



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113683386 B

(45) 授权公告日 2022.10.14

(21) 申请号 202110811427.X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2021.07.19

CN 112390583 A, 2021.02.23

CN 112661466 A, 2021.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113683386 A

审查员 万红波

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 梁政

地址 010000 内蒙古自治区呼和浩特市新城区艺术厅南街建设厅宿舍4号楼2单元13号

(72) 发明人 梁政

(74) 专利代理机构 青岛恒昇众力知识产权代理

事务所(普通合伙) 37332

专利代理师 苏友娟

(51) Int. Cl.

C04B 28/34 (2006.01)

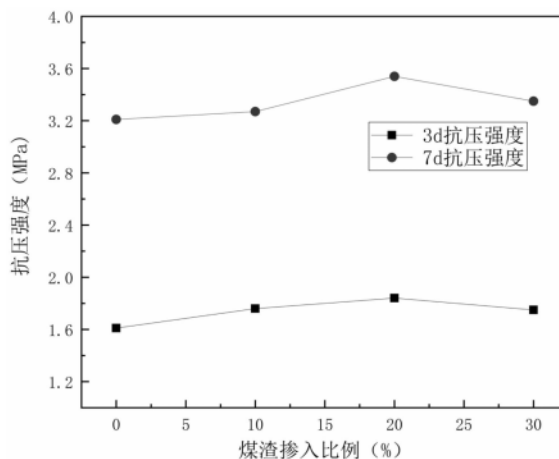
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种粉煤灰-煤渣胶凝材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种粉煤灰-煤渣胶凝材料及其制备方法,其中制备方法包括如下步骤:S1.将粉煤灰、煤渣、水泥和缓凝剂混合搅拌均匀,形成混合物;S2.将甲基丙烯酸甲酯、十二烷基苯磺酸钠和水混合,制成水乳液;S3.将S2的水乳液与S1的混合物混合搅拌,制成浆体的粉煤灰-煤渣胶凝材料。还可以进一步包括S4.将S3的浆体注入模具中,然后振实,静置成型,脱模,之后再密封养护,最后自然放置,得到固化的粉煤灰-煤渣胶凝材料。本发明将粉煤灰、煤渣制备成高性能的胶凝材料,从而资源化利用大量固体废物粉煤灰和煤渣,绿色环保。



1. 一种粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 将粉煤灰、煤渣、水泥和缓凝剂混合搅拌均匀,形成混合物;所述水泥为磷酸镁水泥;所述缓凝剂为硼砂;以混合物的总重量为基准,粉煤灰、煤渣、水泥和缓凝剂的重量百分比为:磷酸镁水泥掺量19%、缓凝剂掺量1%、粉煤灰掺量60%和煤渣掺量20%;

S2. 将甲基丙烯酸甲酯、十二烷基苯磺酸钠和水混合,制成水乳液;以水乳液的总重量为基准,甲基丙烯酸甲酯用量30wt%-40wt%、十二烷基苯磺酸钠30wt%-40wt%和水用量30wt%-40wt%;

S3. 将S2的水乳液与S1的混合物混合搅拌,S2中的水乳液与S1中的混合物的混合重量比为0.16-0.2:1;制成浆体的粉煤灰-煤渣胶凝材料。

2. 根据权利要求1所述的粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,还包括:

S4. 将S3的浆体注入模具中,然后振实,静置成型,脱模,之后再密封养护,最后自然放置,得到固化的粉煤灰-煤渣胶凝材料。

3. 根据权利要求2所述的粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,S4中,密封养护24-72h。

4. 根据权利要求1所述的粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法,其特征在于,S1中,将粉煤灰、煤渣和水泥混合搅拌1-5min。

5. 一种粉煤灰-煤渣胶凝材料,其特征在于,其是由权利要求1-4任一所述的粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法制得的。

## 一种粉煤灰-煤渣胶凝材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,具体涉及一种粉煤灰-煤渣胶凝材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 粉煤灰和煤渣都是火力发电厂燃煤产生的主要固体废渣。粉煤灰被收尘器收集,而煤渣是从底部排出。我国是消耗煤炭资源大国,2020年煤炭消费量同比增长0.6%,占能源消费总量的56.8%。现在,煤渣的利用率相对较低,主要用于水泥、混凝土等方面,在制砖、路基垫层也少有利用。煤渣如果能充分利用,可以减缓其堆积弃置,减少占用土地和含硫气体对大气环境的污染,甚至会自燃起火。但煤渣在水泥混凝土使用方面,还远不如粉煤灰。在美国,粉煤灰主要用于混凝土相关方面,利用率可达到一半左右,煤渣在各个方面都利用极少,只有粉煤灰的五分之一。我国也只是一小部分水泥生产企业使用煤渣作为水泥浆混合原料,煤渣在各种工程中应用的报道也少有。

[0003] 煤渣,又称炉渣。煤渣主要来源于发电厂、工业和锅炉等燃煤产生。粉煤灰与煤渣都是燃煤产生的固体废物。现在,炉渣的使用率还普遍偏低,一般应用于制砖和铺路。一般煤渣的化学成分如下表1所示。其矿物组成主要为:钙长石、石英、磁铁矿和黄铁矿、大量的含硅玻璃和活性 $\text{SiO}_2$ 。活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在潜在的火山灰活性,可作为水泥矿物掺合料。

[0004] 表1煤渣主要化学成分

化学名称	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	其他 (Mg、S、C 等)
百分含量 (wt%)	40-50	30-35	4-20	1-5	0-5

[0006] 粉煤灰是由燃料燃烧中产出的微小灰粒。粒径一般在 $1\sim 100\mu\text{m}$ ,又称烟灰。粉煤灰是煤粉进入高温炉中,在悬浮燃烧条件下经受热面吸热后冷却而形成的。由于表面张力的作用,飞灰大多数呈球状、表面光滑和微孔较小。一部分因在熔融状态下互相碰撞而粘连,成为表面粗糙、棱角较多的蜂窝状组合粒子。粉煤灰化学组成见表2。其与燃煤成分、煤粒粒度、锅炉型式、燃烧情况和收集方式等有关。

[0007] 表2粉煤灰主要化学成分

化学名称	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	其他
百分含量 (wt%)	20-60	10-50	5-20	1-20	0.5-5	0.1-5	0-5

[0009] 粉煤灰和煤渣作为燃煤主要副产物,可以当做固体废物,也可以当做一种资源。粉煤灰和煤渣有相似的化学组成和矿相,又有可以互补的性能。探讨研究粉煤灰和煤渣在胶凝体系中应用和提高胶凝体系的应用十分必要。

[0010] 绿色胶凝材料技术可以利用大量的工业固体废物,减少对自然资源的开发和利用。它可以有效地减少和减缓固体废物对环境的污染和安全风险。胶凝材料技术可以实现

产业绿色发展,对生态文明建设将起到促进作用。研究工业固体废物资源化利用和绿色胶凝材料的发展,也切合国家和地方产业政策。

### 发明内容

[0011] 有鉴于此,为解决上述技术问题,本发明的目的在于提出一种粉煤灰-煤渣胶凝材料及其制备方法,使粉煤灰-煤渣胶凝体系的各方面性能有所改善,并制成成本低廉,性能优质的胶凝材料,该制得的胶凝材料既充分利用固体废物,又减少粉煤灰、煤渣堆放和对环境造成的污染。

[0012] 所采用的技术方案为:

[0013] 本发明的一种粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0014] S1. 将粉煤灰、煤渣、水泥和缓凝剂混合搅拌均匀,形成混合物;

[0015] S2. 将甲基丙烯酸甲酯、十二烷基苯磺酸钠和水混合,制成水乳液;

[0016] S3. 将S2的水乳液与S1的混合物混合搅拌,制成浆体的粉煤灰-煤渣胶凝材料。

[0017] 进一步地,还包括:

[0018] S4. 将S3的浆体注入模具中,然后振实,静置成型,脱模,之后再密封养护,最后自然放置,得到固化的粉煤灰-煤渣胶凝材料。

[0019] 进一步地,S4中,密封养护24-72h。

[0020] 进一步地,S1中,将粉煤灰、煤渣和水泥混合搅拌1-5min。

[0021] 进一步地,S1中,所述水泥为磷酸镁水泥。

[0022] 进一步地,S1中,所述缓凝剂为硼砂。

[0023] 进一步地,S1中,以混合物的总重量为基准,粉煤灰、煤渣、水泥和缓凝剂的重量百分比为:磷酸镁水泥掺量19%、缓凝剂掺量1%、粉煤灰掺量60%和煤渣掺量20%。

[0024] 进一步地,S2中,以水乳液的总重量为基准,甲基丙烯酸甲酯用量30wt%-40wt%、十二烷基苯磺酸钠30wt%-40wt%和水用量30wt%-40wt%。

[0025] 进一步地,S3中,S2中的水乳液与S1中的混合物的混合重量比为0.16-0.2:1。

[0026] 本发明的一种粉煤灰-煤渣胶凝材料,其是由上述任一方案所述的粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法制得的。

[0027] 本发明的有益效果在于:

[0028] (1) 将粉煤灰、煤渣制备成胶凝材料,从而资源化利用大量固体废物粉煤灰和煤渣。

[0029] (2) 确定胶凝材料相对最优重量配比:磷酸镁水泥掺量为19%、缓凝剂掺量为1%、粉煤灰掺量为60%和煤渣掺量为20%。

[0030] (3) 煤渣有促进凝结特性,掺量越大促进凝结作用越强。而粉煤灰恰好相反,二者可以相互配合。

[0031] (4) 煤渣和粉煤灰复掺,可利用煤渣的高活性和粉煤灰对流动性的有利影响,制备出高性能胶凝材料。

[0032] (5) 一定量的缓凝剂对凝结时间是有利的,对抗压强度也会产生有利影响。

### 附图说明

[0033] 图1为实施例5的粉煤灰和煤渣不同用量下对胶凝材料强度的影响的实验结果图。

[0034] 图2为实施例5的不同粉煤灰和煤渣用量下对胶凝材料影响的SEM图。

### 具体实施方式

[0035] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明优选的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 实施例1

[0037] 一种粉煤灰-煤渣胶凝材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0038] S1.将粉煤灰、煤渣、磷酸镁水泥和缓凝剂混合搅拌1-5min,搅拌均匀,形成混合物;缓凝剂为硼砂。其中,以混合物的总重量为基准,粉煤灰、煤渣、水泥和缓凝剂的重量百分比为:磷酸镁水泥掺量19%、缓凝剂掺量1%、粉煤灰掺量60%和煤渣掺量20%。

[0039] S2.将甲基丙烯酸甲酯、十二烷基苯磺酸钠和水混合,制成水乳液;

[0040] S3.将S2的水乳液与S1的混合物按重量比为0.18:1混合搅拌,制成浆体的粉煤灰-煤渣胶凝材料。其中,以水乳液的总重量为基准,甲基丙烯酸甲酯用量35wt%、十二烷基苯磺酸钠35wt%和水用量30wt%。

[0041] 实施例2

[0042] 参照实施例1,与实施例1不同的是,在实施例1的基础上,还包括:

[0043] S4.将S3的浆体注入模具中,然后振实,静置成型,脱模,之后再密封养护24-72h,最后自然放置,得到固化的粉煤灰-煤渣胶凝材料。

[0044] 实施例3粉煤灰用量对流动度的影响

[0045] 参照实施例1,用单变量控制法进行试验研究粉煤灰的用量对粉煤灰-煤渣胶凝材料的性能变化的影响。下表3为粉煤灰用量从40%-80%梯度变化,其他用量固定。

[0046] 其中胶凝材料流动度的测试方法如下:

[0047] 流动度的测试方法按GB/T 2419-2005《水泥胶砂流动度测定方法》进行[,测试设备及参数:所用筒体尺寸为36mm×60mm×60mm的金属截锥圆模,将锥体放在玻璃中央,并用湿布擦拭干净。取一定量试样,按标准规定方法进行试验,为减少测试误差和提高测试的准确性,在提起圆锥圆模开始计时,任其流动30s左右,测量垂直两个方向的直径,然后取平均值,作为料浆的流动性指标,精确到mm。

[0048] 表3粉煤灰用量对流动度的影响

指标	粉煤灰用量 (wt%)				
	40	50	60 (实施例1)	70	80
流动度 (mm)	128.6	131.2	135.3	137.1	138.6.

[0050] 由上表可以看出,粉煤灰用量逐渐增加,粉煤灰-煤渣胶凝材料的流动度也随着

逐渐增加。这主要由于粉煤灰自身结构中含有大量表面光滑的球形玻璃体，表面光滑，从而达到提高浆体的流动度的目的。

[0051] 实施例4煤渣用量对流动度的影响

[0052] 参照实施例1，用单变量控制法进行研究，煤渣的用量对于粉煤灰-煤渣胶凝材料的性能的影响。胶凝材料流动度的测试方法参照实施例3。

[0053] 下表4为煤渣用量从0%-40%梯度变化，其他用量固定。

[0054] 表4煤渣用量对流动度的影响

[0055] 指标	煤渣用量 (wt%)				
	0	10	20 (实施例 1)	30	40
流动度 (mm)	138.6	137.1	135.3	131.2	128.6

[0056] 由上表可以看出，随着煤渣用量的增加，粉煤灰-煤渣胶凝材料的流动度逐渐降低。除了含碳高，还有可能是煤渣表面粗糙，摩擦力增加，使其流动度降低。

[0057] 实施例5粉煤灰和煤渣用量对强度的影响

[0058] 参照实施例2，测试粉煤灰和煤渣不同用量下对粉煤灰-煤渣胶凝材料的强度的影响。

[0059] 其中，胶凝材料力学性能(强度)的测试方法如下：

[0060] 测定养护下样品的抗压强度，按照如下方法进行详细操作：首先，将抗压夹具和加压板清理干净，将试件左端贴紧夹具的定位中心。然后开动试验机，直至试件破坏后，记录数值。仪器为：TYE-300型压力试验机。

[0061] 胶凝材料的微观测试，即扫描电镜(SEM)分析方法：

[0062] 使用欧波同有限公司生产的型号EM-30PLUS的扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)。SEM可以观察胶凝材料制备过程中微观形貌结构变化以及是否会有缝隙出现等物理变化。然后对这些信息放大、收集、再成像以达到对物质微观形貌表征的目的。采用少量样品在型号Sigma-500型的场发射扫描电子显微镜进行此实验。选取的检测参数中电压为30.0KV，最高放大倍数可放大2万倍，通过扫描电子显微镜测试样品。

[0063] 粉煤灰和煤渣不同用量参见表5。测试结果参见图1和图2。

[0064] 表5粉煤灰和煤渣不同用量下对胶凝材料强度的影响

[0065] 编号	重量百分比 (%)				水灰比
	磷酸镁水泥	粉煤灰	煤渣	缓凝剂	
1	19	80	0	1.0	0.18
2	19	70	10	1.0	0.18
3(实施例 2)	19	60	20	1.0	0.18
4	19	50	30	1.0	0.18

[0066] 备注:水灰比是指水乳液与混合物的重量比。

[0067] 从图1可以看出,煤渣用量为20%、粉煤灰为60%、磷酸镁水泥为19%和缓凝剂掺量为1%时,抗压强度最好。煤渣掺量大于20%时,抗压强度明显减小。少量掺入煤渣可以提升抗压强度,并非越多越强。

[0068] 从图2可以看出,煤渣掺量很小甚至不掺时,有较大的缝隙。随着煤渣掺量的增加,缝隙变小,抗压强度在增加。当煤渣掺量大于20%时,缝隙被填满,而且生成了许多晶体。因此抗压强度开始减小。

[0069] 另外,一定量的缓凝剂对凝结时间是有利的,对抗压强度也会产生有利影响。胶凝材料的凝结时间随着硼砂的量增加而增加,其原因是硼砂的加入使体系pH升高、温度降低并且在MgO颗粒表面反应生成硼酸镁络合物,延长了MgO溶解时间,降低了水化剧烈度。而适量的硼砂可以提升胶凝材料的抗压强度。其中磷酸镁水泥含有MgO和磷酸二氢钾。

[0070] 上文所列出的一系列详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施例的具体说明,它们并非用以限制本发明的保护范围,凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施例或变更均应包含在本发明的保护范围之内。

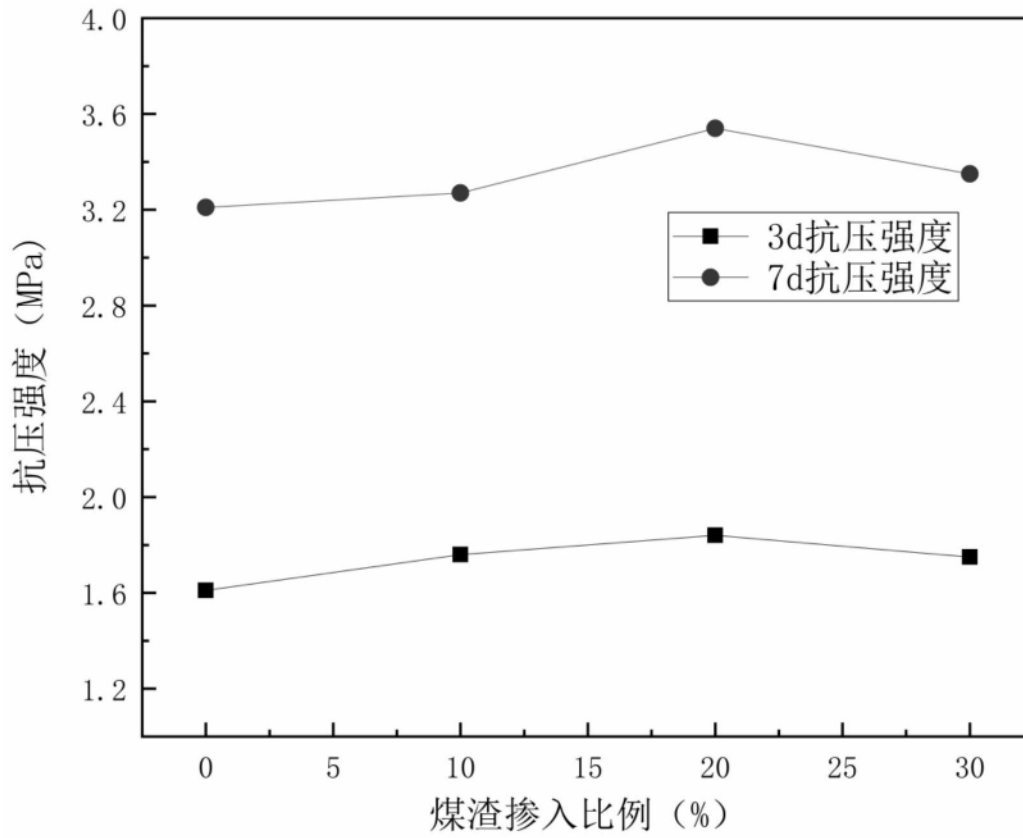


图1

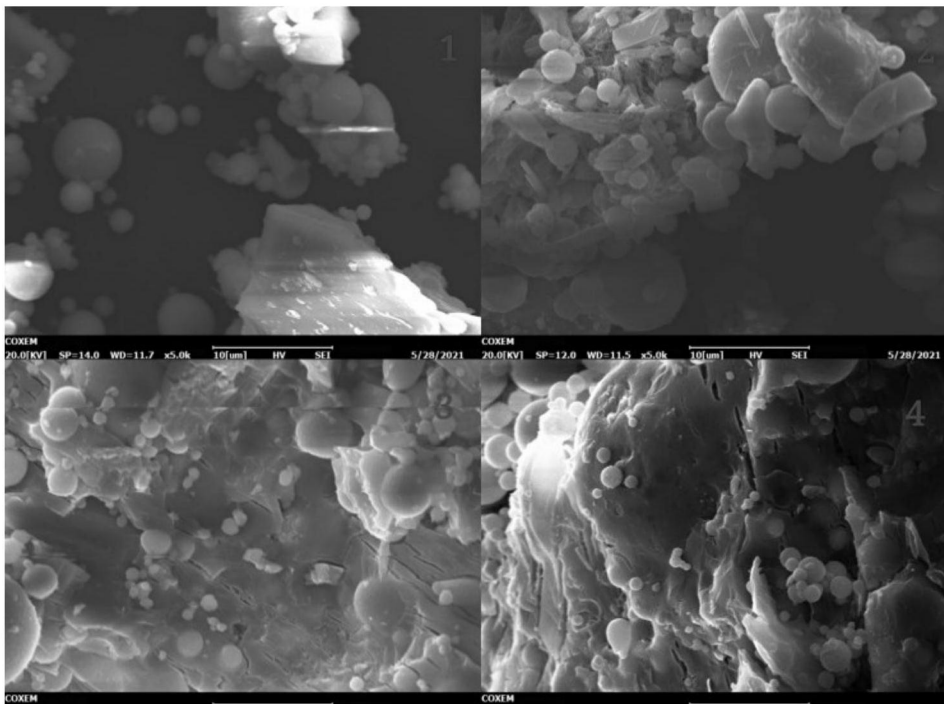


图2