



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617060 A

(43) 申请公布日 2012.08.01

(21) 申请号 201210086627.4

(22) 申请日 2012.03.28

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

申请人 瓷矿北海高岭土有限公司

(72) 发明人 杨华明 邓元臣 胡佩伟 庄启斌

李晓鸣 朱永杰 傅梁杰 唐爱东

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所

43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C04B 18/12 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种高岭土尾矿复合粉及在预拌混凝土中的应用

(57) 摘要

本发明提供一种高岭土尾矿复合粉及在预拌混凝土中的应用,该粉体包括下述组分:高岭土尾矿、氧化钙、无水硫酸钙、水玻璃或氢氧化钠中的至少一种按一定质量配料并通过机械细磨而成。其在预拌混凝土中的应用,是在混凝土中添加占混凝土质量 2.4~4.5% 的高岭土尾矿复合粉;该粉体完全可替代粉煤灰来配制普通混凝土用于施工,且拌合物具有更好的保水性与黏聚性,不影响混凝土的力学及耐久性能。本发明组分配比合理、可替代 F 类粉煤灰,配制满足混凝土强度、和易性、耐久性要求。适用于水电大坝、道路、港口码头、公用/民用建筑等工程中的混凝土配制,解决了粉煤灰地区供需不平衡的问题,制造成本低,环境友好,具有显著的经济和社会效益。

1. 一种高岭土尾矿复合粉,包括下述组分按质量百分比组成:

高岭土尾矿	90.0±1.5%
氧化钙	7.0±1.0%
无水硫酸钙	1.25±0.25%
水玻璃或氢氧化钠中的至少一种	0.75±0.25%。

2. 根据权利要求1所述的一种高岭土尾矿复合粉,所述高岭土尾矿由下述组分按质量百分比组成:

SiO ₂	83±1.5%
Al ₂ O ₃	10±1.5%
Fe ₂ O ₃	0.3±0.2%
CaO	0.2±0.1%。
MgO	0.075±0.025%
K ₂ O+Na ₂ O	2.0±0.5%
其他杂质	3.5±1.0%

3. 根据权利要求2所述的一种高岭土尾矿复合粉,其特征在于:所述CaO选用生石灰或消石灰中的至少一种获得。

4. 根据权利要求3所述的一种高岭土尾矿复合粉,其特征在于:所述高岭土尾矿含水率 $\leq 1\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种高岭土尾矿复合粉,其特征在于:所述无水硫酸钙选自煅烧硬石膏或天然硬石膏中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的一种高岭土尾矿复合粉,其特征在于:所述复合粉的细度大于 $45\mu\text{m}$ 的量 $\leq 10\%$,比表面积 $500\sim 600\text{m}^2/\text{Kg}$,含水率 $\leq 1\%$ 。

一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用,是在混凝土中添加占混凝土质量2.4~4.5%的高岭土尾矿复合粉;所述混凝土的组分按重量百分比为:

普通水泥	10~13%
砂石	77.0~79.5%
减水剂	0.32~0.36%
水	6.8~7.1%。

7. 根据权利要求6所述的一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用中,其特征在于:所述普通水泥为硅酸盐水泥。

8. 根据权利要求7所述的一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用中,其特征在于:所述砂石由中砂与碎石组成,所述中砂与碎石的质量比为:1:(1.2~1.4);所述中砂的细度模数为2.8;所述碎石的粒度为 $5\sim 31.5\text{mm}$ 。

9. 根据权利要求8所述的一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用中,其特征在于:所述减水剂为缓凝型聚羧酸高效减水剂,减水率 $> 25\%$ 。

一种高岭土尾矿复合粉及在预拌混凝土中的应用

技术领域

[0001] 本发明公开了一种高岭土尾矿复合粉及在预拌混凝土中的应用,主要涉及一种可替代粉煤灰用作水泥或混凝土掺和料的高岭土尾矿复合粉体,属于矿物资源加工及应用技术领域。

背景技术

[0002] 粉煤灰是煤粉经过燃烧后,从锅炉烟气中排放出的细灰状残留物,是一种人工火山灰质物质,工业“三废”之一。目前,其主要应用于混凝土的配制中,具有改善混凝土强度、干缩性、节约水泥、降低成本等作用。国外把 CaO 含量超过 10% 的粉煤灰称为 C 类灰,低于 10% 的粉煤灰称为 F 类灰。C 类灰本身具有一定的水硬性,可作水泥混合材,F 类灰常作混凝土掺和料,它比 C 类灰使用时的水化热要低。根据不同的技术要求,这两类粉煤灰又分别有国标 I 级、II 级和 III 级之分。

[0003] 近年来,我国能源工业稳步发展,发电能力年增长率为 7.3%,电力工业的迅速发展,带来了粉煤灰排放量的急剧增加,燃煤热电厂每年所排放的粉煤灰总量逐年增加,到 2010 年达到近 4 亿 t。虽然资源总量很大,但资源分布不均衡,利用受地域限制,有些地区粉煤灰堆存压力大且污染环境,亟待充分利用,有些地区则粉煤灰资源匮乏,使用成本很高;另外,随着粉煤灰综合利用技术的不断发展,其在生产粉煤灰水泥、粉煤灰砖 / 硅酸盐砌块等其他建筑材料、农业肥料和土壤改良剂、回收工业原料、环境材料、高分子材料等领域的用量也不断增加,以上因素使我国粉煤灰市场供求关系更不平衡。以广西为例,广西是水泥生产大省,根据国家有关规定,必须掺入 40% 以上的废物才算资源综合利用产品,才能享受退税政策。因此,各水泥厂都在抢电厂的粉煤灰,粉煤灰成为紧俏货,供不应求。此外,企业生产成本受到运输半径的制约,如果电厂位于运输半径 100 公里之内,使用它的粉煤灰是最划算的;但如果超过 200 公里,运输成本高,生产就会亏损。

[0004] 目前,无论是生产销售粉煤灰还是利用粉煤灰作原料生产其他建材产品,均没有相关增值税优惠政策;在缺少火力发电厂的地区,粉煤灰资源也就匮乏。因此,为了节约水泥、降低混凝土成本,改善混凝土性能,平衡地区发展,寻找可替代粉煤灰的新型粉体具有极大的经济和社会意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种组分配比合理、可替代 F 类粉煤灰,配制满足混凝土强度、和易性、耐久性要求的高岭土尾矿复合粉及在预拌混凝土中的应用。

[0006] 一种高岭土尾矿复合粉,包括下述组分按质量百分比组成:

[0007]

高岭土尾矿	90.0±1.5%
氧化钙	7.0±1.0%
无水硫酸钙	1.25±0.25%
水玻璃或氢氧化钠中的至少一种	0.75±0.25%。

[0008] 本发明一种高岭土尾矿复合粉中,所述高岭土尾矿由下述组分按质量百分比组成:

[0009]

SiO ₂	83±1.5%
Al ₂ O ₃	10±1.5%
Fe ₂ O ₃	0.3±0.2%
CaO	0.2±0.1%
MgO	0.075±0.025%
K ₂ O+Na ₂ O	2.0±0.5%
其他杂质	3.5±1.0%

[0010] 本发明一种高岭土尾矿复合粉中,所述 CaO 选用生石灰或消石灰中的至少一种获得。

[0011] 本发明一种高岭土尾矿复合粉中,所述高岭土尾矿含水率≤1%。

[0012] 本发明一种高岭土尾矿复合粉中,所述无水硫酸钙选自煅烧硬石膏或天然硬石膏中的至少一种。

[0013] 本发明一种高岭土尾矿复合粉中,所述复合粉的细度大于 45 μm 的量≤10%,比表面积 500 ~ 600m²/Kg,含水率≤1%。

[0014] 本发明一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用,是在混凝土中添加占混凝土质量 2.4 ~ 4.5% 的高岭土尾矿复合粉;所述混凝土的组分按重量百分比为:

[0015]

普通水泥	10~13%
砂石	77.0~79.5%
减水剂	0.32~0.36%

[0016]

水	6.8~7.1%。
---	-----------

[0017] 本发明一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用中,所述普通水泥为硅酸盐水泥。

[0018] 本发明一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用中,所述砂石由中砂与碎石组成,所述中砂与碎石的质量比为:1:(1.2-1.4);所述中砂的细度模数为 2.8;所述碎石的粒度为 5 ~ 31.5mm。

[0019] 本发明一种高岭土尾矿复合粉在预拌混凝土中的应用中,所述减水剂为缓凝型聚羧酸高效减水剂,减水率>25%。

[0020] 本发明由于采用上述组分配比,通过生石灰或消石灰以及煅烧硬石膏或天然硬石

膏,提高尾矿的含钙量,使得得到的高岭土尾矿复合粉水硬性提高,实现替代水煤灰的目的。本发明与现有技术相比,具有以下优点和积极效果:

[0021] (1) 本发明的粉体可完全替代粉煤灰配制混凝土,为粉煤灰资源匮乏地区提供了另一种可供选择的新型粉体,可减少水泥用量,降低工程造价;

[0022] (2) 本发明的粉体制配的混凝土能够达到普通混凝土的施工及强度要求,混凝土的耐久性能、抗渗性及增强抗酸、碱腐蚀性均达到技术要求;

[0023] (3) 本发明所用主要原料为高岭土矿山选矿尾矿,属于固体废弃物综合利用,复合粉体加工简单、成本低廉,具有显著的经济和社会效益。

[0024] 综上所述,本发明组分配比合理、可替代F类粉煤灰,配制满足混凝土强度、和易性、耐久性要求。适用于水电大坝、道路、港口码头、公用/民用建筑等工程中的混凝土配制,解决了粉煤灰地区供需不平衡的问题,制造成本低,环境友好,具有显著的经济和社会效益。

具体实施方式

[0025] 以下实施例仅供说明本发明之用,而非对本发明的限制,有关技术领域的技术人员,在不脱离本发明精神和范围的情况下,还可以作出各种变换和变化。因此,所有等同的技术方案也应该属于本发明的范畴,应由各权利要求限定。

[0026] 实施例 1:

[0027] 采用国内某地高岭土尾矿作为主要原料,化学成分按重量百分比为:

[0028]

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	其他
含量	83.34	10.05	0.35	0.15	0.08	2.23	3.80

[0029] 按如下质量百分比称取混合料:

[0030] (1) 高岭土尾矿(含水率<1%) 91%

[0031] (2) 生石灰 7.0%(按CaO含量)

[0032] (3) 天然硬石膏 1.25%

[0033] (4) 氢氧化钠 0.75%

[0034] 将该混合物通过普通球磨机研磨得到高岭土尾矿复合粉,其细度400目筛余量为13.6wt%、比表面积为550m²/kg、含水率<1%。

[0035] 将得到的高岭土尾矿复合粉按混凝土质量的2.4%添加到预拌混凝土中;所述混凝土的组分按重量百分比为:

[0036]

海螺牌 P·O 42.5 水泥	12.8%
砂石	77.5 %
星都牌 XD- II 缓凝型聚羧酸高性能减水剂	0.36%
水	6.94%。

[0037] 表 1 为采用本实施例制备的高岭土尾矿复合粉添加到预拌混凝土中与现有技术

采用粉煤灰作为掺和料配制的预拌混凝土的施工及力学性能结果。

[0038] 表 2 为预拌混凝土中添加本实施例制备的高岭土尾矿复合粉后,预拌混凝土的耐久性评定结果。

[0039] 表 1

[0040]

编号	质量配合比 / kg·m ⁻³							坍落度 /mm	表观密度 (kg/m ³)	抗压强度/MPa	
	海螺牌 P·O 42.5	中砂 M _x =2.8	碎石 5~31.5 mm	水	粉煤灰	复合粉体	外加剂			7d	28d
现有技术	290	829	1040	165	58	0	8.7	190	2400	26.5	38.4
实施例 1	290	829	1040	165	0	58	8.7	170	2410	26.8	39.2

[0041] 从表 1 的结果可以看出 :实施例制备的高岭土尾矿复合粉添加到预拌混凝土后,混凝土的力学性能整体趋向增强。从该指标来看,完全可替代 F 类 II 级粉煤灰来配制混凝土,其使用还能改善混凝土拌合物的保水性与黏聚性。

[0042] 表 2

[0043]

序号	检验项目		性能等级划分					检验结果	单项评定
			Q-I	Q-II	Q-III	Q-IV	Q-V		
1	抗氯离子渗透性能	电通量 Q_s (C)	≥ 4000	$2000 \leq Q_s < 4000$	$1000 \leq Q_s < 2000$	$500 \leq Q_s < 1000$	< 500	808	符合 Q-IV级
2	抗碳化性能	碳化深度 d (mm)	T-I	T-II	T-III	T-IV	T-V	13	符合 T-III级
			≥ 30	$20 \leq d < 30$	$10 \leq d < 20$	$0.1 \leq d < 10$	< 0.1		
3	早期抗裂性能	单位面积上总开裂面积 c (mm^2/m^2)	L-I	L-II	L-III	L-IV	L-V	324	符合 L-IV级
			≥ 1000	$700 \leq c < 1000$	$400 \leq c < 700$	$100 \leq c < 400$	< 100		
4	抗水渗透性能	渗水高度 (mm)	—					68	符合
		抗渗等级	—					1.3MPa 不透水	>P12
5	混凝土中钢筋锈蚀	失重率(%)	—					0.72	符合
6	抗硫酸盐侵蚀性能	抗硫酸盐等级	—					≥ 150	符合
7	收缩率	$180d(10^{-6})$	—					1730	符合
备注	1、表中性能等级划分按 JGJ/T193-2009 《混凝土耐久性能检验评定标准》； 2、每立方混凝土材料用量按水泥：砂：石：自来水：减水剂：尾矿复合粉体=290kg：829kg：1040kg：165kg：8.7kg：58kg，试验所用水泥为海螺牌 P·O 42.5，砂子为中砂 ($M_x=2.8$)，石子为(5~31.5) mm 碎石，减水剂为星都 XD-II 缓凝型高性能减水剂；								

[0044] 表 2 混凝土耐久性能检验结果,系统评价了掺复合粉体后混凝土的抗氯离子渗透性能(电通量)、抗碳化性能、早期抗裂性能、抗水渗透性能(渗水高度)、混凝土中钢筋锈蚀、抗硫酸盐侵蚀性能、收缩率等指标,从表中的评定结果可判定样品状态无异常。

[0045] 实施例 2

[0046] 将实施例 1 中得到的高岭土尾矿复合粉按混凝土质量的 4.38% 添加到预拌混凝土中;所述混凝土的组分按重量百分比为:

[0047]

海螺牌 P·O 42.5 水泥

10.3%

[0048]

砂石	78.2%
星都牌 XD- II 缓凝型聚羧酸高性能减水剂	0.32%
水	6.8%。

[0049] 表 3 为采用本实施例制备的高岭土尾矿复合粉添加到预拌混凝土中与现有技术采用粉煤灰作为掺和料配制的预拌混凝土的施工及力学性能结果。

[0050] 表 3

[0051]

编号	质量配合比 / kg·m ⁻³							坍落度 /mm	表观密度 (kg/m ³)	抗压强度/MPa	
	水泥	中砂	碎石	水	粉煤灰	复合粉体	外加剂			7d	28d
现有技术	244	829	1040	165	104	0	8.7	195	2390	18.0	29.5
实施例 2	244	829	1040	165	0	104	8.7	180	2410	19.8	29.8

[0052] 从表 3 的结果可以看出：实施例制备的高岭土尾矿复合粉添加到预拌混凝土后，混凝土的力学性能整体趋向增强。从该指标来看，完全可替代 F 类 II 级粉煤灰来配制混凝土，其使用还能改善混凝土拌合物的保水性与黏聚性。

[0053] 实施例 3

[0054] 将实施例 1 中得到的高岭土尾矿复合粉按混凝土质量的 2.55% 添加到预拌混凝土中；所述混凝土的组分按重量百分比为：

[0055]

海螺牌 P·O 42.5 水泥	11%
砂石	79%
星都牌 XD- II 缓凝型聚羧酸高性能减水剂	0.35%
水	7.1%。

[0056] 表 4 为采用本实施例制备的高岭土尾矿复合粉添加到预拌混凝土中与现有技术采用粉煤灰作为掺和料配制的预拌混凝土的施工及力学性能结果。

[0057] 表 4

[0058]

编号	质量配合比 / kg·m ⁻³							坍落度 /mm	表观密度 (kg/m ³)	抗压强度/MPa	
	水泥	中砂	碎石	水	粉煤灰	复合粉体	外加剂			7d	28d
现有技术	281	850	1030	170	62	0	7.8	175	2400	26.1	38.2
实施例 3	281	850	1030	170	0	62	7.8	175	2410	26.4	38.7

[0059] 从表 4 的结果可以看出：实施例制备的高岭土尾矿复合粉添加到预拌混凝土后，混凝土的力学性能整体趋向增强。从该指标来看，完全可替代 F 类 II 级粉煤灰来配制混凝土，其使用还能改善混凝土拌合物的保水性与黏聚性。

[0060] 实施例 4

[0061] 表 5 为普通 42.5 硅酸水泥 A 与用 30wt% 实施例 1 制备的高岭土尾矿复合粉等量取代普通 42.5 硅酸水泥后的复合水泥 B 的性能对比，从表中可看出两者的标准稠度用水量没有变化，检测得出复合粉体需水量比为 100%。另外，初凝和终凝时间均符合常用水泥产品的指标要求，安定性合格。掺入 30wt% 复合粉体后的复合水泥 B 的胶砂 28 天抗压强度与基准样 A 的比为 75.8%，结果说明该粉体用于混凝土配制是可行的。

[0062] 表 5 中，A- 普通 42.5 硅酸水泥；B-70wt% 普通 42.5 硅酸水泥 +30wt% 高岭土尾矿复合粉。

[0063] 表 5

[0064]

试样编号	标准稠度 用水量 /g	凝结时间 /h		安定性	胶砂抗折强度 /MPa		胶砂抗压强度 /MPa		28d 抗压 强度比 /%
		初凝	终凝		3d	28d	3d	28d	
A	139.0	3.1	4.4	合格	5.5	9.2	30.6	55.8	100.0
B	139.0	3.3	4.5	合格	5.1	7.7	26.7	42.3	75.8