

文章编号:1007-9629(2024)04-0375-06

磷石膏制备免烧人造骨料及其性能

马文青, 李子木, 李灿华*, 章蓝月, 李明晖

(安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:以磷石膏为原材料,利用碱激发技术制备人造骨料,并研究不同配合比对人造骨料性能的影响.结果表明:当水添加量为10%、水玻璃添加量(以 Na_2O 含量计)为3%、成型压力为63 MPa、养护时间为28 d、水泥掺量为30%时,人造骨料的抗压强度达到25.16 MPa,吸水率为15.21%,堆积密度为1 156.4 kg/m^3 ;骨料中的钙矾石等水化产物增强了人造骨料的强度.

关键词:磷石膏;碱激发技术;人造骨料;性能

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.04.012

Preparation of Calcined-Free Artificial Aggregate from Phosphogypsum and Its Performance

MA Wenqing, LI Zimu, LI Canhua*, ZHANG Lanyue, LIMinghui

(Metallurgical Engineering School, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Artificial aggregates were prepared from phosphogypsum as raw material by using alkali excitation technology. The effects of different ratios on the properties of artificial aggregates were studied. The results show that when the water addition is 10% and sodium silicate addition (calculated as Na_2O content) is 3%, molding pressure is 63 MPa, curing time is 28 days, and cement content is 30%, the compressive strength of the artificial aggregate reaches 25.16 MPa, water absorption rate reaches 15.21%, and bulk density reaches 1 156.4 kg/m^3 . The hydration products such as ettringite in the aggregate enhance the strength of artificial aggregates.

Key words: phosphogypsum; alkali excitation technology; artificial aggregate; property

为了建筑业的可持续发展,以人造骨料替代天然骨料,在一些国家和城市正逐渐成为一种趋势,这是因为传统混凝土大约有四分之三的面积被天然骨料占据,对天然骨料的过量开采已经严重威胁到了生态安全^[1-3].在制备人造骨料的原料中,固体废弃物逐渐成为混凝土生产企业的主要选择,将其回收、加工制造成人造骨料,不仅避免了因堆积对环境造成的危害,还有助于减少天然骨料损耗,促进可持续发展^[4-5].

磷石膏(PG)是磷化工工业产生的固体废弃物^[6],根据中国磷复肥工业协会统计,中国平均磷石膏的排放量超过8 000万 t/a,而综合利用量仅有3 650万 t/a.磷石膏的合理处置不能仅仅依靠填埋,

因为磷石膏中的氟、有机物、重金属和放射性元素等有毒杂质会严重污染土壤、水,浪费大量土地资源^[7-8].磷石膏可用于建筑材料、农业肥料和道路基层材料^[9-10],将其应用于建筑行业人造骨料是一种有效的固封手段.然而,根据现有技术,磷石膏制备人造骨料的工艺还不够成熟.在磷石膏制备骨料的过程中,需要对原料、添加剂等关键参数进行精确控制,以确保人造骨料质量的稳定性和一致性.因此,磷石膏制备人造骨料的工艺需要进一步研究和改进.

为探索利用磷石膏制备人造骨料的可行性,本文采用未经处理的磷石膏和水泥为原料,运用球磨法和水洗法^[11]对磷石膏进行除杂,并添加碱激发剂

收稿日期:2023-04-06;修订日期:2023-09-18

第一作者:马文青(1997—),女,河北张家口人,安徽工业大学硕士生.E-mail:1968327142@qq.com

通讯作者:李灿华(1979—),男,安徽太湖人,安徽工业大学教授,硕士生导师,博士.E-mail:licanhua1979@163.com

激活磷石膏的反应活性,利用压力成型法制备人造骨料,通过评估骨料的抗压强度、吸水率和堆积密度等性能,分析了人造骨料强度形成的机理,为磷石膏的回收利用提供新途径。

1 试验

1.1 原材料

水泥采用P·O 42.5普通硅酸盐水泥.碱激发剂选用模数为2.23的水玻璃,采用NaOH固体粉末调整水玻璃模数为1.5.试验用水采用去离子水.磷石膏来源于安徽某化工厂湿法生产磷酸工艺产生的副产品,经球磨、筛分、水洗及干燥得到小于 $75\ \mu\text{m}$ (200目)细粉.采用X射线荧光光谱仪(XRF)对磷石膏的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、含量等均为质量分数)进行分析,其结果见表1.由表1可见,磷石膏中占比较大的是 SO_3 、CaO和 SiO_2 ,占磷石膏质量的90%以上。

表1 磷石膏的化学组成

Unit: %						
SO_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	K_2O
41.39	40.00	10.54	1.98	1.81	1.42	1.35

用英国Malvern Mastersizer 2000型激光粒度分布仪测定了磷石膏的粒度分布,结果见图1.由图1可见,磷石膏中10%、50%、90%颗粒粒径 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别为1.3、7.1、525.3 μm .这表明经球磨处理后,磷石膏的粒径大幅度降低,可以改善混凝土中磷石膏骨料的水化反应。

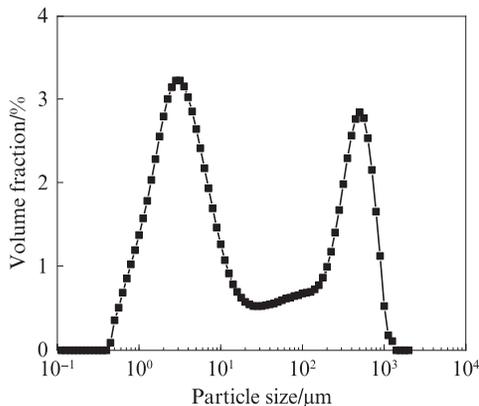


图1 磷石膏的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of phosphogypsum

1.2 试验方法

1.2.1 设备

无锡建仪仪器机械有限公司SM-500型球磨机;北京市永光明医疗仪器厂101-E型电热鼓风干燥箱;

无锡建仪仪器机械有限公司DBS-300型击顶式振筛机;上海新诺仪器设备有限公司ZYP-40TS型压片机;上海仪电科学仪器股份有限公司PHS-3E型pH计;无锡建仪仪器机械有限公司TYE-300B型压力试验机;无锡建仪仪器机械有限公司HBY-40型水泥混凝土恒温恒湿标准养护箱。

1.2.2 人造骨料的制备及工艺优化

首先,将原料磷石膏在 $105\ ^\circ\text{C}$ 下干燥24 h;接着,放入球磨机中球磨3 h,过 $75\ \mu\text{m}$ (200目)筛;然后,用温水浸泡磷石膏24 h,除杂烘干;最后,将处理好的磷石膏与水泥按适当配合比混合得到混合料,向混合料中加入一定量的水和水玻璃,混匀后置于密封袋中,熟化24 h.称取12 g熟化后的混合料,采用压片机压制成 $\phi 20$ 的柱体,在 $20\ ^\circ\text{C}$ 恒温箱中养护至龄期 t 为3、7、14、28 d。

以磷石膏人造骨料抗压强度为评价指标,研究了水添加量 w_w 、水玻璃添加量(以 Na_2O 含量的计) w_{ss} 、成型压力 P 对磷石膏人造骨料性能的影响,从而得到其最佳的制备条件.设置 w_w 为0%、5%、10%、15%、20%、25%, w_{ss} 为0%、1%、2%、3%、4%、5%、6%, P 为15、25、38、47、57、63、76 MPa。

1.2.3 磷石膏-水泥人造骨料的制备

磷石膏-水泥人造骨料的制备过程中,控制 $w_w=10\%$ 、 $w_{ss}=3\%$ 、 $P=63\ \text{MPa}$,并设置 m (人造骨料): m (水泥)为400:0、360:40、320:80、280:120、240:160、200:200,制备得到不同水泥掺量 w_c 的磷石膏-水泥人造骨料,分别记为P100、PC90、PC80、PC70、PC60、PC50,对应的 w_c 分别为0%、10%、20%、30%、40%和50%。

1.2.4 测试方法

根据GB/T 14685—2011《建议用卵石、碎石》进行抗压强度、24 h吸水率 w_{24} 及堆积密度的测试.为了评估人造骨料的环境安全性,根据HJ/T299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》,采用ICP对浸出的重金属离子进行毒性实验,并与国家危险废物进行比较。

2 结果与讨论

2.1 磷石膏人造骨料性能的影响因素分析

2.1.1 水添加量的影响

固定 $w_{ss}=0\%$ 、 $P=15\ \text{MPa}$,研究水添加量 w_w 对磷石膏人造骨料抗压强度的影响,结果见图2.由图2可见:当磷石膏未添加水($w_w=0\%$)时,磷石膏人造骨料抗压强度为0 MPa,这是因为磷石膏未生成新物质,导致骨料致密度过低;随着水添加量的增

加,磷石膏人造骨料的抗压强度逐步增大;当 $w_w=10\%$ 时,磷石膏人造骨料的抗压强度达到最大值4.28 MPa;当 $w_w>10\%$ 时,过量的水分将无法与磷石膏发生反应,导致粉料中含有大量水分,这些多余水分会在成型后仍然存在于磷石膏人造骨料中,使得骨料颗粒之间难以紧密结合,从而导致骨料内部存在空隙,降低了其密度和强度.综上,磷石膏人造骨料的最佳水添加量为10%.

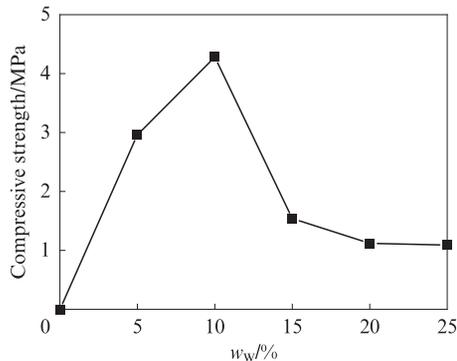


图2 水添加量对磷石膏人造骨料抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of water addition on compressive strength of PG artificial aggregates

2.1.2 水玻璃添加量的影响

固定 $w_w=10\%$ 、 $P=15$ MPa,研究水玻璃添加量 w_{ss} 对磷石膏人造骨料抗压强度的影响,结果见图3.由图3可见:当 $w_{ss}\leq 3\%$ (2%除外)时,磷石膏人造骨料的抗压强度与 w_s 呈正相关,这是由于高碱度激发剂可促进磷石膏人造骨料的碱激发反应,生成较多的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶产物,最终提高了磷石膏人造骨料的抗压强度^[12];当 $w_{ss}=3\%$ 时,磷石膏人造骨料的抗压强度达到最大值(5.98 MPa);当 $w_{ss}\geq 4\%$ 时,水分泌出,成型困难,降低了磷石膏人造骨料的抗压强度.综上,磷石膏人造骨料的最佳水玻璃添加量为3%.

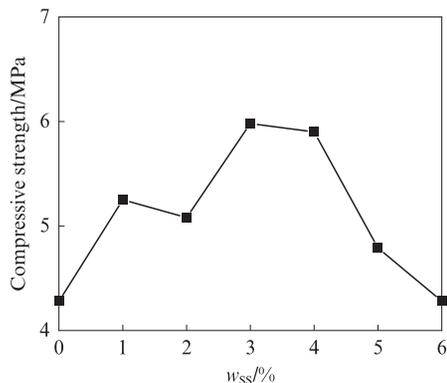


图3 水玻璃添加量对磷石膏人造骨料抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of sodium silicate addition on compressive strength of PG artificial aggregates

2.1.3 成型压力的影响

固定 $w_w=10\%$ 、 $w_{ss}=3\%$,研究成型压力 P 对磷石膏人造骨料抗压强度的影响,结果见图4.由图4可见:当 $P=15$ MPa时,磷石膏人造骨料的抗压强度仅为1.28 MPa,这是因为成型压力过低,导致成型的磷石膏人造骨料内部致密度较低,成型后强度较低;磷石膏人造骨料的强度与成型压力直接相关,成型压力越大,磷石膏人造骨料的抗压强度越大;当 $P=63$ MPa时,磷石膏人造骨料的抗压强度达到5.98 MPa;当 $P>75$ MPa时,磷石膏人造骨料的抗压强度趋于平缓.

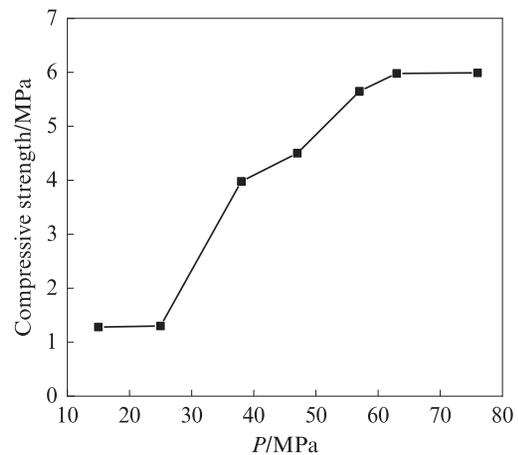


图4 成型压力对磷石膏人造骨料抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of molding pressure on compressive strength of PG artificial aggregates

2.2 磷石膏-水泥人造骨料的性能影响因素分析

2.2.1 水泥掺量对抗压强度的影响

水泥掺量对磷石膏-水泥人造骨料抗压强度的影响见图5.由图5可见:磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度与水泥掺量 w_c 呈正相关,水泥在短时间内可发生水化反应和碱激发反应,使骨料抗压强度较高;当 $w_c=50\%$ 时,磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度达到最大值13.56 MPa;随着龄期的增加,磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度提高,但提高速率逐渐减缓;当 $w_c<30\%$ 时,磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度随着水泥掺量的增加而急速增大,但当 $w_c>30\%$ 时,磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度随着水泥掺量的增加变化缓慢;当 $t=28$ d, $w_c=30\%$ 时,磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度最高,达到25.16 MPa.

2.2.2 水泥掺量对吸水率的影响

水泥掺量对磷石膏-水泥人造骨料吸水率的影响见图6.由图6可见:磷石膏-水泥人造骨料的吸水率与水泥掺量、龄期呈负相关,这表明适当的水泥掺量和养护时间可以降低磷石膏-水泥人造骨料的吸

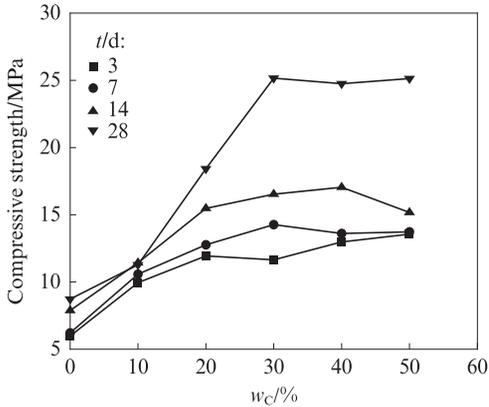


图5 水泥掺量对磷石膏-水泥人造骨料抗压强度的影响
Fig. 5 Effect of cement content on compressive strength of PG-cement artificial aggregates

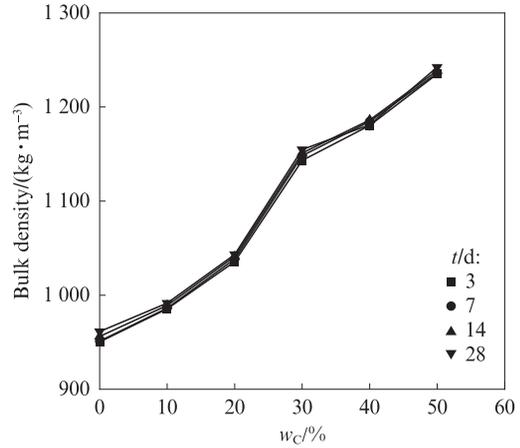


图7 水泥掺量对磷石膏-水泥人造骨料堆积密度的影响
Fig. 7 Effect of cement content on bulk density of PG-cement artificial aggregates

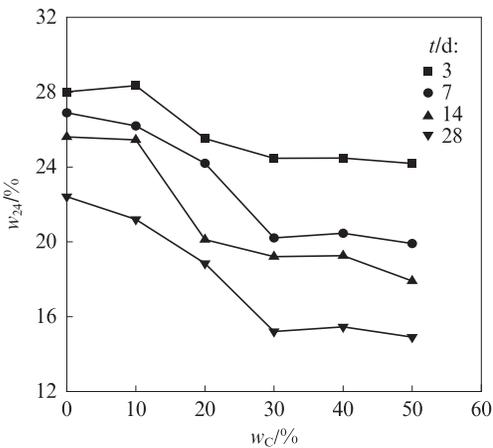


图6 水泥掺量对磷石膏-水泥人造骨料吸水率的影响
Fig. 6 Effect of cement content on water absorption of PG-cement artificial aggregates

水率;当 w_c 在0%~10%时,磷石膏-水泥人造骨料的吸水率变化缓慢;当 $w_c > 10%$ 时,磷石膏-水泥人造骨料的吸水率随着水泥掺量的增加急速下降;当 w_c 在30%~50%时,磷石膏-水泥人造骨料的吸水率变化趋缓;当 $w_c = 30%$, $t = 28$ d时,试件PC70的吸水率为15.21%。

2.2.3 水泥掺量对堆积密度的影响

水泥掺量对磷石膏-水泥人造骨料的堆积密度的影响见图7。由图7可见:随着水泥掺量的增加,磷石膏-水泥人造骨料的堆积密度迅速增大,这是由于水泥的密度微高于磷石膏,且成型之后,水化反应产生的大量C-A-S-H凝胶产物填充骨料内部的孔隙,因此骨料的堆积密度增大;当 $w_c = 50%$ 时,磷石膏-水泥人造骨料的堆积密度超过了1200 kg/m³,不满足GB/T 17431.1—2010《轻集料及其试验方法第1部分:轻集料》的要求;当 $t = 28$ d, $w_c = 30%$ 时,试件PC70的堆积密度为1156.4 kg/m³。

综上,磷石膏-水泥人造骨料中水泥的最佳掺量

为30%。

2.3 机理分析

2.3.1 X射线衍射仪(XRD)分析

人造骨料的XRD图谱见图8。由图8可见,磷石膏预处理后的主要产物是二水石膏和石英。在碱性环境下磷石膏内部CaSO₄反应生成Ca(OH)₂和Na₂SO₄,而Ca(OH)₂和Na₂SO₄加速了人造骨料的水化反应,从而减少了胶结剂的使用量,促进了二级水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的生成。C-S-H和原料中少量的Al₂O₃发生反应,生成水化铝酸钙(C-A-H),同时C-A-H和SO₄²⁻生成钙矾石,进一步提高了人造骨料的强度^[13]。加入水泥后,磷石膏的水化产物硅酸盐,进一步反应生成钙矾石,继续提高人造骨料的强度。

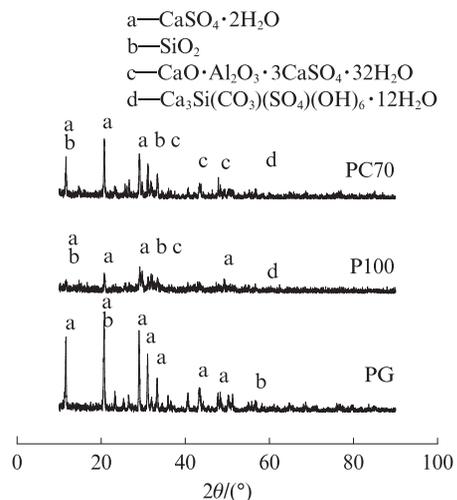


图8 人造骨料的XRD图谱
Fig. 8 XRD patterns of artificial aggregates

2.3.2 扫描电镜-能谱(SEM-EDS)分析

为了进一步揭示人造骨料的成型机理,对磷石膏-水泥人造骨料进行SEM-EDS分析,结果见图9。由图9

(a)、(b)可见,随着水泥的添加,人造骨料的微观形貌发生了显著变化,从块状或片状逐渐转变为针状,这主要是因为水泥的掺入使人造骨料内部生成了C-A-S-H水化产物,大量针状产物穿插在骨料内部.这些针状物有效增强了磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度,使其更加

坚固耐用.此外,水泥的作用还表现在降低人造骨料的吸水率方面,这是由于针状产物能够填充人造骨料内部的微孔和细缝,使其吸水率大幅度降低.由图9(c)可见,A区域含有大量Ca、S、O、Al,结合XRD分析可知,试件PC70中生成了大量的钙矾石.

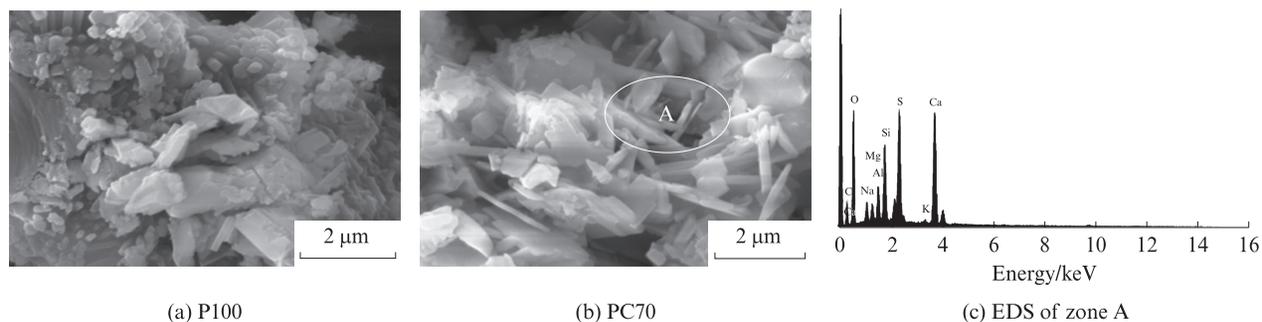


图9 磷石膏-水泥人造骨料的SEM-EDS分析
Fig. 9 SEM-EDS analysis of PG-cement artificial aggregates

2.3.3 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

磷石膏-水泥人造骨料的FTIR图谱见图10.由图10可见:1 159 cm⁻¹的吸收峰是由于SO₄²⁻的伸缩振动;1 432 cm⁻¹的吸收峰是由于CO₃²⁻伸缩振动,这可能与半铝酸盐相的存在有关;602、669 cm⁻¹的吸收峰为Si-O的振动,表明越来越多的硅酸盐形成了C-S-H凝胶;在3 408、3 542 cm⁻¹处的吸收峰为Al-OH基团的振动;1 621、1 685 cm⁻¹处的为O-H基团的振动;对比吸收峰强度,试件PC70的峰强大于试件P100,这说明试件PC70中生成了更多的钙矾石,这与XRD的分析一致.

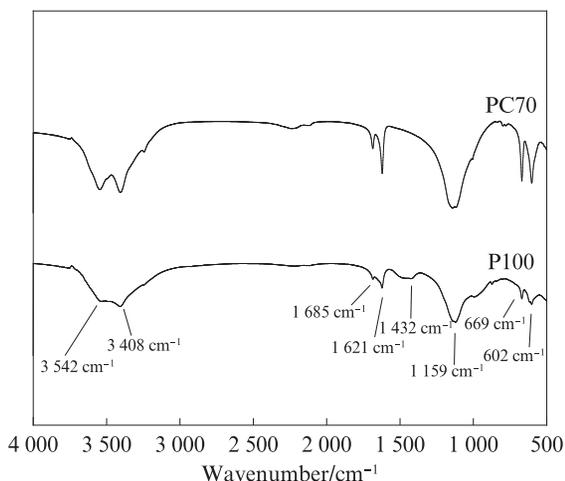


图10 磷石膏-水泥人造骨料的FTIR图谱
Fig. 10 FTIR spectra of PG-cement artificial aggregates

2.4 重金属浸出分析

为了进一步分析人造骨料是否会造成人体伤害,对其进行重金属浸出试验,以确保骨料的安全性.采用电感耦合等离子体(ICP)对磷石膏-水泥人造骨料浸出液中重金属元素的质量浓度进行检测,结果见表3.由表3可见:经过预处理后,试件P100浸出重金属的质量浓度远低于标准GB 5085.3—2007《危险

废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中的限值;将磷石膏制备成磷石膏-水泥人造骨料以后,试件PC70浸出重金属离子的质量浓度大幅度降低,表明磷石膏-水泥人造骨料中水化产物可以很好地固定重金属离子.

表3 磷石膏-水泥人造骨料浸出重金属的质量浓度

Table 3 Mass concentration of heavy metal leaching from PG-cement artificial aggregates

Specimen	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
PG	0.122	0.024	0.192	1.235	0.422	0.152
P100	0.042	0.006	0.012	0.127	0.032	0.014
PC70	0.003	0.001	0.002	0.002	0.015	0.004
GB 5085.3—2007	15	5	100	100	5	5

Unit: mg/L

3 结论

(1)利用磷石膏制备人造骨料,采用碱激发剂

激发了磷石膏的活性;采用了压力成型法制备磷石膏人造骨料,确定了不同工艺参数和骨料性能的关系.

(2)通过研究人造骨料宏观性能与微观结构的关系,有效提升了骨料的力学性能,得出了制备磷石膏人造骨料的最佳工艺.当水添加量为10%、水玻璃添加量(以 Na_2O 含量计)为3%、成型压力为63 MPa、养护龄期为28 d、水泥掺量为30%时,磷石膏-水泥人造骨料的抗压强度达到25.16 MPa,吸水率为15.21%,堆积密度为1 156.4 kg/m^3 ;骨料中的钙矾石等水化产物增强了人造骨料的强度.

参考文献:

- [1] REN P F, LING T C, MO K H. Recent advances in artificial aggregate production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291:125215.
- [2] JIANG Y, LING T C, SHI M. Strength enhancement of artificial aggregate prepared with waste concrete powder and its impact on concrete properties[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120515.
- [3] 尚建丽, 邢琳琳. 钢渣粗骨料混凝土界面过渡区的研究[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(2):217-220.
SHANG Jianli, XING Linlin. Study on interfacial transition zone of steel slag coarse aggregate concrete [J]. *Journal of Building Materials*, 2013, 16(2):217-220.(in Chinese)
- [4] TUNCEL E Y, PEKMEZCI B Y. A sustainable cold bonded lightweight PCM aggregate production: Its effects on concrete properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 181: 199-216.
- [5] 陈潇, 张浩宇, 薛鑫, 等. 固体废弃物在蒸压加气混凝土中的应用现状综述[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(2):541-553.
CHEN Xiao, ZHANG Haoyu, XUE Xin, et al. Overview of the application status of solid waste in autoclaved aerated concrete [J]. *Silicate Bulletin*, 2023, 42(2):541-553.(in Chinese)
- [6] 徐方, 李恒, 孙涛, 等. 过硫磷石膏矿渣水泥路面基层材料微观结构及力学性能[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(3): 228-234, 277.
XU Fang, LI Heng, SUN Tao, et al. Microstructure and mechanical properties of perthiophosphate slag cement pavement base materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(3): 228-234, 277.(in Chinese)
- [7] 陈迁好, 蒋正武. 化学预处理对磷石膏基复合胶凝材料性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(1):200-209.
CHEN Qianhao, JIANG Zhengwu. Effect of chemical pretreatment on properties of phosphogypsum based composite cementitious [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1): 200-209.(in Chinese)
- [8] 黄浩然, 廖宜顺, 江国喜, 等. 磷建筑石膏对硫铝酸盐水泥熟料收缩特性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(9):893-900.
HUANG Haoran, LIAO Yishun, JIANG Guoxi, et al. Effect of phosphorus building gypsum on shrinkage characteristics of sulfoaluminate cement clinker [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(9):893-900.(in Chinese)
- [9] MESKINI S, REMMAI T, EJJAOUANI H, et al. Formulation and optimization of a phosphogypsum-fly ash-lime composite for road construction: A statistical mixture design approach [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 315:125786.
- [10] LI B X, LI L, CHEN X, et al. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 338:127630.
- [11] 张婧, 孟醒, 唐永波, 等. 磷石膏杂质处理及综合利用研究进展[J]. *磷肥与复肥*, 2021, 36(9):25-28.
ZHANG Jing, MENG Xing, TANG Yongbo, et al. Research progress on phosphogypsum impurity treatment and comprehensive utilization [J]. *Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer*, 2021, 36(9):25-28.(in Chinese)
- [12] 董必钦, 罗小龙, 田凯歌, 等. 碱激发锂渣人造骨料的制备和性能表征[J]. *材料导报*, 2021, 35(15):15011-15016.
DONG Biqin, LUO Xiaolong, TIAN Kaige, et al. Preparation and performance characterization of alkali activated lithium slag artificial aggregate [J]. *Materials Introduction*, 2021, 35(15): 15011-15016.(in Chinese)
- [13] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41:1232-1243.