

煅烧磷石膏应用于水泥作缓凝剂和增强剂*

潘群雄 张长森 徐凤广

(盐城工学院 材料工程系 江苏 盐城 224003)

摘 要 磷石膏为湿法生产磷酸排放的工业废渣 ,因含可溶磷杂质 ,不能直接使用。试验提出对磷石膏在 730 ℃煅烧 ,应用于配制硅酸盐水泥。结果表明 ,磷石膏经高温煅烧可消除可溶磷的不良影响 ,能代替二水石膏作水泥的缓凝剂 ,且有显著的增强效果 ,对增强机理亦作了探讨。

关键词 煅烧磷石膏 ;应用 ;缓凝剂 ;增强剂

中图分类号 :TQ172 文献标识码 :A 文章编号 :1671 - 532X(2002)03 - 0029 - 03

磷石膏是湿法生产磷酸时排放的工业废渣 ,刚出反应器的磷石膏为无水石膏 ,吸收空气中的水 ,晶型转变为二水石膏。由于磷酸溶液残留于二水石膏晶体间隙、微裂纹中 ,或 P^{5+} 离子对二水石膏 $[SO_4]$ 中的 S^{6+} 离子同晶取代 ,磷石膏中含有磷杂质。因此 ,磷石膏不能直接用于生产建筑石膏或作水泥生产中的缓凝剂。磷石膏中磷组份主要有可溶磷、共晶磷、沉淀磷三种形态 ,以可溶磷对性能影响最大 ,它延缓水泥及建筑石膏的凝结硬化 ,降低硬化体强度 ,国内外一般采用水洗净化或石灰中和预处理消除可溶磷的影响。本试验提出 ,用煅烧法对磷石膏进行预处理 ,应用于配制硅

酸盐水泥。实验表明 ,磷石膏经煅烧 ,能消除可溶磷对水泥性能的不良影响 ,能代替二水石膏作水泥的缓凝剂 ,并且有显著的增强效果。试验为磷石膏的应用开辟了一条新途径。本文对磷石膏的增强机理亦作了探讨^[1~2]。

1 试验及讨论

1.1 原材料

试验中所用的原材料为 硅酸盐水泥熟料 取自江苏京阳水泥厂 ;二水石膏 取自山东枣庄石膏矿 ;磷石膏 取自江苏盐城磷肥厂。原材料化学成分如表 1 所示。

表 1 原材料化学成分

原材料	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	f-CaO	P ₂ O ₅		LOSS
										可溶磷	总量	
京阳熟料	22.24	65.08	1.08	4.86	3.57	0.56	0.41	0.88	0.81	—	—	0.52
二水石膏	0.36	32.60	0.06	0.19	0.11	0.25	0.13	45.0	—	—	—	20.88
磷石膏	5.58	28.89	0.40	0.64	0.34	—	—	44.59	—	0.43	1.1	16.31

1.2 煅烧石膏的制备

石膏最佳煅烧温度为 780 ℃左右 ,这是因为 760 ~ 800 ℃为不溶型 CaSO₄ 与 α-斜方型 CaSO₄ 的晶型转变温度 ,晶型转变是晶体原结构破坏新结构形成的过程 ,结构比较松弛 ,活性较高。磷石膏

差热分析曲线如图 1 所示 ,与二水石膏上述晶型转变相对应的温度为 730 ℃ ,比二水石膏低 20 ~ 40 ℃ ,因此磷石膏煅烧温度确定为 730 ℃ ,对比样二水石膏煅烧温度为 780 ℃ ,煅烧时间都为 1 h。

* 收稿日期 2002 - 05 - 18
作者简介 潘群雄 (1946 -) ,男 ,江苏盐城市人 ,盐城工学院材料系副教授 ,主要从事材料物理化学的教学与研究。

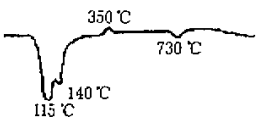


图 1 磷石膏 DTA 分析

Fig.1 The DTA analysi of phoshgypsum

表 2 不同种类石膏对硅酸盐水泥性能的影响

Table 2 The influence on properties of cement by gypsums of various types

熟料 /g	石 膏/g				SO ₃ /%	凝结时间/h		安定性	抗折强度/Mpa		抗压强度/Mpa	
	二水石膏	磷石膏	煅烧石膏	煅烧磷石膏		初凝	终凝		3 d	28 d	3 d	28 d
4750	250				3.02	2:07	3:31	合格	6.8	9.1	30.5	66.3
4750		250			2.98	4:22	5:58	合格	5.8	7.9	27.2	64.1
4750			250		3.31	2:53	4:45	合格	7.3	10.2	32.9	69.8
4750				250	3.26	3:06	4:57	合格	7.1	10.6	33.4	70.5

(1)磷石膏代替二水石膏配制硅酸盐水泥 ,延
缓了水泥凝结、硬化时间 ,降低了早期和后期强
度 ;

(2)煅烧磷石膏不仅可以代替二水石膏作水
泥的缓凝剂 ,而且有显著的增强效果 ,3 d、28 d 强
度比二水石膏提高 3 ~ 4 MPa。

(3)730 °C 煅烧的磷石膏增强作用略好于 780
°C 的煅烧石膏。

1.4 煅烧磷石膏增强作用机理探讨

日本学者森茂二郎研究喷射水泥时认为 ,石
膏中掺入少量(1%)不纯物 P₂O₅ ,经高温煅烧能显
著提高水泥的早期和后期强度。本试验以煅烧磷
石膏代替二水石膏配制硅酸盐水泥 ,亦有明显的
增强效果 ,其机理探讨如下^[3]。

1.4.1 煅烧磷石膏消除了可溶磷对水泥性能的不良影响

可溶磷有 4 种形态 :H₃PO₄、H₂PO⁻₄、HPO²⁻₄、
PO³⁻₄ ,以 H₃PO₄ 对水泥性能不良影响最大。煅烧
磷石膏的 XRD 图谱如图 2 所示 ,未发现磷酸盐的
衍射峰 ,这是因为简单磷酸盐经高温煅烧缩合形
成多聚偏磷酸盐玻璃体 ,其水解产物为多磷酸根
离子 ,而不以可溶磷的形式存在 ,因而消除了可溶
磷对水泥性能的不良影响。

1.4.2 高温煅烧提高了磷石膏的活性

磷石膏中残留 1% ~ 2% 的 P₂O₅ ,经高温煅烧
的磷石膏结构上发生下述两个变化 :①伴随升温 ,
石膏多次发生脱水及晶型转变 ,结构处于松弛状
态 ;②高温下粘附于石膏表面的 P⁵⁺ 离子向石膏
内部扩散 ,P⁵⁺ 离子取代 S⁶⁺ 离子形成 PO₄ ,引起

1.3 煅烧磷石膏对硅酸盐水泥性能的影响

为探讨煅烧磷石膏对硅酸盐水泥性能的影
响 ,以磷石膏、煅烧石膏、煅烧磷石膏取代二水石
膏配制硅酸盐水泥 ,试验结果如表 2 所示。由表
可以看出 :

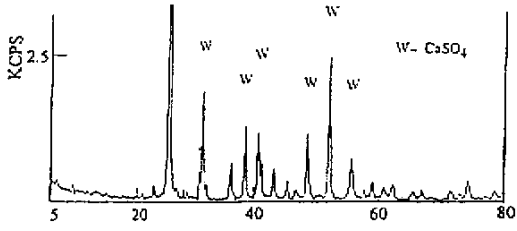


图 2 730 °C 煅烧磷石膏 XRD 分析

Fig.2 The XRD diffraction pattern
of burnt phosphgypsum at 730 °C

阴离子缺位 ,使 CaSO₄ 晶体结构缺陷增加 ,活性提
高 ,硫酸盐激发效应增强 ,因而显著提高了硅酸盐
水泥早期和后期强度。

1.4.3 多聚偏磷酸盐玻璃体为固体粉体的分散剂

前已述及 ,简单磷酸盐经高温煅烧缩合形成
多聚偏磷酸盐玻璃体 ,它的多价阴离子对水泥浆
体中固体颗粒有很强的分散作用 ,降低水泥浆体
的粘度 ,提高了流动性、密实性 ,从而提高了水泥
的强度。

2 结论

(1)煅烧磷石膏可代替二水石膏作水泥的缓
凝剂 ,并且有显著的增强效果。

(2)磷石膏经高温煅烧 ,简单磷酸盐缩合成多
聚偏磷酸盐玻璃体 ,消除了可溶磷对水泥性能的
不良影响 ;多聚偏磷酸盐玻璃体是水泥的分散剂 ,
有利于提高水泥浆体的流动性、密实性 ,煅烧磷石
膏内部结构缺陷增加 ,提高了活性 ,硫酸盐激发效
应增强。因此显著地提高了硅酸盐水泥的早期和

后期强度。

参考文献：

- [1] Mehta P K, Brady J R. Utilization of phosphogypsum in portland cement industry[J]. Cem and Concr Res, 1977, 1(2): 92-96.
[2] 彭家惠. 磷石膏中可溶磷形态、分布及其性能影响机制的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 481-483.
[3] 潘群雄, 王路明, 徐风广, 等. 煅烧石膏激发粉煤灰水泥活性影响因素的探讨[J]. 水泥, 1997(1): 8-10.

The Apply Phosphogypsum as Retarder and Enhancing Agent for Cement

PAN Qun-xiong, ZHANG Chang-sen, XU Feng-guang

(Department of Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract Phosphogypsum is the industry byproduct of the wet process manufacturing phosphate acid. Because it contains soluble phosphates impurity, it couldn't be used directly. The experiment give that the phosphogypsum be applied in producing cement, when it be burnt in 730 °C. The results manifest that the phosphogypsum, which burnt in the high temperature, may eliminate the negative effect of the soluble phosphorous, and replace gypsum as a retarder for cement, and it have obvious enhancing effect. In the article, the strengthenmy principle is discussed also.

Keywords burnt phosphogypsum; application; retarder; enhanciny agent

(上接第 10 页)

绘制点),在完成频谱监测时的精度不能太高,设置要合理。另外,在数据的处理中还应该加入对数据的合理性分析以及对监测结果的辅助分析决

策,这样才能进一步提高监测部门的监测效率。该系统已在盐城市无线电监测站使用,实际效果比较理想。

参考文献：

- [1] 范逸之,陈立元. Visual Basic 与 RS-232 串行通信控制[M]. 北京:中国青年出版社,2002.
[2] 同志工作室. Visual Basic 6.0 API 函数开发实例[M]. 北京:人民邮电出版社,2001.

Developmental research of the appearance automatic control system of GPR4403 intensity of field

LIU Qi-ming, YUAN Jun

(Department of Computer Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract This paper introduced the exploitation elements and realization of the servomechanism system for the carry-home scout apparatus that make in England—GPR4403, which in common use in wireless manage department. It adopts VB serial communication to monitor and control the wireless frequency. It also designs the drawing method of the industrial apron string curve to move the copy of single image form and the realization technology of DB.

Keywords Serial Communication; Wireless frequency; MSCOMM; Curve Of Industrial Apron String