

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510080030.9

[51] Int. Cl.

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 24/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400454C

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200510080030.9

[73] 专利权人 徐尔昌

地址 100080 北京市海淀区中关村 937 楼
101 号

[72] 发明人 徐尔昌 余健源

[56] 参考文献

CN1562851A 2005.1.12

HU9701462A 2002.12.28

审查员 陆忠平

[74] 专利代理机构 北京华夏博通专利事务所

代理人 刘俊

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种用于制备水泥及混凝土的复合料

[57] 摘要

本发明公开了一种用于制备水泥及混凝土的复合料，以高钙粉煤灰或/和中钙粉煤灰和脱硫石膏为主要成分，按比例加入建筑石灰、三乙醇胺次要成分以及外加水混合后强制搅拌，室温静置 2-5 小时，制成干粉状的水泥及混凝土的复合料，使用水泥及混凝土的复合料制备水泥或混凝土，可以使水泥及混凝土有较好的安定性及较高的强度，还降低了水泥及混凝土的制备成本，同时也解决了燃煤发电厂产生废料环境污染的问题。

1. 一种用于制备水泥及混凝土的复合料，其特征在于：以高钙粉煤灰或/和中钙粉煤灰及脱硫石膏为主要成分，加入建筑石灰、三乙醇胺次要成分以及外加水混合后强制搅拌，在保温仓中静置 2~5 小时，制成干粉状的水泥及混凝土的复合料，其中各原料成分配方范围如下，均以重量百分比计：

高钙粉煤灰或/和中钙粉煤灰	55—90%
脱硫石膏	10—35%
建筑石灰	0—10%
三乙醇胺	0—0.5%

上述各原料成分之和为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于制备水泥及混凝土的复合料，其特征在于：所述高钙粉煤灰的细度为 0.045mm 方孔筛筛余不大于 20%，其化学成分中的 CaO 含量为 20~30%，其中 f-CaO 含量大于 1%，SO₃ 含量大于 3%。

3. 根据权利要求 1 所述的用于制备水泥及混凝土的复合料，其特征在于：所述中钙粉煤灰的细度为 0.045mm 方孔筛筛余不大于 20%，其化学成分中 CaO 含量为 10~20%，其中 f-CaO 含量大于 1%，SO₃ 含量小于 3%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用于制备水泥及混凝土的复合料，其特征在于：所述脱硫石膏为粉状物料，其细度应为 0.045mm 方孔筛筛余不大于 20%，其中 CaSO₄ · 2H₂O 含量不低于 85%，自由水含量不高于 15%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种用于制备水泥及混凝土的复合料，其特征在于：所述的建筑石灰，是石灰石经过煅烧和磨细而制成粉状物料，其中 f-CaO 含量不低于 70%，MgO 含量不高于 5%。

一种用于制备水泥及混凝土的复合料

所属技术领域

本发明涉及水泥及混凝土工业技术领域，具体说是涉及到一种用于制备水泥及混凝土的复合料。

背景技术

当前，一般普通硅酸盐水泥的制备方法是，由石灰石、粘土和辅助原料配料后组成的生料，经过磨细和高温煅烧，制备成熟料，再把熟料与粉煤灰或矿渣以及天然石膏等原料配料后磨细，最后制备成水泥。通常把用于与生料混合的粉煤灰和矿渣称为水泥的混合材，而把天然石膏称为水泥的缓凝剂。普通混凝土的制备方法则是，把水泥、砂、石、粉煤灰或磨细矿渣粉以及外加剂等原料加水配料后，经过搅拌、浇注成型和养护，最后制备成混凝土。通常把粉煤灰和磨细矿渣粉等称为混凝土的掺合料。

由于矿渣的市场供应量不足和磨细矿渣粉生产成本较高，粉煤灰已成为水泥及其混凝土工业生产中一种不可或缺的重要原料，粉煤灰的来源是，以煤为燃料的火力发电厂通常把磨细的煤粉喷入锅炉中，煤粉中的可燃组分立即燃烧并产生高温，煤粉中以粘土矿物为主要成分的无机组分，经过高温煅烧，随着烟气一同进入电除尘器中，在高压静电的作用下从烟气中分离出来，形成一种玻璃微珠占70~90%的粉状物料，称之为粉煤灰。在粉煤灰的化学成分中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量通常较高， CaO 含量则随着煤种不同变化较大并且对于粉煤灰的性能变化具有较大影响。目前国内外通常按照 CaO 含量的不同把粉煤灰划分成三类：燃烧烟煤得到的粉煤灰的 CaO 含量小于 10%，称之为低钙粉煤灰；燃烧亚烟煤或褐煤得到的粉煤灰的 CaO 含量大于 20%，称之为高钙粉煤灰；混合燃烧烟煤和亚烟煤或褐煤得到的粉煤灰的 CaO 含量为 10~20%，称之为中钙粉煤灰。一般来讲，随着粉煤灰的 CaO 含量升高，粉煤灰中的死烧的 f- CaO (游离氧化钙)含量和 CaSO_4 (无水石膏)含量(一般以 SO_3 含量来代表)也会相应地升高，将会严重地影响水泥及其混凝土的安定性。因而需要做出严格的限制，例如，欧洲标准 EN450 《Fly Ash for Concrete》规定：粉煤灰中的 f- CaO 含量应不大于 1%， SO_3 含量应

不大于 3%。在以上三种粉煤灰中唯有低钙粉煤灰符合这一标准要求，因而在国内外低钙灰已被广泛地用作水泥和混凝土的复合料。但是低钙粉煤灰仅属于火山灰活性物质，而高钙粉煤灰和中钙粉煤灰则属于十分接近于矿渣的具有潜在的胶凝活性物质，故高钙粉煤灰和中钙粉煤灰用作水泥和混凝土的复合料时对于水泥及其混凝土的强度的贡献显然大于低钙粉煤灰。但是，高钙粉煤灰和中钙粉煤灰的 f-CaO 含量和 SO₃ 含量均已超过上述有关安定性的标准要求，故不允许用作水泥和混凝土的复合料。因此，有效地消除高钙粉煤灰和中钙粉煤灰中的 f-CaO 和 CaSO₄ 对于水泥及其混凝土安定性的不良影响，则成为合理地开发利用高钙粉煤灰和中钙粉煤灰资源的关键性技术环节。

此外，国内外的研究表明，由于粉煤灰的化学成分中 Al₂O₃ 含量较高，如果所在体系中不仅含有 Ca(OH)₂ 而且还含有 CaSO₄ · 2H₂O，将会增加粉煤灰参加化学反应的能力，生成较多的 C-S-H 凝胶，并使之一部分转化生成钙矾石 (3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O) 晶体，从而有利于提高水泥及其混凝土在 28d 之前的早期强度、减少混凝土的体积收缩率和提高混凝土的密实度。然而，在现在的水泥工业生产中，在水泥中加入的天然石膏石量相当于引入的 SO₃ 量约 3%，即相当于引入的 CaSO₄ · 2H₂O 量约 6.5%，仅仅是作为水泥的缓凝剂来使用的。如果实际需要在水泥及其混凝土中掺入较大量的粉煤灰时，则仅仅由水泥中的天然石膏石引入的 CaSO₄ · 2H₂O 量则显然是不足的，将不利于促进粉煤灰参加化学反应，并可能使一部分已生成的钙矾石转化生成低硫的硫铝酸盐 (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 10H₂O)，从而对于水泥及其混凝土的强度产生十分不利的影响。

发明内容

本发明的目的是充分利用高钙粉煤灰和中钙粉煤灰制备水泥及混凝土的复合料，有利于提高水泥及混凝土的安定性和强度，同时降低水泥及混凝土的制备成本。

为了达到上述目的，本发明采用以下技术方案：一种用于制备水泥及混凝土的复合料，其特点是：以高钙粉煤灰或/和中钙粉煤灰及脱硫石膏为主要成分，加入建筑石灰、三乙醇胺次要成分以及外加水混合后强制搅拌，在保温仓中静置 2-5 小时，制成干粉状的水泥及混凝土的复合料，其中各原料成分配方范围如下，

均以重量百分比计：

高钙粉煤灰或/和中钙粉煤灰	55—90%
脱硫石膏	10—35%
建筑石灰	0—10%
三乙醇胺	0—0.5%

上面所述高钙粉煤灰的细度应达到II级灰标准(0.045mm 方孔筛筛余不大于 20%)，其化学成分中 CaO 含量为 20—30%，其中 f-CaO 含量大于 1%，SO₃ 含量大于 3%。

上面所述的中钙粉煤灰的细度应达到II级灰标准 (0.045 方孔筛筛余不大于 20%)，其化学成分中 CaO 含量为 10~20%，其中 f-CaO 含量大于 1%，SO₃ 含量小于 3%。

上面所述脱硫石膏是发电厂燃烧煤的烟气在脱硫过程中产生的一种潮湿的粉状物料，其细度应达到II级灰标准 (0.045mm 方孔筛筛余不大于 20%)，CaSO₄ · 2H₂O 含量不低于 85%，自由水含量不高于 15%。

上面所述的建筑石灰也称为生石灰粉，是天然石灰石经过煅烧和磨细而制成粉状物料，其 f-CaO 含量不低于 70%，MgO 含量不高于 5%。

本发明制备水泥及混凝土的复合料的原理是这样的，由于脱硫石膏是燃煤火力发电厂燃烧煤粉时对烟气进行脱硫处理产生的工业废料，其细度已达到II级灰标准(0.045mm 方孔筛筛余不大于 20%)，其 CaSO₄ · 2H₂O 含量一般不低于 85%，自由水含量一般不高于 15%，因此，脱硫石膏是一种在水泥及其混凝土中代替天然石膏石引入 CaSO₄ · 2H₂O 的十分理想的工业废料资源。因此，当准备在水泥及其混凝土中掺入较大量的粉煤灰时，为确保水泥及其混凝土的早期强度，本发明采用脱硫石膏来引入 CaSO₄ · 2H₂O，但是，如果不除去脱硫石膏中的自由水就把它直接与水泥熟料一同加入磨机进行研磨，则会降低水泥和混凝土的强度，如预先采用烘干的方法除去脱硫石膏中的自由水，不仅能耗较高，而且还可能使一部分物料过烧，转变成半水石膏 (CaSO₄ · 1/2H₂O)，将会引起水泥假凝，故也是不允许的，当高钙粉煤灰或/和中钙粉煤灰、脱硫石膏、生石灰和外加水配料后，在混料机中进行强制搅拌，并且在保温料仓中存放 2~5 小时后，脱硫石膏中的自由水和外加水将首先引起建筑石灰中轻烧的 f-CaO 水化放热，提高物料的

温度，从而促进高钙粉煤灰或中钙粉煤灰中的死烧的 f-CaO 和 CaSO₄ 完成水化反应，转化生成对于安定性无害的 Ca(OH)₂ 和 CaSO₄ · 2H₂O。这样既可以有效地消除掉高钙粉煤灰或中钙粉煤灰中的 f-CaO 和 CaSO₄ 对于水泥及其混凝土安定性的不良影响，又可以自动地吸附掉脱硫石膏中的自由水，从而达到一举两得的效果。高钙粉煤灰或中钙粉煤灰中的 f-CaO 和 CaSO₄ 以及建筑石灰中的 f-CaO 在完成水化反应时的总需水量的大部分由脱硫石膏含有的自由水量来满足，不足部分则由外加水来满足；脱硫石膏的作用是引入 CaSO₄ · 2H₂O，可以增加粉煤灰参加化学反应和生成钙矾石的能力，从而提高水泥及其混凝土的强度。

三乙醇胺 [N(CH₂CH₂OH)₃] 是一种阳离子型表面活性剂，在水泥及混凝土复合料的制备过程中掺入它有利于物料分散均匀并且也有利于物料在以后制成的混凝土拌合料中快速地分散均匀，为保证三乙醇胺在制备过程中均匀地混入物料中，要求把三乙醇胺预先掺入外加水中和在物料搅拌过程中掺入物料之中。

由于采用了上述技术方案及原料配方，使得本发明制备出来的水泥及混凝土的复合料可有利于提高水泥及混凝土的安定性及强度，还降低了水泥及混凝土的制备成本，同时也解决了燃煤发电厂废料环境污染的问题。

具体实施方式

以下通过具体实施例来详述本专利：

实施例 1

将中钙粉煤灰、脱硫石膏、建筑石灰、三乙醇胺和水按以下的原料配合比（重量百分比）配料、强制搅拌后，在成品仓中存放 2~5 小时，制备成水泥的复合料：

中钙粉煤灰	70%
脱硫石膏	25%
建筑石灰	4.7%
三乙醇胺	0.3%

实施例 2

方法同于实施例 1，将中钙粉煤灰换为高钙粉煤灰：

高钙粉煤灰	70%
脱硫石膏	29.8%
三乙醇胺	0.2%

实施例 3

方法同于实施例 1

制备混凝土复合料的原料配合比（重量百分比）：

中钙粉煤灰	75%
脱硫石膏	15%
建筑石灰	9.8%
三乙醇胺	0.2%

实施例 4

方法同于实施例 1

高钙粉煤灰	35%
中钙粉煤灰	40%
脱硫石膏	15%
建筑石灰	9.8%
三乙醇胺	0.2%

在以上实施例中脱硫石膏是采用干基进行配料,外加水按实际需求的比例添加。