



(21) 申请号 202411182637.7

(22) 申请日 2024.08.27

(71) 申请人 苏州同萃碳中和科技有限公司

地址 215000 江苏省苏州市相城区高铁新城青龙港路286号长三角国际研发社区启动区1B幢616室

(72) 发明人 朱伟豪 郦怡 成铭钊

(74) 专利代理机构 苏州汇诚汇智专利代理事务所(普通合伙) 32623

专利代理师 刘小彦

(51) Int. Cl.

C04B 30/02 (2006.01)

C04B 20/02 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

一种碳矿化无人造石及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳矿化无人造石及其制备方法,其中碳矿化无人造石制备原料包括:改性粉料、辅料、无机填料、固废骨料、纤维、憎水剂、减水剂;改性粉料的制备原料包括固废粉、苯酚类化合物和增强剂;固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.05-0.5);苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.1-1.2)。改性固废粉中引入的苯酚类化合物中带有苯环结构,提高了固废粉之间的分散性,减少了粉体团聚现象,提高了碳矿化无人造石受力均匀性。增强剂的提前引入,不仅能协同苯酚类化合物对固废粉起改性作用,还能提高各组分之间的粘结强度,以提高密实度,改善产品性能。通过原料复配和工艺调整,本申请获得的碳矿化无人造石力学强度高、抗渗性好、具有光泽。

1. 一种碳矿化无机人造石,其特征在于,按质量计,制备原料包括:改性粉料15-70份、辅料3-25份、无机填料5-28份、固废骨料20-120份、纤维1-7份、憎水剂0.2-2.0份、减水剂0.2-1.5份;

所述改性粉料的制备原料包括固废粉、苯酚类化合物和增强剂;

所述固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.05-0.5);

所述苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.1-1.2)。

2. 根据权利要求1所述的碳矿化无机人造石,其特征在于,所述固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.1-0.3);所述苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.3-0.9)。

3. 根据权利要求1所述的碳矿化无机人造石,其特征在于,按质量计,所述改性粉料的制备原料包括:固废粉30-70份、苯酚类化合物3-20份和增强剂1-18份。

4. 根据权利要求1所述的碳矿化无机人造石,其特征在于,所述苯酚类化合物为间苯二酚、间氨基苯酚、4-甲基邻苯二酚、4-异丙基苯酚、2-仲丁基苯酚中的至少一种;所述增强剂为聚丙烯酸、氯醋树脂中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的碳矿化无机人造石,其特征在于,按质量计,所述制备原料包括:改性粉料20-51份、辅料6-16份、无机填料7-20份、固废骨料35-90份、纤维2-5份、憎水剂0.3-0.8份、减水剂0.3-0.8份;

所述辅料平均粒径为150-400目;

所述无机填料的平均粒径为50-300目;

所述固废骨料平均粒径为0.01-8mm;

所述纤维的平均直径为10-20 μm ,长度为8-19mm。

6. 根据权利要求1所述的碳矿化无机人造石,其特征在于,

所述辅料选自石英粉、花岗岩中任一种或两种;

所述无机填料选自矿渣、粉煤灰、细尾矿中任一种或多种;

所述固废骨料选自钢渣颗粒、镁渣颗粒、锯泥、粗尾矿、废弃混凝土颗粒中任一种或多种;

所述纤维选自玄武岩纤维、聚丙烯纤维、玻璃纤维中任一种或多种;

所述憎水剂选自辛基三乙氧基硅烷、硬脂酸钙、甲基硅酸钙中任一种或多种;

所述减水剂选自聚羧酸减水剂、萘系减水剂中任一种或多种;

所述辅料平均粒径为200-300目;

所述无机填料的平均粒径为60-240目;

所述固废骨料平均粒径为0.01-5mm。

7. 根据权利要求1所述的碳矿化无机人造石,其特征在于,

所述改性粉料制备步骤包括:

(1) 取固废粉,依次加入苯酚类化合物、增强剂,搅拌均匀,得到混料;

(2) 将混料放入矿化反应釜中,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1-1MPa,升温至60-100 $^{\circ}\text{C}$,保温反应1-8h,反应结束后将产物粉磨,得到改性粉料;

所述含二氧化碳的气体中二氧化碳的质量浓度为8-100%;

所述固废骨料选自钢渣颗粒、镁渣颗粒中任一种或多种;

所述纤维选自玄武岩纤维、聚丙烯纤维中任一种或多种;

所述憎水剂选自辛基三乙氧基硅烷、硬脂酸钙中任一种或多种。

8. 根据权利要求7所述的碳矿化无机人造石,其特征在於,
制备所述固废粉所用固废原料为钢渣、镁渣、硅钙渣、高炉矿渣、煤矸石、电石渣、碱渣、零矿渣、硫脲渣中的至少一种;

所述固废粉为固废原料经过湿磨处理获得;

所述固废粉的平均粒径为100-300目;

所述含二氧化碳的气体中二氧化碳的质量浓度为50-100%。

9. 一种根据权利要求1-8任一项所述的碳矿化无机人造石的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

S1、取改性粉料、辅料、固废骨料、纤维、减水剂、憎水剂、水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为8-15wt%;

S2、将碳矿化无机人造石浆料打散,布料,传送至压机,在真空状态下对混合物料进行振动压制,得到用模具固定的碳矿化无机人造石坯体;

S3、将带有模具的碳矿化无机人造石坯体输送至蒸汽养护箱中进行养护;

S4、养护结束后,将其送入矿化反应釜中进行反应,用含二氧化碳的气体置换出空气后,进行矿化反应;

S5、反应结束后,脱模、干燥、定厚、打磨抛光、防护处理,得到碳矿化无机人造石。

10. 根据权利要求9所述的碳矿化无机人造石的制备方法,其特征在於,

所述步骤S2中,振动压制的真空度为-0.09~-0.1MPa,压头压强为0.1-5MPa;

所述步骤S3中,养护温度为40~100°C,养护时间为2~10h;

所述步骤S4中,矿化反应的压力为0.1-1MPa,温度为60-100°C,反应时间为1-8h。

一种碳矿化无机人造石及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料技术领域,具体涉及一种碳矿化无机人造石及其制备方法。

背景技术

[0002] 人造石是目前常用的建筑材料之一,分为有机类负碳石板材和无机类负碳石板材。其中有机类人造板材大多数采用到酚醛增强剂、脲醛增强剂等胶粘剂,可能对人体产生不利影响;而无机类板材是由水泥作为主要胶结原料复配各种天然骨料形成的产物,其在耐高温、耐火性能上优于树脂型人造石,同时具有无毒无污染等特点,可以应用于装饰领域,但其采用的原料都为一些高碳排的原料,不利于绿色建筑推广。

[0003] 无机人造石材由于无机材料本身存在一定缺陷,具有强度低、韧性和抗渗性差等缺点,如中国专利申请CN117645439A公开了一种高强度无机人造洞石及其制备方法,其主要原料包括人造石骨料、水泥、辅助胶凝材料、填料,所得产品的抗压强度达到110MPa以上,抗折强度达到22MPa以上,虽然能够获得相对优异的力学性能,但其原料中添加高碳排原料水泥,不利于减碳。制备一种负碳、绿色、性能优越、光泽度高的固废基碳矿化无机人造石仍充满挑战。

发明内容

[0004] 为克服上述缺点,本发明的目的之一在于通过进一步原料复配和工艺调整,制备一种力学强度高、抗渗性好、具有光泽的固废基碳矿化无机人造石。

[0005] 为了达到以上目的,本发明采用的技术方案是:碳矿化无机人造石的制备原料包括改性粉料、辅料、无机填料、固废骨料、纤维、憎水剂、减水剂;

进一步地,按质量计,碳矿化无机人造石制备原料中,改性粉料为15-70份、辅料为3-25份、无机填料为5-28份、固废骨料为20-120份、纤维为1-7份、憎水剂为0.2-2.0份、减水剂为0.2-1.5份。

[0006] 示例性地,改性粉料为15份、20份、25份、30份、40份、50份、60份、70份或其中的任意两者组成的范围;辅料为3份、5份、10份、15份、20份、25份或其中的任意两者组成的范围;无机填料为5份、10份、15份、20份、25份、28份或其中的任意两者组成的范围;固废骨料为20份、40份、60份、80份、100份、120份或其中的任意两者组成的范围;纤维为1份、3份、5份、7份或其中的任意两者组成的范围;憎水剂为0.2份、0.5份、1.0份、1.5份、2.0份或其中的任意两者组成的范围;减水剂为0.2份、0.5份、0.7份、1.0份、1.2份、1.5份或其中的任意两者组成的范围。

[0007] 优选的,按质量计,碳矿化无机人造石制备原料中,改性粉料为20-51份、辅料为6-16份、无机填料为7-20份、固废骨料为35-90份、纤维为2-5份、憎水剂为0.3-0.8份、减水剂为0.3-0.8份。

[0008] 进一步地,辅料选自石英粉、花岗岩中任一种或两种。

[0009] 进一步地,辅料的平均粒径为150-400目;

- 优选的,辅料的平均粒径为200-300目。
- [0010] 进一步地,无机填料选自矿渣、粉煤灰、细尾矿中任一种或多种;
优选的,无机填料选自矿渣、粉煤灰中任一种或多种。
- [0011] 进一步地,无机填料的平均粒径为50-300目;
优选的,无机填料的平均粒径为60-240目。
- [0012] 进一步地,固废骨料选自钢渣颗粒、镁渣颗粒、锯泥、粗尾矿、废弃混凝土颗粒中任一种或多种;
优选的,固废骨料选自钢渣颗粒、镁渣颗粒中任一种或多种。
- [0013] 进一步地,固废骨料平均粒径为0.01-8mm;
优选的,固废骨料平均粒径为0.01-5mm。
- [0014] 进一步地,纤维选自玄武岩纤维、聚丙烯纤维、玻璃纤维中任一种或多种;
优选的,所述纤维选自玄武岩纤维、聚丙烯纤维中任一种或多种。
- [0015] 进一步地,纤维的平均直径为10-20 μm ,长度为8-19 mm。
- [0016] 进一步地,憎水剂选自辛基三乙氧基硅烷、硬脂酸钙、甲基硅酸钙中任一种或多种;
优选的,憎水剂选自辛基三乙氧基硅烷、硬脂酸钙中任一种或多种。
- [0017] 进一步地,减水剂选自聚羧酸减水剂、萘系减水剂中任一种或多种;
优选的,减水剂为聚羧酸减水剂。
- [0018] 进一步地,改性粉料的制备原料包括固废粉、苯酚类化合物和增强剂;
进一步地,按质量计,改性粉料的制备原料包括:固废粉30-70份、苯酚类化合物3-20份和增强剂1-18份。
- [0019] 示例性地,固废粉为30份、40份、50份、60份、70份或其中的任意两者组成的范围;苯酚类化合物为3份、5份、10份、12份、15份、18份、20份或其中的任意两者组成的范围;增强剂为1份、2份、5份、8份、10份、12份、15份、18份或其中的任意两者组成的范围。
- [0020] 进一步地,制备固废粉所用固废原料为钢渣、镁渣、硅钙渣、高炉矿渣、煤矸石、电石渣、碱渣、零矿渣、硫脲渣中的至少一种;
优选的,制备固废粉所用固废原料为钢渣、镁渣、硅钙渣、高炉矿渣中的至少一种。
- [0021] 其中,硅钙渣为提铝处理后的硅钙渣。
- [0022] 进一步地,固废粉为固废原料经过湿磨处理获得。
- [0023] 进一步地,湿磨处理的具体步骤为:室温下,保持固废原料30-70%含水量,湿磨0.5-2h,然后在40-60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至含水量为5-10%,得到固废粉,湿磨处理后的固废粉上分布着碱金属盐。
- [0024] 进一步地,固废粉的平均粒径为100-300目。
- [0025] 进一步地,苯酚类化合物为间苯二酚、间氨基苯酚、4-甲基邻苯二酚、4-异丙基苯酚、2-仲丁基苯酚中的至少一种。
- [0026] 进一步地,增强剂为聚丙烯酸、氯醋树脂中的至少一种;
优选的,增强剂为聚丙烯酸。
- [0027] 进一步地,固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.05-0.5);
示例性地,固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:0.05、1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:

0.4、1:0.5或其中的任意两者组成的范围；

优选的,固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.1-0.3)。

[0028] 进一步地,苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.1-1.2)；

示例性地,苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:0.4、1:0.5、1:0.6、1:0.7、1:0.8、1:0.9、1:1、1:1.1、1:1.2或其中的任意两者组成的范围。

[0029] 优选的,苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.3-0.9)。

[0030] 进一步地,改性粉料制备方法,包括以下步骤:

(1)取固废粉,依次加入苯酚类化合物、增强剂,搅拌均匀,得到混料;

(2)将混料放入矿化反应釜中,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1-1MPa,升温至60-100°C,保温反应1-8h,反应结束后将产物粉磨,得到改性粉料。

[0031] 优选的,改性粉料的制备步骤包括:

(1)取30-70份经过湿磨处理后的固废粉(100-300目),依次加入3-20份苯酚类化合物、1-18份增强剂,搅拌5-10min,得到混料;

(2)将混料放入矿化反应釜中,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1-0.5MPa,升温至80-100°C,保温反应2-6h,反应结束后将产物粉磨到200-500目,得到改性粉料。

[0032] 加压升温的条件下,苯酚类化合物与湿磨处理后的固废粉中的碱金属盐生成酚盐,酚羟基邻位碳被活化,与二氧化碳发生亲核加成反应,不仅消耗了更多的二氧化碳,反应产物还能够协同增强剂结构中的羧基与固废粉表面的金属离子形成稳定的配位关系,生成络合物,有效填充和封闭固废粉的孔隙和裂纹。

[0033] 进一步地,含二氧化碳的气体中二氧化碳的质量浓度为8-100%;

优选的,含二氧化碳的气体中二氧化碳的质量浓度为50-100%。

[0034] 进一步地,含二氧化碳的气体中还含有氮气、氧气、水蒸气等气体。

[0035] 本发明第二方面提供了一种碳矿化无机人造石的制备方法,包括如下步骤:

S1、取改性粉料、辅料、固废骨料、纤维、减水剂、憎水剂、水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为8-15wt%;

S2、将碳矿化无机人造石浆料打散,布料,传送至压机,在真空状态下对混合物料进行振动压制,得到用模具固定的碳矿化无机人造石坯体;

S3、将带有模具的碳矿化无机人造石坯体输送至蒸汽养护箱中进行养护;

S4、养护结束后,将其送入矿化反应釜中进行反应,用含二氧化碳的气体置换出空气后,进行矿化反应;

S5、反应结束后,脱模、干燥、定厚、打磨抛光、防护处理,得到碳矿化无机人造石。

[0036] 优选的,步骤S2中,振动压制的真空度为-0.09~-0.1MPa,压头压强为0.1-5MPa;

步骤S3中,养护温度为40~100°C,养护时间为2~10h;

步骤S4中,矿化反应的压力为0.1-1MPa,温度为60-100°C,反应时间为1-8h。

[0037] 优选的,步骤S1中,保持其含水量为10-15wt%;

步骤S2中,振动压制的真空度为-0.09~-0.1MPa,压头压强为0.5-2MPa;

步骤S3中,养护温度为50-70°C,养护时间为6-8h;

步骤S4中,矿化反应的压力为0.1-1MPa,温度为70-90°C,反应时间为2-4h。

[0038] 本发明的有益效果是：

通过改性粉料、辅料、无机填料、固废骨料、纤维、憎水剂、减水剂为原料制备出一种力学强度高、固碳率高、吸水率低、光泽度好的碳矿化无机人造石；通过严格控制固废粉与苯酚类化合物的质量比及苯酚类化合物与增强剂的质量比，调控固废粉的改性程度，进而优化碳矿化无机人造石的各项性能。

[0039] 改性固废粉中引入的苯酚类化合物中带有苯环结构，提高了固废粉之间的分散性，减少了粉体团聚现象，提高了碳矿化无机人造石受力均匀性。同样的，增强剂的提前引入，不仅能协同苯酚类化合物对固废粉起改性作用，还能提高各组分之间的粘结强度，以提高密实度，改善产品性能。

[0040] 3) 无机填料的添加，起物料级配作用，改善碳矿化无机人造石的强度；辅料的添加，在进一步改善产品强度的同时，还赋予其一定的光泽度，提高产品的美观度。

[0041] 4) 向湿磨处理获得的固废粉中添加苯酚类化合物、增强剂作为固废粉改性剂，并通入含二氧化碳的气体对固废粉进行矿化改性，得到改性固废粉。在升温加压条件下，苯酚类化合物与碱金属盐生成酚盐，酚羟基邻位碳被活化，与二氧化碳发生亲核加成反应，一方面，生成物可能协同增强剂结构中的羧基与固废粉表面的金属离子形成稳定的配位关系，生成络合物，有效填充和封闭固废粉表面的孔隙和裂纹，形成一层致密的保护膜，提高体系密实度和抗渗性，从而改善产品力学强度，并降低其吸水性。另一方面，这一过程消纳了更多的二氧化碳，利好二氧化碳资源化利用。

[0042] 5) 事先经过矿化的改性粉体可以作为晶核，有利于碳矿化无机人造石制备过程中步骤S4中矿化反应的进行。

具体实施方式

[0043] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0044] 除了在操作实施例中所示以外或另外表明之外，所有在说明书和权利要求中表示成分的量、物化性质等所使用的数字理解为在所有情况下通过术语“约”来调整。因此，除非有相反的说明，否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值，本领域的技术人员能够利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性，适当改变这些近似值。用端点表示的数值范围的使用包括该范围内的所有数字以及该范围内的任何范围，例如，1至5包括1、1.1、1.3、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5等等。

[0045] 在一些实施例中，一种碳矿化无机人造石，按质量计，制备原料包括：

原料一：辅料

辅料3-25份，优选为6-16份，辅料用于提高碳矿化无机人造石的光泽度和强度。

[0046] 辅料选自石英粉、花岗岩中任一种，优选选自石英粉。

[0047] 辅料平均粒径为150-400目，优选200-300目。

[0048] 辅料在提升碳矿化无机人造石力学强度的同时，优化其光泽度，提高产品美观度。

[0049] 原料二：无机填料

无机填料5-28份,优选为7-20份,

无机填料选自矿渣、粉煤灰、细尾矿中任一种或多种,优选选自矿渣、粉煤灰中任一种或多种;

无机填料的平均粒径为50-300目,优选60-240目。

[0050] 原料三:固废骨料

固废骨料20-120份,优选为35-90份;

固废骨料选自钢渣颗粒、镁渣颗粒、锯泥、粗尾矿、废弃混凝土颗粒中任一种或多种,优选选自钢渣颗粒、镁渣颗粒中任一种或多种;

固废骨料平均粒径为0.01-8mm,优选为0.01-5mm。

[0051] 无机填料和固废骨料用于原料之间的级配。大粒径的固废骨料用于强度支撑,小粒径的无机填料用于填充,通过粗、细骨料之间的级配,提高堆积密度,改善产品内部的结构密实度,从而提高力学性能。

[0052] 原料四:纤维

纤维1-7份,优选为2-5份;

纤维选自玄武岩纤维、聚丙烯纤维、玻璃纤维中任一种或多种,优选选自玄武岩纤维、聚丙烯纤维中任一种或多种;

纤维的平均直径为10-20 μm ,长度为8-19 mm。

[0053] 原料五:憎水剂

憎水剂0.2-2.0份,优选0.3-0.8份;

憎水剂选自辛基三乙氧基硅烷、硬脂酸钙、甲基硅酸钙中任一种或多种,优选选自辛基三乙氧基硅烷、硬脂酸钙中任一种或多种。

[0054] 原料六:减水剂

减水剂0.2-1.5份,优选0.3-0.8份;

减水剂选自聚羧酸减水剂、萘系减水剂中任一种或多种,优选聚羧酸减水剂。

[0055] 原料七:改性粉料

改性粉体为15-70份,优选为20-51份;

改性粉料为对湿磨处理后的固废粉进行改性后所得的固废粉料。即:向湿磨处理后的固废粉中,添加苯酚类化合物、增强剂作为固废粉改性剂,并通入含二氧化碳的气体对固废粉进行矿化改性,得到改性粉料。

[0056] 在升温加压条件下,苯酚类化合物与碱金属盐生成酚盐,酚羟基邻位碳被活化,与二氧化碳的羰基碳发生加成反应,生成物协同增强剂与固废粉表面的金属离子形成稳定的配位关系,生成络合物,有效填充和封闭固废粉表面的孔隙和裂纹,形成一层致密的保护膜,提高体系密实度和抗渗性,从而改善产品力学强度,并降低其吸水性。

[0057] 在一些实施例中,按质量计,改性粉体的制备原料包括:30-70份固废粉、3-20份苯酚类化合物和1-18份增强剂。

[0058] 在一些实施例中,制备固废粉所用固废原料为钢渣、镁渣、硅钙渣、高炉矿渣、煤矸石、电石渣、碱渣、零矿渣、硫脲渣中的至少一种。

[0059] 在一些实施例中,制备固废粉所用固废原料为钢渣、镁渣、硅钙渣、高炉矿渣中的至少一种。

[0060] 其中,硅钙渣为提铝处理后的硅钙渣。

[0061] 在一些实施例中,固废粉为固废原料经过湿磨处理获得,即常温下,保持固废原料含水量为30-70%,湿磨0.5-2h,然后在40-60°C下干燥至含水量为5-10%,得到固废粉。湿磨固废粉表面分布着碱金属盐。

[0062] 在一些实施例中,固废粉的平均粒径为100-300目。

[0063] 在一些实施例中,苯酚类化合物为间苯二酚、间氨基苯酚、4-甲基邻苯二酚、4-异丙基苯酚、2-仲丁基苯酚中的至少一种;

苯酚类化合物中的苯环结构,提高了固废粉之间的分散性,减少了粉体团聚现象,提高了碳矿化无机人造石受力均匀性。此外,酚类化合物与二氧化碳亲核加成反应的生成物,协同增强剂在固废粉表面生成络合物,以填充孔隙,在固废表面形成一层致密的保护膜,在提高产品密实度,改善产品各项性能的同时,也消耗了更多的二氧化碳。

[0064] 在一些实施例中,增强剂为聚丙烯酸、氯醋树脂中的至少一种;

在一些实施例中,增强剂为聚丙烯酸。

[0065] 增强剂的引入,其结构上的羧酸能协同苯酚类化合物与二氧化碳亲核加成后的生成物在固废粉表面形成络合物,填充固废粉的微小孔隙,形成一层致密的保护膜,以提高体系密实度和抗渗性,还能提高各组分之间的粘结强度,改善产品密实度,从而提高产品性能。

[0066] 在一些实施例中,固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.05-0.5);

在一些实施例中,固废粉与苯酚类化合物的质量比为1:(0.1-0.3)。

[0067] 在一些实施例中,苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.1-1.2);

在一些实施例中,苯酚类化合物与增强剂的质量比为1:(0.3-0.9)。

[0068] 一种碳矿化无机人造石的制备方法:

S1、取改性粉料、辅料、固废骨料、纤维、减水剂、憎水剂、水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为8-15%wt,优选10-15wt%。

[0069] S2、将碳矿化无机人造石浆料打散,布料,传送至压机,在真空状态下对混合物料进行振动压制,得到用模具固定的碳矿化无机人造石坯体;真空度为-0.09~-0.1MPa,压头压强为0.1-5MPa,优选0.5-2MPa。

[0070] S3、将带有模具的碳矿化无机人造石坯体输送至蒸汽养护箱中进行养护,养护温度为40~100°C,优选为50-70°C,养护时间为2~10h,优选6-8h。

[0071] S4、养护结束后,将其送入矿化反应釜中进行反应,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1-1MPa,升温至60-100°C,优选为70-90°C,保温反应1-8h,优选为2-4h;

S5、反应结束后,脱模、干燥、定厚、打磨抛光、防护处理,得到碳矿化无机人造石。

[0072] 其中,改性粉料制作步骤包括:

(1)取固废粉,依次加入苯酚类化合物、增强剂,搅拌均匀,得到混料;

(2)将混料放入矿化反应釜中,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1-1MPa,升温至60-100°C,保温反应1-8h,反应结束后将产物粉磨,得到改性粉料。

[0073] 在一些实施例中,改性粉料制作步骤包括:

(1)取30-70份经湿磨处理的固废粉(100-300目),依次加入3-20份苯酚类化合物、1-18份增强剂,混合均匀,并搅拌5-10min,得到混料;

(2) 将混料放入矿化反应釜中,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1-0.5MPa,升温至80-100°C,保温反应2-6h,反应结束后将产物粉磨到200-500目,得到改性粉料。

- [0074] 在一些实施例中,含二氧化碳气体中,二氧化碳浓度为8-100%;
在一些实施例中,含二氧化碳气体中,二氧化碳的浓度为50-100%;
在一些实施例中,含二氧化碳的气体中还包含氮气、氧气、水蒸气等气体。

[0075] 实施例

下述实施例更具体地描述了本发明公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本发明公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中报道的所有份、百分比、和比值都是基于质量计,而且实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得,并且可直接使用而无需进一步处理,以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0076] 实施例1

一种碳矿化无机人造石的制备原料包括:改性粉料36份(300目)、辅料石英粉10.8份(250目)、无机填料矿渣13.6份(160目)、固废骨料钢渣颗粒63份(2mm)、纤维玄武岩纤维1.8份(直径为15 μ m,长度为15mm)、减水剂聚羧酸减水剂0.5份、憎水剂辛基三乙氧基硅烷0.5份。

[0077] 一种碳矿化无机人造石的制备方法,包括如下步骤:

S1、制备碳矿化无机人造石浆料

S11、取50份经湿磨处理的200目的固废粉(钢渣),依次加入10份苯酚类化合物(间苯二酚)、6.5份增强剂(聚丙烯酸),混合均匀,并搅拌8min,得到混料;

其中,固废粉(钢渣)的湿磨处理为:室温下,保持固废原料钢渣50%的含水量,湿磨1.3h,然后在50°C下干燥至含水量为8%,得到固废粉。

[0078] S12、将混料放入矿化反应釜中,用二氧化碳浓度为90%的含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1MPa,升温至90°C,保温反应4h,反应结束后将产物粉磨到300目,得到改性粉料;

S13、取36份改性粉料、10.8份辅料(石英粉)、13.6份无机填料(矿渣)、63份固废骨料(钢渣颗粒)、1.8份纤维(玄武岩纤维)、0.5份减水剂(聚羧酸减水剂)、0.5份憎水剂(辛基三乙氧基硅烷)和水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为12%wt;

S2、将碳矿化无机人造石浆料打散,布料,传送至压机,在真空状态下对混合物料进行振动压制,得到用模具固定的碳矿化无机人造石坯体;真空度为-0.09MPa,压头压强为1.5MPa。

[0079] S3、将带有模具的碳矿化无机人造石坯体输送至蒸汽养护箱中进行养护,养护温度为60°C,养护时间7h。

[0080] S4、养护结束后,将其送入矿化反应釜中进行反应,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.5MPa,升温至80°C,保温反应3h;

S5、反应结束后,脱模、干燥、定厚、打磨抛光、防护处理,得到碳矿化无机人造石。

[0081] 在本实施例中,固废粉(钢渣)和苯酚类化合物(间苯二酚)的质量比为50:10=1:0.2,苯酚类化合物(间苯二酚)和增强剂(聚丙烯酸)的质量比为10:6.5=1:0.65。

[0082] 实施例2

一种碳矿化无机人造石的制备原料包括:改性粉料20份(250目)、辅料石英粉6份(200目)、7.5份无机填料矿渣(60目)、固废骨料钢渣颗粒35份(4mm)、纤维玄武岩纤维1份(直径为13 μm ,长度为16mm)、减水剂聚羧酸减水剂0.3份、憎水剂辛基三乙氧基硅烷0.3份。

[0083] 一种碳矿化无机人造石的制备方法,包括如下步骤:

S1、制备碳矿化无机人造石浆料

S11、取30份经湿磨处理的130目的固废粉(钢渣),依次加入3份苯酚类化合物(间苯二酚)、1份增强剂(聚丙烯酸),混合均匀,并搅拌6min,得到混料;

其中,固废粉(钢渣)的湿磨处理为:室温下,保持固废原料钢渣35%的含水量,湿磨2h,然后在40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至含水量为5%,得到固废粉。

[0084] S12、将混料放入矿化反应釜中,用二氧化碳浓度为70%的含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.5MPa,升温至80 $^{\circ}\text{C}$,保温反应6h,反应结束后将产物粉磨到230目,得到改性粉料;

S13、取20份改性粉料、6份辅料(石英粉)、7.5份无机填料(矿渣)、35份固废骨料(钢渣颗粒)、1份纤维(玄武岩纤维)、0.3份减水剂(聚羧酸减水剂)、0.3份憎水剂(辛基三乙氧基硅烷)和水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为10%wt;

S2、将碳矿化无机人造石浆料打散,布料,传送至压机,在真空状态下对混合物料进行振动压制,得到用模具固定的碳矿化无机人造石坯体;真空度为-0.1MPa,压头压强为1MPa。

[0085] S3、将带有模具的碳矿化无机人造石坯体输送至蒸汽养护箱中进行养护,养护温度为50 $^{\circ}\text{C}$,养护时间8h。

[0086] S4、养护结束后,将其送入矿化反应釜中进行反应,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.2MPa,升温至90 $^{\circ}\text{C}$,保温反应4h。

[0087] S5、反应结束后,脱模、干燥、定厚、打磨抛光、防护处理,得到碳矿化无机人造石。

[0088] 在本实施例中,固废粉(钢渣)和苯酚类化合物(间苯二酚)的质量比为30:3=1:0.1,苯酚类化合物(间苯二酚)和增强剂(聚丙烯酸)的质量比为3:1=1:0.33。

[0089] 实施例3

一种碳矿化无机人造石的制备原料包括:改性粉料51份(450目)、辅料石英粉15.5份(280目)、19.5份无机填料矿渣(200目)、固废骨料钢渣颗粒90份(1mm)、纤维玄武岩纤维2.6份(直径为20 μm ,长度为10mm)、减水剂聚羧酸减水剂0.8份、憎水剂辛基三乙氧基硅烷0.8份。

[0090] 一种碳矿化无机人造石的制备方法,包括如下步骤:

S1、制备碳矿化无机人造石浆料

S11、取70份经湿磨处理的270目的固废粉(钢渣),依次加入20份苯酚类化合物(间苯二酚)、18份增强剂(聚丙烯酸),混合均匀,并搅拌10min,得到混料;

其中,固废粉(钢渣)的湿磨处理为:室温下,保持固废原料钢渣65%的含水量,湿磨0.5h,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至含水量为10%,得到固废粉。

[0091] S12、将混料放入矿化反应釜中,用二氧化碳浓度为80%的含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.3MPa,升温至100 $^{\circ}\text{C}$,保温反应2h,反应结束后将产物粉磨到450目,得到

改性粉料；

S13、取51份改性粉料、15.5份辅料(石英粉)、19.5份无机填料(矿渣)、90份固废骨料(钢渣颗粒)、2.6份纤维(玄武岩纤维)、0.8份减水剂(聚羧酸减水剂)、0.8份憎水剂(辛基三乙氧基硅烷)和水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为15%wt;

S2、将碳矿化无机人造石浆料打散,布料,传送至压机,在真空状态下对混合物料进行振动压制,得到用模具固定的碳矿化无机人造石坯体;真空度为-0.09MPa,压头压强为2MPa。

[0092] S3、将带有模具的碳矿化无机人造石坯体输送至蒸汽养护箱中进行养护,养护温度为70°C,养护时间6h。

[0093] S4、养护结束后,将其送入矿化反应釜中进行反应,用含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至1MPa,升温至70°C,保温反应2h;

S5、反应结束后,脱模、干燥、定厚、打磨抛光、防护处理,得到碳矿化无机人造石。

[0094] 在本实施例中,固废粉(钢渣)和苯酚类化合物(间苯二酚)的质量比为70:20=1:0.29,间苯二酚和增强剂(聚丙烯酸)的质量比为20:18=1:0.9。

[0095] 实施例4

实施例4和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S1制备改性粉料过程中,加入的固废粉和苯酚类化合物的质量不同,具体为加入的固废粉(钢渣)为57份,苯酚类化合物(间苯二酚)为3份,增强剂(聚丙烯酸)仍为6.5份。

[0096] 在本实施例中,固废粉(钢渣)和苯酚类化合物(间苯二酚)的质量比为57:3=1:0.05。

[0097] 实施例5

实施例5和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S1制备改性粉料过程中,加入的固废粉和苯酚类化合物的质量不同,具体为加入的固废粉(钢渣)为43份,苯酚类化合物(间苯二酚)为17份,增强剂(聚丙烯酸)仍为6.5份。

[0098] 在本实施例中,钢渣和间苯二酚的质量比为43:17=1:0.4。

[0099] 实施例6

实施例6和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S1制备改性粉料过程中,加入苯酚类化合物和增强剂的质量不同,具体为加入的苯酚类化合物(间苯二酚)为14份,增强剂(聚丙烯酸)为2.5份,固废粉(钢渣)仍为50份。

[0100] 在本实施例中,苯酚类化合物(间苯二酚)和增强剂(聚丙烯酸)的质量比为14:2.5=1:0.18。

[0101] 实施例7

实施例7和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S1制备改性粉料过程中,加入苯酚类化合物和增强剂的质量不同,具体为加入的苯酚类化合物(间苯二酚)为8份,增强剂(聚丙烯酸)为8.5份,固废粉(钢渣)仍为50份。

[0102] 在本实施例中,苯酚类化合物(间苯二酚)和增强剂(聚丙烯酸)的质量比为8:8.5=1:1.06。

[0103] 对比例1

对比例1和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S1中,不进行步骤S11,步骤S12

中直接将湿磨处理的固废粉(钢渣)放入矿化反应釜中。即,只是对固废粉进行矿化处理,没有加入苯酚类化合物和增强剂对固废粉进行改性。

[0104] 对比例2

对比例2和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S11为:取50份经湿磨处理的200目的固废粉(钢渣),加入16.5份增强剂(聚丙烯酸),混合均匀,并搅拌8min,得到混料。即,在制备改性粉料过程中,仅加入16.5份增强剂(聚丙烯酸),没有加入苯酚类化合物(间苯二酚)。

[0105] 对比例3

对比例3和实施例1基本相同,主要区别在于在步骤S11为:取50份经湿磨处理的200目的固废粉(钢渣),加入16.5份苯酚类化合物(间苯二酚),混合均匀,并搅拌8min,得到混料。即,制备改性粉料过程中,仅加入16.5份苯酚类化合物(间苯二酚),没有加入增强剂(聚丙烯酸)。

[0106] 对比例4

对比例4和实施例1基本相同,主要区别在于步骤S1中,间苯二酚、聚丙烯酸直接添加到碳矿化无机人造石浆料中。具体步骤为:

S1、制备碳矿化无机人造石浆料

S11、称取50份经湿磨处理的200目的固废粉(钢渣)放入矿化反应釜中,用二氧化碳浓度为90%的含二氧化碳的气体置换出空气后,加压至0.1MPa,升温至90°C,保温反应4h,研磨至300目,得到矿化固废粉(钢渣);

S12、取27.1份矿化固废粉(钢渣)、5.4份苯酚类化合物(间苯二酚)、3.5份增强剂(聚丙烯酸)、10.8份辅料(石英粉)、13.6份无机填料(矿渣)、63份固废骨料(钢渣颗粒)、1.8份纤维(玄武岩纤维)、0.5份减水剂(聚羧酸减水剂)、0.5份憎水剂(辛基三乙氧基硅烷)和水混合均匀,得到碳矿化无机人造石浆料,保持其含水量为12%wt。

[0107] 对比例5

对比例5和实施例1基本相同,主要区别在于步骤S1中,没有加入辅料(石英粉),并且加入无机填料(矿渣)的份数为24.4份。

[0108] 实验实施例

对实施例1-7和对比例1-5中制备的无机人造大板的抗折强度、抗压强度、吸水率和光泽度测试进行测试,测试结果见表1。其中:

参考JC/T2604-2021《仿石型混凝土面板和面砖》,对实施例1-7和对比例1-5所得碳矿化无机人造石进行抗折强度和抗压强度测试。

[0109] 参考GB/T4111-2013《混凝土砌块和砖试验方法》,对实施例1-7和对比例1-5所得碳矿化无机人造石进行吸水率测试。

[0110] 参考GB/T13891-2008《建筑饰面材料镜向光泽度测定方法》,对实施例1-7和对比例1-5所得碳矿化无机人造石进行光泽度测试。

[0111] 固碳率为矿化反应前后矿化反应釜中二氧化碳浓度差。

[0112] 表1:

	抗折强度/MPa	抗压强度/MPa	固碳率/%	吸水率/%	光泽度/°
实施例1	26.5	159.6	28.2	2.1	60
实施例2	25.7	157.9	29.1	2.4	58
实施例3	28.4	163.1	26.0	2.0	63
实施例4	21.6	148.6	27.6	2.8	55
实施例5	26.1	156.4	25.7	2.2	59
实施例6	22.5	150.7	28.6	2.6	58
实施例7	23.4	153.3	27.0	2.6	57
对比例1	18.5	131.8	19.2	3.4	45
对比例2	21.3	146.4	20.4	3.1	50
对比例3	20.2	144.3	29.8	3.6	48
对比例4	19.5	135.9	19.2	3.0	47
对比例5	22.8	150.6	28.2	2.2	35

[0113] 实施例1~3中,通过对原料的种类及其用量进行限定,通过制备工艺进行调整,制备的碳矿化无机人造石力学强度高、抗渗性好、具有光泽,抗折强度达到25.7MPa以上,抗压强度达到157.9MPa以上,固碳率达到26.0%以上,吸水率达到2.4%以下,光泽度达到58°以上。

[0114] 实施例4和实施例1相比,实施例4中间苯二酚用量较少,可能导致固废粉钢渣表面的苯环含量减少,不仅使固废粉钢渣本身容易出现团聚现象,导致其在碳矿化无机人造石中分散不均匀,影响产品的内部结构,使力学性能、光泽度有所下降;而且间苯二酚用量的减少,对二氧化碳的吸收减少,但由于钢渣含量增加,所以整体固碳率下降不明显;此外,所生成的能够与聚丙烯酸共同形成了络合物的物质减少,无法有效填补钢渣的孔洞和缝隙,使碳矿化无机人造石浆料的强度、疏水性也有所下降,故产品的强度变差,吸水率变高。

[0115] 实施例5和实施例1相比,实施例5中间苯二酚较多,固废粉钢渣的均匀分散性及碳矿化无机人造石的抗渗性有所提升,但从数据上看,过多间苯二酚的参与,对碳矿化无机人造石性能的提升没有贡献,反而强度数据略有下降,这可能是由于过多的间苯二酚不能进一步发挥填补孔洞、缝隙的作用,反而导致改性粉料中钢渣的含量下降,虽然间苯二酚增多可吸收更多的二氧化碳,但由于钢渣含量减少,且钢渣外层包覆的络合物较多,影响二氧化碳与钢渣的接触,因此整体的固碳率反而有所降低。可见,结合实施例1-5测试数据,钢渣和间苯二酚的质量比优选为1:(0.1-0.3)。

[0116] 实施例6和实施例1相比,实施例6中除固碳率外,其余产品性能下降的原因可能在于:间苯二酚虽然有助于吸收更多的二氧化碳生成产物,进一步提高了固碳率,但是有限的聚丙烯酸使之与产物之间形成的整体络合物的量有所降低,对固废粉钢渣表面孔隙和裂缝的填充率下降,影响产品的密实度和抗渗性;同时,聚丙烯酸过少,也不能对体系提供良好的粘结力度,同样导致碳矿化无机人造石体系密实度下降,故其各项性能有所下降。

[0117] 实施例7和实施例1相比,产品各项性能有所下降,其原因可能为:间苯二酚协同碱金属盐、二氧化碳在固废粉表面生成的物质质量减少,虽然有足够的聚丙烯酸与间苯二酚所生成的物质形成络合物,用于填补固废粉钢渣的孔隙和裂缝,但由于间苯二酚所生成的物质的量减少,导致络合物的量有所降低,从而劣化产品密实度。因此,结合实施例1-3、6、7测

试数据,间苯二酚和聚丙烯酸的质量比优选为1:(0.3-0.9)。

[0118] 对比例1和实施例1相比,产品各性能下降的原因可能为:在对比例1中,一方面,间苯二酚和聚丙烯酸的缺失,无法吸收二氧化碳,无法生成络合物,固废粉钢渣上仍存在大量的孔隙、裂缝,产品内部结构得不到有效优化,导致其密实度较差;另一方面,聚丙烯酸的缺失,不能为体系各组分提供粘结强度,同样导致碳矿化无机人造石内部结构变差、密实度降低,故其各项性能降低。此外,相比实施例1,其对二氧化碳的消纳量也相对降低。

[0119] 对比例2和实施例1相比,在对比例2中,不使用间苯二酚对固废粉钢渣进行改性,可能导致改性钢渣表面没有引入苯环,粉体团聚程度变高,且力学强度和抗渗性也变差,影响碳矿化无机人造石力学性能和吸水率,且无法吸收二氧化碳,不能与聚丙烯酸配合生成络合物以填补钢渣内部孔洞和缝隙,固废粉钢渣密实度降低,故碳矿化无机人造石的各项性能显著下降。

[0120] 对比例3和实施例1相比,在对比例3中,不使用聚丙烯酸对钢渣进行改性,可能导致:一方面,不能进一步与间苯二酚所生成的物质形成络合物,以有效填补固废粉钢渣表面的孔隙和裂缝,导致产品的密实度显著下降;另一方面,导致体系各组分之间的粘结强度下降,碳矿化无机人造石内部结构变差,密实度进一步降低,故产品的力学强度、抗渗性和光泽度均有下降。

[0121] 对比例4和实施例1相比,产品的各项性能均显著下降,其原因可能在于:在对比例4中,直接添加间苯二酚和聚丙烯酸到碳矿化无机人造石浆料中,该过程不能活化苯酚类化合物中酚羟基邻位碳,也不存在二氧化碳,更无法使活化物进一步与二氧化碳发生亲核加成反应,最终不能与聚丙烯酸共同生成络合物,无法优化固废粉钢渣孔隙结构,对碳矿化无机人造石坯体内部结构调整不明显,对碳矿化无机人造石的力学性能没有明显提升。

[0122] 对比例5和实施例1相比,在对比例5中,将辅料的添加量更改为加入无机填料。在没有加入辅料的情况下,碳矿化无机人造石的光泽度显著变差,抗压强度和抗折强度有些许下降。

[0123] 以上实施方式只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人了解本发明的内容并加以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所做的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围内。