[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C04B 20/04
C04B 5/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00800600.8

[43]公开日 2001年6月20日

[11]公开号 CN 1300270A

[22]申请日 2000.4.14 [21]申请号 00800600.8
[30]优先权
[32]1999.4.15 [33]AT [31]GM250/99
[86]国际申请 PCT/AT00/00089 2000.4.14
[87]国际公布 WO00/63133 德 2000.10.26
[85]进入国家阶段日期 2000.12.15
[71]申请人 "霍尔德班克"财务格拉鲁斯公司
地址 瑞士格拉鲁斯
[72]发明人 A·格斯尼策尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书1页 说明书4页 附图页数3页

[54]发明名称 改进水泥添加物可磨碎性的方法

[57]摘要

本发明涉及一种改进水泥掺磨物,特别是渣、烟道尘或白榴火山灰的可磨碎性 和调节其水硬性质的方法,该水泥掺磨物在磨碎工序之前在350℃和100 0℃之间经受热处理。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种改进水泥掺磨物，特别是渣、烟道尘或白榴火山灰的可磨碎性和调节其水硬性质的方法，其特征在于，水泥掺磨物在磨碎工序之前经受250℃－1000℃的热处理。

2. 权利要求1的方法，其特征在于，该热处理温度为300℃－900℃，特别是300－700℃。

3. 权利要求1或2的方法，其特征在于，该热处理时间为15分－3小时，优选为45分－2小时。

4. 权利要求1、2或3的方法，其特征在于，该水泥掺磨物在热处理后和磨碎工序之前在空气中冷却。

5. 权利要求1－4之一的方法，其特征在于，高炉渣的处理在约850℃的黄长石－结晶温度以下进行。

6. 权利要求1－5之一的方法，其特征在于，热处理在250℃和约700℃的晶种形成温度之间，特别是在500℃左右进行。

7. 权利要求1－6之一的方法，其特征在于，热处理直接紧接制粒工序并通过延迟冷却以利用制成颗粒的余热下进行。

00.12.15

说　明　书

改进水泥添加物可磨碎性的方法

本发明涉及一种改进水泥掺磨物，特别是渣、烟道尘或白榴火山灰的可磨碎性及调节基水硬性质的方法。

渣水泥，特别是高炉渣水泥或矿渣水泥皆由粒状渣经磨碎制得，并照例作为水泥混合的掺磨物应用。曾经报导，磨碎时的可磨碎性通过化学添加剂和特别是通过所得的助磨剂加以改进，但该助磨剂在磨碎物中将构成杂质。同样曾报导，水硬性质，特别是硬化行为及可达到的抗压强度在某些预定时间可受加到水泥中的或者在制造混凝土时添加的化学添加物的影响。

因此，本发明的目的在于，对水泥掺磨物的可磨碎性，有时并对其水硬性质在不藉助于这类化学添加物的前提下加以改进或施加影响。为了达到这个目的，本发明方法的实质在于，水泥掺磨物在磨碎工序之前在 250℃－1000℃下进行热处理。意外地发现，特别是高炉渣粒的机械破碎性在这种热处理下有明显的改进。在这种情况下，改性实质上界于所谓的玻璃应力消除温度和结晶温度之间的范围内，其间曾经表明，在大约 500℃下处理约 1 小时可使需要的磨碎能减少大约 20%。但是出人意料地发现，在这个温度范围内通过热处理可使需要的磨碎能减少，同时并能使水硬性质，特别是强度的展现受到影响。在大约 500℃的温度下处理高炉渣料可使需要的磨碎能减少大约 20%，同时使 28 天－抗压强度增加大约 15%。在更高的温度下处理，特别是例如在大约 900℃下处理，磨碎能还会明显减小，并发现所需磨碎能可减少一半，然而在这种大约 900℃的温度下处理会使 7 天和 28 天之后的抗压强度变低。所需磨碎能随处理温度的减少并不引起抗压强度和水硬性的线性变化，但在水泥拌合过程中的延迟凝固有时是希望的，这在常规方式中只能通过化学添加物才能达到。

有利的是本发明方法的热处理在 300°－900℃，特别是在 300°－700℃进行，这时在此温度范围内，所需磨碎能大约能减少一半，并且在此优选的温度范围内，28 天后的抗压强度大约能升高 20℃，只要这种热处理的高炉渣在磨碎工序之后或在其过程中与波特兰水泥

按 1:1 的比例混合。此外，该处理后的组分的可磨碎性的改进还使波特兰水泥熟料和处理后的高炉渣泥的混合物的可磨碎性改进，这样，在同波特兰水泥熟料一道磨碎时会使所需的磨碎能量降低，或者说，在所需磨碎能量相同的情况下可观察到较高的磨细度。

本发明方法特别有利的实施方式是，热处理的时间为 15 分－3 小时之间，优选 45 分－2 小时。热处理所要求的温度，特别是在采用高炉渣的情况下，照例由高炉区的余热提供。在处理温度较高时可选较短的处理时间。举例而言可利用高炉的余热回收装置。热处理本身可在不同的场合进行，但热处理宜直接在制粒之后用制成粒子的余热通过延迟冷却进行，这时预期的对渣质量的影响或磨碎功的降低可通过标准制粒方法或粒化方法的简单调整，特别是通过在干制粒过程中的停留时间和温度控制的调节来达到。但高炉渣亦可事后改进，并送入干燥装置中进行后续热处理。最后，可在渣磨碎机前设置特殊的处理设备，例如同时利用熟料冷却器的余热，其间另一种方法可将高炉渣在水泥转管炉熟料冷却器区内放入对处理适宜的温度窗中。最后，可提高高炉渣的磨碎温度。

除了对混凝土早期强度有下面影响的可能性以及通过改进高炉渣组分的可磨碎性使熟料和渣一道更经济地磨碎的可能性之外，还存在改变和调整复合水泥特征性强度展现的可能性，同时可使例如 28 天－硬度降低和早期硬度提高。这样一种操作方式可通过提高渣的细度达到，渣的细度可由改进可磨碎性和特别是由渣和熟料一道磨碎得到。

水泥掺磨物可在热处理后和磨碎工序之前以特别简单的方式在空气中冷却，其间高炉渣的处理宜在约 850℃的黄长石－结晶温度以下进行。

强度值特别明显的提高可在下面情况下出现，如果它按一种优选的进一步研制的方式进行，即热处理在 250℃至约 700℃的晶种形成温度之间，特别是在大约 500℃之下进行。

本发明下面将按附图作进一步的阐述。图 1 表示紧接热处理之后抗压强度的变化情况，图 2 表示各种处理温度下抗弯强度的变化情况，图 3 表示各种处理温度下所需磨碎能降低的情况。

在附图所阐述的实施例子中进行了一系列补充测量，特别是大多

数情况下出现的黄长石相的晶种形成温度和结晶温度的热力学测量、按照 Blaine 通过激光衍射或筛分析对磨碎细度的测定以及按照Ö-标准 B 3310 用 50%渣份额 WC（水/水泥）-值 0.6 的灰浆棱柱对水硬活性的测量。参比研究表明，在结晶形成结束之后对强度变化为负影响，而且这种负的强度变化在晶种形成结束之后参比衍射仪测量表明玻璃含量仍未发生变化。研究采用的处理温度步长为 100°，其结果示于图 1。图 1 表示各种处理温度下抗压强度的变化过程，其中渣-水泥比选为 50:50。从图 1 可以看出，强度变化，特别是 28 天的强度在温度范围 400-600℃内有明显的改进。然而图 1 所示的 900℃测量点不具代表性，由于在此试验中其可磨碎性改进甚大，不再遵守其它试验中保持的恒定细度 4500 cm^2/g。很明显改进的可磨碎性在这种情况下使细度达到了 6700 cm^2/g。

对一种高炉渣的热力学研究表明，晶种形成的峰值温度为 710℃，黄长石结晶为 850℃，后继结晶为 900℃以及低熔共熔物的峰值温度为 1190℃。热分析确定均匀熔融物在 1330℃。

高炉渣在一种箱式炉中处理，在图 1 表示的各处理温度，处理时间均为 1 小时。处理时间结束后将渣从炉中取出并在空气中冷却。

用这种方式处理的高炉渣的磨碎在球磨机内进行，磨碎进展情况总是由 Blaine 一细度测量确定。

从图 1 所示的抗压强度的变化情况可以看出，在直到约 500℃的温度范围内，其抗压强度有明显增加。28 天后的抗压强度的最大值出现的温度高于早期强度最大值出现的温度。这样，热处理导至确定时间点的强度的差异，通过这种方式，总的来说可在宽的范围内调节水硬性。

超过晶种形成温度和结晶温度（大约 700℃）的范围后可观察到水硬活性（特别是 28 天抗压强度）降低。曾经意外发现，在较高温度下进行处理，2 天的抗压强度也出现增高。

如上所述，图 1 的 900℃下的测量点不具代表性，因为这个试验中的磨碎细度高得多。

同样，抗弯强度亦明显受到热处理的影响。图 2 所示的各种处理温度下的抗弯强度变化所对应的试样中渣-水泥比仍为 50:50，对于

900℃下的测量点，上面关于磨碎细度的解释仍然有效。可以观察到抗弯强度在达到结晶温度前稍有下降的倾向，而且抗弯强度只在超过结晶温度之后才出现明显的下降。

早期强度范围内的抗弯强度和抗压强度表示出类似的曲线变化，因而再次容许对最终产品的预期的水硬性质作大的调整。

最后，在所研究的温度下对可磨碎性进行了测量，其结果示于图3。从图3可以明显看出磨碎时间与所选处理温度之间的关系，随处理温度的升高，直达约4500 cm^2/g的Blaine细度的磨碎时间急剧减少。在这种条件下，900℃的温度下出现的测量值不完全正确，因为在这个时间点上磨碎细度已达到6700 cm^2/g，而4500 cm^2/g的Blaine细度却在此之前早已出现。磨碎细度另外通过用45 μm筛（R45）监测残留物进行对比，这种测量的结果列于下表。

处理温度	磨碎时间	磨碎时间	Blaine	R45
（℃）	（min）	（%）	（cm^2/g）	（重量%）
20（参比值）	270	100	4700	1.27
300	230	85	4600	0.57
400	225	83	4500	0.83
500	225	83	4500	0.53
600	215	80	4500	0.57
700	210	78	4600	0.57
900	180	67	4700	8.87

R45测量及激光衍射测定粒度分布的结果表明，随着晶体物质份额的提高，渣的特征性粒度分布出现明显的变化。

因此，总的说来，在300－500℃下进行热处理可节省大约15%的磨碎能，在晶种形成温度范围内可降低大约20%，一旦出现晶体组分，磨碎时间将再次显著下降。

说 明 书 附 图

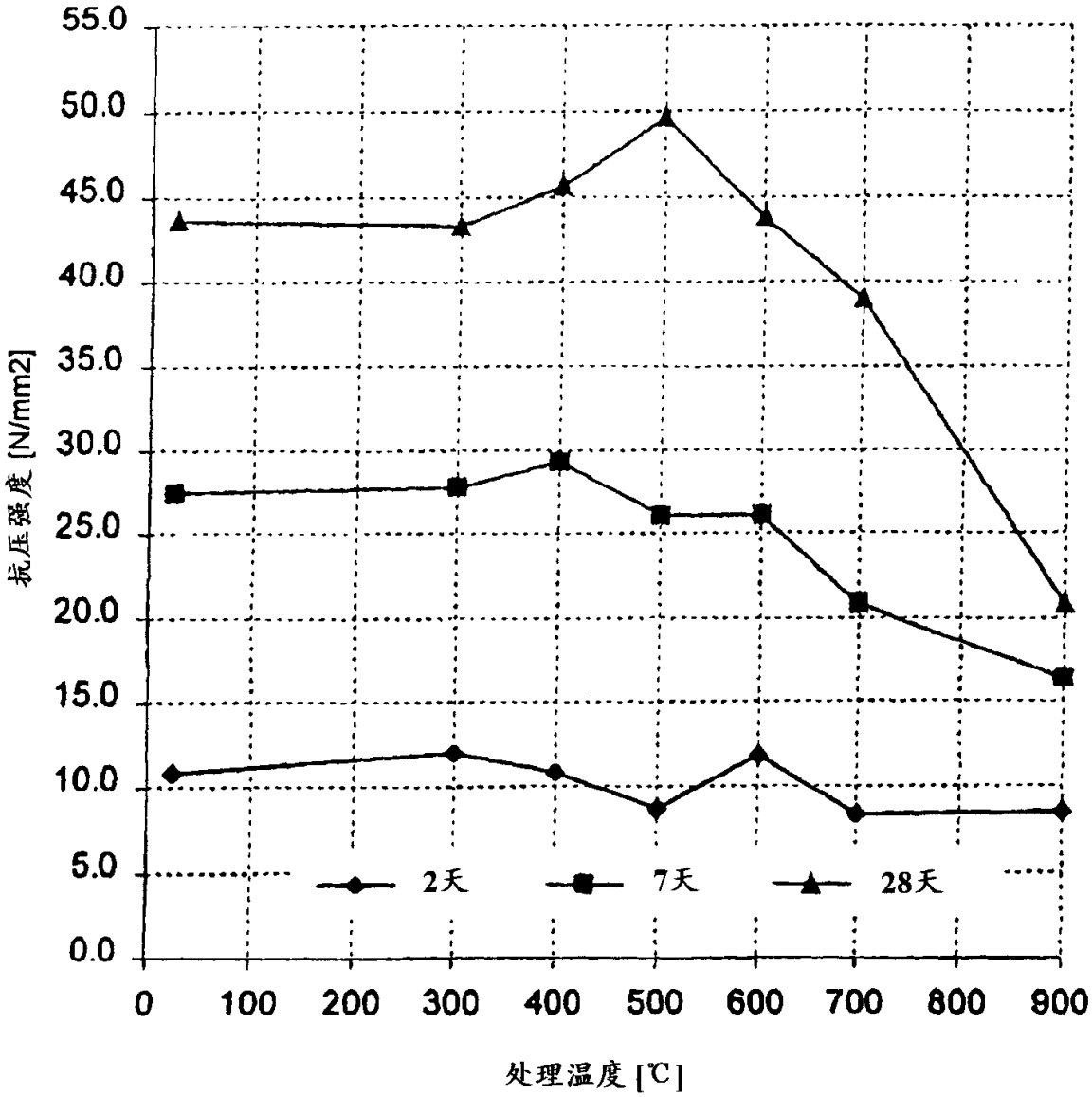

55.0
50.0
45.0
40.0
35.0
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
抗压强度 [N/mm2]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
处理温度 [℃]
2天
7天
28天

图 1

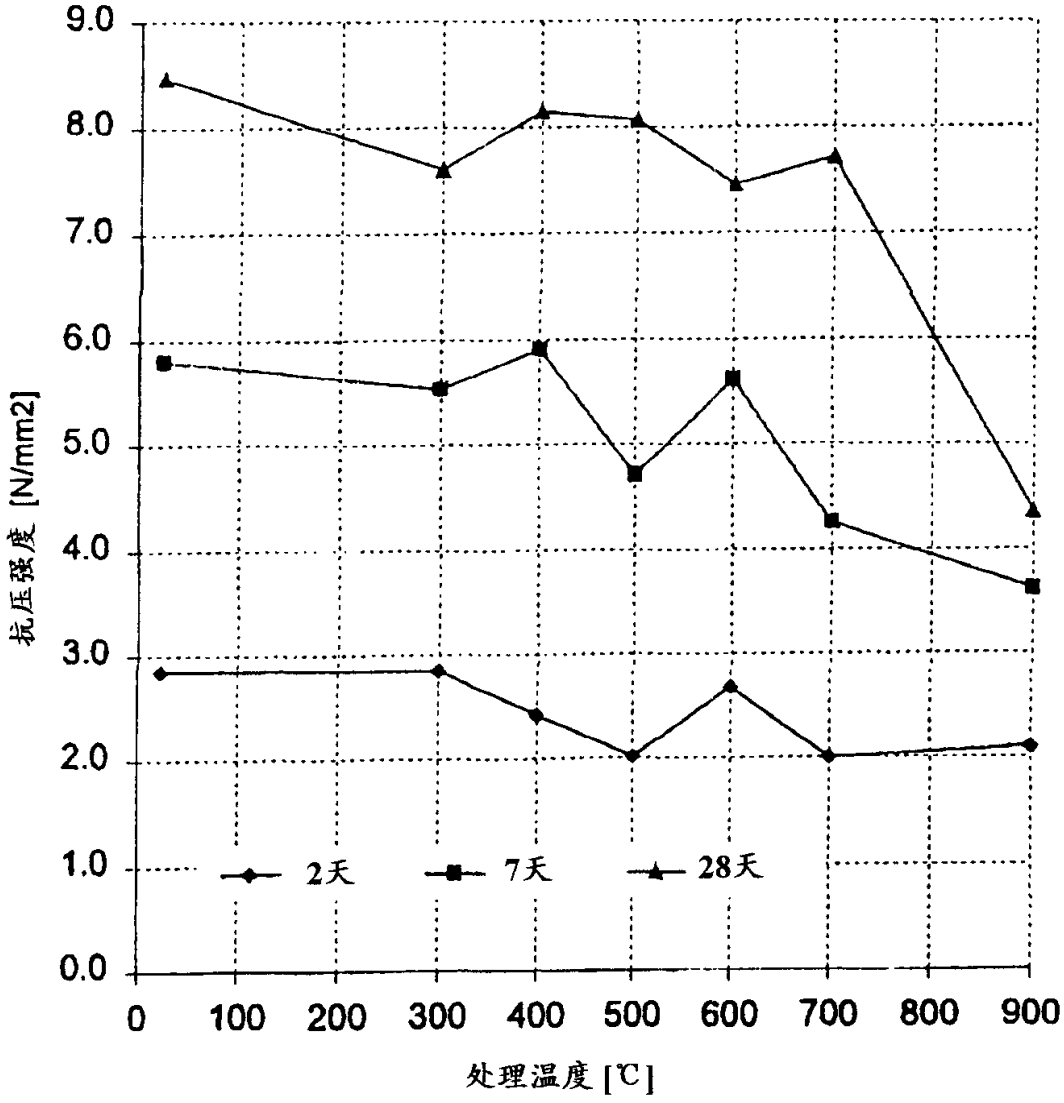

9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
抗压强度 [N/mm2]
2天
7天
28天
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
处理温度 [℃]

图 2

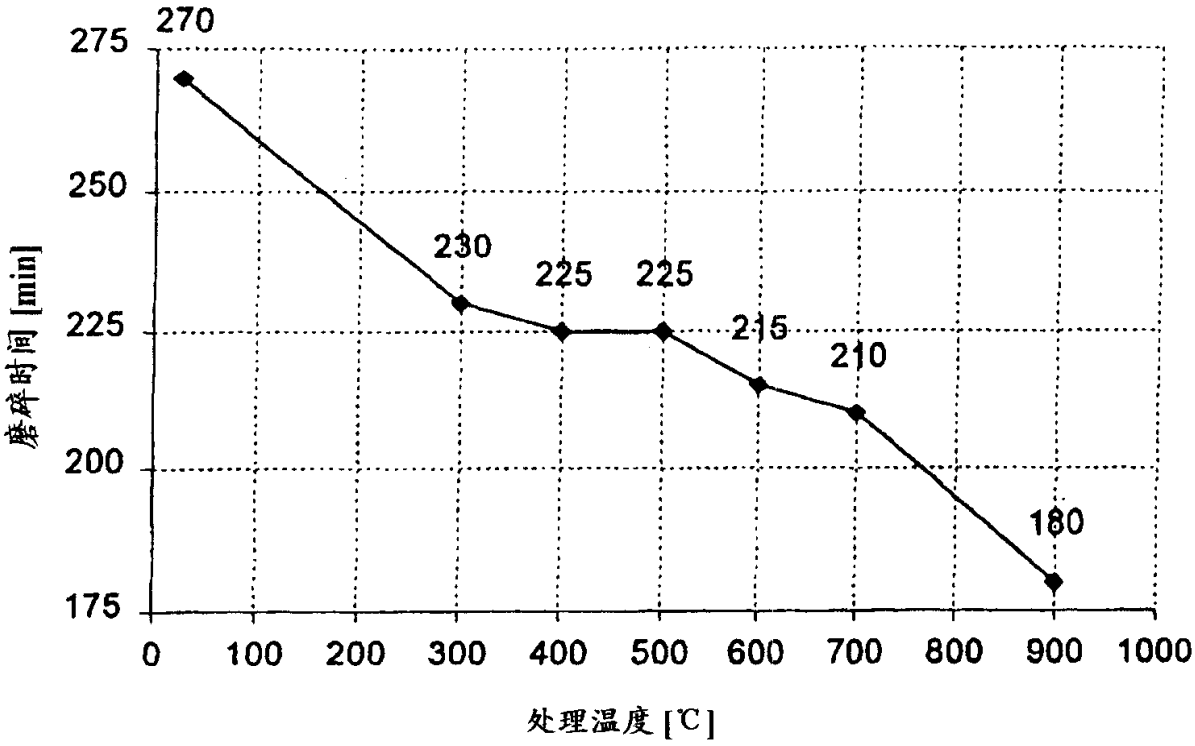

275
250
225
200
175
磨碎时间 [min]
270
230
225
225
215
210
180
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
处理温度 [℃]

图 3