



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683121 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201480048353.7

(22)申请日 2014.09.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105683121 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据
13004311.0 2013.09.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/002366 2014.09.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/032482 EN 2015.03.12

(73)专利权人 海德堡水泥公司
地址 德国海德堡

(72)发明人 F.布莱雅恩 M.本哈哈 D.施密特
M.特贝 N.斯彭策

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周蓉 杨思捷

(51)Int.Cl.
C04B 28/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 1133270 A, 1996.10.16,
CN 1911848 A, 2007.02.14,
邓松等. 掺杂CuO阿利特-硫铝酸钙水泥熟料
矿物的.《南京工业大学学报(自然科学版)》
.2010, 第32卷(第5期), 第29页1. 实验部分.

审查员 赵伟

权利要求书3页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

用于硫铝酸钙水泥的熔剂/矿化剂

(57)摘要

本发明涉及用于使用熔剂/矿化剂生产硫铝酸钙(贝利特、铁酸盐、ternesite)熟料的方法,所述方法包括下列步骤:-提供包含至少CaO、Al₂O₃、SO₃源的生料,-在窑内在1100-1350 °C下烧结所述生料以提供熟料,-冷却所述熟料,其中在烧结之前加入至少一种含铜和玻璃粉的化合物或玻璃粉。本发明进一步涉及得到的熟料,以及涉及由所述熟料生产的硫铝酸钙基水泥和粘合剂。

1. 用于生产硫铝酸钙熟料的方法,所述熟料包含10-100重量%的 $C_4A_{3-x}F_x$,其中x范围为0至2、0-70重量%的 C_2S 、0-30重量%的铝酸盐、0-30重量%的铁酸盐、0-30重量%的硫代灰硅钙石、0-30重量%的硫酸钙和至多20重量%的次生相,全部相对于所述熟料的总重量,所述方法包括下列步骤:

- 提供包含至少CaO、 Al_2O_3 、 SO_3 源的生料,
- 在窑内在范围为1100-1350°C的温度下烧结所述生料以提供熟料,
- 冷却所述熟料,

其中在烧结之前或烧结过程中将包含玻璃粉或至少一种含有铜的化合物和玻璃粉的熔剂/矿化剂加入到所述生料中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生料包含下列量的组分:

- CaO: 35-65重量%;
- Al_2O_3 : 7-45重量%;
- SO_3 : 5-25重量%;
- SiO_2 : 0-28重量%;和
- Fe_2O_3 : 0-30重量%。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述生料包含下列量的组分:

- CaO: 40-55重量%;
- Al_2O_3 : 10-35重量%;
- SO_3 : 7-20重量%;
- SiO_2 : 5-25重量%;和
- Fe_2O_3 : 3-20重量%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烧结温度在1200-1300°C的范围内。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中所述烧结温度在1200-1300°C的范围内。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中将所述熔剂/矿化剂加入到使用的原料中以提供生料,或者在进料之前和/或在进料过程中在窑入口处作为粉末或粉砂加入到所述生料中,或者在烧结区之前或在所述烧结区处加入到窑中。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述熔剂/矿化剂通过燃烧器加入到所述窑中。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中使用至少一种含铜组分作为熔剂/矿化剂,所述至少一种含铜组分选自Cu、CuO、 Cu_2O 、CuS、 Cu_2S 、 $CuSO_4$ 、 $CuCO_3$ 、 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 和Cu(OH)₂和含铜的工业副产物以及它们的混合物。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含铜的工业副产物选自灰分、炉渣、灰炆、矿石残渣、铜合金或它们的混合物。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含铜组分相对于生料的总重量按照Cu计算,以范围为0.1-5重量%的量使用。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述含铜组分以范围为0.3-3重量%的量使用。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述含铜组分以范围为0.5-2重量%的量使用。

13. 根据权利要求6所述的方法,其中使用至少一种含铜组分作为熔剂/矿化剂,所述至少一种含铜组分选自Cu、CuO、 Cu_2O 、CuS、 Cu_2S 、 $CuSO_4$ 、 $CuCO_3$ 、 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 和Cu(OH)₂和含铜的工业副产物以及它们的混合物,和/或其中所述含铜组分相对于生料的总重量按照Cu

计算以范围为0.1-5重量%的量使用。

14. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中使用玻璃粉作为熔剂/矿化剂,所述玻璃粉选自窗玻璃粉、硼硅酸盐玻璃粉、粉状废玻璃或它们的混合物。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述玻璃粉相对于所述生料的总重量,以范围为0.1-5重量%的量使用。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述玻璃粉相对于所述生料的总重量,以范围为1-4重量%的量使用。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述玻璃粉相对于所述生料的总重量,以范围为1.5-3重量%的量使用。

18. 根据权利要求6所述的方法,其中所述玻璃粉选自窗玻璃粉、硼硅酸盐玻璃粉、粉状废玻璃或它们的混合物,和/或相对于生料的总重量以范围为0.1-5重量%的量使用。

19. 根据权利要求15所述的方法,其中使用至少一种含铜组分作为熔剂/矿化剂,所述至少一种含铜组分选自Cu、CuO、Cu₂O、CuS、Cu₂S、CuSO₄、CuCO₃、CuCO₃·Cu(OH)₂和Cu(OH)₂和含铜的工业副产物以及它们的混合物,和/或其中所述含铜组分相对于生料的总重量按照Cu计算以范围为0.1-5重量%的量使用。

20. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中额外地使用一种或更多种微量元素作为熔剂/矿化剂,所述微量元素选自Zn、Ti、Mn、Ba、Sr、V、Cr、Co、Ni、P、氟、氯和它们的混合物。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述微量元素相对于所述生料的总重量按照氧化物或钙盐计算,以范围为0.1-5重量%的量使用。

22. 根据权利要求6所述的方法,其中额外地使用选自Zn、Ti、Mn、Ba、Sr、V、Cr、Co、Ni、P、氟、氯和它们的混合物的一种或更多种微量元素作为熔剂/矿化剂,其量相对于所述生料的总重量按照氧化物或钙盐计算范围为0.1-5重量%。

23. 根据权利要求15所述的方法,其中额外地使用选自Zn、Ti、Mn、Ba、Sr、V、Cr、Co、Ni、P、氟、氯和它们的混合物的一种或更多种微量元素作为熔剂/矿化剂,其量相对于所述生料的总重量按照氧化物或钙盐计算范围为0.1-5重量%。

24. 根据权利要求19所述的方法,其中额外地使用选自Zn、Ti、Mn、Ba、Sr、V、Cr、Co、Ni、P、氟、氯和它们的混合物的一种或更多种微量元素作为熔剂/矿化剂,其量相对于所述生料的总重量按照氧化物或钙盐计算范围为0.1-5重量%。

25. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中加入具有范围为0.01-10mm的平均粒度的铁或铁矿石,其中所述铁源预均质化或单独加入到所述生料中或在加工或高温加工过程中加入。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中加入具有范围为0.5-2mm的平均粒度的铁或铁矿石。

27. 根据权利要求25所述的方法,其中所述玻璃粉选自窗玻璃粉、硼硅酸盐玻璃粉、粉状废玻璃或它们的混合物,和/或相对于生料的总重量以范围为0.1-5重量%的量使用。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中使用至少一种含铜组分作为熔剂/矿化剂,所述至少一种含铜组分选自Cu、CuO、Cu₂O、CuS、Cu₂S、CuSO₄、CuCO₃、CuCO₃·Cu(OH)₂和Cu(OH)₂和含铜的工业副产物以及它们的混合物,和/或其中所述含铜组分相对于生料的总重量按照

Cu计算以范围为0.1-5重量%的量使用。

29. 根据权利要求27所述的方法,其中额外地使用选自Zn、Ti、Mn、Ba、Sr、V、Cr、Co、Ni、P、氟、氯和它们的混合物的一种或更多种微量元素作为熔剂/矿化剂,其量相对于所述生料的总重量按照氧化物计算范围为0.1-5重量%。

30. 可通过根据权利要求1-29中任一项所述的方法得到的熟料。

31. 制造硫铝酸钙水泥的方法,其中使可通过根据权利要求1-29中任一项所述的方法得到的熟料经受研磨。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中使用研磨助剂。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述研磨助剂选自链烷醇胺、糖和糖衍生物、二醇、羧酸、磺酸或磺酸盐或木质素磺酸盐和它们的混合物。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中链烷醇胺选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三异丙醇胺,所述二醇选自单乙二醇或二乙二醇,所述糖衍生物为葡萄糖酸钠,所述羧酸为油酸。

35. 可通过根据权利要求31或32所述的方法得到的水泥。

36. 包含根据权利要求35所述的水泥的粘合剂。

37. 根据权利要求36所述的粘合剂,其进一步含有量在所述粘合剂的10-90重量%范围内的至少一种补充性胶凝材料。

38. 根据权利要求37所述的粘合剂,其中所述补充性胶凝材料选自潜在水硬性材料和/或天然或人造火山灰材料。

39. 根据权利要求38所述的粘合剂,其中所述补充性胶凝材料选自潜在水硬性炉渣、C型飞灰、F型飞灰、煅烧粘土、煅烧页岩、粗面凝灰岩、砖灰、人造玻璃、硅粉和富含二氧化硅的燃烧有机物质残渣或它们的混合物。

40. 根据权利要求39所述的粘合剂,其中所述潜在水硬性炉渣是研磨成粒的高炉炉渣和/或所述富含二氧化硅的燃烧有机物质残渣是稻壳灰。

用于硫铝酸钙水泥的熔剂/矿化剂

[0001] 本发明涉及用于生产硫铝酸钙(贝利特、铁酸盐)基熟料和水泥类型(CSA(B,F,T))的方法。本发明进一步涉及由所述熟料生产的硫铝酸钙基水泥和包含所述水泥的粘合剂。

[0002] 为了简化下面的描述,将使用水泥工业中常见的下列缩写:H-H₂O、C-CaO、A-Al₂O₃、F-Fe₂O₃、M-MgO、S-SiO₂和\$-SO₃。此外,化合物通常表示为其纯形式,而没有明确地说明固溶体系列/杂质离子替代等,因为它们的技术和工业材料中是常规的。如本领域任何技术人员会理解,在本发明中具名提及的相的组成由于被各种杂质离子替代而可变,其取决于生料的化学和生产类型,其中该类化合物同样被本发明的范围涵盖。

[0003] 在本发明上下文中,熟料应当是指一种烧结产物,其通过在升高的温度下燃烧原料混合物得到和含有至少水硬反应性相ye'elinite(水泥化学家符号为Ca₄(AlO₂)₆SO₄或C₄A₃\$)。水泥表示在添加或不添加其它组分的情况下研磨的熟料。粘合剂或粘合剂混合物表示一种混合物,为水硬性硬化的和包含水泥和通常但不是必需的额外的磨细的组分,并且在添加水、任选掺和物和聚集体之后使用。熟料可以已经含有所有必需或期望的相且在研磨为水泥之后直接用作粘合剂。

[0004] 已知水泥工业消耗大量原料和能量。为了降低环境影响,已经提倡工业废料作为原料和燃料以代替天然可得的原料用于制造。由现有技术进一步已知使用熔剂和矿化剂用于生产波特兰水泥熟料。熔剂和矿化剂定义为早已在烧结过程中的较低的燃烧温度下就分别促进形成熔体和预期的熟料相的材料,由此允许降低烧结温度或在相同的温度下增加转化率。熔剂和矿化剂之间的区别一般并不严格适用,因为许多材料显示出该两种作用。GB 1498 057是使用熔剂/矿化剂制造熟料的方法的实例。根据该方法,在原料混合物(raw mix)制备过程中添加氟和硫,其通常为萤石(CaF₂)和石膏(CaSO₄ ● 2H₂O)形式。

[0005] 氟化钙是水泥工业中使用的典型的熔剂,用于降低波特兰水泥(OPC)熟料燃烧的温度。水泥制造商通常在原料混合物制备过程中添加氟化钙以生产白色水泥,优化灰色水泥的生产和降低CO₂排放。

[0006] 硫酸钙是对于OPC而言已经获得实践重要性的另一种熔剂/矿化剂。如众所周知,水泥工业还使用硫酸钙(天然石膏、化学石膏和无水石膏)作为凝固调节剂(setting regulator)(典型添加比率为3-5%),在熟料研磨时将其加入。

[0007] 备选水泥的研制已是除了优化波特兰水泥制造之外的另一个焦点。在过去的35年左右,已经研究了节能或“低能”水泥。为此,研究了硫铝酸钙和贝利特水泥。

[0008] 硫铝酸钙水泥或熟料主要含有ye'elinite的同质多象变体。根据使用的原料和应用的燃烧温度,它们一般还含有贝利特、铁酸盐和/或铝酸盐、无水石膏和可以进一步含有ternesite,见例如WO 2013/023728 A2。硫铝酸钙水泥的制造是已知的。通常将原料以合适的量混合、研磨并在窑内燃烧以得到熟料。通常,所述熟料接着与硫酸盐和任选的一些或所有其它组分一起研磨以得到水泥。也可以单独研磨和当所述组分的可磨性很大程度上不同时可能是有利的。所述硫酸盐可以是石膏、半水石膏(bassanite)、无水石膏、ternesite或它们的混合物,其中常用无水石膏。CSA(B)水泥在比波特兰水泥更低的温度下生产并需要较少的研磨能量。另外,它们需要比波特兰水泥少的在原料混合物中的石灰石,因此存在较

少的CO₂排放。

[0009] 由现有技术已经知道使用工业副产物(例如炉渣、灰烬)作为用于硫铝酸钙水泥的代用原料。

[0010] 一个重要的方面是熟料形成的最佳温度和预期的熟料相的热稳定性之间的相关性。 C_4A_3S 在至高达约1250°C的温度通常是稳定的。在更高的温度下像例如在1300°C以上通常观察到更快的 C_4A_3S 形成但是接着是快速分解。在1350°C下该过程甚至更明显。 C_5S_2 显示出类似的行为但是在约1100–1200°C的显著更低的温度下。

[0011] 以工业规模(与以实验室规模进行的试验不可比拟的)生产熟料的另一个重要因素是熟料的成粒行为。回转窑系统中的干燥加工是用于制造波特兰水泥熟料的现有技术生产工艺。所述湿和半湿(进料制备的生料颗粒)法例如对于材料干燥具有高得多的能量需求。所述干燥过程的一个关键方面是作为干燥粉末的原料混合物的进料和在回转窑内熟料成粒。由于各种原因,成粒是非常重要的工艺参数:(i) 避免灰尘和相关问题(健康与安全、运输、散装材料分离、冷却器设计等),(ii) 熟料矿物形成和均质性和(iii) 材料的加工/处理。在工业规模中通常应用1300°C以上(在约1350°C范围内)的温度以生产可接受的熟料质量。可接受的意思是熟料颗粒的形成和/或避免次生相(minor phases)/惰性相。经历过工业规模的熟料生产和相关工艺条件的人员知道例如在生产过程中的温度控制是非常艰巨的任务(因为各种参数像例如起尘(dusting)等)和烧结区的测量的1350°C会非常容易地变化± 50°C。如果温度升至例如1400°C,将出现非常高的SO₂排放。因此烧结温度降低至1300°C以下并优选约1250°C的温度对于该种熟料类型的安全和稳定的生产来说将代表显著的技术突破。

[0012] 由文献已知CSA熟料是非常软/易碎的和由此容易研磨。然而实际的情况复杂得多。存在非常软的 C_4A_3S 和 C_5S_2 级分(fractions)以及非常硬的 C_2S 和可能的 C_4AF 。这些相的组合存在通常导致所述软矿物强烈的过度研磨和所述硬矿物在粗级分中富集。这甚至更成问题,因为 C_4A_3S 是非常反应性的相和尤其是如果过度研磨的话,关于例如间隔时间和凝固(set)水泥失去很多可加工性。相反, C_2S 和 C_4AF 证明具有低的反应性和如果以粗的状态存在则对于至少水化的前28天是小得多的反应性的或甚至几乎为惰性的。该两个相在某些水泥中可补足多达80重量%的熟料。因此,应当避免粗(相)例如 C_2S 的存在,因为需要高的反应性以实现关于例如强度发展的足够的水泥性能。

[0013] 熔体的形成是为至少部分地克服可磨性差异问题的一个关键方面。如果理想地以足够的速度形成足够的液相,则实现良好成粒和熟料矿物形成。在较低的温度下也可以实现例如 C_5S_2 的相稳定(通过降低燃烧温度和/或将杂质离子结合在晶格内),因为在冷却后所有矿物被包埋在硬化的基质中。此外,当实现更加一致的材料硬度并且减少或者甚至完全避免研磨工艺过程中散装材料的分离时,研磨助剂的性能(efficiency)可以提高。此外,可特别地为例如铁和/或ternesite含量低或高的熟料选择研磨助剂。

[0014] 更一致的材料硬度由冷却之后在之前的液相的硬化的基质内几乎所有熟料矿物的一致包埋产生。

[0015] US 2007/0266903 A1描述了使用矿化剂,主要是硼砂和氟化钙,用于生产具有下列矿物组成的BCSAF熟料:5–25 % $C_2A_xF_{(1-x)}$ 、15–35 % C_4A_3S 、40–75 % C_2S (其中至少50%为 α)和总计0.01–10 %的次生相。

[0016] EP 2 105 419 A1描述了基于水溶性钙盐和链烷醇胺的添加剂化合物作为研磨助剂以及用于具有下列矿物组成的BCSAF熟料的性能增强剂(performance enhancing agent):5-25 % $C_2A_xF_{(1-x)}$ 、15-35 % C_4A_3S 、40-75 % C_2S (其中至少50%为 α)和总计0.01-10%的次生相。

[0017] 文章“Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes”, Chen等人, Cement & Concrete Composites 33 (2011), 261-266报道了成功使用含有16652 ppm Cu的电镀污泥作为用于以实验室规模生产富贝利特的OPC(BRC)的主要原料。

[0018] 文章“Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production”, Shih 等人, Cement and Concrete Research 35 (2005), 2110-2115也报道了成功使用含有20000至甚至50000 ppm Cu的含重金属的污泥作为用于以实验室规模生产OPC的原料。

[0019] Engelsen在日期为2007年6月7日的“Effect of mineralizers in cement production”, SINTEF REPORT No SBF BK A07021中描述了使用CuO作为用于OPC生产的矿化剂。

[0020] 文章“Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production”, Wu等人, Waste Management (2011), doi:10.1016/j.wasman.2011.04.022报道了使用城市固体废弃物焚烧飞灰(除若干其它痕量元素外还含有1122 ppm Cu)用于生产富 C_4A_3S 的硫铝酸盐水泥(CSA)熟料。没有描述铜的作用。

[0021] 关于使用铜/带有铜的物质/材料或玻璃粉/废弃物或其组合作为矿化剂/熔剂用于生产硫铝酸钙(贝利特、ternesite、铁酸盐)水泥熟料的信息或对熟料矿物学的有利作用(例如优选形成立方的富铁ye'elinite、ternesite的稳定等)、熔体形成或熟料成粒行为和可磨性都没有提到。

[0022] 本发明的一个目的是生产硫铝酸钙(贝利特、铁酸盐、ternesite)水泥的熟料,其在1300 °C以下,优选 ≤ 1250 °C的温度下就已经具有改善的熟料成粒、(一致的)可磨性和熟料组成。

[0023] 令人惊讶地发现,就减少/避免非期望相(例如钙铝黄长石)并且形成预期的熟料相而言,含铜材料以及玻璃粉优选硼硅酸盐和/或富碱玻璃显著地改善了(i)在约1200 °C的温度下就已经形成液相,(ii)形成高度反应性的立方 C_4A_3S 同质多象变体以及进一步促进铁(部分替代Al)在 C_4A_3S 晶格内的结合和(iii)熟料形成。

[0024] 因此上述目的通过用于生产硫铝酸钙(贝利特、铁酸盐、ternesite)熟料的方法得以解决,所述方法包括下列步骤:- 提供生料,其包含至少CaO、 Al_2O_3 、 SO_3 和如果需要的话 SiO_2 和 Fe_2O_3 源, - 在窑内在范围为1100-1350 °C,优选1200-1300°C的温度下烧结所述生料以提供熟料,和-冷却所述熟料,其中在烧结之前或在烧结过程中加入至少一种含铜化合物和/或玻璃粉。

[0025] 优选地所述生料由提供按照氧化物计算下列量的组分的原料制成: CaO:35-65重量%,优选40-50重量%,最优选45-55重量%; Al_2O_3 :7-45重量%,优选10-35重量%,最优选15-25重量%; SO_3 :5-25重量%,优选7-20重量%,最优选8-15重量%; SiO_2 0-28重量%,优选5-25重量%,最优选15-20重量%; Fe_2O_3 0-30重量%,优选3-20重量%,最优选5-15重量%,其中包括

上文未列出的那些在内的存在的全部组分合计为100%。

[0026] 熟料的冷却可以以已知的方式快速或缓慢地发生。通常应用在空气中的快速冷却。但是已知和对于一些熟料会有利的是在特定的温度范围内应用缓慢冷却。由此,可以增加期望的相的含量和非期望的相可以转化为期望的相像例如 C_5S_2 和/或 $C_4A_3-xF_x$ 。

[0027] 含铜化合物和/或玻璃粉充当熔剂/矿化剂。它可以加到生料中,例如加到原料中,由此原料和熔剂/矿化剂一起研磨,或者在原料研磨之后加到在进料部分或在预热器中的生料中。通过加入原料中所述熔剂/矿化剂可以与生料一起直接均质化。或者,所述熔剂/矿化剂可以在加工过程中例如经由窑入口的进料、通过燃烧器的注射(inject)或在直至烧结区的任何其它合适的点作为粉末或粉砂加入到砂状级分中。

[0028] 术语“含铜化合物”是指含有铜金属、铜离子或化学结合的铜的任何材料。所述含铜化合物优选选自Cu金属、CuO、Cu₂O、CuS、Cu₂S、CuSO₄、CuCO₃、CuCO₃·Cu(OH)₂和Cu(OH)₂和含铜或氧化铜的工业副产物以及所提及的化合物中的两种或更多种的混合物。含铜或氧化铜的工业(副)产物是例如炉渣和灰分(例如废弃物焚烧)、铜合金(例如从镀金金属至锰青铜)、灰烬或矿石(残渣)。这些可以含有相对高的Cu量或仅少量。优选地,这些化合物应当含有超过500 ppm Cu,尤其是超过1000 ppm Cu,最优选超过2000 ppm Cu。

[0029] 在根据本发明的方法中加入的含铜化合物的量相对于生料的总重量按照Cu计算,通常为0.1-5重量%,优选0.3-3重量%和最优选为0.5-2重量%。

[0030] 对于Cu金属和具有高的Cu量的化合物如CuO、Cu₂O、CuS、Cu₂S、CuSO₄、CuCO₃、CuCO₃·Cu(OH)₂、Cu(OH)₂和富Cu的工业(副)产物像例如铜合金,所得的加入的化合物的绝对量为零点几至百分之几。含有低的Cu量的化合物像例如炉渣或灰分的典型的添加范围为最多50重量%。

[0031] 所述玻璃粉优选为硼硅酸盐玻璃或富碱玻璃。可以使用窗玻璃、硼硅酸盐玻璃和其它玻璃废弃物。所述玻璃可由下列组成:

[0032] -SiO₂ 35-85 %,通常为40-80 %

[0033] -CaO 0-30 %,通常为7-20 %

[0034] -Na₂O 0-20 %,通常为4-15 %

[0035] -B₂O₃ 0-20 %,通常为10-15 %

[0036] -Al₂O₃ 0.1-10 %,通常为0.5-5 %

[0037] -K₂O 0-8 %,通常为0.1-2 %

[0038] -MgO 0-10 %,通常为0.1-5 %

[0039] -Fe₂O₃ 0-1 %,通常为0.01-0.2 %

[0040] -SO₃ 0-1 %,通常为0.01-0.2 %

[0041] -其它0-5 %,通常为0.1-2 %。

[0042] 所述玻璃粉相对于生料的总重量,以范围为0.1-5重量%,优选1-4重量%和最优选1.5-3重量%的量使用。

[0043] 有利的是当生料中存在另外的一种或更多种微量元素时,优选与熔剂/矿化剂一起加入。这些元素优选选自Zn、Ti、Mn、Ba、Sr、V、Cr、Co、Ni、P、氟化物、氯化物及其混合物。通常它们将作为ZnO、TiO₂、MnO、BaO、SrO、VO、CrO、CoO、NiO、P₂O₅、CaF₂、CaCl₂、FeCl₃及其混合物加入。所述元素也可以以例如灰分、炉渣(例如铜或磷炉渣)、合金、红泥或其它工业副产物

和残渣的形式加入。分别按照氧化物或钙盐计算,相对于生料的总重量,它们可以0.1-5重量%,优选0.5-3重量%和最优选为1-2重量%的量加入。

[0044] 平均粒度范围为0.01 -10 mm,优选0.1-5 mm和最优选0.5-2 mm的粗的铁源/铁矿石与熔剂/矿化剂的组合添加导致更进一步改善的熔体形成和成粒行为。所述材料可以预均质化或单独加入到生料中。作为一个优选的实施方案,在(高温)加工过程中至少加入所述粗的铁源/铁矿石,例如经由窑入口直接进料到窑中。

[0045] 本发明有利于富贝利特和贫贝利特的以及具有不同量的铝酸盐和铁酸盐的所有种类的硫铝酸钙水泥。

[0046] 所述硫铝酸钙熟料通常包含10-100 %重量%,优选20-80 %重量%和最优选25-50 %重量%的 $C_4A_{3-x}F_x$,其中x在0-2的范围内,优选在0.05-1的范围内和最优选在0.1-0.6的范围内,0-70重量%,优选10-60重量%,最优选为20-50重量%的 C_2S ,0 - 30重量%,优选1-15重量%和最优选3-10重量%的铝酸盐,0 - 30重量%,优选3-25重量%和最优选5-15重量%的铁酸盐,0-30重量%,优选3-25重量%和最优选5-15重量%的ternesite,0 - 30重量%硫酸钙和最多达20 重量%的次生相,全部相对于所述熟料的总重量。通常和优选地,所述熟料不包含大量的阿里特 C_3S ,如小于10重量%,或小于5重量%或小于1重量%。所述硫铝酸钙水泥通常包含相同的相,然而,在几乎不存在或不存在硫酸钙的情况下,加入该相,使得在CSA水泥中的硫酸钙的含量在CSA水泥的1-30重量%的范围内,优选在CSA水泥的5-25重量%的范围内和最优选在CSA水泥的8-20重量%的范围内。

[0047] 根据本发明得到的熟料可以类似于已知的熟料地进一步加工,以形成水泥或粘合剂混合物。在加入或不加入其它物质的情况下通过研磨熟料得到水泥。通常,当熟料中硫酸钙的含量不如期望时,在研磨之前或研磨过程中将其加入。也可以在研磨之后加入。

[0048] 根据通过激光粒度测量法测定的粒度分布,通过研磨根据本发明制成的熟料得到的硫铝酸钙水泥优选具有 $d_{90} \leq 90 \mu m$,优选 $d_{90} \leq 60 \mu m$ 和最优选 $d_{90} \leq 40 \mu m$ 的细度。Rosin Rammler参数(斜率) n 可以优选在0.7到1.5的范围内变化,尤其是在0.8到1.3的范围内变化和和最优选在0.9到1.15的范围内变化。

[0049] 在根据本发明的方法制成的熟料的研磨过程中优选使用研磨助剂。当实现更加一致的材料硬度并且减少或者甚至完全避免研磨工艺过程中散装材料的可能的分离时,研磨助剂的性能可以提高。此外,可特别地为例如铁和/或ternesite含量低或高的熟料选择研磨助剂。

[0050] 优选的研磨助剂是:链醇胺像例如单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)或三异丙醇胺(TIPA)、糖和糖衍生物、二醇类像例如单乙二醇或二乙二醇、羧酸像例如葡萄糖酸钠、油酸、磺酸或(木质素)磺酸盐((lingo) sulphonate)。典型的用量范围相对于熟料的重量为0.01重量%-1.5重量%,优选0.02重量%-0.5重量%。

[0051] 发现用根据本发明的方法生产的熟料具有减小的硬度梯度和这改善了可磨性。此外,在约1200°C的低温下以及在1250°C下已经观察到显著促进的液相形成、改善的熟料矿物学,这允许独特的相组成/组合。根据本发明生产的熟料由于促进的液相形成还具有在1300°C以下的温度下已经改善的成粒。

[0052] 由此,本发明还涉及根据所描述的方法可获得的熟料并且涉及由该硫铝酸钙(贝利特、铁酸盐、ternesite)熟料生产的水泥和粘合剂。

[0053] 如对于现有技术CSA水泥和粘合剂已知的,其它可能的物质是例如被加入到水泥/粘合剂中还被加入到混凝土和砂浆中的掺和物。典型的有用的掺和物/促进剂是:硝酸钙和/或亚硝酸钙、CaO、Ca(OH)₂、CaCl₂、Al₂(SO₄)₃、KOH、K₂SO₄、K₂Ca₂(SO₄)₃、K₂CO₃、NaOH、Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaNO₃、LiOH、LiCl、Li₂CO₃、K₂Mg₂(SO₄)₃、MgCl₂、MgSO₄。

[0054] 所述粘合剂可以进一步含有量范围为10-90重量%的补充性胶凝(supplementary cementitious)材料。所述补充性胶凝材料选自潜在水硬性材料和/或天然或人造火山灰材料,优选但并非排它地选自潜在水硬性炉渣像例如研磨成粒的高炉炉渣、C型和/或F型飞灰、煅烧粘土或页岩、粗面凝灰岩、砖灰(brick-dust)、人造玻璃、硅粉和富含二氧化硅的燃烧有机物残渣,如稻壳灰,或它们的混合物。

[0055] 根据本发明的水泥和粘合剂可用于作用于混凝土、砂浆等的粘合剂和还在建筑化学混合物如灰泥、地台砂浆底层(floor screed)、瓷砖胶粘剂等中作为粘合剂。可以与已知的CSA水泥同样的方式使用,由此它提供了改善的相组成和所得反应性和/或由于改善的能量利用而减小了环境影响。

[0056] 本发明将参考下列实施例进一步进行说明,但并不局限于所描述的具体实施方案的范围。如果没有另外说明,以%或分数计的任何量是以重量计且如有质疑,所述重量参考所涉及的组合物/混合物的总重量。

[0057] 本发明进一步包括不互相排斥的所描述的特征且尤其是优选的特征的所有组合。与数值有关的表征如“约”、“大约”和类似的表述是指包括更高和更低至多10%的值,优选更高和更低至多5%的值,并且在任何情况下,至少更高和更低至多1%的值,其中确切的值是最优选的值或极限。

[0058] 实施例1

[0059] 由38.6%石灰石、33.6%炉渣、13.3%无水石膏、9.9% Al(OH)₃(Merck,分析纯)和4.6%铁矿石制备生料。原料的组成列于表2中,包括在1050℃下的烧减量(loi)。将所述生料分成5个样品A-E,其中制成样品A-C用于比较和样品D和E为根据本发明的。样品A不包含熔剂/矿化剂,B包含0.5重量% CaF₂(0.5 g / 100 g原料混合物),C包含1.0重量% 硼砂(1 g / 100 g),D包含0.5重量% CuO(0.5 g / 100 g)和E包含2.0重量%典型的碱石灰玻璃粉(alkali-lime glass powder)(GP)(2 g / 100 g)。

[0060] 表 2:

		石灰石	炉渣	无水石膏	铁矿石
[0061]	loss 1050 °C	43.12	1.30	4.65	1.97
	SiO ₂	1.73	34.97	2.95	2.58
	Al ₂ O ₃	0.28	11.42	0.78	0.69
	TiO ₂	0.01	1.11	0.03	0.03
	MnO	0.01	0.27	0.01	0.04
	Fe ₂ O ₃	0.12	0.46	0.31	89.72
	CaO	54.25	41.64	37.60	0.48
	MgO	0.3	5.72	1.95	0.34
	K ₂ O	0.05	0.48	0.20	0.06
	Na ₂ O	0	0.08	0.03	0.00
	SO ₃	0.02	3.04	50.50	0.36
	P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.00	0.02

[0062] 所述生料在约30分钟期间由20°C加热到预期的温度并烧结1小时,接着在空气中快速冷却。样品D仅在1200和1250 °C下烧结,因为它是在1200 °C下已经强烈熔融和在1250 °C下几乎完全熔融的唯一的材料。比较熟料A-C和根据本发明的熟料D和E的矿物学相组成在表3中示出,以重量%表示的所有量相对于总的熟料重量。

[0063] 表3

[0064]

样品	A	B	C	D	E
加入的熔剂	无	CaF ₂	硼砂	CuO	GP
烧结温度	1250 °C	1250 °C	1250 °C	1200 °C	1250 °C
C ₄ A ₃ S-o	12.8 %	13.0	11.8	11.4	11.0
C ₄ A ₃ S-c	7.2 %	6.1	10.2	8.5	9.8
Σ C ₄ A ₃ S	20.0 %	19.1 %	22.0 %	19.9 %	20.8 %
α-C ₂ S	1.3 %	1.4 %	50.6 %	1.9 %	4.6 %
β-C ₂ S	52.7 %	46.3 %	3.2 %	41.6 %	48.3 %
γ-C ₂ S	--	--	--	--	--
C ₄ AF	10.4 %	14.2 %	7.1 %	11.2 %	8.1 %
C ₂ F	5.5 %	3.1 %	5.4 %	3.2 %	5.1 %
其它	--	7.3 % 硅磷灰石	--	7.7 % C ₅ S ₂ S	--
次生	10.1 %	8.6 %	11.7	14.5 %	13.1 %
烧结温度	1300 °C	1300 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C
C ₄ A ₃ S-o	11.9 %	13.3	12.0	12.0	11.2
C ₄ A ₃ S-c	8.7 %	6.3	10.0	8.6	10.7
Σ C ₄ A ₃ S	20.6 %	22.0 %	22.0	20.6 %	21.9 %
α-C ₂ S	2.1 %	38.5 %	38.4	3.0 %	5.0 %
β-C ₂ S	53.6 %	11.1 %	11.1	47.2 %	49.7 %
γ-C ₂ S	--	1.5 %	1.5	--	--
C ₄ AF	14.0 %	11.7 %	11.7	14.1 %	9.5 %
C ₂ F	2.5 %	3.6 %	3.6	2.8 %	3.2 %
其它	--	--	--	--	--
次生	7.2 %	11.6 %	11.7	12.3 %	10.7 %

[0065] 得到的熟料样品A-E的照片示于图1和2中。在1250 °C下生产的没有添加熔剂/矿化剂的比较样品A是软的且易碎的,在1300 °C下生产的样品A是固态的且部分熔融。在1250 °C下生产的用CaF₂制成的比较样品为固态的且部分熔融,在1300 °C下生产的用CaF₂制成的样品是硬的且完全熔融。在1250 °C下以及在1300 °C下生产的用硼砂制成的比较样品在冷却过程中已经分解。令人惊讶地发现,在1200 °C下生产的用CuO制成的样品非常硬且部分熔

融,在仅1250 °C下生产的用CuO制成的样品非常硬且几乎完全熔融。同样地,在1250°C下生产的用碱石灰玻璃粉制成的样品是硬的,在1300°C下制成的样品是硬的且部分熔融。

[0066] 由表3和图1与2可以看出,CuO允许烧结温度显著降低,其使得另一期望的反应性熟料相即:ternesite能够稳定。在1200 °C下已经实现显著的熔体形成和在1250 °C下甚至更加明显。使用2重量%粉末形式的典型的碱石灰窗玻璃可测定程度地促进了 $C_4A_3F_x$ 与 $\alpha-C_2S$ 的形成。此外,可以看出,与具有硼砂的系统可比拟的,玻璃粉的添加强烈地和CuO的添加略微地促进立方富铁 $C_4A_3-xF_x$ 的形成/稳定并且还导致伴随降低的铁酸盐含量的略微更高的总的ye' elimite含量。与空白样品相比,样品E观察到熟料硬度的略微增加。CaF₂的添加导致非期望的惰性相即硅磷灰石至高达1250°C的稳定。硼砂的添加在所有的温度下都导致所形成的熟料颗粒的非期望的分解,还导致 $\alpha-C_2S$ 的显著稳定。

[0067] 实施例2

[0068] 由36.3 %石灰石、18.6 %无水石膏、41.5 % Al(OH)₃(Merck,分析纯)和3.6 %铁矿石制备生料,组成如表2中。将所述生料分成3个样品(F-H),其中样品F用于比较和样品G与H根据本发明。样品F包含0.5 % CaF₂ (0.5 g / 100 g原料混合物),G包含2.0 %典型的碱石灰玻璃粉(GP) (2 g / 100 g)和H包含0.5 % CuO (0.5 g / 100 g)。所述生料在约30分钟期间由20°C加热到预期的温度并烧结1小时接着在空气中快速冷却。比较熟料F和根据本发明的熟料G与H的矿物学相组成在表4中示出。得到的熟料样品的照片示于图3中。在1250°C下生产的用CaF₂制成的样品F是软的和在1300 °C下是硬的且部分熔融。在1256°C下生产的用碱石灰玻璃粉制成的比较样品G是硬的,在1300°C下制成的所述样品是硬的且部分熔融。在1250°C下以及在1300°C下生产的用CuO制成的样品H是非常硬的且部分熔融。CuO以及玻璃粉证明对于几乎不含硅酸盐的熟料的熔结也具有有利的作用。

[0069] 表4

[0070]

样品	F	G	H
加入的熔剂	CaF ₂	玻璃粉	CuO
烧结温度	1250 °C	1250 °C	1250 °C
C ₄ A ₃ S-o	56.5 %	53.2 %	56.0 %
C ₄ A ₃ S-c	15.7 %	23.2 %	17.7 %
Σ C ₄ A ₃ S	72.2 %	76.4 %	73.7 %
α-C ₂ S	--	--	--
β-C ₂ S	1.7 %	6.8 %	--
C ₃ AF	12.2 %	8.4 %	14.8 %
C ₂ F	1.7 %	0.9 %	--
次生	12.2 %	7.5 %	11.5 %
烧结温度	1300 °C	1300 °C	1300 °C
C ₄ A ₃ S-o	58.8 %	46.6 %	56.6 %
C ₄ A ₃ S-c	15.8 %	28.7 %	19.6 %
Σ C ₄ A ₃ S	74.6 %	75.3 %	76.2 %
α-C ₂ S	--	--	--
β-C ₂ S	--	7.6 %	--
C ₃ AF	12.7 %	9.1 %	14.8 %
C ₂ F	2.1 %	--	--
次生	10.6 %	8.1 %	9.0 %

[0071] 由表4可以看出矿物学组成通过加入根据本发明的熔剂/矿化剂显著改善。与实施例1类似,观察到立方的富铁C₄A_{3-x}F_xS的形成/稳定和略微更高的总ye' elimite含量。

[0072] 实施例3

[0073] 由38.6 %石灰石、33.6 %炉渣、13.3 %无水石膏、9.9 % Al(OH)₃(Merck,分析纯)和4.6 %铁矿石制备生料。原料的组成列于表2中,包括在1050 °C下的烧失量(loi)。将所述生料分成4个样品I-L。样品I包含各0.5重量%CuO和CaF₂ (0.5 g / 100 g原料混合物),J包含2.0重量%玻璃粉(2 g / 100 g)和0.5重量%CaF₂,K包含0.5重量% CuO和0.5重量%TiO₂(各0.5 g/100 g)和L包含0.5重量% CuO和0.5重量% ZnO(各0.5 g / 100 g)。所述熟料的矿物学相组成在表5中示出。

[0074] 表5

[0075]

样品	I	J	K	L
加入的熔剂	CuO + CaF ₂	玻璃粉 + CaF ₂	CuO + TiO ₂	CuO + ZnO
烧结温度	1200 °C	1250 °C	1250 °C	1250 °C
C ₃ A ₂ S ₀	11.2	10.1	11.1	12.1
C ₃ A ₂ S _{0c}	8.7	8.5	9.0	7.6
Σ C ₃ A ₂ S	19.9	18.6	20.1	19.7
α-C ₂ S	1.6	3.0	--	--
β-C ₂ S	39.4	47.0	55.1	56.2
C ₄ AF	11.4	14.9	13.0	12.9
C ₂ F	3.8	--	1.3	2.9
其它	7.4 硅磷灰石 2.7 C ₂ S ₂ S	5.4 硅磷灰石 1.5 C ₂ S ₂ S, 1.1 C ₁₂ A ₇		
次生	13.8	8.5	10.5	8.3
烧结温度	1250 °C	1300 °C	1300 °C	1300 °C
C ₃ A ₂ S ₀	12.5	10.3	10.4	10.5
C ₃ A ₂ S _{0c}	7.9	9.4	8.8	7.6
Σ C ₃ A ₂ S	20.4	19.7	19.2	18.1
α-C ₂ S	2.3	1.3	1.5	2.1
β-C ₂ S	42.4	49.1	52.6	51.1
C ₄ AF	13.2	16.4	13.4	15.5
C ₂ F	3.6	--	4.0	3.3
其它	7.0 硅磷灰石 1.1 C ₂ S ₂ S	4.3 硅磷灰石 0.6 C ₁₂ A ₇		
次生	10.0	8.6	9.3	9.9

[0076] 得到的熟料样品I-L的照片示于图4中。所有样品已经在1250 °C下 (J-L) 和甚至在1200 °C 下 (I) 显示出强烈的液相形成。所有样品都是(非常)硬的且部分熔融。在1300 °C 下 (J-L) 和1250 °C (I) 下所有样品都非常硬且完全熔融。

[0077] 由表5可以看出矿物学组成与实施例1的结果可比拟。与实施例1中得到的结果相比,观察到在1250 °C下略微改善的C₄AF的形成和在1300 °C下的强烈促进。该观察与图4中示出的增加的液相形成相关良好。

[0078] 这些结果证明根据本发明的增强的熔体形成和使熟料能够成粒。

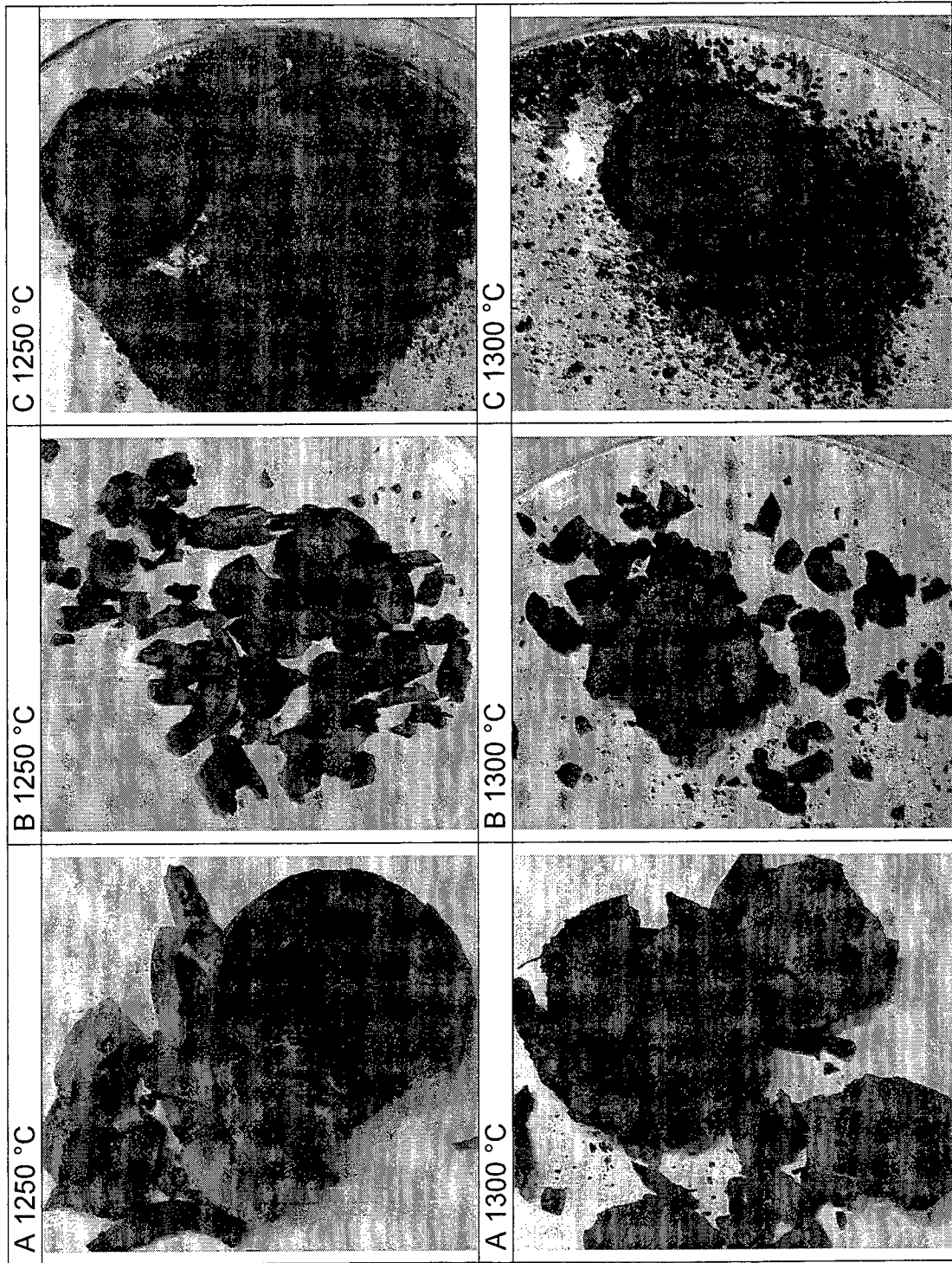


图 1

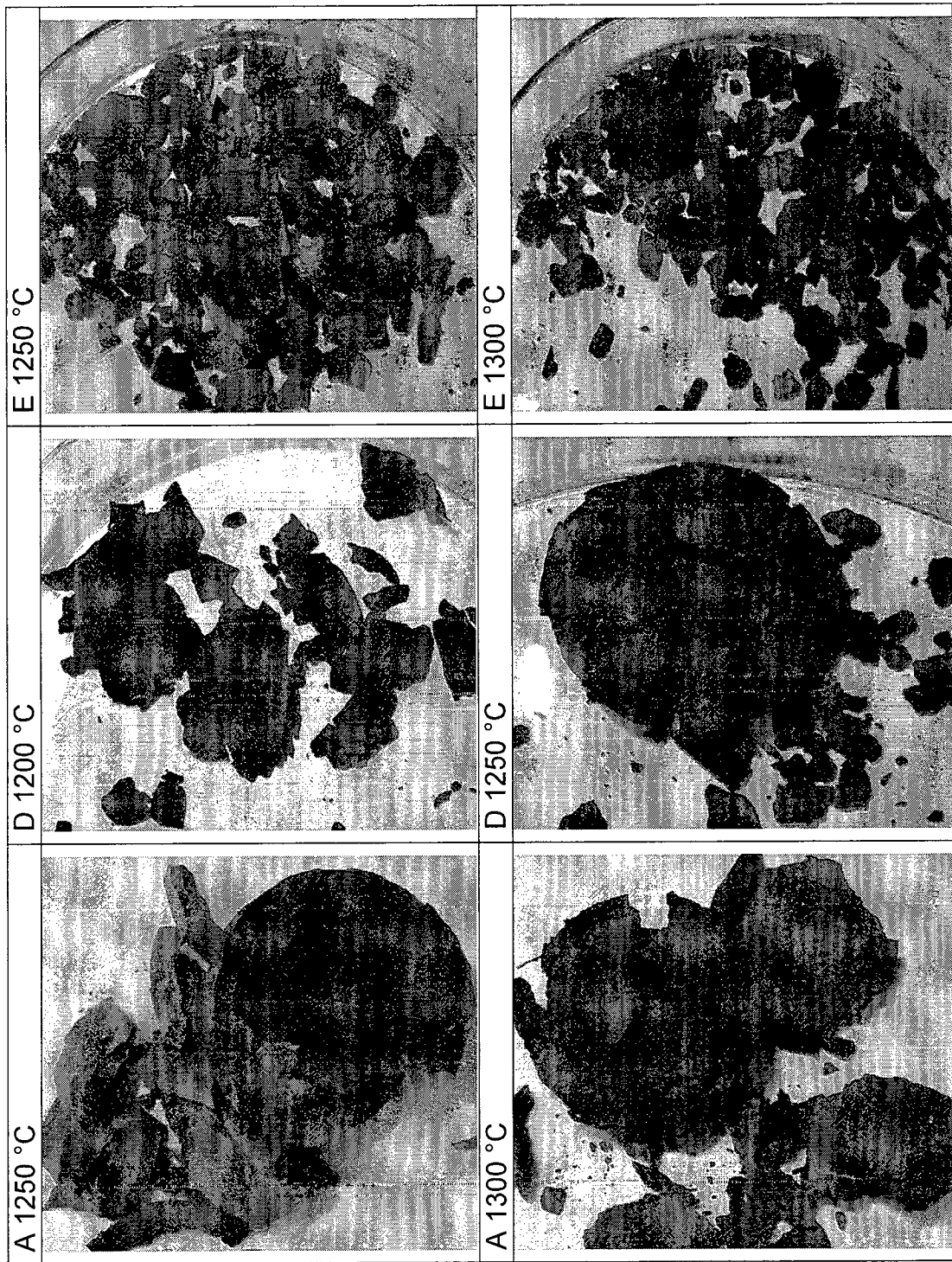


图 2

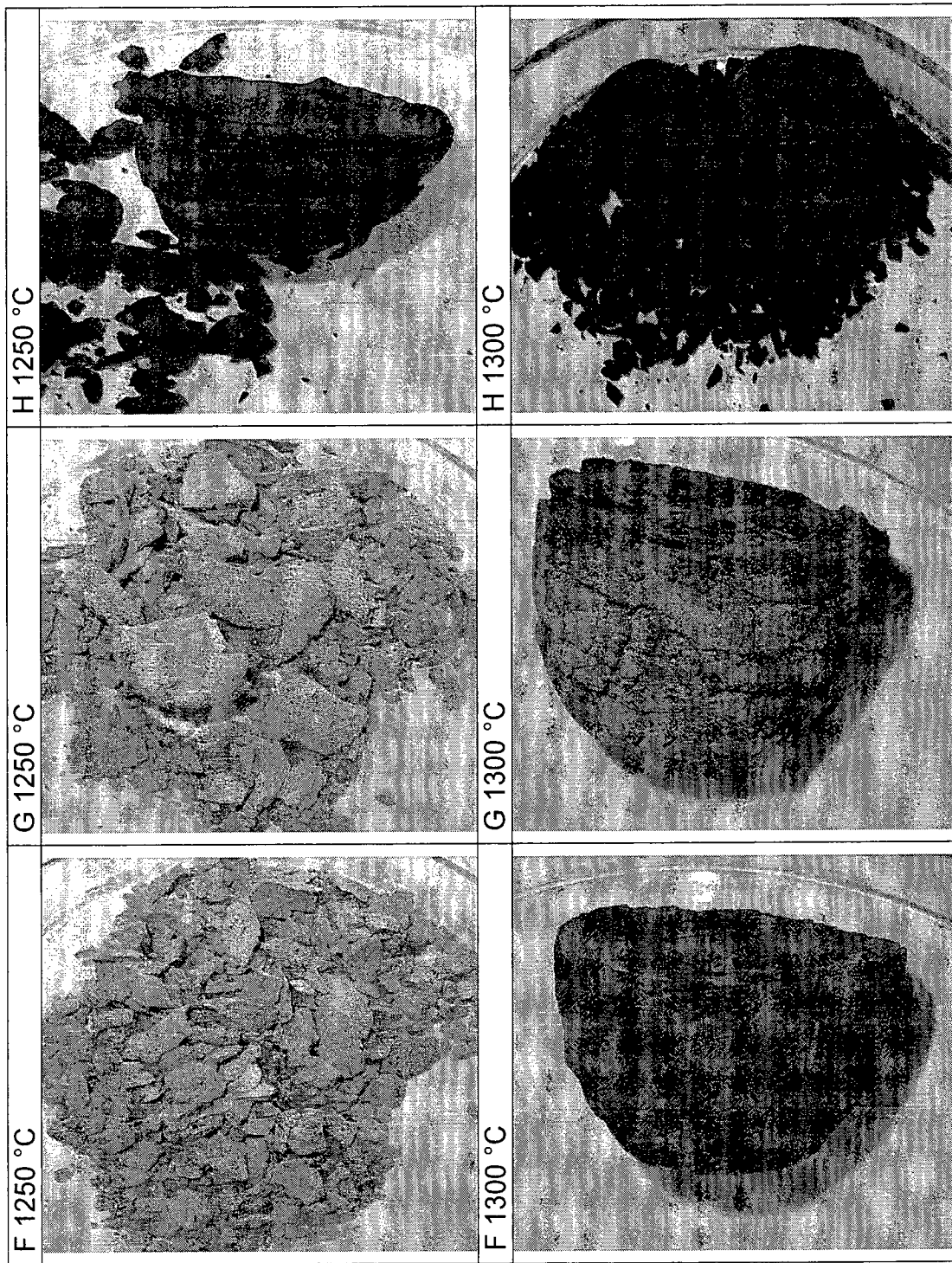


图 3

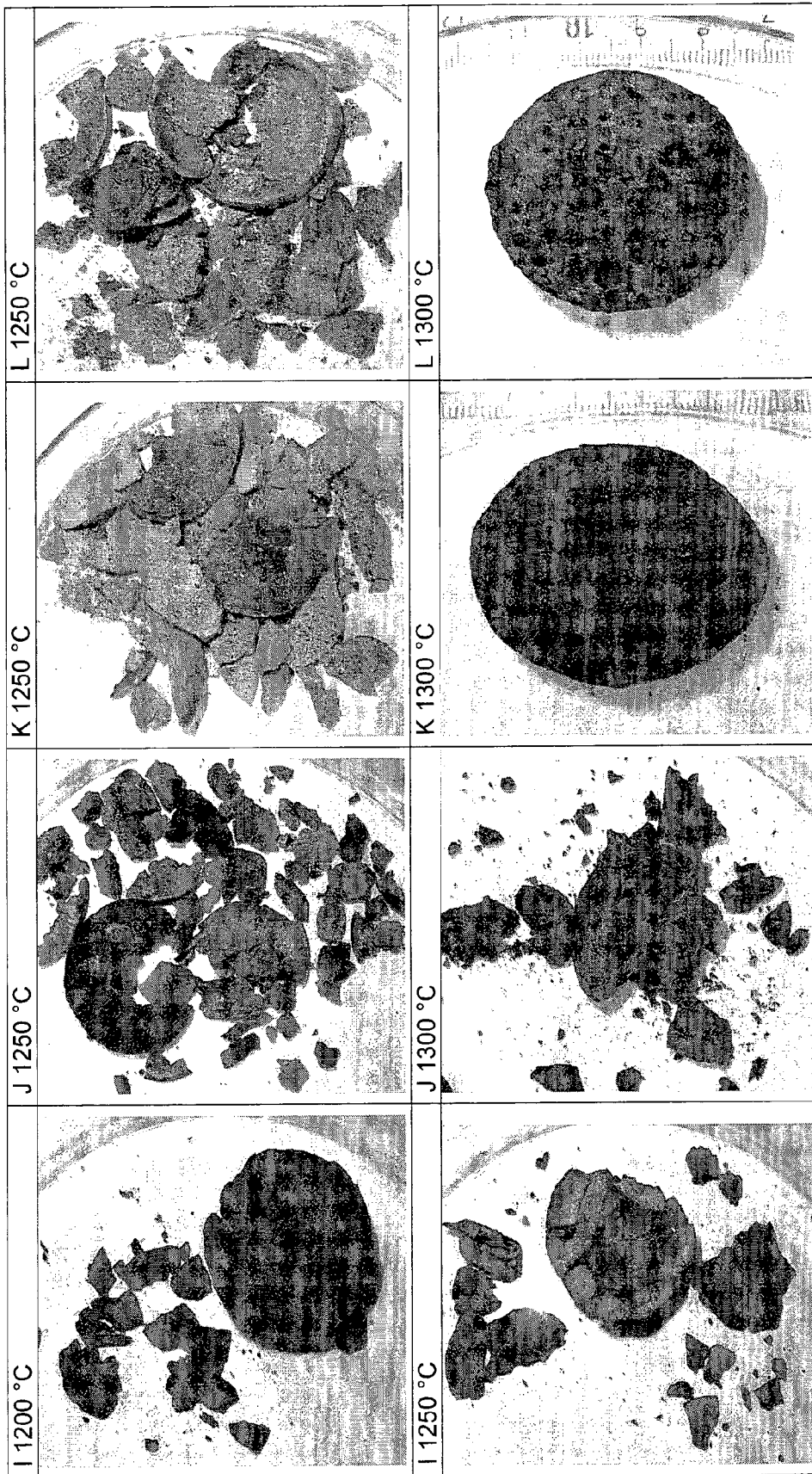


图 4