

磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的地质聚合反应资源化利用研究进展

林升鉴¹, 饶峰¹, 郑艳金², 李敬¹

1. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福建 福州 350116;
2. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350116

中图分类号: TD926.4+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0150-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.018

摘要 随着磷矿开采量的增大,磷矿固废的库存量也逐年增加,对自然环境造成了严重的危害。概述了磷尾矿、磷石膏和黄磷渣固废资源的利用现状,以及碱激发地质聚合反应机理,对比了碱激发地质聚合物混凝土和普通硅酸盐水泥混凝土,阐述了通过碱激发地质聚合反应资源化综合利用磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的现状。
关键词 碱激发;地质聚合反应;磷尾矿;磷石膏;黄磷渣

引言

磷矿石是生产磷肥、黄磷及磷化工产品的原料,是国家磷化工产业发展的重要基础。磷矿在选矿过程中会产生磷尾矿,磷化工在加工过程中会产生磷石膏和黄磷渣固废。随着磷矿资源的不断开发利用,磷尾矿、磷石膏和黄磷渣三种固废的库存量逐年增加。据统计截止至2020年,我国堆存磷尾矿约为12亿t,磷石膏约6亿t,黄磷渣约1亿t。大量的磷矿固废堆存造成巨大的环境危害和风险。而2020年我国磷尾矿、磷石膏和磷渣资源的综合利用率分别为17%、40%和50%^[1],仍有较大的提升空间。

2020年我国提出二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值,努力争取2060年实现碳中和的“双碳”目标,为固废资源的绿色利用明确了方向。水泥生产过程中会产生大量二氧化碳,与碳达峰和碳中和的“双碳”目标不符^[2],而生产地质聚合物可以减少约80%的二氧化碳排放^[3],对环境更加友好。地质聚合物作为一种替代普通硅酸盐水泥(OPC)的新型混凝土材料,具有更好的胶凝性能^[4],其原材料大多都来自于固体废弃物(例如冶炼炉渣和粉煤灰),成本低廉,可以实现以废治废的目标。但目前有关碱激发地质聚合反

应资源化利用磷矿固废的研究较少,对磷矿固废的资源化利用尚处在初级阶段,无法实现大规模资源化利用。

因此,本文系统地阐述了目前我国磷尾矿、磷石膏和黄磷渣通过碱激发地质聚合反应资源化利用的研究现状,为磷矿固废的大规模利用提供参考,为提高我国磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的综合利用率,解决其带来的环境问题,促进磷矿产业可持续发展总结经验,提供思路。

1 磷矿固废资源利用现状

我国磷矿石资源储量位于世界第二,约占全球总储量的17%^[5]。随着国民经济的快速发展,磷的需求量日益增加促使磷矿大规模开采,根据《中国矿产资源报告》,从2013年到2020年我国磷矿开采量如图1所示,仅2016年磷矿石产量就高达1.38亿t,占世界总产量的52.92%^[6]。磷尾矿是磷矿选矿过程中产生的固体废弃物,磷石膏和磷渣是磷化工产品生产过程中产生的固体废弃物。据报道,每生产1t的磷精矿,将产生0.44t的磷尾矿^[7],我国每年约产生1000万t磷尾矿^[8]。每生产1t磷酸,大约产生4.5~5.0t磷石膏,我国每年约产生7500万t磷石膏^[9]。每生产1t

收稿日期:2021-07-21

作者简介:林升鉴(1998-),男,福建福州人,硕士研究生,从事尾矿综合利用研究,E-mail:lsj1171@163.com。

通信作者:饶峰(1982-),男,湖南平江人,教授,博士生导师,主要从事固废综合治理、氧化矿浮选和黏土矿物材料等研究,E-mail:fengrao@fzu.edu.cn。

黄磷,大约产生 8~10 t 黄磷渣,每年黄磷渣产量将超过 700 万 t^[10]。

磷尾矿的主要矿物成分是白云石,还有少量的氟磷灰石和石英。磷石膏通常以二水硫酸钙为主。黄磷渣的主要成分是氧化钙和石英。大量的磷尾矿、磷石膏和黄磷渣堆积不仅占用了土地资源,而且其中含有氟和磷等有害元素会造成土壤和水资源污染^[11],对生态环境产生危害。

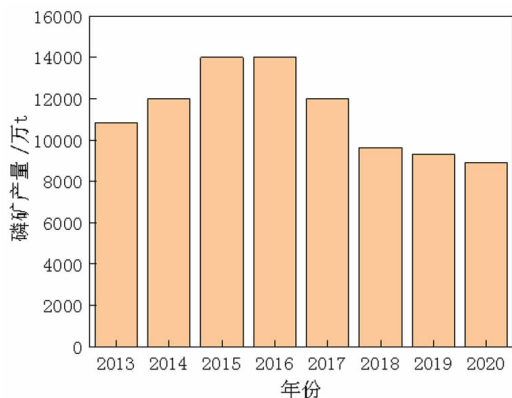


图1 2013—2020年磷矿石产量

Fig. 1 Output of phosphate rock from 2013 to 2020

目前对磷尾矿、磷石膏和黄磷渣主要的利用途径有:

(1) 充填矿山采空区。利用磷尾矿、磷石膏和黄磷渣充填矿山采空区,既能减少堆存占用的土地又能防止采空区坍塌,且对磷矿固废的需求量大,是最直接有效的利用方法之一。

(2) 生产建筑材料。磷尾矿、磷石膏和黄磷渣可以代替一部分生产水泥以及建筑用砖的原材料,还可以用于生产新型的保温板、微晶玻璃和陶瓷等建材。

(3) 生产肥料。磷尾矿和磷石膏中的磷、镁和铁等元素是许多植被生长的必需元素,磷渣中硅和钙元素含量较高,可以作为硅肥增加农作物茎秆的强度。除此以外,还可以通过磷尾矿再选,实现有价元素(磷、镁和钙等)的回收利用。

虽然磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的利用方式有很多,但我国对磷矿固废的综合利用率与国外矿业发达国家相比还有一定差距。与目前常见的利用方式相比,碱激发地质聚合反应综合利用磷矿固废是一种可持续发展的新方法,能够以低成本和环境友好的方式处理磷尾矿、磷石膏和黄磷渣,既能使其变废为宝,提高磷矿固废的综合利用率,又能减少对环境的污染,避免占用宝贵的土地资源。面对全球磷矿资源稀缺性日渐显现的挑战和越来越高的环保要求,把磷尾矿、磷石膏和黄磷渣当作一种二次资源进行更为合理、有效、清洁的利

用至关重要。

2 碱激发地质聚合反应

地质聚合物是通过碱激发具有活性的铝硅酸盐矿物形成的一种具有三维非晶态结构的铝硅酸盐材料,其反应过程称做碱激发地质聚合反应,包括铝硅酸盐矿物的溶解,地质聚合物凝胶的形成和地质聚合物的固结^[3]。合成地质聚合物需要有两种材料:一是具有活性的硅铝酸盐固体,如高炉渣、粉煤灰、偏高岭土和赤泥等;二是碱性材料,如硅酸钠、氢氧化钠、硅酸钾、氢氧化钾和碳酸钠等^[12],工业上常用的材料有石膏、石灰和水泥熟料等。通常,将硅铝酸盐固体作为黏结剂,碱性溶液作为活化剂,二者反应时,就会形成地质聚合物^[13]。如图2所示,在碱性环境下,铝硅酸盐固体溶解形成硅氧四面体和铝氧四面体单体,这些四面体单体末端的羟基相遇时,通过共享一个氧原子释放出一个水分子重组为低聚物,为保持该结构电中性,Na⁺进入结构体的空隙间平衡电荷,然后聚合形成N-A-S-H或N-S-H结构的网状凝胶,并最终固化为地质聚合物。

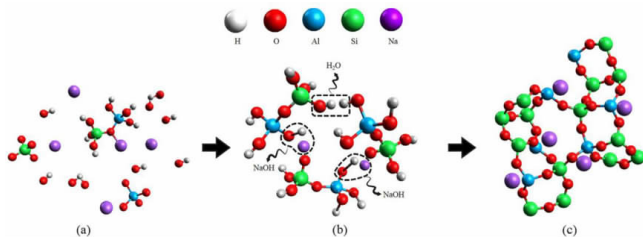


图2 地质聚合反应示意图:(a) 硅铝酸盐重组;(b) 低聚物缩合形成凝胶;(c) 聚合

Fig. 2 Schematic illustration of geopolymerization process: (a) reorganization of aluminosilicate; (b) gel formation from oligomers condensation; (c) polymerization

原材料的属性和加工过程决定了地质聚合物的结构和性能,主要包括机械性能、抗腐蚀性能和固定有害金属元素的性能等。Ping等^[15]以粉煤灰和偏高岭土为原料,硅酸钠和氢氧化钠组合溶液为碱激发剂制备地质聚合物,将其与普通硅酸盐水泥进行了比较,结果表明,在20℃下固化28 d后地质聚合物和普通硅酸盐水泥的抗压强度分别约为69 MPa和46 MPa,且地质聚合物的抗酸腐蚀性能约为普通硅酸盐水泥的5倍。Wan等^[16]通过硅酸钠激发尾矿与偏高岭土的混合物制备尾矿地质聚合物,采用毒性特征浸出法对样品中铅的浸出进行了研究,结果表明:当Pb(NO₃)₂添加量小于5%时,超过99.5%的铅被固定在胶凝材料中,渗滤液中的铅浓度小于5 mg/L。Atis等^[17]采用标准砂、粉煤灰和氢氧化钠制备了粉煤灰地质聚合物,发

现砂浆混合物经 14% 氢氧化钠激发,在 115 °C 下养护 24 h 后,粉煤灰地质聚合物的抗压强度可达 120 MPa。Rashad 等^[18]以偏高岭土和粉煤灰两种不同类型的铝硅酸盐材料为原料,硅酸钠为碱激发剂,制备了地质聚合物,发现地质聚合物的抗压强度比普通硅酸盐水泥要高 83.87% ~ 115%,且具有更高的耐火性。

地质聚合物具有较好的力学性能,并且是一种对环境友好的胶凝材料,可作为普通硅酸盐水泥的代替品,在不同领域得到应用。目前普遍使用的胶凝材料是水泥,不仅成本较高,而且对生态环境产生了不良影响,不符合可持续发展的理念要求。然而利用碱激发地质聚合反应利用磷尾矿和磷渣等固体废弃物既可以减少水泥生产过程中的温室气体排放和自然资源消耗,还可以大量消纳这些固体废弃物,减少堆存带来的问题。

3 磷矿固废的地聚反应资源化利用

碱激发地质聚合材料是一种新型胶凝材料,具有较低的渗透性、较低的收缩率和良好的耐腐蚀能力,通过地质聚合反应资源化利用磷矿固废是一种成本低廉、且具有广泛应用前景的途径。

3.1 胶结充填

在矿山开采过程中将固废配成充填浆料回填到矿山采空区中,形成稳固的充填体,这种采矿方法称为充填采矿法。目前采用充填法开采的矿山最常采用胶结充填工艺^[19],即将尾矿与胶凝材料混合制成充填材料。胶结充填能够有效利用矿山固体废弃物,提高矿石回收率,对建设生态矿山、安全生产和固废利用等都有积极的作用,符合绿色开采和矿山生态文明建设的发展战略^[20]。但胶结充填大规模应用的一个难点是成本过高。胶结充填的成本可占有采矿成本的 20%,其中水泥成本可占胶结充填成本的约 75%^[21]。因此,胶结充填研究的一个主要方向是降低水泥的成本,一个可行的方法就是利用碱激发地质聚合反应固结充填浆料。

3.1.1 磷尾矿充填

尾矿充填采空区是磷尾矿利用最直接有效的措施之一,约占磷尾矿资源化利用的 53%^[1]。随着充填技术的不断发展,碱激发地质聚合物混凝土已经能够替代或部分替代普通硅酸盐混凝土作为胶结剂。吴洁等人^[22]在 600 °C 下将磷尾矿进行碱热活化处理 2 h,通过加入高炉矿渣制备地质聚合物,结果表明,碱热活化处理提高了磷尾矿的活性,添加高炉矿渣的磷尾矿地质聚合物产生了更多的 C - (A) - S - H 凝胶。刘

冬梅等人^[23]利用水玻璃和无水硫酸钠为激发剂,研究了生石灰掺量对磷尾矿胶结充填体性能的影响,当生石灰用量从 5% 增加到 15% 时,抗压强度随之增加,且泌水率几乎为零。

利用磷尾矿、碱激发剂和活性材料制备胶结充填材料,不仅可以消纳大量磷尾矿和固废,而且显著降低了充填成本。值得注意的是,磷尾矿中含有相当多的污染物,如硫酸盐、氟化物和重金属等,这些污染物可能会渗出并进入地下水中。当磷尾矿用于采空区充填时,通常需要对充填体进行浸出试验,以评估环境风险。

3.1.2 磷石膏充填

磷石膏在胶结充填过程中,可以与磷尾矿一样作为充填骨料,也可以作为胶结剂使用。Shi 等人^[24]在磷石膏胶结充填浆料中加入改性石英砂,可以有效地改善磷石膏胶结充填过程中的磷酸盐污染。Li 等人^[25]以氢氧化钠作为激发剂,磷石膏为骨料,石灰和矿渣粉等固体废弃物为辅料制备磷石膏基充填材料,充填体的水化产物中形成大量的钙矾石和磷酸钙。Zhang 等人^[26]研究了磷石膏对胶结充填体的影响,试验结果表明,磷石膏降低了胶结充填体的孔隙率,促进早期钙矾石的生成,提高胶结充填体的力学性能。Xue 等人^[27]将半水磷石膏和磷渣制成充填体的胶凝材料,抗压强度达到 1.15 ~ 3.32 MPa,随着半水磷石膏含量和质量分数的增加,胶结充填料浆的抗压强度增加。Chen 等人^[28]利用磷石膏和磷尾矿制备胶结充填浆料,固化 7 d 和 28 d 后最高抗压强度小于 1.0 MPa,并产生大量 CO₂ 和 SO₂,在加入高炉矿渣后 7 d 和 28 d 抗压强度分别提升至 2.7 MPa 和 4.4 MPa,但会产生 H₂S 等气体。Jiang 等人^[29]在半水磷石膏中掺入 1.0% 生石灰制备低成本充填黏结剂,3d 的抗压强度可以达到 16.0 MPa,掺入 0 ~ 80% 磷尾矿固化 3 d 后强度大于 2.8 MPa,掺入 160% 的磷尾矿固化 28d 后强度大于 1.5 MPa。Zhou 等人^[30]发现磷石膏用作充填骨料时,磷石膏中的大部分磷酸盐会被磷石膏固定,其余的溶解态磷酸盐可以通过水化过程在回填物中进一步固化,但这些溶解态磷酸盐可能会影响充填体的机械性能。Li 等人^[31]利用干湿循环法对磷石膏胶结充填体的耐久性进行了研究,发现酸性溶液中的 H⁺会破坏充填体,盐溶液中的负离子使 C - S - H 凝胶产生微裂纹和水化产物的弱化导致强度降低。

磷石膏作为充填骨料时,可以改善充填体的力学性能,但当其作为胶结剂时表现出较低的胶凝性能,通常需要掺入水泥或其它胶凝材料提高充填体的力学性能。表 1 中列出磷石膏中的磷类和氟类等杂质对充填

体性能及环境的影响。同时在碱性环境下磷石膏形成

充填浆料过程中会产生大量有害气体,如何在保证充

填体性能的情况下解决或减少有害气体的产生仍然需

要进行相关研究。

表 1 磷石膏的杂质种类、存在形式及危害^[9]

Table 1 Types, existing forms and hazards of impurities in phosphogypsum^[9]

杂质种类	存在形式	危害
磷类	H ₃ PO ₄ 、H ₂ PO ₄ ⁻ 、HPO ₄ ²⁻ 、共晶磷(CaHPO ₄ · H ₂ O)、磷酸络合物、未分解的磷灰石	水化预处理时,阻碍磷石膏水化,导致产品结构疏松,强度降低
氟类	F ⁻ 、CaF ₂ 、SiF ₆ ²⁻ 、NaAlF ₆ 、CaSiF ₆	可溶氟有促凝作用,当其质量分数超过 0.3% 时,会导致水化产物晶体粗化,结构疏松,强度减小
有机物类	固有的有机物、加入的有机添加剂(乙二醇甲醚乙酸酯、3-甲氧基正戊烷等)	加大磷石膏作为建材用途时的需水量,导致制品结构疏松,强度降低
其它	Na ⁺ 、K ⁺ 、硅、金属与磷酸盐形成的络合物、放射性元素(砷、氢、钍、汞、铅等)	钠、钾类碱金属盐使干燥后的石膏制品表面析晶;放射性元素对环境破坏大

3.2 建筑材料

随着我国基建行业的发展,一些地区出现建筑材料紧缺的问题,利用磷矿固废制作建筑材料既解决了建材紧缺,又避免了开山采石和固废堆存。磷矿固废可以用于生产水泥,也可以用于生产保温材料、玻璃、陶瓷建材等,但其经济附加值较低,利用量有限。通过碱激发地质聚合反应利用磷矿固废生产新型建筑材料,可以降低生产成本,提高其经济附加值,从而实现固废资源的二次利用。

3.2.1 磷尾矿水泥

利用磷尾矿生产建筑材料是磷尾矿资源综合利用的一个重要途径,约占磷尾矿利用总量的 43%^[1]。通过碱激发地质聚合反应利用磷尾矿制备磷尾矿水泥,不仅可以降低水泥成本,而且可以减少现有磷尾矿的堆存量。

Zheng 等人^[32]研究了磷尾矿对硅酸盐水泥水化性能和体积稳定性的影响,结果表明,磷尾矿主要通过稀释效应导致硬化水泥浆体孔隙率增加和延长水泥凝结时间,磷尾矿中的白云石在碱性环境下去白云石化会导致轻微膨胀,但对强度影响不明显。李家劲等人^[33]推算出用 6.9% 磷尾矿,配以 89.3% 水泥、2.3% 硅灰、0.5% 减水剂、0.5% 硬脂酸钙、0.5% 硅酸钠、水灰比为 0.42 制备泡沫混凝土,其抗压强度可达 A3.5B05 级。将磷尾矿用作碱激发水泥原料不仅利用效率高,而且制成的混凝土力学性能好。

3.2.2 磷石膏免烧砖

在建材行业,制备免烧砖是磷石膏综合利用的有效途径之一。传统制砖方法通常需要经过高温煅烧,

而通过碱激发地质聚合反应制砖不需要经过煅烧。赵士豪等^[34]以硅酸钠作为碱激发剂,将磷石膏、矿渣、钢渣、水泥和黄砂混合,通过碱激发地质聚合反应制成免烧砖,在 40 ℃ 下养护 8 h 后置于室温下继续养护,28 d 后抗压强度超过 25 MPa。磷石膏中的氟和铅等有害元素经过地质聚合反应后都被固定在免烧砖内。郭小雨等^[35]以磷石膏为主要原料,水泥、矿渣微粉、粉煤灰及硅灰作为胶凝材料制备地质聚合物,经自然养护形成符合环保要求的磷石膏免烧砖。

磷石膏免烧砖可用于道路交通、市政建设和建筑工程等领域,解决磷石膏难于处置和污染环境的问题。磷石膏除用于制备免烧砖外,还可以用于制备石膏板、石膏粉和石膏砌块。

3.2.3 黄磷渣水泥

黄磷渣在水泥混凝土行业中的主要用途之一是作为混合材料生产黄磷渣水泥。黄磷渣是具有活性的硅铝酸盐固体材料,主要为非晶态结构。黄磷渣中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 在 Ca(OH)₂ 作用下可以生成 C-S-H 和 C-A-S-H,形成稳定的凝胶结构,从而表现出良好的水硬性。因此,黄磷渣可以取代部分水泥熟料生产黄磷渣硅酸盐水泥。黄磷渣作为掺合料生产黄磷渣硅酸盐水泥,不仅可以减少黄磷渣的堆存量,降低对环境的污染,还能改善水泥混凝土的力学性能。

Allahverdi 等人^[36]利用磷渣、水泥、硫酸钠和硬石膏制备高磷渣水泥,发现在 65 ℃ 的水热养护下能够促进地质聚合反应进行,获得较高的抗压强度。张敏等人^[37]发现,磷渣的掺入有利于提高水泥胶砂试件的抗压强度,且磷渣掺量为 20% 时,试件抗压强度最高。Yang 等人^[38]研究了添加磷渣对所设计的超高性能混凝土性能的影响,结果表明,随着磷渣地质聚合反应的

进行,生成的水化产物可以填充大量大孔隙,使混凝土长期强度增加。Wang 等人^[39]认为磷渣早期的缓凝作用阻碍了 C-S-H 凝胶的生成,磷渣地质聚合反应主要发生在水泥浆体中氢氧化钙的含量被消耗掉一半以上后,能产生大量的 C-S-H 凝胶。

行业标准规定普通硅酸盐水泥中黄磷渣的最大掺量为 20%,当黄磷渣掺入量大于 20% 时,黄磷渣中的磷和氟的存在就会使水泥混凝土凝结时间延长,降低早期强度。但在反应中后期,水泥熟料的水化产物氢氧化钙碱激发黄磷渣,发生地质聚合反应,生成大量 C-S-H 凝胶,从而使微观结构更加致密,提高了黄磷渣水泥混凝土的强度。

黄磷渣作为水泥混凝土混合料时,可以大幅度提高磷渣混凝土的胶凝性能,但水泥浆料提供的碱性环境对磷渣的激发效果较差,需要激发其活性。目前对黄磷渣的活性进行激发的方式有 3 种:一是添加碱性物质如氢氧化钠和硅酸钠等;二是通过机械活化法,增大黄磷渣的接触面积;三是化学活化和机械活化的结合。

3.3 胶凝材料

胶凝材料是指在物理和化学作用下,能够从浆体变成固体,并能胶结其它物料,形成具有一定力学性能的材料。在三种磷矿固废中,黄磷渣主要是作为胶凝材料,通过碱激发地质聚合反应制备地质聚合物混凝土。黄磷渣在碱激发剂作用下能够生成 C-(A)-S-H 凝胶,但黄磷渣中 Al_2O_3 含量较低,只能生成少量的 C-A-S-H 凝胶,影响黄磷渣基地质聚合物的力学性能。

刘方华^[40]利用磷渣、 $Ca(OH)_2$ 和石膏制备地质聚合物,发现在 $Ca(OH)_2$ 激发作用下磷渣能较好地发挥潜在活性,在 $Ca(OH)_2$ 和石膏的共同激发作用下磷渣能提前发挥潜在活性,提高其水化程度。Maghsoodloord 等人^[41]研究了不同养护条件对磷渣基地质聚合物的影响效果,发现地质聚合物结构和抗压强度主要取决于养护环境的湿度。张建辉^[42]等人将磷渣和矿渣按质量比 7:2,掺入 10% 碱性水泥或 4% $Ca(OH)_2$ 制备碱激发磷渣基地质聚合物,蒸汽养护后抗压强度分别达 46.0 和 43.3 MPa。廖国燕^[43]等发现 NaOH 和 CaO 作为碱激发剂时黄磷渣的活性有较大提高,发生水化反应形成具有胶凝性能的水化硅酸钙。

目前制备黄磷渣基地质聚合物使用的碱激发剂通常是硅酸钠和氢氧化钠等,但这类碱性材料成本较高,限制了黄磷渣的应用,因此寻找碱性废弃材料激发黄磷渣活性制备地质聚合物,从而降低成本将是未来的发展方向之一。

4 展望

磷矿开采加工产生的大量磷尾矿、磷石膏和黄磷渣,很容易对自然环境造成破坏,然而磷矿固废资源化利用又因技术问题无法大规模应用,因此本文提出通过碱激发地质聚合反应来消耗大量的磷矿固废,这不仅大幅度降低处理成本,还可以解决磷矿固废带来的环境问题,这也将是地质聚合物的一个重要应用方向。结合国内外研究,未来磷矿固废地质聚合物材料的研究趋势概括为以下几个方面:

(1)地质聚合物混凝土具有比水泥混凝土更优的力学性能,且成本更低,二氧化碳排放更少,对环境更加友好。因此可以利用碱激发地质聚合物混凝土代替普通硅酸盐水泥混凝土,解决磷矿化工产品生产过程中产生的固废堆存问题。

(2)磷矿固废在利用过程中可能会出现有害元素渗出、延缓水化过程和产生有害气体等问题。有待进一步的技术创新,在确保地质聚合物安全性能的情况下,能进行磷矿固废的资源化利用。

(3)寻找具有碱性废弃材料作为碱激发剂,目前制备地质聚合物的原材料除碱激发剂外大多都属于工业废弃物,全固废制备地质聚合物是研究的重要趋势。

参考文献:

- [1] 刘志强,郝梓国,刘恋,等.我国尾矿综合利用研究现状及建议[J].地质论评,2016(5):1277-1282.
- [2] 周亚敏.以碳达峰与碳中和目标促我国产业链转型升级[J].中国发展观察,2021(Z1):56-58.
- [3] RAO F, LIU Q. Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2015, 36(6): 399-409.
- [4] YHM AMRAN, R ALYOUSEF, H ALABDULJABBAR, et al. Clean production and properties of geopolymer concrete: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020,251: 119679.
- [5] 李鹏毅,张冬冬,宁平,等.磷尾矿资源化利用研究[J].化工矿物与加工,2019,48(2):66-70.
- [6] 张汉泉,周峰,许鑫,等.中国磷矿开发利用现状[J].武汉工程大学学报,2020,42(2):159-164.
- [7] 周倩倩,周克清.磷尾矿资源综合利用现状研究[J].化工矿物与加工,2018,47(9):67-70.
- [8] 尹丽文.中国磷矿资源分布及开发建议[J].资源与人居环境,2009(10):26-27.
- [9] 朱志伟,何东升,陈飞,等.磷石膏预处理与综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):19-25.
- [10] 张汉泉,许鑫,胡超杰,等.磷化工固体废弃物综合利用技术现状[J].中国矿业,2021,30(4):50-55+63.
- [11] K GNANDI, MHR BOROON, P EDORH. The geochemical characterization of mine effluents from the phosphorite processing plant of kpémé (southern togo)[J]. Mine Water and the Environment, 2009, 28(1): 65-73.

- [12] Zhang Z, Provis JL, Reid A, et al. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction [J]. Construction and Building Materials, 2014, 56(5): 113–127.
- [13] A GHARZOUNI, E JOUSSEIN, B SAMET, et al. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation [J]. Journal of Non – Crystalline Solids, 2015, 410(5): 127–134.
- [14] SINGH NB, MIDDENDORF B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview [J]. Construction and Building Materials, 2020, 237(5): 117455.
- [15] DUAN P, YAN C, ZHOU W, et al. An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash – metakaolin geopolymer after heat and acid exposure [J]. Materials & Design, 2015, 74(6): 125–137.
- [16] WAN Q, RAO F, SONG S, et al. Chemical forms of lead immobilization in alkali – activated binders based on mine tailings [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 92: 198–204.
- [17] ATIŞ CD, GÖRÜR EB, KARAHAN O, et al. Very high strength (120MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration [J]. Construction and Building Materials, 2015, 96(5): 673–678.
- [18] RASHAD AM. Insulating and fire – resistant behaviour of metakaolin and fly ash geopolymer mortars [J]. Construction Materials, 2019, 172(1): 34–77.
- [19] 李夕兵, 刘冰. 硬岩矿山充填开采现状评述与探索 [J]. 黄金科学技术, 2018, 26(4): 492–502.
- [20] 刘建功, 王翰秋, 赵家巍. 煤矿固体充填采煤技术发展回顾与展望 [J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(9): 27–38.
- [21] EDRAKI M, BAUMGARTL T, MANLAPIG E, et al. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 411–420.
- [22] 吴洁, 饶峰, 印万忠. 通过地质聚合反应共同固结磷矿浮选尾矿与炉渣 [J]. 金属矿山, 2020(8): 216–220.
- [23] 刘冬梅, 刘玉娇, 彭艳周, 等. 固硫灰基磷尾矿充填体的性能及浸出液水质 [J]. 非金属矿, 2020, 43(4): 11–15.
- [24] SHI Y, CHENG L, TAO M, et al. Using modified quartz sand for phosphate pollution control in cemented phosphogypsum (PG) backfill [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 283(3): 124652.
- [25] LI M, CHEN Z. Strength Properties of Phosphogypsum Based Composite Filling Materials [C]. In Chinese Materials Conference. Springer, Singapore, 2017.
- [26] ZHANG S, ZHAO Y, DING H, ET AL. Recycling flue gas desulfurisation gypsum and phosphogypsum for cemented paste backfill and its acid resistance [J]. Construction and Building Materials, 2021, 275(5): 122170.
- [27] XUE X, KE Y, KANG Q, et al. Cost – effective treatment of hemihydrate phosphogypsum and phosphorous slag as cemented paste backfill material for underground mine [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019, 2019: 1–11.
- [28] CHEN Q, ZHANG Q, FOURIE A, et al. Utilization of phosphogypsum and phosphate tailings for cemented paste backfill [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 201(5): 19–27.
- [29] JIANG G, WU A, WANG Y, et al. Low cost and high efficiency utilization of hemihydrate phosphogypsum: Used as binder to prepare filling material [J]. Construction and Building Materials, 2018, 167: 263–270.
- [30] ZHOU S, LI X, ZHOU Y, et al. Effect of phosphorus on the properties of phosphogypsum – based cemented backfill [J]. Journal of hazardous materials, 2020, 399(5): 122993.
- [31] LI X, ZHOU S, ZHOU Y, et al. Durability Evaluation of Phosphogypsum – Based Cemented Backfill Through Drying – Wetting Cycles [J]. Minerals, 2019, 9(5): 321.
- [32] ZHENG K, ZHOU J, GBOZEE M. Influences of phosphate tailings on hydration and properties of Portland cement [J]. Construction and Building Materials, 2015, 98(5): 593–601.
- [33] 李家劲, 向兴, 尹亚, 等. 以磷尾矿作为填料制备泡沫混凝土的研究 [J]. 混凝土, 2016(12): 151–153.
- [34] 赵士豪, 王桂明, 孙涛, 等. 过硫磷石膏水泥砌墙用免烧砖的制备及养护制度研究 [J]. 建材世界, 2017, 38(2): 18–21.
- [35] 郭小雨, 樊传刚, 裴立宅, 等. 磷石膏免烧砖的性能及其重金属离子固定研究 [J]. 新型建筑材料, 2020, 47(10): 127–131 + 152.
- [36] ALLAHVERDI A, PILEHVAR S, MAHINROOSTA M. Influence of curing conditions on the mechanical and physical properties of chemically – activated phosphorous slag cement [J]. Powder Technology, 2016, 288: 132–139.
- [37] 张敏, 马倩敏, 郭荣鑫, 等. 磷渣 – 水泥复合及碱磷渣胶凝材料力学性能试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 281(2): 46–52 + 71.
- [38] YANG R, YU R, SHUI Z, et al. Low carbon design of an Ultra – High Performance Concrete (UHPC) incorporating phosphorous slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 240: 118157.
- [39] WANG L, GUO F, LIN Y, et al. Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C – S – H structure, long – term hydration heat and volume deformation of cement – based materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 250(5): 118807.
- [40] 刘方华. 碱激发磷矿渣复合胶凝材料的水化特性 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5): 1038–1045.
- [41] MACHSOODLOORAD H, HAMIDREZA K, ALI A. Alkali – activated phosphorous slag performance under different curing conditions: Compressive strength, hydration products, and microstructure [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30(1): 04017253.
- [42] 张建辉, 赵嘉鑫, 陈继才, 等. 碱激发磷渣基胶凝材料的性能及微观结构分析 [J]. 硅酸盐通报, 2019, 276(9): 297–303.
- [43] 廖国燕, 李夕兵, 赵国彦. 黄磷渣充填胶凝材料激发剂的选择与优化 [J]. 金属矿山, 2010(3): 17–19 + 99.

Research Progress on Resource Utilization of Phosphorus Tailings, Phosphogypsum and Yellow Phosphorous Slag by Geological Polymerization

LIN Shengjian¹, RAO Feng¹, ZHENG Yanjin², LI Jing¹

1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China

Abstract: With the increase of phosphate rock mining, the inventory of phosphate rock solid waste is also increasing year by year, which has caused serious harm to the natural environment. This paper summarizes the utilization status of phosphorus tailings, phosphogypsum and yellow phosphorus slag solid waste resources and the mechanism of alkali stimulated geological polymerization, compares alkali stimulated geological polymer concrete and ordinary portland cement concrete, and expounds the current situation of resource comprehensive utilization of phosphorus tailings, phosphogypsum and yellow phosphorus slag through alkali stimulated geological polymerization.

Key words: alkali excitation; geological polymerization; phosphorus tailings; phosphogypsum; yellow phosphorous slag

引用格式: 林升鉴, 饶峰, 郑艳金, 李敬. 磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的地质聚合反应资源化利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 150–156.

Lin SJ, Rao F, Zheng YJ and Li J. Research progress on resource utilization of phosphorus tailings, phosphogypsum and yellow phosphorous slag by geological polymerization [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 150–156.