



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116986830 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202311058401.8

C04B 7/147 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.22

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

(71) 申请人 中国建筑材料科学研究总院有限公司

地址 100024 北京市朝阳区管庄东里1号

申请人 中国建材集团有限公司

(72) 发明人 任雪红 安楠 郅晓 张文生
叶家元 张洪滔 曹立学 崔文娟
杜世博

(74) 专利代理机构 扬州市苏为知识产权代理事
务所(普通合伙) 32283

专利代理师 葛军

(51) Int. Cl.

C04B 7/26 (2006.01)

C04B 7/04 (2006.01)

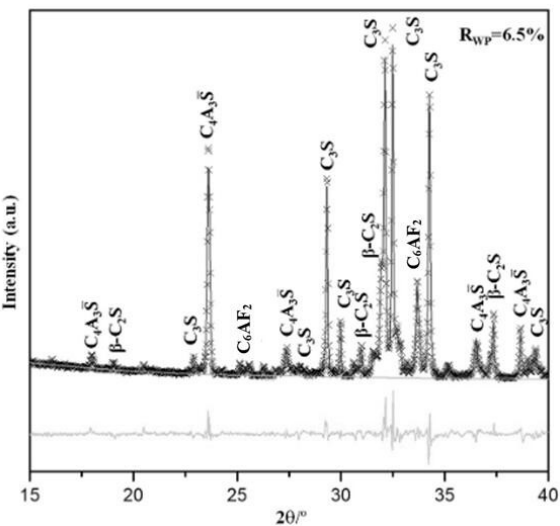
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种低钙硅酸盐水泥熟料、水泥及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低钙硅酸盐水泥熟料、水泥及制备方法,所述水泥熟料以质量百分数计,包括以下矿物组分: C_3S :5~20%, C_2S :50~60%, C_6AF_2 :10~20%, C_3A :0~7%, $C_4A_3\bar{S}$:0.1~15%。本发明通过设计高硅含量,提高水泥熟料中 C_2S 含量,进而提升熟料后期性能,同时, $C_4A_3\bar{S}$ 快速水化形成的早期强度将弥补 C_2S 含量提高带来的熟料早期水化活性不足的问题,使水泥早中后期均有良好的性能发展。



1. 一种低钙硅酸盐水泥熟料,其特征在于,所述水泥熟料以质量百分数计,包括以下矿物组分: C_3S : 5~20%, C_2S : 50~60%, C_6AF_2 : 10~20%, C_3A : 0~7%, $C_4A_3\$$: 0.1~15%。

2. 根据权利要求1所述的一种低钙硅酸盐水泥熟料,其特征在于,所述水泥熟料的原料包括:铁质原料、硅铝质原料、钙质原料和石膏,

所述原料的化学组成为50%~64%CaO,15%~23%SiO₂,3%~15%Al₂O₃,3%~12%Fe₂O₃,0.1%~24%SO₃。

3. 根据权利要求2所述的一种低钙硅酸盐水泥熟料,其特征在于,所述铁质原料包括钢渣、铁尾矿、铁矾土、赤泥中的任意一种或者多种。

4. 根据权利要求2所述的一种低钙硅酸盐水泥熟料,其特征在于,所述硅铝质原料包括粉煤灰、煤矸石、铝矾土、粘土、砂岩中的任意一种或者多种。

5. 根据权利要求2所述的一种低钙硅酸盐水泥熟料,其特征在于,所述钙质原料包括石灰石、大理石、白云石、钢渣、电石渣中的任意一种或者多种。

6. 根据权利要求2所述的一种低钙硅酸盐水泥熟料,其特征在于,所述石膏包括二水石膏、硬石膏、脱硫石膏、磷石膏中的任意一种或者多种。

7. 一种低钙硅酸盐水泥,其特征在于,以质量百分数计,包括权利要求1-6中任一所述的低钙硅酸盐水泥熟料95%~97%,硬石膏3%~5%。

8. 一种权利要求1-6中任一所述的低钙硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、原料预处理

将各种原料分别进行烘干,并各自破碎、粉磨使之充分磨细;

(2)、生料预混与压片

将步骤(1)中粉磨得到的各原料混合均匀获得生料;

(3)、熟料煅烧

将生料置于高温下煅烧,煅烧温度为1300~1370℃;煅烧结束后取出熟料并急冷至室温,通过风扇急冷冷却,获得低钙硅酸盐水泥熟料。

一种低钙硅酸盐水泥熟料、水泥及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料领域,尤其涉及一种低钙硅酸盐水泥熟料、水泥及制备方法。

背景技术

[0002] 我国是水泥生产和水泥碳排放大国,由于产量巨大,水泥行业已经成为我国工业领域第二大碳排放行业,面临巨大的碳减排压力。硅酸盐水泥是我国水泥行业的主导产品,平均每生产1t将排放0.97t CO₂。硅酸盐水泥熟料主要矿物组成包括硅酸三钙 (C₃S)、硅酸二钙 (C₂S)、铁铝酸四钙 (C₄AF)、铝酸三钙 (C₃A) 等。其中,C₃S 钙含量最高,碳排放高,急需大幅降低C₃S 含量,开发新型低钙硅酸盐水泥熟料,以降低水泥工业的碳排放。

[0003] 申请号为201310138543.5的发明专利中发明的含硫铝酸钙的高强度硅酸盐水泥熟料,矿物组分包括C₃S 50~75%,C₂S 2~25%,C₄AF 2~8%,C₃A 2~25%,C₄A₃\$ 2~9%,游离氧化钙 (f-CaO) 0.5~3%,方镁石 (MgO) 1~6%,石膏 (CaSO₄) 0~3%。该专利中使用两次煅烧程序,先在1400~1500℃下烧成硅酸盐水泥熟料,并将得到的熟料加热至1000~1300℃进行二次煅烧,急冷得到熟料;熟料3d和28d强度分别为42~44MPa及65~72MPa。该发明使用两步烧成方法在硅酸盐水泥熟料中引入C₄A₃\$,能够提高熟料的抗压强度。但该熟料C₃S含量较高,因而碳排放量更多,并且二次烧成过程将进一步消耗大量能源。

[0004] 申请号为202210843960.9的发明专利提供了一种高抗硫硅酸盐水泥熟料,熟料矿物组成包括C₃S 35~60%,C₂S 15~35%,C₃A 0~7%,C₆AF₂ 10~23%,熟料在1350℃~1420℃下保温30~40min制得。引入C₆AF₂显著提高了该水泥熟料的抗硫酸盐侵蚀能力,并能够降低水泥生产的成本与能耗。但其仅关注了抗硫性能,并不能保证工程建设需要的早后期强度性能。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种低钙硅酸盐水泥熟料、水泥及制备方法,通过在硅酸盐水泥熟料中设计高硅含量,保证熟料后期强度;设计高铁含量,提升熟料的耐磨性能;在熟料烧成过程中引入硫,使熟料中硫以C₄A₃\$形式存在,保证熟料的早期性能。

[0006] 本发明的技术方案为:一种低钙硅酸盐水泥熟料,所述水泥熟料以质量百分数计,包括以下矿物组分:C₃S: 5~20%,C₂S: 50~60%,C₆AF₂: 10~20%,C₃A: 0~7%,C₄A₃\$: 0.1~15%。

[0007] 所述水泥熟料的原料包括:铁质原料、硅铝质原料、钙质原料和石膏,

所述原料的化学组成为50%~64%CaO,15%~23%SiO₂,3%~15%Al₂O₃,3%~12%Fe₂O₃,0.1%~24%SO₃。

[0008] 所述铁质原料包括钢渣、铁尾矿、铁矾土、赤泥中的任意一种或者多种。

[0009] 所述硅铝质原料包括粉煤灰、煤矸石、铝矾土、粘土、砂岩中的任意一种或者多种。

[0010] 所述钙质原料包括石灰石、大理石、白云石、钢渣、电石渣中的任意一种或者多种。

[0011] 所述石膏包括二水石膏、硬石膏、脱硫石膏、磷石膏中的任意一种或者多种。

[0012] 一种低钙硅酸盐水泥,以质量百分数计,包括所述的低钙硅酸盐水泥熟料95%~97%,硬石膏3%~5%。

[0013] 一种低钙硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、原料预处理

将各种原料分别进行烘干,并各自破碎、粉磨使之充分磨细;

(2)、生料预混与压片

将步骤(1)中粉磨得到的各原料混合均匀获得生料;

(3)、熟料煅烧

将生料置于高温下煅烧,煅烧温度为1300~1370℃;煅烧结束后取出熟料并急冷至室温,通过风扇急冷冷却,获得低钙硅酸盐水泥熟料。

[0014] 本发明具有以下效果:

(1) 本发明通过设计高硅含量,提高水泥熟料中 C_2S 含量,进而提升熟料后期性能,同时, C_4A_3 快速水化形成的早期强度将弥补 C_2S 含量提高带来的熟料早期水化活性不足的问题,使水泥早中后期均有良好的性能发展。

[0015] (2) 本发明通过提高熟料矿物组成中的铁含量,使硅酸盐熟料中的铁相矿物形成 C_6AF_2 ,水化速率高于 C_4AF 。 C_6AF_2 在石膏存在条件下水化形成含铁钙矾石,形成致密结构补充水泥浆体内部的空隙,提高 C_6AF_2 含量能够使水泥水化浆体结构更加致密,提升熟料的抗侵蚀性能和耐磨性。

附图说明

[0016] 图1为实施例1的XRD检测示意图。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例详细描述本发明,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0018] 实施例1~实施例3所用的各原料及化学成分如表1所示。

[0019] 表1 原料化学组成

原料种类	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	合计
石灰石	42.83	0.78	0.76	0.18	53.38	1.41	/	/	99.34
铝矾土	/	21.72	52.40	7.63	/	/	/	2.20	83.95
砂岩	0.55	92.05	2.23	0.69	0.18	0.38	0	0	99.22
脱硫石膏	16.94	1.35	1.55	1.1	34.25	2.28	40.35	/	97.82
钢渣	0	16.5	3.2	24.1	42.4	7.6	0	0	86.2

实施例1:

选取水泥熟料设计矿物组成如表2所示,根据设计矿物组成和物料平衡原理,按质量百分比配置原料,钙质原料选择石灰石,占比60.54%;硅铝质原料选择铝矾土和砂岩,分

别占比6.55%和10.99%,脱硫石膏0.94%,钢渣20.98%,充分混匀后称取1kg混合均匀的生料,在振动磨中磨细至0.075mm方孔筛余低于5%,得到粉状水泥生料。

[0020] 在粉状水泥生料中加入8%质量分数的水(即水的质量为生料质量的8%),搅拌均匀放入压片机压制直径235mm的圆片,在105℃下烘干12h。通过加水,方便压制成片。

[0021] 取出物料放入预先升温到900℃的马弗炉中煅烧30分钟,使生料中 CaCO_3 充分分解为 CaO ,随后转至1350℃的电炉中保温1小时,取出熟料用风扇快速冷却至室温,得到熟料块。

[0022] 将经过冷却的水泥熟料破碎后,利用球磨机粉磨至比表面积为 $400 \pm 20 \text{ m}^2/\text{kg}$,得到水泥熟料。

[0023] 表2 水泥熟料矿物组成(wt%)

	C_3S	C_2S	C_6AF_2	C_3A	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
实施例1	20	50	20	1	9

实施例1中熟料的XRD图谱见附图1所示:XRD图谱中可以明显观察到 C_3S 、 C_2S 、 C_6AF_2 、 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 的晶体衍射峰,说明熟料矿物形成情况良好。

[0024] 实施例2:

选取水泥熟料设计矿物组成如表3所示,根据设计矿物组成和物料平衡原理,按质量百分比配置原料:石灰石61.71%,铝矾土3.83%,砂岩12.50%,钢渣21.77%,硬石膏0.19%,充分混匀后称取1kg混合均匀的生料,在振动磨中磨细至0.075mm方孔筛余低于5%,得到粉状水泥生料。

[0025] 在粉状水泥生料中加入8%质量分数的水,搅拌均匀后压制密实生料片并充分烘干,这一步的目的是为了促进熟料形成过程中的固相反应。取出物料放入900℃条件下煅烧30分钟,随后转至1350℃条件下保温1小时,取出物料用风扇快速冷却至室温。

[0026] 将经过冷却的水泥熟料块破碎后,利用球磨机粉磨至比表面积为 $400 \pm 20 \text{ m}^2/\text{kg}$ 得到水泥熟料。

[0027] 表3 水泥熟料矿物组成(wt%)

	C_3S	C_2S	C_6AF_2	C_3A	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
实施例2	20	54	20	5	1

实施例3:

选取水泥熟料设计矿物组成如表4所示,根据设计矿物组成和物料平衡原理,按质量百分比配置原料:石灰石63.33%,铝矾土6.59%,砂岩13.50%,钢渣14.71%,硬石膏1.87%充分混匀后称取1kg混合均匀的生料,在振动磨中磨细至0.075mm方孔筛余低于5%,得到粉状水泥生料。

[0028] 在粉状水泥生料中加入8%质量分数的水,搅拌均匀后压制密实生料片并充分烘干。取出物料放入900℃条件下煅烧30分钟,随后转至1350℃条件下保温1小时,取出物料用风扇快速冷却至室温。

[0029] 将经过冷却的水泥熟料块破碎后,粉磨至比表面积为 $400 \pm 20 \text{ m}^2/\text{kg}$,得到水泥熟料。

[0030] 表4 水泥熟料矿物组成 (wt%)

	C_3S	C_2S	C_6AF_2	C_3A	$C_4A_3\$$
实施例 3	15	60	15	0	10

实施例4:

将实施例1、2、3中制得熟料按照熟料: 硬石膏=95:5的比例配制水泥, 标记为HFC1、HFC2、HFC3, 按照GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》进行水泥胶砂强度测试, 胶砂比为1:3, 采用40mm×40mm×160mm的试模成型砂浆试件。同时, 对比标号为P.042.5的基准水泥性能, 以观察该新型熟料的性能。其强度结果如表5所示。

[0031] 表5

样品编号	抗压强度/MPa		
	1d	3d	28d
P.O42.5	13.2	27.1	47.2
HFC1	15.1	30.4	58.1
HFC2	19.3	32.1	62.2
HFC3	17.1	31.9	59.7

通过对比, 本发明中实施例1-3中的水泥强度高于P.042.5基准水泥的强度。

[0032] 本发明的水泥熟料中, C_3S 胶凝活性高, 其含量降低, 将直接导致水泥强度性能严重降低。 C_2S 早期活性低, 但具有较好的后期强度。硫铝酸钙 ($C_4A_3\$$) 具有钙含量低、且早期性能优异的特性。通过在硅酸盐水泥中引入硫形成 $C_4A_3\$$, 将有效弥补由于 C_3S 含量降低和 C_2S 含量增加带来的早期强度不足的问题。即使引入 $C_4A_3\$$, 也应控制其含量尽可能的低。为了保障熟料性能的稳定发展, 进一步调整 C_6AF_2 等具有较高胶凝活性铁相的含量, 以实现低钙硅酸盐水泥熟料的工业化广泛应用。

[0033] 另外, 二铁铝酸六钙 (C_6AF_2) 等铁相矿物, 除了具有高强、早强性能外, 在提高硅酸盐水泥的韧性和耐硫酸盐腐蚀等方面具有很好的效果。通过提高硅酸盐水泥中 C_6AF_2 含量, 可显著发挥其在抗侵蚀性和耐磨性等方面的优势。

[0034] 本发明针对进一步降钙降碳和高性能的矛盾需求, 通过同时引入 $C_4A_3\$$ 和提高 C_2S 和高胶凝铁相含量的方法, 实现熟料早后期性能的协同发展, 同时制备具有耐磨等特性的优异性能水泥熟料。

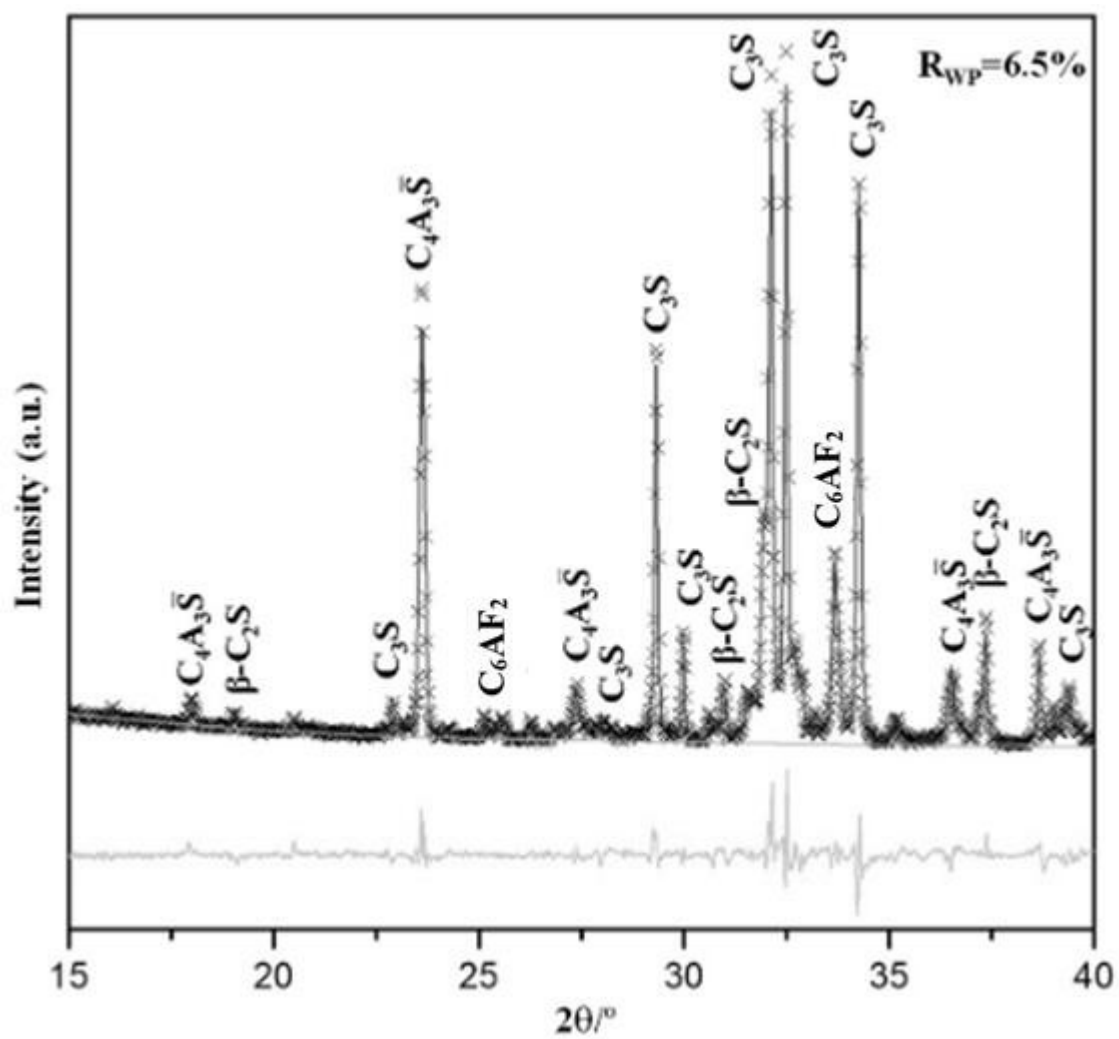


图1