



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103588451 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201310611940. X

C04B 38/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 11. 26

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街  
693 号

申请人 云南磷化集团有限公司

(72) 发明人 薛俊 曹宏 向兴 黄重阳

钟家泳 桂亚云 李先福 张晖

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 唐万荣

(51) Int. Cl.

C04B 28/10 (2006. 01)

C04B 18/30 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于废弃物资源化应用领域, 涉及磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块及其制备方法。本发明的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 是由基料、外加剂、水和泡沫制备而成, 所述基料各组分的质量百分比为: 磷尾矿 45% ~ 62%, 磷渣 20% ~ 37%, 石灰 10% ~ 18%, 水泥 8% ~ 10%, 所述外加剂为硫酸钠、铝酸钠和硅酸钠中的一种或多种。本发明采用外加泡沫的方式生产磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 将水泥用量控制在 10% 以内, 磷尾矿和磷渣的利用率  $\geq 72\%$ , 制备的泡沫混凝土砌块, 气孔均匀, 导热系数  $< 0.1\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ , 保温隔音效果好, 砌块强度高、重量小, 符合《泡沫混凝土 JGT266-2011》标准。

1. 一种磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 其特征在于它由基料、外加剂、水和泡沫制备而成, 所述基料由磷尾矿、磷渣、石灰和水泥组成, 所述基料各组分的质量百分比为: 磷尾矿 45% ~ 62%, 磷渣 20% ~ 37%, 石灰 10% ~ 18%, 水泥 8% ~ 10%, 所述外加剂为硫酸钠、铝酸钠、和硅酸钠中的一种或多种, 所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%, 所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料总质量的 0.25 ~ 0.3 倍, 以基料、外加剂和水的总质量 1kg 为基准, 所述泡沫的用量为 1000mL ~ 1600mL。

2. 根据权利要求 1 所述的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 其特征在于, 所述磷尾矿的粒度小于 100 目, 所述磷渣的粒度小于 100 目。

3. 一种磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 称取基料和外加剂, 所述基料的各组分质量百分比为: 磷尾矿 45% ~ 62%, 磷渣 20% ~ 37%, 石灰 10% ~ 18%, 水泥 8% ~ 10%, 其中磷渣和磷尾矿的粒度均小于 100 目; 所述外加剂为硫酸钠、铝酸钠、和硅酸钠中的一种或多种, 所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%;

(2) 将步骤(1)称取的基料与外加剂干混搅拌均匀, 再加入水搅拌均匀至糊状, 所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料总质量的 0.25 ~ 0.3 倍;

(3) 按每千克糊状物料添加 1000ml ~ 1600ml 泡沫, 在步骤(2)所得的糊状物料中添加泡沫, 搅拌均匀后, 倒入模具进行浇注, 于自然条件下养护 24h 或放入 60°C 的标准养护箱内养护 12h;

(4) 将步骤(3)养护完成的试块脱模后, 置于蒸汽压力为 0.8 ~ 1.0Mpa 的蒸压釜内 6h ~ 8h, 得到胚体, 干燥后得到磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块成品。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述泡沫通过如下方法制备得到: 在市售的液态发泡剂中加水, 通过打泡机打出丰富泡沫, 所述水的用量为液态发泡剂体积的 50 ~ 70 倍。

## 一种磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于废弃物资源化应用领域,特别涉及磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 泡沫混凝土砌块是一种质轻、且具有一定强度、同时具有保温隔热和防噪音功能的新型建材。随着经济建设的迅速发展和人民生活水平的不断提高,建筑所消耗的能量日益增加,其中采暖空调能耗占了很大比例,在我国的夏热冬冷地区尤为明显,节能成为当今建材的发展方向。因此,在目前能源供应紧张的局面下,轻质建材以其优越的节能效果正逐渐成为当今建材的主体。近年来轻质建材围绕节能、节土、利废、保护环境和生态、改善建材功能等方面不断发展,使得轻质建材有了更加广阔的市场。

[0003] 随着磷矿的开采和利用,磷矿资源日趋贫化,已被国土资源部列入 2010 年后不能满足国民经济发展需求的 20 种矿种之一,列为不可再生的战略资源。我国磷矿资源丰富,但 80% 是中、低品位磷矿,大多属杂质含量高、难选的胶磷矿,为了满足湿法磷酸对原料矿石的质量要求,必须经过经济有效的选矿富集才能满足磷酸和高浓度磷复肥生产需求,由此产生大量尾矿。从矿山开采出来的矿石,经过选矿提取出有用物质后,绝大部分长年累积堆放在尾矿坝,不仅占用大片土地,而且可能对生态环境造成严重污染和破坏。磷尾矿粒度较细,堆积一处,如果遇暴雨冲垮,易引起重大地质灾害,造成安全事故。

[0004] 磷渣是电炉法生产黄磷时所排放的一种工业废渣,其主要成份为硅酸钙,往往含有重金属镉、磷、氟等有害物质,大量磷渣仍以露天堆存为主。由于磷渣含有磷、氟,在占用大量土地的同时,容易通过雨雪淋溶、地表径流污染水体,对周边人们的生活环境带来了严重影响。因此,如何变废为宝的将这两种工业废弃物资源化利用,成了人们越来越关注的问题。

[0005] 很多学者开始着手研究利用磷渣、磷尾矿来制作各种工业建材,如中国建筑第四工程局申请的磷矿渣加气混凝土砌块及其制造方法(CN101328051A),但此专利中只利用了磷渣一种磷矿废料,其说明书第 2 ~ 3 页中对制品性能介绍,上述方法制造的混凝土砌块强度较低,而且导热系数  $> 0.1\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ 。贵州源隆新型环保墙体建材有限公司申请的一种磷渣蒸压加气混凝土砌块及其制造方法(CN101608484A),但此方法也只利用了磷渣一种磷矿废料,废料利用率低,参见其说明书第 3 页对制品性能测试介绍,其强度平均值也仅为  $5.1\text{MPa}$ ,导热系数  $> 0.1\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ 。

[0006] 磷尾矿与磷渣同属于磷矿资源利用后产生的废渣,很多磷化工企业同时具有这两种工业废渣,但目前公开的技术方案中,尚无将两者一起综合利用的报道,特别是尚无大量利用较细的磷尾矿的方法。并且现有公开的泡沫混凝土砌块的制作方法中,水泥、骨料用量大,工业废弃物利用率不高,需要使用引气剂 / 发气剂,致使制作成本高,缺乏市场竞争力。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种磷渣-磷尾矿泡沫混凝土砌块及其制备方法,以解决目前以磷渣为材料的建材,水泥、骨料用量大,工业废弃物利用率不高,需要引气剂/发气剂导致的生产成本高,以及未能实现将磷尾矿与磷渣两种工业废弃物一起综合利用的问题。

[0008] 为了达到上述目的,本发明的技术方案为:

[0009] 一种磷渣-磷尾矿泡沫混凝土砌块,由基料、外加剂、水和泡沫制备而成,所述基料由磷尾矿、磷渣、石灰和水泥组成,所述基料各组分的质量百分比为:磷尾矿 45%~62%,磷渣 20%~37%,石灰 10%~18%,水泥 8%~10%,所述外加剂为硫酸钠、铝酸钠和硅酸钠中的一种或多种,所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%,所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料总质量的 0.25~0.3 倍,以基料、外加剂和水的总质量 1kg 为基准,所述泡沫的用量为 1000mL~1600mL。

[0010] 上述方案中,所述磷尾矿的粒度小于 100 目,所述磷渣的粒度小于 100 目。

[0011] 一种磷渣-磷尾矿泡沫混凝土砌块的制备方法,包括如下步骤:

[0012] (1)称取基料和外加剂,所述基料的各组分质量百分比为:磷尾矿 45%~62%,磷渣 20%~37%,石灰 10%~18%,水泥 8%~10%,其中磷渣和磷尾矿的粒度均小于 100 目;所述外加剂为硫酸钠、铝酸钠和硅酸钠中的一种或多种,所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%;

[0013] (2)将步骤(1)称取的基料与外加剂干混搅拌均匀,再加入水搅拌均匀至糊状,所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料总质量的 0.25~0.3 倍;

[0014] (3)按每千克糊状物料添加 1000ml~1600ml 泡沫,在步骤(2)所得的糊状物料中添加泡沫,搅拌均匀后,倒入模具进行浇注,于自然条件下养护 24h 或放入 60℃的标准养护箱内养护 12h;

[0015] (4)将步骤(3)养护完成的试块脱模后,置于蒸汽压力为 0.8~1.0Mpa 的蒸压釜内 6h~8h,得到胚体,干燥后得到磷渣-磷尾矿泡沫混凝土砌块成品。

[0016] 上述方案中,所述泡沫通过如下方法制备得到:在市售的液态发泡剂中加水后,通过打泡机打出丰富泡沫,所述水的用量为液态发泡剂体积的 50~70 倍。

[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] (1)本发明制备的泡沫混凝土砌块,将水泥用量控制在 10%以内,同时利用了磷尾矿和磷渣两种工业废弃物,工业废弃物利用率 $\geq 72\%$ ,在降低成本的同时,可以大量、整体消耗磷尾矿和磷渣,特别是可以大量利用较细的磷尾矿,降低磷矿产区和黄磷生产企业的压力。

[0019] (2)本发明制备的泡沫混凝土砌块,气孔均匀,导热系数 $< 0.1\text{w}/(\text{m}\cdot\text{k})$ ,该导热系数能满足甚至小于各个密度等级的行业现行标准(JGT266-2011),并且本发明的泡沫混凝土砌块保温隔音效果好,砌块强度高、重量小,符合《泡沫混凝土砌块 JGT266-2011》标准。

[0020] (3)本发明采用外加泡沫的方式生产磷渣-磷尾矿泡沫混凝土砌块,较目前采用添加引气剂/发气剂的方式具有成本低、生产工艺简单等优势,而且可根据不同要求生产不同级别的泡沫混凝土。

## 具体实施方式

[0021] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实例。

[0022] 以下实施例中,所用磷尾矿取自云南磷化集团晋宁磷矿小麦地尾矿坝,磷渣取自云南磷化集团晋宁黄磷厂生产黄磷所产生的磷渣,此处仅对磷尾矿和磷渣来源进行说明,不构成对本发明限制,其它地区的此类磷矿废料也可以实现本发明。

[0023] 以下实施例中,石灰为普通建筑材料,泡沫通过如下方法制备得到:在市售的普通液态发泡剂中加水后,通过打泡机打出丰富泡沫,所述水的用量为液态发泡剂体积的 50 ~ 70 倍,当然其它类似的发泡剂制造的泡沫也能实现本发明。

[0024] 以下实施例中,因为产地的磷渣和磷尾矿颗粒较粗,需要将磷尾矿和磷渣分别破碎,所使用破碎机是对辊式破碎机,当然盘式粉碎机、轮碾等能将粗粒磷渣、磷尾矿粉碎至 100 目的设备均可使用,将破碎后的磷渣和磷尾矿过 100 目筛,取筛下部分备用,即所使用的磷渣和磷尾矿的粒度均小于 100 目。

[0025] 实施例 1 ~ 5

[0026] 实施例 1 ~ 5 的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块由基料、外加剂、水和泡沫经混合后制备而成,各组分分配比见表 1,所述基料由磷尾矿、磷渣、石灰和水泥组成,所述外加剂为硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%,所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料质量的 0.25 (水料比为 0.25),所述泡沫以体积为计量单位,泡沫的用量与其他各分组的总质量(基料、外加剂和水的总质量)的比为 1600ml/kg。

[0027] 实施例 1 ~ 5 中磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的制备方法,包括如下步骤:

[0028] (1) 按照表 1 中各组分分配比,称取基料和外加剂,其中磷渣和磷尾矿的粒度均小于 100 目;

[0029] (2) 将步骤(1)的基料与外加剂干混搅拌均匀,再加入水搅拌均匀至糊状;

[0030] (3) 在步骤(2)所得糊状物料中加入泡沫,搅拌均匀后,倒入模具进行浇筑,放入 60℃ 的标准养护箱内养护 12h;然后将养护完成的试块脱模后,置于蒸汽压 1.0Mpa 的蒸压釜内蒸养 8h,得到胚体,干燥后得到磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块成品。

[0031] 实施例 1 ~ 5 制备得到的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块,其相应抗压强度、容重、导热系数见表 1,表中所述抗压强度、容重、导热系数均按 JGT266-2011 中所述方法检测得到。从表 1 中的结果可以看出,实施例 1 ~ 5 制备得到的泡沫混凝土的导热系数均  $< 0.1\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ ,能满足甚至小于各个密度等级的行业现行标准(JGT266-2011),且气孔均匀,保温隔音效果好,砌块强度高、重量小,符合《泡沫混凝土砌块 JGT266-2011》标准,能更好的降低建筑能耗。

[0032] 表 1 各组分分配比及泡沫混凝土砌块的性能

序号	磷尾矿 (%)	磷渣 (%)	石灰 (%)	水泥 (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	水料比	泡沫加量 (ml/kg)	抗压强度 (MPa)	容重 (g/cm <sup>3</sup> )	导热系数 (w/(m·k))
1	45	37	10	8	0.5	0.25	1600	8.3	0.61	0.057
[0033] 2	45	35	10	10	0.5	0.25	1600	8.28	0.64	0.051
3	45	29	18	8	0.5	0.25	1600	8.38	0.63	0.088
4	45	27	18	10	0.5	0.25	1600	8.19	0.63	0.092
5	62	20	10	8	0.5	0.25	1600	7.99	0.73	0.099

[0034] 实施例 6 ~ 10

[0035] 实施例 6 ~ 10 的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块各组分配比见表 2, 所述基料由磷尾矿、磷渣、石灰和水泥组成, 所述外加剂为铝酸钠 (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%, 所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料质量的 0.27 (水料比为 0.27), 所述泡沫以体积为计量单位, 泡沫的用量与其他各组分的总质量 (基料、外加剂 and 水的总质量) 的比为 1200ml/kg。

[0036] 实施例 6 ~ 10 中, 磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的制备方法与实施例 1 ~ 5 大致相同, 不同之处在于: 步骤 (3) 中养护为自然条件下养护 24 小时, 将养护完成的试块脱模后, 置于蒸汽压 0.9MPa 的蒸压釜内蒸养 6h。

[0037] 实施例 6 ~ 10 制备得到的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 其相应抗压强度、容重、导热系数见表 2, 表中所述抗压强度、容重、导热系数均按 JGT266-2011 中所述方法检测得到。从表 2 中的结果可以看出, 实施例 6 ~ 10 制备得到的泡沫混凝土的导热系数均 < 0.1w/(m·k), 能满足甚至小于各个密度等级的行业现行标准 (JGT266-2011), 且气孔均匀, 保温隔音效果好, 砌块强度高、重量小,

[0038] 符合《泡沫混凝土砌块 JGT266-2011》标准, 能更好的降低建筑能耗。

[0039] 表 2 各组分配比及泡沫混凝土砌块的性能

序号	磷尾矿 (%)	磷渣 (%)	石灰 (%)	水泥 (%)	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	水料比	泡沫加量 (ml/kg)	抗压强度 (MPa)	容重 (g/cm <sup>3</sup> )	导热系数 (w/(m·k))
[0040] 6	60	20	10	10	0.5	0.27	1200	8.64	0.76	0.089
7	54	20	18	8	0.5	0.27	1200	7.88	0.74	0.078
8	52	20	18	10	0.5	0.27	1200	7.91	0.75	0.084
[0041] 9	45	32	14	9	0.5	0.27	1200	8.54	0.67	0.079
10	57	20	14	9	0.5	0.27	1200	8.26	0.70	0.054

[0042] 实施例 11 ~ 15

[0043] 实施例 11 ~ 15 的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的各组分配比见表 3, 所述基料由磷尾矿、磷渣、石灰和水泥组成, 所述外加剂为硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%, 所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料质量的 0.3 (水料比为 0.3), 所述泡沫以体积为计量单位, 泡沫的用量与其他各组分的总质量 (基料、外加剂和水的总质量) 的比为 1000ml/kg。

[0044] 实施例 11 ~ 15 中, 磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的制备方法与实施例 1 ~ 5 大致相同, 不同之处在于: 步骤 (3) 中将养护完成的试块脱模后, 置于蒸汽压 0.8MPa 的蒸压釜内蒸养 7h。

[0045] 实施例 11 ~ 15 制备得到的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 其相应抗压强度、容重、导热系数见表 3, 表中所述抗压强度、容重、导热系数均按 JGT266-2011 中所述方法检测得到。从表 3 中的结果可以看出, 实施例 11 ~ 15 制备得到的泡沫混凝土的导热系数均  $< 0.1\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ , 能满足甚至小于各个密度等级的行业现行标准 (JGT266-2011), 且气孔均匀, 保温隔音效果好, 砌块强度高、重量小, 符合《泡沫混凝土砌块 JGT266-2011》标准, 能更好的降低建筑能耗。

[0046] 表 3 各组分配比及泡沫混凝土砌块的性能

序号	磷尾矿 (%)	磷渣 (%)	石灰 (%)	水泥 (%)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	水料比	泡沫加量 (ml/kg)	抗压强度 (MPa)	容重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	导热系数 ( $\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ )
11	53	28	10	9	0.5	0.3	1000	8.64	0.83	0.090
12	49	24	18	9	0.5	0.3	1000	7.96	0.75	0.093
13	51.5	26.5	14	8	0.5	0.3	1000	8.32	0.76	0.066
14	50.5	25.5	14	10	0.5	0.3	1000	8.88	0.78	0.079
15	51	26	14	9	0.5	0.3	1000	8.77	0.73	0.077

[0048] 实施例 16 ~ 19

[0049] 实施例 16 ~ 19 的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的各组分配比见表 4, 所述基料由磷尾矿、磷渣、石灰和水泥组成, 所述外加剂为硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、铝酸钠 ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) 与硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 两两或三者的混合物, 所述外加剂的用量为所述基料质量的 0.5%, 所述水的用量为所述基料和所述外加剂组成的干物料质量的 0.3 (水料比为 0.3), 所述泡沫以体积为计量单位, 泡沫的用量与其他各组分的总质量 (基料、外加剂和水的总质量) 的比为 1000ml/kg。

[0050] 实施例 16 ~ 19 中, 磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块的制备方法与实施例 11 ~ 15 相同。所制得的磷渣 - 磷尾矿泡沫混凝土砌块, 其相应抗压强度、容重、导热系数列于表 4, 测试方法同上。从测试结果可以看出, 实施例 16 ~ 19 制备得到的泡沫混凝土的导热系数均  $< 0.1\text{w}/(\text{m} \cdot \text{k})$ , 能满足甚至小于各个密度等级的行业现行标准 (JGT266-2011), 且气孔均匀, 保温隔音效果好, 砌块强度高、重量小, 符合《泡沫混凝土砌块 JGT266-2011》标准, 能

更好的降低建筑能耗。

[0051] 表 4 各组分分配比及泡沫混凝土砌块的性能

序号	磷尾矿 (%)	磷渣 (%)	石灰 (%)	水泥 (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	水料比	泡沫加量 (ml/kg)	抗压强度 (MPa)	容重 (g/cm <sup>3</sup> )	导热系数 (w/(m·k))
[0052] 16	53	28	10	9	0.25	0.25		0.3	1000	8.72	0.78	0.093
17	49	24	18	9		0.2	0.3	0.3	1000	7.43	0.81	0.086
18	51.5	26.5	14	8	0.3		0.2	0.3	1000	8.38	0.79	0.091
19	50.5	25.5	14	10	0.2	0.15	0.15	0.3	1000	7.65	0.82	0.081

[0053] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的实例,而并非对实施方式的限制。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而因此所引申的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。