



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112608043 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 202110010632.6

C04B 11/26 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.06

C04B 11/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112608043 A

(56) 对比文件

US 2007095255 A1, 2007.05.03

CN 106365578 A, 2017.02.01

(43) 申请公布日 2021.04.06

Yang Jin. Sustainable clinker-free solid waste binder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag.

(73) 专利权人 湖北工业大学
地址 430068 湖北省武汉市洪山区南李路
28号

《Construction and Building Materials》. 2022, 第330卷全文.

(72) 发明人 李玉博 杨启凡 曾三海 贺行洋
苏英 王迎斌 秦景燕 张权钢
方娇林 张路川 程璐 雷五宜

张立力等. 高镁镍渣-磷石膏基复合胶凝材料的制备与性能评价. 《水泥工程》. 2020, (第4期), 全文.

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所
(特殊普通合伙) 42222
专利代理师 常海涛

审查员 杨银

(51) Int. Cl.

C04B 7/21 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高强度镍渣基固废胶凝材料及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高强度镍渣基固废胶凝材料及制备方法,属于建筑材料领域。本发明的胶凝材料利用高炉镍渣与磷石膏制备得到,按质量份计,其原料包括:钢渣100~200份,高炉镍渣400~500份,磷石膏300~400份,水泥熟料100份,水300~320份,减水剂1~3份。本发明应用于道路工程中的胶凝材料中,能使路基材料的初始流动度达到190mm以上,水泥试块1天抗压强度达到25MPa以上,28天的抗压强度达到45MPa以上,本发明具有较高的工作和耐久性能。本发明操作简单,固废利用率高,节能环保,经济性好。

1. 一种镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:其原料包括如下按质量份计的组分:钢渣100~200份,高炉镍渣400~500份,磷石膏300~400份,水泥熟料100份,水300~320份,减水剂1~3份;所述的磷石膏为工业生产磷酸时排放的磷石膏,氧化钙含量 $\geq 40\%$,pH值 ≤ 3 ;磷石膏的比表面积为 $200\sim 300\text{m}^2/\text{kg}$;

所述的镍渣基固废胶凝材料通过包括如下步骤的制备方法得到:

1) 钢渣、高炉镍渣、磷石膏分别置于破碎机中破碎,破碎至粒径 $2\sim 10\text{mm}$;

2) 取经破碎的钢渣100~200份、高炉镍渣400~500份、水150~180份、减水剂1~3份于湿磨机中,湿法研磨至物料粒径 $5\mu\text{m}$ 以下,制得浆料;

3) 将300~400份磷石膏、100份水泥熟料、120~160份外掺水加到步骤2)得到的浆料中,搅拌均匀,得到镍渣基固废胶凝材料。

2. 根据权利要求1所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:所述的钢渣和高炉镍渣的含水量为 $10\sim 15\%$;钢渣的比表面积为 $650\sim 800\text{m}^2/\text{kg}$,高炉镍渣的比表面积为 $450\sim 700\text{m}^2/\text{kg}$ 。

3. 根据权利要求1所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:所述的水泥熟料的比表面积为 $350\sim 500\text{m}^2/\text{kg}$ 。

4. 根据权利要求1所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:所述的减水剂为萘系高效减水剂。

5. 根据权利要求1所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:所述的制备方法的步骤2)中湿法研磨的转速为 $400\text{r}/\text{min}$;湿法研磨时间为 $20\sim 40\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:所述的制备方法的步骤3)为:取步骤2)得到的浆料于搅拌锅中,掺入300~400份磷石膏,使用水泥砂浆搅拌机搅拌均匀,再掺入100份的水泥熟料和120~160份的外掺水继续搅拌至浆体均匀,得到镍渣基固废胶凝材料。

7. 根据权利要求6所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:掺入磷石膏后搅拌的时间为15秒。

8. 根据权利要求6所述的镍渣基固废胶凝材料,其特征在于:掺入水泥熟料和外掺水后,以 $65\text{r}/\text{min}$ 的转速搅拌3分钟,停15秒,再以 $130\text{r}/\text{min}$ 的转速搅拌3分钟。

一种高强度镍渣基固废胶凝材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域,具体涉及一种用高炉镍渣与磷石膏制备的高强度镍渣基固废胶凝材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国工业固体废弃物的产量很大,而且随着经济的高速发展,固体废弃物的产量也呈现不断增多的趋势。据生态环境部统计,2019年中国工业固体废物产量为354268万吨,而2019年中国工业固体废物综合利用量仅为194935万吨,工业固体废物综合利用率为55.02%。目前我国传统的处理固废方式大都采用填埋和焚烧,土地资源不堪重负,空气质量无法保证,尤其是农村固体废物污染问题日益严重。这种处理方式严重忽略了工业固废可以作为原材料生产新型建材这一优点。

[0003] 在我国的建筑行业固废利用中,矿渣粉用在混凝土中具有工作性能好、后期强度高优点,使其成为配制高强高性能混凝土的必要组分之一。但是由于我国商品混凝土产量逐年大幅上升,且矿渣的利用率达到85%以上,这导致矿渣的需求量太大,成本高,供不应求。

[0004] 镍渣是镍金属冶炼过程中,熔融态的镍渣经自然风冷等方式而形成的粒化高炉废渣,其在元素组成上具有 SiO_2 、 FeO 、 CaO 含量高等特点。其中水萃镍渣具有大量的玻璃体,经过破碎机破碎后具有一定的胶凝活性,同时,镍渣表面的多孔形貌能更好的与其他粉料相结合降低填充成本,具有良好的社会与经济效益。根据我国目前的镍生产工艺,每生产1t的镍金属约排出6~16t的镍渣,目前对镍渣的处理方式都是堆存闲置。而且这种方法不仅占用土地,造成环境污染,而且镍渣中有价值的组分也得不到循环利用。所以镍渣的资源化利用十分迫切。

[0005] 磷石膏是磷化工企业湿法生产磷酸时排放出的固体废弃物,每生产1t的磷酸将产生5t的磷石膏。小型磷化工企业大多采用干法排渣,谷底堆放的方式,大型磷化工企业采用湿法排渣和堆存。这种堆放处理方式不但占用了大量土地,而且磷石膏中的可溶性磷和氟会在雨水的冲刷下转移到周边的土壤和地下水中,对周边的生态环境造成严重污染。全世界范围内,仅有15%的磷石膏被循环利用,剩下85%的磷石膏被当做固体废料排放,我国的磷石膏利用率不足10%。所以,研究对磷石膏的有效利用方法刻不容缓。

[0006] 因此,开发一种新型镍渣基固废胶凝材料,将高炉镍渣和磷石膏作为原材料,不仅代替矿渣降低成本,提高这两种固废材料的利用率,而且对建材行业的发展和环境保护具有不可忽视的作用。

[0007] CN201410240137.4公开了一种镍渣锰渣混凝土复合掺合料及其制备方法。它是由以下重量百分比的原料制成:镍渣3~10%,锰渣25~45%,烧粘土10~30%,石灰石30~60%,黑石5~15%,磷石膏3~10%。这种复合掺合料用于混凝土中,在保证混凝土工作性能的前提下,提高了混凝土的强度。但其没有有效去除磷石膏中的杂质和为钙矾石提供一种适宜的碱性环境,从而无法进一步提高混凝土的强度。

[0008] CN2017111014037.X公开了一种富硅镁质镍渣无熟料水泥及其制备方法。它的胶凝材料是由如下组分:富硅镁质镍渣、碱性激发剂、硫酸盐激发剂,所述富硅镁质镍渣、碱性激发剂、硫酸盐激发剂的质量百分比分别为30-70%、10-35%、5-30%。这种方法利用碱性激发、硫酸钙激发以及水热的共同作用,充分激发了富硅镁质镍渣的主要组分,使其成为胶结材料,将极大地发挥富硅镁质镍渣的胶结性潜能,为此大量利用提供途径。但是它使用了多种激发剂,成本太高,操作复杂,并且会降低水泥试块的耐久性。

发明内容

[0009] 本发明的目的是针对上述现状,旨在提供一种用于道路工程和路基材料的高强度镍渣基固废胶凝材料及其制备方法。本发明以高炉镍渣和磷石膏固废为主要原料,掺入钢渣对磷石膏进行改性,有效提高这两种固废利用率,并且激发镍渣潜在活性。

[0010] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0011] 一种镍渣基固废胶凝材料,其原料包括如下按质量份计的组分:钢渣100~200份,高炉镍渣400~500份,磷石膏300~400份,水泥熟料100份,水300~320份,减水剂1~3份。

[0012] 进一步地,所述的钢渣和高炉镍渣的含水量10~15%;钢渣的比表面积为650~800m²/kg,高炉镍渣比表面积为450~700m²/kg。

[0013] 进一步地,所述的磷石膏为工业生产磷酸时排放的磷石膏,氧化钙含量≥40%,pH值≤3;磷石膏的比表面积为200~300m²/kg。

[0014] 进一步地,所述的水泥熟料的比表面积为350~500m²/kg。

[0015] 进一步地,所述的减水剂为奈系高效减水剂。

[0016] 上述镍渣基固废胶凝材料的制备方法,包括如下步骤:

[0017] 1) 钢渣、高炉镍渣、磷石膏分别置于破碎机中破碎,破碎至粒径2~10mm。

[0018] 2) 取经破碎的钢渣100~200份、高炉镍渣400~500份、水150~180份、减水剂1~3份于湿磨机中,湿法研磨至物料粒径5μm以下,制得浆料。

[0019] 3) 将300~400份磷石膏、100份水泥熟料、120~160份外掺水加到步骤2)得到的浆料中,搅拌均匀,得到镍渣基固废胶凝材料。

[0020] 所述的制备方法中,各原料所用份数均为质量份。

[0021] 进一步地,步骤2)中湿法研磨的转速为400r/min;湿法研磨时间为20~40min。

[0022] 进一步地,步骤3)为:取取步骤2)得到的浆料于搅拌锅中,掺入300~400份磷石膏,使用水泥砂浆搅拌机搅拌均匀,再掺入100份的水泥熟料和120~160份的外掺水继续搅拌至浆体均匀,得到镍渣基固废胶凝材料。更进一步地,步骤3)中,掺入磷石膏后搅拌的时间为15秒;掺入水泥熟料和外掺水后,以65r/min的转速搅拌3分钟,停15秒,再以130r/min的转速搅拌3分钟。

[0023] 本发明的镍渣基固废胶凝材料,在制备过程中掺入了钢渣改性,一方面提高了浆体的碱度,另一方面利用湿磨工艺,促进了钢渣中钙镁离子的溶出,加速了对磷石膏内部磷、氟等有害成分的固化,经过改性后的磷石膏促进钙矾石的形成。本发明的胶凝料采用湿磨工艺,降低颗粒粒径至10μm以下,超细颗粒均匀的分配到胶凝材料内部,使矿物颗粒的分布更加的均匀,充分发挥胶凝材料的微集料效应,密实空隙,提高硬化浆体的耐久性。同时,湿磨工艺充分发挥了高炉镍渣的二次水化,实现机械活化高炉镍渣的目的,从而提高硬化

浆体的早期性能。

[0024] 本发明以高炉镍渣、磷石膏为原料,解决了现有单一物料湿磨活性低、细磨时间长等问题。用高炉镍渣代替矿渣为原料,有效解决我国镍渣利用率低、堆积过多难处理的问题。再加入减水剂湿磨,对材料进行活化。本发明操作简单,固废利用率高,节能环保,经济性好,无需对固废材料进行烘干处理。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体的实施例来对本发明做进一步的详细阐述,但本发明的实施方式不限于此。

[0026] 下述实施例中,所用钢渣和高炉镍渣为含水量为10%的钢渣和高炉镍渣,所用不含水的磷石膏为工业生产磷酸时排放的磷石膏,氧化钙含量 $\geq 40\%$, pH 值 ≤ 3 。钢渣、高炉镍渣、磷石膏、水泥熟料的比表面积分别为 $650\sim 800\text{m}^2/\text{kg}$ 、 $450\sim 700\text{m}^2/\text{kg}$ 、 $200\sim 300\text{m}^2/\text{kg}$ 、 $350\sim 500\text{m}^2/\text{kg}$ 。各原料份数均为质量份数。

[0027] 实施例1

[0028] 1) 将钢渣、高炉镍渣、磷石膏分别置于破碎机中破碎,破碎粒径至 $2\sim 10\text{mm}$ 。

[0029] 2) 取经破碎后的钢渣100份、高炉镍渣400份于湿磨机中,加入150份水,再掺入3份萘系减水剂,400r/min湿法研磨20min至粒径 $5\mu\text{m}$ 以下,制得浆料。

[0030] 3) 取步骤2)得到的浆料于搅拌锅中,掺入400份破碎后的磷石膏,使用水泥砂浆搅拌机均匀搅拌15秒,最后掺入100份的水泥熟料和160份的外掺水继续搅拌6分钟(先以65r/min的转速慢搅3分钟,停15秒,再以130r/min的转速快搅3分钟),得到镍渣基固废胶凝材料。

[0031] 实施例2

[0032] 1) 将钢渣、高炉镍渣、磷石膏分别置于破碎机中破碎,破碎粒径至 $2\sim 10\text{mm}$ 。

[0033] 2) 取经破碎后的钢渣100份、高炉镍渣450份于湿磨机中,加入165份的水,再掺入3份萘系减水剂,400r/min湿法研磨30min至粒径 $5\mu\text{m}$ 以下,制得浆料。

[0034] 3) 取步骤2)得到的浆料于搅拌锅中,掺入350份破碎后的磷石膏,使用水泥砂浆搅拌机均匀搅拌15秒,最后掺入100份的水泥熟料和140份的外掺水继续搅拌6分钟(先以65r/min的转速慢搅3分钟,停15秒,再以130r/min的转速快搅3分钟),得到镍渣基固废胶凝材料。

[0035] 实施例3

[0036] 1) 将钢渣、高炉镍渣、磷石膏分别置于破碎机中破碎,破碎粒径至 $2\sim 10\text{mm}$ 。

[0037] 2) 取经破碎后的钢渣100份、高炉镍渣500份于湿磨机中,加入180份的水,掺入3份萘系减水剂,400r/min湿法研磨40min至粒径 $5\mu\text{m}$ 以下,制得浆料。

[0038] 3) 取步骤2)得到的浆料于搅拌锅中,掺入300份破碎后的磷石膏,使用水泥砂浆搅拌机均匀搅拌15秒,最后掺入100份的水泥熟料和120份的外掺水继续搅拌6分钟(先以65r/min的转速慢搅3分钟,停15秒,再以130r/min的转速快搅3分钟),得到镍渣基固废胶凝材料。

[0039] 对比例1:

[0040] 山东众森科技股份有限公司配制的镍渣基胶凝材料配方:锰渣200份、镍渣40份、

烧粘土80份、石灰石400份、黑石40份、磷石膏40份、水泥160份、粉煤灰40份。

[0041] 对比例2:

[0042] 1) 将高炉镍渣、磷石膏分别置于破碎机中破碎,破碎粒径至2~10mm。

[0043] 2) 经取破碎后的高炉镍渣600份于湿磨机中,加入180份的水,掺入3份萘系减水剂,400r/min湿法研磨40min至粒径5 μ m以下,制得浆料。

[0044] 3) 取步骤2)得到的浆料于搅拌锅中,掺入300份破碎后的磷石膏,使用水泥砂浆搅拌机均匀搅拌15秒,最后掺入100份的水泥熟料和120份的外掺水继续搅拌6分钟(先以65r/min的转速慢搅3分钟,停15秒,再以130r/min的转速快搅3分钟),得到镍渣基固废胶凝材料。

[0045] 以上实施例与对比例所制备的各胶凝材料的性能指标如表1所示。

[0046] 所用的测试方法有:水泥净浆流动度测试,水泥抗压强度测试,压汞测试。其中,水泥净浆流动度测试按照国家标准:《水泥净浆流动度实验方法》(GB/T8077—2000)的要求进行操作。水泥抗压强度测试根据国家标准《水泥胶砂强度试验方法》(GB/T17671-1999)的要求进行操作,加载速度设定为2.4kN/s,试块个数为3。压汞测试使用美国Quantachrome公司生产的Pormemaster-60型测孔仪(Mercury Intrusion Porosimetry,MIP)对试样孔结构分析。

[0047] 表1

性能测试结果	初始流动度(mm)	养护温度	养护方式	1d 抗压强度(MPa)	3d 抗压强度(MPa)	28d 抗压强度(MPa)	孔隙率
对比例 1	190	20°C	标准养护	25.5	27.5	42.2	64.20%
对比例 2	187	20°C	标准养护	25.1	27	39.36	67.80%
实施例 1	197	20°C	标准养护	26.8	30.9	50.3	70.32%
实施例 2	201	20°C	标准养护	27.3	31.8	52.5	71.59%
实施例 3	207	20°C	标准养护	27.9	32.8	54.9	73.08%

[0048] 从上表可以看出,本发明制备的镍渣基固废胶凝材料用于路基材料,利用该种胶凝材料制成的路基材料的流动性好,早期强度大,28天的抗压强度显著提高,改善了蜂窝麻面的情况,保证了路基材料的工作性能。

[0050] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,不能以此来限定本发明之权利范围。对于本技术领域的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或者改变。因此,所描述的试验组仅仅是本发明一部分试验组,而不是全部的试验组。基

于本发明中的试验组,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他试验组,都属于本发明保护的范围。