



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106946537 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710066513.6

(22)申请日 2017.02.07

(71)申请人 马鞍山十七冶工程科技有限责任公司

地址 243000 安徽省马鞍山市雨山区天门大道中段528号

(72)发明人 雷团结 凌贤长 钱元弟 樊传刚
李亚辉 马远 雷雅平

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) 11350

代理人 汤东凤

(51)Int.Cl.
C04B 28/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种钛石膏高性能混凝土建材及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种钛石膏高性能混凝土建材及其制备方法,包括胶凝材料浆料S1和集料S2,集料S2是轻集料、普通集料中一种或两种以任意比例的组合,胶凝材料浆料S1的体积和集料S2的堆积体积之间的比例为1:1~1:3;钛石膏基胶凝材料体系中采用了酸性激发剂,使反应的诱导期缩短,早强提高;配料中采用除钛石膏湿渣外的其他粉体成分先预拌好的方法,使得原状钛石膏渣在较高含水率时也能被直接采用,且浆粉拌匀的速度加快,从而免去了钛石膏渣的脱水环节和提高了搅拌效率;浆粉搅拌过程中采用抽真空的方式,使本发明所获得钛石膏基建材的机械强度、软化系数和耐久性被进一步提高。

1. 一种钛石膏高性能混凝土建材，包括胶凝材料浆料S1和集料S2，其特征在于，集料S2是轻集料、普通集料中一种或两种以任意比例的组合，胶凝材料浆料S1的体积和集料S2的堆积体积之间的比例为1:1~1:3；

A、胶凝材料浆料S1包括以下重量份的制备原料：原状钛石膏渣：20~60份、硅铝质活性矿物原料：20~70份、碱性激发原料：1.5~15份、酸性激发原料：0.5~5份；所述原状钛石膏渣的含水率 $\geq 40\%$ ；

B、集料S2中粗、细集料的堆积体积之间比例为2:1。

2. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，胶凝材料浆料S1包括以下重量份的制备原料：原状钛石膏20份、硅铝质活性矿物原料70份、碱性激发原料9份、酸性激发原料1份；其中原状钛石膏渣的含水率为50%。

3. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，胶凝材料浆料S1包括以下重量份的制备原料：原状钛石膏35份、硅铝质活性矿物原料55份、碱性激发原料7份、酸性激发原料3份；其中原状钛石膏渣的含水率为50%。

4. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，胶凝材料浆料S1中所述原状钛石膏渣的含水率 $\geq 40\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，胶凝材料浆料S1中所述硅铝质活性矿物原料选自水淬高炉矿渣、钢渣、硅质渣、粉煤灰、炉底渣或沸石中的一种或几种的组合物，上述硅铝质活性矿物原料经粉磨至比表面积 $\geq 400M^2/Kg$ ，其活性指数7天应 $\geq 75\%$ ，28天应 $\geq 95\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，胶凝材料浆料S1中所述碱性激发原料选自硅酸盐水泥、生石灰、熟石灰、碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱金属硫酸盐或碱金属的硅酸盐中的一种或一种以上的任意比例组合物，上述碱性激发原料过0.08mm方孔筛的细度 $\leq 10wt\%$ ，含水率 $\leq 2\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，胶凝材料浆料S1中所述酸性激发原料选自硅灰、偏高岭土、轻烧粘土、秸秆灰，硅胶粉或铝胶粉中的一种或一种以上的任意比例组合物，这些粉体的初级颗粒粒度 $\leq 2.5\mu m$ ，其中酸性氧化物的成分 $\geq 90\%$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，集料S2中的普通集料粗集料为石子、陈化处理的粗钢渣颗粒、慢冷处理的粗矿渣颗粒或粗尾矿，颗粒粒度 $\geq 5mm$ ，筒压强度大于10MPa，细集料为河砂、机制砂、陈化处理的细钢渣颗粒、慢冷处理的细矿渣颗粒或细尾矿，细集料为连续颗粒级配，颗粒粒度范围为0.1~5mm。

9. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材，其特征在于，集料S2中的轻集料为天然浮石、人造陶粒、膨胀珍珠岩、聚苯颗粒或秸秆颗粒中一种或一种以上的任意比例组合，轻集料的粒度范围为2mm~10mm。

10. 根据权利要求1所述的一种钛石膏高性能混凝土建材及其制备方法，其特征在于，其加工过程的制备步骤为：

1) 胶凝材料浆按原状钛石膏渣20~70wt%、硅铝质活性矿物原料20~60wt%、碱性激发原料1.5~15wt%和酸性激发原料0.5~5wt%进行配料；

2) 先将步骤1) 配料中的干粉状原料搅拌均匀，然后按照水灰比0.4~0.8，将钛石膏渣

中加入适量的水,将钛石膏渣搅拌成流动性好的钛石膏渣浆,再在钛石膏渣浆的搅拌过程中,将预先拌好的干粉料连续、缓慢的加入钛石膏渣浆中;

3) 当干粉料全部被拌入钛石膏渣浆后,在搅拌中对搅拌体进行抽真空,真空度 $\leq 0.8\text{ atm}$,脱出搅拌体中的气体;

4) 将步骤3)的搅拌体被脱气和搅拌均匀后,在抽真空条件下加入配料中所需的集料,并进行搅拌,搅拌时的真空度保持 $\leq 0.8\text{ atm}$,其中加入轻集料的搅拌速度放慢至小于15转/分钟,加入普通集料的搅拌速度加快至大于15转/分钟;

5) 将步骤4)脱气和搅拌好的流态混凝土加入制品模中进行成型,并在35~80℃,相对湿度 $\geq 90\%$ 的条件下养护4~10小时脱模,然后在温度 $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 50\%$ 的自然环境中进行养护5~15天,得到石膏基胶凝材料为基材的混凝土建材制品,建材制品的容重范围为250~3000kg/m³,机械强度比传统方法加工的同等容重等级钛石膏基建材提高了3倍以上。

6) 也可将步骤4)脱气和搅拌好的流态混凝土加入制品模中进行成型,然后在温度 $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 50\%$ 的自然环境中养护1~2天后脱模,然后在同样的自然养护条件下,继续养护至28天龄期,得到石膏基胶凝材料为基材的混凝土建材制品,建材制品的容重范围为250~3000kg/m³,机械强度比传统方法加工的同等容重等级钛石膏基建材提高了3倍以上。

一种钛石膏高性能混凝土建材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钛石膏高性能混凝土建材及其制备方法，属于石膏基胶凝材料技术领域。

背景技术

[0002] 钛白粉生产企业在处理大量含有硫酸废液的过程中，采用了石灰中和反应的方法，因此会产生大量含二水硫酸钙的工业废渣，即钛石膏渣，每生产一吨钛白粉就要排出1.5~2吨钛石膏渣，其化学成分和物理性能与天然石膏相似，但由于它含有一定杂质，附着水分大，干燥脱水后易团聚，给其综合利用带来很大的难度。目前钛石膏渣的利用率极低，致使钛白粉加工企业附近一般都有着数量惊人的钛石膏渣在露天堆放，严重污染着土地、水资源和周边的环境。目前，综合利用工业副产钛石膏的途径主要为两个方面，一个途径是工业副产钛石膏经改性和造粒干燥处理后，取代天然石膏作为水泥生产中的缓凝材料使用；另一个途径是采用制备石膏胶凝材料的方法，即先将钛石膏渣煅烧，脱去1.5个分子结晶水后成为建筑石膏粉，获得钛石膏胶凝材料，再以此钛石膏胶凝材料来生产各种石膏建材制品。

[0003] 目前，上述两条综合利用钛石膏渣的途径都收效甚微，未能达到大量综合利用工业副产钛石膏渣的目的。而且给生产石膏建材制品的企业增加了设备投资和增加了生产成本；而且生产出的石膏建材制品的耐水性能不高，制约了石膏建材制品的应用和推广。；还对周边的环境会造成污染。由于需要改性、干燥和煅烧等工业过程，会有粉尘、废水和烟气的排出，若环保设备不到位，势必会对周边的环境造成污染。若增加环保设施的投入，又会大大增加资金的投入和增加石膏建材制品的生产成本，会使生产企业陷入进退两难的境地。

[0004] 申请号CN200810196094.9的发明提出了“一种利用原状工业副产石膏直接配制的石膏基胶凝材料及其制备方法”。该工艺方法采用没有经过任何处理的工业副产石膏（原状工业副产石膏）作为石膏原料，摒弃了传统工业石膏煅烧等高耗能工艺步骤，简化了生产工艺，降低了石膏建材制品的生产成本，不受工业副产石膏生成原始状态差异、所含杂质多少与品位高低等的影响限制。但是该方法没有考虑到副产石膏颗粒聚集状态、含水率等对后续加工和产品性能的影响，尤其是钛石膏渣，其组成中除含有外，含水率较高，还有过量的，絮凝剂PAM等成分，尤其是后两者，使得原状钛石膏渣：1) 搅成泥浆的粘稠度很大，其他粉体在其中分散均匀的难度较大；2) 搅拌中引入大量气泡，使成品的强度大幅度下降；3) 干燥后颗粒的强度极高，需要增加破粉碎过程，使处理成本增大。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种钛石膏高性能混凝土建材及其制备方法，该方法制备得到的石膏基建材强度和软化系数高、耐久性好，该工艺方法摒弃了过去原状钛石膏成为建筑石膏、无水石膏所需要的精确热处理和高温煅烧等高耗能的工艺步骤，简化了生产工艺，降低了

石膏建材制品的生产成本,加工过程不受钛石膏渣生成原始状态差异,尤其是含水率高低、所含杂质多少与品位高低等的影响限制,生产的全过程中没有“三废”排出,实现了对周边环境的零污染。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

[0007] 本发明提供一种钛石膏高性能混凝土建材,包括胶凝材料浆料S1和集料S2,集料S2是轻集料、普通集料中一种或两种以任意比例的组合,胶凝材料浆料S1的体积和集料S2的堆积体积之间的比例为1:1~1:3;

[0008] A、胶凝材料浆料S1包括以下重量份的制备原料:原状钛石膏渣:20~60份、硅铝质活性矿物原料:20~70份、碱性激发原料:1.5~15份、酸性激发原料:0.5~5份;所述原状钛石膏渣的含水率 $\geq 40\%$;

[0009] B、集料S2中粗、细集料的堆积体积之间比例为2:1。

[0010] 作为本发明的一种优选技术方案,胶凝材料浆料S1包括以下重量份的制备原料:原状钛石膏20份、硅铝质活性矿物原料70份、碱性激发原料9份、酸性激发原料1份;其中原状钛石膏渣的含水率为50%。

[0011] 作为本发明的一种优选技术方案,胶凝材料浆料S1包括以下重量份的制备原料:原状钛石膏35份、硅铝质活性矿物原料55份、碱性激发原料7份、酸性激发原料3份;其中原状钛石膏渣的含水率为50%。.

[0012] 作为本发明的一种优选技术方案,胶凝材料浆料S1中所述原状钛石膏渣的含水率 $\geq 40\%$ 。

[0013] 作为本发明的一种优选技术方案,胶凝材料浆料S1中所述硅铝质活性矿物原料选自水淬高炉矿渣、钢渣、硅质渣、粉煤灰、炉底渣或沸石中的一种或几种的组合物,上述硅铝质活性矿物原料经粉磨至比表面积 $\geq 400M^2/Kg$,其活性指数7天应 $\geq 75\%$,28天应 $\geq 95\%$ 。

[0014] 作为本发明的一种优选技术方案,胶凝材料浆料S1中所述碱性激发原料选自硅酸盐水泥、生石灰、熟石灰、碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱金属硫酸盐或碱金属的硅酸盐中的一种或一种以上的任意比例组合物,上述碱性激发原料过0.08mm方孔筛的细度 $\leq 10wt\%$,含水率 $\leq 2\%$ 。

[0015] 作为本发明的一种优选技术方案,胶凝材料浆料S1中所述酸性激发原料选自硅灰、偏高岭土、轻烧粘土、秸秆灰,硅胶粉或铝胶粉中的一种或一种以上的任意比例组合物,这些粉体的初级颗粒粒度 $\leq 2.5\mu m$,其中酸性氧化物的成分 $\geq 90\%$ 。

[0016] 作为本发明的一种优选技术方案,集料S2中的普通集料粗集料为石子、陈化处理的粗钢渣颗粒、慢冷处理的粗矿渣颗粒或粗尾矿,颗粒粒度 $\geq 5mm$,筒压强度大于10MPa,细集料为河砂、机制砂、陈化处理的细钢渣颗粒、慢冷处理的细矿渣颗粒或细尾矿,细集料为连续颗粒级配,颗粒粒度范围为0.1~5mm。

[0017] 作为本发明的一种优选技术方案,集料S2中的轻集料为天然浮石、人造陶粒、膨胀珍珠岩、聚苯颗粒或秸秆颗粒中一种或一种以上的任意比例组合,轻集料的粒度范围为2mm~10mm。

[0018] 作为本发明的一种优选技术方案,其加工过程的制备步骤为:

[0019] 1) 胶凝材料料浆按原状钛石膏渣20~70wt%、硅铝质活性矿物原料20~60wt%、碱性激发原料1.5~15wt%和酸性激发原料0.5~5wt%进行配料;

[0020] 2) 先将步骤1) 配料中的干粉状原料搅拌均匀, 然后按照水灰比0.4~0.8, 将钛石膏渣中加入适量的水, 将钛石膏渣搅拌成流动性好的钛石膏渣浆, 再在钛石膏渣浆的搅拌过程中, 将预先拌好的干粉料连续、缓慢的加入钛石膏渣浆中;

[0021] 3) 当干粉料全部被拌入钛石膏渣浆后, 在搅拌中对搅拌体进行抽真空, 真空度≤0.8atm, 脱出搅拌体中的气体;

[0022] 4) 将步骤3) 的搅拌体被脱气和搅拌均匀后, 在抽真空条件下加入配料中所需的集料, 并进行搅拌, 搅拌时的真空度保持≤0.8atm, 其中加入轻集料的搅拌速度放慢至小于15转/分钟, 加入普通集料的搅拌速度加快至大于15转/分钟;

[0023] 5) 将步骤4) 脱气和搅拌好的流态混凝土加入制品模中进行成型, 并在35~80℃, 相对湿度≥90%的条件下养护4~10小时脱模, 然后在温度≥10℃、相对湿度≥50%的自然环境中进行养护5~15天, 得到石膏基胶凝材料为基材的混凝土建材制品, 建材制品的容重范围为250~3000kg/m³, 机械强度比传统方法加工的同等容重等级钛石膏基建材提高了3倍以上。

[0024] 6) 也可将步骤4) 脱气和搅拌好的流态混凝土加入制品模中进行成型, 然后在温度≥10℃、相对湿度≥50%的自然环境中养护1~2天后脱模, 然后在同样的自然养护条件下, 继续养护至28天龄期, 得到石膏基胶凝材料为基材的混凝土建材制品, 建材制品的容重范围为250~3000kg/m³, 机械强度比传统方法加工的同等容重等级钛石膏基建材提高了3倍以上。

[0025] 本发明所达到的有益效果是:

[0026] 1) 钛石膏基胶凝材料体系中采用了酸性激发剂, 在碱性条件下, 这些酸性激发剂中的氧化硅和氧化铝具有较高的反应活性, 可以直接参加水化反应, 使反应的诱导期缩短, 早强提高;

[0027] 2) 配料中采用除钛石膏湿渣外的其他粉体成分先预拌好的方法, 将预拌配料粉体直接拌入高流动性的钛石膏渣浆, 使得原状钛石膏渣在较高含水率时也能被直接采用, 且浆粉拌匀的速度加快, 从而免去了钛石膏渣的脱水环节和提高了搅拌效率;

[0028] 3) 采用了浆粉搅拌过程中抽真空的方式, 可将钛石膏浆体搅拌中因搅拌时间过长而裹入的大量气体排出, 从而使本发明所获得钛石膏基建材的机械强度、软化系数和耐久性被进一步提高。

具体实施方式

[0029] 以下针对本发明的优选实施例进行说明, 应当理解, 此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明, 并不用于限定本发明。

[0030] 实施例1: 本发明提供一种钛石膏高性能混凝土建材, 包括胶凝材料浆料S1和集料S2, 其特征在于, 集料S2是轻集料、普通集料中一种或两种以任意比例的组合, 胶凝材料浆料S1的体积和集料S2的堆积体积之间的比例为1:2; 其中胶凝材料浆料S1由原状钛石膏干重20份、硅铝质活性矿物原料70份、碱性激发原料9份、酸性激发原料1份; 其中原状钛石膏渣的含水率为50%。

[0031] 其中硅铝质活性矿物原料为水淬高炉矿渣微粉(以下简称“矿渣微粉”), 微粉的比表面积≥400M²/Kg, 活性指数7天为75%, 28天为95%; 碱性激发原料为52.5号硅酸盐水泥,

水泥过0.08mm方孔筛的细度≤10wt%，含水率为1%；酸性激发原料为硅灰，硅灰粒度≤2.5μm，硅灰中的酸性氧化物成分为90%。

[0032] 集料S2中粗集料为石子，颗粒粒度≥5mm，筒压强度10MPa，细集料为连续颗粒级配的河砂，颗粒粒度范围为0.1~5mm。

[0033] 具体的加工制备步骤为：

[0034] 1) 胶凝材料料浆按原状钛石膏渣干重20wt%、矿渣微粉70wt%、52.5号硅酸盐水泥9wt%和硅灰1wt%进行配料；

[0035] 2) 先将步骤1) 配料中的干粉状原料(矿渣微粉、硅酸盐水泥和硅灰)搅拌均匀，然后将原状钛石膏渣补充水至水灰比0.6，使其具有很好的流动性，并在流态钛石膏渣浆的搅拌过程中，将预先拌好的干粉料连续、缓慢的加入钛石膏渣浆中；

[0036] 3) 待干粉料全部搅入钛石膏渣浆后，在搅拌过程中对搅拌体进行抽真空，真空度≤0.8atm，脱出搅拌体中的气体；

[0037] 4) 将步骤3) 的搅拌体被脱气和搅拌均匀后，在抽真空的情况下加入配料中所需的粗集料石子和细集料河砂进行搅拌2分钟，搅拌时的真空度保持≤0.8atm，其中搅拌速度为20转/分钟；

[0038] 5) 将步骤4) 脱气和搅拌好的流态混凝土加入制品模中进行成型，并在80℃、相对湿度90%的条件下养护4小时，然后在温度20℃，相对湿度≥70%的自然环境中，用塑料薄膜掩盖，进行自然养护5~15天，得到钛石膏基胶凝材料基混凝土建材制品，建材制品的容重为2000kg/m³，7天抗压强度35MPa，7天抗折强度8.5MPa，28天抗压强度45MPa，28天抗折强度15MPa，软化系数0.92。

[0039] 实施例2：本发明提供一种钛石膏高性能混凝土建材，包括胶凝材料浆料S1和集料S2，其特征在于，集料S2是轻集料、普通集料中一种或两种以任意比例的组合，胶凝材料浆料S1的体积和集料S2的堆积体积之间的比例为1:3；其中胶凝材料浆料S1由原状钛石膏干重35份、硅铝质活性矿物原料55份、碱性激发原料7份、酸性激发原料3份；其中原状钛石膏渣的含水率为50%。

[0040] 其中硅铝质活性矿物原料矿渣微粉，其比表面积为450M²/Kg，活性指数7天为75%，28天为105%；碱性激发原料为52.5号硅酸盐水泥，水泥过0.08mm方孔筛的细度≤10wt%，含水率为1%；酸性激发原料为桔秆灰，桔秆灰粒度≤2.5μm，桔秆灰中的酸性氧化物Al₂O₃、SiO₂成分为95%。

[0041] 集料S2中粗集料为烧胀陶粒，颗粒粒度5~10mm，堆积容重600kg/m³，筒压强度3.5MPa，24h吸水率5%，细集料为连续颗粒级配的膨胀珍珠岩，堆积容重150kg/m³，颗粒粒度范围为0.1~5mm，粗、细集料的配料用量比例为粗集料与细集料之间的堆积体积比为2:1。

[0042] 具体的加工制备步骤为：

[0043] 1) 胶凝材料料浆按原状钛石膏渣干重35wt%、矿渣微粉55wt%、52.5号硅酸盐水泥7wt%和桔秆灰3wt%进行配料；

[0044] 2) 先将步骤1) 配料中的干粉状原料(矿渣微粉、硅酸盐水泥和桔秆灰)搅拌均匀，然后将原状钛石膏渣补充水至水灰比为0.8，使其具有很好的流动性，并在流态钛石膏渣浆的搅拌过程中，将预先拌好的干粉料连续、缓慢的加入钛石膏渣浆中；

[0045] 3) 待干粉料被全部拌入钛石膏渣浆后,在搅拌过程中对搅拌体进行抽真空,真空度 $\leq 0.6\text{atm}$,脱出搅拌体中的气体;

[0046] 4) 步骤3)的搅拌体被脱气和搅拌均匀后,在抽真空的情况下加入配料中所需的粗集料烧胀陶粒和细集料膨胀珍珠岩,并进行搅拌,搅拌时间为2分钟,粗集料烧胀陶粒和细集料膨胀珍珠岩在搅拌前被表面预湿,搅拌时的真空度保持 $\leq 0.6\text{atm}$,其中搅拌速度为10转/分钟;

[0047] 5) 将步骤4)脱气和搅拌好的流态轻混凝土加入制品模中进行成型,并在60℃,相对湿度90%的条件下养护4小时,然后在温度20℃,相对湿度 $\geq 70\%$ 的自然环境中,用塑料薄膜掩盖,进行自然养护15天,得到石膏基胶凝材料为基材的混凝土建材制品,建材制品的容重为800kg/m³,7天抗压强度5MPa,7天抗折强度2.5MPa,28天抗压强度7.5MPa,28天抗折强度3MPa,软化系数0.9。

[0048] 本发明所达到的有益效果是:

[0049] 1) 钛石膏基胶凝材料体系中采用了酸性激发剂,在碱性条件下,这些酸性激发剂中的氧化硅和氧化铝具有较高的反应活性,可以直接参加水化反应,使反应的诱导期缩短,早强提高;

[0050] 2) 配料中采用除钛石膏湿渣外的其他粉体成分先预拌好的方法,将预拌配料粉体直接拌入高流动性的钛石膏渣浆,使得原状钛石膏渣在较高含水率时也能被直接采用,且浆粉拌匀的速度加快,从而免去了钛石膏渣的脱水环节和提高了搅拌效率;

[0051] 3) 采用了浆粉搅拌过程中抽真空的方式,可将钛石膏浆体搅拌中因搅拌时间过长而裹入的大量气体排出,从而使本发明所获得钛石膏基建材的机械强度、软化系数和耐久性被进一步提高。

[0052] 最后应说明的是:以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。