



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105016634 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201510393299.6

C04B 7/36(2006.01)

(22)申请日 2015.07.07

审查员 赵霞

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105016634 A

(43)申请公布日 2015.11.04

(73)专利权人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市大学路8号

(72)发明人 彭艳周 张俊 刘九晏 郭圣祈

李振炜 徐港

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 蒋悦

(51)Int.Cl.

C04B 7/14(2006.01)

C04B 7/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种快硬早强磷渣基胶凝材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种快硬早强磷渣基胶凝材料,由粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料、磷石膏、硫酸铝和碱性成分组成,碱性成分为硅酸钠和氢氧化钠混合而成。其制备方法是:将粒化电炉磷渣、石墨尾矿和水泥熟料分别粉磨;将粒化电炉磷渣粉磨至比表面积 $450\sim 510\text{ m}^2/\text{kg}$,石墨尾矿粉磨至比表面积 $410\sim 460\text{ m}^2/\text{kg}$,水泥熟料粉磨至比表面积 $370\sim 420\text{ m}^2/\text{kg}$;再将分别粉磨所得的粒化电炉磷渣粉、石墨尾矿粉、水泥熟料粉与其他组分,即磷石膏、硫酸铝和碱性成分按质量配比混合均匀,该胶凝材料具有快硬、早强特点的磷渣基胶凝材料,其凝结时间、安定性及力学性能符合GB175-2007对P.042.5R普通硅酸盐水泥的要求。本发明同时还能促进磷渣、石墨尾矿的高效率利用,节约资源能源、保护环境。

1. 一种快硬早强磷渣基胶凝材料,由粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料、磷石膏组成,其特征在于,各组分的质量配比为:粒化电炉磷渣50~75份,石墨尾矿10~20份,水泥熟料9~15份,磷石膏6~15份;按照粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料和磷石膏四种组分的总量为100份计,该材料还添加有硫酸铝2~8份,碱性成分3~8份。

2. 根据权利要求1所述的快硬早强磷渣基胶凝材料,其特征在于,粒化电炉磷渣60份,石墨尾矿15份,水泥熟料15份,磷石膏10份;按照粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料和磷石膏四种组分的总量为100份计,该材料还添加有硫酸铝6份,碱性成分6份。

3. 根据权利要求1或2所述的快硬早强磷渣基胶凝材料,其特征在于,所述的粒化电炉磷渣中 P_2O_5 含量 $\leq 5.0\%$,石墨尾矿中 SiO_2 含量 $\geq 50\%$, Al_2O_3 含量 $\geq 10\%$,水泥熟料为硅酸盐水泥熟料;磷石膏为改性磷石膏,系将工业磷石膏经石灰中和、水洗、煅烧中任意一种处理所得;硫酸铝为化学试剂或化工原料中的一种;碱性成分为硅酸钠和氢氧化钠混合而成,硅酸钠模数为1.0~1.5,其中硅酸钠、氢氧化钠均为化学试剂或化工原料中的一种。

4. 一种制备权利要求1-3任一项所述的快硬早强磷渣基胶凝材料的制备方法,其特征在于,(1)先将粒化电炉磷渣、石墨尾矿和水泥熟料分别粉磨:将粒化电炉磷渣粉磨至比表面积 $450\sim 510\text{ m}^2/\text{kg}$,石墨尾矿粉磨至比表面积 $410\sim 460\text{ m}^2/\text{kg}$,水泥熟料粉磨至比表面积 $370\sim 420\text{ m}^2/\text{kg}$;(2)物料的混合:将分别粉磨所得的粒化电炉磷渣粉、石墨尾矿粉、水泥熟料粉与磷石膏、硫酸铝和碱性成分按质量配比混合均匀,即得产品。

一种快硬早强磷渣基胶凝材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料领域,属于一种具有快硬、早强特点的无机胶凝材料,具体涉及一种快硬早强磷渣基胶凝材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于在生产过程中资源能源消耗大、环境污染严重,以及某些性能上的缺陷,硅酸盐水泥面临着可持续发展的挑战。碱胶凝材料是前苏联学者自1957年以来研究开发的有别于硅酸盐水泥和铝酸盐水泥的胶凝材料,它不仅原料来源丰富,更可以利用众多的工业废渣,节约能源,减少环境污染,而且具有许多优于硅酸盐水泥的性能,因而被视为一种有良好发展前景的节能环保型建筑材料。

[0003] 碱胶凝材料的品种包括:碱-硅酸盐水泥和碱-无硅酸盐水泥两大类,后一类可扩展至各种铝硅酸盐天然矿物、岩石和工业废渣,如高炉矿渣(包括酸性矿渣)、煤渣、粉煤灰、霞石浆、铜渣、火山灰和烧粘土等,极大地拓展了制造水泥的资源。自上世纪后期以来,众多文献资料报道了使用铝硅酸盐材料制备碱胶凝材料的研究与应用。其中,应用较多的当属烧粘土(偏高岭土)和矿渣。虽然矿渣是目前公认的效果最佳的两种活性矿物质材料之一,但是目前其利用率很高,资源匮乏,价格较贵,已不能满足混凝土工程的需求。

[0004] 电炉磷渣是电热法生产黄磷时产生的工业废渣。通常每生产1t黄磷约排放8~10t磷渣。有资料表明,2012年我国磷渣的年排放量高达约9000万t,而且排放量呈逐年增长趋势。这些磷渣利用率较低,累计存量极大。大量磷渣聚集在堆场,不仅占用土地、浪费资源,增加企业成本,而且磷渣中可溶性氟、磷等成分渗入地下还会造成环境污染,对生态、水资源等产生不利影响。因此,积极开展磷渣应用的相关研究,大力拓展磷渣高效率利用的领域和范畴,是黄磷生产企业及其所在地区经济社会健康发展的迫切要求。

[0005] 受黄磷生产工艺的影响,我国各地磷渣的化学成分相似,主要为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等,其中, SiO_2 、 CaO 总量大多在85%以上, SiO_2/CaO 比(硅钙比)为0.8~1.4。熔融磷渣采用水淬冷却时,会形成粒化电炉磷渣,其玻璃体含量达90%以上,有潜在的胶凝性,具备用于制备碱胶凝材料的条件。然而,研究资料表明,目前碱胶凝材料仍存在以下不足:一是其硬化体收缩率大,这是由于其水化产物中凝胶产物的含量高于硅酸盐水泥水化产物中凝胶产物的含量;二是碱胶凝材料的早期强度,尤其是抗折强度较低,不利于实现快硬早强;三是碱胶凝材料中,通常将磷渣与矿渣或硅酸盐水泥熟料(或水泥)配伍,而且矿渣或熟料用量高而磷渣用量低,致使其成本仍较高,不利于大量推广与应用。此外,对于近年来排放量迅猛增长的石墨尾矿等废渣,则尚未见有将其用于碱胶凝材料的公开报道。

[0006] 本发明以电炉磷渣为主要原料,辅以石墨尾矿等废渣以及其他原料,开发出具有快硬、早强特点的磷渣基胶凝材料,对于充分利用来源丰富的磷渣和石墨尾矿资源、推动碱磷渣基胶凝材料的研究及推广应用具有重要意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种快硬早强磷渣基胶凝材料及其制备方法。

[0008] 在磷渣胶凝性能研究的基础上,通过材料的复合技术,用粒化电炉磷渣、水泥熟料、石墨尾矿、磷石膏、硫酸铝和碱性成分,制备了快硬早强磷渣基胶凝材料。本发明得到的磷渣基胶凝材料凝结硬化较快,其3d抗压强度 $\geq 22.0\text{MPa}$ 、3d抗折强度 $\geq 4.0\text{MPa}$,28d抗压强度 $\geq 42.5\text{MPa}$ 、28d抗折强度 $\geq 6.5\text{MPa}$,其凝结时间、安定性及力学性能符合GB175-2007对P.042.5R普通硅酸盐水泥的要求。

[0009] 为实现上述目的,本发明的技术方案是:一种快硬早强磷渣基胶凝材料,由粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料、磷石膏、硫酸铝和碱性成分组成。各组分的质量配比为:粒化电炉磷渣50~75份,石墨尾矿10~20份,水泥熟料9~15份,磷石膏6~15份。

[0010] 进一步优选为粒化电炉磷渣60份,石墨尾矿15份,水泥熟料15份,磷石膏10份。

[0011] 按照粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料和磷石膏四种组分的总量为100份计,硫酸铝2~8份,碱性成分3~8份(以 Na_2O 计)。

[0012] 进一步优选为按照粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料和磷石膏四种组分的总量为100份计,硫酸铝6份,碱性成分6份(以 Na_2O 计)。

[0013] 所述的粒化电炉磷渣中 P_2O_5 含量 $\leq 5.0\%$;石墨尾矿中 SiO_2 含量 $\geq 50\%$, Al_2O_3 含量 $\geq 10\%$;水泥熟料为硅酸盐水泥熟料;磷石膏为改性磷石膏,系将工业磷石膏经石灰中和、水洗、煅烧中任意一种处理所得;硫酸铝为化学试剂或化工原料中的一种;碱性成分为硅酸钠和氢氧化钠混合而成,硅酸盐模数1.0~1.5,其中硅酸钠、氢氧化钠均为化学试剂或化工原料中的一种。

[0014] 本发明所述快硬早强磷渣基胶凝材料可以按照现有的掺混合材料硅酸盐水泥的制备方法来制备,即将各组分混合粉磨即可。

[0015] 本发明的另一个目的还在于提供一种所述快硬早强磷渣基胶凝材料的制备方法,所述快硬早强磷渣基胶凝材料的制备方法包含以下步骤:

[0016] ①先将粒化电炉磷渣、石墨尾矿和水泥熟料分别粉磨:将粒化电炉磷渣粉磨至比表面积 $450\sim 510\text{m}^2/\text{kg}$,石墨尾矿粉磨至比表面积 $410\sim 460\text{m}^2/\text{kg}$,水泥熟料粉磨至比表面积 $370\sim 420\text{m}^2/\text{kg}$;

[0017] ②物料的混合:将分别粉磨所得的粒化电炉磷渣粉、石墨尾矿粉、水泥熟料粉与其他组分,即改性磷石膏、硫酸铝和碱性成分按质量配比混合均匀,即得所述的产品。

[0018] 本发明所述快硬早强磷渣基胶凝材料的制备方法中,先分别将粒化电炉磷渣、石墨尾矿、水泥熟料粉磨至一定的比表面积,再将它们与其他组分混合,得到所述快硬早强磷渣基胶凝材料。这样可以更好地提高各组分的活性,从而得到力学性能更好的快硬早强磷渣基胶凝材料产品。

[0019] 本发明的显著特点和优点是,以磷渣为主要原料,辅以石墨尾矿等废渣以及其他组分,开发出具有快硬、早强特点的磷渣基胶凝材料,其凝结时间、安定性及力学性能符合GB175-2007对P.042.5R普通硅酸盐水泥的要求。本发明同时还能促进磷渣、石墨尾矿的高效率利用,节约资源能源、保护环境。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 按照以下质量比例称取各组分：

[0022] 粒化电炉磷渣75份，石墨尾矿10份，水泥熟料9份，改性磷石膏6份，硫酸铝3份，碱性成分7份(以 Na_2O 计)。其中碱性成分由速溶硅酸钠(化工原料)与氢氧化钠(化学试剂)混合得到，碱性组分的硅酸盐模数为1.4。

[0023] 按照以下步骤制备实施例1：

[0024] ①将粒化电炉磷渣、石墨尾矿和水泥熟料分别粉磨：将粒化电炉磷渣粉磨至比表面积 $510\text{m}^2/\text{kg}$ ，石墨尾矿粉磨至比表面积 $430\text{m}^2/\text{kg}$ ，水泥熟料粉磨至比表面积 $390\text{m}^2/\text{kg}$ ；

[0025] ②物料的混合：将粉磨所得的粒化电炉磷渣粉、石墨尾矿粉、水泥熟料粉与其他组分，即改性磷石膏、硫酸铝和碱性成分按质量配比混合均匀，即得所述的快硬早强磷渣基胶凝材料，其比表面积为 $460\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0026] 实施例2

[0027] 按照以下质量比例称取各组分：

[0028] 粒化电炉磷渣50份，石墨尾矿20份，水泥熟料15份，改性磷石膏15份，硫酸铝6份，碱性成分6份(以 Na_2O 计)。其中碱性成分由速溶硅酸钠(化工原料)与氢氧化钠(化学试剂)混合得到，碱性组分的硅酸盐模数1.2。

[0029] 按照以下步骤制备实施例2：

[0030] ①将粒化电炉磷渣、石墨尾矿和水泥熟料分别粉磨：将粒化电炉磷渣粉磨至比表面积 $450\text{m}^2/\text{kg}$ ，石墨尾矿粉磨至比表面积 $410\text{m}^2/\text{kg}$ ，水泥熟料粉磨至比表面积 $370\text{m}^2/\text{kg}$ ；

[0031] ②物料的混合：将粉磨所得的粒化电炉磷渣粉、石墨尾矿粉、水泥熟料粉与其他组分，即改性磷石膏、硫酸铝和碱性成分按质量配比混合均匀，即得产品，其比表面积 $410\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0032] 实施例3

[0033] 按照以下质量比例称取各组分：

[0034] 粒化电炉磷渣60份，石墨尾矿15份，水泥熟料15份，改性磷石膏10份，硫酸铝5份，碱性成分5份(以 Na_2O 计)。其中碱性成分由速溶硅酸钠(化工原料)与氢氧化钠(化学试剂)混合得到，碱性组分的硅酸盐模数1.4。

[0035] 按照以下步骤制备实施例3：

[0036] ①将粒化电炉磷渣、石墨尾矿和水泥熟料分别粉磨：将粒化电炉磷渣粉磨至比表面积 $490\text{m}^2/\text{kg}$ ，石墨尾矿粉磨至比表面积 $430\text{m}^2/\text{kg}$ ，水泥熟料粉磨至比表面积 $390\text{m}^2/\text{kg}$ ；

[0037] ②物料的混合：将粉磨所得的粒化电炉磷渣粉、石墨尾矿粉、水泥熟料粉与其他组分，即改性磷石膏、硫酸铝和碱性成分按质量配比混合均匀，即得所述的快硬早强磷渣基胶凝材料，其比表面积为 $440\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0038] 实施例4

[0039] 按照以下质量比例称取各组分：

[0040] 粒化电炉磷渣63份，石墨尾矿18份，水泥熟料12份，改性磷石膏7份，硫酸铝4份，碱性成分7份(以 Na_2O 计)。其中碱性成分由速溶硅酸钠(化工原料)与氢氧化钠(化学试剂)混合得到，碱性成分的硅酸盐模数1.4。

[0041] 将称量所得的物质进行混合粉磨后得实施例4，其比表面积为 $380\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0042] 将上述所得实施例1~4按照GB/T 1346-2011分别测试其标准稠度用水量、凝结时

间及安定性,按照GB/T 17671-1999测试其胶砂强度,所得结果列于表1中。表2为GB 175-2007对P.042.5R普通硅酸盐水泥物理力学性能的要求。

[0043] 表1实施例1~4快硬早强磷渣基胶凝材料的物理力学性能

[0044]

实施 例	标准稠度 用水量/%	凝结时间/min		安定性	抗压强度 /MPa				抗折强度 /MPa			
		初凝	终凝		1d	3 d	28d	60d	1d	3d	28d	60d
1	26.2	100	160	沸煮法 合格	13.4	22.5	46.8	49.7	2.2	4.7	7.1	8.0
2	26.8	110	180	沸煮法 合格	15.7	24.4	50.9	54.2	2.9	5.1	7.9	8.3
3	26.4	85	130	沸煮法 合格	15.2	23.6	49.7	52.6	2.4	4.8	8.1	8.2
4	26.4	95	140	沸煮法 合格	14.5	22.3	48.1	53.9	2.0	4.7	7.6	7.9

[0045] 表2 GB 175-2007对P.042.5及P.042.5R普通硅酸盐水泥物理力学性能的要求

[0046]

强度等级	凝结时间/min		安定性	抗压强度 /MPa		抗折强度 /MPa	
	初凝	终凝		3 d	28 d	3 d	28 d
42.5	≥45	≤600	沸煮法合格	≥17.0	≥42.5	≥3.5	≥6.5
42.5R	≥45	≤600	沸煮法合格	≥22.0	≥42.5	≥4.0	≥6.5

[0047] 由表1、2可知,使用本发明实施例1~4的快硬早强磷渣基胶凝材料的凝结时间、安定性及力学性能符合GB175-2007对P.042.5R普通硅酸盐水泥的要求。