



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111978061 B

(45) 授权公告日 2021.07.16

(21) 申请号 202010899473.5

(22) 申请日 2020.08.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111978061 A

(43) 申请公布日 2020.11.24

(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

(72) 发明人 苏英 熊国庆 柳强 李玉博
付泽康 王志强 黄震宇 霍佳腾
陈顺 贺行洋 江波

(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
代理人 齐晨洁

(51) Int.Cl.

C04B 28/16 (2006.01)

C04B 11/26 (2006.01)

C04B 11/05 (2006.01)

C04B 18/14 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 111/27 (2006.01)

审查员 赵楠

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,包括如下步骤:步骤1:按重量份记,将100~150份硅铝质固废、100~130份水、2.5~3.5份减水剂在球磨机中湿磨得硅铝质固废浆料;步骤2:将步骤1中所得硅铝质固废浆料2~20份、无水磷石膏70~100份、碱性固废2~20份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.4-0.5加水,同时加入减水剂0.1-0.3份搅拌均匀,得到高耐水性的无水磷石膏胶凝材料。本发明简单易行、能大幅降低生产成本,原料利用率,在改善无水磷石膏性能的同时,解决了固体废弃物堆存占地、污染环境和资源浪费问题,实现了物尽其用,具有较高的经济效益与环境效益。

1. 一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:按重量份记,将100~150份硅铝质固废、100~130份水、2.5~3.5份减水剂在球磨机中湿磨得硅铝质固废浆料;

步骤2:将步骤1中所得硅铝质固废浆料2~20份、无水磷石膏70~100份、碱性固废2~20份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.4-0.5加水,同时加入减水剂0.1-0.3份搅拌均匀,得到高耐水性的无水磷石膏胶凝材料。

2. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:进一步的,所述步骤2中硅铝质固废浆料5~15份,无水磷石膏75~95份,碱性固废5~15份,减水剂0.2-0.3份。

3. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中的无水磷石膏由二水磷石膏在500-700℃温度下煅烧15~60分钟制得,其中硫酸钙的质量分数大于85%,水溶性五氧化二磷质量分数小于0.8%,水溶性氟质量分数小于0.5%,有机物含量小于1%,0.2mm方孔筛筛余小于10%。

4. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1中的硅铝质固废为粉煤灰、矿渣、钢渣、硅灰、磷渣中的一种或几种的粉状物料,其中比表面积大于330m²/kg。

5. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中的碱性固废为电石渣或白泥碱性工业固废的粉末状物料,其中比表面积大于360m²/kg。

6. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1中的减水剂为聚羧酸系高效减水剂、HSB脂肪族高效减水剂或萘系高效减水剂。

7. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述硅铝质固废浆料的中值粒径为8μ m 以下。

8. 如权利要求1所述的一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中的减水剂为聚羧酸系高效减水剂,减水率大于18%。

一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域,具体涉及一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法。

背景技术

[0002] 在冶炼或化工生产过程中会产生大量的工业废渣,如各种化学石膏,磷石膏、脱硫石膏、氟石膏及水淬粒化高炉矿渣、粉煤灰、黄磷炉渣、硫铁矿渣等,这些工业废渣不能随便的倾倒,长期以来都是设置堆场来堆积废渣,未能得到充分的利用,大量占用宝贵的国土资源,给企业带来沉重的经济负担,另一方面因这些工业废渣中的有害成分可能渗入地下,造成环境污染,破坏生态环境和生态平衡,如果对这些工业废渣进行处理,那么要花费相当大的成本。

[0003] 石膏砌块具有质量轻、保温隔热及隔音性能好、施工方便等优点,尤其是在环境保护、节省土地及节约能源等方面具有十分突出的特点。石膏在应用中为满足较好流动性的要求,掺水量一般都远大于理论水化的需水量。当水化过程结束后,多余的水分将从石膏硬化体中挥发出来,在石膏制品中产生大量的孔隙,大孔隙的结构容易导致石膏制品的吸水率高。因而,石膏制品在潮湿的环境中结晶的接触点极易发生溶解和再结晶,导致石膏制品的强度降低。

[0004] 石膏砌块虽然具有诸多优点,但其耐水性较差的问题严重制约了其发展。究其原因主要是:其一,为了保证料浆具有一定的流动性,在石膏料浆的搅拌过程中需掺入了远高于理论上半水石膏转变为二水石膏所需要的水量,当石膏浆体硬化后,多余的水分从石膏硬化体中逸出,从而产生了大量的空隙和毛细孔,这些孔隙相互贯通,只要石膏硬化体表面接触到水分,水分就会很快渗透到其内部,并且可在石膏硬化体中反复进行迁移,导致石膏硬化体吸水率较大;其二,石膏的水花产物中二水硫酸钙的溶解度较大,且晶体接触点的热稳定性不高,很容易在水的作用下发生溶蚀,破坏晶体结构,使强度及硬度下降,从而导致软化系数降低;其三,二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在水中的溶解度与水泥石相比要大得多,从而使石膏硬化体的耐水性较差。

[0005] 因此,改善石膏砌块耐水性及力学性能,成为其推广与使用亟待解决的问题。

[0006] 公开号为CN201110306025.0的专利申请公开了一种耐水嵌缝石膏粉及其制备方法,其组分按重量比为: β 石膏7500-8500份,石灰石1500-2500份,缓凝剂1-10份,纤维素100-200份,有机硅粉20-80份。制备方法,包括将 β 石膏、石灰石制成粒度 $\leq 200\mu\text{m}$ 的细粉;将制成的细粉与其他组分按比例加入混料机中混料5-10min,混匀。该方法对有机硅粉要求高,且与石膏的相互作用存在很大的依赖性。

[0007] 公开号为CN201810674242.7的专利申请公开了一种含改性纤维的高强防水耐水石膏基胶凝材料的制备方法,将表面处理陶瓷/尼龙复合纤维和高强石膏粉混合,球磨分散均匀,再与钢渣/矿渣复合微粉、电石渣、表面经过EDTA溶液处理的废玻璃钢纤维、复合防水剂混合,搅拌混匀,入模成型,养护干燥,制得高强防水耐水石膏基胶凝材料。由于制作复杂

且成本高,限制了其广泛使用。

[0008] 本发现为了进一步推广磷石膏的使用,提出了一种新的磷石膏改性方法,利用工业废物磷石膏为基材,通过改性,使其耐水性增强,与传统处理方法相比,这种处理方法具有效率高、效果显著的优点;此外,本发明充分发挥了工业废物磷石膏的潜在价值,节约了化工原料,为磷石膏的综合利用提供了新的利用途径,具有极大的经济和环境效益。

发明内容

[0009] 本发明的目的是针对上述无水磷石膏耐水性差,且早期强度低,限制了其使用,导致其利用率低等问题,提供一种无水磷石膏胶凝材料的制备方法,该方法利废高、成本低,所得产品耐水性能好,各方面性能都有提高,实现了节能环保,以废治废。

[0010] 本发明为解决现有技术中存在的问题采用的技术方案如下:

[0011] 一种高耐水性无水磷石膏胶凝材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0012] 步骤1:按重量份记,将100~150份硅铝质固废、100~130份水、2.5~3.5份减水剂在球磨机中湿磨得硅铝质固废浆料;

[0013] 步骤2:将步骤1中所得硅铝质固废浆料2~20份、无水磷石膏70~100份、碱性固废2~20份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.4-0.5加水,同时加入减水剂0.1-0.3份搅拌均匀,得到高耐水性的无水磷石膏胶凝材料。

[0014] 进一步的,所述步骤2中硅铝质固废浆料5~15份,无水磷石膏75~95份,碱性固废5~15份,减水剂0.2-0.3份。

[0015] 所述步骤2中的无水磷石膏由二水磷石膏在500-700℃温度下煅烧15~60分钟制得,其中硫酸钙的质量分数大于85%,水溶性五氧化二磷质量分数小于0.8%,水溶性氟质量分数小于0.5%,有机物含量小于1%,0.2mm方孔筛筛余小于10%。

[0016] 所述步骤1中的硅铝质固废为粉煤灰、矿渣、钢渣、硅灰、磷渣中的一种或几种的粉状物料,其中比表面积大于330m²/kg。

[0017] 所述步骤2中的碱性固废为电石渣、白泥等碱性工业固废的粉末状物料(溶于水中,pH值大于13),其中比表面积大于360m²/kg。

[0018] 所述步骤1中的减水剂为聚羧酸系高效减水剂、HSB脂肪族高效减水剂或萘系高效减水剂。

[0019] 所述硅铝质固废浆料的中值粒径为8um以下。

[0020] 所述步骤2中的减水剂为聚羧酸系高效减水剂,减水率大于18%。

[0021] 为解决技术背景中的问题,本文以无水磷石膏为胶凝材料,加入碱性固废,同时掺入一定量的硅铝质固废浆料,促进硬石膏溶解,提高二水石膏析晶过饱和度,使二水石膏晶体成核与生长速率加快;形成富硫酸根液相,有利于二水石膏晶体结构基元的形成,增加二水石膏晶体成核中心,改变了二水石膏晶体生长习性,削弱溶剂水的氢键作用,使其溶解能力提高,从而激发无水磷石膏的活性。湿磨得到的硅铝质固废浆料,在湿磨过程中Ca离子析出,碱溶出,pH增高,也进一步促进了无水石膏的水解,且纳米级别的硅铝质固废浆料也起到了纳米晶核的诱导作用,进一步激发无水磷石膏的活性。硅铝质固废浆料在湿磨过程中也析出的Si离子,Al离子,对于提高石膏的防水性能也起到了重要作用。从而解决了引入无水磷石膏所带来的各种问题。所有的激发和增强材料组分均与胶凝材料相同,相容性好,耐

水性和力学性能都大幅度提高,作用效果显著。

[0022] 本发明具有如下优点:

[0023] 1、本发明在改善无水磷石膏性能的同时,解决了固体废弃物堆存占地、污染环境和资源浪费问题,实现了物尽其用,具有较高的经济效益与环境效益;

[0024] 2、本发明简单易行、能大幅降低生产成本,原料利废率高,主要原材料均由工业副产磷石膏制得,利废率95%以上;

[0025] 3、发明的特点是以工业碱性废弃物和硅铝质固废治理工业副产磷石膏,其中硅铝质固废湿磨后,其粒径变小,比表面积变大,溶出了ca离子和si离子,进一步促进了无水磷石膏的水化,达到了以废治废的良好循环,变废为宝;

[0026] 4、本发明制备的无水磷石膏胶凝材料解决了耐水问题,软化系数达到了0.8以上,克服了限制无水磷石膏的应用问题。

具体实施方式

[0027] 下面通过实施例,对本发明的技术方案作进一步具体的说明。

[0028] 实施例1

[0029] 提供一种无水磷石膏胶凝材料,采用以下方法制得:

[0030] 步骤一:按重量份记,将100份粉煤灰、100份水、2.5份聚羧酸系高性能减水剂在球磨机中湿磨得粉煤灰浆料。

[0031] 步骤二:将步骤一中所得粉煤灰浆料5份、无水磷石膏95份、电石渣5份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.5加水,同时加入减水剂0.2份搅拌均匀,得到无水磷石膏胶凝材料,将其放在室内常温养护。

[0032] 本实施例所制备无水磷石膏胶凝材料性能测试数据见表1。

[0033] 实施例2

[0034] 提供一种无水磷石膏胶凝材料,采用以下方法制得:

[0035] 步骤一:按重量份记,将150份矿渣、130份水、3.5份HSB脂肪族高效减水剂在球磨机中湿磨得矿渣浆料。

[0036] 步骤二:将步骤一中所得矿渣浆料15份、无水磷石膏75份、白泥15份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.4加水,同时加入减水剂0.3份搅拌均匀,得到无水磷石膏胶凝材料,将其放在室内常温养护。

[0037] 本实施例所制备无水磷石膏胶凝材料性能测试数据见表1。

[0038] 实施例3

[0039] 提供一种无水磷石膏胶凝材料,采用以下方法制得:

[0040] 步骤一:按重量份记,将125份钢渣、115份水、3.0份萘系高效减水剂在球磨机中湿磨得钢渣浆料。

[0041] 步骤二:将步骤一中所得钢渣浆料10份、无水磷石膏85份、电石渣10份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.45加水,同时加入减水剂0.25份搅拌均匀,得到无水磷石膏胶凝材料,将其放在室内常温养护。

[0042] 本实施例所制备无水磷石膏胶凝材料性能测试数据见表1。

[0043] 实施例4

[0044] 提供一种无水磷石膏胶凝材料,采用以下方法制得:

[0045] 步骤一:按重量份记,将130份硅灰、110份水、2.5份聚羧酸系高性能减水剂在球磨机中湿磨得硅灰浆料。

[0046] 步骤二:将步骤一中所得硅灰浆料5份、无水磷石膏80份、白泥5份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.45加水,同时加入减水剂0.3份搅拌均匀,得到无水磷石膏胶凝材料,将其放在室内常温养护。

[0047] 本实施例所制备无水磷石膏胶凝材料性能测试数据见表1。

[0048] 实施例5

[0049] 提供一种无水磷石膏胶凝材料,采用以下方法制得:

[0050] 步骤一:按重量份记,将110份磷渣、120份水、3.0份HSB脂肪族高效减水剂在球磨机中湿磨得磷渣浆料。

[0051] 步骤二:将步骤一中所得磷渣浆料8份、无水磷石膏85份、电石渣8份混合搅拌使物料均匀分散,然后按水灰重量比0.5加水,同时加入减水剂0.3份搅拌均匀,得到无水磷石膏胶凝材料,将其放在室内常温养护。

[0052] 本实施例所制备无水磷石膏胶凝材料性能测试数据见表1。

[0053] 比较例1

[0054] 相对于实施例2,将矿渣浆料换成未湿磨的原灰矿渣,其他不变。

[0055] 比较例2

[0056] 相对于实施例2,将矿渣浆料换成湿磨后为纳米级矿渣浆料,其他不变。

[0057] 表1

[0058]

序号	3天抗压 强度 MPa	7天抗压 强度 MPa	软化系数	2h 吸水 率%	24h 吸水 率%
实施例 1	8.3	10.2	0.8	13.5	16.5
实施例 2	13.2	15.1	0.85	10.8	13.1
实施例 3	12.5	13.6	0.83	11.2	14.1
实施例 4	8.9	10.9	0.81	12.8	15.9
实施例 5	11.7	13.2	0.82	12.3	15.4
比较例 1	7.8	9.1	0.78	14.1	17.4
比较例 2	13.5	15.5	0.86	10.5	12.7

[0059] 上述所有实施例中,实施例2中无水磷石膏胶凝材料的性能最优,3天的抗压强度达到了13.2MPa,7天的抗压强度达到了15.1MPa,软化系数达到了0.85,2h吸水率为10.8%,24h小时的吸水率为13.1%。然而,比较例1中相对于实施例2,将矿粉浆料换成了未湿磨的原灰矿渣,故实施例2中性能更佳。比较例2中相对于实施例2,将矿渣浆料换成湿磨后为纳

米级矿渣浆料,故比较例2中性能更佳。

[0060] 本发明的保护范围并不限于上述的实施例,显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变形而不脱离本发明的范围和精神。倘若这些改动和变形属于本发明权利要求及其等同技术的范围内,则本发明的意图也包含这些改动和变形在内。