



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108529916 B

(45) 授权公告日 2020.12.01

(21) 申请号 201810390677.9	C04B 7/43 (2006.01)
(22) 申请日 2018.04.27	C04B 7/44 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108529916 A	(56) 对比文件 WO 0029345 A1,2000.05.25 CN 202359764 U,2012.08.01 CN 108558247 A,2018.09.21 CN 106698986 A,2017.05.24 CN 106630707 A,2017.05.10 EP 1162004 A,2001.12.12
(43) 申请公布日 2018.09.14	
(73) 专利权人 济南大学 地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄 西路336号	审查员 赵建华
(72) 发明人 赵丕琪 鲍兴源 芦令超 王守德 李庆刚 李金凯 程新	
(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所 37218 代理人 李桂存	
(51) Int.Cl. C04B 7/32 (2006.01)	权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称  
一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料及其制备方法

(57) 摘要  
本发明公开了一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石50-55份、钡渣3-4份、粉煤灰1-3份、铝矾土1-3份、石膏30-35份、稀土元素0.5-3份。本发明还公开了该自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法。本发明通过调控稀土元素的掺杂比例,所制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料性能稳定,发光时间长,耐候性强,色彩可调,在路基指引等特定环境具有广阔的应用前景。本发明通过稀土元素的掺杂改性,使得水泥熟料易烧性大大提升,所制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有优良的胶凝特性:水化活性好,抗压强度高,抗冻性能好。

CN 108529916 B

1. 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,其特征在於,是由以下重量份的原料制得的:石灰石50-55份、钡渣3-4份、粉煤灰1-3份、铝矾土1-3份、石膏30-35份、稀土元素0.5-3份;

所述自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于10-14%,得生料粉;

2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在8-15MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为2-5mm的圆片,800-1200℃条件下预烧2-8h,粉磨后过200目筛,得改性料;

3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在15-25MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1200-1400℃条件下煅烧2-12h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为3-80μm,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

2. 根据权利要求1所述自荧光硫铝酸盐水泥熟料,其特征在於,所述稀土元素为 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述自荧光硫铝酸盐水泥熟料,其特征在於,所述球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

4. 根据权利要求1所述自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方,其特征在於,所述试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

## 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水泥材料领域,具体涉及一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着高速公路的迅速发展,越来越多的人选择公路作为出行方式。尤其长途的行程难免会遇到夜间行车,由于设置路灯成本太高,目前的高速公路沿线一般不设置路灯。但在隧道出口、桥梁、事故黑点路段,都是严重影响夜间行车安全的不良因素。现如今各个国家都在提倡“环保型、节能型、安全型”路面。英国宣布采取“午夜熄灯法”,规定在晚上9点以后把全国高速公路、住宅街道和人行道上的路灯关闭或调暗,但是这必将影响到夜间行车的安全性,以及像印度一样的缺电地区存在同样的问题。

[0003] 现有技术条件下所生产的荧光水泥基材料,大都是将水泥基材料与荧光粉进行简单复合。复合手段有两种:一种是将荧光粉掺入到水泥基材料中进行物理混合,该体系发光性能欠佳,光色、亮度、发光时间等难以控制,而且所掺入的荧光粉可能对水泥基材料性能产生不利影响。另外一种做法是在水泥基体上喷涂荧光涂层,该体系缺点是两种材料相容性较差,荧光耐久性欠佳,极易收到外在环境影响而产生性能上的劣化。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种荧光性能稳定、耐候性强的自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0005] 本发明还提供了该自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的:

[0007] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石50-55份、钡渣3-4份、粉煤灰1-3份、铝矾土1-3份、石膏30-35份、稀土元素0.5-3份。

[0008] 所述的,稀土元素为 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种。

[0009] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0010] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于10-14%,得生料粉;

[0011] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在8-15MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为2-5mm的圆片,800-1200℃条件下预烧2-8h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0012] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在15-25MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1200-1400℃条件下煅烧2-12h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为3-80 $\mu\text{m}$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0013] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时

针混匀30min。

[0014] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0015] 本发明的有益效果:

[0016] 1) 本发明通过预烧,使稀土元素与铝矾土和粉煤灰充分反应,使稀土离子进入含铝矿物的晶格中;进一步与生料粉混合后煅烧,使稀土元素进入其晶体结构中矿物晶格,置换基质晶格原子或者进入晶格的间隙,形成荧光特性的水泥熟料,水泥熟料在接收特定波段的紫外线后,基质的外层电子吸收能量,从基态激发至激发态进入导带,被激发的电子将能量传递给发光中心,电子从激发态跃迁至基态,但是并没有发生化学变化,当外界激发停止后,电子跃迁回到基态,一部分多余的能量以光的形式发射出来产生荧光现象。本发明通过调控稀土元素的掺杂比例,所制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料性能稳定,发光时间长,耐候性强,色彩可调,在路基指引等特定环境具有广阔的应用前景。

[0017] 2) 本发明通过稀土元素的掺杂改性,使得水泥熟料易烧性大大提升,所制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有优良的胶凝特性:水化活性好,抗压强度高,抗冻性能好。

### 具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0019] 实施例1

[0020] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石50份、钡渣4份、粉煤灰1份、铝矾土3份、石膏30份、稀土元素0.5份。

[0021] 所述的,稀土元素为 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。

[0022] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0023] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于10%,得生料粉;

[0024] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在15MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为2mm的圆片,800℃条件下预烧8h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0025] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在15MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1400℃条件下煅烧2h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为 $3\mu\text{m}$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0026] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0027] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0028] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准,对实施例1的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例1(采用实施例1相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表1所示。

[0029] 表1 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目		实施例 1	对比例 1
初凝时间/min		18	20
终凝时间/min		27	30
抗压强度 (1d) /MPa		33.5	30
抗折强度/MPa		6.5	6
荧光性能		具备	不具备
抗冻性能 (强度损失) /%		0.19	0.23
第一放热期	峰值时间/h	0.051	0.063
	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	22.4	12.3
第二放热期	峰值时间/h	5.74	11.62
	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	313.7	418.8
放热总量 (24h) / $J \cdot g^{-1}$		348.4	452.2

[0031] 由表1可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0032] 实施例2

[0033] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石51份、钡渣3.5份、粉煤灰1.5份、铝矾土2.5份、石膏31份、稀土元素1份。

[0034] 所述的,稀土元素为 $Tb_2O_3$ 。

[0035] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0036] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于11%,得生料粉;

[0037] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在14MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为3mm的圆片,850℃条件下预烧7h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0038] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在18MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1350℃条件下煅烧4h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为 $15\mu m$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0039] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0040] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0041] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参

照标准,对实施例2的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例2(采用实施例2相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表2所示。

[0042] 表2 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目		实施例 1	对比例 1
初凝时间/min		20	21
终凝时间/min		25	29
抗压强度 (1d) /MPa		30	26
抗折强度/MPa		6.7	6.3
荧光性能		具备	不具备
抗冻性能 (强度损失) /%		0.20	0.22
第一放	峰值时间/h	0.049	0.065
热期	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	25.2	16.7
第二放	峰值时间/h	6.24	12.43
热期	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	296.7	403.8
放热总量 (24h) / $J \cdot g^{-1}$		334.6	436.2

[0044] 由表2可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的硫自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0045] 实施例3

[0046] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石51份、钡渣3.5份、粉煤灰1.5份、铝矾土2.5份、石膏31份、稀土元素1.5份。

[0047] 所述的,稀土元素为 $Dy_2O_3$ 。

[0048] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0049] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于11%,得生料粉;

[0050] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在13MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为3mm的圆片,900℃条件下预烧7h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0051] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在18MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1350℃条件下煅烧6h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为25 $\mu m$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0052] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0053] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0054] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准,对实施例3的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例3(采用实施例3相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表3所示。

[0055] 表3 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目	实施例 1	对比例 1
初凝时间/min	19	23
终凝时间/min	26	31
抗压强度 (1d) /MPa	34.3	29.8
抗折强度/MPa	6.7	6.2

荧光性能		具备	不具备
抗冻性能 (强度损失) /%		0.21	0.24
第一放热期	峰值时间/h	0.057	0.071
	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	19.6	14.1
第二放热期	峰值时间/h	6.14	12.03
	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	304.5	421.3
放热总量 (24h) / $J \cdot g^{-1}$		337.8	461.3

[0058] 由表3可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0059] 实施例4

[0060] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石52份、钡渣3.5份、粉煤灰2份、铝矾土2.5份、石膏32份、稀土元素2份。

[0061] 所述的,稀土元素为 $Y_2O_3$ 。

[0062] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0063] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于12%,得生料粉;

[0064] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在12MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为3mm的圆片,950℃条件下预烧6h,粉磨后过200目

筛,得改性料;

[0065] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在20MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1300℃条件下煅烧7h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为35 $\mu\text{m}$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0066] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0067] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0068] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准,对实施例4的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例4(采用实施例4相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表4所示。

[0069] 表4 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目		实施例 1	对比例 1
初凝时间/min		21	26
终凝时间/min		27	30
抗压强度 (1d) /MPa		33.2	32.4
抗折强度/MPa		7.3	6.9
荧光性能		具备	不具备
[0070]	抗冻性能 (强度损失) /%	0.17	0.21
第一放	峰值时间/h	0.052	0.067
热期	标准放热量/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	22.5	13.3
第二放	峰值时间/h	5.53	10.47
热期	标准放热量/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	307.7	413.8
放热总量 (24h) / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$		332.4	434.2

[0071] 由表4可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的硫自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0072] 实施例5

[0073] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石52份、钡渣3.5份、粉煤灰2.5份、铝矾土2份、石膏32份、稀土元素2份。

[0074] 所述的,稀土元素为 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 按照1:1的重量比制得的。

[0075] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0076] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于12%,得



生料粉；

[0077] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合，加至罐中，添加无水乙醇至罐体积的1/3，混匀；球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发；将干燥后的粉料在11MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为4mm的圆片，1000℃条件下预烧5h，粉磨后过200目筛，得改性料；

[0078] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中，加无水乙醇混合均匀；70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发，得干粉料；将干粉料在23MPa条件下压制成试料饼；将试料饼在1250℃条件下煅烧8h，煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温，粉磨至细度为45μm，得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0079] 所述的，球磨机混匀时的转速为120r/min，顺时针混匀30min后，间隔5min，再逆时针混匀30min。

[0080] 所述的，试料饼的直径为50mm，厚度为10mm。

[0081] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准，对实施例5的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例5（采用实施例5相同制备方法，而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料）的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试，测试结果如表5所示。

[0082] 表5 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目		实施例 1	对比例 1
初凝时间/min		20	23
终凝时间/min		26	28
抗压强度（1d）/MPa		33.1	31.4
抗折强度/MPa		6.8	6.4
荧光性能		具备	不具备
抗冻性能（强度损失）/%		0.21	0.23
第一放	峰值时间/h	0.049	0.060
热期	标准放热量/J·g <sup>-1</sup>	21.2	12.9
第二放	峰值时间/h	5.53	12.74
热期	标准放热量/J·g <sup>-1</sup>	314.7	423.8
放热总量（24h）/J·g <sup>-1</sup>		416.4	441.2

[0083] 由表5可知，本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短，24h内放热总量较高，说明其水化活性好。

[0084] 实施例6

[0085] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料，是由以下重量份的原料制得的：石灰石53份、钡渣

3.5份、粉煤灰2.5份、铝矾土1.5份、石膏33份、稀土元素2.5份。

[0087] 所述的,稀土元素为 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 按照1:1的重量比制得的。

[0088] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0089] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于13%,得生料粉;

[0090] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在10MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为4mm的圆片,1050℃条件下预烧4h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0091] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在23MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1250℃条件下煅烧9h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为 $55\mu\text{m}$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0092] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0093] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0094] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准,对实施例6的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例6(采用实施例6相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表6所示。

[0095] 表6 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目		实施例 1	对比例 1
初凝时间/min		23	25
终凝时间/min		27	32
抗压强度(1d)/MPa		32.6	31.2
抗折强度/MPa		7.4	6.1
荧光性能		具备	不具备
抗冻性能(强度损失)/%		0.22	0.24
第一放热期	峰值时间/h	0.051	0.067
	标准放热量/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	21.6	13.2
第二放热期	峰值时间/h	5.63	13.54
	标准放热量/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	306.7	438.8
放热总量(24h)/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$		337.9	461.2

[0097] 由表6可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压

强度高、抗冻性能好。本实施例制备的硫自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0098] 实施例7

[0099] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石54份、钡渣3.5份、粉煤灰2.5份、铝矾土1.5份、石膏34份、稀土元素2.5份。

[0100] 所述的,稀土元素为 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 按照1:1:1的重量比制得的。

[0101] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0102] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于13%,得生料粉;

[0103] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在9MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为4mm的圆片,1100℃条件下预烧3h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0104] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在23MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1250℃条件下煅烧10h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为65 $\mu\text{m}$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0105] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0106] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0107] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准,对实施例7的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例7(采用实施例7相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表7所示。

[0108] 表7 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

测试项目	实施例 1	对比例 1
初凝时间/min	22	26
终凝时间/min	27	28
抗压强度 (1d) /MPa	31.8	30.4
抗折强度/MPa	6.7	6
荧光性能	具备	不具备
抗冻性能 (强度损失) /%	0.18	0.21

[0109]

[0110]	第一放	峰值时间/h	0.054	0.071
	热期	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	23.4	15.5
	第二放	峰值时间/h	6.23	11.58
	热期	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	311.4	370.2
	放热总量 (24h) / $J \cdot g^{-1}$		337.9	441.2

[0111] 由表7可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的硫自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0112] 实施例8

[0113] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料,是由以下重量份的原料制得的:石灰石55份、钡渣3份、粉煤灰3份、铝矾土1份、石膏35份、稀土元素3份。

[0114] 所述的,稀土元素为 $Eu_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 和 $Y_2O_3$ 按照1:1:1:1的重量比制得的。

[0115] 一种自荧光硫铝酸盐水泥熟料的制备方法,是由以下步骤制得的:

[0116] 1) 将石灰石、钡渣和石膏按照重量份混合,粉磨后过200目筛至筛余小于14%,得生料粉;

[0117] 2) 将粉煤灰、铝矾土和稀土元素按重量份混合,加至罐中,添加无水乙醇至罐体积的1/3,混匀;球磨机混匀后置于70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发;将干燥后的粉料在8MPa条件下压制成直径为10mm、厚度为5mm的圆片,1200℃条件下预烧2h,粉磨后过200目筛,得改性料;

[0118] 3) 将生料粉与改性料混合后加至球磨机中,加无水乙醇混合均匀;70℃条件下烘干至无水乙醇完全挥发,得干粉料;将干粉料在25MPa条件下压制成试料饼;将试料饼在1200℃条件下煅烧12h,煅烧结束后以空气急冷方式冷却至室温,粉磨至细度为80 $\mu m$ ,得自荧光硫铝酸盐水泥熟料。

[0119] 所述的,球磨机混匀时的转速为120r/min,顺时针混匀30min后,间隔5min,再逆时针混匀30min。

[0120] 所述的,试料饼的直径为50mm,厚度为10mm。

[0121] 以GB20472-2006《硫铝酸盐水泥》和GB/T12959-2008《水泥水化热测定方法》为参照标准,对实施例8的自荧光硫铝酸盐水泥熟料和对比例8(采用实施例8相同制备方法,而不添加稀土元素制备的硫铝酸盐水泥熟料)的凝结时间、抗压强度、抗折强度、荧光性能、抗冻性能和水化热进行测试,测试结果如表8所示。

[0122] 表8 本实施例自荧光硫铝酸盐水泥熟料的测试结果

[0123]

测试项目		实施例 1	对比例 1
初凝时间/min		19	23
终凝时间/min		24	29
抗压强度 (1d) /MPa		34.1	31.2
抗折强度/MPa		7.2	6.3
荧光性能		具备	不具备
抗冻性能 (强度损失) /%		0.19	0.22
第一放	峰值时间/h	0.056	0.066
热期	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	21.4	12.2
第二放	峰值时间/h	5.64	11.63
热期	标准放热量/ $J \cdot g^{-1}$	312.8	338.8
放热总量 (24h) / $J \cdot g^{-1}$		336.9	461.4

[0124] 由表8可知,本实施例制备的自荧光硫铝酸盐水泥熟料具有稳定的荧光性能、抗压强度高、抗冻性能好。本实施例制备的硫自荧光硫铝酸盐水泥熟料初始水化期峰值出现时间变短,24h内放热总量较高,说明其水化活性好。

[0125] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节。