



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114751663 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 07

(21) 申请号 202210365768.3

(22) 申请日 2022.04.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114751663 A

(43) 申请公布日 2022.07.15

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学(深圳)

地址 518055 广东省深圳市南山区桃源街  
道深圳大学城哈工大校区E304

(72) 发明人 李烨 刘铁军 吕汉雄 周傲

韩东升

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

专利代理师 霍苗

(51) Int. Cl.

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

C04B 7/38 (2006.01)

C04B 7/42 (2006.01)

C04B 7/44 (2006.01)

C04B 7/47 (2006.01)

C04B 7/52 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/02 (2006.01)

(56) 对比文件

JP H0812404 A, 1996.01.16

KR 20210102610 A, 2021.08.20

US 4560413 A, 1985.12.24

Ricardo Serpell等.Reactivated  
cementitious materials from hydrated  
cement paste wastes.《Cement &amp;

Concrete Composites》.2013, (第39期), 第  
104-114页.

Ricardo Serpell等.Properties of  
mortars produced with reactivated  
cementitious materials.《Cement and  
Concrete Composites》.2015, (第64期), 第16-  
26页.

审查员 任向远

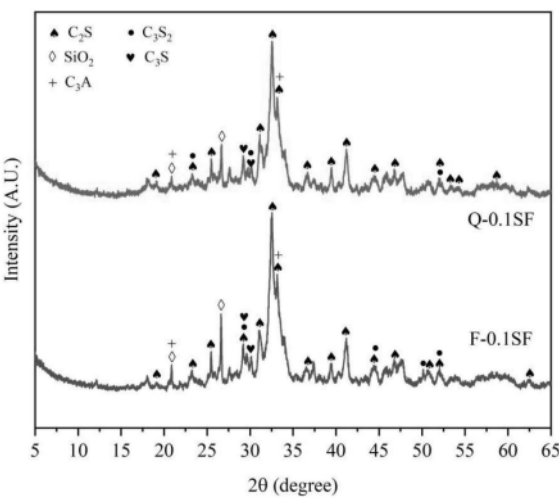
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种再生胶凝材料及其制备方法、混凝土材  
料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于土木工程中的建筑材料技术领域,提供了一种再生胶凝材料及其制备方法、混凝土材料及其制备方法。本发明提供的再生胶凝材料,以废弃硬化水泥浆体粉料为制备原料,拓宽了废弃硬化水泥浆体粉料的回收方式,提高了利用率。以上述得到的再生胶凝材料全部替换或部分替换普通胶凝材料作为胶凝材料制备混凝土材料,降低了混凝土材料的成本,且由于再生胶凝材料也具有胶凝性,依然保证了所得混凝土材料的强度。实施例的数据表明,本发明提供的混凝土材料的抗压强度为38.4~57.7MPa。



1. 一种混凝土材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

所述混凝土材料由以下重量份数的制备原料组成:胶凝材料1份,砂1.2~1.5份,减水剂0.02~0.03份,水0.4~0.6份;

将胶凝材料、砂、减水剂和水混合成型,得到的试块依次进行第一碳化养护和第二碳化养护,得到所述混凝土材料;

所述胶凝材料为再生胶凝材料;

所述再生胶凝材料的制备原料包括废弃硬化水泥浆体粉料、硅灰和异丙醇;所述废弃硬化水泥浆体粉料和硅灰的质量比为9:1;

所述再生胶凝材料的制备方法为:

将所述再生胶凝材料的制备原料混合并烘干后,进行煅烧,所述煅烧后冷却至室温后研磨,得到所述再生胶凝材料;

所述废弃硬化水泥浆体粉料的粒径 $\leq 0.075\text{mm}$ ;

所述废弃硬化水泥浆体粉料的制备方法为:将废弃硬化水泥浆体进行破碎,得到块状废料;将所述块状废料进行球磨,得到所述废弃硬化水泥浆体粉料;

所述煅烧的温度为700~900℃,保温时间为1~5h;

所述第一碳化养护的条件包括:二氧化碳的体积浓度为20~40%,相对湿度为70%,压力为常压,温度为20~60℃,时间为23~25天;

所述第二碳化养护的条件包括:二氧化碳的体积浓度为100%,压力为2~3个大气压,温度为20~40℃,时间为3~5天。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,升温至所述煅烧的温度的速率为1~10℃/min。

## 一种再生胶凝材料及其制备方法、混凝土材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及土木工程中的建筑材料技术领域,尤其涉及一种再生胶凝材料及其制备方法、混凝土材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 城市改造和扩张造成建筑物的快速更迭,建筑拆除固体废弃物剧增,体量巨大。当前我国建筑固废尤其是废弃硬化水泥浆体,大部分采用弃置或填埋的方式处理。废弃硬化水泥浆体进行回收利用,多以再生骨料的形式回收利用,回收利用率低。

### 发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种再生胶凝材料及其制备方法、混凝土材料及其制备方法。本发明提供的再生胶凝材料是以废弃硬化水泥浆体为制备原料制备得到,拓宽了废弃硬化水泥浆体的回收方式,提高了利用率。

[0004] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0005] 本发明提供了一种再生胶凝材料,制备原料包括废弃硬化水泥浆体粉料。

[0006] 优选地,所述废弃硬化水泥浆体粉料的粒径 $\leq 0.075\text{mm}$ 。

[0007] 优选地,所述制备原料还包括硅灰,所述硅灰在制备原料中的质量百分含量为 $\leq 40\%$

[0008] 优选地,所述制备原料还包括溶剂;所述溶剂包括异丙醇。

[0009] 本发明还提供了上述技术方案所述的再生胶凝材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 将制备原料煅烧,得到所述再生胶凝材料。

[0011] 优选地,所述煅烧的温度为 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为 $1\sim 5\text{h}$ 。

[0012] 优选地,升温至所述煅烧的温度的速率为 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0013] 本发明还提供了一种混凝土材料,包括以下重量份数的制备原料:

[0014] 胶凝材料1份,砂 $1.2\sim 1.5$ 份,减水剂 $0.02\sim 0.03$ 份,水 $0.4\sim 0.6$ 份;

[0015] 所述胶凝材料为普通胶凝材料-再生胶凝材料体系;所述胶凝材料中再生凝胶材料的质量百分含量为 $50\sim 100\%$ ;

[0016] 所述再生凝胶材料为上述技术方案所述的再生胶凝材料或上述技术方案所述的制备方法得到的再生胶凝材料。

[0017] 本发明还提供了上述技术方案所述的混凝土材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 将胶凝材料、砂、减水剂和水混合成型,得到的试块依次进行第一碳化养护和第二碳化养护,得到所述混凝土材料。

[0019] 优选地,所述第一碳化养护的条件包括:二氧化碳的体积浓度为 $20\sim 40\%$ ,相对湿度为 $70\%$ ,压力为常压,温度为 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $23\sim 25$ 天;

[0020] 所述第二碳化养护的条件包括:二氧化碳的体积浓度为 $100\%$ ,压力为 $2\sim 3$ 个大气压,温度为 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $3\sim 5$ 天。

[0021] 本发明提供了一种再生胶凝材料,制备原料包括废弃硬化水泥浆体粉料。本发明以废弃硬化水泥浆体粉料为制备原料制备再生胶凝材料,拓宽了废弃硬化水泥浆体粉料的回收方式,提高了利用率。

[0022] 本发明还提供了上述技术方案所述的再生胶凝材料的制备方法,包括以下步骤:将制备原料煅烧,得到所述再生胶凝材料。煅烧时,废弃硬化水泥浆体粉料中水泥水化产物分解,生成氧化钙( $\text{CaO}$ ) ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解)以及  $\text{C}_2\text{S}$  ( $\text{C-S-H}$ 分解) 等产物。这些氧化钙能够在水和二氧化碳环境中形成 $\text{CaCO}_3$ ;水泥水化产物受热分解形成的 $\text{C}_2\text{S}$ 以及未完全反应的 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 具有水化和碳化性能。

[0023] 进一步地,所述再生胶凝材料的制备原料中还包括硅灰。废弃硬化水泥浆体粉料中水泥水化产物分解,部分生成氧化钙( $\text{CaO}$ );氧化钙与硅灰中  $\text{SiO}_2$ 反应,生成硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ )、二硅三钙( $\text{C}_3\text{S}_2$ )、硅酸一钙( $\text{CS}$ ) 等低钙硅酸钙,这些低钙硅酸钙具有水化和碳化活性,即为再生胶凝材料成分。

[0024] 本发明还提供了一种混凝土材料,包括以下重量份数的制备原料:胶凝材料1份,砂1.2~1.5份,减水剂0.02~0.03份,水0.4~0.6份;所述胶凝材料为普通胶凝材料-再生胶凝材料体系;所述胶凝材料中再生凝胶材料的质量百分含量为50~100%;所述再生凝胶材料为上述技术方案所述的再生胶凝材料或上述技术方案所述的制备方法得到的再生胶凝材料。在本发明中,再生凝胶材料全部替换或者部分替换普通胶凝材料作为胶凝材料,降低了混凝土材料的成本;且由于再生胶凝材料也具有胶凝性,依然保证了所得混凝土材料的性能。

[0025] 本发明还提供了上述技术方案所述的混凝土材料的制备方法,包括以下步骤:将胶凝材料、砂、减水剂和水混合成型,得到的试块依次进行第一碳化养护和第二碳化养护,得到所述混凝土材料。在本发明中,再生胶凝材料中含有大量以硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ ) 为主的低钙硅酸钙,在碳化养护过程中,低钙硅酸钙与二氧化碳反应生成碳酸钙等产物,填充孔隙,变得密实,提高混凝土材料的强度。实施例的数据表明,本发明提供的混凝土材料的抗压强度为38.4~57.7MPa。

## 附图说明

[0026] 图1为实施例1所得再生胶凝材料的XRD图;

[0027] 图2为实施例2所得再生胶凝材料的XRD图;

[0028] 图3为实施例3所得再生胶凝材料的XRD图。

## 具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种再生胶凝材料,制备原料包括废弃硬化水泥浆体粉料。

[0030] 在本发明中,如无特殊说明,本发明所用原料均优选为市售产品。

[0031] 在本发明中,所述废弃硬化水泥浆体粉料的粒径优选 $\leq 0.075\text{mm}$ 。在本发明中,所述废弃硬化水泥浆体粉料的制备方法优选包括:废弃硬化水泥浆体进行破碎,块状废料;将所述块状废料进行球磨,得到所述废弃硬化水泥浆体粉料。在本发明中,所述块状废料的粒径优选为 $\leq 1\text{cm}$ ;本发明对所述破碎的参数不做具体限定,只要能够得到粒径 $\leq 1\text{cm}$ 的块状废料即可。在本发明中,所述球磨的转速优选为500~700r/min,时间优选为7~11min;所述

球磨优选在球磨机上进行。所述球磨后,本发明优选还包括过筛。

[0032] 在本发明中,所述再生胶凝材料的制备原料优选还包括硅灰。在本发明中,所述硅灰在制备原料中的质量百分含量优选为 $\leq 40\%$ ,进一步优选为 $5\sim 40\%$ ,更优选为 $10\sim 30\%$ 。

[0033] 在本发明中,所述再生胶凝材料的制备原料优选还包括溶剂。在本发明中,所述溶剂优选包括异丙醇。本发明对所述溶剂的用量不做具体限定,只要能够使废弃硬化水泥浆体粉料和硅灰充分混合即可。在本发明中,所述溶剂能够使废弃硬化水泥浆体粉料和硅灰充分混合。

[0034] 本发明还提供了上述技术方案所述的再生胶凝材料的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 将制备原料煅烧,得到所述再生胶凝材料。

[0036] 在本发明中,所述制备原料优选还包括硅灰和溶剂时,所述煅烧前,优选还包括将再生胶凝材料的制备原料混合并烘干。

[0037] 在本发明中,所述煅烧的温度优选为 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $800^{\circ}\text{C}$ ;保温时间优选为3h。在本发明中,升温至所述煅烧的温度的速率优选为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0038] 所述煅烧后,本发明优选还包括冷却至室温后研磨。

[0039] 在本发明中,所述冷却的方式优选包括随炉降温或在空气中急速冷却。在本发明中,所述急速冷却的速率优选为 $30\sim 45^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0040] 在本发明中,所述研磨优选为球磨;所述球磨的转速优选为 $300\sim 400\text{r}/\text{min}$ ,时间优选为 $1\sim 3\text{min}$ 。

[0041] 在本发明中,所述再生胶凝材料的粒径优选为 $\leq 0.075\text{mm}$ 。

[0042] 本发明还提供了一种混凝土材料,包括以下重量份数的制备原料:

[0043] 胶凝材料1份,砂 $1.2\sim 1.5$ 份,减水剂 $0.02\sim 0.03$ 份,水 $0.4\sim 0.6$ 份;

[0044] 所述胶凝材料为普通胶凝材料-再生胶凝材料体系;所述胶凝材料中再生凝胶材料的质量百分含量为 $50\sim 100\%$ ;

[0045] 所述再生凝胶材料为上述技术方案所述的再生胶凝材料或上述技术方案所述的制备方法得到的再生胶凝材料。

[0046] 本发明提供的混凝土材料的制备原料包括重量份数为1份的胶凝材料。在本发明中,所述凝胶材料为普通胶凝材料-再生胶凝材料体系。在本发明中,所述凝胶材料中再生胶凝材料的质量百分含量为 $50\sim 100\%$ 。在本发明中,所述再生胶凝材料为上述技术方案所述的再生胶凝材料或上述技术方案所述的制备方法得到的再生胶凝材料。在本发明中,所述普通胶凝材料优选包括水泥。

[0047] 本发明提供的混凝土材料的制备原料包括重量份数为 $1.2\sim 1.5$ 份的砂,优选为 $1.3\sim 1.4$ 份。在本发明中,所述砂的粒径优选为 $<1.18\text{mm}$ 。

[0048] 本发明提供的混凝土材料的制备原料包括重量份数为 $0.02\sim 0.03$ 份的减水剂。在本发明中,所述减水剂优选包括含固量为 $50\%$ 的聚羧酸醚类聚合物减水剂。

[0049] 本发明提供的混凝土材料的制备原料包括重量份数为 $0.4\sim 0.6$ 份的水,优选为 $0.5$ 份。

[0050] 本发明还提供了上述技术方案所述的混凝土材料的制备方法,包括以下步骤:

[0051] 将胶凝材料、砂、减水剂和水混合成型,得到的试块依次进行第一碳化养护和第二碳化养护,得到所述混凝土材料。

[0052] 本发明对所述混合成型的参数不做具体限定。

[0053] 在本发明中,所述第一碳化养护的条件包括:二氧化碳的体积浓度优选为20~40%,进一步优选为25~35%,更优选为30%;相对湿度优选为70%;压力优选为常压;温度优选为20~60℃;时间优选为23~25天。

[0054] 在本发明中,所述第二碳化养护的条件包括:二氧化碳的体积浓度优选为100%;压力优选为2~3个大气压;温度优选为20~40℃;时间优选为3~5天。

[0055] 下面结合实施例对本发明提供的再生胶凝材料及其制备方法、混凝土材料及其制备方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0056] 实施例1

[0057] 将废弃硬化水泥浆体破碎成1cm以下的小块,在球磨机中以600r/min的转速粉磨7min(正转、间歇、反转时间间隔为1min),将粉体筛分获取粒径小于0.075mm的废弃硬化水泥浆体粉料。

[0058] 将废弃硬化水泥浆体粉料与硅灰按照质量比9:1在异丙醇中混合并搅拌均匀,在60℃下烘干后,置于马弗炉中下煅烧,升温速率为10℃/min,达到800℃后保温3h,拿出粉体在空气中急速冷却至室温。将煅烧产物在球磨机中以350r/min的转速粉磨1min,筛分获取粒径小于0.075mm的再生胶凝材料。

[0059] 所得再生胶凝材料的XRD图如图1所示,图1中:Q表示保温后在空气中急速冷却(冷却速率为40℃/min),F表示保温后在炉中随炉温冷却,0.1SF表示掺加硅灰10wt%。从图1可以看出:实施例1所得再生胶凝材料含有 $C_2S$ 、 $C_3S_2$ 、 $C_3S$ 等具有水化、碳化性能的硅酸钙成分。

[0060] 将1重量份得到的再生胶凝材料、1.2重量份的砂(粒径<1.18mm)、0.4重量份的水、0.03重量份的减水剂(含固量为50%的聚羧酸醚类聚合物减水剂)混合成型;得到的试块先在二氧化碳体积浓度为20%、70%相对湿度、常压、40℃下碳化24天;再在二氧化碳体积浓度为100%、2个大气压、常温下碳化4天至28天龄期,得到混凝土材料。

[0061] 根据《水泥胶砂强度检测方法(ISO法)》(GB/T17671-1999)测试混凝土材料的抗压强度,结果为混凝土材料的抗压强度为57.7MPa。

[0062] 对比例1

[0063] C30普通混凝土:将1重量份普通硅酸盐水泥、1.11重量份的砂(中砂)、0.4重量份的水、2.72重量份的石子(<20mm)混合成型,得到的试块在水中养护至28天,得到混凝土材料。

[0064] 利用实施例1的方法测定所得混凝土材料的抗压强度,结果为:所得混凝土材料的抗压强度为37.8MPa。

[0065] 实施例2

[0066] 将废弃硬化水泥浆体破碎成1cm以下的小块,在球磨机中以600r/min的转速粉磨7min(正转、间歇、反转时间间隔为1min),将粉体筛分获取粒径小于0.075mm的废弃硬化水泥浆体粉料。

[0067] 将废弃硬化水泥浆体粉料与硅灰按照质量比7:3在异丙醇中混合并搅拌均匀,在

60℃下烘干后,置于马弗炉中下煅烧,升温速率为10℃/min,达到800℃后保温3h,随炉温冷却至室温。将煅烧产物在球磨机中以350r/min 的转速粉磨1min,筛分获取粒径小于0.075mm的再生胶凝材料。

[0068] 所得再生胶凝材料的XRD如图2所示,图2中,Q表示保温后在空气中急速冷却(冷却速率为40℃/min),F表示保温后在炉中随炉温冷却,0.3SF 表示掺杂硅灰30wt%。从图2可以看出:实施例2所得再生胶凝材料成分含有 $C_2S$ 、 $C_3S_2$ 、CS等具有水化、碳化性能的硅酸钙。

[0069] 将1重量份的再生胶凝材料、1.2重量份的砂(粒径<1.18mm)、0.4重量份的水和0.03重量份的减水剂(含固量为50%的聚羧酸醚类聚合物减水剂)混合成型,试块先在二氧化碳体积浓度为20%、70%相对湿度、常压、40℃下碳化24天;再在二氧化碳体积浓度为100%、2个大气压、常温下碳化4天至28天龄期,得到混凝土材料。

[0070] 根据《水泥胶砂强度检测方法(ISO法)》(GB/T17671-1999)测试混凝土材料的抗压强度,结果为:混凝土材料的抗压强度为38.4MPa。

[0071] 实施例3

[0072] 将废弃硬化水泥浆体破碎成1cm以下的小块,在球磨机中以600r/min 的转速粉磨7min(正转、间歇、反转时间间隔为1min),将粉体筛分获取粒径小于0.075mm的废弃硬化水泥浆体粉料。

[0073] 将废弃硬化水泥浆体粉料置于马弗炉中煅烧,升温速率为10℃/min,达到800℃后保温3h,拿出粉体在空气中急速冷却至室温。将煅烧产物在球磨机中以350r/min的转速粉磨1min,筛分获取粒径小于0.075mm的再生胶凝材料。

[0074] 所得再生胶凝材料的XRD图如图3所示,图3中,Q表示保温后在空气中急速冷却(冷却速率为40℃/min),F表示保温后在炉中随炉温冷却,0SF表示不参加硅灰。从图3可以看出:实施例3所述再生胶凝材料成分含有CaO以及 $C_2S$ 、 $C_3S$ 等具有水化、碳化性能的硅酸钙。

[0075] 将1重量份的再生胶凝材料、1.2重量份的砂(粒径<1.18mm)、0.4重量份的水和0.03重量份的减水剂(含固量为50%的聚羧酸醚类聚合物减水剂)混合成型,得到的试块先在二氧化碳体积浓度为20%、70%相对湿度、常压、40℃下碳化24天;再在二氧化碳体积浓度为100%、2个大气压、常温下碳化4天至28天龄期得到混凝土材料。

[0076] 根据《水泥胶砂强度检测方法(ISO法)》(GB/T17671-1999)测试混凝土材料的抗压强度,结果为:混凝土材料的抗压强度为41.8MPa。

[0077] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

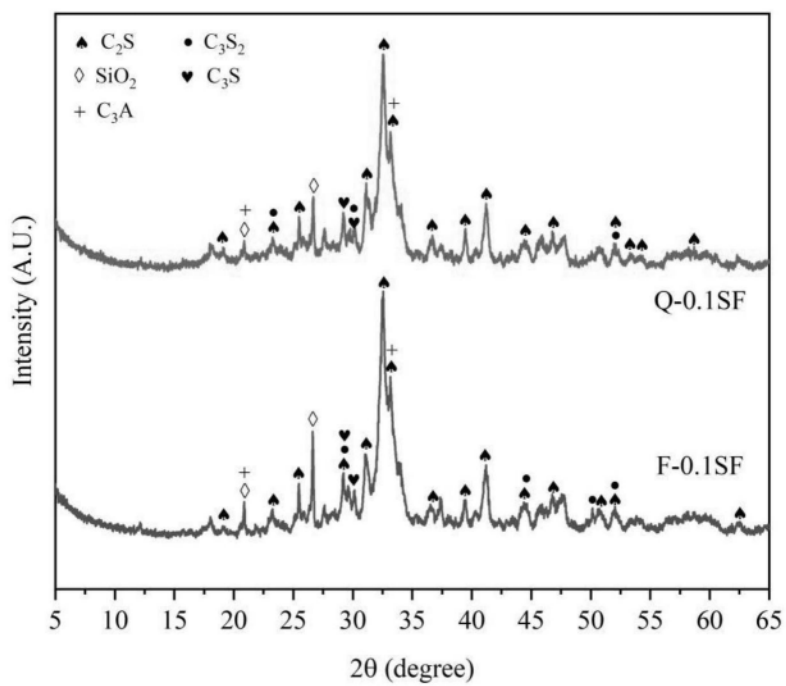


图1

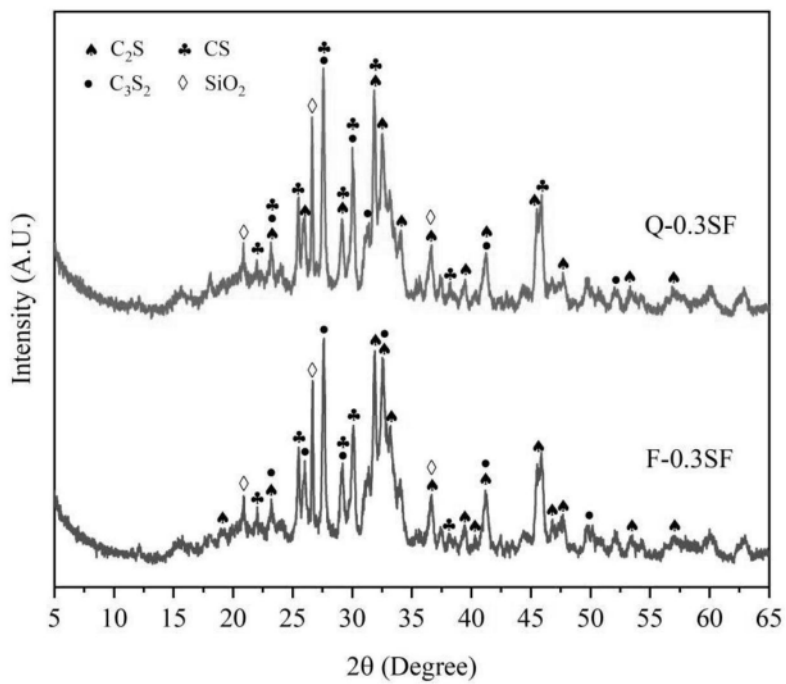


图2



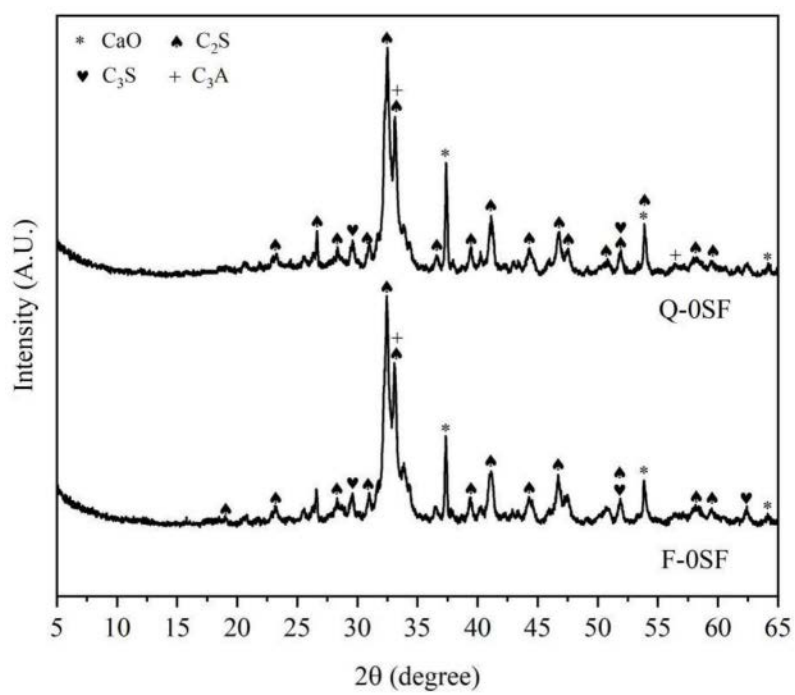


图3