



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110818290 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201910976318.6

(22)申请日 2019.10.15

(71)申请人 大同冀东水泥有限责任公司

地址 037000 山西省大同市口泉新东街

(72)发明人 陈敬 马树立 王九龙 张宇

王营和 王玉和 王海雨 李竹勤

(74)专利代理机构 北京睿博行远知识产权代理有限公司 11297

代理人 龚家骅

(51)Int.Cl.

C04B 7/02(2006.01)

C04B 7/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,属于无机材料技术领域,将硅酸盐水泥熟料、粉煤灰、胶凝材料、石膏经单独研磨后混合或共同混合后研磨,获得高抗蚀硅酸盐水泥,其中,所用硅酸盐水泥熟料的制备方法为:将粘土质原料、钙质原材料和铁质原料烘干,混合,研磨,获得生料;烧结生料和矿化剂,冷却,获得硅酸盐水泥熟料;其中,在烧结之前或烧结过程中将包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中。本发明硅酸盐水泥熟料的制备方法能够提高硅酸盐水泥熟料的易烧性,增加熟料的结晶度,改善熟料在不同龄期的抗折和抗压强度;本发明制得的高抗蚀硅酸盐水泥具有良好的工作性能、较高的抗压强度和较高的抗侵蚀性能,耐久性能良好。

1. 一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

-生料制备,将粘土质原料、钙质原材料和铁质原料烘干,混合,研磨,获得生料;

-熟料烧成,烧结所述生料和矿化剂,冷却,获得硅酸盐水泥熟料;

其中,在烧结之前或烧结过程中将包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到所述生料粉末中。

2. 根据权利要求1所述的一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于:所述钙质原材料选自生石灰,石灰石,具有高CaO含量的工业副产物和废物中的一种或几种混合。

3. 根据权利要求1所述的一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于:所述铁质原料选自铁矿石,含铁原料,具有高Fe₂O₃含量的工业副产物和废物中的一种或几种混合。

4. 根据权利要求1所述的一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于:所述烧结温度为1200-1400℃,在所述烧结温度下的保温时间为20-120min,所述冷却为急冷。

5. 根据权利要求1所述的一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,其特征在于:所述生料的配料率值为:石灰饱和系数(KH)为0.9-1.0,硅率(SM)为2.0-3.0,铝率(IM)为0.5-2.0。

6. 通过根据权利要求1-5中任一项的方法获得的硅酸盐水泥熟料。

7. 根据权利要求6所述的硅酸盐水泥熟料,其特征在于:所述硅酸盐水泥熟料的主要成分包括C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF,其组成按重量分数为C₃S 50.7-56%、C₂S 20.2-25.4%、C₃A 8.5-12.3%、C₄AF 10.0-15.2%。

8. 根据权利要求6所述的硅酸盐水泥熟料,其特征在于:所述硅酸盐水泥熟料的各龄期强度超过52.5标准的要求。

9. 一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,其特征在于:将权利要求6或7或8所述硅酸盐水泥熟料、粉煤灰、胶凝材料、石膏经单独研磨后混合或共同混合后研磨,获得高抗蚀硅酸盐水泥。

10. 根据权利要求9所述的一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,其特征在于:所述高抗蚀硅酸盐水泥各组分按重量百分数为:硅酸盐水泥熟料50-80%、粉煤灰6-14%、胶凝材料12-30%、石膏4-6%。

一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料技术领域,具体涉及一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法。

背景技术

[0002] 现行国家标准GB 175-2007《通用硅酸盐水泥》中对通用硅酸盐水泥的定义为:以硅酸盐水泥熟料和适量的石膏,以及规定的混合材制成的水硬性胶凝材料。硅酸盐水泥主要由C₃S、C₂S、C₃A和C₄AF矿物组成,四者之和一般超过总重量的95%,特别是前两种硅酸盐矿物,一般超过75%。硅酸盐水泥以及由其衍生的普通硅酸盐水泥、复合水泥等是当今用量最大的、也是最重要的建筑材料之一,因其抗压强度高、适应性强、价格低廉等众多优点,而得到了广泛的应用,以硅酸盐水泥为胶结材的混凝土和钢筋混凝土的应用也日益增加,广泛用于工业、农业、国防、水利、交通、城市等基本建设中,用来生产各种混凝土及其他产品。但由于水泥自身的物质组成和内部孔隙结构,导致了水泥材料的抗蚀性能差。因耐久性不良,造成过早失效及崩塌破坏的事故时有发生,并造成了巨大的损失。

[0003] 随着科技的发展、社会的进步以及资源的匮乏,陆地环境越来越难以满足人类发展的要求,海洋作为一个广阔的资源成为新的开发目标。但是,海洋环境的特殊性决定着海洋工程建设必然面临严峻的考验。在海洋环境下,水泥基材料耐久性问题十分突出,海工结构服役寿命受到的不良影响严重。海水中氯离子浓度约为19g/L,硫酸根浓度约为2.2g/L,远高于镁离子(约0.8g/L)及侵蚀性二氧化碳浓度(约0.04g/L),即海水中的侵蚀介质主要为氯离子与硫酸根离子。氯离子容易通过水泥基材料内部,迁移至钢筋表面使其发生锈蚀,降低钢筋握裹力从而导致结构失效;硫酸盐侵蚀则是由于生成钙矾石、石膏等膨胀性产物使水泥基材料开裂。在氯离子存在的条件下,硫酸盐侵蚀过程会受到抑制,海洋环境中氯离子侵蚀是影响水泥基材料耐久性的主要因素。因此提高硅酸盐水泥的抗海水侵蚀性能,尤其是抗氯离子侵蚀性能是解决硅酸盐水泥基材料在海洋环境中耐久性不良的重要方法。

发明内容

[0004] 本发明的一个目的在于提供一种能够降低熟料中游离状态CaO的含量,提高硅酸盐水泥熟料的易烧性,增加熟料的结晶度,改善熟料在不同龄期的抗折和抗压强度的硅酸盐水泥熟料的制备方法,得到的硅酸盐水泥熟料各龄期强度超过52.5标准的要求,抗蚀性能佳。

[0005] 本发明为实现上述目的所采取的技术方案为:一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] -生料制备,将粘土质原料、钙质原材料和铁质原料烘干,混合,研磨,获得生料;

[0007] -熟料烧成,烧结生料和矿化剂,冷却,获得硅酸盐水泥熟料;

[0008] 其中,在烧结之前或烧结过程中将包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中。

[0009] 本发明用矿化剂不仅在熟料烧成过程中能够通过显著地降低生料粉末的熔融温

度与液相黏度,使液相出现温度提前,有利于熟料的形成并增加熟料的转化率;而且能够降低熟料中游离状态CaO (f-CaO) 的含量,提高硅酸盐水泥熟料的易烧性。此外,本发明用矿化剂不会影响熟料的主要矿物组成,但更利于熟料的发育结晶,能够增加熟料的结晶度,削弱铝酸盐水泥中的后期强度倒缩程度,改善熟料在不同龄期的抗折和抗压强度,且还能提高硅酸盐水泥熟料的抗蚀性能。

[0010] 根据本发明一实施方式,钙质原材料选自生石灰,石灰石,具有高CaO含量的工业副产物和废物中的一种或几种混合。

[0011] 根据本发明一实施方式,铁质原料选自铁矿石,含铁原料,具有高Fe₂O₃含量的工业副产物和废物中的一种或几种混合。

[0012] 根据本发明一实施方式,烧结温度为1200-1400℃,在烧结温度下的保温时间为20-120min,冷却为急冷。

[0013] 根据本发明一实施方式,生料的配料率值为:石灰饱和系数(KH)为0.9-1.0,硅率(SM)为2.0-3.0,铝率(IM)为0.5-2.0。

[0014] 本发明的又一目的,在于提供一种通过上述方法获得的硅酸盐水泥熟料。

[0015] 根据本发明一实施方式,硅酸盐水泥熟料的主要成分包括C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF,其组成按重量分数为C₃S 50.7-56%、C₂S 20.2-25.4%、C₃A 8.5-12.3%、C₄AF 10.0-15.2%。

[0016] 根据本发明一实施方式,硅酸盐水泥熟料的各龄期强度超过52.5标准的要求。

[0017] 本发明的又一目的,在于提供一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,将上述硅酸盐水泥熟料、粉煤灰、胶凝材料、石膏经单独研磨后混合或共同混合后研磨,获得具有良好的工作性能、较高的抗压强度和较高的抗侵蚀性能、耐久性能良好的高抗蚀硅酸盐水泥。

[0018] 优选的,胶凝材料为纳米二氧化硅、纳米氧化铝、纳米碳酸钙、硅灰、微硅粉硅铝质纳米颗粒中一种以上,更优选为硅灰。上述胶凝材料不仅可以参与水化反应生成胶凝物质,提高水泥体系的强度,而且可以充分发挥其物理填充作用,减小水泥体系的孔隙率,提高致密度,且有利于抑制有害离子迁移与促进有害离子固化。石膏具有很好的缓凝、增强作用,在石膏存在的条件下,通过水化反应消耗石膏生成AFt产生微膨胀,不但可以提高水泥的强度,而且可以减小孔隙率,提高水泥体系的致密度,有效阻止外界环境中的有害物质进入水泥混凝土内部。粉煤灰具有火山灰活性,其微观形态为玻璃微珠,能通过滚珠效应而起到润滑作用,提高水泥混凝土的工作性能。具有良好的粘聚性能、保水性能和工作性能。本发明高抗蚀硅酸盐水泥具有良好的工作性能、较高的抗压强度和较高的抗侵蚀性能,耐久性能良好,养护28天时本发明高抗蚀硅酸盐水泥的强度超过52.5标准的要求、抗硫酸盐侵蚀系数为1.3-1.4、氯离子扩散系数为0.3-0.5×10⁻¹²m²/s,均满足GB/T 31289-2014《海工硅酸盐水泥》国家标准的指标要求。综上,本发明高抗蚀硅酸盐水泥的综合性能较佳,可用于严苛海洋条件及长设计服役寿命的海工建筑。

[0019] 根据本发明一实施方式,高抗蚀硅酸盐水泥各组分按重量百分数为:硅酸盐水泥熟料 50-80%、粉煤灰6-14%、胶凝材料12-30%、石膏4-6%。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明用硅酸盐水泥熟料中中游离状态CaO (f-CaO) 的含量低,结晶度高,各龄期强度超过52.5标准的要求,抗蚀性能佳;本发明制备方法制得的高抗蚀硅酸盐水泥具有良好的工作性能、较高的抗压强度和较高的抗侵蚀性能,耐久性能良好,养护28天时本发明高抗蚀硅酸盐水泥的强度超过52.5标准的要求、抗硫

酸盐侵蚀系数为1.3-1.4、氯离子扩散系数为 $0.3-0.5 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,均满足GB/T 31289-2014《海工硅酸盐水泥》国家标准的指标要求。本发明高抗蚀硅酸盐水泥的综合性能较佳,可用于严苛海洋条件及长设计服役寿命的海工建筑。

[0021] 本发明采用了上述技术方案提供一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,弥补了现有技术的不足,设计合理,操作方便。

附图说明

[0022] 图1是本发明试验例1中硅酸盐水泥熟料矿物成分的X射线衍射图谱;

[0023] 图2是本发明试验例2中高抗蚀硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀测试结果直方图;

[0024] 图3是本发明试验例2中高抗蚀硅酸盐水泥的氯离子扩散系数测试结果直方图。

具体实施方式

[0025] 本发明允许各种修改及变形,其特定实施例进行了举例,下面进行详细说明。但并非要把本发明限定于公开的特别形态之意,相反,本发明包括与由权利要求项所定义的本发明思想一致的所有修改、均等及替代。

[0026] 这些实施例只用于更具体地说明本发明,根据本发明的要旨,本发明的范围并非限定于这些实施例,这是所属技术领域的技术人员不言而喻的。

[0027] 本发明一实施方式提供了一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] -生料制备,将粘土质原料、钙质原材料和铁质原料烘干,混合,研磨,获得生料;

[0029] -熟料烧成,烧结生料和矿化剂,冷却,获得硅酸盐水泥熟料;

[0030] 其中,在烧结之前或烧结过程中将包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中。

[0031] 本实施方式用矿化剂中珍珠岩和三氧化二锑的重量比为1:0.02-0.1,将该矿化剂加入至粘土质原料、钙质原材料和铁质原料中,不仅在熟料烧成过程中能够通过显著地降低生料粉末的熔融温度与液相黏度,使液相出现温度提前,有利于熟料的形成并增加熟料的转化率;而且能够降低熟料中游离状态CaO (f-CaO) 的含量,f-CaO的含量小于0.1%,即熟料中CaO几乎全部以矿物形式存在,提高硅酸盐水泥熟料的易烧性。此外,本发明用矿化剂不会影响熟料的主要矿物组成,但更利于熟料的发育结晶,能够增加熟料的结晶度,削弱铝酸盐水泥中的后期强度倒缩程度,改善熟料在不同龄期的抗折和抗压强度,且还能提高硅酸盐水泥熟料的抗蚀性能。

[0032] 于本发明一实施方式中,钙质原材料选自生石灰,石灰石,具有高CaO含量的工业副产物和废物中的一种或几种混合。更优选,钙质原材料选自石灰石。

[0033] 于本发明一实施方式中,铁质原料选自铁矿石,含铁原料,具有高 Fe_2O_3 含量的工业副产物和废物中的一种或几种混合。更优选,铁质原料选自铁矿石。

[0034] 于本发明一实施方式中,烧结温度为1200-1400°C,例如1225°C、1250°C、1270°C、1300°C、1320°C、1350°C、1370°C、1380°C等,在烧结温度下的保温时间为20-120min,例如25min、30min、40min、45min、50min、60min、70min、75min、80min、93min、100min、115min等,冷却为急冷。

[0035] 于本发明一实施方式中,生料的配料率值为:石灰饱和系数(KH)为0.9-1.0,硅率

(SM) 为 2.0-3.0, 铝率 (IM) 为 0.5-2.0。

[0036] 本发明一实施方式提供了一种通过上述方法获得的硅酸盐水泥熟料。

[0037] 于本发明一实施方式中, 硅酸盐水泥熟料的主要成分包括 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF , 其组成按重量分数为 C_3S 50.7-56%、 C_2S 20.2-25.4%、 C_3A 8.5-12.3%、 C_4AF 10.0-15.2%。

[0038] 于本发明一实施方式中, 硅酸盐水泥熟料的各龄期强度超过 52.5 标准的要求。

[0039] 本发明一实施方式提供了一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法, 将权利要求 5 或 6 硅酸盐水泥熟料、粉煤灰、胶凝材料、石膏经单独研磨后混合或共同混合后研磨, 获得高抗蚀硅酸盐水泥。

[0040] 于本发明一实施方式中, 胶凝材料为纳米二氧化硅、纳米氧化铝、纳米碳酸钙、硅灰、微硅粉硅铝钙质纳米颗粒中一种以上, 更优选为硅灰。上述胶凝材料不仅可以参与水化反应生成胶凝物质, 提高水泥体系的强度, 而且可以充分发挥其物理填充作用, 减小水泥体系的孔隙率, 提高致密度, 且有利于抑制有害离子迁移与促进有害离子固化。石膏具有很好的缓凝、增强作用, 在石膏存在的条件下, 通过水化反应消耗石膏生成 AFt 产生微膨胀, 不但可以提高水泥的强度, 而且可以减小孔隙率, 提高水泥体系的致密度, 有效阻止外界环境中的有害物质进入水泥混凝土内部。粉煤灰具有火山灰活性, 其微观形态为玻璃微珠, 能通过滚珠效应而起到润滑作用, 提高水泥混凝土的工作性能。具有良好的粘聚性能、保水性能和工作性能。本发明高抗蚀硅酸盐水泥具有良好的工作性能、较高的抗压强度和较高的抗侵蚀性能, 耐久性能良好, 养护 28 天时本发明高抗蚀硅酸盐水泥的强度超过 52.5 标准的要求、抗硫酸盐侵蚀系数为 1.3-1.4、氯离子扩散系数为 $0.3-0.5 \times 10^{-12} m^2/s$, 均满足 GB/T 31289-2014《海工硅酸盐水泥》国家标准的指标要求。综上, 本发明高抗蚀硅酸盐水泥的综合性能较佳, 可用于严苛海洋条件及长设计服役寿命的海工建筑。

[0041] 于本发明一实施方式中, 高抗蚀硅酸盐水泥各组分按重量百分数为: 硅酸盐水泥熟料 50-80%、粉煤灰 6-14%、胶凝材料 12-30%、石膏 4-6%。

[0042] 以下通过实施例来进一步阐明本发明。但是应该理解, 所述实施例只是举例说明的目的, 并不意欲限制本发明的范围和精神。

[0043] 实施例 1:

[0044] 一种硅酸盐水泥熟料的制备方法, 包括以下步骤:

[0045] 1) 生料制备, 将粘土 (化学组成如表 1)、钙质原材料 (化学组成如表 2) 和铁矿石 (化学组成如表 3) 烘干, 混合, 研磨, 获得生料; 其中, 生料的配料率值为: 石灰饱和系数 (KH) 为 0.92, 硅率 (SM) 为 2.1, 铝率 (IM) 为 1.9;

[0046] 2) 熟料烧成, 在烧结之前将包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中, 在 $1370^\circ C$ 中烧结生料和矿化剂, 在烧结温度下的保温时间为 60min, 急冷, 获得硅酸盐水泥熟料; 其中, 矿化剂的添加量为生料粉末重量的 0.02%, 矿化剂中珍珠岩和三氧化二锑的重量比为 1:0.02。

[0047] 表 1 粘土的化学组成 (wt%)

[0048]

成分	二氧化硅	氧化铝	氧化铁	氧化钙	氧化镁	氧化钾	氧化钠	LOSS
含量	77.22	8.34	3.27	1.24	1.53	1.76	2.45	4.13

[0049] 表 2 钙质原材料的化学组成 (wt%)

[0050]

成分	二氧化硅	氧化铝	氧化铁	氧化钙	氧化镁	氧化钾	三氧化硫	LOSS
----	------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------

含量	0.86	0.32	0.71	56.8	0.28	0.08	0.06	40.83
----	------	------	------	------	------	------	------	-------

[0051] 表3铁矿石的化学组成 (wt%)

[0052]	成分	二氧化硅	氧化铝	氧化铁	氧化钙	氧化镁	氧化钾	三氧化硫	LOSS
	含量	11.05	4.26	71.26	2.16	0.52	0.58	6.02	4.13

[0053] 一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,将本实施例硅酸盐水泥熟料、粉煤灰、胶凝材料、石膏经共同混合后研磨,获得高抗蚀硅酸盐水泥,其中,各组分按重量百分数为:硅酸盐水泥熟料65%、粉煤灰9.4%、胶凝材料20.8%、石膏4.8%。

[0054] 实施例2:

[0055] 一种硅酸盐水泥熟料的制备方法,包括以下步骤:

[0056] 1) 生料制备,将粘土(化学组成如表1)、钙质原材料(化学组成如表2)和铁矿石(化学组成如表3)烘干,混合,研磨,获得生料;其中,生料的配料率值为:石灰饱和系数(KH)为0.96,硅率(SM)为2.4,铝率(IM)为1.3;

[0057] 2) 熟料烧成,在烧成之前将包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中,在1300℃中烧成生料和矿化剂,在烧成温度下的保温时间为55min,急冷,获得硅酸盐水泥熟料;其中,矿化剂的添加量为生料粉末重量的0.06%,矿化剂中珍珠岩和三氧化二锑的重量比为1:0.07。

[0058] 一种高抗蚀硅酸盐水泥的制备方法,将本实施例硅酸盐水泥熟料、粉煤灰、胶凝材料、石膏经共同混合后研磨,获得高抗蚀硅酸盐水泥,其中,各组分按重量百分数为:硅酸盐水泥熟料68.2%、粉煤灰8.1%、胶凝材料18.4%、石膏5.3%。

[0059] 实施例3:

[0060] 为了进一步提高高抗蚀硅酸盐水泥的抗蚀性能,本实施例在高抗蚀硅酸盐水泥的制备过程中加入高抗蚀硅酸盐水泥重量0.5-1.2%的氨基磺酸盐减水剂和高抗蚀硅酸盐水泥重量1.0-2.0%的发泡陶瓷粉末,高抗蚀硅酸盐水泥中的氨基磺酸盐减水剂和发泡陶瓷粉末能够发挥增益作用,不仅能够控制高抗蚀硅酸盐水泥所得混凝土的坍落度损失,而且能够进一步降低氯离子迁移速率,提高氯离子固化能力,从而降低氯离子扩散系数,且还能提高抗压强度,使混凝土具有优良的工作性和耐久性。上述发泡陶瓷粉末为将闭孔发泡陶瓷废料研磨得到的粉末,本实施例用发泡陶瓷粉末的化学成分如表4。

[0061] 表4发泡陶瓷粉末的化学组成 (wt%)

[0062]	成分	二氧化硅+氧化铝	氧化钙+氧化镁	氧化铁	氧化钠+氧化钾	LOSS
	含量	75.87	11.05	7.34	4.22	1.45

[0063] 与实施例2相比,本实施例在实施例2高抗蚀硅酸盐水泥中再加入实施例2高抗蚀硅酸盐水泥重量0.8%的氨基磺酸盐减水剂、实施例2高抗蚀硅酸盐水泥重量1.55%的发泡陶瓷粉末。

[0064] 对比例1:

[0065] 与实施例2的不同之处在于:矿化剂中不含珍珠岩。

[0066] 对比例2:

[0067] 与实施例2的不同之处在于:矿化剂中不含三氧化二锑。

[0068] 对比例3:

[0069] 与实施例2的不同之处在于:矿化剂中不含珍珠岩和三氧化二锑。

[0070] 对比例4:

[0071] 与实施例3的不同之处在于:高抗蚀硅酸盐水泥中不含氨基磺酸盐减水剂。

[0072] 对比例5:

[0073] 与实施例3的不同之处在于:高抗蚀硅酸盐水泥中不含发泡陶瓷粉末。

[0074] 试验例1:

[0075] 硅酸盐水泥熟料的性能

[0076] 1. 硅酸盐水泥熟料中游离氧化钙的测定

[0077] 易烧性是指生料通过煅烧形成熟料的难以程度。根据JC/T735-2005《水泥生料易烧性试验方法》分析生料的易烧性。采用甘油-酒精法测定熟料中f-CaO含量,以硝酸铈为催化剂,酚酞为指示剂,使样品与甘油无水乙醇溶液在160-170℃下作用生成甘油钙,以用苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液滴定。根据滴定时消耗苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液的体积计算熟料中f-CaO含量。用该f-CaO含量表示生料的煅烧难易程度。硅酸盐水泥熟料中f-CaO含量如表5,从表5中可以看出,实施例1和实施例2得硅酸盐水泥熟料中f-CaO含量均小于0.1%,远远小于对比例1-3,这说明包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中,能够大大能够降低熟料中f-CaO含量,提高硅酸盐水泥熟料的易烧性。

[0078] 表5硅酸盐水泥熟料中f-CaO含量(%)

成分	实施例1	实施例2	对比例1	对比例2	对比例3
f-CaO含量(%)	0.08	0.06	0.87	0.92	0.93

[0080] 2. 硅酸盐水泥熟料的XRD分析

[0081] 将硅酸盐水泥熟料用研磨至全部通过0.04mm筛,取少许待测熟料粉末样品在特定压片成概的玻璃片处凹处压平整密实,保证样工作面在竖直状态下不散落,然后将样品压片置于X射线衍射(XRD)测试仪中进行描分析。结果如图1所示,实施例1和实施例2得硅酸盐水泥熟料中均未见f-CaO的特征峰,表明熟料中f-CaO含量较低,与甘油-乙醇法测定结果一致。实施例1和实施例2得硅酸盐水泥熟料主要矿物组成仍然是C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF,且各物相的衍射峰位置无明显偏移,表明实施例1和实施例2得硅酸盐水泥熟料中没有新相生成。实施例1和实施例2得硅酸盐水泥熟料中C₃S的含量稍高于对比例1-3,亦即实施例1和实施例2得硅酸盐水泥熟料的结晶度高于对比例1-3,该结果表明包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中,能够增加熟料的结晶度,削弱铝酸盐水泥中的后期强度倒缩程度,改善熟料在不同龄期的抗折和抗压强度。表6为硅酸盐水泥熟料矿物成分的XRD-Rietveld分析结果,加权差方剩余因子均小于10%,测试结果表明包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中,能够促进C₃S的产生,提高硅酸盐水泥熟料的早期强度。

[0082] 表5硅酸盐水泥熟料矿物成分的XRD-Rietveld分析结果

成分	实施例1	实施例2	对比例1	对比例2	对比例3
C ₃ S含量(%)	54.6	56.0	35.2	33.6	32.8
C ₂ S含量(%)	23.6	22.8	29.2	33.4	32.7
C ₃ A含量(%)	10.2	11.4	13.2	11.3	12.5
C ₄ AF含量(%)	12.3	11.8	10.3	15.7	13.4

[0084] 3. 含硅酸盐水泥熟料水泥的强度测定

[0085] 硅酸盐水泥熟料掺加4.5%的石膏,制成硅酸盐水泥。按水泥:ISO标准砂=1:3,水

灰比为 0.5 拌制成型 40mm×40mm×160mm 的试块, 试块连模在恒温恒湿标准养护箱中养护, 控制恒温 20℃ 和恒湿 95%, 24h 后脱模, 将试块置于在水中恒温 20℃ 养护至相应龄期。含硅酸盐水泥熟料水泥的强度性能按照 GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法 (ISO) 法》分析, 采用电动抗折试验机测定试块的抗折强度, 电液式抗折抗压试验机测量其抗压强度, 测定结果如表 6。从表 6 中可以看出, 含实施例 1-3 硅酸盐水泥熟料水泥的 3d 和 28d 强度均高于含对比例 1-3 硅酸盐水泥熟料水泥, 超过 52.5 标准的要求。这说明包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中, 能够提高熟料在不同龄期的抗折和抗压强度。

[0086] 表 6 含硅酸盐水泥熟料水泥的强度测定结果

[0087]	组别	实施例 1		实施例 2		对比例 1		对比例 2		对比例 3	
[0088]		3d	28d								
	抗折强度 (MPa)	4.33	7.12	4.61	7.25	4.04	6.71	4.22	6.88	4.53	6.58
	抗压强度 (MPa)	23.42	53.04	24.73	54.26	19.45	44.73	18.63	45.26	17.56	46.34

[0089] 试验例 2:

[0090] 高抗蚀硅酸盐水泥的性能

[0091] 1. 高抗蚀硅酸盐水泥的强度测定

[0092] 强度测试按水泥: ISO 标准砂 = 1:3, 水灰比为 0.5 拌制成型 40mm×40mm×160mm 的试块, 试块连模在恒温恒湿标准养护箱中养护, 控制恒温 20℃ 和恒湿 95%, 24h 后脱模, 将试块置于在水中恒温 20℃ 养护至相应龄期。含硅酸盐水泥熟料水泥的强度性能按照 GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法 (ISO) 法》分析, 采用电动抗折试验机测定试块的抗折强度, 电液式抗折抗压试验机测量其抗压强度, 测定结果如表 7。实施例 1-2 高抗蚀硅酸盐水泥的 3d 和 28d 强度均高于对比例 1-3, 这结果和试验例 1 中的结果一致; 实施例 3 高抗蚀硅酸盐水泥的 3d 和 28d 强度均高于实施例 2 以及对比例 4-5, 这说明高抗蚀硅酸盐水泥中的氨基磺酸盐减水剂和发泡陶瓷粉末能够发挥增益作用, 提高高抗蚀硅酸盐水泥的抗折和抗压强度。

[0093] 表 7 高抗蚀硅酸盐水泥的强度测定结果

组别		抗折强度 (MPa)	抗压强度 (MPa)
[0094] 实施例 1	3d	4.76	25.55
	28d	7.53	53.68
实施例 2	3d	5.08	27.73
	28d	7.64	56.37
实施例 3	3d	5.29	28.03
	28d	7.73	58.67
对比例 1	3d	4.77	22.35
	28d	6.83	50.37
对比例 2	3d	4.82	22.47
	28d	7.02	51.06
对比例 3	3d	4.75	23.00
	28d	7.03	50.89
对比例 4	3d	5.00	27.01
	28d	7.67	55.84
[0095] 对比例 5	3d	5.11	27.86
	28d	7.70	56.22

[0096] 2. 高抗蚀硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀测试

[0097] 按照GB/T 749-2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》中规定的方法对水泥砂浆试件进行成型与养护。分别将在水中养护的试件和在硫酸盐溶液中养护的试件养护至28d、56d和90d龄期。破型前,用抹布擦去试体表面的水分和沙粒,并清除夹具圆柱表面粘着的杂物,按照GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》中规定的方法测试标准养护条件下和硫酸盐养护条件下砂浆试件的抗折强度。抗侵蚀系数(Kc)以分别在侵蚀溶液中养护和水中养护的试体抗折强度的比表示,结果如图2。从图2中可以看出,实施例1-2的Kc值高于对比例1-3,这说明包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中,能够提高硅酸盐水泥熟料的抗蚀性能,进而提高高抗蚀硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀性能;实施例3的Kc值高于实施例1-2、对比例4-5,这说明高抗蚀硅酸盐水泥中的氨基磺酸盐减水剂和发泡陶瓷粉末能够发挥增益作用,提高高抗蚀硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀性能。

[0098] 3. 高抗蚀硅酸盐水泥的氯离子扩散系数测试

[0099] 按照GB/T 50081-2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》中规定的方法,按照一定的混凝土配合比配制混凝土拌合物,并将混凝土拌合物一次性装入直径为 100 ± 1 mm,高度为 $50\text{mm} \pm 2\text{mm}$ 的圆柱体试件中,在振实台上振实、抹平,置于 20°C 环境中 24 ± 2 h后脱模,然后在标准养护室中养护至规定龄期。按照GB/T 50082-2009《普通混凝土长期性能和

耐久性能试验方法标准》中的快速氯离子迁移系数法 (RCM法) 对混凝土的氯离子扩散系数进行测试。测试时应注意, 在测试前应将混凝土试件按照标准要求置于真空饱水机中浸泡 24h; 在混凝土试件置于橡胶桶后, 应将橡胶桶上下两口用卡箍紧密密封, 若仍漏水, 应用石蜡进行二次密封, 结果如图3。从图3中可以看出, 实施例1-2的氯离子扩散系数低于对比例1-3, 这说明包含珍珠岩和三氧化二锑的矿化剂加入到生料粉末中, 能够提高硅酸盐水泥熟料的抗蚀性能, 进而降低高抗蚀硅酸盐水泥的氯离子扩散系数; 实施例3的氯离子扩散系数低于实施例1-2、对比例4-5, 这说明高抗蚀硅酸盐水泥中的氨基磺酸盐减水剂和发泡陶瓷粉末能够发挥增益作用, 降低氯离子迁移速率, 提高氯离子固化能力, 从而降低氯离子扩散系数, 最终提高高抗蚀硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀性能。

[0100] 上述实施例中的常规技术为本领域技术人员所知晓的现有技术, 故在此不再详细赘述。

[0101] 以上实施方式仅用于说明本发明, 而并非对本发明的限制, 本领域的普通技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围的情况下, 还可以做出各种变化和变型。因此, 所有等同的技术方案也属于本发明的范畴, 本发明的专利保护范围应由权利要求限定。

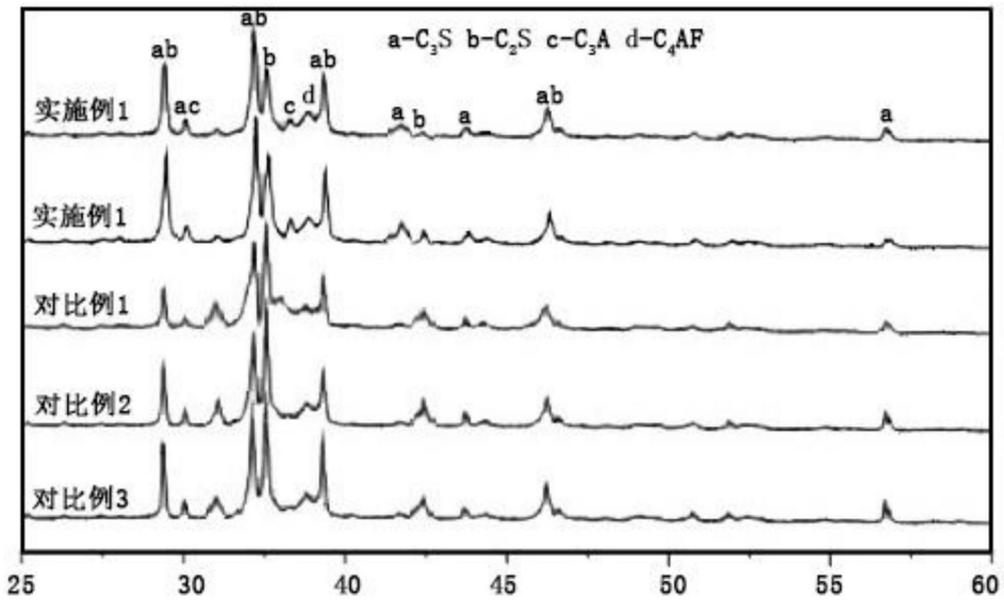


图1

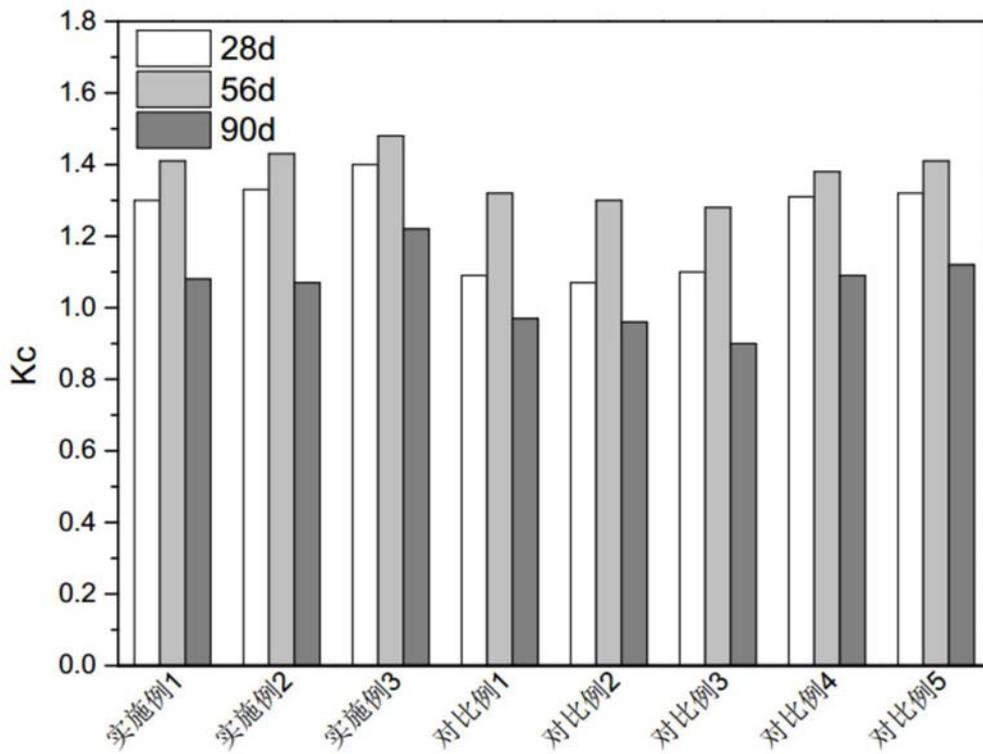


图2

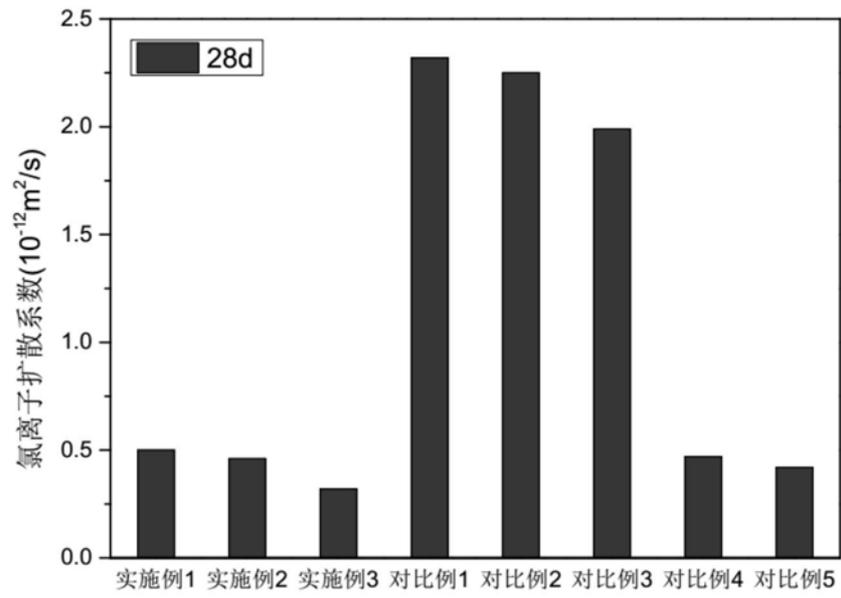


图3