



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105293965 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201510876770.7 *C04B 24/38*(2006.01)

(22)申请日 2015.12.03 *C04B 18/08*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号 *C04B 18/14*(2006.01)

申请公布号 CN 105293965 A *C04B 18/12*(2006.01)

(43)申请公布日 2016.02.03

审查员 顾彩勇

(73)专利权人 山东中粉建材股份有限公司  
地址 250000 山东省济南市市中区党家庄  
镇重骑集团对面

(72)发明人 孙泽斌 孙建博 曹剑 吕世军  
王新刚 闫灿刚

(74)专利代理机构 济南智圆行方专利代理事务  
所(普通合伙企业) 37231  
代理人 刘尔才

(51)Int.Cl.

*C04B 18/16*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高性能混凝土复合掺合料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高性能混凝土复合掺合料及其制备方法,由以下质量份数的原料制得:废渣30-60份、尾矿10-16份、脱硫石膏1-2份、粉体5-12份和活化剂1-5份;并公开了制备方法。本发明的有益效果是:首先,本掺合料的原料取自废弃物质,实现了固废物的资源化循环利用,解决了堆放、掩埋所带来的土地占用和环境污染;其次,本发明的掺合料经过对原料的处理及其加工,具有更加优异的性能,最终能够显著提升混凝土的工作性能和各期强度,使其成为高耐久性、高适用性、高体积稳定性的高性能混凝土;再者,使用本掺合料能够大大降低水泥用量,降本效果非常显著。

1. 一种高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,由以下质量份数的原料制得:废渣30-60份、尾矿10-16份、脱硫石膏1-2份、粉体5-12份和活化剂1-5份;

所述废渣由粉煤灰和冶金废渣组成,其中,粉煤灰与冶金废渣的质量份数比为:1-2:0.5-1;和/或,所述尾矿为高铝硅酸盐型尾矿、镁铁硅酸盐型尾矿和碱性硅酸盐型尾矿的混合物,其中,高铝硅酸盐型尾矿、镁铁硅酸盐型尾矿和碱性硅酸盐型尾矿的质量份数比为:1-2:1-2:0.5-1;

所述粉体的主要成分为10-20份的碎石体、20-40份的渣土和20-30份的碎砖块;

所述活化剂由以下成分制得:氢氧化钠2-10份、偏硅酸钠1-8份、硫酸钙10-30份、酰胺类混合物0.1-2份、纤维素醚0.1-0.3份、丙烯酸0.5-1份、环烃混合物1-2份、高分子分散剂0.1-1份和水15-30份。

2. 根据权利要求1所述的高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,由以下质量份数的原料制得:废渣55份、尾矿12份、脱硫石膏1份、粉体10份和活化剂3.24份。

3. 根据权利要求1所述的高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,所述活化剂由以下成分制得:氢氧化钠5份、偏硅酸钠7份、硫酸钙20份、酰胺类混合物0.5份、纤维素醚0.2份、丙烯酸0.7份、环烃混合物1份、高分子分散剂0.4份和水20份。

4. 根据权利要求1所述的高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,所述酰胺类混合物由N-乙基乙酰胺、甲酰胺和2,4-二羟基苯甲酰胺组成,其质量份数比为:0.5-1:0.1-0.5:0.7-1;和/或,所述纤维素醚由羟乙基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、乙基纤维素和羧甲基纤维素四种成分组成,其中,各成分的质量份数为:羟乙基纤维素1-2份、羧甲基羟乙基纤维素0.5-1份、乙基纤维素0.1-0.5份和羧甲基纤维素1-2份。

5. 根据权利要求1所述的高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,环烃混合物由环己烯和环己烷组成,其质量份数比为:1-2:0.5-1;和/或,所述高分子分散剂为脂肪醇聚氧乙烯醚和聚丙烯酸铵组成,其质量份数比为:1-2:0.5-1。

6. 根据权利要求1所述的高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,活化剂的制备方法包括以下步骤:

第一步、将除水、氢氧化钠、偏硅酸钠、硫酸钙以外的各种原料按照各质量份数比分别加入反应釜中,设定压力为4Mpa和温度为50℃下进行反应,同时开启搅拌装置,进行搅拌,持续2小时,制得混合物;

第二步、将氢氧化钠、偏硅酸钠、硫酸钙按照质量份数比加入水中,并加入第一步得到的混合物,进行混合和搅拌,持续30分钟,然后在400℃的温度下进行加热30分钟-1小时,然后冷却2小时,即得到粉体颗粒的活化剂。

7. 根据权利要求1至6任一项所述的高性能混凝土复合掺合料,其特征在于,制备方法包括以下步骤:

第一步、将活化剂以外的其他原料分别经由带变频的旋转供料器分别喂料到超细立磨机中进行研磨,使得各原料的粒径达到8-12um,并筛选将粒径达不到要求的原料重新进入超细立磨机中研磨,直到粒径达到8-12um;

第二步、将第一步处理后的各原料送至混合机中进行充分机械混合,搅拌混合时间为10分钟,再加入活化剂,混合搅拌10分钟,即得到复合掺合料。

## 一种高性能混凝土复合掺合料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及工业矿业技术领域,特别涉及一种高性能混凝土复合掺合料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 混凝土掺合料是为了改善混凝土性能,节约用水,调节混凝土强度等级,在混凝土拌合时掺入天然的或人工的能改善混凝土性能的粉状矿物质。应市场的发展,各种的掺合料应运而生,由于掺合料的性能以及成分的区别,导致了混合料的性能参差不齐,并且效果也不尽相同。再者,掺合料的原料成本也很高,加重了混凝土搅拌站的成本压力。

### 发明内容

[0003] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种高性能混凝土复合掺合料及其制备方法。

[0004] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种高性能复合混凝土掺合料,由以下质量份数的原料制得:废渣30-60份、尾矿10-16份、脱硫石膏1-2份、粉体5-12份和活化剂1-5份。

[0005] 其中进一步优选的,由以下质量份数的原料制得:废渣55份、尾矿12份、脱硫石膏1份、粉体10份和活化剂3.24份。

[0006] 其中进一步优选的,所述废渣由粉煤灰和冶金废渣组成,其中,粉煤灰与冶金废渣的质量份数比为:1-2:0.5-1;和/或,所述尾矿为高铝硅酸盐型尾矿、镁铁硅酸盐型尾矿和碱性硅酸盐型尾矿的混合物,其中,高铝硅酸盐型尾矿、镁铁硅酸盐型尾矿和碱性硅酸盐型尾矿的质量份数比为:1-2:1-2:0.5-1。

[0007] 其中进一步优选的,所述粉体的主要成分为10-20份的碎石体、20-40份的渣土和20-30份的碎砖块。

[0008] 其中优选的,所述活化剂由以下成分制得:氢氧化钠2-10份、偏硅酸钠1-8份、硫酸钙10-30份、酰胺类混合物0.1-2份、纤维素醚0.1-0.3份、丙烯酸0.5-1份、环烃混合物1-2份、高分子分散剂0.1-1份和水15-30份。

[0009] 进一步的,所述活化剂由以下成分制得:氢氧化钠5份、偏硅酸钠7份、硫酸钙20份、酰胺类混合物0.5份、纤维素醚0.2份、丙烯酸0.7份、环烃混合物1份、高分子分散剂0.4份和水20份。

[0010] 进一步的,所述酰胺类混合物由N-乙基乙酰胺、甲酰胺和2,4-二羟基苯甲酰胺组成,其质量份数比为:0.5-1:0.1-0.5:0.7-1;和/或,所述纤维素醚由羟乙基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、乙基纤维素和羧甲基纤维素四种成分组成,其中,各成分的质量份数为:羟乙基纤维素1-2份、羧甲基羟乙基纤维素0.5-1份、乙基纤维素0.1-0.5份和羧甲基纤维素1-2份。

[0011] 进一步的,环烃混合物由环己烯和环己烷组成,其质量份数比为:1-2:0.5-1;和

或,所述高分子分散剂为脂肪醇聚氧乙烯醚和聚丙烯酸铵组成,其质量份数比为:1-2:0.5-1。

[0012] 其中,活化剂的制备方法包括以下步骤:

[0013] 第一步、将除水、氢氧化钠、偏硅酸钠、硫酸钙以外的各种原料按照各质量份数比分别加入反应釜中,设定压力为4MPa、温度为50℃下进行反应,同时开启搅拌装置,进行搅拌,持续2小时,制得混合物;

[0014] 第二步、将氢氧化钠、偏硅酸钠、硫酸钙按照质量份数比加入水中,并加入第一步得到的混合物,进行混合和搅拌,持续30分钟,然后在400℃的温度下进行加热30分钟-1小时,然后冷却2小时,即得到粉体颗粒的活化剂。

[0015] 为了达到上述目的,本发明还提供了所述高性能混凝土复合掺合料的制备方法,其中,

[0016] 第一步、将活化剂以外的其他原料分别经由带变频的旋转供料器分别喂料到超细立磨机中进行研磨,使得各原料的粒径达到8-12um,并筛选将粒径达不到要求的原料重新进入超细立磨机中研磨,直到粒径达到8-12um;

[0017] 第二步、将第一步处理后的各原料送至混合机中进行充分机械混合,搅拌混合时间为10分钟,再加入活化剂,混合搅拌10分钟,即得到复合掺合料。

[0018] 本发明的有益效果是:①原材料(粉煤灰、废渣、尾矿等)来源广泛,易于获得,成本低廉;每年按照10亿方混凝土计算,每年可以消耗两亿吨的各类固体废弃物;②大比例50%取代混凝土中的水泥用量,具有惊人的经济效益与环保效益;每年可以节约水泥 11.3亿吨,减少二氧化碳排放约6.6亿吨;③加入复合掺合料的混凝土,工作性能显著提高,由于掺合料中的微珠效应,空间水分需求量小,内部更合理的级配以及细粉料的填充作用等因素,使得混凝土的工作性能显著改善;④加入复合掺合料的混凝土,其强度表现显著改善,混凝土后期强度更有优势:早期强度与基准样相比有很大提高,后期(28天后)的强度有持续显著的提升。

## 具体实施方式

[0019] 以下采用实施例来详细说明本发明的实施方式,借此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题,并达成技术效果的实现过程能充分理解并据以实施。

[0020] 实施例1 活化剂

[0021] 本发明使用的活化剂,其制备方法包括以下步骤:

[0022] 第一步、将5kg酰胺类混合物、2kg纤维素醚、7kg丙烯酸、10kg环烃混合物和4kg高分子分散剂分别加入反应釜中,设定压力为4MPa、温度为50℃下进行反应,同时开启搅拌装置,进行搅拌,持续2小时,制得混合物;

[0023] 第二步、将50kg氢氧化钠、70kg偏硅酸钠和200kg硫酸钙加入200kg水中,并加入第一步得到的混合物,进行混合和搅拌,持续30分钟,然后在400℃的温度下进行加热30分钟,然后冷却2小时,即得到粉体颗粒的活化剂。

[0024] 其中,酰胺类混合物由1.875kgN-乙基乙酰胺、0.625kg甲酰胺和2.5kg2,4-二羟基苯甲酰胺组成。

[0025] 其中,纤维素醚由0.73kg羟乙基纤维素、0.39kg羧甲基羟乙基纤维素、0.15kg乙基

纤维素和0.73kg羧甲基纤维素四种成分组成。

[0026] 其中,环烃混合物由6.5kg环己烯和3.5kg环己烷组成。

[0027] 其中,高分子分散剂为2.6kg脂肪醇聚氧乙烯醚和1.4kg聚丙烯酸铵组成。

[0028] 实施例2 复合掺合料I

[0029] 本发明提供了一种高性能复合混凝土掺合料,由以下原料制得:废渣30kg、尾矿10kg、脱硫石膏1kg、粉体5kg和活化剂1kg。

[0030] 其中,废渣由20kg粉煤灰和10kg冶金废渣组成,尾矿为4kg高铝硅酸盐型尾矿、4kg镁铁硅酸盐型尾矿和2kg碱性硅酸盐型尾矿的混合物。

[0031] 其中,粉体的主要成分为1kg碎石体、2kg渣土和2kg碎砖块。

[0032] 其中,使用的活化剂为实施例1得到的活化剂。

[0033] 制备过程为:

[0034] 第一步、将活化剂以外的其他原料分别经由带变频的旋转供料器分别喂料到超细立磨机中进行研磨,使得各原料的粒径达到8um,并筛选将粒径达不到要求的原料重新进入超细立磨机中研磨,直到粒径达到8um;

[0035] 第二步、将第一步处理后的各原料送至混合机中进行充分机械混合,搅拌混合时间为10分钟,再加入活化剂,混合搅拌10分钟,即得到复合掺合料。

[0036] 实施例3 复合掺合料II

[0037] 本发明提供了一种高性能复合混凝土掺合料,由以下原料制得:由以下质量份数的原料制得:废渣60kg、尾矿16kg、脱硫石膏2kg、粉体12kg和活化剂5kg。

[0038] 其中,废渣由40kg粉煤灰和20kg冶金废渣组成;尾矿为6.4kg高铝硅酸盐型尾矿、6.4kg镁铁硅酸盐型尾矿和3.2kg碱性硅酸盐型尾矿的混合物。

[0039] 其中,粉体的主要成分为2.67kg碎石体、5.33kg渣土和4kg碎砖块。

[0040] 其中,使用的活化剂为实施例1得到的活化剂。

[0041] 制备过程为:

[0042] 第一步、将活化剂以外的其他原料分别经由带变频的旋转供料器分别喂料到超细立磨机中进行研磨,使得各原料的粒径达到12um,并筛选将粒径达不到要求的原料重新进入超细立磨机中研磨,直到粒径达到12um;

[0043] 第二步、将第一步处理后的各原料送至混合机中进行充分机械混合,搅拌混合时间为10分钟,再加入活化剂,混合搅拌10分钟,即得到复合掺合料。

[0044] 实施例4 复合掺合料III

[0045] 本发明提供了一种高性能复合混凝土掺合料,由以下原料制得:废渣55kg、尾矿12kg、脱硫石膏1kg、粉体10kg和活化剂3.24kg。

[0046] 其中,废渣由35.9kg粉煤灰和19.1kg冶金废渣组成;尾矿为4.74kg高铝硅酸盐型尾矿、4.74kg镁铁硅酸盐型尾矿和2.52kg碱性硅酸盐型尾矿的混合物。

[0047] 其中,粉体的主要成分为2.14kg碎石体、4.29kg渣土和3.57kg碎砖块。

[0048] 其中,使用的活化剂为实施例1得到的活化剂。

[0049] 制备过程为:

[0050] 第一步、将活化剂以外的其他原料分别经由带变频的旋转供料器分别喂料到超细立磨机中进行研磨,使得各原料的粒径达到10um,并筛选将粒径达不到要求的原料重新进

入超细立磨机中研磨,直到粒径达到10um;

[0051] 第二步、将第一步处理后的各原料送至混合机中进行充分机械混合,搅拌混合时间为10分钟,再加入活化剂,混合搅拌10分钟,即得到复合掺合料。

[0052] 项目对比试验

[0053] 针对临沂天元混凝土工程有限公司混凝土项目进行数据分析。

[0054] 对照组为不使用掺合料掺和得到的C30混凝土;第一组使用复合掺合料(I)掺和的C30混凝土。第二组使用复合掺合料(II)掺和的C30混凝土。第三组使用复合掺合料(III)掺和的C30混凝土。

[0055] 表1为原料基本信息表

材料	型号规格	价格	备注
水泥	Po42.5	225 元/吨	
矿粉		140 元/吨	
粉煤灰	三级	100 元/吨	
砂		30 元/吨	
石子	5-25 粒径	45 元/吨	
外加剂		1700 元/吨	
复合掺合料 (I)		75.5 元/吨	
复合掺合料 (II)		74.5 元/吨	
复合掺合料 (III)		75.0 元/吨	

[0057] (一)针对第一组、第二组和第三组的复合掺合料进行活性对比。得到下面数据结果:表2为活性对比结果

[0058]

组别	第一天活性	第三天活性	第七天活性	第十四天活性	第二十八天活性
复合掺合料 I	97%	96.7%	96.2%	101.5%	112.4%
复合掺合料 II	97.5%	96.5%	96.8%	103.3%	115.5%
复合掺合料 III	97.8%	97.2%	97.4%	103.8%	113.6%

[0059] 由表2可以得知,实施例1-3得到的复合掺合料的活性,在第1、3、7、14天都具有较好的活性,并且持续到28天活性进一步有所增长,保持了较高的活性。

[0060] (二)选择3个试验组和1个对照组进行1M<sup>3</sup>混凝土用料及其性能的改进对比。

[0061] 表3为4个组的成本对比

[0062]

每 m <sup>3</sup> 用料	水 (kg)	泥 (kg)	砂 (kg)	石子 (kg)	粉煤灰	矿粉	外加剂 (kg)	复合掺合料 (kg)	成本 (元)
对照组	310	168	779	1032	90	--	10.5	--	166.41
第一组	160	145	779	1032	--	--	10.5	230	141.025
第二组	160	145	779	1032	--	--	10.5	230	140.795
第三组	160	145	779	1032	--	--	10.5	230	140.91

[0063] 通过表3可以得知,每方混凝土用料的4个组的用量及对比,可以得知,与对比组相比,3个实施例组的水泥用量大大减少至50%,且三个实施例组的成本相对于对比组的成本分别减少了25.4元、25.6元和25.5元。

[0064] (三) 针对4个组分别进行塌落度以及1天、3天、7天、14天和28天的强度检测。

[0065] 结果如表4。

[0066]

组别	初始塌落度	2小时后塌落度	强度 (MPa)				
			1天	3天	7天	14天	28天
对照组	190	170	18.7	21.1	27.8	31.8	38.8
第一组	204	201	18.1	20.4	26.8	34.3	47.6
第二组	202	198	19.5	22.8	29.7	35.5	49.3
第三组	199	196	19.0	22.6	30.6	35.8	49.2

[0067] 由表4可以得知,3个实施例组添加本发明活化剂的复合掺合料用于混凝土生产,能使混凝土28天抗压强度提高8-10MPa,大大提高了混凝土的工作性能和力学性能。

[0068] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,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。