

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 7/02 (2006.01)

C04B 7/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610114203.9

[45] 授权公告日 2009年7月29日

[11] 授权公告号 CN 100519462C

[22] 申请日 2006.11.1

[21] 申请号 200610114203.9

[73] 专利权人 中国矿业大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路丁11号中国矿业大学

[72] 发明人 韩敏芳 杨志宾 付毅

[56] 参考文献

CN1143053A 1997.2.19

CN1187474A 1998.7.15

CN1844008A 2006.10.11

混合石膏作水泥调凝增强剂的研究. 李玉华. 江苏建材, 第3期. 1999

审查员 焦磊

[74] 专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有限公司

代理人 郑立明 任红

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

高掺量粉煤灰水泥及制备方法

[57] 摘要

本发明的高掺量粉煤灰水泥和制备方法属于水泥的技术领域, 为了实现一种粉煤灰量超过40%和生产工艺简单的高掺量粉煤灰水泥, 以粉煤灰和水泥熟料为主要原料, 分别磨细处理后, 加上少量石膏及适量减水剂和激发剂, 再进行混合球磨处理制成的, 其各种性能满足国家粉煤灰水泥标准要求, 并且通过本发明的方法生产的粉煤灰水泥具有粉煤灰掺量大、早期强度高、产品质量稳定、生产成本低、能耗小等特点, 对于大规模利用粉煤灰废弃物及节约水泥成本具有重要的意义。

1. 一种高掺量粉煤灰水泥，主要由硅酸盐水泥熟料和粉煤灰组成，其特征在于：所述高掺量粉煤灰水泥还包含混合石膏、减水剂和激发剂，所述混合石膏是二水石膏和煅烧石膏的混合物；

以所述高掺量粉煤灰水泥的总量计，所述高掺量粉煤灰水泥包含以下质量百分比含量的组分：粉煤灰50%~60%、硅酸盐水泥熟料占31.5%~58.9%、混合石膏1%~6%、减水剂0.05%~0.5%、激发剂0.05%~2%。

2. 如权利要求1所述的高掺量粉煤灰水泥，其特征在于：所述粉煤灰控制粒度400目筛余不大于10%，所述水泥熟料控制粒度200目筛余不大于10%。

3. 如权利要求1所述的高掺量粉煤灰水泥，其特征在于：在所述混合石膏中，二水石膏和煅烧石膏的重量比为0.1~10 : 1。

4. 如权利要求3所述的高掺量粉煤灰水泥，其特征在于：所述煅烧石膏采用二水石膏、磷石膏和脱硫石膏中的一种或更多种的混合物煅烧而成，煅烧温度控制在700~900℃，在700~900℃下保持2~4小时。

5. 如权利要求1所述的高掺量粉煤灰水泥，其特征在于：所述减水剂为选自木质素磺酸盐、糖蜜、芳香族多环聚合物的磺酸盐、萘系减水剂、萘油减水剂中的一种或更多种。

6. 如权利要求1所述的高掺量粉煤灰水泥，其特征在于：所述激发剂为碳酸钠、硫酸钠、明矾、氯化钙、氢氧化钾、碳酸钾、硅酸钠中的一种或更多种。

7. 如权利要求1所述的高掺量粉煤灰水泥，其特征在于：将所有组分原料混合，球磨1~10小时，控制粒度为200目筛余不大于10%，获得所述高掺量粉煤灰水泥。

8. 一种权利要求1~7中任一项所述的高掺量粉煤灰水泥的制备方法，其特征在于：将所有组分原料混合，球磨1~10小时，控制粒度为200目筛余不大于10%，获得所述高掺量粉煤灰水泥；

其中，水泥熟料处理工艺为：对水泥熟料进行破碎、粉磨，控制粒度200目筛余不大于10%；

粉煤灰处理工艺为：对粉煤灰进行粉磨处理，控制粒度400目筛余不大于10%；

混合石膏处理工艺为：煅烧石膏采用二水石膏、磷石膏和脱硫石膏中的一种或更多种的混合物煅烧而成，煅烧温度控制在700~900℃，在700~900℃下保持2~4小时；将煅烧石膏与二水石膏混合，球磨得到混合石膏，控制粒度200目筛余不大于10%；

减水剂和激发剂的处理工艺为：将减水剂和激发剂加工成粉末形式。

高掺量粉煤灰水泥及制备方法

技术领域

本发明涉及一种水泥及其制备方法，更具体地说，本发明涉及一种粉煤灰水泥及其制备方法。

背景技术

粉煤灰是从燃煤粉锅炉烟气中收集的粉尘，是工业“三废”之一。中国是世界上最大的煤炭生产和消耗国家，伴随煤炭的综合利用，产生了大量的粉煤灰。发达国家如欧盟、美国等粉煤灰利用率已达70~90%，我国粉煤灰利用率仅为30~40%。

水泥是工程建设中用量最大的胶结材料，目前中国水泥年产量已经突破7亿吨，位居世界第一位。但其污染越来越大，不符合经济的可持续发展。长期以来，粉煤灰在我国水泥工业中得到广泛应用。如今，粉煤灰水泥已成为我国六大水泥品种之一。

粉煤灰水泥一般具有水化热低、干缩性小、后期强度高、泌水率低、有利于高温季节施工及远距离运输等优点。但是粉煤灰掺量小、早期强度低、凝结时间长也是不争的事实。

我国现行标准允许粉煤灰的掺入量为20~40%，但实际生产中通常只能掺入20%左右，即便如此粉煤灰水泥的早期强度依然很低。

中国专利88102201.2中介绍的粉煤灰水泥粉煤灰掺量为20~40%，但是需要加入氢氟酸无水石膏，这对于环境危害很大。专利CN 1220978A中介绍的少熟料早强粉煤灰水泥，粉煤灰掺量为30~40%，但是同时需要加入水淬矿渣30~40%，实际是矿渣粉煤灰水泥。中国专利94116979.0介绍的湿法生产的粉煤灰水泥，采用了半水石膏，具有凝结快的特点，但是在工程应用中易出现闪凝现象。专利CN1554611A中介绍了一种磷酸粉煤灰水泥，但是其生产过程复杂，应用有局限性，只适用于快速修补工程等。

目前还没有一种使用粉煤灰量超过40%和生产工艺简单的粉煤灰水泥，并且一般粉煤灰水泥存在凝结时间长、早期强度低的问题。

发明内容

本发明针对上述问题，提出一种高掺量粉煤灰水泥，可以把粉煤灰的用量由目前20%

的水平提高到40%~60%，相应地减少熟料用量，从而可以大幅度降低成本，该水泥早期强度高，稳定性好。

具体技术方案如下。

本发明提出的高掺量粉煤灰水泥，主要由硅酸盐水泥熟料和粉煤灰组成，所述高掺量粉煤灰水泥还包含混合石膏、减水剂和激发剂，所述混合石膏是二水石膏和煅烧石膏的混合物。

优选地，以所述高掺量粉煤灰水泥的总量计，所述高掺量粉煤灰水泥包含以下质量百分比含量的组分：粉煤灰50%~60%、硅酸盐水泥熟料占31.5%~58.9%、混合石膏1%~6%、减水剂0.05%~0.5%、激发剂0.05%~2%。

优选地，所述粉煤灰控制粒度400目筛余不大于10%，所述水泥熟料控制粒度200目筛余不大于10%。

优选地，在所述混合石膏中，二水石膏和煅烧石膏的重量比为0.1~10:1。更优选地，所述煅烧石膏采用二水石膏、磷石膏和脱硫石膏中的一种或更多种的混合物煅烧而成，煅烧温度控制在700~900℃，在700~900℃下保持2~4小时。

优选地，所述减水剂为选自木质素磺酸盐、糖蜜、芳香族多环聚合物的磺酸盐、萘系减水剂、萘油减水剂中的一种或更多种。

优选地，所述激发剂为碳酸钠、硫酸钠、明矾、氯化钙、氢氧化钾、碳酸钾、硅酸钠中的一种或更多种。

更优选地，所述高掺量粉煤灰水泥是将所有组分原料混合，球磨1~10小时，控制粒度为200目筛余不大于10%得到。

本发明的高掺量粉煤灰水泥的制备方法如下：将所有组分原料混合，球磨1~10小时，控制粒度为200目筛余不大于10%，获得所述高掺量粉煤灰水泥。

其中，水泥熟料处理工艺为：对水泥熟料进行破碎、粉磨，控制粒度200目筛余不大于10%；

粉煤灰处理工艺为：对粉煤灰进行粉磨处理，控制粒度400目筛余不大于10%；

混合石膏处理工艺为：煅烧石膏采用二水石膏、磷石膏和脱硫石膏中的一种或更多种的混合物煅烧而成，煅烧温度控制在700~900℃，在700~900℃下保持2~4小时；将煅烧石膏与二水石膏混合，球磨得到混合石膏，控制粒度200目筛余不大于10%；

减水剂和激发剂的处理工艺为：将减水剂和激发剂加工成粉末形式。

本发明的高掺量粉煤灰水泥除了具有一般粉煤灰水泥所具有的污染小、低水化热、抗碱-集料反应、抗硫酸盐侵蚀、防止钢筋锈蚀、抗干缩、安定性好等优良特性，还解决了早期强度低、凝结时间长的问题，并且后期强度依然很高。同时因为粉煤灰掺量大，大幅度

降低生产成本，所以对于大规模利用粉煤灰废弃物、降低水泥生产能耗和成本具有重要意义。

具体实施方式

下列以实施例的方式进一步解释本发明。

现在将本发明的实施例中所使用的粉煤灰列于表1中，但是本发明所使用粉煤灰不局限于这些粉煤灰，可以根据情况进行选择。

表1 粉煤灰化学成分

粉煤灰代号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	烧失量
HB-F	51.31	32.10	3.35	1.64	0.84	0.36	1.12	1.11	5.02
SD-F	51.76	23.84	12.95	4.62	1.68	0.35	1.79	0.87	1.51
HN-F	37.98	24.52	2.89	4.04	1.16	0.43	0.94	0.88	25.58

实施例1

采用表1中HB-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：2的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用木质磺酸钠；激发剂采用碳酸钠与明矾的混合物（碳酸钠：明矾的质量比=1：1），将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制总体粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中425标号水泥。

实施例2

采用表1中SD-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：10的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用木质磺酸钠；激发剂采用氯化钙与硫酸钠的混合物（氯化钙：硫酸钠的质量比=1：2），将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中525标号水泥。

实施例3

采用表1中HN-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=10：1的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用聚次甲基萘磺酸钠；激发剂采用

氯化钙与硫酸钠的混合物（氯化钙：硫酸钠的质量比=1：3），将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中325标号水泥。

实施例4

采用表1中HB-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：2的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用木质磺酸钠；激发剂采用碳酸钠、明矾与硫酸钠的混合物（碳酸钠：明矾：硫酸钠的质量比=3：2：3）。将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中325标号水泥。

实施例5

采用表1中SD-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：10的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用聚次甲基萘磺酸钠，激发剂采用氯化钙与硫酸钠的混合物（氯化钙：硫酸钠的质量比=2：1）。将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中525标号水泥。

实施例6

采用表1中HB-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：1的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用聚次甲基萘磺酸钠，激发剂采用碳酸钠、硫酸钠与明矾的混合物（碳酸钠：硫酸钠：明矾的质量比=2：2：3），将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中325标号水泥。

实施例7

采用表1中HB-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：2的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用聚次甲基萘磺酸钠；激发剂采用碳酸钠、硫酸钠、明矾与氯化钙的混合物（碳酸钠：硫酸钠：明矾：氯化钙的质量比=3：

2: 3: 1)。将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中325标号水泥。

实施例8

采用表1中HB-F粉煤灰，控制粒度400目筛余10%，以二水石膏：煅烧石膏=1：10的重量比混合二水石膏和煅烧石膏得到混合石膏，减水剂采用聚次甲基蒽磺酸钠；激发剂采用碳酸钠、硫酸钠、明矾与氯化钙的混合物（碳酸钠：硫酸钠：明矾：氯化钙的质量比=3：2：3：2）。将以上各种原料按照表2中所列的质量百分比含量混合，球磨，控制粒度200目筛余10%。按照GB1344-1999检验方法测定性能，测定结果列于表3中。从结果可以看到本实施例的水泥达到GB1344-1999中425标号水泥。

表2

序号	粉煤灰 %	水泥熟料 %	混合石膏 %	减水剂 %	激发剂 %	对应的水 泥标号
实施例1	40	55	4	0.25	0.75	425
实施例2	40	55.5	3	0.4	1.1	525
实施例3	40	54	5	0.25	0.75	325
实施例4	50	45	4	0.3	0.7	325
实施例5	50	44.5	4	0.4	1.1	525
实施例6	55	39	5	0.25	0.75	325
实施例7	60	33.5	5	0.4	1.1	325
实施例8	60	33	5.5	0.4	1.1	425

按照国家标准GB1344-1999（矿渣硅酸盐水泥，火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥标准）规定的检验方法，检测实施例1~3得到的粉煤灰掺量为40%的水泥性能，满足GB1344-1999中标号32.5~42.5的粉煤灰硅酸盐水泥标准。具体性能指标为：初凝时间为90 min，终凝时间为160 min，3天、7天、28天的抗折强度分别为5.5 MPa、7.5 MPa、9.9 MPa，3天、7天、28天的抗压强度分别为19.9 MPa、29.4 MPa、42.5 MPa。

采用GB1344-1999规定的检验方法，检测粉煤灰掺量分别为50%（实施例4和5）、55%（实施例6）、60%（实施例7和8）的水泥，性能如下：

粉煤灰掺量50%（实施例4和5）：初凝时间为56 min，终凝时间为147 min，3天、28天的抗折强度分别为4.3 MPa、9.0 MPa，3天、28天的抗压强度分别为22.2 MPa、52.5

Mpa。

粉煤灰掺量55%（实施例6）：初凝时间为100 min，终凝时间为210 min，3天、7天、28天的抗折强度分别为3.0 MPa、6.1 MPa、10.1 MPa，3天、7天、28天的抗压强度分别为11.3 MPa、20.3 MPa、35.6 Mpa，三个月抗压强度45 Mpa。

粉煤灰掺量60%（实施例7和8）：初凝时间为58 min，终凝时间为90 min，3天、7天、28天的抗折强度分别为4.5 MPa、6.6 MPa、8.45 MPa，3天、7天、28天的抗压强度分别为15.1 MPa、31.7 MPa、48.9 MPa，三个月抗压强度51.8 Mpa。

从上述性能测定结果可以看到，本发明的高掺量粉煤灰水泥可以达到GB1344-1999粉煤灰硅酸盐水泥标准中标号为325~525的水泥的性能。

表3 粉煤灰水泥实施例性能表

实施例	初凝时间 (min)	终凝时间 (min)	龄期(d)抗压/抗折强度 (MPa)			
			3	7	28	90
1	90	160	19.9/5.5	29.4/7.5	42.5/9.9	53.3/-
2	323	617	11.8/2.5	-	52.5/8.7	-
3	60	100	26.4/6.3	31.4/7.3	40/9.5	-
4	100	200	14.8/4.2	23.8/6.5	35.3/10.2	48/-
5	56	147	22.2/4.3	-	52.5/9.0	-
6	100	210	11.3/3.0	20.3/6.1	35.6/10.1	45/-
7	80	140	11.6/2.6	17.3/4.6	34.8/9	-
8	58	90	15.1/4.5	31.7/6.6	48.9/8.4	51.8/-

从表3可以看出，本发明的高掺量粉煤灰水泥解决了一般粉煤灰水泥凝结时间长、早期强度低的问题。本发明的高掺量粉煤灰水泥初终凝时间可调，并且相对时间较短，早期强度和后期强度都较高。本发明的高掺量粉煤灰水泥制备方法为粉煤灰大规模利用及降低水泥生产能耗和成本提供了一条有效途径。

以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。