



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105399353 B

(45)授权公告日 2018.12.04

(21)申请号 201510741635.1

(22)申请日 2015.11.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105399353 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(73)专利权人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72)发明人 郭晓潞 施惠生

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 吴林松

(51)Int.Cl.

C04B 12/00(2006.01)

审查员 王浩

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种利用废弃粘土砖粉的碱激发水泥及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碱激发水泥,包括基础组分和复合化学外加剂;所述基础组分是由以下质量百分含量的组分制成:废弃粘土砖粉10%~30%;高钙粉煤灰70%~90%;所述复合化学外加剂的加入量占所述基础组分质量的10%~15%,以引入的Na<sub>2</sub>O含量计。本发明还公开了一种上述碱激发水泥的制备方法:将质量百分比为10%~30%的废弃粘土砖粉与质量百分比为70%~90%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%~15%的复合化学外加剂,体系水固比控制为0.28~0.32,混合得到所述碱激发水泥。本发明利用的是工业废弃物高钙粉煤灰和废弃粘土砖粉,给废弃物的利用提供了途径,降低了成本。

1. 一种碱激发水泥,其特征在于:包括基础组分和复合化学外加剂;所述基础组分是由以下质量百分含量的组分制成:

废弃粘土砖粉 10%~30%;

高钙粉煤灰 70%~90%;

所述废弃粘土砖粉的成分为:42.80%的SiO<sub>2</sub>,10.30%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,6.91%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,3.36%的MgO,26.30%的CaO,2.11%的K<sub>2</sub>O,1.34%的Na<sub>2</sub>O,6.58%的烧失量;该废弃粘土砖粉为建筑物拆除下的废弃粘土砖经粉磨制成,比表面积为608m<sup>2</sup>/kg;

所述高钙粉煤灰的成分为:50.30%的SiO<sub>2</sub>,22.00%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,7.10%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,1.85%的MgO,11.33%的CaO,3.42%的K<sub>2</sub>O,1.28%的Na<sub>2</sub>O,1.72%的烧失量;该高钙粉煤灰取自电厂的II级灰,比表面积为410m<sup>2</sup>/kg;

所述复合化学外加剂的加入量占所述基础组分质量的10%~15%,以引入的Na<sub>2</sub>O含量计;

所述复合化学外加剂由钠水玻璃和NaOH配制而成;NaOH的掺加量按公式(1)计算;

$$G_2 = [80G_1 \times N \times (M_1 - M_2)] / (62M_2 \times P) \quad (1)$$

式(1)中,G<sub>1</sub>为所取钠水玻璃质量,Na<sub>2</sub>O含量为N;M<sub>1</sub>为钠水玻璃初始模数;M<sub>2</sub>为复合化学外加剂的配制模数;P为NaOH的纯度;G<sub>2</sub>为NaOH的掺加量;钠水玻璃的初始模数为2.32,固含量为42.7%,各组分含量为Na<sub>2</sub>O 13.15%、SiO<sub>2</sub> 29.58%和H<sub>2</sub>O 57.27%;

所述碱激发水泥采用的水固比为0.28~0.32,其中:水固比中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量;水固比中的固是指废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰的质量之和。

2. 根据权利要求1所述的碱激发水泥,其特征在于:所述复合化学外加剂的模数M为1.5~2.0,其中:M表示的是SiO<sub>2</sub>的摩尔数与Na<sub>2</sub>O的摩尔数的比值。

3. 一种权利要求1或2所述的碱激发水泥的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

将质量百分比为10%~30%的废弃粘土砖粉与质量百分比为70%~90%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%~15%的复合化学外加剂,以引入的Na<sub>2</sub>O含量计,水固比为0.28~0.32,混合得到所述碱激发水泥。

## 一种利用废弃粘土砖粉的碱激发水泥及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水泥制备的技术领域,涉及一种碱激发水泥及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 水泥是一种传统的胶凝材料,为人类经济发展与社会进步做出了巨大贡献,然而硅酸盐水泥原材料的紧缺已是全球必须面对的十分紧迫的实际问题,在本世纪中叶就将耗尽。加之,硅酸盐水泥不仅消耗高能源,而且其生产过程是一个高碳排放的过程,生产1吨水泥将排放约1吨的温室气体。因此,各国纷纷出台相应的措施限制水泥工业规模的发展,同时,由于国家经济建设的迫切需要,各国也相继发展新型的绿色胶凝材料,以取代这种传统的胶凝材料水泥,使胶凝材料在为人类造福的同时不至于给环境造成严重的负担。

[0003] 粘土砖作为传统的建筑材料,虽然在国内的局部地区已禁用或限用,但在全国各地仍有大量生产和使用,特别是随着城市建设和城市改造的加快,一些砖混结构的旧建筑物拆除后产生大量的废弃粘土砖,据统计,废弃粘土砖的产出量基本在每年5200万吨左右,因此,如何有效的利用这些废弃粘土砖是一个急需解决的问题。粉煤灰是火力发电厂排放出来的一种以硅铝为主要成分的工业副产品。普通粉煤灰是烟煤作为动力燃料,排放出来的氧化钙是含量很低的低钙粉煤灰。随着电力工业的飞速发展和煤炭资源的耗竭,具有高挥发分的褐煤和次烟煤也被用作动力燃料,导致越来越多的高钙粉煤灰的大量排出,并由于其游离氧化钙含量高,难以在水泥基材料中得到有效利用,堆积后形成新的污染源,亟需加以处置利用。相对于低钙粉煤灰,高钙粉煤灰中除含有大量的硅铝质成分外,还含有一定的钙质成分。

[0004] 地聚合物是碱激发水泥中的一种。地聚合物是以硅铝质材料为原料,通过矿物聚缩反应而生成的一种低能耗、长寿命、无CO<sub>2</sub>排放的高性能无机聚合物。随着人类对环境保护意识的加强和研究工作的进展,制备地聚合物的原材料也已从天然矿物原料拓宽为可利用的固体废弃物。粉煤灰基地聚合物的研究目前集中于低钙粉煤灰,这与其含有相对较纯的硅铝质成分有关。高钙粉煤灰中大部分是细小的玻璃质球状颗粒,当高钙粉煤灰被化学激发剂激发时,部分铝硅相从高钙粉煤灰的球壳溶出并发生地聚合反应,这与碱激发低钙粉煤灰类似。建筑物拆除下的废弃粘土砖粉磨制成的废弃砖粉的主要成分是CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等,其粒径较细,具有用于制备地聚合物材料的基本性质。利用废弃粘土砖粉、粉煤灰制备地聚合物,一方面扩展了固废基地聚合物的原料来源,推动了地聚合物领域的发展;另一方面解决了废弃物堆放占用场地和污染问题,为保护生态环境创建了新途径。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中如何有效利用废弃粘土砖粉的问题,本发明的目的是提供一种以废弃粘土砖粉(WBP)和高钙粉煤灰(CFA)作为硅铝源原材料,以钠水玻璃和氢氧化钠为复合碱激发剂,制备得到的一种新型低碳排放的碱激发水泥。

[0006] 本发明的另一个目的是提供一种上述碱激发水泥的制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种碱激发水泥,包括基础组分和复合化学外加剂;所述基础组分是由以下质量百分含量的组分制成:

[0009] 废弃粘土砖粉 10%~30%;

[0010] 高钙粉煤灰 70%~90%;

[0011] 所述复合化学外加剂的加入量占所述基础组分质量的10%~15%,以引入的Na<sub>2</sub>O含量计。

[0012] 所述废弃粘土砖粉是废弃粘土砖经粉磨制成,比表面积为500~700m<sup>2</sup>/kg。

[0013] 所述高钙粉煤灰是电厂粉煤灰,II级灰,比表面积为350~450m<sup>2</sup>/kg。

[0014] 所述复合化学外加剂的模数M为1.5~2.0,其中:M表示的是SiO<sub>2</sub>的摩尔数与Na<sub>2</sub>O的摩尔数的比值。

[0015] 所述复合化学外加剂由钠水玻璃和氢氧化钠配制而成。钠水玻璃的初始模数为2.32,固含量为42.7%,使用NaOH调节钠水玻璃,以获得一定模数( $M=n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$ )的复合化学外加剂。NaOH的掺加量按公式(1)计算,调节前后的钠水玻璃各项指标见表1。

[0016]  $G_2 = [80G_1 \times N \times (M_1 - M_2)] / (62M_2 \times P)$  (1)

[0017] 式(1)中,G<sub>1</sub>为所取钠水玻璃质量,Na<sub>2</sub>O含量为N;M<sub>1</sub>为钠水玻璃初始模数;M<sub>2</sub>为复合化学外加剂的配制模数;P为NaOH纯度;G<sub>2</sub>为NaOH的掺加量。

[0018] 表1钠水玻璃调节模数前后主要组分含量

| 模数   | 各组分含量/%           |                  |                  | 调节模数所用 NaOH 掺量 G <sub>2</sub> /% |
|------|-------------------|------------------|------------------|----------------------------------|
|      | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |                                  |
| 2.32 | 13.15             | 29.58            | 57.27            | --                               |
| 1.5  | 18.55             | 26.97            | 52.22            | 9.66                             |

[0020] 所述碱激发水泥采用的水固比为0.28~0.32,其中:水固比中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量,即控制体系水固比为0.28~0.32时,除钠水玻璃溶液所含的水量以外,不足的部分由外加水量补足;水固比中的固是指废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰的质量之和。

[0021] 一种上述碱激发水泥的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 将质量百分比为10%~30%的废弃粘土砖粉与质量百分比为70%~90%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%~15%的复合化学外加剂,以引入的Na<sub>2</sub>O含量计,体系水固比控制为0.28~0.32,混合得到所述碱激发水泥。

[0023] 由于采用上述技术方案,本发明具有以下有益效果和优点:

[0024] 本发明以废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰为主要原料,在一定的养护环境中使该体系具有较好的性能,在一定范围内能部分取代或优于水泥使用。

[0025] 本发明利用的是工业废弃物高钙粉煤灰和废弃粘土砖粉,给废弃物的利用提供了途径,减轻了环境的负担,降低了成本,减少了资源消耗,符合节能减排且满足我国国情的要求;同时,它是一种无熟料水泥,节约了能源消耗;这种新型地聚合物仅有少量温室气体的排放,是一种低碳排放的环保型的胶凝材料。另外,它在一定程度上可以取代水泥,可以

减少水泥的生产,也就是减少了水泥生产过程中的高资源、能源消耗,高碳排放,也减少了其对环境造成的巨大压力。所以,这种低碳排放的碱激发水泥是一种绿色环保型的胶凝材料,符合当前社会发展的趋势,具有良好的经济效益与社会效益。

### 具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0027] 本发明实施例中所用的百分比均为质量百分比。

[0028] 本发明实施例试验中主要原材料:废弃粘土砖粉为建筑物拆除下的废弃粘土砖经粉磨制成,比表面积为 $608\text{m}^2/\text{kg}$ ;高钙粉煤灰取自某电厂,II级灰,比表面积为 $410\text{m}^2/\text{kg}$ 。废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰的主要成分如表2所示。

[0029] 试验中所用氢氧化钠是纯度为99.2%的NaOH;钠水玻璃固含量为38.3%,含有9.1%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ,29.2%的 $\text{SiO}_2$ 和61.7%的水。

[0030] 表2

[0031]

| 原料     | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | L.O.I. | Total |
|--------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|--------|-------|
| 高钙粉煤灰  | 50.30          | 22.00                   | 7.10                    | 1.85         | 11.33        | 3.42                 | 1.28                  | 1.72   | 98.97 |
| 废弃粘土砖粉 | 42.80          | 10.30                   | 6.91                    | 3.36         | 26.30        | 2.11                 | 1.34                  | 6.58   | 99.70 |

[0032] 实施例1

[0033] 所用的原料的百分比如下:废弃砖粉:掺量20%;高钙粉煤灰:掺量80%;(废弃砖粉和高钙粉煤灰质量之和为100%)

[0034] 复合化学外加剂模数:1.5;复合化学外加剂掺量(外掺):10%;

[0035] 水固比:0.30;

[0036] 将质量百分比为20%的废弃粘土砖粉与质量百分比为80%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%的复合化学外加剂;体系水固比为0.30,其中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量两部分组成,即控制体系水固比为0.30,除钠水玻璃溶液所含的水量以外,不足的部分由外加水量补足;混合、成型、脱模,湿养至测定龄期,检测所述碱激发水泥的性能。

[0037] 其中:复合化学外加剂由钠水玻璃和氢氧化钠混合制成,将钠水玻璃和氢氧化钠混合,控制其模数M为1.5(M表示的是 $\text{SiO}_2$ 的摩尔数与 $\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔数的比值),制备得到复合化学外加剂。钠水玻璃固含量为38.3%,含有9.1%的 $\text{Na}_2\text{O}$ ,29.2%的 $\text{SiO}_2$ 和61.7%的水;氢氧化钠是纯度为99.2%的氢氧化钠。

[0038] 实施例2

[0039] 所用的原料的百分比如下:废弃砖粉:掺量30%;高钙粉煤灰:掺量70%;(废弃砖粉和高钙粉煤灰质量之和为100%)

[0040] 复合化学外加剂模数:1.5;复合化学外加剂掺量(外掺):10%;

[0041] 水固比:0.28;

[0042] 将质量百分比为30%的废弃粘土砖粉与质量百分比为70%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%的复合化学外加剂;体系水固比为0.28,其中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量两部分组成,即控制体系水固比为0.28,

除钠水玻璃溶液所含的水量以外,不足的部分由外加水量补足;混合、成型、脱模,湿养至测定龄期,检测所述碱激发水泥的性能。

[0043] 其中:复合化学外加剂由钠水玻璃和氢氧化钠混合制成,将钠水玻璃和氢氧化钠混合,控制其模数M为1.5 (M表示的是SiO<sub>2</sub>的摩尔数与Na<sub>2</sub>O的摩尔数的比值),制备得到复合化学外加剂。钠水玻璃固含量为38.3%,含有9.1%的Na<sub>2</sub>O,29.2%的SiO<sub>2</sub>和61.7%的水;氢氧化钠是纯度为99.2%的氢氧化钠。

[0044] 实施例3

[0045] 所用的原料的百分比如下:废弃砖粉:掺量30%;高钙粉煤灰:掺量70%;(废弃砖粉和高钙粉煤灰质量之和为100%)

[0046] 复合化学外加剂模数:1.5;复合化学外加剂掺量(外掺):10%;

[0047] 水固比:0.30。

[0048] 将质量百分比为30%的废弃粘土砖粉与质量百分比为70%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%的复合化学外加剂;体系水固比为0.30,其中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量两部分组成,即控制体系水固比为0.30,除钠水玻璃溶液所含的水量以外,不足的部分由外加水量补足;混合、成型、脱模,湿养至测定龄期,检测所述碱激发水泥的性能。

[0049] 其中:复合化学外加剂由钠水玻璃和氢氧化钠混合制成,将钠水玻璃和氢氧化钠混合,控制其模数M为1.5 (M表示的是SiO<sub>2</sub>的摩尔数与Na<sub>2</sub>O的摩尔数的比值),制备得到复合化学外加剂。钠水玻璃固含量为38.3%,含有9.1%的Na<sub>2</sub>O,29.2%的SiO<sub>2</sub>和61.7%的水;氢氧化钠是纯度为99.2%的氢氧化钠。

[0050] 实施例4

[0051] 所用的原料的百分比如下:

[0052] 废弃砖粉:掺量30%;高钙粉煤灰:掺量70%;(废弃砖粉和高钙粉煤灰质量之和为100%)

[0053] 复合化学外加剂模数:1.5;复合化学外加剂掺量(外掺):10%;

[0054] 水固比:0.32。

[0055] 将质量百分比为30%的废弃粘土砖粉与质量百分比为70%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%的复合化学外加剂;体系水固比为0.32,其中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量两部分组成,即控制体系水固比为0.32,除钠水玻璃溶液所含的水量以外,不足的部分由外加水量补足;混合、成型、脱模,湿养至测定龄期,检测所述碱激发水泥的性能。

[0056] 其中:复合化学外加剂由钠水玻璃和氢氧化钠混合制成,将钠水玻璃和氢氧化钠混合,控制其模数M为1.5 (M表示的是SiO<sub>2</sub>的摩尔数与Na<sub>2</sub>O的摩尔数的比值),制备得到复合化学外加剂。钠水玻璃固含量为38.3%,含有9.1%的Na<sub>2</sub>O,29.2%的SiO<sub>2</sub>和61.7%的水;氢氧化钠是纯度为99.2%的氢氧化钠。

[0057] 实施例5

[0058] 所用的原料的百分比如下:

[0059] 废弃砖粉:掺量10%;高钙粉煤灰:掺量90%;(废弃砖粉和高钙粉煤灰质量之和为100%)

[0060] 复合化学外加剂模数:1.5;复合化学外加剂掺量(外掺):10%;

[0061] 水固比:0.30;

[0062] 将质量百分比为10%的废弃粘土砖粉与质量百分比为90%的高钙粉煤灰混合,加入占废弃粘土砖粉和高钙粉煤灰质量之和10%的复合化学外加剂;体系水固比为0.30,其中的水包括钠水玻璃溶液所含的水量和外加水量两部分组成,即控制体系水固比为0.30,除钠水玻璃溶液所含的水量以外,不足的部分由外加水量补足;混合、成型、脱模,湿养至测定龄期,检测所述碱激发水泥的性能。

[0063] 其中:复合化学外加剂由钠水玻璃和氢氧化钠混合制成,将钠水玻璃和氢氧化钠混合,控制其模数M为1.5(M表示的是SiO<sub>2</sub>的摩尔数与Na<sub>2</sub>O的摩尔数的比值),制备得到复合化学外加剂。钠水玻璃固含量为38.3%,含有9.1%的Na<sub>2</sub>O,29.2%的SiO<sub>2</sub>和61.7%的水;氢氧化钠是纯度为99.2%的氢氧化钠。

[0064] 实施例1~5制备的碱激发水泥的基本性能如表3所示,由表3的数据可以看出,各项性能指标满足现行国家标准《通用硅酸盐水泥》(GB 175-2007/XG1-2009)中普通硅酸盐水泥强度等级42.5的性能要求,在一定范围内能够取代普通硅酸盐水泥运用于实际工程。

[0065] 表3

[0066]

| 项目           |          | 标准要求 | 碱激发水泥 |       |       |       |       |      |
|--------------|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|              |          |      | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 |      |
| 抗压强度<br>/MPa | 室温<br>养护 | 3 d  | ≥17.0 | 17.1  | 21.6  | 17.3  | 20.4  | 18.5 |
|              |          | 7 d  | —     | 22.9  | 35.3  | 27.4  | 24.8  | 23.7 |
|              |          | 28d  | ≥42.5 | 48.2  | 62.6  | 67.1  | 45.7  | 50.1 |
| 安定性          |          | 合格   | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    | 合格    | 合格   |

[0067] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。