



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92110927.X

[51] Int.Cl⁵

C04B 7/14

[43] 公开日 1993 年 5 月 12 日

[22] 申请日 92.9.29

[71] 申请人 武汉工业大学

地址 430070 湖北省武汉市武昌珞珈路 14 号

[72] 发明人 林宗寿 刘顺妮

[74] 专利代理机构 湖北省专利事务所

代理人 王玉华

C04B 24/18 C04B 22/08

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 高强高掺量矿渣水泥制造方法

[57] 摘要

将烘干后的矿渣、生石灰、激发剂和分散剂预先共同粉磨至勃氏比面积 $400-900\text{m}^2/\text{kg}$, 同时也将熟料和石膏混合粉磨至勃氏比面积 $300-600\text{m}^2/\text{kg}$, 然后二者均匀混合即可制得高强高掺量矿渣水泥。应用本发明可从根本上改变现有矿渣水泥早期强度低, 标号不高等缺点。各龄期的强度及矿渣掺量均可显著高于现有矿渣水泥。

权 利 要 求 书

1. 高强高掺量矿渣水泥制造方法, 其特征是: 将烘干后的矿渣、生石灰、激发剂和分散剂混合粉磨至勃氏比面积 $400-900 \text{ m}^2/\text{kg}$ 制成A组分; 同时, 也将熟料和石膏混合粉磨至勃氏比面积 $300-600 \text{ m}^2/\text{kg}$ 制成B组分; 最后, 将A组分与B组分均匀混合制成高强高掺量矿渣水泥。
2. 根据权利要求1所述的制造方法, 其特征是: A组分中的生石灰重量百分比含量为3-10%。
3. 根据权利要求1所述的的制造方法, 其特征是: A组分中的激发剂使用 NaOH 或 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 。
4. 根据权利要求3所述的的制造方法, 其特征是: NaOH 或 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 在A组分中的重量百分含量为 0.5 - 5.0 % 。
5. 根据权利要求1所述的的制造方法, 其特征是: A组分中的分散剂使用尿素或三乙醇胺或木质素磺酸钙。
6. 根据权利要求5所述的的制造方法, 其特征是: 尿素或三乙醇胺或木质素磺酸钙在A组分中的重量百分含量为 0.01 - 0.10 % 。
7. 根据权利要求1所述的制造方法, 其特征是: 高强高掺量矿渣水泥中A组分的重量百分含量为 40 - 80 % 。
8. 根据权利要求1所述的制造方法, 其特征是: B组分中的石膏重量百分含量以 SO_3 计为 3 - 11 % 。

高强高掺量矿渣水泥制造方法

本发明属于建筑材料水泥类。

矿渣水泥是我国产量最多的水泥品种。它具有水化热低、安定性良好、耐热性好、后期强度高、能充分利用工业废渣等优点。现有矿渣水泥的生产方法在《水泥工艺学》(沈威、黄文熙、闵盘荣编著,武汉工业大学出版社,1991年7月第一版)第263页已作了详细介绍。方法是:“粒化矿渣烘干后与硅酸盐水泥熟料、石膏按一定比例送入磨内共同粉磨。根据水泥熟料、矿渣的质量,改变熟料和矿渣的配合比及水泥的粉磨细度,而生产出不同标号的水泥。”但是,用此法生产的矿渣水泥,还存在早期强度低、凝结硬化慢、早期强度增进率低、矿渣掺量超过40%(重量),水泥标号显著降低等缺点。为了提高矿渣水泥的早期强度,该资料进一步提供了4项措施:改变熟料的矿物组成;控制矿渣的质量和加入量,提高水泥的粉磨细度;增加石膏加入量。这些方法对提高矿渣水泥的强度,尤其是早期强度有一定效果。但提高的幅度有限,仍不能从根本上改变矿渣水泥早期强度低、标号不高等性能特点。这主要是因为现有技术所生产的矿渣水泥水化硬化过程是水泥熟料矿物先水化硬化,产生一定的碱性激发剂氢氧化钙后,矿渣才参加反应。由于在矿渣水泥中,水泥熟料矿物的含量相对减少,其氢氧化钙又很快被矿渣组分所作用。因此,现有技术生产的矿渣水泥早期硬化慢、早期强度低。

提高矿渣水泥的粉磨细度,对提高矿渣水泥的强度,尤其是早期强度十分有利。但由于矿渣比熟料难磨,当矿渣与熟料一起粉磨或先将熟料粗磨后,再与矿渣一起粉磨时,往往熟料被磨得较细,而矿渣仍较粗。而且现有技术中都认为增加矿渣水泥中熟料的细度,对水泥的强度更为有利。此外,利用现有技术生产的矿渣水泥,由于其矿渣颗粒较粗,并且矿渣水泥碱度较低。因此在矿渣水泥水化硬化后,大部分的矿渣颗粒仍不能完全水化,而以惰性微集料的形式存在于水泥石中,相对减少水泥石中凝胶物质的含量。所以,现有技术生产的矿渣水泥中,随着矿渣含量的增加(含量大于40%重量),水泥标号急剧下降。

那么，如何提高矿渣水泥的强度和矿渣的掺量呢？显然，行之有效的方法是充分提高矿渣水泥中矿渣颗粒的水化率，即减少矿渣颗粒在水泥石中的残留量，使它较充分地水化成水化产物，从而增加水泥石的致密度，并且大幅度提高水泥强度以及矿渣掺量。

本发明详细介绍如下：

将烘干后的矿渣（水分小于4%重量）、生石灰、激发剂和分散剂混合磨至勃氏比表面积 $400 - 900 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，最佳 $600 - 800 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，即可得到超活性矿渣，简称A组分。同时，将熟料和石膏也混合粉磨至勃氏比表面积 $300 - 600 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，最佳 $400 - 500 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，制得B组分。最后将A组分和B组分以一定比例混合均匀，即可制得高强高掺量矿渣水泥。应用本发明，可以从根本上改变矿渣水泥早期强度低、标号不高等缺点。在矿渣掺量高达70%的情况下，各龄期的强度均可显著地高于利用现有技术生产的矿渣水泥。

在A组分中所使用的矿渣是指符合GB203-78国家标准规定的粒化高炉矿渣。

生石灰是指石灰厂生产的化工产品，其主要成分是 CaO 。生石灰在A组分中的重量百分比含量为2-10%，最佳为4-6%。加入生石灰可以吸收矿渣中还未烘干的水分，有助于提高磨机产量，提高矿渣粉磨细度。同时 CaO 吸水后产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，也给矿渣的早期水化和预水化提供足够的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来源。生石灰含量太少，所起的作用不大；含量太高，则在水泥石中将有过多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体存在，对水泥的强度不利。

激发剂可用市售的化工产品 NaOH 或 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 。在A组分中，激发剂的重量百分比含量为0.5-5.0%，最佳为1.0-3.0%。激发剂可有效地破坏矿渣中的玻璃体结构，使其结构疏松，有效地促进玻璃体中的 Ca^{2+} 、 AlO_4^- 、 Al^{3+} 、 SiO_4^- 离子与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结合。其含量太少，作用不大；含量过多，将增加水泥成本。

分散剂可用市售的化工产品尿素或三乙醇胺或木质素磺酸钙。在A组分中，分散剂的重量百分比含量为0.01-0.10%，最佳为0.03-0.07%。分散剂可以通过其在矿渣颗粒表面的吸附，防止矿渣颗粒间的凝聚和结团。使矿渣颗粒充分分散，同时将激发剂充分地均匀地分散于矿渣颗粒表面。破坏矿渣的玻璃体结构，使矿渣在磨机内就已得到较充分的活化和进行少量水化而产生少量水化产物晶种。当矿渣水泥加水后，这些已预先活化的并带有少

量水化产物晶种的活性矿渣，在水分的作用下，迅速地与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 等作用，水化成水化产物。有效地加速矿渣的水化速度，减少矿渣残留量，使矿渣得到充分的水化。从而提高水泥石的致密度，大幅度提高矿渣水泥的强度。分散剂含量太少，作用不大；含量太多，不但增加水泥成本，还将降低水泥强度。

B组分中的熟料是指各水泥厂生产的硅酸盐水泥熟料。石膏是指符合GB5483-85国家标准规定的天然石膏。

石膏在B组分中的重量百分比以 SO_3 计为3-11%，最佳5-8%。含量太低，则水泥强度较低，而且水泥凝结较快；含量太高，将使水泥水化后期继续形成钙矾石，降低水泥强度，甚至引起安定性不合格。

将A组分与B组分以一定的比例均匀混合，即可生产出本发明的高强高掺量矿渣水泥。其中A组分的重量百分比为40-80%，最佳为50-70%。A组分含量过少，所生产的水泥强度不高，而且成本高；含量过多，水泥强度也不高。

实例1

所用原料的化学成分见表1，利用表1的原料以不同的配比混合粉磨后，制成一系列不同配比和不同细度的A组分试样，结果见表2。同时将熟料和石膏以不同的配比混合粉磨至不同的细度，制成一系列B组分试样，结果见表3。将A组分与B组分以一定的比例均匀混合成本发明的高强高掺量矿渣水泥，并按国标GB177-85<<水泥胶砂强度检验方法>>进行强度检验，所得结果见表4。同时按国标GB1346-77<<水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法>>进行凝结时间和安定性检验，由实验结果可知，表4中所有水泥的初凝时间均在1.5小时至2.5小时之间，终凝时间均在3小时至5小时之间，安定性全部合格。均符合国家标准。

为了进行对比，按现有技术将熟料、矿渣、石膏以一定比例混合粉磨至不同细度，制成对比试样，配比及细度见表5所示。按相同的方法进行强度检验，所得结果见表6。可见利用本发明所制得的水泥的各龄期强度均显著地高于利用现有技术所制得的水泥。在利用现有技术所制得的水泥中，当矿渣掺量大于40%（重量）时，强度显著下降。提高水泥粉磨细度，虽然可提高水泥强度，但提高的幅度有限。当进一步提高细度时，其作用就不大。而利用本发明所制得的水泥中的矿渣含量在高达70%（重量）的情况下，还具有很高的强度。

表 1

单位: 重量百分比 (%)

原 料	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
熟 料	0.8	20.04	6.24	3.83	66.31	2.29	0.50
石 膏	20.17	7.34	1.97	0.61	30.24	0.56	38.58
矿 渣	-	35.78	11.95	2.39	44.85	3.50	0.45
石 灰	4.64	11.12	6.74	1.66	73.52	1.18	0.50

表 2

单位: 重量百分比(%)

编号	矿渣	石灰	激 发 剂			分 散 剂			比表面 积 m ² /kg
			NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	尿素	三 乙 醇 胺	本质素 磷酸钙	
A1	94.89	2	3.0	-	-	-	-	0.01	643
A2	93.97	4	2.0	-	-	-	-	0.03	850
A3	89.93	6	4.0	-	-	-	-	0.07	660
A4	88.90	10	1.0	-	-	-	-	0.10	670
A5	94.42	5	0.5	-	-	0.08	-	-	640
A6	92.40	5	2.5	-	-	0.10	-	-	695
A7	89.99	5	5.0	-	-	0.01	-	-	686
A8	94.47	5	-	0.5	-	0.03	-	-	693
A9	92.49	5	-	2.5	-	-	0.01	-	715
A10	89.92	5	-	5.0	-	-	0.08	-	710
A11	94.40	5	-	-	0.5	-	0.10	-	687
A12	92.45	5	-	-	2.5	-	0.05	-	779
A13	89.97	5	-	-	5.0	-	0.03	-	820
A14	91.95	5	-	-	3.0	-	-	0.05	668
A15	80.95	5	-	-	4.0	0.05	-	-	570
A16	90.95	5	-	4.0	-	0.05	-	-	398
A17	91.95	5	-	3.0	-	0.05	-	-	903

表 3

单位: 重量百分比(%)

编号	B 组分配比		B组分中 SO ₃ 含量(%)	比表面积 m ² /kg
	熟料	石膏		
B1	93.5	6.5	2.98	297
B2	85.0	15.0	6.21	354
B3	80.0	20.0	8.12	320
B4	72.0	28.0	11.16	410
B5	85.0	15.0	6.21	470
B6	85.0	15.0	6.21	602

表 4

编号	水泥配比(%) (重量百分比)	抗折强度 MPa			抗压强度 MPa		
		3天	7天	28天	3天	7天	28天
C1	60%A1+40%B2	8.0	10.8	11.8	40.1	51.3	65.4
C2	60%A2+40%B2	8.2	11.0	12.1	41.5	52.2	66.1
C3	60%A3+40%B2	8.3	11.2	12.3	42.1	52.7	66.8
C4	60%A4+40%B2	7.9	10.6	11.4	39.8	50.4	65.0
C5	60%A5+40%B2	7.8	10.3	11.4	39.5	49.8	63.9
C6	60%A6+40%B2	8.1	11.1	12.2	41.7	52.5	66.3
C7	60%A7+40%B2	8.0	11.0	11.7	40.2	51.1	65.1
C8	60%A8+40%B2	7.8	10.2	11.3	39.6	49.9	63.7
C9	60%A9+40%B2	8.0	11.0	12.1	41.5	52.1	66.1
C10	60%A10+40%B2	8.2	11.3	12.2	40.8	51.9	65.8
C11	60%A11+40%B2	7.7	10.1	11.1	39.5	49.7	63.4
C12	60%A12+40%B2	8.1	11.2	12.2	41.6	52.3	66.4
C13	60%A13+40%B2	8.4	11.5	12.4	42.2	52.9	66.9
C14	60%A14+40%B2	8.2	11.1	12.3	41.4	52.4	66.2
C15	60%A15+40%B2	8.0	10.8	11.8	41.0	51.9	65.8
C16	60%A16+40%B2	7.5	8.3	10.7	38.5	48.7	60.5
C17	60%A17+40%B2	8.7	11.8	12.9	43.5	53.9	68.4
C18	60%A1+40%B1	7.7	10.4	11.3	39.2	50.2	64.5

续表 4

编号	水泥配比 (%) (重量百分比)	抗折强度 MPa			抗压强度 MPa		
		3天	7天	28天	3天	7天	28天
C19	80%A1+40%B3	8.3	11.2	12.2	41.7	52.4	66.5
C20	60%A1+40%B4	7.8	10.6	11.5	39.8	50.5	64.8
C21	60%A1+40%B5	8.4	11.4	12.0	42.1	52.8	65.1
C22	60%A1+40%B6	8.6	11.6	12.2	42.5	53.1	65.3
C23	40%A9+60%B1	6.5	8.2	9.7	35.1	45.6	60.4
C24	50%A12+50%B5	7.1	9.6	10.8	36.2	54.7	67.8
C25	70%A15+30%B6	8.7	11.9	12.6	40.3	50.7	61.8
C26	80%A6+20%B4	8.0	11.3	12.4	35.2	42.3	55.2
C27	40%A3+60%B3	6.7	8.3	9.8	35.2	45.7	60.5
C28	50%A7+50%B1	6.9	9.4	10.6	36.0	54.3	67.5
C29	70%A11+30%B3	8.2	11.4	12.4	40.0	50.1	61.4
C30	80%A14+20%B5	8.1	11.4	12.6	35.3	42.5	55.7
C31	40%A17+60%B6	7.2	8.5	10.0	36.0	46.1	60.8
C32	55%A4+45%B4	7.6	10.4	11.3	39.6	50.3	64.6
C33	75%A8+25%B5	7.4	8.9	10.7	36.9	47.3	62.2

表 5 按现有技术配制的水泥对比样

编 号	水泥配比 (重量百分比)			比表面积 (m ² /kg)
	熟 料	石 膏	矿 渣	
D0	95	5	0	405
D1	55	5	40	402
D2	45	5	50	408
D3	35	5	60	406
D4	25	5	70	410
D5	15	5	80	405
D6	35	5	60	307
D7	35	5	60	512
D8	35	5	60	630
D9	35	5	60	750

表 6 对比样水泥的性能

编 号	抗折强度MPa			抗压强度MPa		
	3 天	7 天	28天	3 天	7 天	28天
D0	5.8	6.8	8.5	32.7	40.2	55.1
D1	4.8	6.0	8.0	21.1	32.3	48.2
D2	4.5	6.1	7.7	19.2	31.3	43.2
D3	4.2	5.7	7.5	17.1	27.5	40.3
D4	3.8	5.2	7.1	15.2	25.3	36.1
D5	3.0	4.8	6.5	12.1	22.1	30.3
D6	3.6	4.9	6.8	14.5	24.1	38.1
D7	4.8	6.2	8.2	18.0	29.2	42.5
D8	5.6	6.7	8.3	21.5	33.3	45.6
D9	5.8	6.8	8.3	22.8	33.9	45.4