

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810247563.5

[51] Int. Cl.

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 18/12 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 18/14 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月3日

[11] 公开号 CN 101445348A

[22] 申请日 2008.12.30

[21] 申请号 200810247563.5

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

共同申请人 北京科技大学

[72] 发明人 孙恒虎 倪文 万建华 王海霞

徐维瑞 厉超

[74] 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司

代理人 朱琨

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了建筑材料领域一种以油页岩炼油后废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法。将油页岩废渣破碎成碎块，然后与水泥熟料、粉煤灰、高炉水淬矿渣或钢渣、石膏和成岩剂一起或分别磨细后混合，所得到的混合粉体经均化和检验后可作为凝石胶凝材料成品。该发明不仅使固体废弃物得到了合理利用，而且还减少了对环境的污染。

1. 一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法, 其特征在于, 将油页岩废渣破碎成碎块, 然后与水泥熟料、粉煤灰、高炉水淬矿渣或钢渣、石膏和成岩剂一起或分别磨细后混合均匀。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述方法的一种方案包括如下步骤:

1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎为 1~100mm;

2) 准备物料, 然后将步骤 1) 已破碎的油页岩废渣 30~70%、水泥熟料 0.1~29%、粉煤灰 0~20%、高炉水淬矿渣 0~30%或钢渣 0~20%、石膏 2~8%和成岩剂 0.1~5%用球磨机单独磨细后再混合, 物料的细度均应磨到比表面积为 380~580m²/kg;

3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后, 便得到固井用凝石胶凝材料成品。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述方法的另一种方案包括如下步骤:

1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎为 1~100mm;

2) 准备物料, 然后将步骤 1) 已破碎的油页岩废渣 30~70%与水泥熟料 0.1~29%、粉煤灰 0~20%、高炉水淬矿渣 0~30%或钢渣 0~20%、石膏 2~8%和成岩剂 0.1~5%一起用球磨机磨细到比表面积为 380~580m²/kg;

3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后, 便得到固井用凝石胶凝材料成品。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述方法的再一种方案包括如下步骤:

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎为 1~100mm;
- 2) 将难磨物料水泥熟料 0.1~29%、烘干的高炉水淬矿渣 0~30%和钢渣 0~20%先磨到比表面积为 380~480 m²/kg, 然后再与易磨物料步骤 1) 已破碎的油页岩废渣 30~70%、粉煤灰 0~20%、石膏 2~8%和成岩剂 0.1~5%一起混磨, 最终混合物料应磨到比表面积为 380~580 m²/kg。
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后, 便得到固井用凝石胶凝材料成品。

5. 根据权利要求 2、3 或 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述油页岩废渣是油页岩炼油后或燃烧后的废渣, 其主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 40~65%, Al₂O₃ 20~40%, Fe₂O₃ 0.1~15%, CaO 0.1~20%, MgO 0.1~10%, K₂O 0.01~10%, Na₂O 0.01~5%, 烧失 0.5~10%, TiO₂、SO₃、MnO、P₂O₅ 0.1~5%。

6. 根据权利要求 2、3 或 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述水泥熟料主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 15~25%, Al₂O₃ 3~8%, Fe₂O₃ 1~7%, CaO 55~70%, MgO、TiO₂、SO₃、K₂O、Na₂O、P₂O₅ 0.1~5%。

7. 根据权利要求 2、3 或 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述粉煤灰主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 35~60%, Al₂O₃ 20~40%, Fe₂O₃ 0.1~20%, CaO 0.1~30%, MgO 0.1~10%, K₂O 0.01~10%, Na₂O 0.01~5%, 烧失 0.1~7%, TiO₂、SO₃、MnO、P₂O₅ 0.1~5%。

8. 根据权利要求 2、3 或 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述高炉水淬矿渣主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 30~50%, Al₂O₃ 2~10%, CaO 30~40%, MgO 3~15%, TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 0.1~8%; 所述钢渣主要化学成份的重量百分比是: SiO₂ 20~30%, Al₂O₃ 1~8%, CaO 40~50%, MgO 3~20%, TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 0.1~8%。

9. 根据权利要求 2、3 或 4 所述的制备方法，其特征在于，所述石膏可以是天然的无水石膏，二水石膏，脱硫石膏，磷石膏或其它含 CaSO_4 的工业废弃物中的任何一种。

10. 根据权利要求 2、3 或 4 所述的制备方法，其特征在于，所述成岩剂为市购的凝石 A 成岩剂或凝石 C 成岩剂，其中凝石 A 成岩剂用于水泥熟料掺量 $\geq 5\%$ 的配方中，凝石 C 成岩剂用于水泥熟料掺量 $< 5\%$ 的配方中。

一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法，属于建筑材料领域。

背景技术

随着世界传统原油供应的日趋紧张，储存在油页岩中的原油越来越受到重视，其开采和提炼方法也在不断改进。因此与传统原油开采相比，从油页岩中提炼原油正在从基本没有经济利益向着具有巨大经济利益发展。世界已探明的油页岩换算成页岩油约为 4750 亿吨。相当于已探明的石油资源可采储量的 5.4 倍。我国的油页岩储量居世界第 4 位，我国油页岩远景储量为 4520.5 亿吨，相当于 400 多亿吨原油的储量。

在明确的经济利益和远大的开发前景的吸引下，油页岩开采与炼油的技术开发近几年得到了快速发展。然而，每提炼 1 吨页岩油将产生 10~20 吨的油页岩渣，这些巨量的废渣如果不能得到具有较高经济价值的综合利用将会严重阻碍油页岩工业的发展。

油页岩渣的综合利用在国内外的研究已有几十年的历史，主要用于水泥的混合材（掺量最高可达 30%），代替粘土烧砖、代替粘土用于水泥的生料、代替粘土烧制陶瓷粒、作为骨料及活性粉料生产蒸养砖、免烧砖等。

申请号为 92104144 的专利申请公开了一种煤渣水泥空心砖，其中以油页岩渣和煤渣作粗细骨料，以水泥和石灰作为胶凝材料生产空心砖的方法。还有一些探索性技术，如作为塑料的填料等。但上述所有方法都不能解决油页岩渣的

大用量问题。如利用油页岩渣作为水泥的混合材，其最大掺量只能用到 30%，一个年产 300 万吨的特大型水泥厂一年才能消耗 90 万吨的油页岩渣，而其它产品一年消耗十几万吨的油页岩渣已属大型生产企业。尽管采用油页岩渣同时作为水泥生料的原料（最高可达 20%）和水泥的混合材（最高可达 30%），二者之合可使掺量达到 50%，但要消耗大量的石灰石和燃料，排出大量 CO₂ 及其它污染物。

CN1415567A 公开了一种凝石二元化湿水泥及其用途，其中采用大掺量废渣例如矿渣、钢渣、钛渣等湿法制备凝石胶凝材料的方法，其中凝石胶凝材料的原理是基于仿地成岩的凝石原理，即硅中心稳定理论。在本材料体系中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量远远高于普通硅酸盐水泥，可以达到 50% 以上。具有火山灰活性的硅铝类物质具有在成岩流体的作用下快速凝结硬化的特征。其凝结硬化过程是靠成岩流体对硅铝类物质的溶蚀再聚合作用，溶蚀再结晶作用和次生加大作用。在硅铝物质重组过程中，硅氧四面体对第三主族元素和第五主族元素具有四配位同构化效应，同时能够将第一、第二和第六、第七主族元素固定在网络体中以平衡由于四配位同构化效应所造成的电荷不平衡，从而使所形成的硅铝基胶凝材料硬化体不但具有很高的强度，而且还具有良好的稳定性与耐久性。成岩流体依靠盐类物质的多组分协同效应而具有很强的成岩能力。成岩流体不仅是成岩剂溶于水的简单组合，而且是在成岩过程中通过不断溶解经计算配合的主体物料，其自身的成份也在不断发生变化，成岩能力不断增强。该申请在此全文引入以供参考。

综上所述，目前迫切需要开发出一种能大量使用油页岩废渣生产凝石胶凝材料的新方法。

发明内容

本发明目的是提供一种大量使用油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料及其制备方法，不仅使固体废弃物得到利用，而且还减少了环境污染。

为了实现上述目的，本发明对油页岩废渣进行了深入研究，通过将油页岩渣、粉煤灰、高炉水淬矿渣、钢渣及水泥熟料按一定配合比混合并加入相应的成岩剂可以制备出具有高标号水泥性能的硅铝基胶凝材料。

所述以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法为，将油页岩废渣破碎成碎块，然后与水泥熟料、粉煤灰、高炉水淬矿渣或钢渣、石膏和成岩剂一起或分别磨细后混合均匀。

所述方法的一种方案包括如下步骤：

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎为 1~100mm；
- 2) 准备物料，然后将步骤 1) 已破碎的油页岩废渣 30~70%、水泥熟料 0.1~29%、粉煤灰 0~20%、高炉水淬矿渣 0~30%或钢渣 0~20%、石膏 2~8%和成岩剂 0.1~5%用球磨机单独磨细后再混合，物料的细度均应磨到比表面积为 380~580m²/kg；
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后，便得到固井用凝石胶凝材料成品。

所述方法的另一种方案包括如下步骤：

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎为 1~100mm；
- 2) 准备物料，然后将步骤 1) 已破碎的油页岩废渣 30~70%与水泥熟料 0.1~29%、粉煤灰 0~20%、高炉水淬矿渣 0~30%或钢渣 0~20%、石膏 2~8%和成岩剂 0.1~5%一起用球磨机磨细到比表面积为 380~580m²/kg；
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后，便得到固井用凝石胶凝材料成品。

所述方法的再一种方案包括如下步骤:

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎为 1~100mm;
- 2) 将难磨物料水泥熟料 0.1~29%、烘干的高炉水淬矿渣 0~30%和钢渣 0~20%先磨到比表面积为 380~480 m²/kg, 然后再与易磨物料步骤 1) 已破碎的油页岩废渣 30~70%、粉煤灰 0~20%、石膏 2~8%和成岩剂 0.1~5%一起混磨, 最终混合物料应磨到比表面积为 380~580 m²/kg。
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后, 便得到固井用凝石胶凝材料成品。

所述油页岩废渣是油页岩炼油后或燃烧后的废渣, 其主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 40~65%, Al₂O₃ 20~40%, Fe₂O₃ 0.1~15%, CaO 0.1~20%, MgO 0.1~10%, K₂O 0.01~10%, Na₂O 0.01~5%, 烧失 0.5~10%, TiO₂、SO₃、MnO、P₂O₅ 0.1~5%。

所述水泥熟料主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 15~25%, Al₂O₃ 3~8%, Fe₂O₃ 1~7%, CaO 55~70%, MgO、TiO₂、SO₃、K₂O、Na₂O、P₂O₅ 0.1~5%。

所述粉煤灰主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 35~60%, Al₂O₃ 20~40%, Fe₂O₃ 0.1~20%, CaO 0.1~30%, MgO 0.1~10%, K₂O 0.01~10%, Na₂O 0.01~5%; 烧失 0.1~7%, TiO₂、SO₃、MnO、P₂O₅ 0.1~5%。

所述高炉水淬矿渣主要化学成份的重量百分比为: SiO₂ 30~50%, Al₂O₃ 2~10%, CaO 30~40%, MgO 3~15%, TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 0.1~8%; 所述钢渣主要化学成份的重量百分比是: SiO₂ 20~30%, Al₂O₃ 1~8%, CaO 40~50%, MgO 3~20%, TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 0.1~8%。

所述石膏可以是天然的无水石膏, 二水石膏, 脱硫石膏, 磷石膏或其它含 CaSO₄ 的工业废弃物中的任何一种。

所述成岩剂为市购的凝石 A 成岩剂或凝石 C 成岩剂，其中凝石 A 成岩剂用于水泥熟料掺量 $\geq 5\%$ 的配方中，凝石 C 成岩剂用于水泥熟料掺量 $< 5\%$ 的配方中。

本发明的有益效果在于：

- (1) 实现了不用煅烧就能利用大量油页岩废渣（30~70%）制造凝石胶凝材料，固体废弃物总用量可以达到 65~95%；
- (2) 实现了干法制备凝石胶凝材料，方便了运输、储存和使用；
- (3) 在大掺量固体废弃物的条件下，实现了胶凝材料的高性能；
- (4) 与传统水泥生产工艺相比，能耗下降 30~70%，成本下降 20~50%，大气污染物排放量大幅度下降。

具体实施方式

下面结合实施例进一步解释本发明。

实施例 1

一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法，该方法制备步骤为：

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎成 1~100mm 的碎块；
- 2) 准备混合物料，将水泥熟料 25%与烘干的高炉水淬矿渣 15%用球磨机共同磨细至比表面积为 $450\text{m}^2/\text{kg}$ ，然后将这种磨细的混合粉再与上述步骤 1) 已破碎的碎块 50%，粉煤灰 4%和无水石膏 5%及凝石 A 成岩剂 1%（购于蓝资科技有限公司）用球磨机混磨至比表面积为 $520\text{m}^2/\text{kg}$ 。
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后，可作为凝石胶凝材料成品，该材料按 GB175—2007 标准进行强度及安定性检测可达到的性能见表 1 所示。

表1 实施例1中所得产品基本性能

抗压强度(Mpa)		抗折强度(Mpa)		安定性
3天	28天	3天	28天	
19.2	54.8	4.6	8.8	合格

实施例2

一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法，该方法制备步骤为：

1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎成1~100mm的碎块；

2) 准备混合物料，将上述步骤1)已破碎的碎块50%与水泥熟料29%，烘干的高炉水淬矿渣10%，无水石膏5%及凝石A成岩剂1%（购于蓝资科技有限公司）用球磨机混磨至比表面积为 $560\text{m}^2/\text{kg}$ ；

3) 最后将步骤2)所得各种粉料经均化和检验后，可作为凝石胶凝材料成品，该材料按GB175—2007标准进行强度及安定性检测可达到的性能见表2所示。

表2 实施例2产品基本性能

抗压强度(Mpa)		抗折强度(Mpa)		安定性
3天	28天	3天	28天	
16.8	46.7	3.9	7.2	合格

实施例3

一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法，该方法制备步骤为：

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎成 1~100mm 的碎块;
- 2) 准备混合物料, 将上述步骤 1) 已破碎的碎块 60% 与水泥熟料 15%, 烘干的高炉水淬矿渣 15%, 粉煤灰 3% 和二水石膏 5% 及凝石 A 成岩剂 2% (购于蓝资科技有限公司) 用球磨机混磨至比表面积为 460~560 m²/kg;
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后, 可作为凝石胶凝材料成品, 该材料按 GB175—2007 标准进行强度及安定性检测可达到的性能见表 3 所示。

表 3 实施例 3 产品基本性能指标

抗压强度(Mpa)		抗折强度(Mpa)		安定性
3 天	28 天	3 天	28 天	
16.8	46.7	3.9	7.2	合格

实施例 4

一种以油页岩废渣为主要原料的凝石胶凝材料的制备方法, 该方法制备步骤为:

- 1) 首先将油页岩废渣用破碎机破碎成 1~100mm 的碎块;
- 2) 准备混合物料, 将上述步骤 1) 已破碎的碎块 60% 与水泥熟料 0.5%, 烘干的高炉水淬矿渣 29.5%, 粉煤灰 2% 和二水石膏 3% 及凝石 C 成岩剂 5% (购于蓝资科技有限公司) 用球磨机混磨至比表面积为 460~560 m²/kg;
- 3) 最后将步骤 2) 所得各种粉料经均化和检验后, 可作为凝石胶凝材料成品, 该材料按 GB175—2007 标准进行强度及安定性检测可达到的性能见表 4 所示。

表 4 实施例 4 产品基本性能指标

抗压强度(MPa)		抗折强度(MPa)		安定性
3 天	28 天	3 天	28 天	合格
16.9	47.9	3.6	6.9	