

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

C04B 7/02 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

专利号 ZL 200610123991.8

[45] 授权公告日 2008年8月20日

[11] 授权公告号 CN 100412020C

[22] 申请日 2006.12.1

[21] 申请号 200610123991.8

[73] 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山

[72] 发明人 吴清仁 孙创奇 余其俊 吴建青

雷乃璋 陈光 殷素红 李清涛

[56] 参考文献

CN 1644548A 2005.7.27

审查员 赵建华

[74] 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司

代理人 李卫东 裘晖

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法，该方法将硅酸盐水泥熟料、缓凝剂石膏和复合混合材加入磨机一起磨制成为比表面积达  $350\text{m}^2/\text{kg}$  以上的普通硅酸盐水泥；原料配比按重量百分比计如下：硅酸盐水泥熟料 77% ~ 84%、缓凝剂石膏 3% ~ 6% 和复合混合材 10% ~ 20%；其中复合混合材包括如下成分：陶瓷抛光砖废料 3% ~ 6%，矿渣 4% ~ 8%，粉煤灰 3% ~ 6%。本发明采用陶瓷抛光砖废料作普通硅酸盐水泥混合材，既可处置工业废料，又可节约天然资源，还可提高生产效率，对水泥产品质量无有害影响，甚至能改善某些性能如水泥浆的砌筑性能等。

1、一种利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法，其特征在于包括如下步骤：将硅酸盐水泥熟料、缓凝剂石膏和复合混合材加入磨机一起磨制成为比表面积达  $350\text{m}^2/\text{kg}$  以上的普通硅酸盐水泥；所述原料配比按重量百分比计如下：硅酸盐水泥熟料 77%~84%、缓凝剂石膏 3%~6%和复合混合材 10%~20%；其中复合混合材包括如下成分：陶瓷抛光砖废料 3%~6%，矿渣 4%~8%，粉煤灰 3%~6%；

所述硅酸盐水泥熟料是将预处理的陶瓷抛光砖废料代替 25%粘土原料按下述方法制备而成：将陶瓷抛光砖废料：石灰石：粘土：铁质校正原料：萤石：磷石膏：无烟煤按 2.0~3.0：75~77：4.5~5.8：3.0~3.2：0.7~0.9：2.0~3.0：11~13 的重量比例制成成分均匀的水泥生料，控制水泥生料饱和比 KH 为 0.91~0.94、硅酸率 N 为 1.90~2.05 和铝氧率 P 为 1.4~1.6，生料经成球盘制成粒径为 6~15 毫米的料球，在机立窑上烧制成硅酸盐水泥熟料；

所述复合混合材是将预处理的陶瓷抛光砖废料代替部分混合材按下述方法制备而成：按陶瓷抛光砖废料：矿渣：粉煤灰为 3%~6%：3%~6%：4%~8% 的重量百分比配比，混合后制成复合混合材。

2、根据权利要求 1 所述的一种利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法，其特征在于：所述预处理的陶瓷抛光砖废料进行预处理是按下述方法进行的：先将陶瓷抛光砖废料晒干为含 20%水份的废料，然后在辊压机中碾细，过筛去除大块或纤维状的杂质。

## 利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法

### 技术领域

本发明属于水泥的制备技术领域，具体是指一种利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法。

### 背景技术

佛山是全国最大的建筑陶瓷生产基地，目前每年约产生 130 万吨的陶瓷抛光砖废料（干料），对周围环境污染很严重，而抛光砖废料处理与资源化综合利用程度比较低，大多采用填埋的办法，致使大量废料挤占耕地，使水和空气受到污染。

从化学成分来看，抛光砖废料主要是硅、钙和铝的氧化物，含有少量钾、钠和镁的氧化物、碳化硅及污水处理时加入的絮凝剂等杂质，因为它是经过 1200℃ 左右高温烧结以硅酸盐矿物为主的废料，所以具有一定的活性。试验结果表明，抛光砖废料既可代替部分硅酸盐水泥生产用的粘土原料，又可作为硅酸盐水泥的混合材料，应用于硅酸盐水泥工业中，制备合格的硅酸盐水泥。硅酸盐水泥熟料的本质是具有特定组成的多元素化合物，在优化满足硅酸盐水泥熟料组成的生料成分之前，寻找低廉的原材料或综合利用工业固体废物，通过特定工艺和优化配比制备硅酸盐水泥，不仅节约天然资源，降低生产成本，而且资源化综合利用固体废物，促进水泥工业生产适应与相关产业生态化的社会发展趋势，同时提高企业竞争能力。

我国水泥工业在建材行业中居于重要的地位，然而水泥工业是我国资源能源消耗巨大的产业之一，每年消耗约 6 亿吨石灰石和 1 亿吨粘土，且绝大部分为优质的天然原料，从而带来了天然资源短缺、农田耕地遭破坏和生态环境受污染的问题，使我国水泥工业难于可持续发展。本发明不仅拓宽了水泥工业生产所需的原材料选取途径，既为我国陶瓷抛光砖厂找到了一条资源化综合利用的技术途径，又减少了陶瓷工业废料对生态环境的污染，而且节约了粘土等天然资源，保护了农田耕地，改善了生态环境，对促进我国水泥工业的可持续发展具有重要的意义。

## 发明内容

为了解决现有技术的不足之处,本发明的目的在于为陶瓷抛光砖废料的资源化开发利用提供一种利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法,该方法既可经适当处理作为硅酸盐水泥混合材料,又可部分代替粘土原料烧制硅酸盐水泥熟料,制备合格的硅酸盐水泥,从而有利于资源节约综合利用,变废为宝,保护耕地和生态环境。本发明的具体技术途径包括废料预处理、原料配料、生料制备、熟料烧成和水泥制成等工艺过程。

本发明的目的是通过如下技术方案来实现的:一种利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法,包括如下步骤:将硅酸盐水泥熟料、缓凝剂石膏和复合混合材加入磨机一起磨制成为比表面积达  $350\text{m}^2/\text{kg}$  以上的普通硅酸盐水泥;所述物料配比按重量百分比计如下:硅酸盐水泥熟料 77%~84%、缓凝剂石膏 3%~6%和复合混合材 10%~20%;其中复合混合材包括如下成分:陶瓷抛光砖废料 3%~6%,矿渣 4%~8%,粉煤灰 3%~6%。

所述硅酸盐水泥熟料按下述方法制备而成:

将预处理的陶瓷抛光砖废料代替 25%左右粘土原料制备硅酸盐水泥熟料:将陶瓷抛光砖废料:石灰石:粘土:铁质校正原料:萤石:磷石膏:无烟煤按 2.0~3.0:75~77:4.5~5.8:3.0~3.2:0.7~0.9:2.0~3.0:11~13 的重量比例制成成分均匀的水泥生料,控制水泥生料饱和比 KH 为 0.91~0.94、硅酸率 N 为 1.90~2.05 和铝氧率 P 为 1.4~1.6,生料经成球盘制成粒径为 6~15 毫米的料球,在机立窑上烧制成硅酸盐水泥熟料。

所述复合混合材也可以按下述方法制备而成:

将预处理的陶瓷抛光砖废料代替部分混合材制备复合混合材:按陶瓷抛光砖废料:矿渣:粉煤灰为 3%~6%:3%~6%:4%~8%的重量百分比配比,混合后制成复合混合材。

为了更好的实现本发明,所述陶瓷抛光砖废料的预处理是按下述方法进行的:先将陶瓷抛光砖废料晒干为约含 20%水份的废料,然后在辊压机中碾细,过筛去除大块或纤维状的杂质即可,使之成为一种不粘结、流动性和均匀性较好的粉体。

实验研究和生产实践发现,如果陶瓷抛光砖废料不经预处理,存在运输、贮存、喂料困难和不易混合均匀等问题,从而影响水泥生产效率和产品质量。陶瓷抛光砖废料经预处理后加入磨机,不仅解决了上述问题,而且不需添加助

磨剂，可使磨机产量有所提高。如表 1-1 所示为原料的化学成分；如表 1-2 所示为燃料的工业分析。

表 1-1 原料的化学成分按重量百分比含量范围如下：

	烧失	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	合计
石灰石	40.21	4.99	1.19	0.53	50.62	1.13	0.61		99.29
煤矸石	9.65	59.51	19.04	6.47	0.68	1.09	0.26		96.72
铁粉	11.45	27.81	9.56	43.98	3.26	1.26	0.26		97.58
萤石	2.03	41.14			0.83				91.78
煤灰		58.42	25.65	7.32	1.90	1.61	0.62	不溶物	95.53
磷石膏	19.63	9.4	0.22	0.06	30.26	0.48	37.25	8.26	
抛光粉	8.47	64.15	15.74	1.07	1.5	3.11	0.28	1.9+3.2	94.32
生料	37~ 38	12~ 13	3.5~3.8	2.4~2.6	38~ 40	1.0~1.2	1.1~1.4		

表 1-2 燃料的工业分析（各组分质量%与热值 KJ/kg）：

	水份	灰份	挥发份	固定碳	热值
无烟煤	1.0~1.1	38~39	6~7	53~55	20880~20890

本发明与现有技术相比，具有如下优点和有益效果：

1、经过实验及技术改进研究结果表明，采用陶瓷抛光砖废料作普通硅酸盐水泥混合材，既可处置工业废料，又可节约天然资源，还可提高生产效率，对水泥产品质量无有害影响，甚至能改善某些性能如水泥浆的砌筑性能等。与矿渣、粉煤等按适当比例混合后成复合混合材，加入磨机与硅酸盐水泥熟料、石膏一起研磨，不需要另外加入助磨剂，有利于提高磨机产量。硅酸盐水泥物理性能对比如表 2 所示。

2、用陶瓷抛光砖废料部分代替粘土原料烧制硅酸盐水泥熟料。试验结果表明，当取代 25%左右的粘土原料，同时加入 2%的磷石膏作矿化剂时，在高温电炉 1300℃煅烧 40 分钟后，用甘油—乙醇法分析 f-CaO 含量降至 1.8~2.0%；1380℃煅烧 1h 后，熟料颜色很黑，f-CaO 含量降至 0.6%。1300℃煅烧样的 XRD 分析表明，已无 f-CaO 特征峰，C<sub>3</sub>S 和 C<sub>2</sub>S 含量较高（与空白样比

较)。抛光砖废料中氯、钾、钠、镁含量较水泥其它原料高，且颗粒大多是细小的结晶铝硅酸盐矿物，取代部分粘土原料制备的水泥生料中含有微量的钾、钠碱性氧化物和 MgO，起着增加液相量、降低固相共熔点和降低硅酸盐水泥熟料烧成温度的作用，有利于促进硅酸盐水泥熟料的烧成。

表 2 加入陶瓷抛光砖废料作混合材前后水泥物理性能对比

	安定性	细度 (%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /kg)	标准稠度 (%)	凝结时间 (h: min)		抗压强度 (MPa)		抗折强度 (MPa)	
					初凝	终凝	3d	28d	3d	28d
加入废料前	合格	3.5	323	25.6	5:29	6:21	21.0	41.8	4.71	7.86
加入废料后	合格	3.7	335	25.7	5:10	6:10	20.5	40.70	4.60	7.66

3、采用本发明处置陶瓷抛光砖废料，以广州石井水泥厂目前每天生产水泥 4000 吨计算，则每天可处理 260 吨左右的陶瓷抛光砖废料。

4、本发明的推广应用为我国建筑陶瓷抛光砖厂找到了一条综合利用陶瓷工业废料的技术途径，不仅减少了陶瓷工业废料对生态环境的污染，而且节约了天然粘土等资源，保护了农田，改善了生态环境，因而具有明显的社会、经济和环境效益，对解决建筑陶瓷工业废料污染环境的问题和发展资源节约型生态水泥工业的模式显示了十分良好的前景。

### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

#### 实施例 1

利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法，包括如下步骤：

(1) 陶瓷抛光砖废料的预处理：先将从陶瓷抛光砖厂运来经过晒干约含 20%水份的陶瓷抛光砖废料，在辊压机的设备中碾细，然后过筛去除大块或纤维状的杂质，使之成为一种不粘结、流动性和均匀性较好的粉体。

(2) 将陶瓷抛光砖废料按步骤 (1) 进行预处理，使之成为一种不粘结、流动性和均匀性较好的粉体，代替 25%左右的粘土原料配料，将陶瓷抛光砖

废料：石灰石：粘土：铁质校正原料：萤石：磷石膏：无烟煤按 2.5：76.0：5.2：3.1：0.8：2.5：12 的重量比例制成水泥生料，控制水泥生料饱和比 KH 为 0.91~0.94、硅酸率 N 为 1.90~2.05 和铝氧率 P 为 1.4~1.6，生料经成球盘制成粒径为 6~15 毫米的料球，在广州石井水泥厂的机立窑上烧制硅酸盐水泥熟料，所制得硅酸盐水泥熟料的组成与物理性能如表 3 所示。

表 3 烧制硅酸盐水泥熟料的化学组成与物理性能

化学成份 (%)						物理性能							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	f-CaO	安定性	初凝	终凝	比表面 (m <sup>2</sup> /kg)	3d 强度 MPa		28 d 强度 MPa	
					min		min	抗折		抗压	抗折	抗压	
20.53	6.32	4.25	65.25	1.52	1.90	合格	220	300	366	5.1	26.0	7.7	57.0

(3) 将预处理的陶瓷抛光砖废料与矿渣、粉煤灰混合成复合混合材，其比例是陶瓷抛光砖废料：矿渣：粉煤灰为 4.5%：6%：4.5% (重量百分比)；加入磨机与按步骤 (2) 烧制的硅酸盐水泥熟料及石膏一起研磨至比表面积达 350m<sup>2</sup>/kg 以上的硅酸盐水泥，所制备硅酸盐水泥的组成与物理性能如表 4 所示。其配比是硅酸盐水泥熟料：石膏：复合混合材为 80.5 %：4.5%：15% (重量百分比)。

表 4 制备普通硅酸盐水泥的组成与物理性能

化学成份 (%)				物理性能							
烧失量	SO <sub>3</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O	安定性	初凝	终凝	比表面 (m <sup>2</sup> /kg)	3d 强度 MPa		28 d 强度 MPa	
					min	min		抗折	抗压	抗折	抗压
2.30	2.42	2.0	0.8	合格	220	300	362	5.7	29.4	8.4	56.5

## 实施例 2

利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法，包括如下步骤：

(1) 陶瓷抛光砖废料的预处理：先将从陶瓷抛光砖厂运来经过晒干约含 20%水份的陶瓷抛光砖废料，在辊压机的设备中碾细，然后过筛去除大块或纤维状的杂质，使之成为一种不粘结、流动性和均匀性较好的粉体。

(2) 将预处理陶瓷抛光砖废料如前所述方法代替 25%的粘土原料，将陶

瓷抛光砖废料：石灰石：粘土：铁质校正原料：萤石：磷石膏：无烟煤按 2.0 : 75.0 : 4.5 : 3.0 : 0.7 : 2.0 : 11 的重量比例制成水泥生料，控制水泥生料饱和比 KH 为 0.91~0.94、硅酸率 N 为 1.90~2.05 和铝氧率 P 为 1.4~1.6，生料经成球盘制成粒径为 6~15 毫米的料球，在广州石井水泥厂的机立窑上烧制硅酸盐水泥熟料，所烧制得硅酸盐水泥熟料的组成与物理性能如表 5 所示。

表 5 制得硅酸盐水泥熟料的组成与物理性能

化学成份 (%)						物理性能							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	f-CaO	安定性	初凝	终凝	比表面 (m <sup>2</sup> /kg)	3d 强度 MPa		28 d 强度 MPa	
					min		min	抗折		抗压	抗折	抗压	
20.01	5.99	3.98	64.35	1.45	1.83	合格	230	310	364	5.0	25.8	7.6	56.8

(3) 将预处理的陶瓷抛光砖废料与矿渣、粉煤灰混合成复合混合材，其配比是陶瓷抛光砖废料：矿渣：粉煤灰为 3%：4%：3%（重量百分比）；加入磨机与按步骤（2）烧制的硅酸盐水泥熟料及石膏一起研磨至比表面积达 350m<sup>2</sup>/kg 以上的硅酸盐水泥，所制得硅酸盐水泥的组成与物理性能如表 6 所示。其配比是硅酸盐水泥熟料：石膏：复合混合材为 84%：6%：10%（重量百分比）。

表 6 制备普通硅酸盐水泥的组成与物理性能

化学成份 (%)				物理性能							
烧失量	SO <sub>3</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O	安定性	初凝	终凝	比表面 (m <sup>2</sup> /kg)	3d 强度 MPa		28 d 强度 MPa	
					min	min		抗折	抗压	抗折	抗压
3.70	2.19	2.1	0.6	合格	250	340	356	4.8	22.4	7.7	46.5

### 实施例 3

利用陶瓷抛光砖废料制备硅酸盐水泥的方法，包括如下步骤：

(1) 陶瓷抛光砖废料的预处理：先将陶瓷抛光砖厂运来经过晒干约含 20%水份的陶瓷抛光砖废料，先在辊压机的设备中碾细，过筛去除大块或纤维状的杂质，使之成为一种不粘结、流动性和均匀性较好的粉体。

(2) 将预处理陶瓷抛光砖废料如前所述方法代替 25%的粘土原料，将陶



瓷抛光砖废料：石灰石：粘土：铁质校正原料：萤石：磷石膏：无烟煤按 3.0 : 77 : 5.8 : 3.2 : 0.9 : 3.0 : 13 的重量比例制成水泥生料，控制水泥生料饱和比 KH 为 0.91~0.94、硅酸率 N 为 1.90~2.05 和铝氧率 P 为 1.4~1.6，生料经成球盘制成粒径为 6~15 毫米的料球，在广州石井水泥厂的机立窑上烧制硅酸盐水泥熟料。

(3) 将预处理的陶瓷抛光砖废料与矿渣、粉煤灰混合后组成复合混合材，其配比是陶瓷抛光砖废料：矿渣：粉煤灰为 6% : 6% : 8% (重量百分比)；加入磨机与按步骤(2)烧制的硅酸盐水泥熟料及石膏一起研磨至比表面积达  $350\text{m}^2/\text{kg}$  以上的硅酸盐水泥，所制得硅酸盐水泥的组成与物理性能如表 7 所示。其配比是硅酸盐水泥熟料：石膏：复合混合材为 77% : 3% : 20% (重量百分比)。

表 7 制备普通硅酸盐水泥的组成与物理性能

化学成份 (%)				物理性能							
烧失量	SO <sub>3</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O	安定性	初凝 min	终凝 min	比表面 (m <sup>2</sup> /kg)	3d 强度 MPa		28 d 强度 MPa	
								抗折	抗压	抗折	抗压
2.30	2.42	2.0	0.8	合格	298	366	386	4.7	21.5	7.8	48.8

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。