



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115093165 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202210531377.4

(22) 申请日 2022.05.16

(71) 申请人 江苏集萃功能材料研究所有限公司

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6层

(72) 发明人 李晨 郦怡 成铭钊 任天斌 朱伟豪

(51) Int. Cl.

C04B 28/00 (2006.01)

C01B 32/55 (2017.01)

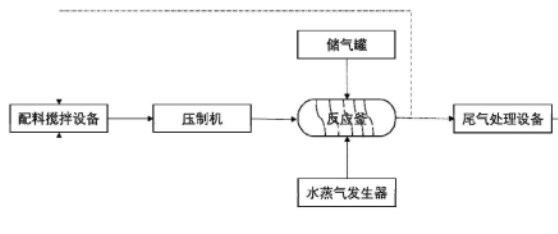
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺及其应用

(57) 摘要

本发明涉及B01D53/00领域,尤其涉及一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺及其应用。制备工艺,步骤包括以下几步:(1) 物料的混合;(2) 模具压制成型;(3) 釜内反应;(4) 反应后处理。本申请得到的高性能建筑材料具有优异的性能,且整体工艺极大地提高了对于二氧化碳的吸收能力。



1. 一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:步骤包括以下几步:(1)物料混合;(2)模具压制成型;(3)釜内反应;(4)反应后处理。

2. 根据权利要求1所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述物料包括粉料与拌合液;所述拌合液与粉料的质量比为0.05~0.3:1。

3. 根据权利要求2所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:粉料包括高钙固废,硅铝质固废以及外加剂;所述粉料中各组分的质量百分比为高钙固废20~40%,硅铝质固废59~79%,外加剂0.1~2%;

优选地,所述粉料中各组分的质量百分比为高钙固废23~35%,硅铝质固废64~76%,外加剂1~2%。

4. 根据权利要求3所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述高钙固废为电石渣、废石灰、钢渣、磷矿渣、飞灰、废弃混凝土中的至少一种;所述高钙固废中氢氧化钙和氧化钙的含量 $\geq 50\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求3所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述硅铝质固废为粉煤灰、矿粉、硅灰、高岭土、煤矸石、建筑垃圾、淤泥中至少一种;所述硅铝质固废中氧化硅和氧化铝的含量为50~70wt%。

6. 根据权利要求3所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述外加剂为偏高岭土、偏铝酸钠中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述釜内反应的具体操作为:以均匀的流速,向反应釜中通入含 CO_2 的气体,使釜内压力达到 P_1 ;以均匀流速,向釜内通入水蒸气并且辅助釜体加热,使釜内相对湿度保持在 H_1 ,温度达到 T_1 ;保温保湿保压1~4小时,再向釜内通入水蒸气;通过水蒸气加热维持釜内温度为 T_2 ,釜内压力为 P_2 ,釜内相对湿度为 H_2 ,并保温保湿保压6~10小时。

8. 根据权利要求7所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述 P_1 为0.05~0.4MPa, P_2 为0.15~0.8MPa, H_1 为20~80%, H_2 为90~100%, T_1 为60~80℃, T_2 为100~140℃。

9. 根据权利要求2所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,其特征在于:所述反应后处理的具体操作为:反应完成后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入装有尾气处理料的尾气吸收装置,经尾气吸收装置处理后的气体直接达标排放;所述尾气处理料为高钙固废,吸收尾气后的尾气处理料作为粉料使用;反应釜泄压过程中收集的液体为回收液,所述回收液作为拌合液使用。

10. 一种根据权利要求1~9任一项所述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺的应用,其特征在于:包括该制备工艺在碳中和、建材领域中的应用。

一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及B01D53/00领域,尤其涉及一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺及其应用。

背景技术

[0002] 二氧化碳矿化技术作为一种具有显著经济效益的碳减排工艺,逐渐受到广泛关注,CO₂的矿化利用技术模拟和加速了硅酸盐矿石的自然风化过程,可将CO₂以稳定的碳酸盐形式固定,其原料可以是自然界的含钙、镁质矿物或工业生产过程的固体废弃物。

[0003] 目前,我国固废资源化处理和装备尚不成熟,大部分高钙固废的矿化活性都没有得到充分利用,且处理手段大多是高耗能的。例如中国专利申请文献CN107117836A公开了一种由电石渣制备电石渣水泥的方法,该方法主要将镍铁渣、砂岩、粉煤灰和电石渣进行混合后进行挤压、粉磨,在回转窑对原料进行预热和烧成,将烧成后的水泥熟料与缓凝剂配比混合后粉磨得到电石渣水泥产品。中国专利文献CN104086105B公开了一种以电石渣水泥熟料生产线工艺,主要将高硅砂岩、钢渣粉碎后加入电石渣进入选粉机选料,将选好的生料导入回转窑加入煤粉烧制,将烧制后的熟料经过冷却后得到产品。以上两种方法虽然实现了电石渣的资源化利用,但两种方法都采用了具有高碳排放的烧结工艺。

[0004] 因此,为了解决上述问题,本申请提供了一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明第一方面提供了一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,步骤包括以下几步:(1)物料混合;(2)模具压制成型;(3)釜内反应;(4)反应后处理。

[0006] 作为一种优选的方案,所述物料包括粉料与拌合液;所述拌合液与粉料的质量比为0.05~0.3:1。

[0007] 作为一种优选的方案,粉料包括高钙固废,硅铝质固废以及外加剂。

[0008] 作为一种优选的方案,所述粉料中各组分的质量百分比为高钙固废20~40%,硅铝质固废59~79%,外加剂0.1~2%。

[0009] 优选地,所述粉料中各组分的质量百分比为高钙固废23~35%,硅铝质固废64~76%,外加剂1~2%。

[0010] 作为一种优选的方案,所述高钙固废,硅铝质固废以及外加剂的质量比为1~5:5~9:0~0.2。

[0011] 作为一种优选的方案,所述高钙固废为电石渣、废石灰、钢渣、磷矿渣、飞灰、废弃混凝土中的至少一种;所述高钙固废中氢氧化钙和氧化钙的含量 $\geq 50\text{wt}\%$ 。

[0012] 作为一种优选的方案,所述硅铝质固废为粉煤灰、矿粉、硅灰、高岭土、煤矸石、建筑垃圾、淤泥中至少一种;所述硅铝质固废中氧化硅和氧化铝的含量为50~70wt%。

[0013] 硅铝质固废一方面提供作为骨架结构的水化硅酸钙类目标矿物所需的元素,另一方面可有效分散高钙质原料,使得高钙质固废有较高的二氧化碳接触面积。

[0014] 作为一种优选的方案,所述外加剂为偏高岭土、偏铝酸钠中的至少一种。

[0015] 本申请中,通过加入偏高岭土、偏铝酸钠等外加剂,有效地提高了矿化反应的反应程度并加深矿化反应的深度。本申请人认为:反应过程中,高钙固废中颗粒状的原料中会与二氧化碳反应生成方解石型碳酸钙,进而在块体表面形成一层阻隔层,阻碍二氧化碳继续与内部的原料接触,而外加剂中高活性的铝会与生成的碳酸钙进一步反应生成片状的水化碳铝酸钙,使颗粒内部的原料裸露能够与二氧化碳继续反应,进而使得矿化反应向深处发展,提高矿化反应的反应程度以及加深矿化反应的深度。

[0016] 作为一种优选的方案,所述物料的混合的具体操作为:将固体粉料与液料按比例混合搅拌,得混合料。

[0017] 作为一种优选的方案,所述模具压制成型的具体操作为:将混合料置入成型模具中进行压制,得到块状生坯。

[0018] 生坯可直接进入反应釜内进行反应,也可在烘干后再进入反应釜反应。

[0019] 作为一种优选的方案,所述釜内反应的具体操作为:以均匀流速,向反应釜中通入含 CO_2 的气体,使釜内压力达到 P_1 ;以均匀流速,向釜内通入水蒸气并且辅助釜体加热,使釜内相对湿度保持在 H_1 ,温度达到 T_1 ;保温保湿保压1~4小时,再向釜内通入水蒸气;通过水蒸气加热维持釜内温度为 T_2 ,釜内压力为 P_2 ,釜内相对湿度为 H_2 ,并保温保湿保压6~10小时。

[0020] 作为一种优选的方案,所述反应后处理的具体操作为:反应完成后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入装有尾气处理料的尾气吸收装置,经尾气吸收装置处理后的气体直接达标排放;所述尾气处理料为高钙固废,吸收尾气后的尾气处理料作为粉料使用;反应釜泄压过程中收集的液体为回收液,所述回收液作为拌合液使用。

[0021] 以高钙固废作为尾气处理料,可以充分吸收利用尾气中残余的 CO_2 气体,吸收尾气后的尾气处理料中含有一定量的碳酸钙,有利于在反应中作为晶种,促进碳酸钙晶体和CSH晶体的非均质成核,从而可在较低温度下发生水热反应,这是由于CSH很容易在碳酸钙表面形成。其中,吸收尾气后的尾气处理料代替粉料中的部分高钙固废,代替的质量百分比为0-20%。

[0022] 作为一种优选的方案,所述 P_1 为0.05~0.4MPa, P_2 为0.15~0.8MPa, H_1 为20~80%, H_2 为90~100%, T_1 为60~80℃, T_2 为100~140℃。

[0023] 作为一种优选的方案,所述釜内反应步骤中含二氧化碳的气体通气时间为20~30min,水蒸气的通气时间为1~10min,加热时间为30~60min。

[0024] 作为一种优选的方案,所述釜内反应步骤中再次通入水蒸气时,反应釜的升温时间为30~60min。

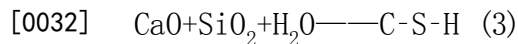
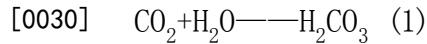
[0025] 作为一种优选的方案,所述反应釜中有温度传感、压力传感器和湿度传感器,可对釜内温度、压力和湿度进行实时监测,反应釜体设有加热盘管,可通过导热油或蒸汽对釜内环境加热和控温。

[0026] 作为一种优选的方案,所述釜内反应步骤中的含二氧化碳的气体为燃煤电厂烟气、石灰窑烟气、钢铁厂烟气、化工厂烟气和水泥厂烟气中的任一种。

[0027] 作为一种优选的方案,所述反应后处理步骤中收集的回收液呈弱酸性,所述回收液的pH值为5.5~6.8;所述回收液中包含 Ca^{2+} 、 HCO_3^{2-} 、 OH^- 离子。

[0028] 将含有 Ca^{2+} 、 HCO_3^{2-} 、 OH^- 等离子的弱酸性回收液作为步骤(1)中的拌合液可促进矿化反应的正向进行。

[0029] 本申请中,釜内反应所涉及的反应方程式:



[0033] 本申请中,关键在于本申请中所述的步骤(3)釜内反应部分,本申请人认为:由于高钙固废中的含钙成分在不同的湿度、温度、压力养护条件下的反应机理不同,步骤(3)中 CO_2 、 H_2O 与高钙固废的反应和含硅铝化合物与高钙固废的反应存在竞争现象。在反应的前半段,控制环境温度和湿度,使得环境处于相对低温、低压和低湿度的条件,该条件下环境中的水蒸气会使得坯体中的水分保留在坯体孔径中,同时含量相对较高的 CO_2 能与坯体孔径内的水分接触反应,生成产物再与固废混合物中高钙固废发生反应从而生成 CaCO_3 ,在反应的后半段,通入了大量的水蒸气,使得环境处于相对高温、高压和高湿度的条件,大量的水蒸气会在坯体表面凝结,阻塞了坯体的孔径,因而反应(2)几乎终止,相反的,未矿化的活性钙破坏硅铝质固废中的硅氧键和铝氧键,反应生成水化硅铝酸钙类矿物,如反应(3)所示,而水化硅铝酸钙类矿物可作为粘接剂粘结碳酸钙晶体,进而提升制品整体强度。

[0034] 本发明第二方面提供了一种上述的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺的应用,包括该制备工艺在碳中和、建材领域中的应用。

[0035] 有益效果:

[0036] 1、本申请中提供一种高性能建筑材料的制备工艺,其利用复合养护制度,既解决高钙固废在资源化过程中的能耗问题,又解决了资源化产品的品质问题,对我国建材行业的低碳化发展具有重要推动作用。

[0037] 2、本申请中提供一种高性能建筑材料的制备工艺,其实现了整个反应连续性,减少了反应静默时间,提高全工艺生产效率,并且另一方面,通过控制本工艺中的反应条件,实现对反应的选择和调控,得到高强度的建筑材料,同时可高效固定二氧化碳,实现高效固碳;整体工艺过程中,前期温度缓慢升高,有利于矿化反应的活性提高,可提高矿化反应,同时由于外加剂的填入,使得包围在高钙固废颗粒表面的碳酸钙被消耗,内部原料裸露出来,使得二氧化碳继续向颗粒内部反应,进一步提高了矿化反应效率。

[0038] 3、本申请中提供一种高性能建筑材料的制备工艺,其实现了全工艺对二氧化碳气体的全利用。通过尾气处理装置对矿化反应釜中未矿化的气体进行捕集,同时将尾气处理料以及反应釜冷却废液用于配料,最大程度利用二氧化碳气体。

附图说明

[0039] 图1为本申请的高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺流程示意图。

[0040] 图2为本申请实施例3中实验一、实验二和实验三所制备试样的酚酞实验照片。

具体实施方式

[0041] 实施例1

[0042] 实施例1第一方面提供了一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,步骤包括以下几步:(1)物料混合;(2)模具压制成型;(3)釜内反应;(4)反应后处理。

[0043] 其中,物料包括粉料与拌合液,粉料包括高钙固废,硅铝质固废以及外加剂;高钙固废为煤化工厂电石渣,硅铝质固废为工地的建筑垃圾,电石渣中的氧化钙含量为87.3wt%,硅铝质固废氧化铝和氧化硅的含量为80.144wt%。

[0044] 偏高岭土为外加剂,含二氧化碳的气体中二氧化碳的体积百分比为80%。

[0045] 建筑垃圾化学组成:

化学组成(%)												
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	其他
5.806	56.634	23.510	5.202	3.176	0.166	0.984	2.027	1.247	0.229	0.745	0.062	10.212

[0047] 电石渣化学组成:

化学组成(%)								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	SO ₃	CO ₂	TiO ₂
87.3	1.23	2.88	0.252	0.0056	0.0044	0.056	6.26	0.046

[0050] 实施例1-实验一:

[0051] (1) 将电石渣、建筑垃圾、偏高岭土和外加水按照一定的比例进行混合搅拌。其中高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:74%:1%;外加水与固体料的质量比为0.20:1。

[0052] (2) 将上述混合料放入成型模具中,并在一定压力下压制成型为坯体;其中成型压力为20MPa。

[0053] (3) 将坯体装入反应釜后,关闭反应釜抽真空。以均匀的流速,向反应釜中输入含二氧化碳的气体,至釜内压力为0.2MPa,通气时间为20min;同时,以均匀的流速,向釜内缓慢输入水蒸气,通气时间为3min,使釜内相对湿度保持在70%;同时,通过釜体导热油加热维持釜内温度为70℃,加热时间为30min;保温保湿保压2.5小时。再向釜内输入水蒸气,至釜内温度为125℃,升温时间为50min釜内压力为0.4MPa,釜内湿度为100%,并保温保湿保压8小时。

[0054] (4) 反应结束后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入尾气处理装置(尾气处理装置中所用的尾气处理料为高钙固废),吸收之后气体直接排出,尾气处理料可回收用于步骤(1)中的部分高钙固废;同时打开排水阀,得到的回收液可用于步骤(1)中的拌合液。

[0055] 实施例1-实验二:

[0056] (1) 将电石渣、建筑垃圾、偏高岭土和外加水按照一定的比例进行混合搅拌。其中高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:74%:1%;外加水与固体料的质量比为0.20:1。

[0057] (2) 将上述混合料放入成型模具中,并在一定压力下压制成型为坯体;其中成型压力为20MPa。

[0058] (3) 将坯体装入反应釜后,关闭反应釜抽真空。以均匀的流速,向反应釜中输入含二氧化碳的气体,至釜内压力为0.2MPa,通气时间为20min;同时,以均匀的流速,向釜内缓慢输入水蒸气,通气时间为3min,使釜内相对湿度保持在70%;同时,通过釜体导热油加热维持釜内温度为70℃,加热时间为30min;保温保湿保压10.5小时。

[0059] (4) 反应结束后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入尾气处理装置(尾气处理装置中所用的尾气处理料为高钙固废),吸收之后气体直接排出,尾气处理料可回收用于步骤(1)中的部分高钙固废;同时打开排水阀,得到的回收液可用于步骤(1)中的拌合液。

[0060] 实施例1-实验三:

[0061] (1) 将电石渣、建筑垃圾、偏高岭土和外加水按照一定的比例进行混合搅拌。其中高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:74%:1%;外加水与固体料的质量比为0.20:1。

[0062] (2) 将上述混合料放入成型模具中,并在一定压力下压制成型为坯体;其中成型压力为20MPa。

[0063] (3) 将坯体装入反应釜后,关闭反应釜抽真空。向釜内输入水蒸气,至釜内温度为125℃,升温时间为50min釜内压力为0.4MPa,釜内湿度为100%,并保温保湿保压8小时。

[0064] 性能测试:

[0065] 结果见下表和图2,二氧化碳的吸收率为固废吸收二氧化碳质量占矿化产物质量的百分比例,其中固体废弃物吸收二氧化碳的含量是通过测试矿化产物的TG/DTG曲线所得,固体废弃物吸收二氧化碳的含量为550-850℃的重量减少量;矿化产物的质量为矿化产物在105℃的质量;抗压强度按照GBT4111-2013《混凝土砌块和砖试验方法》

[0066] 测得。

序号	二氧化碳吸收率(%)	试块抗压强度(Mpa)
实验一	9.6	34.2
实验二	15.1	17.9
实验三	-	19.1

[0068] 实验二得到的试样有着较高的二氧化碳吸收率,但是其抗压强度远低于实验一得到的试块,这是由于矿化反应主要与原料中的电石渣发生反应,而建筑垃圾只是作为一种惰性原料,并未发生反应,晶体与晶体之间并无粘接作用,致使试样的强度不高;相反,实验二中建筑垃圾中硅铝质作为反应原料参与反应,并在未反应的晶相表面形成新的水化硅酸钙晶体,其作为粘结剂填充在未反应晶体空隙中,充分连接晶体相,进而增加最终产品的强度。对比实验一和三,实验二得到的试样的抗压强度高于实验三的试样,这是由于实验一的矿化反应生成了碳酸钙晶体,在高温高湿高压反应条件下作为杂质晶核,降低了水化硅酸钙晶体的成核能,使其更容易在其表面生成,进而使试样产品强度提高。

[0069] 实施例2

[0070] 实施例2第一方面提供了一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,步骤包括以下几步:(1)物料混合;(2)模具压制成型;(3)釜内反应;(4)反应后处理。

[0071] 实施例2的采用原料与实施例1相似,不同之处在于,将实施例 1中的硅铝质固废换为煤化工厂所产粉煤灰,粉煤灰的氧化铝和氧化硅的含量为60.9wt%。

[0072] 粉煤灰的化学组成:

化学组成(%)								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	SO ₃	CO ₂	TiO ₂
2.68	29.4	31.5	4.35	0.707	0.0161	0.694	12.5	1.9

[0074] 实施例2-实验一:

[0075] (1) 将电石渣、粉煤灰、外加剂和外加水按照一定的比例进行混合搅拌。其中高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:74%:1%;外加水与固体料的质量比为0.20:1。

[0076] (2) 将上述混合料放入成型模具中,并在一定压力下压制成型为坯体;其中成型压力为20MPa。

[0077] (3) 将坯体装入反应釜后,关闭反应釜抽真空。以均匀的流速,向反应釜中输入含二氧化碳的气体,至釜内压力为0.3MPa,通气时间为30min;同时,以均匀的流速,向釜内缓慢输入水蒸气,通气时间为1min,使釜内相对湿度保持在50%;同时,通过釜体导热油加热维持釜内温度为60℃,加热时间为20min;保温保湿保压2.5小时。之后再向釜内输入水蒸气,至釜内温度为130℃,升温时间为60min 釜内压力为0.5MPa,釜内湿度为100%,并保温保湿保压8小时。

[0078] (4) 反应结束后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入尾气处理装置(尾气处理装置中所用的尾气处理料为高钙固废),吸收之后气体直接排出,尾气处理料可回收用于步骤(1)中的部分高钙固废;同时打开排水阀,得到的回收液可用于步骤(1)中的拌合液。

[0079] 实施例2-实验二:

[0080] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第一次输入水蒸气后,控制釜内相对湿度为40%。

[0081] 实施例2-实验三:

[0082] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第一次输入水蒸气后,控制釜内相对湿度为80%。

[0083] 实施例2-实验四:

[0084] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第一次输入水蒸气后,控制釜内温度为50℃。

[0085] 实施例2-实验五:

[0086] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第一次输入水蒸气后,控制釜内温度为80℃。

[0087] 实施例2-实验六:

[0088] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第一次输入水蒸气后,保持时间为1小时。

[0089] 实施例2-实验七:

[0090] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第一次

输入水蒸气后,保持时间为4小时。

[0091] 实施例2-实验八:

[0092] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(4)中,第二次输入水蒸气后,维持釜内温度为110℃。

[0093] 实施例2-实验九:

[0094] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第二次输入水蒸气后,维持釜内温度为140℃。

[0095] 实施例2-实验十:

[0096] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第二次输入水蒸气后,保持时间为6小时。

[0097] 实施例2-实验十一:

[0098] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(3)中,第二次输入水蒸气后,保持时间为10小时。

[0099] 性能测试:

[0100] 见下表:

序号	二氧化碳吸收率 (%)	试块抗压强度 (Mpa)
实验一	10.2	32.5
实验二	6.7	40.2
实验三	9.1	34.2
实验四	7.1	39.3
实验五	11.5	28.7
实验六	8.2	36.9
实验七	12.1	25.2
实验八	10.9	26.1
实验九	10.7	32.6
实验十	10.5	28.7
实验十一	10.1	32.4

[0103] 从表中可以得到,分别对比实验一、二、三,反应初期,随着环境中的湿度增大,试块对二氧化碳的吸收率先增大后降低,这是由于前期湿度对矿化反应影响较大,湿度较低时,样品内部的水分流失,不利于矿化反应进行,当湿度较高时,水分会堵塞样品的孔径,阻碍二氧化碳气体与氢氧化钙反应;同时,也发现二氧化碳的吸收率和抗压强度呈负相关,这是由于随着矿化反应进程的不断提高,剩余氢氧化钙的含量在逐渐减少,进而使水化反应程度较低,试块的强度也因此较低。分别对比实施例一、四、五或一、六、七,随着第一次输入蒸汽后的环境中温度或时间的增大,矿化反应程度逐渐提高,水化反应程度逐渐降低,这都

体现了矿化和水化的竞争关系。

[0104] 分别对比实施例一、八和九以及实施例一、十和十一,当第一次输入蒸汽后条件相同时,最终产品的矿化程度大致一样,但其抗压强度分别随着第二次输入蒸汽的温度和时间的增加先增加后不变,这是由于较低温度或者较低反应时间,无法使得矿化反应剩余的氢氧化钙充分发生水化反应;此外,当矿化反应剩余的氢氧化钙充分反应后,即使再增高水热温度或者延长反应时间也无法提高产品的强度。

[0105] 实施例3

[0106] 实施例3第一方面提供了一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,步骤包括以下几步:(1)物料混合;(2)模具压制成型;(3)釜内反应;(4)反应后处理。

[0107] 实施例3的采用原料与实施例1相似,不同之处在于,将实施例1中的硅铝质固废换为矿业公司所产的煤矸石粉,粉煤灰的氧化铝和氧化硅的含量为60.5wt%。

[0108] 煤矸石粉的化学组成为:

化学组成(%)							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	FeO	其他
1.05	51.05	36.71	3.12	0.23	0.92	0.42	6.5

[0109] 实施例3-实验一:

[0111] (1)将电石渣、煤矸石、偏高岭土和外加水按照一定的比例进行混合搅拌。其中电石渣:煤矸石:偏高岭土比例为20%:79%:1%;外加水与固体料的质量比为0.20:1。

[0112] (2)将上述混合料放入成型模具中,并在一定压力下压制成型为坯体;其中成型压力为20MPa。

[0113] (3)将坯体装入反应釜后,关闭反应釜抽真空。以均匀的流速,向反应釜中输入含二氧化碳的气体,至釜内压力为0.2MPa,通气时间为20min;同时,以均匀的流速,向釜内缓慢输入水蒸气,通气时间为3min,使釜内相对湿度保持在70%;同时,通过釜体导热油加热维持釜内温度为70℃,加热时间为30min;保温保湿保压2.5小时。之后,再向釜内输入水蒸气,至釜内温度为125℃,升温时间为50min 釜内压力为0.4MPa,釜内湿度为100%,并保温保湿保压8小时。

[0114] (4)反应结束后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入尾气处理装置(尾气处理装置中所用的尾气处理料为高钙固废),吸收之后气体直接排出,尾气处理料可回收用于步骤(1)中的部分高钙固废;同时打开排水阀,得到的回收液可用于步骤(1)中的拌合液。

[0115] 实施例3-实验二:

[0116] 固废原料种类、气氛和反应步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(1)中,高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为30%:69%:1%。

[0117] 实施例3-实验三:

[0118] 固废原料种类、气氛和反应步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(1)中,高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为40%:59%:1%。

[0119] 性能测试:

[0120] 结果见下表:

[0121]	序号	二氧化碳吸收率(%)	试块抗压强度(Mpa)
	实验一	8.9	24.2
	实验二	10.1	30.4
	实验三	10.9	31.2

[0122] 可以看出,随着电石渣含量的增加,二氧化碳吸收率稍微增加,这是由于反应原料中氢氧化钙越多,与二氧化碳的接触的几率越大。实验一试块的强度明显较低,这是由于矿化消耗了大量的氢氧化钙,剩余的氢氧化钙不足以与矿粉充分反应,使反应产物中托勃莫来石合成量较少,因此产品的抗压强度较低。

[0123] 图2是实验一-实验三所制备试样的酚酞实验照片,将试样从中间分开,并向切割面表面喷洒酚酞试剂,若试样中残留氢氧化钙会使试块样品变为红色。从图2可以看出,实验一和实验二并没有明显显色,这也证明试样中氢氧化钙反应较为完全。对比实验二和实验三,即使电石渣进一步增加,最终产品的二氧化碳吸收率以及抗压强度提升不明显,这说明在实验二反应条件下,矿化反应和水化反应的程度已经达到最高,即使再次增加电石渣产品的抗折强度和吸碳率也不会明显提高,图2显示实验三得到的样品中依然存在着一一定量的电石渣,证明此时原料中的氢氧化钙并没有完全反应。

[0124] 实施例4

[0125] 实施例4第一方面提供了一种高钙固废基的高性能建筑材料的制备工艺,步骤包括以下几步:(1)物料的混合;(2)模具压制成型;(3)釜内反应;(4)反应后处理。

[0126] 实施例4的采用原料与实施例2相同。

[0127] 实施例4-实验一:

[0128] (1)将电石渣、粉煤灰、偏高岭土和外加水按照一定的比例进行混合搅拌。其中高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:75%:0%;外加水与固体料的质量比为0.20:1。

[0129] (2)将上述混合料放入成型模具中,并在一定压力下压制成型为坯体;其中成型压力为20MPa。

[0130] (3)将坯体装入反应釜后,关闭反应釜抽真空。以均匀的流速,向反应釜中输入含二氧化碳的气体,至釜内压力为0.2MPa,通气时间为20min;同时,以均匀的流速,向釜内缓慢输入水蒸气,通气时间为3min,使釜内相对湿度保持在70%;同时,通过釜体导热油加热维持釜内温度为70℃,加热时间为30min;保温保湿保压2.5小时。之后再向釜内输入水蒸气,至釜内温度为125℃,升温时间为50min 釜内压力为0.4MPa,釜内湿度为100%,并保温保湿保压8小时。

[0131] (4)反应结束后,打开泄压阀和排水阀,将反应釜中的气体通入尾气处理装置(尾气处理装置中所用的尾气处理料为高钙固废),吸收之后气体直接排出,尾气处理料可回收用于步骤(1)中的部分高钙固废;同时打开排水阀,得到的回收液可用于步骤(1)中的拌合液。

[0132] 实施例4-实验二:

[0133] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(1)中,高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:74%:1%。

[0134] 实施例4-实验三:

[0135] 固废原料种类、气氛和矿化步骤与实验一都相同,不同点在于,步骤(1)中,高钙固废:硅铝质固废:偏高岭土比例为25%:73%:2%。

[0136] 性能测试:

[0137] 结果见下表:

[0138]

序号	二氧化碳吸收率(%)	试块抗压强度(Mpa)
实验一	6.2	37.2
实验二	10.2	32.5
实验三	14.1	24.2

[0139] 上表中可以看出,偏高岭土的加入很明显提高了试样对二氧化碳的吸收率,并且随着偏高岭土的加入,试样对二氧化碳的吸收率在逐渐增加,这是由于未加偏高岭土时,氢氧化钙与二氧化碳反应后形成的碳酸钙会附着在氢氧化钙表面,阻碍二氧化碳进一步与内部的氢氧化钙反应。但随着偏高岭土的加入,高活性铝质会与氢氧化钙颗粒表面的碳酸钙发生反应,生成片状的水化碳铝酸钙,进而使颗粒内部的氢氧化钙裸露出来与二氧化碳发生反应生成碳酸钙,不断重复这个过程,使得矿化向深处发展,进而提高矿化反应的反应程度以及加深矿化反应的深度。但相反,试样的抗压强度在降低,这也证明了矿化和水热之间存在竞争氢氧化钙的关系。

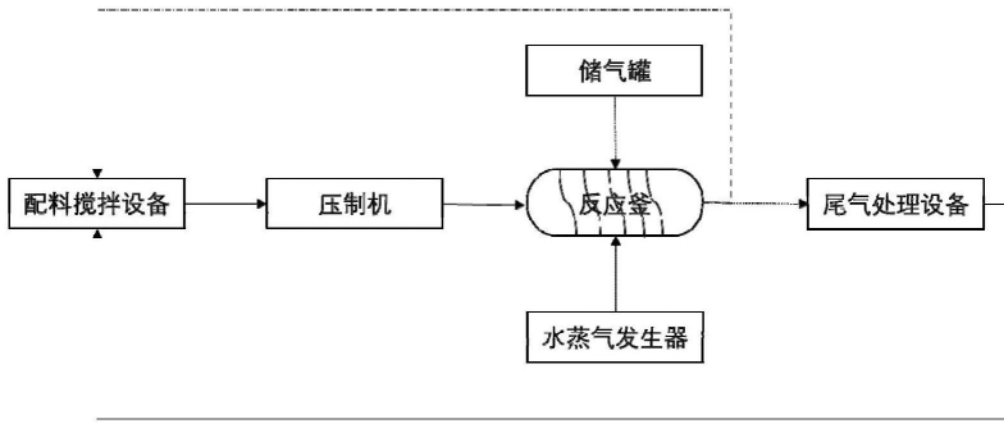


图1

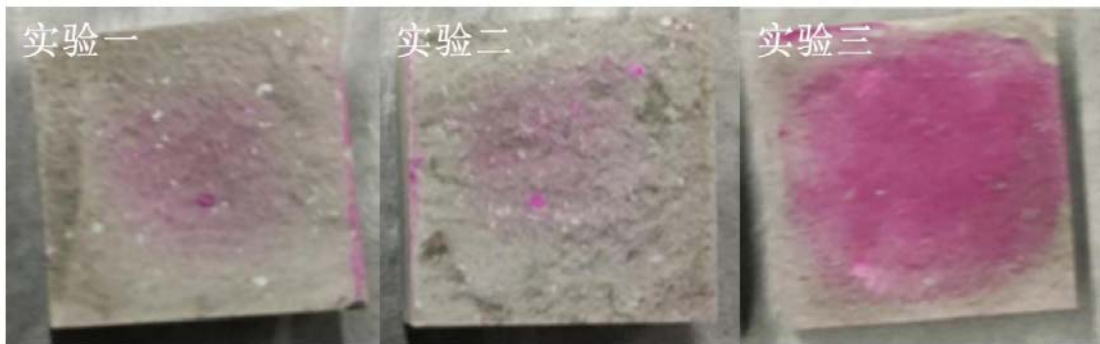


图2