



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108328954 B

(45) 授权公告日 2020.12.01

(21) 申请号 201710036906.2

(22) 申请日 2017.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108328954 A

(43) 申请公布日 2018.07.27

(73) 专利权人 西南科技大学
地址 621010 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段59号

(72) 发明人 刘来宝 张礼华 唐凯靖

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 夏艳

(51) Int. Cl.

C04B 18/02 (2006.01)

C04B 18/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1144786 A, 1997.03.12

张韶华. 高碳铬铁合金渣轻质骨料的制备技术与机理研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技II辑》. 2016, C038-867.

刘辉等. 烧成制度对高碳铬铁合金渣多孔骨料性能的影响.《非金属矿》. 2015, 第38卷(第6期), 37-41.

庞超明等. 核壳结构免烧轻骨料的制备与性能研究.《硅酸盐通报》. 2016, 第35卷(第7期), 第2121-2127页.

审查员 李凡

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

碳铬渣基高强轻骨料及其工业化生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳铬渣制备轻骨料的设计思路和方法,可大幅度改善碳铬渣轻骨料的相关性能,为碳铬渣制备轻骨料提出一种工业化生产方法及实施工艺。本发明的内容是:采用高碳铬铁渣为主要原材料,添加适宜的硅铝质组分,助胀剂和助熔剂,通过“一次成型,一步烧成”工艺,得到具有核-壳结构的高强碳铬渣基轻骨料。其主要特征是:以碳铬渣化学组成为基础,通过组分调整和矿物重构,将碳铬渣中主要矿物相镁橄榄石转化,烧成后轻骨料中的主要矿物相为尖晶石和堇青石,从根本上解决了工业生产时,快速冷却造成的微裂纹,大幅度提升碳铬渣基轻骨料自身力学性能。同时,通过在内核生料球外包裹外壳改性层,增强水泥石(砂浆)与轻骨料之间的粘结强度,使轻骨料混凝土的综合使用性能和服役寿命更优。

1. 一种碳铬渣基高强轻骨料,其主要特征是:采用硅质原料,铝质原料和镁质原料,添加适宜的助胀剂和助熔剂,通过“一次成型,一步烧成”工艺,得到以堇青石为晶相的高强轻骨料,碳铬渣基高强轻骨料的外壳的矿物组成主要包括如下矿物相及比例:

贝利特 (β -C2S): 30%~70%;

铝酸三钙 (C3A) 10%~25%;

硫铝酸四钙 (C4AS): 15%~25%;

玻璃体及其他: 剩余部分;

碳铬渣基高强轻骨料的内核的矿物组成主要包括如下矿物相及比例:

橄榄石及其固溶体: 0%~35%;

尖晶石及其固溶体: 10%~25%;

堇青石: 50%~60%;

玻璃体及其他: 剩余部分。

2. 如权利要求1所述的碳铬渣基高强轻骨料,其特征在于:内核生料由以下原料和配比构成,碳铬渣:40%~70%;硅铝质原料:22%~53%;助胀剂:3%~7%;助熔剂:0%~5%。

3. 如权利要求2所述的碳铬渣基高强轻骨料,其特征在于:其产生方式为:生产高碳铬铁合金时排出的熔体,经机械破碎或跳汰法挑出含铬矿物,除铁后产生的固体废渣;其主要化学成分组成及重量百分比如下:SiO₂:49%~68%、Al₂O₃:16.1%~34.5%、MgO:9.5%~25.5%、Fe₂O₃:5.95%~8.21%、Cr₂O₃:1.8%~7.6%。

4. 如权利要求3所述的碳铬渣基高强轻骨料,其特征在于:硅铝质原料包括黏土,铝矾土、高岭土、粉煤灰、硅灰硅铝氧化物含量在85%以上的一种或多种的组合;助胀剂包括煤粉、碳粉、碳酸钙,硫酸钙一种或多种的组合;助熔剂包括长石,烧碱、水玻璃一种或多种的组合。

5. 如权利要求1所述的碳铬渣基高强轻骨料,其特征在于:其相应的配料系数分别为碱度系数C=0.91~1.01、铝硫比P=2.51~2.69、铝硅比N=0.34~0.41;外壳生料由以下原料和配比构成,石灰石58.32%~62.11%、黏土29.37%~32.14%、硬石膏4.12%~5.77%、铝矾土1.61%~2.75%。

6. 如权利要求5所述的碳铬渣基高强轻骨料的工业化生产方法,其特征在于:“一次成型”包括如下步骤:a.料仓A供应配比后的内核生料粉,采用成球盘或成球机成球系统成型内核生料球;b.料仓B供应配比后的外壳生料粉,成型轻骨料生料球;c.卸料,备用。

7. 如权利要求6所述的碳铬渣基高强轻骨料的工业化生产方法,其特征在于:内核料球和轻骨料生料球成型过程中,需配入各自粉料重量15%~25%的水作为粘结剂;外壳生料粉的配入量占轻骨料生料球总质量的0%~65%。

碳铬渣基高强轻骨料及其工业化生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业废渣制备的高强轻骨料及其工业化生产方法,属于建筑材料领域。

背景技术

[0002] 轻集料混凝土(LWAC)最突出的优点是质量轻,与同强度等级的普通混凝土

[0003] 土相比可降低自重 20%~25%,还具有热稳定性好、抗冻抗震,且无碱集料反

[0004] 应危害的特点,是建造高层、大跨土木工程最理想的结构材料。高强轻集料新品种、高性能轻集料的研制和应用进展缓慢,国内外许多资料报道的高强轻集料一般为页岩陶粒、天然浮石及粘土陶粒,利用工业固体废弃物制备高强轻骨料更是很少看到相关报道。

[0005] 按现有轻骨料生产工艺,其主要原料还是以硅铝质为主,通过固相烧结反应,形成主要矿物相为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)和石英以及少量玻璃体的多相复合体,其强度来源主要是莫来石晶体的骨架作用。无论采用回转窑或者烧结机设备焙烧,其出料温度一般在 900°C 以上,属于空气急冷。在轻骨料冷却过程中,内部必然产生大量微裂纹,这可能也是普通陶粒力学性能较差的原因。

[0006] 据统计,高碳铬铁合金渣(以下简称碳铬渣)的排放量每年以超过40万吨的速度在增长,而大部分仅作堆放处理,造成了资源的巨大浪费,同时占用大量的土地资源。本课题组前期实验室研究结果(《利用高碳铬铁合金渣制备轻骨料的实验研究》、《烧成制度对高碳铬铁合金渣多孔骨料性能的影响》)表明:碳铬渣可以用于制备轻骨料,同时,冷却方式(急冷和随炉冷)对其力学性能影响显著,二者相差5倍。究其原因,碳铬渣主要由橄榄石及其固溶体矿物组成,热膨胀系数一般在 $10\sim 12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$),热膨胀系数导致了大量微裂纹的产生,最终使轻骨料自身强度明显下降。

[0007] 因此,真正实现碳铬渣的建材资源化高效利用,必须从材料科学基本理论出发,以材料设计为基本思路,采取适宜的技术手段,彻底解决碳铬渣作为原料制备轻骨料的障碍和瓶颈,且工艺简单,易于实现工业化,该技术的实施具有十分显著的经济效益和社会效益。

发明内容

[0008] 本发明的目的旨在克服现有技术中的不足,提供一种基于碳铬渣在轻骨料领域资源化利用的设计思路和方法,可大幅度改善碳铬渣轻骨料的相关性能,为碳铬渣制备轻骨料提出一种工业化生产方法及实施工艺。

[0009] 本发明的内容是:采用高碳铬铁渣为主要原材料,添加适宜的硅铝质组分,助胀剂和助熔剂,通过“一次成型,一步烧成”工艺,得到具有核-壳结构的高强碳铬渣基轻骨料。

[0010] 所述核-壳结构碳铬渣轻骨料,内核的矿物组成主要包括如下矿物相及比例:

[0011] 橄榄石及其固溶体: 0%~35%;

[0012] 尖晶石及其固溶体: 10%~25%;

- [0013] 堇青石(印度石): 50%~60%;
- [0014] 玻璃体及其他: 剩余部分。
- [0015] 所述核-壳结构碳铬渣轻骨料,外壳的矿物组成主要包括如下矿物相及比例:
- [0016] 贝利特(β -C2S): 30%~70%;
- [0017] 铝酸三钙(C3A) 10%~25%;
- [0018] 硫铝酸四钙(C4AS): 15%~25%;
- [0019] 玻璃体及其他: 剩余部分。
- [0020] 所述内核矿物组成,生料由以下原料和配比构成,碳铬渣:35%~75%;硅铝质原料:22%~53%;助胀剂:3%~7%;助熔剂:0%~5%。
- [0021] 所述的内核生料原料碳铬渣,其特征在于:其产生方式为:生产高碳铬铁合金时排出的熔体,经回收挑出含铬矿物,除铁后产生的固体废渣。其主要化学成分组成及重量百分比如下:SiO₂:28.6%~37.5%、Al₂O₃:16.1%~26.4%、MgO:25.43%~40.6%、Fe₂O₃:5.95%~8.21%、Cr₂O₃:1.8%~7.6%。
- [0022] 所述的内核生料其他原料,硅铝质原料包括黏土,铝矾土、高岭土、粉煤灰、硅灰等硅铝氧化物含量在85%以上的一种或多种组合;助胀剂包括煤粉,碳粉、碳酸钙(石灰石),硫酸钙等一种或多种组合;助熔剂包括长石,烧碱、水玻璃等一种或多种组合。
- [0023] 所述外壳矿物组成,其相应的配料系数分别为碱度系数(C=0.91~1.01)、铝硫比(P=2.51~2.69)、铝硅比(N=0.34~0.41);生料由以下原料和配比构成,石灰石58.32%~62.11%、黏土29.37%~32.14%、硬石膏4.12%~5.77%、铝矾土1.61%~2.75%。
- [0024] 所述“一次成型,一步烧成”工艺,其中“一次成型”包括如下步骤:a. 料仓A供应配比后的内核生料粉,采用成球盘或成球机等成球系统成型内核生料球;b. 料仓B供应配比后的外壳生料粉,成型轻骨料生料球;c. 卸料,备用。
- [0025] 所述“一次成型”工艺,内核料球和轻骨料生料球成型过程中,需配入各自粉料重量15%~25%的水作为粘结剂;外壳生料粉的配入量占轻骨料生料球总质量的0%~65%。
- [0026] 所述“一次成型,一步烧成”工艺,前述备用生料球送入回转窑,烧成温度在1200℃~1300℃。
- [0027] 本发明的有益效果是:
- [0028] 1) 本发明旨在实现碳铬渣的资源化利用。从材料设计角度出发,以碳铬渣化学组成为基础,通过组分调整和矿物重构,将碳铬渣中主要矿物相由镁橄榄石全部转化,烧成后轻骨料中的主要矿物相为尖晶石和堇青石,从根本上解决了工业生产时,快速冷却造成的微裂纹,大幅度提升碳铬渣基轻骨料自身力学性能;
- [0029] 2) 改善了碳铬渣轻骨料在轻骨料混凝土中的应用性能。通过在内核生料球外包裹外壳改性层,实现了早期和中后期在界面处水化反应的持续进行,优化了二者的界面过渡区,增强水泥石(砂浆)与轻骨料之间的粘结强度,使轻骨料混凝土的综合使用性能和服役寿命更优;
- [0030] 3) 本发明以现有轻骨料生产的工艺条件为基础,采用“一次成球,一步烧成”工艺,不需对现有设备进行改造,不需增加投资,添加新的辅助设备,即可实现工业化生产。

具体实施方式

[0031] 为了更好的理解本发明,下面对本发明作进一步说明,但不能理解为本发明仅适用于下面实例,该领域的技术人员根据上述本发明的内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0032] 实例1:

[0033] 在双筒回转窑陶粒生产线上生产碳铬渣轻骨料流程为:

[0034] 1) 混合料采用强制搅拌混料机混合均匀,分别送入A料仓和B料仓储存。A料仓中的内核生料粉经皮带输送机进入成球盘,混合料粉料制成4~10mm的内核生料球,A料仓停止送料;B料仓开始送料,外壳生料粉被包裹在内核料球上,最终得到8~12mm的轻骨料生料球;

[0035] 2) 轻骨料生料球自窑尾送入回转窑系统,预热窑(双筒回转窑后段)转速1.5r/min,煅烧窑(双筒回转窑前段)转2.3r/min,生料球在窑内的停留时间约为50~60min,窑头烧成段温度控制在1250~1300℃;

[0036] 3) 焙烧后的熟料球由窑头卸出,出料温度950~1100℃,在此温度下保温10~20min,由输送机送入堆场;

[0037] 其中内核生料粉配料为:碳铬渣60%,粉煤灰21%,铝矾土12%,碳酸钙5%,水玻璃2%;外壳生料粉配料为:石灰石62.11%、黏土29.37%、硬石膏5.77%和铝矾土2.75%。外壳生料粉占轻骨料总质量26%,结合剂水的配入量为22%。

[0038] 实例2:

[0039] 工艺流程具体实施过程如实施例1,所不同的是,其中内核生料粉配料为:碳铬渣55%,粉煤灰25%,铝矾土12%,煤粉7%;外壳生料粉配料为:石灰石62.11%、黏土29.37%、硬石膏5.77%和铝矾土2.75%。外壳生料粉占轻骨料总质量37%,结合剂水的配入量为26%。

[0040] 实例3:

[0041] 工艺流程具体实施过程如实施例1,所不同的是,其中内核生料粉配料为:碳铬渣65%,黏土28%,煤粉3%,碳酸钙4%;外壳生料粉配料为:石灰石60.88%、黏土32.37%、硬石膏5.12%和铝矾土1.63%。外壳生料粉占轻骨料总质量30%,结合剂水的配入量为21%。

[0042] 实例4:

[0043] 工艺流程具体实施过程如实施例1,所不同的是,其中内核生料粉配料为:碳铬渣55%,粉煤灰23%,铝矾土18%,碳粉4%;外壳生料粉配料为:石灰石60.88%、黏土32.37%、硬石膏5.12%和铝矾土1.63%。外壳生料粉占轻骨料总质量30%,结合剂水的配入量为21%。

[0044] 各实施例矿物组成测试结果如下所示(%):

	内核熟料矿物组成 (%)				外壳熟料矿物组成 (%)			
	萤青石	尖晶石	橄榄石	玻璃体	贝利特	铝酸三钙	硫铝酸四钙	玻璃体
[0045] 实施例 1	45	20	15	剩余	65	12	21	剩余
实施例 2	55	13	18	剩余	60	20	17	剩余
实施例 3	58	23	13	剩余	68	11	18	剩余
实施例 4	60	24	12	剩余	67	18	15	剩余
市售陶粒	莫来石为主晶相, 石英为次晶相, 其余为玻璃体				-	-	-	-

[0046] 说明:上述矿物组成的百分含量是通过X'Pert Plus软件对X射线衍射图进行拟合,用半定量(semi-quantification)法对各个晶相的含量进行分析后得到的相对含量,该值仅代表各晶相在单位质量中所占比例范围。由于玻璃体无法用该方法测试,故标注为剩余。

[0047] 各实施例性能测试结果如下所示:

	堆积密度 kg/m ³	表观密度 kg/cm ³	1h 吸水率 %	24h 吸水率 %	筒压强度 /MPa	粒径范围
[0048] 实施例1	865	1410	1.15	2.5	13.5	5~20
实施例2	755	1425	4.18	5.7	12.5	5~20
实施例3	868	1330	3.13	3.7	15.6	5~20
页岩陶粒	875	1244	2.3	3.4	9.2	5~20

[0049] 上述实施例中:所采用的百分比例中,未特别注明的,均为质量(重量)百分比例。

[0050] 本发明内容及上述实施例中未具体叙述的技术内容同现有技术。

[0051] 本发明不限于上述实施例,本发明内容所述均可实施并具有所述良好效果。