

磷渣活化制备加气混凝土的研究

甘立炜¹, 朱丽萍², 张召述², 夏举佩²

(1 贵州开阳国华天鑫磷业有限公司, 贵州 开阳 550305; 2 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 研究了以黄磷炉渣为主要原料制备加气混凝土的工艺技术, 探讨了配方、工艺参数对材料性能的影响。研究表明: 与传统的粉煤灰、砂加气混凝土相比, 磷渣加气混凝土可以在较少采用水泥和石灰的前提下获得高强度, 这种优势可以弥补其容重偏大和粉磨能耗高的不足。

关键词: 磷渣; 加气混凝土; 混凝土制备

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)03-0033-05

Study on Technology of Aerated Concrete Manufactured with Phosphorus Slag

GAN Liwei¹, ZHU Liping², ZHANG Zhao-shu², XIA Ju-pe²

(1 Guizhou Kaiyang Guohua Tianxin Phosphorus Industry Co. Ltd, Kaiyang, Guizhou 550305, China)

2 Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract The technology of aerated concrete manufactured with phosphorus slag is studied. The prescription and technological parameters that influence the performance of the material are discussed. It is indicated through the results that this type of aerated concrete enjoys higher strength than concrete using fly ash or sand as raw material. This advantage can make up the shortage of high density and energy consumption.

Key words phosphorus slag; aerated concrete; concrete production

0 引言

加气混凝土是一种以粉煤灰、石英砂等硅质材料为主要原料, 石灰、水泥为钙质胶凝材料, 铝粉为发泡剂, 经原料磨细、料浆制备, 利用铝粉在碱性环境下的化学反应, 产生氢气, 使料浆膨胀, 并在蒸压养护条件下形成的一种以多孔为特征的硅酸盐材料, 是一种具有轻质、保温、隔热性能的新型墙体材料。用粉煤灰或石英砂为主要原料生产加气混凝土的工艺已十分成熟, 国内现有生产企业 300 多家, 年产加气砼近 2 000 万 m³, 产品在建筑领域已获得广泛应用, 产生了良好的节能、环保效益^[1], 随着国家“限粘禁实”墙改政策的逐步落实, 加气混凝土的发展前景看好。但是, 工程应用实践表明: 加气混凝土在应用过程中存在湿胀干缩大、容易产生墙体裂纹和墙面空鼓等问题, 在建筑工程中为避免类似问题的产生, 通常从配套砂浆和严格的施工规范入手, 这无疑是有益的, 但是产生这些问题的根本原因在于加气混凝土本身的强度不足, 提高加气混凝土的强度能够简化施工条件, 提高建筑工程质量, 但关于高强加气混凝土的研究甚少。

磷渣是黄磷生产过程产生的以硅酸钙为主要成分的粒状玻璃体废渣, 通常每生产 1 t 黄磷要产生 8~12 t 磷渣, 目前, 磷渣除在水泥生料配料和混合材以及免烧结墙体砖方面获得应用外, 大量磷渣仍以露天堆存为主, 由于磷渣含有磷、氟, 在占用大量土地的同时, 容易通过雨雪淋溶、地表径流污染水体。因此, 磷渣的综合利用是磷化工产业亟待解决的重大资源和环境问题^[2]。

与传统的加气混凝土主原料粉煤灰和砂相比, 磷渣具有更好的潜在活性, 其玻璃体矿物容易在碱性条件下被激活、水化、重组、聚合形成类似水泥水化产生的 CSH 凝胶矿物, 能起到填充和胶凝的双重作用。但

收稿日期: 2009-08-27 基金项目: 贵州省重点节能、循环经济和重点流域工业污染治理工程项目(筑发改投字[2008]889号文)。

作者简介: 甘立炜(1971-), 男, 工程师。主要研究方向: 化学工程与项目管理。

因磷渣中磷和氟的影响,其活化技术至今未取得突破,再加上磷渣颗粒易磨性差,粉磨成本高,因此,国内外尚没有以磷渣为主要原料生产加气混凝土的成功先例。

本文通过对磷渣进行活化,先制备出适合生产磷渣基加气混凝土的胶凝材料,以替代传统加气混凝土使用的石灰和水泥,以简化工艺过程,降低生产成本,弥补磷渣粉磨增加的成本。

1 试验部分

1.1 磷渣活化制备胶凝材料机理

物理活化:磷渣颗粒在强烈的机械冲击、碰撞、剪切磨削和颗粒之间的相互挤压作用下,磷渣颗粒破碎,比表面积增加,新生活性表面增大;通过粉磨,颗粒表面的惰性薄膜被磨削,呈亚稳态的玻璃体被裸露,同时细颗粒又有大量的微细裂纹,从而更容易与外界提供的极性分子或离子发生水化反应,为进一步的化学活化提供了有利条件^[3]。

化学活化:由于磷渣玻璃体中网络改性离子 Ca^{2+} 较网络形成体离子 Si^{4+} 及四配位 Al^{3+} 易溶于水,但因镶嵌在玻璃体内部空穴,因此首先需借助能侵蚀玻璃体结构表面的极性离子 (OH^-) 攻入内部空穴,使磷渣玻璃体的连续结构逐渐支离破碎,裸露出维持玻璃体稳定的硅氧四面体,使 $Si-O-Si$ 、 $Si-O-Al$ 、 $Al-O-Al$ 等键发生断裂,导致玻璃体瓦解,新生的 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 、 Ca^{2+} 离子团进入溶液,重新组合,形成新的水化产物。 Ca^{2+} 溶出,一方面导致玻璃体表面带负电而吸附液相中 H^+ ,从而增大液相介质碱性;另一方面,高度过饱和的不溶性钙盐有利于水化产物的转化成核、生长,再彼此交接形成硅铝长链结构网。因此,磷渣在碱性激发剂作用下活化的过程,就是玻璃体解离、二次水化产物生成的过程^[4]。

1.2 磷渣制备加气混凝土的理论依据

在混凝土体系中,磷渣在碱性激发剂作用下,发生水化,形成具有胶凝性能的 CSH 产物,铝粉在碱性环境中分解产生氢气,在具有一定稠度的料浆中形成气孔,当气体的膨胀压力和料浆的稠化速度基本匹配时,气体被料浆包裹形成泡沫化结构。料浆中的胶凝材料发生水化使气孔壁产生一定强度支撑气孔的稳定,在湿热养护条件下,胶凝材料和磷渣持续水化,形成坚固的化学键合陶瓷体结构,赋予材料在多孔条件下的高强特征。

1.3 主要试验原料

1)磷渣:来自贵州开阳国华天鑫磷业有限公司,其主要化学成分见表 1。

表 1 磷渣化学成分

Tab 1 Chemical component of phosphorus slag

成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	F	C/S
质量分数 %	41.1	47.6	4.13	0.56	1.65	2.11	2.50	1.16

2)化学添加剂:由碱及碱土金属的硅酸盐、铝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硼酸盐、胺盐复配而成,其中的有效成分 CaO 、 SO_4^{2-} 、 Na_2O 、 K_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 BO_3^+ 、 H_2O 相对比例可调。

3)水泥熟料:其化学成分见表 2

表 2 水泥熟料矿物成分

Tab 2 Mineral component of cement

4)发泡剂:加气混凝土用铝粉膏符合 JC/T407 标准。

矿物成分	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
质量分数 %	63.82	10.01	8.74	13.48

5)生石灰:市售,其化学成分见表 3。

表 3 生石灰的化学组成

Tab 3 Chemical component of lime

1.4 试验设备

PE 100 × 60 颚式破碎机, XMQ - 67G 型 240 × 90 锥形球磨机,标准检验筛,ISO 行星式胶砂搅拌机与胶砂试体成型振实台,水泥胶砂三联试模 4 cm ×

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Loss
质量分数 %	17.1	5.6	1.5	60.0	14.7	1.1

质量要求 消化时间 < 30min, 消化温度 > 50℃, 欠火灰量 > 5%, 过火灰量 > 10%

4 cm × 16 cm, 混凝土试模 7.07 cm × 7.07 cm × 7.07 cm, TYA—100C 型电液式抗折抗压实验机, TYA—300C 型电液式抗折抗压实验机, 养护箱.

1.5 试验方法

1) 磷渣基胶凝材料的制备方法

原状磷渣经过筛分, 取颗粒尺寸小于 5mm 的粒状磷渣, 经干燥后与辅助材料共混粉磨成细度小于 10% 的粉体 (180 目筛余), 用 50% 磷渣粉体等量取代水泥作为胶凝材料, 取水胶比 = 0.50, 胶砂比 = 1/3 按照 GB/T 17671—1997 水泥胶砂强度检验方法进行试样的制备、养护和测试; 用同龄期的抗压强度与同样条件下对比水泥胶砂试件的抗压强度之比作为活性系数, 通过活性系数的高低来判断磷渣的活化效果.

取活化效果好的磷渣混合粉体等量代替水泥, 在达到 42.5 硅酸盐水泥强度等级情况下, 确定胶凝材料的组成.

2) 加气混凝土的制备和测试方法

将磷渣粉、胶凝材料、辅助材料和添加剂、水等经计量后充分搅拌均匀成为料浆, 掺入铝粉后再搅拌 30~60 s 将料浆注入 7.07 cm × 7.07 cm × 7.07 cm 三联模中静置, 待料浆发气结束后用细铁丝刮去坯体上部多余部分. 1d 后拆模, 将试块放入 90℃ 蒸养箱中蒸养 24 h 自然冷却后按 GB/T 11970—1997《加气混凝土体积密度、含水率和吸水率试验方法》和 GB/T 11971—1997《加气混凝土力学性能试验方法》测试密度、强度等相关性能.

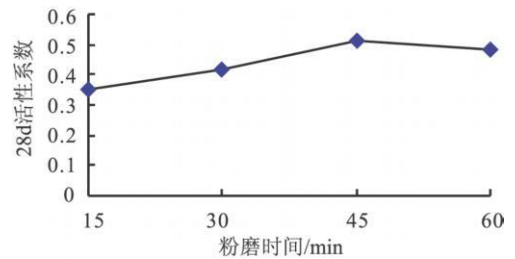


图1 粉磨时产对磷渣活动性的影响
Fig.1 Influence of milling time on activity of phosphorus slag

2 试验过程、结果与分析讨论

2.1 胶凝材料影响因素研究

1) 粉磨条件对磷渣活性的影响

图 1 是磷渣在不同粉磨时间条件下的活性变化情况, 一般来说, 粉磨时间越长, 粒度越细. 但是随着时间的延长, 物料的比表面积逐渐增大, 其表面能也增大, 微细颗粒相互积聚结团的趋势逐渐增强. 经过一段时间后, 磨内会出现一个“粉磨—团聚”的动态平衡过程, 达到所谓的“粉磨极限”, 在这种状态下, 再延长粉磨时间, 可加重粉体的团聚, 反而降低活性发挥. 粉磨的过程是磷渣玻璃体破碎、新生表面增多和活性提高的过程, 但同时也使固溶的磷和氟释放的过程, 粒度越小, 其释放速度越快, 更容易与水泥水化产生的 Ca^{2+} 、 OH^{-} 生成更多的氟羟基磷灰石和磷酸钙, 它覆盖在 C_3A 的表面, 抑制水泥水化, 导致缓凝和早期强度低下^[5]. 因此, 磷渣活性的提高, 不适合一味追求细度.

2) 化学添加剂种类对磷渣活性的影响

在粉磨条件一定的情况下, 本文系统地考察了硫酸钾、硅酸钠、氯化钠、氯化铁、亚硝酸钠在相同掺量 (相当于磷渣的 1.3%) 情况下的活化效果.

图 2 实验结果显示, 和对比组相比, 不同龄期的活性系数均有提高. 其作用机理为:

在液相中, 硫酸钾迅速解离出硫酸根离子, 和水泥水化产生的氢氧化钙反应生成次生硫酸钙, 并进一步生成钙矾石, 通过这种离子交换, 提高了液相的碱性; 硅酸钠也能迅速解离出硅酸根阴离子, 直接与水泥水化的钙离子发生重组, 形成类似水泥水化产物的 CSH 凝胶, 同时提高了系统的碱性, 碱性对于磷渣的腐蚀瓦解十分有利. 而氯化钠的作用机理则不同: 氯化钠与水泥中的 C_3A 作用生成不溶于水的水化氯铝酸盐, 加速了水泥中的 C_3A 水化; 与水泥水化的氢氧化钙生成难溶于水的氯酸钙, 降低液相中氢氧化钙的浓度, 加速 C_3S 的水化, 并且生成的复盐增加了水泥浆中固相的比例, 形成晶核, 有助于水泥石结构的形成. 亚硝酸钠在具有强碱性的同时, 还具有氧化性, 能提前把磷渣中的单质磷

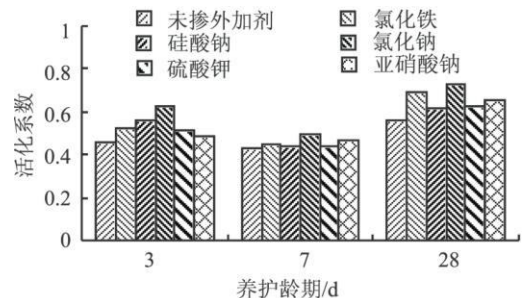


图2 添加剂种类对磷渣活性的影响
Fig.2 Influence of type of additive on activity of phosphorus slag

迅速氧化成磷酸盐,在水泥水化的早期就提前生成羟基磷灰石,能够减少对水泥水化的影响;氯化铁能与水泥水化的氢氧化钙生成氢氧化铁凝胶和氯化钙,氯化钙又可以与硅酸二钙、铝酸三钙反应生成氯铝酸钙和氯硅酸钙晶体,这些凝胶体使材料具有较高的密实性^[6].

图 2 实验结果还显示,在实验范围内,都存在 7 天强度倒缩的问题,其原因为:在水泥一定的情况下,其最终的水化产物数量基本相同,早强剂的加入只不过改变了水泥的水化时间,改变了不同龄期的强度分配比.

相比之下,NaCl 的作用效果明显优于其它几种化学添加剂,其主要原因是:在阳离子相同的情况下,氯离子的扩散能力比硅酸根、硫酸根、硝酸根阴离子都强,而且也不会立即与水泥的水化产物发生化学结合作用,因此,它能够通过不断的离子化作用使磷渣和水泥颗粒表面新生的凝胶体进入溶液,使磷渣和水泥颗粒表面保持裸露,使水泥的水化反应可持续下去.

3) 添加剂复配和掺量对磷渣活性的影响

基于单一化学激发剂存在效率低、7 d 强度倒缩的问题,本文研究了添加剂搭配复合的作用效果,研究表明,在采用的数种化学物质中,综合采用氢氧化钠、硅酸钠、氯化钠、氯化铁、硫酸钠进行复配,掺量为磷渣的 3% 时,3 d 的活化系数达到 0.79,7 d 达到 0.82,28 d 达到 0.96.按照这一复配方案制备成的磷渣粉体,与 52.5 硅酸盐水泥进行配合,其强度性能见图 3.从实验结果看出,当活性磷渣掺量为 60%,各龄期强度达到 42.5 等级水泥标准,当掺量在 70%~80% 期间,可达到 32.5 水泥强度要求.这一结果与单纯的粉磨磷渣相比,活性发生了显著变化,其实质是通过多种激发剂的配合使用,一方面优化了水泥的水化进程,激发了磷渣的活性,使活性磷渣粉产生了自胶凝作用,所以产生了较为明显的水泥增强作用.

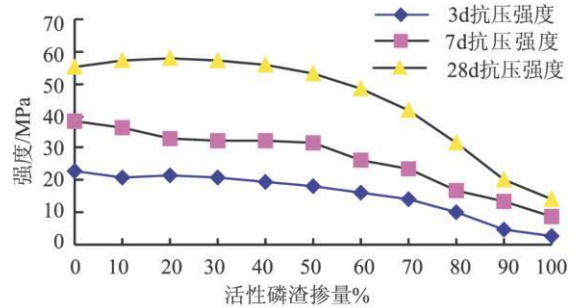


图3 活性磷渣掺量对水泥性能的影响

Fig.3 Influence of active phosphorus slag quantity on performance of cement

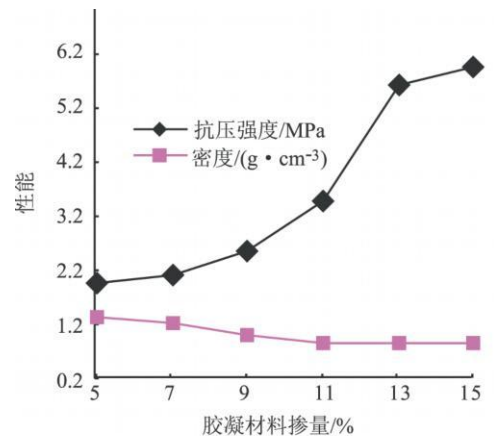


图4 胶凝材料对性能的影响

Fig.4 Influence of cement quantity on the performance of foam concrete

2. 2 磷渣加气混凝土影响因素研究

在磷渣粉为主要原料基础上,考察了胶凝材料(活性磷渣粉 60%,水泥熟料 40%)掺量、配合料、发泡剂、水固比等因素对加气混凝土性能的影响.

1) 胶凝材料掺量的影响

在水固比为 0.45,铝膏的掺量为固体粉料 0.06% 的基本情况下,考察了胶凝材料掺量对加气混凝土性能的影响.

从图 4 看出:加气混凝土的抗压强度随胶凝材料掺量增加而提高,密度降低.综合分析认为胶凝材料掺量需要提高到 13% 时,材料的物理力学性能较好.这是因为,胶凝材料太少时,水化产物少,料浆稠化速度慢,碱性不足,导致泡沫化程度不够,或者即使发泡也容易因稠化速度慢而产生塌陷,导致密度增大.

2) 配合材料对性能的影响

单纯的胶凝材料和磷渣粉混合体系中,料浆塑性差,容易泌水,发泡体容易塌陷和产生裂纹.因此其流变特性需要改善.本文考察了粉煤灰等量替代磷渣粉的作用效果,其实验结果见图 5.

从发泡、稳泡和气孔的均匀程度方面来看,粉煤灰替代磷渣越多,效果越好,但当替代率超过 20% 后,使强度降低,说明粉煤灰的活性不如磷渣好.粉煤灰的加入,改善了料浆的塑性,避免了因磷渣颗粒重产生的沉降、泌水和后期气孔连通和塌陷的问题.

3) 发泡剂用量的影响

在水固比为 0.45,胶凝材料为 13%,粉煤灰 20% 和磷渣 67% 的固定条件下,当铝粉掺量小于 0.04%

时, 发泡明显不足, 而大于 0.08% 时, 发泡倍率过高, 最终反而会因形成连通大孔而导致塌陷. 因此, 铝粉掺量宜控制在 0.05% ~ 0.07% 之间.

4) 水固比的影响

由于磷渣属致密的玻璃体, 吸水和保水率低, 当水固比为 0.36 时料浆就具有较好的流动性, 可是利用这个水固比进行发泡, 由于粘稠度大, 铝粉分解产生的氢气压力难以克服料浆的内聚力, 使得发泡过程不畅通, 气孔形状怪异, 发泡效果差. 当水固比大于 0.48 后, 料浆过稀, 气泡很容易穿透料浆而逸出, 最后产生坯体沉缩. 料浆水固比的选择与混合料的属性有关, 当粉煤灰掺量稍大时, 水固比应当适当提高.

5) 养护工艺的影响

在水固比为 0.45, 胶凝材料为 13% (磷渣掺量 60%), 粉煤灰 20% 和磷渣 67%, 铝粉掺量 0.05% 时, 采用饱和蒸汽蒸养 24 h 的加气混凝土强度可达到 6.5~7.0 MPa 而采用 1.25 MPa 蒸压的试样抗压强度可达到 8~12 MPa 其原因为: 在湿热条件下, 温度越高, 胶凝材料中的激发材料对磷渣的活化效果越好, 水化产物越多, 同时, 在蒸压条件下, 胶凝材料中的水泥水化程度也越高, 这两方面的作用使得磷渣加气混凝土的性能更加完善. 对于工业化生产而言, 因切割坯体的尺寸通常为 600 mm × 300 mm × 250 mm, 若采用蒸养, 则有可能造成因养护不完善造成后期的体积变化, 因此, 这种加气混凝土同样适合蒸压养护.

3 研究结论

本文研究了磷渣活化制备胶凝材料和加气混凝土的工艺技术和影响因素, 得出如下结论:

1) 粉磨可以提高磷渣的活性, 通过强化粉磨来提高磷渣活性的效能有限, 在粉磨磷渣中添加诸如硫酸钾、硅酸钠、氯化钠、氯化铁、亚硝酸钠等化学激发剂能取得更好的活化效果, 两种或者两种以上的激发剂进行复配能产生叠加效果, 其作用机理一方面是对磷渣的作用, 另一方面还能对水泥的水化产生促进作用.

2) 综合采用氢氧化钠、硅酸钠、氯化钠、氯化铁、硫酸钠进行复配, 当掺量为磷渣的 3% 时, 制成的磷渣粉体, 与硅酸盐水泥熟料进行配合, 当活性磷渣掺量为 60%, 各龄期强度达到 42.5 等级水泥标准, 当掺量在 70% ~ 80% 期间, 可达到 32.5 水泥强度要求, 这一结果解决了以往磷渣作为水泥混合材表现出的凝结时间长、掺量低和早期强度不足的问题, 为磷渣在水泥中的大掺量应用提供了技术参考.

3) 采用磷渣胶凝材料代替水泥和石灰生产磷渣加气混凝土在技术上是可行的, 影响材料性能的主要因素有胶凝材料、辅助材料、发泡剂、水固比和养护条件, 当水固比为 0.45, 胶凝材料为 13%, 粉煤灰 20% 和磷渣 67%, 铝粉掺量 0.05% 时, 采用 1.25 MPa 蒸压的试样抗压强度可达到 8~12 MPa 密度为 0.7~0.9 g/cm³, 达到了高强轻质的目的.

4) 磷渣基加气混凝土中固体废弃物综合利用率达到了 94% (胶凝材料 13%, 粉煤灰 20%, 磷渣粉 67%, 其中胶凝材料中磷渣比例为 60%), 其中磷渣掺量达到了 74%, 与传统的粉煤灰和砂加气混凝土相比, 虽然增加了磷渣的粉磨成本, 但显著降低了以水泥和石灰为代表的胶凝材料使用量, 其经济性依然具有竞争力.

参考文献:

- [1] 陈胜利. 加气混凝土的生产及应用 [J]. 砌块与墙板, 2007(7): 50-52
- [2] 韦华, 张召述, 夏举佩. 磷渣制备 CBC 复合材料的研究 [J]. 粉煤灰, 2007(6): 22-24
- [3] 周亮亮, 张召述, 夏举佩. 黄磷炉渣制备化学键合陶瓷复合材料工艺研究 [J]. 化工矿物与加工, 2007(7): 25-27.
- [4] 贺茂云. 磷渣活化制备低温陶瓷木材的基础研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006
- [5] 史才军, 荫余, 修仁. 磷渣活性激发机理初探 [J]. 东南大学学报, 1989(1): 142-145.
- [6] 朱成桂, 程麟, 盛广宏. 碱-磷渣胶凝材料的结构与性能研究 [J]. 水泥技术, 2006(6): 29-32

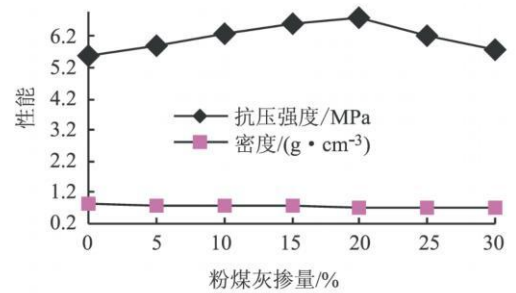


图5 粉煤灰对性能的影响

Fig.5 Influence of fly ash on performance of material