

磷石膏制备胶结材和混凝土的研究

王贻远¹, 王加荣¹, 刘家祥¹, 任家安²

(1. 北京化工大学材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;
2. 济源市丰田肥业有限公司, 河南 济源 459004)

摘要:以磷石膏作为掺合料替代部分水泥、添加聚羧酸减水剂, 制备了胶结材和混凝土, 并对其性能进行了研究。结果表明: 掺入5%的磷石膏的胶砂试块的抗压抗折强度均满足 P. O42.5 水泥的指标要求, 掺入10%~15%的磷石膏的胶砂试块抗压抗折强度能达到 P. O32.5 水泥的指标要求, 胶砂试块的凝结时间及安定性均合格; 采用磷石膏替代小于等于25%的水泥、添加2.0%~2.3%的聚羧酸减水剂可以配制 C30 混凝土, 抗渗性能达到 P12 抗渗等级要求。

关键词: 磷石膏; 胶砂; 混凝土; 抗压强度; 抗折强度

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2014.05.018

中图分类号: TD989; S156 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2014)05-0070-04

磷石膏是生产磷酸和磷肥过程中排出的一种固体废弃物。通常情况下, 每生产 1t(P_2O_5) 磷酸, 产生 4.5~5.5t 磷石膏^[1]。磷石膏的主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 同时还含有少量磷、氟、及有机物, 呈酸性, pH 值一般在 4.5 以下^[2]。目前, 我国磷石膏的年排放量超过 5000 万 t, 累计堆放量上亿吨, 并且随着我国磷肥工业的快速发展, 产排量还会逐步增大^[3]。我国磷石膏的资源化利用率为 4.3%~4.5%。由于磷石膏含有磷及氟等有害物质, 将其任意排放会造成环境污染。若将磷石膏筑坝堆存, 不仅占地多、投资大、堆渣费用高, 而且对堆场的地质条件要求高, 长期堆积也会引起地表水及地下水的污染。因此磷石膏的处理成为与磷化工发展伴生的环保难题。近年来, 利用磷石膏制水泥缓凝剂^[4-5]、联产硫酸水泥^[6-7], 生产石膏建材制品^[8-9]的研究较多, 但是利用磷石膏配制混凝土的研究却鲜有报道^[10]。本文利用磷石膏作为掺合料替代部分水泥、添加聚羧酸减水剂制备胶结材和混凝土, 并对胶结材的凝结时间、安定性和混凝土的抗渗性能进行了研究。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验原料有磷石膏、混凝土外加剂检测专用基准水泥(以下简称水泥)、砂子、石子和聚羧酸减水剂等, 磷石膏和水泥的化学成分见表 1。

表 1 主要原材料的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of the main raw materials

名称	CaO	SO ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F
磷石膏	34.62	48.10	2.33	0.52	0.01	0.70	1.13	0.20
水泥	54.67	2.66	25.26	2.68	6.38	4.05	-	-

采用 Max-2500VB 型 X 射线衍射仪对磷石膏样品进行 XRD 分析, 结果见图 1。由图 1 可知, 磷石膏中的主要结晶相是 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 其他杂质含量很少。

将磷石膏烘干、粉磨、分级作为试验用物料。用 Easysizer20 型激光粒度分布仪测试, 磷石膏粉料粒度分布为最小粒径 0.76 μm , 最大粒径 139.36 μm , 平均粒径为 20.71 μm 。

收稿日期: 2014-01-10

基金项目: 济源市科技计划项目(2012-13)

作者简介: 王贻远(1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物的综合利用。

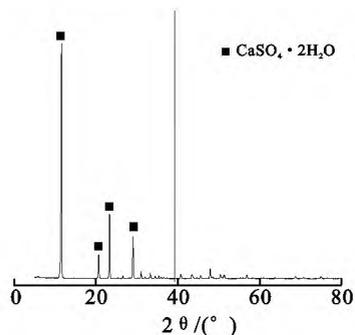


图1 磷石膏样品的XRD图

Fig. 1 The XRD pattern of phosphogypsum

采用滦平中砂、三河碎石、北京成城交大建材有限公司生产的CCAR聚羧酸高效减水剂(以下简称聚羧酸减水剂)为试验用的其他原料。

1.2 试验方法

采用磷石膏粉料、水泥、聚羧酸减水剂分别进行了不同磷石膏掺量的水泥胶砂试验。水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性按《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346-2001)进行检测。

采用磷石膏粉料、水泥、中砂、碎石和聚羧酸减水剂进行不同磷石膏掺量的混凝土强度试验。选取混凝土强度试验中的配比,按GBJ 82-85进行混凝土的抗渗性试验。

2 试验结果及分析

2.1 不同磷石膏掺量的水泥胶砂试验结果及分析

不掺入磷石膏(即磷石膏替代水泥量为0%)和掺入磷石膏替代5%、10%、15%的水泥,不同聚羧酸减水剂添加量的胶砂试样的抗压抗折强度测试结果见图2~5。(图中PG10%表示磷石膏替代10%的水泥,其余类同。)

由图2~5数据可知,随着磷石膏替代水泥量增大,胶砂的抗折、抗压强度减小。在0.6%~1.2%范围内,聚羧酸减水剂添加量增加,同一磷石膏掺量的胶砂的抗压、抗折强度基本呈现增大的趋势。

当不掺入磷石膏时,聚羧酸减水剂不同添加量的胶砂3d和28d抗压、抗折强度都远高于P.O 42.5水泥的强度标准要求。

当磷石膏替代5%的水泥时,不同聚羧酸减水剂添加量的胶砂3d、28d抗压、抗折强度

均高于P.O 42.5水泥强度要求,并且聚羧酸减

水剂添加量在0.6%~1.2%范围内,添加1.2%的减水剂时,胶砂的3d、28d抗压抗折强度均最高。

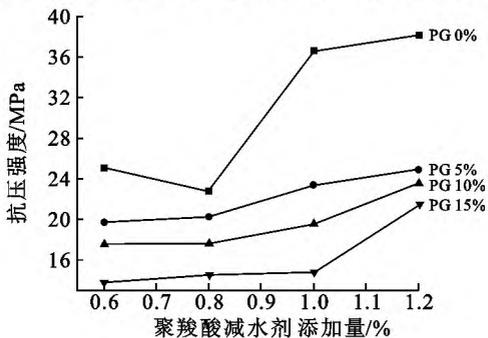


图2 3d抗压强度结果

Fig. 2 Results of 3d compressive strength

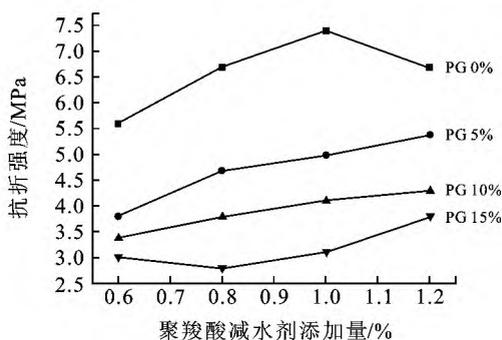


图3 3d抗折强度结果

Fig. 3 Results of 3d flexural strength

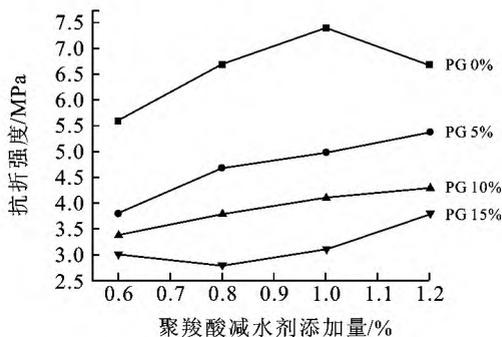


图4 28d抗压强度结果

Fig. 4 Results of 28d compressive strength

掺入磷石膏替代10%的水泥的胶砂试块的3d强度除了聚羧酸减水剂添加量为0.6%的试块的抗折强度之外,其他试块抗压抗折均满足P.O 42.5水泥的强度要求。磷石膏替代10%的水泥、聚羧酸减水剂添加量为1.0%和1.2%的胶砂试块28d抗压抗折强度能达到P.O 32.5水泥强度要求。

当掺入磷石膏替代15%的水泥、添加1.2%的

聚羧酸减水剂时,胶砂试块的 3d、28d 的抗压抗折强度能达到 P. O 32.5 水泥的强度要求。

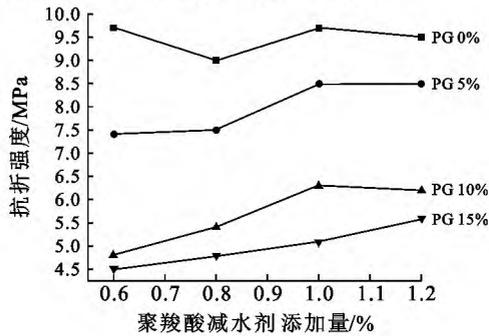


图 5 28d 抗压强度结果

Fig. 5 Result of 28d flexural strength

2.2 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性试验结果及分析

标准稠度用水量、凝结时间、安定性试验结果见表 2。

表 2 标准稠度用水量、凝结时间、安定性试验结果

Table 2 Test results of standard consistency water, setting time and soundness

编号	标准稠度用水量/%	凝结时间		安定性(雷氏法)		结论
		初凝	终凝	(C-A)值		
JJ-C0	26.6	2h30min	3h54min	C1-A1=1.0mm C2-A2=1.0mm		合格
JJ-C5	27.5	5h24min	6h18min	C1-A1=0.5mm C2-A2=1.0mm		合格
JJ-C10	27.7	5h39min	6h36min	C1-A1=1.5mm C2-A2=1.0mm		合格
JJ-C15	28.0	6h13min	6h57min	C1-A1=2.0mm C2-A2=1.0mm		合格
JJ-C20	28.4	6h21min	7h14min	C1-A1=1.0mm C2-A2=2.5mm		合格
JJ-C25	28.8	6h35min	7h26min	C1-A1=1.5mm C2-A2=2.5mm		合格

注:编号 JJ-C10 表示:净浆-磷石膏替代水泥量 10%, 其余类同。

从表 2 可知,当掺入磷石膏替代 5% ~ 25% 的水泥量时,其净浆凝结时间均满足初凝不早于 45min,终凝时间不得迟于 10h 的要求,净浆安定性全部合格;并且随着磷石膏替代水泥量增大,净浆的初凝时间和终凝时间明显延长,标准稠度用水量也有较大增加。

由于磷石膏粉料颗粒很细,掺入后增加了净浆

的标准稠度用水量。同时掺入磷石膏后,降低了水泥浆的粘结力,导致凝结时间延长。

2.3 磷石膏不同掺量的混凝土强度试验结果及分析

试验设计了水胶比相同,磷石膏掺量不同的四种混凝土,配合比及试验结果分别见表 3、4。

表 3 混凝土配合比

Table 3 Mixing proportions of concretes

编号	胶凝材料/kg	水泥/kg	水胶比	水/kg	砂子/kg	石子/kg	聚羧酸减水剂/%	磷石膏/%
1	390	390	0.42	166	960	870	0	0
2	390	390	0.42	166	960	870	2.0~2.3	0
3	390	312	0.42	166	960	870	2.0~2.3	20
4	390	292.5	0.42	166	960	870	2.0~2.3	25

注:表中 2 至 4 号试样聚羧酸减水剂添加量按 2.0%、2.1%、2.2%、2.3% 分别试验。胶凝材料的质量指基准水泥和磷石膏的质量之和。聚羧酸减水剂添加量和磷石膏掺量为胶凝材料的质量百分比。

表 4 不同磷石膏掺量混凝土的抗压强度

Table 4 Compressive strength of concrete with different dosage of phosphogypsum

编号	坍落度/mm	抗压强度/MPa			
		60d	3d	7d	28d
HNT-W0-C0	0	30.2	43.7	46.3	52.8
HNT-W2.0-C0/20/25	160/205 /160	30.8/19.1 /16.8	45.5/25.7 /25.5	48.7/32.0 /32.3	54.9/38.9 /37.5
HNT-W2.1-C0/20/25	162/163 /205	31.8/19.3 /19.1	37.2/24.7 /29.0	48.7/34.0 /37.7	58.0/43.3 /42.2
HNT-W2.2-C0/20/25	175/171 /200	29.9/17.1 /17.6	39.3/25.5 /27.9	46.2/32.7 /33.8	54.0/35.4 /41.3
HNT-W2.3-C0/20/25	183/180 /203	31.1/19.8 /18.8	37.4/27.9 /24.4	54.0/33.8 /33.1	55.8/41.3 /36.6

注:HNT-W2.1-C20 表示混凝土-聚羧酸减水剂添加量 2.1%-磷石膏替代水泥量 20%,其余与此类同。

从表 4 可知,添加聚羧酸减水剂时,不掺入磷石膏即磷石膏替代水泥量为 0 配制的混凝土,具有低水胶比、高工作性的特点,混凝土不离析、不泌水,粘聚性好,显著改善混凝土的施工性能。对于不同的聚羧酸减水剂添加量,混凝土试样强度有所不同,试样养护 3d 的强度大都超过了 30MPa,养护 28d 的强度全都远高于 C30 混凝土强度要求;而不添加聚羧酸减水剂和磷石膏即聚羧酸减水剂和磷石膏掺量均为零时配制的混凝土工作性过低,无法正常施工。

用磷石膏替代 20% 和 25% 的水泥配制的混凝土

土,均具有低水胶比、高工作性能的特点,混凝土不离析、不泌水、粘聚性好、显著改善混凝土的施工性能。对于聚羧酸减水剂不同掺量试样强度有所不同,养护 28d 所有试样的抗压强度值都超过 C30 混凝土强度要求。

2.4 磷石膏配制混凝土的抗渗试验结果及分析

分别选取表 3 中的 3 号和 4 号试样,依据 GBJ 82-85 试验方法,测定混凝土的抗渗性能。结果表明,所做试样均符合 P12 抗渗等级要求。

3 结 论

(1)磷石膏、水泥、聚羧酸减水剂混合后能够作为胶凝材料,随着磷石膏替代水泥量的增大,胶砂强度值减小,净浆的初凝时间和终凝时间明显延长,标准稠度用水量也有较大增加。磷石膏替代 5% 的水泥、添加 0.6% ~ 1.2% 的聚羧酸减水剂的水泥胶砂抗折抗压强度均满足 P. O 42.5 水泥的强度指标要求,当磷石膏替代水泥 10% ~ 15% 时,胶砂的抗压抗折强度能达到 P. O 32.5 水泥强度要求,其凝结时间及安定性均合格。

(2)磷石膏、水泥、中砂、碎石、聚羧酸减水剂混合后可以配制 C30 混凝土,随着磷石膏替代水泥量的增大,混凝土强度值减小。采用磷石膏替代小于等于 25% 的水泥、添加 2.0% ~ 2.3% 聚羧酸减水剂配制混凝土,其强度满足 C30 混凝土指标要求,抗渗性能满足 P12 抗渗等级要求;并且所配制的混凝土具有不离析、不泌水、粘聚性好、低水胶比、高工作

性的特点。

(3)将磷石膏替代部分水泥制备胶结材和混凝土之前,仅对其做了简单的干燥和粉磨分级处理,与现有很多磷石膏资源化技术相比,简化了磷石膏的预处理工序,节约了利用成本。本文用磷石膏制备混凝土的方法若能应用于实际,既可以大量利用废渣磷石膏,又可以解决环境污染问题。

参考文献:

- [1] 吴雨龙. 磷石膏资源化利用的研究进展[J]. 广州化工, 2012, (40)12:44-46.
- [2] 马雷, 刘力, 杨林, 等. 磷石膏资源化利用[J]. 贵州化工, 2004, 29(2):14-17.
- [3] 叶学东. 我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. 磷肥与复肥, 2011, 25(1):5-6
- [4] 赵前, 张冠鹏. 钢渣改性磷石膏做水泥缓凝剂的研究[J]. 水泥, 2011(10):8-10.
- [5] 陈俱, 张礼华, 周永生. 磷石膏作调凝剂对油井水泥性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2012(6):48-52.
- [6] 谢慧. 利用磷石膏制硫酸联产水泥[J]. 轻工科技, 2012(4):39.
- [7] 闫久智. 磷石膏制硫酸联产水泥工艺[J]. 磷肥与复肥, 2004, 19(3):53-55.
- [8] 赵建华, 杨玉发, 王伟. 磷石膏制耐水型石膏砌块的研究与应用[J]. 磷硫设计与粉体工程, 2008(1):15-17.
- [9] 叶学东. 磷石膏制纸面石膏板的生产技术[J]. 磷肥与复肥, 2011, 25(4):6465.
- [10] 王加荣, 刘家祥. 氟石膏、粉煤灰配制胶结材和混凝土的研究[J]. 矿产综合利用, 2009(6):3840.

Research on Preparation of Binding Material and Concrete with Phosphogypsum

Wang Yiyuan¹, Wang Jiarong¹, Liu Jiexiang¹, Ren Jiaan²

(1. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, The State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China;

2. Henan Jiyuan Fengtian Fertilizes Co., Ltd., Jiyuan, Henan, China)

Abstract: Phosphogypsum was used as an additive to replace part of the cement with the addition of polycarboxylate to prepare binding materials and concrete, and their properties were studied. The results showed that the compressive and flexural strength of the mortars with the addition of 5% phosphogypsum in the binding material met the standard requirements of P. O42.5, while the compressive and flexural strength of the mortars with the addition of 10-15% phosphogypsum met the standard requirements of P. O32.5. The setting time and stability of mortars were up to standard. By adding less than Using less than 25% of phosphogypsum and 2.0% -2.3% of polycarboxylate, C30 concrete, which can reach P12 impermeability grade requirements, was prepared.

Keywords: Phosphogypsum; Micellae; Concrete; Compressive strength; Flexural strength