



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102329119 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201010298515. 6

(22) 申请日 2010. 09. 30

(71) 申请人 深圳市陆基投资有限公司

地址 518000 广东省深圳市福田区莲花北高  
层小区 FL3 栋三层 312

(72) 发明人 彭海波 董同刚 黄春江 何时林  
黄澄文

(74) 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理  
有限公司 44260

代理人 杜启刚

(51) Int. Cl.

C04B 28/14 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种高性能混凝土掺合料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高性能混凝土掺合料及其制备方法。高性能混凝土掺合料按重量百分比由以下组分组成：垃圾焚烧飞灰 55% -75%；硬石膏 8-25%；膨胀组分 10-25%；生石灰；8-25% 稳定剂 6-15%。本发明高性能混凝土掺合料利用垃圾焚烧产生的飞灰作为主要原料，通过深加工生产一种高强掺合料，加入到混凝土中，可以改善高性能混凝土工作性能、提高强度、减少收缩，重金属浸出值符合国家标准，是一种理想的替代硅灰配制高性能混凝土的材料，可以按 30-50% 比例替代水泥制备高性能混凝土或生产复合水泥，也可以按 20-60% 比例替代水泥生产各类环保砖。

1. 一种高性能混凝土掺合料,其特征在于,按重量百分比由以下组分组成:

|        |            |
|--------|------------|
| 垃圾焚烧飞灰 | 55% -75% ; |
| 硬石膏    | 8-25% ;    |
| 膨胀组分   | 10-25% ;   |
| 生石灰    | 0-25% ;    |
| 稳定剂    | 6-15%。     |

2. 根据权利要求1所述的高性能混凝土掺合料,其特征在于,所述垃圾焚烧飞灰的比表面积不小于  $300\text{m}^2/\text{kg}$ ,按重量计,玻璃体含量不小于 40%,二氧化硅、氧化钙和三氧化二铝总量不小于 60%。

3. 根据权利要求1所述的高性能混凝土掺合料,其特征在于,所述垃圾焚烧飞灰的重金属含量不大于:

|    |             |
|----|-------------|
| Cd | 1000mg/kg ; |
| Cr | 1000mg/kg ; |
| Pb | 5000mg/kg ; |
| Cu | 2000mg/kg ; |
| Zn | 6000mg/kg ; |
| Ni | 3000mg/kg ; |
| Hg | 200mg/kg。   |

4. 根据权利要求1所述的高性能混凝土掺合料,其特征在于,所述的膨胀组分为煅烧偏高岭土和 / 或高铝熟料。

5. 根据权利要求4所述的高性能混凝土掺合料,其特征在于,所述的膨胀组分为煅烧偏高岭土,占全部原料重量的 8-12%。

6. 根据权利要求4所述的高性能混凝土掺合料,其特征在于,所述的膨胀组分为高铝熟料,占全部原料重量的 8-12%。

7. 根据权利要求1所述的高性能混凝土掺合料,其特征在于,所述的稳定剂包括工业绿矾和重金属螯合剂,按重量比,工业绿矾:重金属螯合剂为 10.5-12.5 : 1。

8. 一种权利要求1至7中任一权利要求所述的高性能混凝土掺合料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 按配比称取原料;

b) 将原料混合,粉磨至比表面积为  $400-600\text{m}^2/\text{kg}$ ,0.08mm 方孔筛筛余小于总重量的 1.5%。

## 一种高性能混凝土掺合料及其制备方法

### [ 技术领域 ]

[0001] 本发明涉及混凝土掺合料,尤其涉及一种高性能混凝土掺合料及其制备方法。

### [ 背景技术 ]

[0002] 近年来,随着建筑结构的大型化以及混凝土强度等级不断提高,高性能混凝土的需求量越来越大。高性能混凝土的特点是工作性能好、耐久性佳。配制高性能混凝土的关键技术是高强掺合料和高性能减水剂,目前使用最为广泛的高强掺合料是硅灰,但硅灰需水量大,容易引起混凝土开裂,从而降低混凝土耐久性。

[0003] 国内公开日 2001 年 11 月 21 日,公开号为 CN1322690 的中国发明专利申请介绍了一种高性能混凝土掺合料制备方法:以石灰石为主料粉磨至一定比表面积粉末状物料,掺少量石膏、矿渣以改善性能作用。其工艺为:石灰石、石膏经破碎后与矿渣分别计量,经粉磨,控制一定细度与比表面积即成产品。该掺合料可用以配制混凝土,在配制同标号混凝土时,可取代 30% 以内的水泥,超量取代系数 1.1 ~ 1.4。该发明抗压强度比较低,并不能等量替代水泥,且干缩较大。

[0004] 公开日 2002 年 11 月 27 日,公开号为 CN1381421 的中国发明专利申请介绍了无龟裂高性能混凝土掺合料及其使用方法,其组成成份是,无机硅料 40-55%,石灰石 14-50%,无水石膏 4-12%,生石灰 6-19%。经初研混合后再研磨,制成过 400 目筛后,筛余量 ≤ 7% 的粉粒。将水泥重的 8-25% 掺合料掺入水泥骨料中,加水搅拌混凝土构筑物呈水泥原色泽,光洁致密无龟裂,耐久性稳定,抗压强度提高 10%,或省水泥 10-20%。该方法制得的产品掺量低、增强效果稍逊,且不能明显减少混凝土收缩。

[0005] 公开日 2004 年 12 月 29 日,公开号为 CN1557763 的中国发明专利申请介绍了一种利用复合钢渣微粉制备高性能混凝土掺合料的制备方法:将钢渣微粉与矿渣微粉按照 4 : 6 至 2 : 8 的比例相互掺合,作为高性能混凝土的掺合料并等量替代 20 ~ 90% 的水泥;所述钢渣微粉与矿渣微粉的比表面积为 450 ~ 600m<sup>2</sup>/kg。利用钢渣粉和矿渣粉的耦合性,发挥其各自的优势,起到优势叠加的效应,使混凝土的综合性能得到提高。经复掺后的高性能混凝土,其强度和耐久性大幅度提高,材料的密实性和抗渗透能力明显增强。该方法获得的产品不能减小混凝土收缩,不具备抗裂性能。

[0006] 公开日 2009 年 7 月 15 日,公开号为 CN101481229 的中国发明专利申请公开了高性能混凝土掺合料及使用方法:将高炉水淬矿渣 85 ~ 94 份与天然石膏 6 ~ 15 份混合磨细即可。在混凝土中使用这一掺合料的掺量为 30% ~ 50%,可以等量替代水泥,减少水泥用量,降低混凝土生产成本。当混凝土的其它组成材料的用量与品质都相同时,采用本掺合料配制的混凝土与不掺掺合料的同强度等级的混凝土相比,具有早期抗压强度高、干燥收缩值小、密实、水化热低、抗渗及抗碳化性能好等优点。该产品容易导致混凝土泌水,导致混凝土工作性能变劣。

[0007] 公开日 2010 年 3 月 3 日,公开号为 CN101658854 的中国发明专利申请介绍了一种利用废渣制备高性能混凝土掺合料的方法:首先将废渣通过螺旋分级机分选出含有金属

铁的尾矿粉,再将水洗的悬浊液输入沉淀池经压滤机将含水量较高的沉淀尾泥压制成含水较低的泥饼,经烘干粉碎后,使尾泥含水量降至3%以下,再进入球磨机磨细至 $500\text{m}^2/\text{kg}$ ,制成用于混凝土的高性能掺合料。工艺简单,成本低廉,提高混凝土强度,降低混凝土及工程造价作用显著,并减少环境污染。该产品等量替代水泥不能提高混凝土强度,混凝土耐久性没有得到改善

[0008] 生活垃圾焚烧后形成的飞灰主要成分为  $\text{CaO}$  35.8%,  $\text{SiO}_2$  20.5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.8%,  $\text{K}_2\text{O}$  4.0%,  $\text{Na}_2\text{O}_3$  7%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.2%,  $\text{MgO}$  2.1%, 并且含有少量重金属和微量二噁英。飞灰中玻璃体含量 59%, 具有很好的活性, 98%~99% 焚烧飞灰的颗粒粒径在  $4\sim 100\ \mu\text{m}$  之间, 颗粒分布比较均匀。粒径  $< 61.69\ \mu\text{m}$  的颗粒百分含量高达 90%, 其平均粒径为  $18.96\ \mu\text{m}$ , 比表面积  $360\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0009] 要综合利用生活垃圾焚烧后形成的飞灰, 关键技术是防止有害重金属的浸出, 避免其对环境形成二次污染。目前生活垃圾焚烧飞灰并未得到有效利用, 绝大部分通过水热处理(防止二噁英析出)和稳定处理(防止重金属浸出)后填埋, 浪费了资源并且占用大量填埋用地。少量飞灰用于制砖, 但如何防止重金属浸出仍然存在问题。

### [ 发明内容 ]

[0010] 本发明要解决的技术问题是提供一种能够利用生活垃圾焚烧后形成的飞灰, 明显减少混凝土收缩, 改善混凝土机械性能, 重金属浸出值符合国家标准的高性能混凝土掺合料及其制备方法。

[0011] 为了解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案是, 一种高性能混凝土掺合料, 按重量百分比由以下组分组成:

|        |        |            |
|--------|--------|------------|
| [0012] | 垃圾焚烧飞灰 | 55% -75% ; |
| [0013] | 硬石膏    | 8-25% ;    |
| [0014] | 膨胀组分   | 10-25% ;   |
| [0015] | 生石灰    | 0-25% ;    |
| [0016] | 稳定剂    | 6-15%。     |

[0017] 以上所述的高性能混凝土掺合料, 所述垃圾焚烧飞灰的比表面积不小于  $300\text{m}^2/\text{kg}$ , 按重量计, 玻璃体含量不小于 40%, 二氧化硅、氧化钙和三氧化二铝总量不小于 60%。

[0018] 以上所述的高性能混凝土掺合料, 所述垃圾焚烧飞灰的重金属含量不大于:

|        |    |             |
|--------|----|-------------|
| [0019] | Cd | 1000mg/kg ; |
| [0020] | Cr | 1000mg/kg ; |
| [0021] | Pb | 5000mg/kg ; |
| [0022] | Cu | 2000mg/kg ; |
| [0023] | Zn | 6000mg/kg ; |
| [0024] | Ni | 3000mg/kg ; |
| [0025] | Hg | 200mg/kg。   |

[0026] 以上所述的高性能混凝土掺合料, 所述的膨胀组分为煅烧偏高岭土和 / 或高铝熟料。

[0027] 以上所述的高性能混凝土掺合料, 所述的膨胀组分为煅烧偏高岭土, 占全部原料

重量的 8-12%。

[0028] 以上所述的高性能混凝土掺合料,所述的膨胀组分为高铝熟料 8-12%,占全部原料重量的 8-12%。

[0029] 以上所述的高性能混凝土掺合料,所述的稳定剂包括工业绿矾和重金属螯合剂,按重量比,工业绿矾:重金属螯合剂为 10.5-12.5 : 1。

[0030] 一种上述的高性能混凝土掺合料的制备技术方案,包括以下步骤:

[0031] a) 按配比称取原料;

[0032] b) 将原料混合,粉磨至比表面积为 400-600m<sup>2</sup>/kg,0.08mm 方孔筛筛余小于总重量的 1.5%。

[0033] 本发明的特点在于使用复合稳定剂使飞灰的浸出量符合填埋标准,经重金属浸出稳定处理的飞灰加入到混凝土中,与其他胶凝材料共同进行水化反应,生成稳定的水化产物 -C-S-H 凝胶和水化硫铝酸钙,此类水化产物对重金属有很好的固化作用,使得重金属的浸出值大幅度下降,符合环保要求。

[0034] 本发明高性能混凝土掺合料利用垃圾焚烧产生的飞灰作为主要原料,通过深加工生产一种高强掺合料,加入到混凝土中,可以改善高性能混凝土工作性能、提高强度、减少收缩,重金属浸出值符合国家标准,是一种理想的替代硅灰配制高性能混凝土的材料,可以按 30-50% 比例替代水泥制备高性能混凝土或生产复合水泥,也可以按 20-60% 比例替代水泥生产各类环保砖。

#### [ 具体实施方式 ]

[0035] 生活垃圾焚烧炉在焚烧工程一般会采用添加石灰等方式对有害成分的排放进行预处理,本发明使用的飞灰并不需要进行其他预处理。一般生活垃圾焚烧飞灰的成分变化不是很大。对取自北京、上海、广州等多个城市飞灰进行分析,其有效成分和有害成分均在本发明所需范围内。实际上,飞灰有效成分要求如下:按重量计,玻璃体含量不小于 40%,比表面积不小于 300m<sup>2</sup>/kg,二氧化硅、氧化钙和三氧化二铝总量不小于 60%;生活垃圾焚烧飞灰的有害成分要求如下:

[0036] 重金属上限要求(单位:mg/kg)

[0037]

| 重金属 | Cd   | Cr   | Pb   | Cu   | Zn   | Ni   | Hg  |
|-----|------|------|------|------|------|------|-----|
| 上限  | 1000 | 1000 | 5000 | 2000 | 6000 | 3000 | 200 |

[0038] 本发明试验过程曾使用多种稳定剂、多种掺量比较重金属浸出值,发现本发明采用的工业绿矾、重金属螯合剂复合稳定剂效果最好、掺量适中、性价比较高。稳定剂在 6-15% 掺量范围内,随着掺量增加,重金属浸出值降低,但超过 15% 掺量后,某些重金属浸出值反而增加。事实上,掺加稳定剂的主要目的是防止高性能混凝土掺合料在生产、储存、运输过程可能出现的重金属浸出,避免对环境造成二次污染。飞灰一旦进入混凝土中,即使未经任何处理的原灰,其重金属浸出值也远远低于标准要求。也就是说,混凝土水化产物 C-S-H 凝胶和水化硫铝酸钙对飞灰中重金属有极好的固化作用,稳定剂的作用在使用过程并不明显。

[0039] 实施例 1

[0040] 垃圾焚烧飞灰 60%、硬石膏 10% (武汉龙源, 三氧化硫含量大于 50%)、煅烧偏高岭土 10% (广东云浮), 生石灰 10% (广东云浮), 稳定剂 10% (工业绿矾  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  9.2% + 重金属螯合剂 TMT-180.8%), 共同粉磨至比表面积为  $560\text{m}^2/\text{kg}$ , 0.08mm 方孔筛筛余 0.2%; 制得产品。

[0041] 实施例 2

[0042] 垃圾焚烧飞灰 60%、硬石膏 20%、高铝熟料 (贵州遵义) 10%, 稳定剂 10% (工业绿矾  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  9.2% + 重金属螯合剂 TMT-180.8%), 共同粉磨至比表面积为  $450\text{m}^2/\text{kg}$ , 0.08mm 方孔筛筛余 1.2%; 制得产品。

[0043] 实施例 3

[0044] 垃圾焚烧飞灰 60%、硬石膏 20%、生石灰 10%, 稳定剂 10% (工业绿矾  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  9.2% + 重金属螯合剂 TMT-180.8%), 共同粉磨至比表面积为  $480\text{m}^2/\text{kg}$ , 0.08mm 方孔筛筛余 0.9%; 制得产品。

[0045] 实施例 4

[0046] 垃圾焚烧飞灰 70%、硬石膏 10%、生石灰 10%, 稳定剂 10% (工业绿矾  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  9.2% + 重金属螯合剂 TMT-180.8%), 共同粉磨至比表面积  $510\text{m}^2/\text{kg}$ , 0.08mm 方孔筛筛余 0.4%; 制得产品。

[0047] 产品性能

[0048] 为了比较高性能混凝土掺合料 (包括与其它类型掺合料性能比较) 对不同强度等级的混凝土性能影响, 试验测定了同掺量下如下几种掺合料对强度、收缩、抗渗和工作性能的作用。砂浆的膨胀与收缩性能按 GB23439-2009《混凝土膨胀剂》进行; 混凝土性能按试验按 GBJ82-1985《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》进行, 已经处理过的飞灰按照标准 GB16889-2008 的规定采用固体废物浸出毒性浸出方法—醋酸缓冲溶液法 HJ/T300-2007 进行垃圾焚烧飞灰重金属浸出浓度检验。掺量为粉体掺量。试验结果见表 1、表 2、表 3 和表 4。

[0049] 在表 1 和表 2 中, 对比例 1 为专利申请 CN1322690 中的实施例 1, 对比例 2 为专利申请 CN1381421 中的实施例 1, 对比例 3 为专利申请 CN1557763 中的实施例 1, 对比例 4 为专利申请 CN101481229 中的实施例 1, 对比例 5 为专利申请 CN101658854 中的实施例 1。

[0050] 表 1 掺合料砂浆膨胀与收缩性能

[0051]

| 水泥种类 | 掺量 (%) | 外加剂类型 | 限制膨胀率 ( $\times 10^{-4}$ ) |          |           |           |           |
|------|--------|-------|----------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
|      |        |       | 水中<br>3d                   | 水中<br>7d | 水中<br>28d | 空气<br>21d | 空气<br>60d |
| 基准水泥 | 0      | -     | 0.2                        | 0.2      | 0.3       | -3.8      | -4.7      |
|      | 30     | 实施例 1 | 1.6                        | 2.5      | 2.8       | -1.8      | -2.7      |
|      | 30     | 实施例 2 | 1.8                        | 2.7      | 4.2       | -1.1      | -2.2      |
|      | 30     | 实施例 3 | 1.5                        | 2.2      | 2.7       | -2.0      | -2.8      |
|      | 30     | 实施例 4 | 1.3                        | 1.9      | 2.5       | -2.2      | -3.2      |
|      | 30     | 对比例 1 | 0.9                        | 1.2      | 1.6       | -2.8      | -3.5      |
|      | 25     | 对比例 2 | 1.5                        | 2.2      | 3.8       | -2.3      | -2.9      |
|      | 30     | 对比例 3 | 0.3                        | 0.4      | 0.3       | -4.2      | -5.1      |
|      | 30     | 对比例 4 | 1.1                        | 1.6      | 2.1       | -2.8      | -3.6      |
|      | 30     | 对比例 5 | 0.2                        | 0.2      | 0.3       | -3.9      | -5.2      |

[0052] 表 2 掺合料的混凝土工作性能与物理性能

[0053]

| 泥  | 掺量 (%) | 类型    | 坍落度 |     |        |     | 抗压强度 (Mpa) / 强度比 |              |              |
|----|--------|-------|-----|-----|--------|-----|------------------|--------------|--------------|
|    |        |       | 初始  | 1h  | 90 min | 2h  | 7d               | 28d          | 180d         |
| 准泥 | 0      | -     | 210 | 190 | 170    | 140 | 44.6<br>/100     | 55.2<br>/100 | 62.5<br>/100 |
|    | 30     | 实施例 1 | 245 | 225 | 200    | 180 | 45.9<br>/103     | 59.3<br>/107 | 71.2<br>/114 |
|    | 30     | 实施例 2 | 240 | 220 | 190    | 175 | 44.8<br>/100     | 57.2<br>/104 | 69.5<br>/111 |
|    | 30     | 实施例 3 | 245 | 220 | 200    | 185 | 45.2<br>/101     | 58.3<br>/106 | 70.0<br>/112 |
|    | 30     | 实施例 4 | 250 | 230 | 210    | 190 | 47.5<br>/106     | 59.8<br>/108 | 72.3<br>/116 |
|    | 30     | 对比例 3 | 220 | 200 | 180    | 155 | 45.6<br>/102     | 56.8<br>/103 | 65.2<br>/104 |
|    | 30     | 对比例 5 | 200 | 180 | 150    | 110 | 47.3<br>/106     | 56.2<br>/102 | 63.3<br>/101 |

[0054] 混凝土中加入 30%掺合料后,混凝土工作性能改善,各龄期强度大幅度提高,后期强度优于 CN1557763 和 CN101658854。

[0055] 注:混凝土配合比为 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ):水泥 + 掺合料 455,砂子(细度模数 2.7)725,石子(粒径 5-25mm)1050,水 165,PC200 聚羧酸减水剂(含固量 20%)4.5。

[0056] 表 3 未处理的原灰和掺合料重金属浸出值

[0057]

| HJ/T300 浸出浓度    | As   | Zn     | Pb   | Cd   | Ni   | Ba    | Cr        | Cu    | Hg    |
|-----------------|------|--------|------|------|------|-------|-----------|-------|-------|
| 原灰              | 0.69 | 5.72   | 4.20 | 1.42 | 0.19 | 0.89  | 0.68/0.68 | 5.42  | 0.005 |
| 掺合料             | 0.11 | 3.61   | 0.18 | 0.13 | 0.04 | 0.08  | 0.16/0.17 | 2.05  | 0.001 |
| GB16889-2008 上限 | 0.30 | 100.00 | 0.25 | 0.15 | 0.50 | 25.00 | 4.50/1.50 | 40.00 | 0.05  |

[0058] 表 4 掺合料 30%替代水泥在混凝土中水化 3 天后重金属浸出值

[0059]

| 检验方法            | As   | Zn     | Pb   | Cd   | Ni   | Ba    | Cr        | Cu    | Hg   |
|-----------------|------|--------|------|------|------|-------|-----------|-------|------|
| HJ/T300 浸出浓度    | 0.03 | 0.21   | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.06  | 0.06/0.06 | 0.05  | 无    |
| GB16889-2008 上限 | 0.30 | 100.00 | 0.25 | 0.15 | 0.50 | 25.00 | 4.50/1.50 | 40.00 | 0.05 |

[0060] 从表 3 可以看出,未经处理的飞灰中 Pb、Cd 重金属浸出超标,用飞灰生产的掺合料,由于掺加了重金属螯合剂和石灰,重金属浸出值符合 GB16889-2008 飞灰填埋标准;掺合料掺加到混凝土中后,与混凝土中水泥一起参与水化反应,生成不溶性水化产物,使得重金属浸出值大幅度降低,此类混凝土用于工程对环境无任何危害。

[0061] 本发明提出的高性能混凝土掺合料,可以有效减少混凝土收缩开裂、提高混凝土强度、改善混凝土工作性能;生产过程中不使用有毒、有害和危险化工品,生产和使用过程符合环保要求。生产原材料大量使用废渣,减轻环境负担,是一种理想的替代硅灰配制高性能混凝土的材料。

[0062] 本发明的高性能混凝土掺合料的制备方法,其特点在于:

[0063] 1、利用生活垃圾焚烧形成的飞灰作为主要原料并对其进行无害化处理生产出高性能混凝土掺合料。可以按 30-50%比例替代水泥制备高性能混凝土或生产复合水泥,也可以按 20-60%比例替代水泥生产各类环保砖。

[0064] 2、产品具有抗压强度高、后期收缩小、改善混凝土工作性能等多种功能,可大幅度提高混凝土耐久性。

[0065] 3、使用简单、方便,操作、控制容易。

[0066] 4、性价比高,具有良好的社会、经济效益。

[0067] 因此,本发明具有以下有益效果:

[0068] 1. 原材料来源广泛,产品适应性广。

[0069] 2. 本方法生产使用生活垃圾焚烧形成的飞灰,能有效防止飞灰对环境的二次污染并变废为宝,并可以保证生产过程的安全和清洁。



[0070] 3. 本产品对各强度等级的高性能混凝土具有良好的适应性。

[0071] 4. 本产品可用于高性能混凝土和各类砂浆制备,可大幅度减少水泥用量,减少水泥生产过程对环境造成的影响。