



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114538812 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 27

(21) 申请号 202210264584.8

(22) 申请日 2022.03.17

(71) 申请人 四川龙蟒新材料有限公司

地址 618209 四川省德阳市绵竹市新市工  
业园区38栋1-4层

申请人 四川龙蟒磷化工有限公司

(72) 发明人 仲一夫 付全军 张珂泽 廖延武

钟世林 刘奎 安天华

(74) 专利代理机构 成都睿道专利代理事务所

(普通合伙) 51217

专利代理师 许立

(51) Int. Cl.

C04B 11/26 (2006.01)

C04B 11/02 (2006.01)

C04B 11/024 (2006.01)

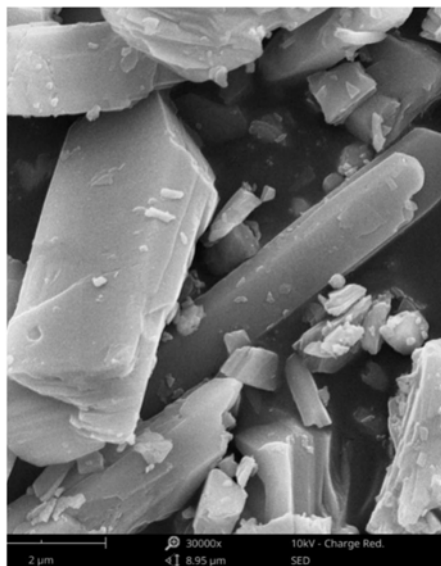
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种无水II型石膏及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及固废资源综合利用的领域,提供了一种无水II型石膏的制备方法,包括将原状磷石膏、钙盐、粉煤灰以及铝酸盐熟料混合后研磨,将研磨后的混合物置于微波辐射中调控其生长,最后对以上产物进行煅烧后加入减水剂即可得到无水II型石膏。本发明还提供了一种由以上方法制备得到的无水II型石膏,具有良好的耐水性以及抗压强度,还能在一定程度上缓解磷石膏的工业废渣问题。



1. 一种无水II型石膏的制备方法,其特征在于,包括如下制备步骤:

S1:将原状磷石膏、钙盐、粉煤灰或以及铝酸盐熟料混合后进行研磨,控制游离水含量为15-25%wt;其中粉煤灰可替换为步骤S3中的炉渣;

S2:将0.1~0.5%wt的晶型调控剂加入到步骤S1中的混合物中,并将其置于温度为150-200℃的微波辐射场,过程时间为0.3-0.5h;

S3:对步骤S2得到的产物进行煅烧,粉磨至 $300\text{m}^2/\text{kg}\sim 600\text{m}^2/\text{kg}$ ,即为无水II型石膏。

2. 根据权利要求1所述的无水II型石膏的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中的各组分分别为:钙盐1-5%wt,粉煤灰或炉渣10-30%wt,铝酸盐熟料10-20%wt,余量为原状磷石膏。

3. 根据权利要求1所述的无水II型石膏的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中的钙盐为氢氧化钙、碳酸钙、碳酸氢钙、氧化钙、甲酸钙、硅酸钙中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的无水II型石膏的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中炉渣或粉煤灰的化学成分组成按质量比例为:氧化硅35-50%wt、氧化铝30-35%wt、氧化铁4-20%wt、余量为氧化钙。

5. 根据权利要求1所述的无水II型石膏的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中的研磨方法为湿磨,湿磨时间为15~60min,湿磨后的比表面积为 $300\text{m}^2/\text{kg}\sim 600\text{m}^2/\text{kg}$ 。

6. 根据权利要求1所述的无水II型石膏的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中的晶型调控剂为:氯化钙、氯化镁、氢氧化钙、磷酸三丁酯、多元醇胺、丙三醇、柠檬酸、多聚磷酸钠、乳酸、酒石酸中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的无水II型石膏的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中的煅烧温度为700-900℃,煅烧时间为1h-3h。

8. 一种无水II型石膏,其特征在于,由权利要求1-7任一所述的制备方法制备得到。

## 一种无水II型石膏及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固废资源综合利用的技术领域,涉及一种无水II型石膏及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在湿法磷酸生产过程中,每生产1吨磷酸(以 $P_2O_5$ 计)约副产5吨左右的磷石膏,固废产量大,企业多以堆存为主,不仅占用大量土地资源,增加企业渣库建设投入,造成资源的浪费,同时长期堆存还可能造成地下水污染等一些列问题。为减少磷石膏堆存量、提高磷石膏利用比例,政府部门出台各项措施鼓励企业加大磷石膏综合利用技术的研究和应用,但整体利用率还不高,仅30%左右,部分地区利用率几乎为零。

[0003] 当前磷石膏主要用于生产水泥缓凝剂、 $\beta$ 型建筑石膏粉以及少量的 $\alpha$ 型高强建筑石膏粉、无水II型石膏粉,产品整体的附加值低;其次受限于磷石膏本身的特性,其携带一定量的游离酸、有机物等杂质,导致其产品质量稳定性较差,市场推广存在较多问题;再次就是其本身的特性,石膏粉产品水化后以 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 形式存在,由于硫酸钙微溶于水的特性,水化后的晶体结构在接触水后,会被剪切破坏造成强度损失,直接影响产品的使用范围。

[0004] 为此,本发明对磷石膏进行改性,提高了磷石膏制品的耐水性和力学性能,在一定程度上能代替水泥用于墙体及装饰材料等方面,进一步提高了磷石膏在建筑材料中的替代率,从而提升磷石膏消化利用能力,为磷石膏综合利用提供更加稳定、高效的解决路径。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种无水II型石膏的改性方法,其能够通过原状磷石膏、炉渣、粉煤灰等来生产改性无水II型石膏,在一定程度上缓解了工业废渣的问题,并且生产出来的无水II型石膏具有良好的耐水性以及抗压强度。

[0006] 本发明的实施例通过以下技术方案实现:本发明的无水II型石膏的制备方法,包括如下制备步骤:

[0007] S1:将原状磷石膏、钙盐、粉煤灰以及铝酸盐熟料混合后进行研磨,控制游离水含量为15-25%wt;其中粉煤灰可替换为步骤S3中的炉渣。

[0008] S2:将0.1~0.5%wt的晶型调控剂加入到步骤S1中的混合物中,并将其置于温度为150~200℃的微波辐射场中,0.3~0.5h;

[0009] S3:对步骤S2得到的产物进行煅烧,粉磨至比表面积 $300m^2/kg \sim 600m^2/kg$ ,即得到无水II型石膏,得到无水II型石膏。

[0010] 进一步地,步骤S1中的各组分分别为:钙盐1-5%wt,粉煤灰或炉渣10-30%wt,铝酸盐熟料10-20%wt,余量为原状磷石膏。

[0011] 进一步地,步骤S1中的钙盐为氢氧化钙、碳酸钙、碳酸氢钙、氧化钙中的一种或多种。步骤S1中炉渣或粉煤灰的化学成分组成按质量比例为:氧化硅35-50%wt、氧化铝30-35%wt、氧化铁4-20%wt、余量为氧化钙。

[0012] 进一步地,步骤S1中的研磨方法为湿磨,湿磨时间为15-60min,湿磨后的比表面积 $300\text{m}^2/\text{kg}\sim 600\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0013] 进一步地,步骤S2中的晶型调控剂为:氯化钙、氯化镁、氢氧化钙、磷酸三丁酯、多元醇胺、丙三醇、柠檬酸、多聚磷酸钠、乳酸、酒石酸中的一种或多种。

[0014] 进一步地,步骤S3中的煅烧温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$ ,煅烧时间为1h-3h。

[0015] 通过本发明生产的无水II型石膏,与未改性的磷石膏煅烧出来后相比,不管是对 $\alpha$ 石膏还是 $\beta$ 石膏,它的耐水性都比较好,且强度较高。主要是铝酸钙和石膏在遇水后会发生一系列复杂的水化反应,最终的水化产物为钙矾石包裹磷石膏,杜绝了磷石膏接触水的途径,提高磷石膏的耐水性,更由于钙矾石与二水石膏相互搭接相互填充提高了石膏硬化体的力学性能,晶型对比如下。其水化后生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发粉煤灰或炉渣活性,增强钙矾石—二水石膏框架体强度,从而提高硬化体后期强度。

[0016] 本发明的技术方案至少具有如下有益效果:本发明的无水II型石膏的制备方法,能够大量利用原状磷石膏作为原料,生产建筑材料,来替代水泥作为墙材和装饰材料,不仅在缓解了工业废料为上游磷化工所带来的负担,而且降低了围护结构、装饰材料等非结构部位对水泥的依赖。从侧面降低了 $\text{CO}_2$ 的排放,为“碳达峰、碳中和”做贡献。所制备得到的无水II型石膏具有良好的耐水性以及力学强度,增加了磷石膏基材的适用范围,为进一步大规模使用磷化工行业产生的固体废物,提供新的方法和思路。

## 附图说明

[0017] 图1为试验例2中的对比例的无水II型石膏的SEM图;

[0018] 图2为试验例2中的实施例1的无水II型石膏的SEM图。

## 具体实施方式

[0019] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0020] 实施例1

[0021] 一种无水II型石膏的制备方法,包括如下制备步骤:

[0022] S1:将原状磷石膏70%wt,氧化钙4%wt、碳酸钙1%wt、铝酸盐熟料15%wt和粉煤灰10%wt混合后湿磨30min,控制游离水含量为20%wt。

[0023] S2:在步骤S1的混合物中加入三乙醇胺0.1%wt、二乙醇单异丙醇胺0.1%wt、三聚磷酸钠0.2%wt,混合后置于 $150^\circ\text{C}$ 的微波辐射场中0.4h。

[0024] S3:将步骤S2的产物于 $700^\circ\text{C}$ 下煅烧1.5h后,粉磨至比表面积为 $400\pm 50\text{m}^2/\text{kg}$ ,得到无水II型石膏。

[0025] 实施例2

[0026] 实施例2与实施例1基本步骤相同,不同之处在于:实施例2中步骤S1中氧化钙1%wt,铝酸盐熟料10%wt,粉煤灰30%,原状磷石膏69%wt,湿磨时间15分钟,控制游离水含量为25%wt。

[0027] 实施例3

[0028] 实施例3与实施例1基本步骤相同,不同之处在于:实施例3中步骤S1中氧化钙5%wt,铝酸盐熟料20%wt,粉煤灰10%wt,原状磷石膏75%wt,湿磨时间为60min,控制游离水含量为15%wt。

[0029] 实施例4

[0030] 实施例4与实施例1基本步骤相同,不同之处在于:实施例4中步骤S1中使用炉渣替换粉煤灰。

[0031] 实施例5

[0032] 一种无水II型石膏的制备方法,包括如下制备步骤:

[0033] S1:将原状磷石膏68%wt,氧化钙2%wt、碳酸钙1%wt、铝酸盐熟料20%wt和粉煤灰7%wt混合后湿磨20min,控制游离水含量为17%wt。

[0034] S2:在步骤S1的混合物中加入氯化钙0.2%wt、氯化镁0.1%wt、乳酸0.1%wt和酒石酸0.1%wt,并置于200℃的微波辐射场中0.5h。

[0035] S3:将步骤S2的产物于750℃下煅烧1.7h后,粉磨至比表面积 $350 \pm 50 \text{m}^2/\text{kg}$ 即得到无水II型石膏。

[0036] 实施例6

[0037] 实施例6与实施例5基本步骤相同,不同之处在于:实施例6中的步骤S2中的晶型调控剂为氢氧化钙0.1%wt,磷酸三丁酯0.1%wt,多元醇胺0.1%wt,丙三醇0.1%wt,柠檬酸0.1%wt,置于200℃的微波辐射场中0.3h。

[0038] 实施例7

[0039] 实施例7与实施例5基本步骤相同,不同之处在于:实施例6中的步骤S2中的晶型调控剂为多聚磷酸钠0.1%wt。

[0040] 实施例8

[0041] 一种无水II型石膏的制备方法,包括如下制备步骤:

[0042] S1:将原状磷石膏68%wt,氧化钙2%wt、碳酸钙1%wt、铝酸盐熟料17%wt和粉煤灰12%wt混合后湿磨25min,控制游离水含量为22%wt。

[0043] S2:在步骤S1的混合物中加入磷酸三丁酯0.2%wt、丙三醇0.2%wt、柠檬酸0.2%wt,并置于175℃的微波辐射场中0.5h。

[0044] S3:将步骤S2的产物于700℃下煅烧1.7h后,粉磨至比表面积 $500 \pm 50 \text{m}^2/\text{kg}$ 即得到无水II型石膏。

[0045] 实施例9

[0046] 实施例9与实施例8的基本步骤相同,不同之处在于:实施例9中的步骤S3中煅烧温度为900℃,煅烧时间为1h,粉磨至比表面积 $300 \pm 50 \text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0047] 实施例10

[0048] 实施例10与实施例8的基本步骤相同,不同之处在于:实施例10中的步骤S3中的煅烧时间为3h。

[0049] 对比例

[0050] 对比例采用常见的无水II型石膏的制备方法,具体过程如下所示。

[0051] (1) 将原状磷石膏在800℃的条件下煅烧1.5h,得到无水II型石膏;

[0052] (2) 在步骤(1)得到的无水II型石膏中加入2%wt的硫酸钾和2%wt的硫酸铝钾进行激发,激发无水II型石膏水化活性,形成硬化体。

[0053] 试验例1

[0054] 将对比例以及实施例1所制备得到的无水II型石膏进行扫描电镜(SEM)检测。附图1为对比例的无水II型石膏的硬化体晶体,附图2为实施例1的无水II型石膏的硬化体晶体。由SEM图可以看出,普通无水II型石膏(图1)通过简单激发水化后,水化后晶体结构与β建筑石膏基本一致为普通三斜晶体,耐水性较差。本发明的无水II型石膏水化后(图2),晶体被水化硫铝酸钙和水化硅酸钙包裹,隔绝石膏晶体与水接触,在增加耐水性的同时,提高了硬化体长期耐久性能。为磷石膏制品在室外使用提供了可能性。

[0055] 试验例2

[0056] 将实施例1、5、8以及对比例所制备得到无水II型石膏进行标准稠度、比表面积、28天抗折强度、28天抗压强度、抗冻性以及软化系数检测。由下表1可以看出,各实施例中的石膏相较于对比例均具有较好的稠度,并且抗折强度、抗压强度以及软化系数均显著高于普通的无水II型石膏(对比例),尤其是抗冻性显著优于对比例,表面本申请的技术方案制备得到的无水II型石膏在各方面都显著优于传统的无水II型石膏。

[0057] 表1实施例1、5、8以及对比例的无水II型石膏的技术指标

技术指标	标准稠度%	比表面积 m <sup>2</sup> /kg	28天抗折强度 MPa	28天抗压强度 MPa	抗冻性 15次冻融循环的质量损失%	软化系数
[0058] 实施例1	38	374	8.8	25	0.3	0.89
实施例5	36	325	8.3	26	0.3	0.87
实施例8	33	333	9.7	33	0.1	0.95
对比例	53	278	4.3	15	27	0.4

[0059] 综上,本申请的技术方案所制备得到无水II型石膏,相较于传统的无水II型石膏,不仅具有更好地耐水性,长期耐久性,还具有更好的抗折强度,抗压强度,抗冻性以及软化系数,因此在各方面都优于普通无水II型石膏,为高性能的无水II型石膏的生产制备提供了新的思路。并且利用原状磷石膏作为原料,生产建筑材料,来替代水泥作为墙材和装饰材料,不仅在缓解了工业废料为上游磷化工所带来的负担,而且降低了围护结构、装饰材料等非结构部位对水泥的依赖。从侧面降低了CO<sub>2</sub>的排放。

[0060] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

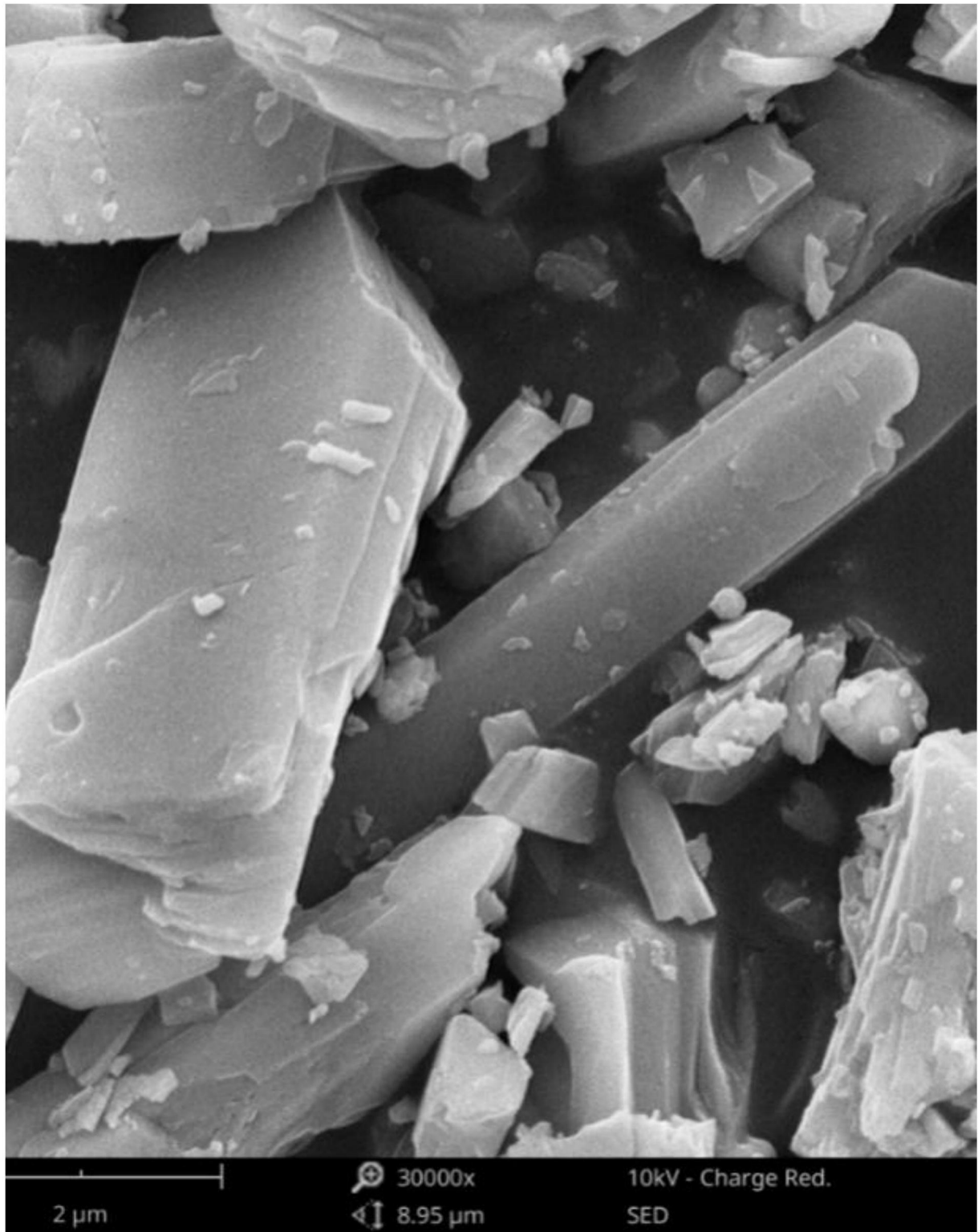


图1

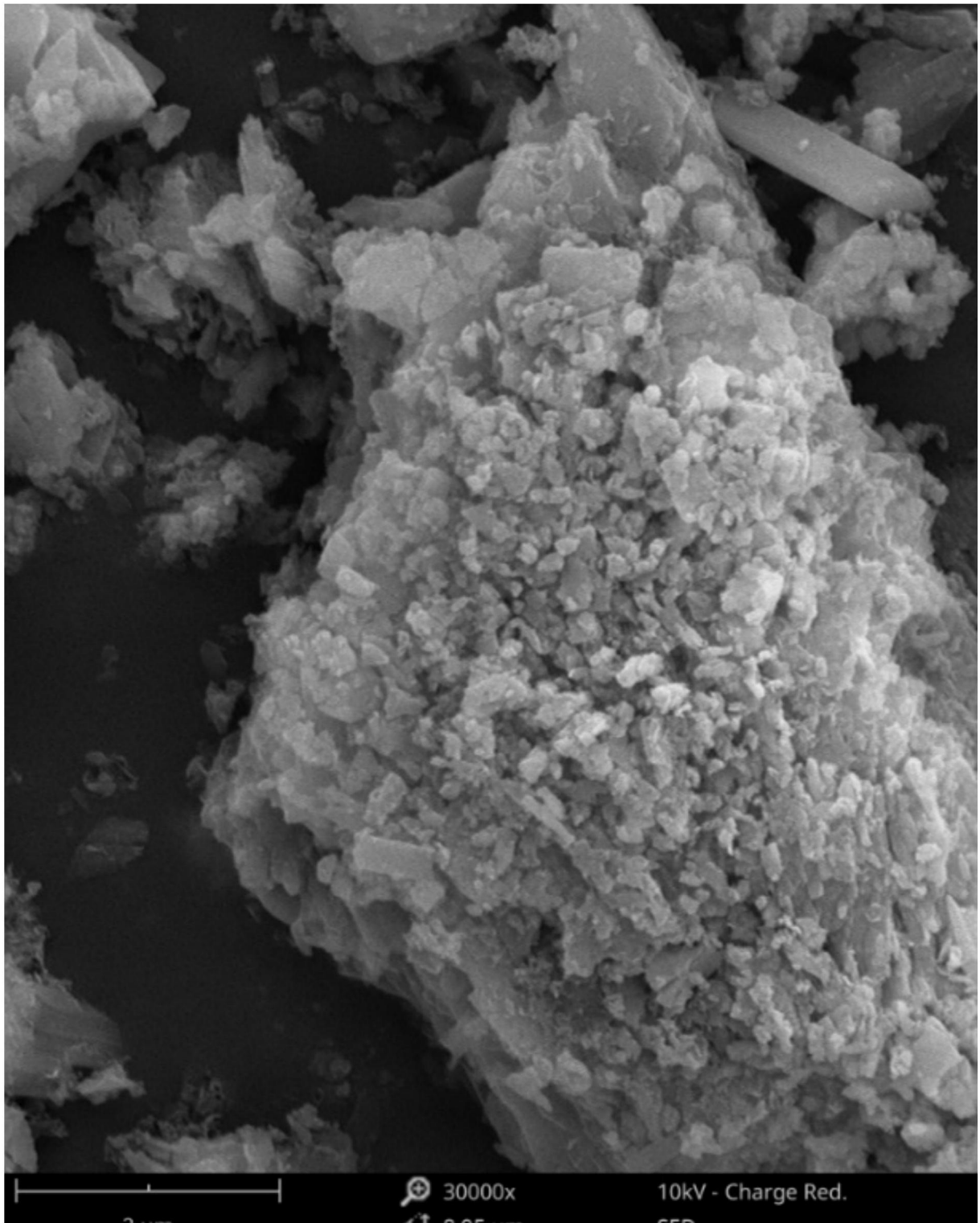


图2