



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102167558 B

(45) 授权公告日 2012.12.05

(21) 申请号 201110001208.1

审查员 扈春鹤

(22) 申请日 2011.01.05

(73) 专利权人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

(72) 发明人 蒋正武 田润竹 徐海源

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 许亦琳 余明伟

(51) Int. Cl.

C04B 28/36(2006.01)

C04B 18/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1880264 A, 2006.12.20, 说明书第 2 页第 1-4 段.

宋要斌等.《水泥矿渣高效激发剂的推广前景》.《山西交通科技》.2000,(第 5 期),第 18-19 页.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

磷矿工业废渣活性激发用激发剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂,以所述激发剂的总重量为基准计,包括下列重量百分含量的组分:胶凝成分 40-70%,碱激发组分 5-60%,调凝组分 0-25%。使用时,该化学激发剂可在磷矿渣粉磨过程中或之后加入。该激发剂可在水化过程中对磷矿渣进行活性激发,使得磷矿渣潜在水化活性得到充分发挥;经掺入激发剂的磷渣粉,可以广泛的用做各类水泥基建筑材料,如磷矿渣复合水泥、水泥混合材、混凝土掺合料等。

1. 一种磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂,以所述激发剂的总重量为基准计,由下列重量百分含量的组分组成:

胶凝成分 50-70% ;

碱激发组分 5-35% ;

调凝组分 5-25% ;

所述胶凝成分为硫铝酸盐;所述碱激发组分选自氢氧化钙、硅酸钠或三乙醇胺;所述调凝组分选自二水石膏或半水石膏。

2. 如权利要求1所述的磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂的制备方法,包括步骤:先将所述胶凝成分、碱激发组分和调凝组分分别在球磨机中进行球磨,然后在混合机中按规定的比例进行混合而成。

3. 如权利要求2所述的磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂的制备方法,其特征在于,所述球磨过程中,控制胶凝成分、碱激发组分和调凝组分的比表面积在 $3400-3600\text{m}^2/\text{kg}$ 。

4. 一种活化磷渣粉,其特征在于,所述活化磷渣粉由磷渣粉和如权利要求1所述的磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂直接混合制得。

5. 如权利要求4所述的活化磷渣粉,其特征在于,所述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂的用量为所述磷渣粉重量的3-5%。

6. 一种活化磷渣粉,其特征在于,所述活化磷渣粉由磷矿工业废渣和如权利要求1所述的磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂混合后,再粉磨获得。

7. 如权利要求6所述的活化磷渣粉,其特征在于,所述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂的用量为所述磷矿工业废渣重量的3-5%。

## 磷矿工业废渣活性激发用激发剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷矿工业废渣活性激发用激发剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 磷矿渣是用磷矿石提取黄磷后排出的炉渣,每生产 1 吨磷要产生 8 ~ 10 吨的磷渣。我国磷资源量巨大,大量废渣如不加利用,长年堆放在露天,风吹雨淋,其中含有的磷、氟及有毒元素经水淋后会渗透到土壤中而造成环境污染。减排磷矿渣,并使其无害化、资源化已势在必行。

[0003] 磷矿渣在建筑材料领域发展相当迅速,开拓了多种利用途径,发展了较成熟和较先进的技术。在水泥基材料中,磷矿渣主要将其用作水泥的混合材、混凝土的掺合料、混凝土骨料等,从磷矿渣的利用现状来看,其总的利用率还是很低的。与其它固体废弃物相比,影响磷矿工业废渣利用的关键是磷渣的活性不高,早期强度低及凝结时间较长,如何有效激发其潜在活性是制约磷矿渣工业废渣利用的关键。利用磷矿工业废渣,激发出潜在活性,经过一定的工艺处理后,广泛、大量地应用于各类水泥基建筑材料,如大掺量磷矿渣复合水泥、混凝土掺合料等中,不仅可改善生态环境,符合了社会可持续发展原则,而且具有广阔的市场应用前景与实际意义。

[0004] 磷矿渣的活性大小不仅取决于矿物成分,更取决于对其活性激发的途径。从目前看来,有效激发磷矿的活性的途径主要有以下几种:物理激发,如粉磨等;化学激发,掺加各类激发剂等;复掺其他矿物掺合料,如矿渣、粉煤灰、高钙灰等;特种激发,如微波激发等。而化学激发是磷矿渣最有效的激发途径之一。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对上述技术问题,提供一种高效的磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂,以使得磷矿渣的潜在活性得到充分发挥。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案是:

[0007] 一种磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂,以所述激发剂的总重量为基准计,包括下列重量百分含量的组分:

[0008] 胶凝成分 40-70%

[0009] 碱激发组分 5-60%;

[0010] 调凝组分 1-25%。

[0011] 较佳的,以所述激发剂的总重量为基准计,包括下列重量百分含量的组分:

[0012] 胶凝成分 50-70%

[0013] 碱激发组分 5-35%;

[0014] 调凝组分 5-25%。

[0015] 所述胶凝成分是一种能加速磷矿渣复合体系中水化生成的凝胶组分,并增强磷矿渣的强度,它使得磷矿渣的水化不完全依赖于水泥熟料等矿物水化产生的氢氧化钙数量和

速度。磷矿渣在水化初期,便在水化初期就开始以较快的速度参与水化反应,并产生强度,使得磷矿渣的潜在水硬活性得以充分发挥。较佳的,所述胶凝成分为硫酸盐或硫铝酸盐类材料,可以选自硫酸钙、硫酸钠或硫铝酸钙。

[0016] 所述碱激发组分是一种能为磷矿渣的活性发挥创造碱性环境的激发组分,并增强磷矿渣的强度。较佳的,所述碱激发组分选自氢氧化钙、硅酸钠或三乙醇胺。

[0017] 所述调凝组分是一种调节磷矿渣水化凝结时间的调凝组分。其在合适的掺量范围内,可以调整磷矿渣的水化速率,并参与磷矿渣的水化反应,从而可以调整大掺量磷矿渣复合水泥的凝结时间。较佳的,所述调凝组分选自二水石膏矿物或半水石膏矿物。

[0018] 本发明还进一步公开了上述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂的制备方法,包括步骤:先将所述胶凝成分、碱激发组分和调凝组分分别在球磨机中进行球磨,然后在混合机中按规定的比例进行混合而成。

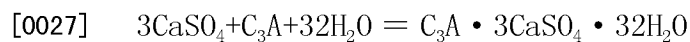
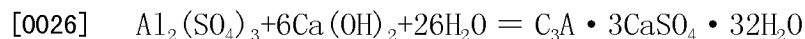
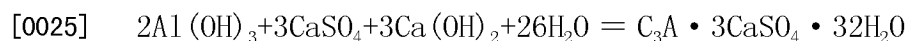
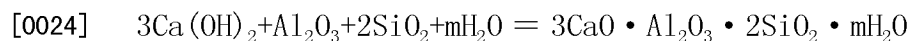
[0019] 较佳的,所述球磨过程中,控制胶凝成分、碱激发组分和调凝组分的比表面积在  $3400-3600\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0020] 使用时,所述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂可在磷矿渣粉磨过程中或之后加入。

[0021] 本发明中所述的磷矿工业废渣(简称磷矿渣)是一种辅助胶凝材料,具有一定的水硬活性,但这种活性是潜在的。磷渣粉(由磷矿渣粉磨成的粉体)生产工艺导致的晶体变化和磷矿渣晶体结构对活化火山灰性能有很大影响。磷矿渣的活性主要由其煅烧脱水后所形成的非晶相含量决定的。本发明所提供的由三种组分组成的激发剂可以以两种方式掺入磷矿渣中:

[0022] 一是在磷矿渣粉磨过程中加入:磷矿渣在激发剂存在下粉磨,其碱激发组分创造的碱性条件下,磷矿矿物显示出很大的活性,碱的存在加速了磷矿渣中玻璃相的解聚与溶解,使得磷矿渣活性得到大大提高。

[0023] 二是在磷矿渣粉磨后掺入:一般认为,磷矿渣在激发剂的组分作用下,提高了水泥水化过程中液相的碱度,促进了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的结晶成核和晶体发育,也提高了硅酸盐矿物的早期水化速率,因而提高了早期强度,会加速磷矿物的下列水化反应进程:



[0028] 这些激发组分具有很强的与水泥水化产物反应的能力,它们能较迅速地与石膏、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  相互作用,生成钙矾石,使得水泥石的结构非常致密,从而加速和促进水泥的水化及硬化,提高了水泥硬化浆体的强度。

[0029] 基于上述分析,本发明还提供了一种活化磷渣粉,其特征在于,所述活化磷渣粉由磷渣粉和所述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂直接混合制得;或者由磷矿工业废渣和所述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂混合后,再粉磨获得。

[0030] 所述活化磷渣粉中化学激发剂的掺量可以根据其用途进行调整。较佳的,所述磷矿工业废渣活性激发用化学激发剂的用量为所述磷渣粉或所述磷矿工业废渣重量的 3-5%。

[0031] 本发明中所述磷渣粉是由磷矿工业废渣粉磨成的粉体；所述粉磨可采用球磨机进行。

[0032] 经过激发剂激发的磷矿渣或掺入激发剂的活化磷渣粉，可以广泛的用于各类水泥基建筑材料，如大掺量磷矿复合水泥、水泥混合材、混凝土掺合料等。

[0033] 本发明制备的磷矿渣活性激发用激发剂具有以下优异的性能：

[0034] 1. 激发剂可在水化过程中对磷矿渣进行活性激发，使得磷矿渣潜在水化活性得到充分发挥；

[0035] 2. 经掺入激发剂的磷渣粉，可以广泛的用做各类水泥基建筑材料，如大掺量磷矿渣复合水泥原材料、水泥混合材、混凝土掺合料等；

[0036] 3. 激发剂的掺量可以根据磷矿渣的用途而调整。

### 具体实施方式

[0037] 下面结合实施例进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明，而非限制本发明的范围。下面，将结合实例来说明本发明的实施方案。

[0038] 本发明所提供的激发剂的制备方法是：先将胶凝成分、碱激发组分和调凝组分在球磨机粉磨至所要求的细度，比表面积控制在  $3500\text{m}^2/\text{kg}$  左右，然后在混合机中按规定的比例进行混合而成。

[0039] 实施例 1

[0040] 通过将下列成分按上述制备方法进行粉磨成粉体，然后按下述比例进行混合而成。

[0041] 胶凝成分：硫铝酸钙 63%

[0042] 碱激发组分：硅酸钠 35%

[0043] 调凝组分：二水石膏 2%

[0044] 上述比例制备的激发剂在磷矿渣粉磨前掺入，掺入量为磷矿渣的 5wt%，使其在粉磨过程中可以充分混合，获得活化磷渣粉。

[0045] 按 GB12957-91《用作水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》检测，本实施例掺入 5% 激发剂的活化磷渣粉较未掺入激发剂的磷渣粉，其活性 1d 可提高 30%、28d 提高 20% 以上。

[0046] 实施例 2

[0047] 通过将下列成分按上述制备方法进行粉磨成粉体，然后按下述比例进行混合而成。

[0048] 胶凝成分：硫酸钙 50%

[0049] 碱激发组分：硅酸钠 25%

[0050] 调凝组分：二水石膏 25%

[0051] 上述比例制备的激发剂在磷矿渣粉磨前掺入，掺入量为磷矿渣的 3wt%，使其在粉磨过程中可以充分混合，获得活化磷渣粉。

[0052] 按 GB12957-91《用作水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》检测，本实施例掺入 3% 激发剂的活化磷渣粉较未掺入激发剂的磷渣粉，其活性 1d 可提高 20%、28d 提高 20% 以上。

[0053] 实施例 3

[0054] 通过将下列成分按上述制备方法进行粉磨成粉体,然后按下述比例进行混合而成。

[0055] 胶凝成分:硫铝酸钙 70%

[0056] 碱激发组分:三乙醇胺 5%

[0057] 调凝组分:二水石膏 25%

[0058] 上述比例制备的激发剂在磷矿渣粉磨前掺入,掺入量为磷矿渣的 3wt%,使其在粉磨过程中可以充分混合,获得活化磷渣粉。

[0059] 按 GB12957-91《用作水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》检测,本实施例掺入 3% 激发剂的活化磷渣粉较未掺入激发剂的磷渣粉,其活性 1d 可提高 35%、28d 提高 30% 以上。

[0060] 实施例 4

[0061] 通过将下列成分按上述制备方法进行粉磨成粉体,然后按下述比例进行混合而成。

[0062] 胶凝成分:硫铝酸钙 70%

[0063] 碱激发组分:硅酸钠 25%

[0064] 调凝组分:半水石膏 5%

[0065] 上述比例制备的激发剂在磷矿渣粉磨前掺入,掺入量为磷矿渣的 5wt%,使其在粉磨过程中可以充分混合,获得活化磷渣粉。

[0066] 按 GB12957-91《用作水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》检测,本实施例掺入 5% 激发剂的活化磷渣粉较未掺入激发剂的磷渣粉,其活性 1d 可提高 25%、28d 提高 20% 以上。

[0067] 实施例 5

[0068] 通过将下列成分按上述制备方法进行粉磨成粉体,然后按下述比例进行混合而成。

[0069] 胶凝成分:硫酸钠 70%

[0070] 碱激发组分:氢氧化钙 25%

[0071] 调凝组分:半水石膏 5%

[0072] 上述比例制备的激发剂掺入磷矿渣粉磨后的磷渣粉中,掺入量为磷渣粉的 3wt%,获得活化磷渣粉。

[0073] 按 GB12957-91《用作水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》检测,本实施例掺入 5% 激发剂的活化磷渣粉较未掺入激发剂的磷渣粉,其活性 1d 可提高 20%、28d 提高 15% 以上。

[0074] 实施例 6

[0075] 通过将下列成分按上述制备方法进行粉磨成粉体,然后按下述比例进行混合而成。

[0076] 胶凝成分:硫铝酸钙 40%

[0077] 碱激发组分:硅酸钠 60%

[0078] 调凝组分:二水石膏 2%

[0079] 上述比例制备的激发剂掺入磷矿渣粉磨后的磷渣粉中,掺入量为磷渣粉的 5wt%,获得活化磷渣粉。

[0080] 按 GB12957-91《用作水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》检测,本实施例掺入 5%激发剂的活化磷渣粉较未掺入激发剂的磷渣粉,其活性 1d 可提高 30%、28d 提高 25%以上。