



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114394805 A

(43) 申请公布日 2022.04.26

(21) 申请号 202210114054.5

(22) 申请日 2022.01.30

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 段旭琴 杨坤伦 蒋小翠

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 18/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种镍铁渣基耐热混凝土组合物、镍铁渣基耐热混凝土及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种镍铁渣基耐热混凝土组合物、镍铁渣基耐热混凝土及其制备方法,属于耐热混凝土技术领域;镍铁渣基耐热混凝土组合物以镍铁渣机制砂为细骨料,所述镍铁渣机制砂满足:以重量计,>1.18mm粒级含量10%-30%,>0.6mm粒级含量30%-60%,>0.3mm粒级含量70%-83%,>0.15mm粒级含量90%-95%,>0.074mm的粒级含量95%-100%,且所述镍铁渣机制砂的细度模数为1.6-2.4。本发明既能够充分利用镍铁渣固有的耐热属性,又能确保以镍铁渣为细骨料制备的耐热混凝土具备优良的性能,符合耐热混凝土行业标准,避免其粒度级配不合理以及镁橄榄石热膨胀对混凝土强度带来的负面影响。

1. 一种镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,其以镍铁渣机制砂为细骨料,所述镍铁渣机制砂满足:以重量计, $>1.18\text{mm}$ 粒级含量 $10\% - 30\%$, $>0.6\text{mm}$ 粒级含量 $30\% - 60\%$, $>0.3\text{mm}$ 粒级含量 $70\% - 83\%$, $>0.15\text{mm}$ 粒级含量 $90\% - 95\%$, $>0.074\text{mm}$ 粒级含量 $95 - 100\%$,且所述镍铁渣机制砂的细度模数为 $1.6 - 2.4$ 。

2. 根据权利要求1所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物包括以下组分:细骨料 $650 - 800$ 重量份;粗骨料 $900 - 1050$ 重量份;胶凝材料 $280 - 360$ 重量份;掺合料 $40 - 120$ 重量份;减水剂 $1 - 5$ 重量份,水 $144 - 160$ 重量份。

3. 根据权利要求2所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,所述细骨料 $700 - 800$ 重量份,粗骨料 $950 - 1050$ 重量份。

4. 根据权利要求2所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,所述细骨料与粗骨料的重量比为 $0.65 - 0.85 : 1$ 。

5. 根据权利要求2所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,

所述粗骨料为玄武岩碎石,粒度在 $5 - 16\text{mm}$;

和/或,所述胶凝材料为普通硅酸盐水泥;

和/或,所述掺合料为粉煤灰。

6. 根据权利要求5所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,所述掺合料为烧失量小于 5% 的低碳粉煤灰。

7. 根据权利要求1所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物,其特征在于,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物包括以下组分:镍铁渣机制砂 $1300 - 1400$ 重量份,铝酸盐水泥 $400 - 500$ 重量份,水 $200 - 300$ 重量份;不包括铝矾土细骨料。

8. 一种镍铁渣基耐热混凝土的制备方法,其特征在于,包括:将权利要求1-7中任意一项所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物进行均匀混合,然后进行成型、养护。

9. 一种镍铁渣基耐热混凝土,其特征在于,采用权利要求8所述的制备方法制备得到。

10. 根据权利要求9所述的耐热混凝土,其特征在于,

所述耐热混凝土为普硅水泥体系,其在耐热 600°C 条件下的残余强度达到了其烘干强度的 60% 以上,且其表面无裂纹,在耐热 600°C 以下的线变化率小于 0.2% ;

或,所述耐热混凝土为铝硅酸盐水泥体系,其在耐热 700°C 条件下的残余强度达到了其烘干强度的 45% 以上,且其表面无裂纹,在耐热 700°C 以下的线变化率小于 0.3% 。

一种镍铁渣基耐热混凝土组合物、镍铁渣基耐热混凝土及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐热混凝土技术领域,特别是指一种镍铁渣基耐热混凝土组合物、镍铁渣基耐热混凝土及其制备方法。

背景技术

[0002] 耐热混凝土是指能在200℃~1300℃高温的长时间作用下保持其物理力学性能和体积稳定的一种特种混凝土,常用于工业炉窑,高炉外壳及烟囱等耐热建筑。在耐热混凝土的材料总量中,骨料约占80%以上,是影响耐热混凝土性能最主要的因素。常用的天然耐热粗骨料有河卵石、玄武岩碎石、花岗岩碎石等,天然耐热细骨料有铝矾土、硅砂等。天然资源的日益匮乏及环保形势的日益严峻,符合要求的天然耐热骨料越来越少。利用固体废渣(或废料)部分或全部替代耐热混凝土骨料成为研究热点。目前已有研究者就耐火砖做粗骨料、加热炉炉墙回收料做粗骨料、废旧电瓷做粗骨料、高炉矿渣做细骨料、不锈钢电炉渣做细骨料、钢渣热处理后做细骨料、钒钛渣做粗细骨料、玻璃渣做粗细骨料以及其它高铝废料做骨料,在耐热混凝土中的应用进行了研究。上述物料的共同特点是,它们均是经历高温后产生的固体废物,因此其本身具有一定的耐热性能,但上述各物料的物质组成和矿物组成不尽相同,其耐热性能差异性较大,因此,应用于耐热混凝土时,对上述物料的预处理方式(即物料的物理性状指标)以及添加配方等也并不相同。

[0003] 电炉镍铁渣是电炉冶炼镍铁过程中产生的固体废物。随着镍铁产量的不断增加,镍铁渣的排放总量已经超过锰渣、磷矿渣等的排放总量,成为我国主要的冶金固体废物之一。其堆存量已约占我国冶金渣排放总量的五分之一。关于镍铁渣资源化利用的研究已经成为近年来工业固废的综合利用领域的研究热点之一。

[0004] 有学者就镍铁渣部分或者全部取代普通混凝土中的骨料进行了研究,而将镍铁渣用作耐热混凝土细骨料的研究未见公开报道。

[0005] 现有公布的耐热混凝土相关专利中均未涉及镍铁渣在耐热混凝土中的应用。例如:CN202110357171.X公开一种耐热混凝土及其生产工艺,其原料组成包括硅酸盐水泥、煤炭灰陶粒渣、硅粉、高铝质耐火砖骨料、玄武岩颗粒、玻化微珠、磷化硼粉末、耐高温无机纳米复合粘结剂、耐热高分子材料等。CN201810976606.71公开一种耐热混凝土,其中所述细骨料为高炉水渣。CN201510495806.7公开一种耐热混凝土及其制备方法,原料主要有水泥、矿粉、硅灰、钢渣粉、高炉水渣、玄武岩、钢渣骨料。CN202110699919.4公开一种耐热混凝土及其制备方法,主要包括如下组分:硅酸盐水泥、玄武岩碎石、砂、掺合料、填料、改性镀铜陶瓷纤维、减水剂以及水,其以天然砂为细集料,会提高生产成本,且由于环保要求,国家已控制天然砂的开采和使用。CN201811117141.6公开一种耐热混凝土,所述混凝土组分包括:水泥、碎石、中砂、粉煤灰、矿粉、粘土耐火砖粉、填充剂、改性芳纶纤维、减水剂以及水,所述水泥为P.O.42.5的普通硅酸盐水泥。

[0006] 作为一种高温作用后的产物,电炉镍铁渣本身具备一定的耐热性,且其矿物相组

成主要是镁橄榄石相,而镁橄榄石的化学性质稳定,耐热度较高,故镍铁渣具备一定的耐火度。镍铁渣煅烧实验证实,经700℃温度煅烧后,镍铁渣中没有明显的晶型转变以及体积的突变,高温稳定性好,具有一定的耐火度。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种镍铁渣基耐热混凝土组合物、镍铁渣基耐热混凝土及其制备方法,其能充分利用镍铁渣固有的耐热属性,且提供一种符合要求的耐热细骨料,并将其应用于耐热混凝土制备,通过释放镍铁渣的耐热潜质,提高其工业附加值,丰富镍铁渣资源化利用的途径,同时也为耐热混凝土骨料的来源开辟了新的渠道,有助于降低耐热混凝土的生产成本。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明提供如下实施例:

[0009] 第一方面,提供一种镍铁渣基耐热混凝土组合物,其以镍铁渣机制砂为细骨料,所述镍铁渣机制砂满足:以重量计,>1.18mm粒级含量10%-30%,>0.6mm粒级含量30%-60%,>0.3mm粒级含量70%-83%,>0.15mm粒级含量90%-95%,>0.074mm粒级含量95-100%,且所述镍铁渣机制砂的细度模数为1.6-2.4。

[0010] 在一些优选实施方式中,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物包括以下组分:细骨料650-800重量份;粗骨料900-1050重量份;胶凝材料280-360重量份;掺合料40-120重量份;减水剂1-5重量份,水144-160重量份。

[0011] 优选地,所述细骨料700-800重量份,粗骨料950-1050重量份。

[0012] 优选地,所述细骨料与粗骨料的重量比为0.65-0.85:1。

[0013] 优选地,所述粗骨料为玄武岩碎石,粒度在5-16mm。

[0014] 优选地,所述胶凝材料为普通硅酸盐水泥。

[0015] 优选地,所述掺合料为粉煤灰。

[0016] 更优选地,所述掺合料为烧失量小于5%的低碳粉煤灰。

[0017] 在另外一些优选实施方式中,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物包括以下组分:镍铁渣机制砂1300-1400重量份,铝酸盐水泥400-500重量份,水200-300重量份;不包括铝矾土细骨料。

[0018] 第二方面,提供一种镍铁渣基耐热混凝土的制备方法,包括:将第一方面所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物进行均匀混合,然后进行成型、养护。

[0019] 第三方面,提供一种镍铁渣基耐热混凝土,采用第二方面所述的制备方法制备得到。

[0020] 优选地,所述耐热混凝土为普硅水泥体系,其在耐热600℃条件下的残余强度达到了其烘干强度的60%以上,且其表面无裂纹,在耐热600℃以下的线变化率小于0.2%。

[0021] 优选地,所述耐热混凝土为铝硅酸盐水泥体系,其在耐热700℃条件下的残余强度达到了其烘干强度的45%以上,且其表面无裂纹,在耐热700℃以下的线变化率小于0.3%。

[0022] 本发明的发明人研究发现,目前关于镍铁渣在混凝土骨料方面的研究,主要集中在镍铁渣在普通混凝土中的应用及其性能分析,这对于镍铁渣自身固有的耐热性能是一种浪费。进一步发现,若直接将镍铁渣用于耐热混凝土会存在以下问题:一方面,镍铁渣是镍铁冶炼过程中产生的固体废渣,其粒度大小不均匀,通常颗粒偏粗,将其直接作为骨料使用

时,将带来混凝土难以压实等一系列问题,影响混凝土的质量;另一方面,作为镍铁渣中的主要矿物组成,镁橄榄石的热膨胀系数相对较大,镍铁渣在高温时的体积变化会对混凝土强度带来负面影响。基于此,进一步研究提出本发明。

[0023] 本发明的上述实施例的有益效果如下:

[0024] 与现有技术相比,本发明的优点是:将大宗冶金固废-镍铁渣采用特定粒度级配及模数合理的机制砂形式,作为细骨料,能够成功应用于耐热混凝土,既能够充分利用镍铁渣固有的耐热属性,又能确保以镍铁渣为细骨料制备的耐热混凝土具备优良的性能,符合耐热混凝土行业标准,避免其粒度级配不合理以及镁橄榄石热膨胀对混凝土强度带来的负面影响。

[0025] 本发明以普通硅酸盐水泥为胶凝材料,该镍铁渣机制砂可100%替代石英砂,制备耐热600℃的耐热混凝土;以铝酸盐水泥为胶凝材料,镍铁渣机制砂可100%替代高铝骨料,制备耐热700℃的耐热混凝土。而且本发明以镍铁渣机制砂为细骨料的耐热混凝土,其烘干强度、高温强度等指标优于同等条件下以石英砂细骨料和高铝细骨料为细骨料的混凝土。

[0026] 本发明利用镍铁渣生产混凝土耐热细骨料,不仅丰富了耐热混凝土细骨料的来源,降低了混凝土的生产成本。同时可以缓解镍铁冶炼带来的废渣产生量大、利用难度高等环保、经济及社会问题,为镍铁渣的资源化利用开辟了一条新的途径。

具体实施方式

[0027] 本发明中,烘干强度是指:耐热混凝土经过标准养护后,在规定温度下烘干,并冷却至常温后的实测立方抗压强度。

[0028] 残余强度是指:耐热混凝土经过标准养护后,在规定温度下烘干,然后加热到规定温度,自然冷却至常温后的实测立方抗压强度。

[0029] 第一方面,提供一种镍铁渣基耐热混凝土组合物,其以镍铁渣机制砂为细骨料,所述镍铁渣机制砂满足:以重量计,>1.18mm粒级含量10%-30%,>0.6mm粒级含量30%-60%,>0.3mm粒级含量70%-83%,>0.15mm粒级含量90%-95%,>0.074mm的粒级含量95-100%,且所述镍铁渣机制砂的细度模数为1.6-2.4。

[0030] 本发明提供的上述镍铁渣机制砂的粒级级配和细度模数合理,其相互协同,能够确保以镍铁渣为细骨料制备的耐热混凝土具备优良的性能(包括耐热性能和强度),符合耐热混凝土的行业标准,且避免其粒度较粗以及镁橄榄石热膨胀对混凝土强度带来的负面影响。

[0031] 所述>1.18mm粒级含量10%-30%,例如10%,15%,20%,25%,30%中的任意值以及相邻点值之间的任意值。>0.6mm粒级含量30%-60%,例如30%,35%,40%,45%,50%,55%,60%中的任意值以及相邻点值之间的任意值。>0.3mm粒级含量70%-83%,例如70%,75%,80%,83%中的任意值以及相邻点值之间的任意值。>0.15mm粒级含量90%-95%,例如90%,91%,92%,93%,95%中的任意值以及相邻点值之间的任意值。>0.074mm粒级含量95-100%,例如95%,96%,97%,98%,99%,100%中的任意值以及相邻点值之间的任意值。

[0032] 本发明上述镍铁渣机制砂只要符合上述粒级级配和细度模数即可,均可以达到本发明的效果,本领域技术人员可以根据需求将镍铁渣进行级配得到。所述镍铁渣为电炉冶

炼镍铁的水淬渣,其主要元素组成为Si、Mg,其次是Fe、Al等,矿物相包括镁橄榄石、顽火辉石等,其为本领域所公知,在此不再赘述。

[0033] 优选地,所述镍铁渣机制砂的细度模数为1.9-2.4。

[0034] 在一些优选实施方式中,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物包括以下组分:细骨料650-800重量份;粗骨料900-1050重量份;胶凝材料280-360重量份;掺合料40-120重量份;减水剂1-5重量份,水144-160重量份。该方案下,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物可以应用于普硅水泥体系。

[0035] 更优选地,所述细骨料700-800重量份,粗骨料950-1050重量份。

[0036] 在上述优选方案中,细骨料和粗骨料相互配合,进一步提高所得耐热混凝土的高温强度、耐热性等综合性能。

[0037] 优选地,所述细骨料与粗骨料的重量比为0.65-0.85:1。

[0038] 优选地,所述粗骨料为玄武岩碎石,粒度在5-16mm。应当理解的是,所述玄武岩碎石的粒度在5-16mm连续级配,具体按照现有国标中的进行,为本领域所公知。

[0039] 优选地,所述胶凝材料为普通硅酸盐水泥。

[0040] 优选地,所述掺合料为粉煤灰。

[0041] 更优选地,所述掺合料为烧失量小于5%的低碳粉煤灰。

[0042] 所述减水剂可以为本领域任何的减水剂类型,例如可以为聚羧酸减水剂等等。

[0043] 在另外一些优选实施方式中,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物包括以下组分:镍铁渣机制砂1300-1400重量份,铝酸盐水泥400-500重量份,水200-300重量份。该方案下,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物可以应用于铝硅酸盐水泥体系。

[0044] 其中,所述镍铁渣基耐热混凝土组合物不包括铝矾土细骨料。本发明的镍铁渣机制砂可以100%代替铝矾土细骨料,降低成本,且确保耐热混凝土的优异性能。

[0045] 本发明所述镍铁渣基耐热混凝土组合物中的各组分,可以分别储存,也可以混合储存。

[0046] 第二方面,提供一种镍铁渣基耐热混凝土的制备方法,包括:将第一方面所述的镍铁渣基耐热混凝土组合物进行混合,然后进行成型、养护。

[0047] 本发明中,对所述成型、养护的条件没有任何限制,均可以按照现有技术中的进行。

[0048] 第三方面,提供一种镍铁渣基耐热混凝土,采用第二方面所述的制备方法制备得到。本发明的镍铁渣基耐热混凝土的性能满足行业标准。

[0049] 优选地,所述耐热混凝土为普硅水泥体系,其在耐热600℃或耐热500℃条件下的残余强度达到了其烘干强度的60%以上,高于行业标准的50%(500℃),且其表面无裂纹,在耐热600℃以下的线变化率小于0.2%。

[0050] 优选地,所述耐热混凝土为铝硅酸盐水泥体系,其在耐热700℃条件下的残余强度达到了其烘干强度的45%以上,高于YB/T 4252-2011标准中规定的35%,且其表面无裂纹,在耐热700℃以下的线变化率小于0.3%。

[0051] 为使本发明要解决的技术问题、实施例和优点更加清楚,下面将结合具体实施例进行详细描述。

[0052] 以下实例中,所述普通硅酸盐水泥为P.0.42.5普通硅酸盐水泥,铝酸盐水泥为

CA50-II铝酸盐水泥。玄武岩碎石粒度为5-16mm连续级配。粉煤灰为烧失量小于5%的低碳粉煤灰。

[0053] 实施例1:

[0054] 镍铁渣机制砂满足:以重量计,>1.18mm粒级含量18.6%,>0.6mm粒级含量50%,>0.3mm粒级含量77.3%,>0.15mm粒级含量90%,>0.074mm粒级含量96.5%,且所述镍铁渣机制砂的细度模数为2.4。

[0055] 镍铁渣机制砂774kg,玄武岩碎石1026kg,普通硅酸盐水泥280kg,粉煤灰120kg,减水剂(具体为聚羧酸减水剂)3kg,水144kg混合,搅拌混匀后注入模具中成型,在温度20℃,相对湿度95%条件下养护28d。养护28d后的混凝土试块经烘干后,在500℃,600℃、700℃温度下煅烧3h,进行测试。

[0056] 试块的烘干强度为68.9Mpa,500℃残余强度为62.6Mpa,600℃残余强度为60.8Mpa,700℃残余强度为41.1Mpa。600℃及以下温度煅烧后,试块表明无明显裂纹,线变化率小于0.1%。700℃煅烧后,试块成型面有微裂纹。

[0057] 胶砂实验测试:

[0058] 为了证明镍铁渣机制砂与未处理的镍铁渣的级配不同的影响,提供下述实验以制备胶砂(在制备混凝土之前,一般会进行胶砂实验,胶砂性能较优,表明其原料用于混凝土制备中也会取得较优的效果):

[0059] 实验1:镍铁渣机制砂为实施例1中所述镍铁渣机制砂。采用镍铁渣机制砂1350g,普通硅酸盐水泥450g,水225g,制备镍铁渣胶砂。胶砂的制备按照《GB/T50081-2002》水泥胶砂强度检验方法(ISO法),胶砂在温度20℃,相对湿度90%条件下养护28d,烘干后在500℃,700℃温度下煅烧3h。

[0060] 胶砂试块的烘干强度为50.1Mpa,500℃残余强度38.9Mpa,700℃残余强度32.7Mpa。

[0061] 对比实验2:采用镍铁渣1350g,普通硅酸盐水泥450g,水225g,将其制备胶砂进行对比,制备方法及过程同实验1。所述镍铁渣的级配组成,以重量计,>4.75mm粒级含量6.4%,>2.36mm粒级含量39%,>1.18mm粒级含量74.8%,>0.6mm粒级含量93.6%,>0.3mm粒级含量99.1%,细度模数4.0。

[0062] 试块烘干强度为31.6Mpa,500℃残余强度28.6Mpa,700℃残余强度18.4Mpa。

[0063] 通过实验1和对比实验2可知,未处理的镍铁渣制备的胶砂,耐热性能不理想。而本发明的镍铁渣机制砂制备的胶砂性能优良。

[0064] 实施例2:

[0065] 按照实施例1的方法进行,不同的是,镍铁渣机制砂731kg,玄武岩碎石969kg。

[0066] 试块的烘干强度为69.0Mpa,500℃残余强度62.8Mpa,600℃残余强度57.1Mpa,700℃残余强度30.3Mpa。600℃及以下温度煅烧后,试块表面无裂纹,线变化率小于0.2%。700℃煅烧后,试块成型面有微裂纹。

[0067] 实施例3:

[0068] 按照实施例1的方法进行,不同的是,取镍铁渣机制砂688g,玄武岩碎石912kg。

[0069] 试块的烘干强度为56.1Mpa,500℃残余强度为40.2Mpa,700℃残余强度为19.6Mpa。500℃及以下温度煅烧后,试块表面无裂纹,线变化率小于0.2%。700℃煅烧后,成

型面有明显裂纹。

[0070] 实施例4:

[0071] 取镍铁渣机制砂(其组成同实施例1) 1350g, 铝酸盐水泥450g, 水270g, 搅拌并混合均匀。注入模具中, 在温度20℃, 相对湿度95%条件下养护7d。将养护后的胶砂试块烘干后, 在500℃, 700℃, 900℃温度下煅烧3h。

[0072] 试块的烘干强度为46.6Mpa, 500℃残余强度为46.3MPa, 700℃残余强度为34.4Mpa, 900℃残余强度为31.5MPa。700℃及以下温度时, 试块表面无裂纹, 线变化率小于0.3%, 900℃时, 成型面有微裂纹。

[0073] 对比例1:

[0074] 取铝矾土1350g, 铝酸盐水泥450g, 水270g, 搅拌并混合均匀。注入模具中, 在温度20℃, 相对湿度95%条件下养护7d。将养护后的胶砂试块烘干后, 在500℃, 700℃, 900℃温度下煅烧3h。

[0075] 试块的烘干强度为59.65Mpa, 500℃残余强度为32.78MPa, 700℃残余强度为28.34Mpa, 900℃残余强度为21.89MPa。700℃及以下温度时, 试块表面无裂纹, 线变化率小于0.3%, 900℃时, 成型面有微裂纹。

[0076] 通过上述实施例和对比例可以看出:

[0077] ①在普硅水泥体系中, 以镍铁渣机制砂为细骨料, 用于耐热600℃或500℃混凝土制备, 混凝土的残余强度达到了其烘干强度的60%以上, 试块表面无裂纹, 线变化率远小于1.5%, 符合耐热混凝土的行业标准。

[0078] ②在铝硅酸盐水泥体系中, 以镍铁渣机制砂为细骨料, 可100%替代铝矾土细骨料, 用于耐热700℃混凝土的制备, 混凝土的残余强度达到了其烘干强度的45%以上, 试块表面无裂纹, 线变化率远小于1.5%, 符合耐热混凝土的行业标准。

[0079] 以上所述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, 在不脱离本发明所述原理的前提下, 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。