



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02139045.2

[43] 公开日 2003 年 3 月 12 日

[11] 公开号 CN 1401606A

[22] 申请日 2002.9.11 [21] 申请号 02139045.2
[71] 申请人 李国栋
地址 441003 湖北省襄樊市建华路 105 号襄
樊学院建华路校区 2 栋 203 号
[72] 发明人 李国栋

[74] 专利代理机构 襄樊崇科专利事务所
代理人 严崇姚

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 用粉煤灰制造高性能的水泥混合材
方法

[57] 摘要

本发明名称为用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法。属于建筑材料技术和环保技术领域。主要是解决现有粉煤灰活化处理方法掺量不高、早强高强度差等问题。其工艺与步骤为。按重量百分比将石灰碱质材料 4 ~ 20%；石膏质材料 0.5 ~ 5%；粉煤灰 67 ~ 92%；硫酸钠 0.2 ~ 5%；碳酸钙 0.5 ~ 7%；三乙醇胺 0.03 ~ 0.07%；氯化钙 0 ~ 2%；木质素磺酸钙 0 ~ 0.6%；亚硝酸钠 0 ~ 3%；硫酸亚铁 0 ~ 3%；水玻璃 0 ~ 5%；加入磨机；然后加水磨细至料浆 45 μ m 筛余物小于 16%；进行喷雾干燥或脱水烘干至水分小于 1%。用于粉煤灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥、高性能水泥和砼生产，掺量达 30 ~ 70%。具有高活性、多功能、低成本、高性能的特点，主要用于水泥混合材或混凝土掺合料的制造。

1、用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法，其工艺与步骤如下为：

(1)按重量百分比把石灰碱质材料4~20%；石膏质材料0.5~5%；粉煤灰67~92%；硫酸钠0.2~5%；碳酸钙0.5~7%；三乙醇胺0.03~0.07%；氯化钙0~2%；木质素磺酸钙0~0.6%；亚硝酸钠0~3%；硫酸亚铁0~3%；水玻璃0~5%；加入磨机，然后

(2)加水入磨机，磨细至料浆45 μm 筛余物小于16%；

(3)进行喷雾干燥或脱水烘干至水分小于1%。

2、根据权利要求书1所述的粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法，所述的石灰碱质材料为生石灰、熟石灰、石灰乳或乙炔气渣。

3、根据权利要求书1所述的用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法，所述的石膏质材料为生石膏、磷石膏或柠檬酸石膏。

4、根据权利要求书1所述的用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法，所述的粉煤灰为热电厂湿排或干排粉煤灰，其固体含碳小于15%。

5、根据权利要求书1所述的用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法，所述的磨机为以水为分散介质的球磨机、振动磨机、管磨机。

用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法

技术领域

本发明涉及的是用粉煤灰制造高性能水泥混合材方法，按此方法生产的水泥混合材具有高活性、含有大量超细粉、多功能等特性，可用于粉煤灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、高性能硅酸盐水泥的混合材及磨细后用于配制混凝土、高性能混凝土、砌筑砂浆。它属于建筑材料技术领域和环保技术领域。

背景技术

粉煤灰作为大宗工业废杂渣，它的处理和综合利用已倍受世界各国关注。在我国常用的方法是原状粉煤灰或磨细的粉煤灰作水泥的混合材及混凝土的掺合料、砖、砌块。粉煤灰用作水泥的混合材及混凝土的掺合料，我国已规范化，并制定相应的技术规范。但目前使用较好的是分选的干排优级灰、一级灰，大量的湿排灰和低等级灰的利用率还是较低。粉煤灰的激发与活化研究的方法较多，主要是机械磨细法、石灰碱激发法、蒸养法。目前，应用较多的复合激发，即石灰、石膏、硫酸钠与粉煤灰混合干磨，虽早期强度有所提高，但活性不高，掺量低，不高于30%，效果不理想，稳定性差，往往要配掺矿渣、沸石。加石灰碱高温激发与蒸养激发由于成本高、投资大、工艺复杂，没能得到广泛应用。

发明内容

本发明的目的在于提出一种粉煤灰特别是低等级粉煤灰的活化处理制造掺量高、早强高强、和易性好、抗冻抗渗性好的水泥混合材和混凝土的掺合料方法。本发明不产生二次污染，成品可有效地提高水泥胶凝性能和水泥石的稳定性，还可以加速水泥的早期水化速度，并保证后期强度发展；可作为高性能水泥的混合材和高性能混凝土的超细掺合料。

本发明的技术解决方案是：用粉煤灰制造高性能的水泥混合材方法，其工艺与步骤如下为：（1）按重量百分比把石灰碱质材料 4~20%；石膏质材料 0.5~5%；粉煤灰 67~92%；硫酸钠 0.2~5%；碳酸钙 0.5~7%；三乙醇胺 0.03~0.07%；氯化钙 0~2%；木质素磺酸钙 0~0.6%；亚硝酸钠 0~3%；硫酸亚铁 0~3%；水玻璃 0~5%；加入磨机，然后（2）加水入磨机，磨细至料浆 $45\mu\text{m}$ 筛余物小于16%；（3）进行喷雾干燥或脱水烘干至水分小于1%。

加快磨细与激发,使磨后的浆体具有大量的超细粉($<1\mu\text{m}$)和球形飘珠。干燥工艺和化学激发合二为一,不仅反应速度快,活性高,而且解决了粉煤灰烘干困难的缺点;在干燥的过程中进行水热激发反应,由于加热温度比常温高许多,反应速度提高几十倍以上,特别是在有水存在的条件下,充分发挥粉煤灰最有效的激发剂 OH^- 离子的作用, SO_4^{2-} 离子的存在,有利于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解和 OH^- 离子的浓度提高,以及促进水泥石中水合钙矾石的生成,加速水泥的水化,提高水泥石早期强度。特别是在较高的温度、碱性、水热的条件下快速完成,破坏粉煤灰的表面结构,释放内部的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 ,水热反应合成水合硅铝酸钙活性物。而在复合激发剂存在的条件下,反应速度加快,有利于提高粉煤灰的活性及加快水泥的水化,改善砵的内部晶体结构,增加砵致密度和耐久性。

本发明的特征之一是粉煤灰制造高性能水泥混合材方法采用了复合激发剂,除采用的主要激发剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 外,还加入了石灰石及水泥早强剂、抗冻剂、减水剂等,加速激发进程,提高激发程度,同时赋予其多功能。如硫酸钠除了具有良好的激发性能外,同时使混凝土具有早强防冻性能;碳酸钙具有加速水化,生成新矿物——水合碳铝酸钙,提高早期强度,改善微观结构和界面结构,防止“水泥杆菌”几方面的功能;三乙醇胺具有助磨和提高早期强度功能;氯化钙、亚硝酸钠激发性能较好,也具有抗冻和早强的功能;木质素磺酸钙是湿磨料浆和混凝土的分散剂、减水剂,同时具有改善粉煤灰与水泥的相溶性,提高混凝土强度、耐久性与和易性;硫酸亚铁、水玻璃提高混凝土强度、抗渗性、抗冻性与耐久性。需要指出的是:尽管复合激发剂中含有少量的钠离子,但实验发现本发明的工艺配方不会使混凝土产生碱集料反应,也不会影响混凝土的耐久性。原因是粉煤灰细粉具有比集料更高的化学活性,优先与少量的钠离子反应生成长石等矿物而保护硅石集料,“吃碱矿化”是粉煤灰作为高性能混凝土超细集料原因之一。

经过这种粉煤灰制造高性能水泥混合材方法生产的产品是一种干泥状物,是含有大量超细粉和空心微珠的连接强度不高的团聚体,一般的干磨很容易将其打散。因此,同熟料一起研磨作为水泥混合材或磨细后作为混凝土的掺合料时,水泥或混凝土浆体中就有较多的超细球形粉体、微珠,具有硅粉的特性。则颗粒效应、微集料效应、密实效应、火山灰活性比一般干磨的粉煤灰强烈,所带来的优点是早强高强、高密实、高均匀、高抗渗、高耐久及良好的和易性。因而按本发明生产的产品是高活性、多功能、高性能的水泥混合材与混凝土掺合料。

本发明技术解决方案中所述的石灰碱质材料可以为生石灰、熟石灰、石灰乳或乙炔气渣。

本发明技术解决方案中所述的石膏质材料可以为生石膏、磷石膏或柠檬酸石膏。

本发明技术解决方案中所述的粉煤灰可以为热电厂湿排或干排粉煤灰,其固体含碳小于15%。

本发明技术解决方案中所述的磨机可以为以水为分散介质的球磨机、振动磨机、管磨机。

本发明的一个显著的优点是适合所有粉煤灰的活化处理制造具有高性能的、多功能的水泥混合材和混凝土的掺合料,特别适合低等级粉煤灰如湿排灰和低于一级干排粉煤灰,避免了一般干磨或分选粉煤灰早期活性低、作为水泥混合材或砼掺合料用量少、强度发展慢等缺点,对于解决我国低等级粉煤灰利用率很低的状态具有重要意义。

粉煤灰属于硅铝酸盐玻璃态粉状物,主要化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 ,形态是由超细粒子($<1\mu\text{m}$)和少量空心微珠在高温下烧结相互连结而成的聚集体。表面结构很稳定,化学稳定性高,所以在低温下能耐一般的酸、碱、盐、水的化学作用,在短时间内是不可能破坏粉煤灰的表面结构,更不能将内部的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 释放出来;所以没有预先激发的粉煤灰在早期只能作细集料,而其在水泥石中的化学活性一般在半月以后才慢慢激发出来,并且必须有养护水存在的下,才能实现。而水泥生产球磨只能将连结在一起的大烧结聚集体打散为小的烧结聚集体,球形的粉煤灰一次粒子仍然很少,粉煤灰的分散度有所提高,水泥浆体的流动性有所改善,但一般不能破坏惰性的粉煤灰表层结构,因此,普通的机械干磨提高粉煤灰的早期活性不明显,减水率不高。

本发明的特点是除采用的主要激发剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 外,还加入了复合激发剂,同时采用了独特的工艺。本发明将这些生产过程分两步进行,即磨细—化学激发与水热—化学激发。它的工艺简单,操作方便,将机械磨细、化学激发、水热反应多方面的共同作用集于一体,多方位的协同作用使粉煤灰的激发处理效果好、效益高。对于研磨工艺来说,湿磨比干磨的效率高,将激发剂同粉煤灰一起湿磨,机械磨细与化学激发共同作用,在水中和磨细的过程中化学激发剂更有效,特别是激发离子能渗入到粉煤灰烧结聚集体内部作用,能有效破坏烧结聚集体,

处理后的粉煤灰产品中形成了细小的含水和无水矿物，它在水泥中能和钙离子的相互作用速度加快，产生较好的胶凝性，并且分散度越高越好。因此，处理后的粉煤灰可提高水泥胶凝性能。

活化处理后的粉煤灰产品含有部分脱了水的水化过的矿物，由于加热温度低，这些矿物及新形成的矿物结晶度比较低，活性高，遇到水很快复原，形成水化小晶体，并成为水泥水化结晶的晶坯，促进水泥水化，处理后的粉煤灰中还有未失掉结晶水的水化矿物及未完全脱水的胶或无定性物，粉磨分散到水泥中也容易形成小晶体，并能吸收水泥浆体中的钙离子形成水化硅酸钙胶体或硅铝酸钙胶凝物，从而诱导水泥熟料离子的水化，所以处理后的粉煤灰不仅自身具有一定的活性，而且可以加速水泥的水化。

具体实施方式

实施例 1

采用配方按重量百分比：生石灰 15%；生石膏 3%；湿排粉煤灰（以固体计）76%；硫酸钠 1.0%；碳酸钙 1.7%；三乙醇胺 0.05%；氯化钙 1%；木质素磺酸钙 0.45%；亚硝酸钠 1.0%；硫酸亚铁 0.8%。加水在球磨机中研磨至 $45\mu\text{m}$ 筛余为 15%，放出料浆，喷雾干燥至水分小与 1%，即为早强、高强、抗冻、抗渗的高性能多功能水泥混合材。以 40%、50% 的高性能粉煤灰等量取代 52.5R 硅酸盐水泥，按 GB/T1767T1—1999《水泥胶砂强度检验方法检测》，其强度指标分别达 42.5、32.5 级，其它指标都达国标 GB12958—1999《复合硅酸盐水泥》。具有早强、抗冻、抗渗，低水化热、良好和易性。用于混凝土掺合料，等量取代水泥重量百分比掺量为 30~60%。

实施例 2

同实施例 1，所不同的是用乙炔气渣或石灰乳按干基等量代替生石灰；磷石膏按干基等量代替生石膏，采用碳含量 12% 的三级粉煤灰。其结果相同。

实施例 3

同实施例 1，所不同的是料浆的细度为 $45\mu\text{m}$ 筛余为 9%，以 55%、70% 等量取代 52.5R 硅酸盐水泥，按 GB/T1767T1—1999《水泥胶砂强度检验方法检测》，其强度指标分别达 42.5、32.5 级，其它指标都达国标 GB12958—1999《复合硅酸盐水泥》。和易性良好，减水率高。

实施例 4

采用配方按重量百分比：熟石灰 8%；柠檬酸石膏 2%；干排粉煤灰 80%；硫酸钠 0.4%；碳酸钙 4.75%；三乙醇胺 0.05%；水玻璃 3%；亚硝酸钠 1.8%。加水在球磨机中研磨至 $45\mu\text{m}$ 筛余为 5%，放出料浆，陈化脱水，在辊道窑中烘干至水分小于 1%，即为早强、高强、抗冻、抗渗的高性能多功能水泥混合材。以 35%、55%、70%等量取代 62.5 级硅酸盐水泥，按 GB/T1767T1—1999《水泥胶砂强度检验方法检测》，其强度指标分别达 52.5、42.5、32.5 级，其它指标都达国标 GB12958—1999《复合硅酸盐水泥》。和易性良好。因其含有大量的超细微粉、微珠，用于高性能混凝土掺合料，等量取代或超量取代掺量为 30~70%。