



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114149187 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(21) 申请号 202111532740.6

C04B 111/20 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.15

(66) 本国优先权数据

202111205130.5 2021.10.15 CN

(71) 申请人 湖北冶金地质研究所(中南冶金地质研究所)

地址 443000 湖北省宜昌市胜利一路15号

(72) 发明人 胡修权 张立 张晋

(74) 专利代理机构 宜昌市慧宜专利商标代理事务所(特殊普通合伙) 42226

代理人 夏冬玲

(51) Int. Cl.

C04B 7/21 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法,包括如下步骤:将磷石膏与矿渣粉、黄磷渣、膨润土、凹凸棒粉末充分搅拌混匀,制备得胶材前体A;将胶材前体A与电石渣、纳米硅基粉末按混合搅拌均匀,制得磷石膏基胶凝材料前体B;在磷石膏基胶凝材料前体B中掺入PAN碳纤维,海藻酸钠和SAP高膨胀树脂,高速搅拌分散混匀,得到改性磷石膏基增强增韧胶凝材料。与粗细骨料拌合均匀便得到耐久性好、抗裂性能佳,具有一定韧性的胶砂或混凝土。可应用于体育场跑道、公园及旅游景点道路、非机动车道及道路水稳层及边坡护坡铺设和砌块及其它混凝土预制件制作等方面。

1. 一种改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将磷石膏与矿渣粉、黄磷渣、膨润土、凹凸棒粉末充分搅拌混匀,制备得胶材前体A;

(2) 将胶材前体A与电石渣、纳米硅基粉末按混合搅拌均匀,制得磷石膏基胶凝材料准前体B;

(3) 在磷石膏基胶凝材料准前体B中掺入PAN碳纤维,海藻酸钠和SAP高膨胀树脂,高速搅拌分散混匀,得到改性磷石膏基增强增韧胶凝材料。

2. 根据权利要求1所述的改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中按质量分数计,磷石膏75 w.t %~80 w.t %,矿渣粉5 w.t % ~15 w.t %,黄磷渣1 w.t % ~ 10 w.t w.t %,膨润土1 w.t % ~ 5 w.t %,凹凸棒粉末1w.t% ~ 5w.t%。

3. 根据权利要求1所述的改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述的磷石膏是指在湿法生产磷酸过程中排放的未经煅烧含2个结晶的二水石膏及经煅烧约含0.5个结晶水的半水石膏,以及不可避免的杂质。

4. 根据权利要求1所述的改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中按质量分数计,胶材前体A 50w.t % ~ 80w.t %,电石渣20 w.t % ~ 50 w.t %,纳米硅基粉末1 w.t % ~ 5 w.t %。

5. 根据权利要求1所述的改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中按质量分数计,PAN碳纤维占磷石膏基胶凝材料准前体B的0.1 w.t % ~ 0.5 w.t %,海藻酸钠占磷石膏基胶凝材料准前体B的0.1 w.t % ~ 1 w.t %,SAP高膨胀树脂占磷石膏基胶凝材料准前体B的0.01 w.t % ~ 0.5 w.t %。

## 一种改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业固体废物资源化综合利用的方法,特别是涉及一种以固废磷石膏为主要原料经改性制备高掺量耐久性和抗裂性能、早期强度高,具有一定韧性的水硬性胶凝材料的方法。

### 技术背景

[0002] 磷石膏是在湿法磷酸生产过程中产生副产物,其主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。同时还含有石英等硅酸盐类脉石矿物,以及少量硅、镁、铁、铝、磷、氟及有机质等。呈弱酸性。每生产 1t 磷酸约产生 4.5t~5t 磷石膏。随着农业及磷化工业的快速发展,我国湿法磷酸生产规模不断扩大,副产物磷石膏的排放量呈逐年大幅增长趋势,目前我国磷石膏年产生量 7000 多万吨,库存达 3 亿 多吨。大量堆放的磷石膏废渣不仅占用大量土地,而且给地方造成极大的环保压力,资源化利用和无害化处置磷石膏成为当今一个重要研究课题。研究最多的是在建材领域并取一定进展。磷石膏基水硬性胶凝材料是近几年发展起来的一种以磷化工业副产物磷石膏为主要原料的新型建筑材料,但与传统硅酸盐和矿渣水泥相比,目前的磷石膏基胶凝材料存在凝结时间长、早期强度低、耐久差、易开裂等缺陷。

### 发明内容

[0003] 针对现有磷石膏基胶凝材料的缺陷,本发明对材料组成配比及外加剂影响加以研究和探讨,并获得增强增韧磷石膏基胶凝材料的制备方法。

[0004] 具体方法先将工业副产磷石膏烘干,研磨并过80目筛网,然后按质量分数w.t 80%与S95矿渣粉w.t 5%-15%、黄磷渣w.t 1% -10%、膨润土w.t 1%-5%、凹凸棒w.t 1%-5%等硅酸盐矿物粉末充分搅拌混匀,制备得胶材前体A;

再将A与电石渣、纳米硅基粉末按w.t 50%-80%、w.t 20%-50%、w.t 1%-5%混合搅拌均匀,制得磷石膏基胶凝材料准前体B;

在准前体B中掺入质量分数为0.1%-0.5%PAN碳纤维、0.1% ~ 1%海藻酸钠和0.01%-0.5%SAP高膨胀树脂,高速搅拌分散混匀,便得磷石膏基胶凝材料C。

[0005] 本发明所述磷石膏是指在湿法生产磷酸过程中排放的未经煅烧含2个结晶的二水石膏及经煅烧约含0.5个结晶水的半水石膏,同时还含有少量其它杂质。未煅烧的二水石膏无活性;经煅烧后的半水石膏具有一定活性,可与水反应生成二水石膏。

[0006] 黄磷渣是一种化工副产物,其主要成份是氢氧化钙,其呈强碱性,在此作为碱性激发剂,参与同其它掺合料的反应。

[0007] S95矿渣粉是将高炉炼铁过程中产生的矿渣,经研磨后形成的一种非晶质粉体,化学成份主要为 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,以硅酸钙、硅酸铝等形式存在,水化作用下具有一定反应活性。

[0008] 黄磷渣是磷化工企业排放的一种炉渣,主要化学成份是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ ,颗粒呈松散蜂窝状,表面含微细小圆形孔洞,经碱激发及在水化作用产生活性。

[0009] 纳米硅基粉末是在冶炼硅铁合金或金属硅时,通过烟道排出经收尘得到的一种无定型粉末,主要化学成份是 $\text{SiO}_2$ ,一次颗粒小至纳米级且多为球形,不化作用下具有很高的反应活性。

[0010] 矿渣粉、黄磷渣、纳米硅基粉末及碳纤维已在高性能复合硅酸盐水泥中得到广泛应用,但以惰性磷石膏作为胶凝材料才刚刚起步,尤其是高掺量磷石膏制备增强增韧抗裂性能较好的胶凝材料的文献少见。

[0011] 膨润土和凹凸棒是天然非金属硅酸盐矿物,层状片状结构,具有较强的离子交换吸附和增稠作用,在此应用可以交换并吸附磷石膏中对环境不利的水溶性离子;同时可增加流变性,改善胶凝材料的和易性和施工流动性。

[0012] 海藻酸钠作为添加剂以食品医药中得到广泛应用,但在水泥制品尤其是在磷石膏基水泥中未见有应用。SAP膨胀树脂在某些硅酸盐水泥中有一定应用,但在磷石膏基材料中未见应用报导。经试验,在磷石膏基胶凝材料中添加少量本品有助于凝胶及膜的形成,可固化可水溶性多价金属元素和防止龟裂,并具有一定增韧作用。

[0013] 本发明充分利用所述各种粉体材料、碳纤维及助剂的理化性质,各掺合料与水接触发生水化反应,生成具有网状结构的大分子聚合水合硅酸钙、硅铝酸钙等复合物将磷石膏粒子包覆,经硬化后变成具有韧性、耐久性好、强度高的建筑材料。

[0014] 与此同时,少量铝盐(聚合铝、铝酸盐等可溶性铝盐)的加入,通过铝离子的水解并与纳米活性硅基粒子作用,引发铝硅酸盐聚合物的形成,可促进所述胶凝材料快速生成,对缩短凝结时间和增加强度有利。

[0015] 聚羧酸类减水剂是目前普遍使用的一类高效减水,在本发明材料中使用,其与含羧基的海藻酸钠共同作用,可明显减水用水量,促进化合物凝结,提高制品强度。

[0016] 所使用的聚羧酸减水剂是以甲基丙烯酸为主链制备的一种聚醚类减水剂。市场采购,以水稀释直接使用。

[0017] 使用上述得到的磷石膏基胶凝材料时,将水与C按水灰比0.36—0.43混合,加入C质量分数0.1%—0.3%聚羧酸减水剂、0.1%—0.7%水溶性铝盐,按通常施工方法与粗细骨料拌合均匀便得到耐久性好、抗裂性能佳,具有一定韧性的胶砂或混凝土。可应用于体育场跑道、公园及旅游景点道路、非机动车道及道路水稳层及边坡护坡铺设和砌块及其它混凝土预制件制作等方面。

## 具体实施方式

### [0018] 实施例1

改性磷石膏基增强增韧胶凝材料的制备方法包括如下步骤:

先将于 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干的二水磷石膏,研磨并过80目筛网,粉体中位粒径 $D_{50} \approx 25\mu\text{m}$ 。然后按质量分数磷石膏 80%与S95矿渣粉10%、黄磷渣7%、膨润土3%、凹凸棒 3%等硅酸盐矿物粉末充分搅拌混匀,得到磷石膏胶材前体A。

[0019] 将A、电石渣、纳米硅基粉末分别按质量分数60%、35%、3%混合搅拌均匀,制得磷石膏基胶凝材料前体B。

[0020] 在B中掺入质量分数为0.2%PAN碳纤维、0.25%海藻酸钠和0.15%SAP高膨胀树脂,高速搅拌分散混匀,得到磷石膏基胶凝材料C。

[0021] C的使用方法

用水量按与C水灰比0.36-0.40加入。先按C质量分数0.18%将聚羧酸减水剂、和0.4%水溶性铝盐加入水中并使其充分溶解。然后将水溶液与C、粗细骨料投入到搅拌机按通常的砂浆混凝土制备方法拌合,按普通水泥制品及工程要求施工便可。

[0022] 实施例2

方法及步骤同实施例1,仅磷石膏为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的半水石膏、水灰按比0.41-0.43加入。

[0023] 对比例1

方法及步骤同实施例1,仅黄磷渣替换为粉煤灰,其中粉煤灰是燃煤电厂排放的一种烟灰,主要化学成份是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,同时还含有 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、C质等,以富含硅酸铝的复杂体存在,颗粒细小,水化作用下具有较高的活性,流动性较好。

[0024] 对比例2

方法及步骤同实施例1,仅不含有黄磷渣。

[0025] 对比例3

方法及步骤同实施例1,仅黄磷渣的添加量为15%。

[0026] 对比例4

方法及步骤同实施例1,仅不含有纳米硅基粉末。

[0027] 对比例5

方法及步骤同实施例1,仅纳米硅基粉末的添加量为8%。

[0028] 对比例6

方法及步骤同实施例1,仅不含有海藻酸钠。

[0029] 对比例7

方法及步骤同实施例1,仅海藻酸钠的添加量为1.5%。

[0030] 抗裂性能的评价参照国标:GB/T50082-2009<普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准>;强度性能评价方法参照国标:GB/T50081-2019<混凝土物理力学性能试验方法标准>。

[0031] 混凝土性能检测结果:

案例	7天抗压强度 MPa	28天抗压强度 MPa	28天抗折强度 MPa	早期抗裂等 级
实施例1	33.7	51.9	6.1	L-III
实施例2	32.4	50.3	5.9	L-II
对比例1	19.5	33.3	3.2	L-I
对比例2	20.4	35.0	3.6	L-I
对比例3	20.7	34.0	3.8	L-I
对比例4	17.6	30.2	3.4	L-I
对比例5	16.8	28.6	3.1	L-I
对比例6	20.7	36.3	4.1	L-I
对比例7	25.7	40.9	4.6	L-II