



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 119461908 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 11

(21) 申请号 202510031174.2

C04B 7/36 (2006.01)

(22) 申请日 2025.01.09

C04B 7/38 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C21B 13/00 (2006.01)

申请公布号 CN 119461908 A

B03C 1/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2025.02.18

(56) 对比文件

(73) 专利权人 北京工业大学

AU 2020104285 A4, 2021.03.11

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

CN 102500592 A, 2012.06.20

(72) 发明人 王亚丽 丁思哲 崔素萍 裴天蕊
张云子

审查员 许周一

(74) 专利代理机构 北京长风正阳知识产权代理
事务所(普通合伙) 16300

专利代理师 梁海波

(51) Int. Cl.

C04B 7/26 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

低钙熟料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及水泥基建筑材料技术领域,尤其是涉及一种低钙熟料及其制备方法,通过对赤泥进行脱碱处理得到脱碱赤泥,并与电石渣、粉煤灰、煤矸石为原料制备生料后进行煅烧制备低钙熟料,同时可以实现再生铁的高品位回收。

1. 一种低钙熟料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将赤泥与电石渣混合,加水形成悬浊液,水热反应,洗涤,过滤,烘干,粉磨后得脱碱赤泥,悬浊液液固比为(2-6):1;水热反应温度为70-90℃,搅拌速度为300-600rpm,反应时间为2-6h;

2) 按重量份称取脱碱赤泥40-60份,电石渣20-30份,粉煤灰20-30份,煤矸石1-3份,混合均匀,粉磨,得生料;脱碱赤泥主要化学成分为CaO:30-35%,Fe₂O₃:20-30%,Al₂O₃:8-12%,SiO₂:3-6%,TiO₂:1-3%;

3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁,剩余料经粉磨得低钙熟料。

2. 根据权利要求1所述低钙熟料的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述生料粒径为200μm以下。

3. 根据权利要求1所述低钙熟料的制备方法,其特征在于,步骤3)中煅烧温度为1250-1350℃。

4. 根据权利要求1所述低钙熟料的制备方法,其特征在于,步骤3)中煅烧时间为2-3h。

5. 根据权利要求1所述低钙熟料的制备方法,其特征在于,步骤3)中再生铁品位为70-87.8%。

6. 根据权利要求1所述低钙熟料的制备方法,其特征在于,步骤3)中低钙熟料粒径为75μm以下。

7. 低钙熟料,其特征在于,由权利要求1-6任一项所述制备方法制备得到。

8. 根据权利要求7所述低钙熟料,其特征在于,所述低钙熟料中γ-C₂S含量为30-68%,β-C₂S含量为17-26%。

低钙熟料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水泥基建筑材料技术领域,尤其是涉及一种低钙熟料及其制备方法。

背景技术

[0002] 赤泥是制铝工业提取氧化铝时排出的工业固体废弃物,每生产1吨氧化铝要排放1.0-1.8吨赤泥,而赤泥的堆存不仅占用了大量的土地资源,还会污染堆场周围的土壤与水体,在恶劣气候条件下还容易引发溃坝,严重影响周围居民的生活。

[0003] 根据氧化铝不同的生产方式,赤泥被分为拜耳法赤泥和烧结法赤泥。目前市面上90%的赤泥为拜耳法赤泥。拜耳法赤泥铁元素含量很高,通常在30-60%。根据其高铁的特点,大量学者针对拜耳法赤泥在铁元素回收领域进行了研究。例如,现有技术CN118726684A 公开基于电弧炉氢等离子体熔融还原技术的赤泥提铁方法,中国发明专利申请CN118291750A公开一种赤泥高效重磁组合提铁工艺,中国发明专利申请CN118563097A公开一种高铁赤泥脱碱资源化利用工艺方法及其应用。现有技术中赤泥回收铁的过程中常常用到高温环境,由于赤泥碱性强,会使高炉结皮,并且高炉炼铁仍存在能量消耗、碳排放量大等问题。

[0004] 低钙熟料钙含量低,所需钙质原料少,可以减少碳酸盐煅烧带来的碳排放,近年来引起研究热点,其低钙含量特点还使得低钙熟料烧成温度低,进一步降低了燃料的消耗与CO₂排放,此外,低钙熟料具有低水化活性,高碳化活性的特点,其在碳化硬化获得优异力学性能的过程中可以实现CO₂的封存,具有显著的环境效益。

发明内容

[0005] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供一种低钙熟料,通过对赤泥进行脱碱处理得到脱碱赤泥,并与电石渣、粉煤灰、煤矸石为原料制备生料后进行煅烧制备低钙熟料,同时可以实现再生铁的高品位回收。

[0006] 具体的,本发明低钙熟料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 将赤泥与电石渣混合,加水形成悬浊液,水热反应,洗涤,过滤,烘干,粉磨后得脱碱赤泥,

[0008] 2) 按重量份称取脱碱赤泥40-60份,电石渣20-30份,粉煤灰20-30份,煤矸石1-3份,混合均匀,粉磨,得生料,

[0009] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁,剩余料经粉磨得低钙熟料。

[0010] 赤泥在高温提铁的过程中,高温处理会激发赤泥潜在的胶凝活性,但其活性较低,取代水泥量受限,且赤泥提铁尾渣主要以玻璃相为主,粉磨能耗较大,因此,本发明在赤泥高温煅烧提铁之前首先利用电石渣作为脱碱剂,降低赤泥碱性的同时改善赤泥的贫钙特性,后利用脱碱赤泥、粉煤灰、电石渣和煤矸石配制生料,煤矸石在高温下作为还原剂,同时也作为生料提供氧化物制备低钙熟料,利用磁选方式将再生铁和熟料进行分离,制得的再生铁品位高,低钙熟料养护过程中可吸收CO₂,实现碳封存。

[0011] 优选的,步骤1)中赤泥与电石渣质量比为1:(0.2-0.5)。

- [0012] 优选的,步骤1)中悬浊液液固比为(2-6):1。
- [0013] 优选的,步骤1)中水热反应温度为70-90℃,搅拌速度为300-600rpm,反应时间为2-6h。
- [0014] 优选的,步骤1)中所述脱碱赤泥主要化学成分为CaO:30-35%,Fe₂O₃:20-30%,Al₂O₃:8-12%,SiO₂:3-6%,TiO₂:1-3%。
- [0015] 优选的,步骤2)中电石渣主要化学成分含量为:CaO:65-70%,SiO₂:3-6%,Al₂O₃:0-2%。
- [0016] 优选的,步骤2)中粉煤灰主要化学成分含量为:CaO:0-5%,SiO₂:40-50%,Al₂O₃:30-45%。
- [0017] 优选的,步骤2)中煤矸石主要化学成分含量为:C:40-60%,SiO₂:10-20%,Al₂O₃:10-20%,CaO:10-20%,SO₃:10-20%。
- [0018] 优选的,步骤2)中所述生料粒径为200μm以下。
- [0019] 优选的,步骤3)中煅烧温度为1250-1350℃,煅烧时间为2-3h。
- [0020] 优选的,步骤3)中再生铁品位为70-87.8%。
- [0021] 优选的,步骤3)中低钙熟料粒径为75μm以下。
- [0022] 本发明还涉及低钙熟料,具体的,由上述制备方法制备得到。
- [0023] 优选的,所述低钙熟料中γ-C₂S含量为30-68%,β-C₂S含量为17-26%。研究表明,本发明熟料主要以γ-C₂S和β-C₂S为主,并含有部分C₂AS和C₁₂A₇等矿物相,属于低钙熟料,可实现碳封存,同样属于低碳熟料。
- [0024] 本发明具有以下技术优势:
- [0025] 1. 本发明对赤泥经脱碱调整其元素组成,提高赤泥的再利用率;
- [0026] 2. 本发明采用电石渣为脱碱剂,不仅高效脱碱,保证赤泥在高温处理时窑炉不会结皮,同时提高赤泥中钙硅元素含量,便于熟料烧成,
- [0027] 3. 本发明采用全固废制备低钙熟料,同时联产高品位再生铁,低钙熟料可实现碳封存,利废环保。

具体实施方式

[0028] 为表征本发明技术效果,制备熟料并对其性能进行测试,测试过程中,利用重铬酸钾滴定法测定制得再生铁的品位;对于熟料矿物组成,通过Highscore Plus软件采用XRD结构精修的方式对熟料进行矿物组成定量分析,制备熟料后按水胶比0.1将熟料和水拌合均匀,采用压制成型的方式将试样成型为直径20mm,高20mm的圆柱体,成型压力为10MPa,在湿度为75%,温度25℃,CO₂分压为0.2MPa的条件下碳化24h,利用质量差计算固碳量,碳化后的试块在万能压力试验机上进行抗压强度的测试。制备过程中生料统一粉磨至粒径200μm以下,熟料统一粉磨至粒径75μm以下。

[0029] 实施例1,熟料的制备方法,包括如下步骤:

[0030] 1)将赤泥与电石渣按质量比1:0.4混合,加水形成悬浊液,80℃水热反应4h,洗涤,过滤,烘干,粉磨后得脱碱赤泥,

[0031] 2)按重量份称取脱碱赤泥52份,电石渣22份,粉煤灰28份,煤矸石2份,混合均匀,粉磨,得生料,

[0032] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁, 剩余料经粉磨得熟料。

[0033] 经检测, 再生铁品位81.6%, 熟料矿物中 γ -C₂S 含量为65.1%, β -C₂S 含量为19.8%, 24h抗压强度168.4MPa, 固碳量为14.9%。

[0034] 实施例2, 熟料的制备方法, 包括如下步骤:

[0035] 1) 将赤泥与电石渣按质量比1:0.5混合, 加水形成悬浊液, 80°C水热反应4h, 洗涤, 过滤, 烘干, 粉磨后得脱碱赤泥,

[0036] 2) 按重量份称取脱碱赤泥50份, 电石渣28份, 粉煤灰25份, 煤矸石3份, 混合均匀, 粉磨, 得生料,

[0037] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁, 剩余料经粉磨得熟料。

[0038] 经检测, 再生铁品位85.8%, 熟料矿物中 γ -C₂S 含量为63.4%, β -C₂S 含量为23.6%, 24h抗压强度157.2MPa, 固碳量为15.3%。

[0039] 对比例1, 熟料的制备方法, 包括如下步骤:

[0040] 1) 按重量份称取赤泥52份, 电石渣22份, 粉煤灰28份, 煤矸石2份, 混合均匀, 粉磨, 得生料,

[0041] 2) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁, 剩余料经粉磨得熟料。

[0042] 经检测, 再生铁品位34.6%, 熟料矿物中 γ -C₂S 含量为28.7%, β -C₂S 含量为6.5%, 24h抗压强度73.4MPa, 固碳量为5.5%。

[0043] 对比例2, 熟料的制备方法, 包括如下步骤:

[0044] 1) 将赤泥与硫酸渣按质量比1:0.4混合, 加水形成悬浊液, 80°C水热反应4h, 洗涤, 过滤, 烘干, 粉磨后得脱碱赤泥,

[0045] 2) 按重量份称取脱碱赤泥52份, 电石渣22份, 粉煤灰28份, 煤矸石2份, 混合均匀, 粉磨, 得生料,

[0046] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁, 剩余料经粉磨得熟料。

[0047] 经检测, 再生铁品位46.0%, 熟料矿物中 γ -C₂S 含量为36.7%, β -C₂S 含量为12.4%, 24h抗压强度96.5MPa, 固碳量为6.8%。

[0048] 对比例3, 熟料的制备方法, 包括如下步骤:

[0049] 1) 将赤泥与活性氧化钙按质量比1:0.4混合, 加水形成悬浊液, 80°C水热反应4h, 洗涤, 过滤, 烘干, 粉磨后得脱碱赤泥,

[0050] 2) 按重量份称取脱碱赤泥52份, 电石渣22份, 粉煤灰28份, 煤矸石2份, 混合均匀, 粉磨, 得生料,

[0051] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁, 剩余料经粉磨得熟料。

[0052] 经检测, 再生铁品位43.6%, 熟料矿物中 γ -C₂S 含量为37.3%, β -C₂S 含量为7.2%, 24h抗压强度89.7MPa, 固碳量为6.5%。

[0053] 对比例4, 熟料的制备方法, 包括如下步骤:

[0054] 1) 将赤泥与电石渣按质量比1:0.4混合, 加水形成悬浊液, 80°C水热反应4h, 洗涤, 过滤, 烘干, 粉磨后得脱碱赤泥,

[0055] 2) 按重量份称取脱碱赤泥52份, 碱渣22份, 粉煤灰28份, 煤矸石2份, 混合均匀, 粉磨, 得生料,

[0056] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁, 剩余料经粉磨得熟料。

[0057] 经检测,再生铁品位56.5%,熟料矿物中 γ -C₂S含量为43.2%, β -C₂S含量为23.5%,24h抗压强度107.9MPa,固碳量为7.7%。

[0058] 对比例5,熟料的制备方法,包括如下步骤:

[0059] 1) 将赤泥与电石渣按质量比1:0.4混合,加水形成悬浊液,80°C水热反应4h,洗涤,过滤,烘干,粉磨后得脱碱赤泥,

[0060] 2) 按重量份称取脱碱赤泥52份,电石渣22份,粉煤灰28份,活性炭2份,混合均匀,粉磨,得生料,

[0061] 3) 将生料煅烧、冷却、破碎、磁选得再生铁,剩余料经粉磨得熟料。

[0062] 经检测,再生铁品位43.4%,熟料矿物中 γ -C₂S含量为57.2%, β -C₂S含量为15.3%,24h抗压强度124.2MPa,固碳量为10.3%。

[0063] 最后应说明的是:以上各实施方式仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施方式对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施方式所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施方式技术方案的范围。