砖微粉混合,进行粉磨,使其比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0053] 3. 激发剂的制备:将 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按质量比为1:4混合均匀。

[0054] 4. 矿物外加剂的制备:将电厂的炉渣粉磨,使其比表面积为 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0055] 5. 按各原料所占质量百分比:水泥熟料50%,建筑垃圾微粉20%,矿物外加剂10%,改性磷石膏3%,铅锌尾矿10%,激发剂7%,将各原料混合均匀,粉磨至比表面积 $3500\text{cm}^2/\text{g}$,得到复合硅酸盐水泥。

[0056] 实施例4:

[0057] 1. 磷石膏改性:将磷石膏、石灰和粉煤灰按质量比:7:5:1混合均匀,在 $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘2h,用球磨机粉磨至比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0058] 2. 建筑垃圾粉料的制备:分别对废弃混凝土进行破碎、筛分、二次破碎后,分离出砂浆微粉,按质量比为3:1将砂浆微粉和废弃烧结砖微粉混合,进行粉磨,使其比表面积为 $3000\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0059] 3. 激发剂的制备:将 CaSO_4 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按质量比为1:2混合均匀。

[0060] 4. 矿物外加剂的制备:将电厂的炉渣粉磨,使其比表面积为 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0061] 5. 按各原料所占质量百分比:水泥熟料42%,建筑垃圾微粉26%,矿物外加剂15%,改性磷石膏3%,铅锌尾矿10%,激发剂4%,将各原料混合均匀,粉磨至比表面积 $3500\text{cm}^2/\text{g}$,得到复合硅酸盐水泥。

[0062] 实施例5:

[0063] 1. 除实例4所述原材料外,掺入5%的粉煤灰,粉磨至比表面积为 $2500\sim 3500\text{cm}^2/\text{g}$,其他原材料处理同实例4。

[0064] 2. 按各原料所占质量百分比:水泥熟料42%,建筑垃圾微粉23%,矿物外加剂12%,改性磷石膏3%,铅锌尾矿10%,粉煤灰10%,激发剂5%,将各原料混合均匀,粉磨至比表面积 $3500\text{cm}^2/\text{g}$,得到复合硅酸盐水泥。

[0065] 实施例6:

[0066] 1. 除实例 4 所述原材料外, 掺入 10% 的粉煤灰, 粉磨至比表面积为 $3000 \sim 3500 \text{cm}^2/\text{g}$, 其他原材料处理同实例 4。

[0067] 2. 按各原料所占质量百分比: 水泥熟料 40%, 建筑垃圾微粉 20%, 矿物外加剂 12%, 改性磷石膏 3%, 铅锌尾矿 10%, 粉煤灰 10%, 激发剂 5%, 将各原料混合均匀, 粉磨至比表面积 $3500 \text{cm}^2/\text{g}$, 得到复合硅酸盐水泥。

[0068] 实施例 7:

[0069] 1. 除实例 4 所述原材料外, 掺入 3% 的生石灰, 粉磨至比表面积为 $2500 \sim 3000 \text{cm}^2/\text{g}$, 其他原材料处理同实例 4。

[0070] 2. 按各原料所占质量百分比: 水泥熟料 43%, 建筑垃圾微粉 22%, 矿物外加剂 13%, 改性磷石膏 4%, 铅锌尾矿 10%, 生石灰 3%, 激发剂 5%, 将各原料混合均匀, 粉磨至比表面积 $3500 \text{cm}^2/\text{g}$, 得到复合硅酸盐水泥。

[0071] 附表

[0072] 表 1 改性磷石膏的化学分析

[0073]

原材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Loss
改性磷石膏	3.04	0.94	0.15	32.27	0.062	0.025	41.94	0.584	5.76

[0074] 表 2 改性磷石膏的颗粒级配

	方法	<0.3mm	<0.075mm
[0075]	筛分	65.8%	50.6%
	激光粒度分析	95.32%	89.26%

[0076] 表 3 复合硅酸盐水泥的化学成分

[0077]

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Loss
复合硅酸盐水泥	36.58	8.75	2.15	36.27	2.37	0.25	1.94	6.24

[0078] 表 4 复合硅酸盐水泥的物理性能

[0079]

细度 (80 μm ,%)	标准稠度需水 率(%)	凝结时间(h)		抗压强度(Mpa)		抗折强度(Mpa)	
		初凝	终凝	7d	28d	7d	28d
3.4	27.5	3.15	4.28	17.85	33.24	5.72	7.56

[0080] 表 5 实验配比

试样编号	水泥(g)	砂(g)	粉煤灰 (g)	水 (g)	减水剂 (%)
A0	450		0		
A1	405		45		
[0081] A2	360		90		
A3	315	1350	135	225	2%
A4	270		180		
A5	225		225		
A6	180		270		

[0082] 表 6 实验结果

[0083]

试样编号	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
A0	4.5	17.9	33.2	3.8	5.7	7.6
A1	4.6	18.2	34.6	4.2	6.5	7.8
A2	4.0	16.5	28.0	3.5	5.3	6.4
A3	3.1	12.6	19.8	2.7	4.6	5.8
A4	2.4	8.8	14.3	2.0	4.0	4.4
A5	2.0	6.5	9.8	1.5	2.8	3.7
A6	1.5	4.6	8.5	1.2	2.0	2.9