

磷石膏热处理制备免烧建材

李明东, 付得进, 勾碧波, 王家伟, 王海峰

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室,
贵州 贵阳 550025)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。磷石膏排放量大, 利用率低, 资源化利用迫在眉睫。该研究以磷石膏为原料, 经过激发预处理的磷石膏在不同温度下热处理, 研究热处理温度对磷石膏的物相和微观结构, 以及将其制备成免烧建材样品后的抗压强度、物相、微观结构的影响规律。结果表明, 随着热处理温度的升高, 二水石膏晶体结晶度增加, 晶型发生转变, 经过 80 °C 热处理后的二水石膏晶粒致密, 并且部分转变为半水石膏, 由半水石膏水化重结晶生成的二水石膏对空隙进行填充, 形成了结构致密, 晶体相互粘合的内部微观结构, 大大提高了免烧建材的抗压强度。免烧样品(磷石膏与水泥质量比为 4:1)养护 7 d 和 28 d 抗压强度达到 36.45 MPa 和 38.12 MPa, 并且浸水 24 h 的样品仍能保持 21.03 MPa 的抗压强度。

关键词: 陶瓷及复合材料; 磷石膏; 热处理; 抗压强度; 高掺量

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.004

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0023-07

引用格式: 李明东, 付得进, 勾碧波, 等. 磷石膏热处理制备免烧建材[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 23-29.

LI Mingdong, FU Dejin, GOU Bibo, et al. Preparation of no burning building materials by phosphogypsum heat treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 23-29.

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的副产物, 每生产 1 t 磷酸大约产生 4~5 t 磷石膏, 目前我国堆放量已经达到 5 亿 t。磷石膏含有磷、氟等有害杂质, 对土壤、水和大气产生了直接或间接的污染和危害, 因此磷石膏的资源化利用成为磷肥工业的首要任务^[1-2]。我国现有的磷石膏综合处理主要在水泥缓凝剂、石膏板、石膏砖、建筑石膏粉和土壤调理剂等方面, 磷石膏应用在建筑材料方面是一个很好的利用方向, 这是因为天然石膏本身就是传统的建筑材料, 两者二水石膏的含量不相上下。由于现有的黏土砖耗用大量耕地而被国家明令限制, 而免烧砖具有生产工艺简单、投资少见效快、经济环保的特点, 也符合我国的经济发展政策, 因而以磷石膏为原材料在免烧建材应用方向进行研究意义重大^[3-4]。目前单一的磷

石膏水泥混合体系制备高掺量、高抗压强度的磷石膏免烧砖技术仍未成熟, 也没有提及免烧转制品的抗水侵蚀能力, 有待进一步研究^[5-6]。本课题组^[7-8]研究碱激发预处理后的磷石膏制备免烧建材, 所制备的免烧建材保养 7 d、28 d 和浸水后的抗压强度均明显提高, 分别为 13.79、18.22 和 11.44 MPa, 微观形貌显示硫酸钙颗粒间没有明显边界, 几乎融为一体, 致密度极高, 对材料强度的增加十分有利。本实验以激发预处理的磷石膏在不同温度热处理后制得免烧建材, 研究其抗压强度的变化规律, 并对热处理后的磷石膏以及养护后的建材样品做物相和形貌检测, 为高掺量磷石膏免烧建材提高抗压强度提供工艺参数和机理分析, 从而为磷石膏的资源化利用提供一定的基础。

收稿日期: 2022-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(51764006、51764012); 贵州省科学合作计划项目([2016]5302、[2017]5788、[2018]5781、[2019]1411、[2019]2841)

作者简介: 李明东(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源综合利用。

通信作者: 王海峰(1978-), 男, 副教授, 研究方向为矿产资源综合利用。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为磷石膏、水泥和激发剂，磷石膏取自贵州某磷化工厂，水泥取自某企业 425 水泥，激发剂为自行研发的复合配方，主要成分为氢氧化钠、石灰、氧化镁、二苯磺酸钠。磷石膏的化学成分见表 1，XRD 和 SEM 图像见图 1、2。

表 1 磷石膏主要化学成分/%

Table 1 The main chemical components of phosphogypsum

SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
47.01	32.21	0.45	0.23	0.34	8.28

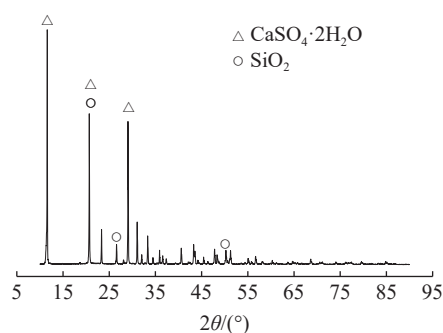


图 1 磷石膏的 XRD

Fig.1 XRD pattern of phosphogypsum

由图 1 和表 1 中可总结出，磷石膏主要晶相为二水石膏，此外二氧化硅的含量为 8.2%，其含量相对较高，而 MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等含量相对较低，属于高质量的磷石膏原料。观察图 2 磷石膏的 SEM 图像可知，磷石膏晶体以板状晶体为主，呈四边形或菱形，磷石膏晶体分布相对扩散，空隙较大，这与纯硫酸钙针状晶须有很大区别。

1.2 实验过程

称取 100 g 磷石膏原料放入烧杯中，加入 100 mL 水和 200 mL 激发剂混合搅拌均匀，加入 NaOH 调节混合液 pH 值至 11，静置激发 24 h。将激发后的磷石膏过滤后，采用不同的温度进行热处理，得到的干料与水泥按比例混合（质量比为 4:1），加入适量的水均匀搅拌，然后用模具和压力试验机压制成型，高度为 1.5 cm 的圆柱生坯，自然晾干 24 h。将制作好的生坯放入恒温恒湿的养护箱中，分别养护 7 d 和 28 d，记为 P₇ 和 P₂₈，得到磷石膏免烧建材样品，最后对其物相，形貌以及抗压强度进行检测。

将部分养护 28 d 的样品放入水中浸泡 24 h，记为 P_w，同样进行检测。为保证实验的准确性，每个条件做 5 组平行样，结果取平均值，实验流程见图 3。

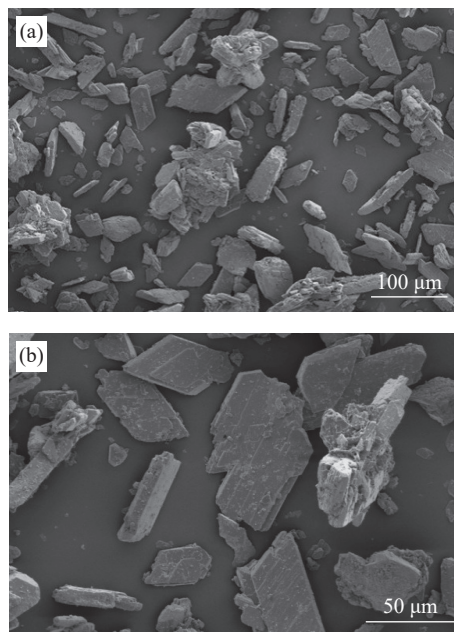


图 2 不同放大倍数下的磷石膏 SEM (a-200times, b-500times)

Fig.2 SEM of phosphogypsum at different magnification (a-200, b-500)

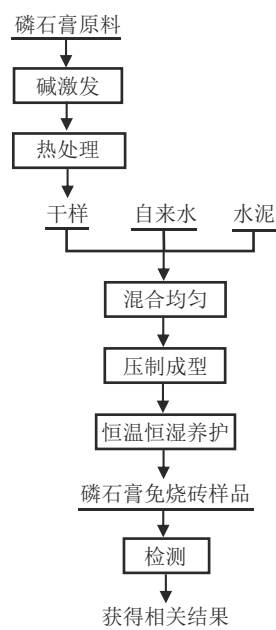


图 3 实验流程

Fig.3 Test flow chart

1.3 物理化学性能检测与表征

抗压强度按照标准砌墙砖实验方法 GB/T

2542-2012 进行测试。采用 D8 ADVANCE 衍射分析仪进行物相鉴定，采用 SU8020 扫描电镜进行微观结构的分析。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对激发后样品的物相和形貌的影响

激发后的磷石膏在不同热处理温度下的物相和微观结构见图 4、5。

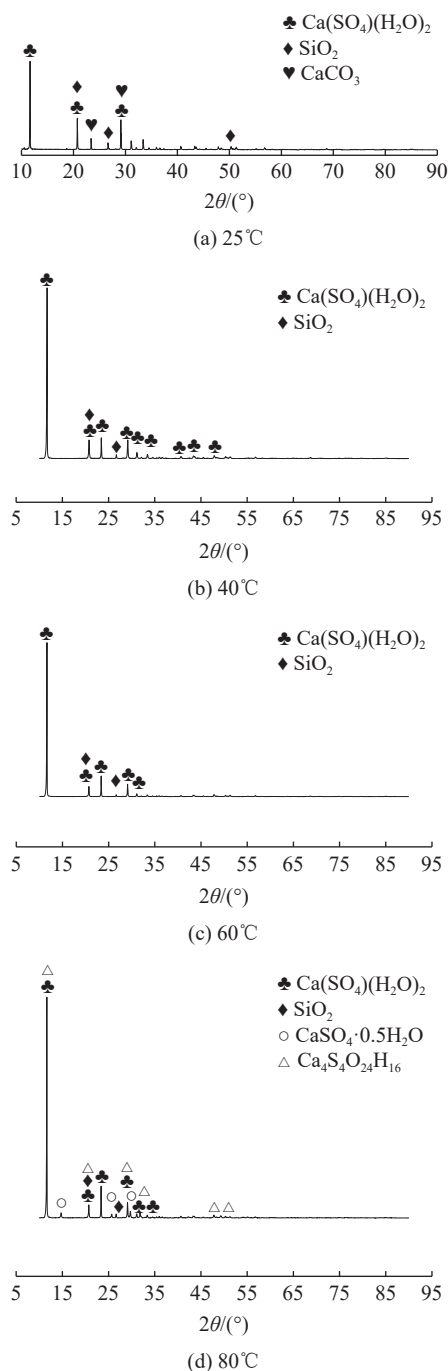


图4 激发后的磷石膏在不同热处理温度下的 XRD
Fig.4 XRD patterns of activated phosphogypsum at different heat treatment temperatures

通过对 XRD 图谱 (a) 与磷石膏原料图谱比较，可以明显的看出激发后的磷石膏主要成分没有发生变化，仍然是二水石膏和二氧化硅，但是结构上存在差异，各峰值的相对强弱明显不同，也就是各晶面的发育程度和晶体的结晶度有很大差别，尤其是第一强峰相比激发前变化较大，激发使二水石膏的结晶度增加。在热处理温度为 60 °C 之前，随着激发后热处理温度的升高，二水石膏的第一强峰逐渐变高，晶体结晶度增加，对后续胶凝材料的抗压强度有利。当温度达到 80 °C 时，二水石膏的第一强峰降低，结晶度下降，这是由于部分二水石膏向半水石膏转变，并且生成二水石膏的同素异构体 $\text{Ca}_4\text{S}_4\text{O}_{24}\text{H}_{16}$ 。热处理温度继续增加到 100 °C 时第一强峰继续增加，但出现了少量的二水石膏转变为 0.67 水石膏。在后续胶凝材料的凝固过程中，0.67 水石膏和半水石膏水化重结晶形成二水石膏镶嵌于建材样品间隙，有利于提高其致密度，从而大幅提升抗压强度^[9]。

从 SEM 图谱 1 可以看出激发后的二水石膏出现长度为 24 μm 的细长柱状晶体，这些柱状晶体纵横交错，在后续胶凝材料凝固时起骨架作用，对提高抗压强度比较有利。随着热处理温度的升高，晶体呈大小不一的块状结晶，在 40 °C 到 60 °C 时，晶体间空隙较多，晶体的粒度较大，不利于提高后续材料的抗压强度。在 80 °C 反应温度下，细小晶体的数量较前面明显增多，且致密性显著提高，有助于提升后期胶凝材料的抗压强度，但温度继续升高到 100 °C 会造成产物的最终结晶形态变得细碎和不完整，影响胶凝材料的凝固强度^[8,10]。

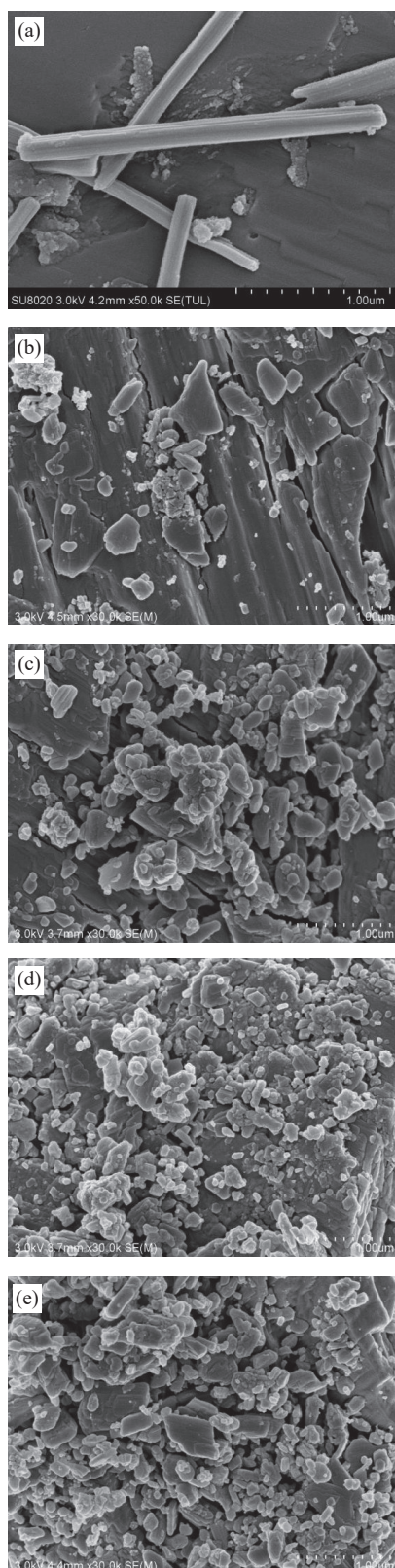


图5 激发后的磷石膏在不同热处理温度下的 SEM (a-25 °C, b-40 °C, c-60 °C, d-80 °C, e-100 °C)

Fig.5 SEM of activated phosphogypsum at different heat treatment temperatures (a-25 °C, b-40 °C, c-60 °C, d-80 °C, e-100 °C)

2.2 热处理温度对抗压强度的影响

对不同热处理温度后的建材样品在 P_7 、 P_{28} 和 P_w 条件下进行抗压强度测试, 结果见图6。

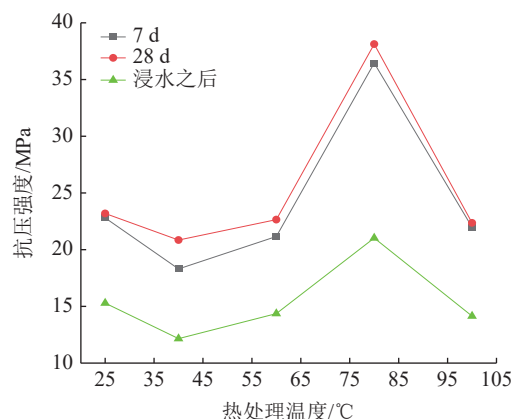


图6 热处理温度对抗压强度的影响

Fig.6 Effect of heat treatment temperature on compressive strength

从图6中可以看出, 当保养时间为7 d时, 建材样品的抗压强度随热处理温度的增加先降低后升高再降低。在25 °C的热处理温度下, 抗压强度为22.8 MPa, 温度升高到40 °C时抗压强度较低, 下降到18.03 MPa, 然后随着温度升高抗压强度逐渐上升, 热处理温度到达80 °C时抗压强度达到36.45 MPa, 但继续升高温度抗压强度下降到21.98 MPa。这是由于热处理温度升高导致二水石膏晶体形态由细长柱状转变为块状, 这对建材的抗压强度不利, 但当温度继续升高, 二水石膏结晶度增加, 晶粒变得细小, 尤其是到80 °C时, 二水石膏开始脱去结晶水向半水石膏转变, 半水石膏水化重结晶生成二水石膏形成致密的微观结构, 建材样品抗压强度大幅提高, 但温度继续升高晶体将细碎和不完整, 强度降低。

当保养时间为28 d时, 建材样品的抗压强度随温度影响趋势不变, 但是由于重结晶二水石膏晶体的发育更加致密和完善, 进而建材样品的整体抗压强度有所提升, 在80 °C时抗压强度达到极高值38.12 MPa。将保养时间为28 d的建材样品经过24 h水浸泡后抗压强度明显下降, 但激发后热处理温度为80 °C的样品仍能保持21.03 MPa的抗压强度。浸泡后的免烧样品仍能保持良好的抗压强度原因在于半水石膏水化重结晶生成的二水石膏对建材内部进行填充, 减少了颗粒之间的间隙, 阻挡了水分进入^[9]。

2.3 养护28 d后样品的物相和形貌分析

激发后的磷石膏原料经过不同温度热处理,

制得免烧建材样品养护 28 d 后物相和微观结构见图 7、8。

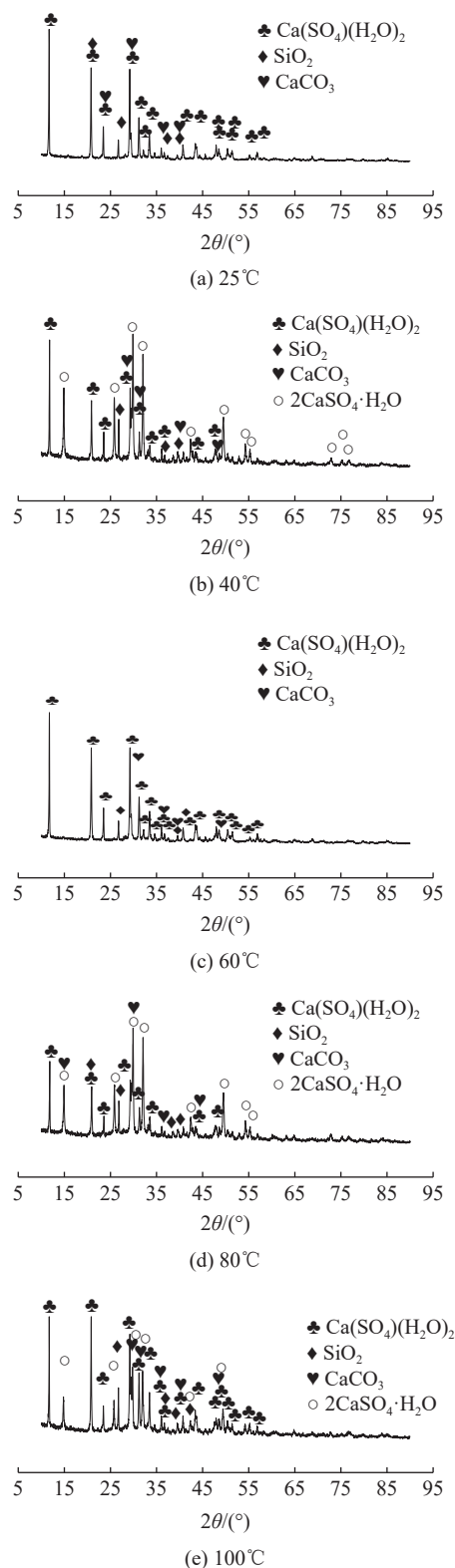


图 7 磷石膏在不同热处理温度后制备的免烧建材 XRD
Fig.7 XRD pattern of non-burned building materials prepared by phosphogypsum under different heat treatment temperatures

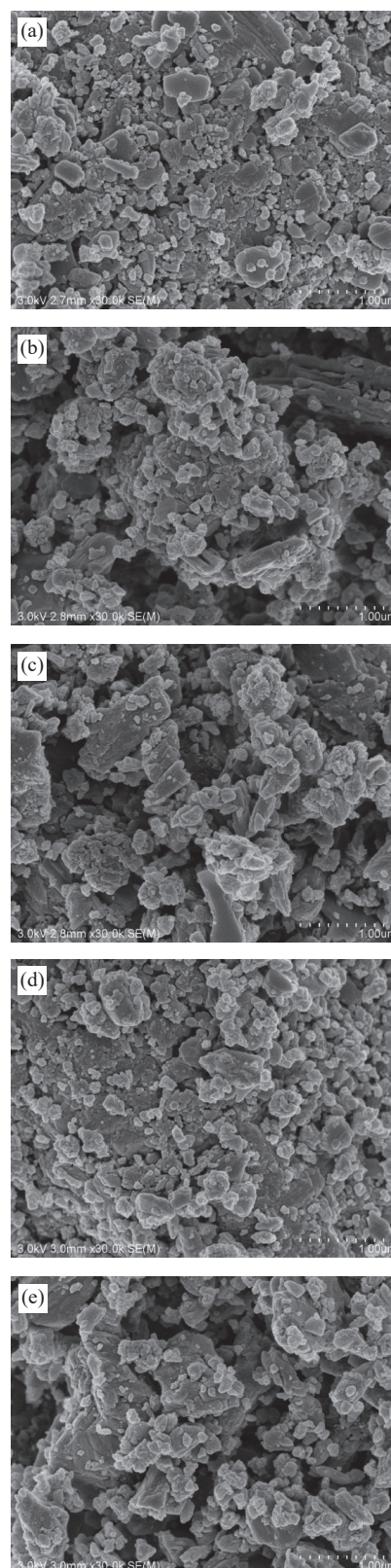


图 8 磷石膏在不同热处理温度后制备的免烧建材
SEM(a-25 °C,b-40 °C,c-60 °C,d-80 °C,e-100 °C)
Fig.8 SEM of fire-free building materials prepared by phosphogypsum under different heat treatment temperatures (a-25 °C,b-40 °C,c-60 °C,d-80 °C,e-100 °C)

从 XRD 物相图谱可以看出, 免烧建材胚体主要晶体组成为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 和 CaCO_3 , 还有少量的 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 来源于磷石膏原料, CaCO_3 的来源一部分是由于激发剂中石灰遇水后产生的 Ca^{2+} 与空气接触产生的, 另一部分是水泥水化后生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中 CO_2 反应的产物, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的来源是由于经热处理后脱去部分结晶水的石膏未完全水化重结晶形成的, 这些 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 被重结晶后的二水石膏包裹起来不能被继续水化。因此, 留在免烧建材干胚中只剩少量起胶凝作用的水泥水化产物, 并不能在物相中被检测出来^[9]。

免烧建材的强度主要来源于水泥水化产物将 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 和 CaCO_3 颗粒粘连形成具有一定强度的胶凝材料, 磷石膏原料中的二水石膏结晶度是较差的, 通过激发处理后的二水石膏结晶度明显增强, 但是最终形成建材试样二水石膏结晶性又严重下降, 这可以推测部分二水石膏已经和水泥发生水化反应形成了胶凝产物。通过 SEM 图可以进一步验证, 磷石膏原料以板状晶体为主, 呈四边形或菱形, 经过激发后低温下热处理的磷石膏仍然是以板状晶体为主, 但最终形成的建材试样基本是小颗粒的晶粒, 这应是水泥的水化产物或二水石膏与水泥发生反应的胶凝产物, 并未发现大块状晶体, 应是被胶凝产物包裹在二水石膏晶粒周围, 从 SEM 图 (a) 可以看出晶粒被紧密的粘连在一起, 形成较高的抗压强度。随着温度的升高, 二水石膏各峰值降低, 结晶性变差, 并且在 SEM 图 (b) 可以发现干胚内部一簇簇晶粒之间结构疏松, 空隙较大, 导致免烧建材样品的强度降低。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 孔隙度减少, 到了 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由原始的二水石膏热处理脱水后变成的半水石膏水化重结晶生成的二水石膏对空隙进行填充, 形成了结构致密, 晶体形貌规整, 相互粘合的内部微观结构, 大大提高了免烧建材的抗压强度^[7-8], 但热处理温度继续升高, 晶体形态被破坏后的晶粒不能很好的凝结在一起, 出现了较多的空隙, 导致抗压强度降低。

3 结 论

(1) 热处理后的干样随着热处理温度的升高, 二水石膏晶体结晶度增加, 晶型由细长柱状

结晶转变为大小不一的块状结晶, 当温度到达 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 二水石膏晶粒致密, 并且部分转变为半水石膏, 半水石膏水化重结晶有利于后续胶凝强度的提升, 继续升温将破坏晶体形态。

(2) 免烧建材经 7 d 养护后, 抗压强度随温度升高, 由 22.8 MPa 下降到 18.03 MPa 再上升到 36.45 MPa 后下降, 当养护时间增加到 28 d 时, 抗压强度整体增加, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到极高值 38.12 MPa , 并且浸水 24 h 的建材的样品仍能保持 21.03 MPa 的抗压强度。

(3) 养护 28 d 后的建材样品进行物相和形貌分析, 免烧建材的强度主要来源于水泥水化产物将晶体颗粒紧密粘连形成具有一定强度的胶凝材料, 形成较高的抗压强度。随着温度的升高, 晶体结晶性变差, 干胚内部一簇簇晶粒之间结构疏松, 空隙较大, 导致免烧建材样品的强度降低。到了 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由半水石膏水化重结晶生成的二水石膏对空隙进行填充, 形成了结构致密, 晶体相互粘合的内部微观结构, 大大提高了免烧建材的抗压强度, 继续升高温度对抗压强度不利。

参考文献:

- [1] 马丽萍. 云南磷石膏资源化综合利用现状及发展思考[J]. 云南化工, 2019, 46(11):48-56.
- [2] 唐湘平, 李超, 黄云阶, 等. 四川某地磷石膏开发利用试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(5): 28-31.
- [3] 胡敏, 彭丽, 郭娜, 等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):196-201.
- [4] 牛福生, 吴海军, 吴根, 等. 铁尾矿地砖的制备及其机理分析[J]. 再生资源研究, 2007(4):41-44.
- [5] MA L P. Yunnan phosphogypsum resource utilization status quo and development thinking[J]. Yunnan Chemical Industry, 2019, 46(11):48-56.
- [6] TANG X P, LI C, HUANG Y J, et al. Experimental study on development and utilization of phosphogypsum in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 28-31.
- [7] 胡敏, 彭丽, 郭娜, 等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):196-201.
- [8] HU M, PENG L, GUO N, et al. Study on mechanical properties of phosphogypsum-carbonized sludge composite cementitious materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):196-201.
- [9] NIU F S, WU H J, WU G, et al. Preparation of iron tailings floor tile and its mechanism analysis[J]. Renewable Resources Research, 2007(4):41-44.

[5] 赵士豪, 王桂明, 孙涛, 等. 过硫磷石膏水泥砌筑用免烧砖的制备及养护制度研究[J]. 建材世界, 2017, 38(2):18-21.
ZHAO S H, WANG G M, SUN T, et al. Research on the preparation and maintenance system of free-fired bricks for masonry with persulfurized phosphogypsum cement[J]. Building materials world, 2017, 38(2):18-21.
[6] 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.
GUO X Y, FAN C G, PEI L Z, et al. Study on the properties of phosphogypsum no-burn bricks and their heavy metal ion immobilization[J]. New Building Materials, 2020, 47(10): 127-131.
[7] 田佳瑜, 王海峰, 尤晓宇, 等. 磷石膏激发预处理及其制备免烧建材的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(12):3897-3904.
TIAN J Y, WANG H F, YOU X Y, et al. Research on phosphogypsum excitation pretreatment and its preparation of

no-burn building materials[J]. Silicate Bulletin, 2020, 39(12):3897-3904.
[8] Haifeng Wang, Xiaoyu You, Jiayu Tian, et al. Study on pretreatment of phosphogypsum and preparation of non burning building materials[J]. Earth and Environmental Science. 2021, 668: 012076
[9] 高辉. 高掺量磷石膏免烧砖制备新工艺及机理研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2012.
GAO H. Research on new process and mechanism of preparation of high dosage phosphogypsum no-burn bricks [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2012.
[10] 茹晓红. 磷石膏基胶凝材料的制备理论及应用技术研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
RU X H. Research on the preparation theory and application technology of phosphogypsum-based cementitious materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.

Preparation of No Burning Building Materials by Phosphogypsum Heat Treatment

LI Mingdong, FU Dejin, GOU Bibo, WANG Jiawei, WANG Haifeng

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guizhou Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Phosphogypsum has a large discharge and low utilization rate, and resource utilization is imminent. The heat treatment of phosphogypsum under different temperatures was studied. The influence of heat treatment temperature on the physical phase and microstructure of phosphogypsum, and the compressive strength, phase and microstructure of non burningsample of building materials by the treated phosphogypsum were studied. The results show that with the increase of heat treatment temperature, the crystallinity of gypsum increases and the crystal form changes. After heat treatment at 80 °C, the crystal of gypsum is dense, and part of it is converted into hemihydrate gypsum. The Gypsum dihydrate formed by hydration recrystallization of hemihydrate gypsum fills the void, forming the internal microstructure of dense and mutual bonding of crystals, so the compressive strength of no burning building materials is greatly improved. After curing for 7 days and 28 days, the compressive strength of non burningsample (the mass ratio of phosphogypsum to cement is 4:1) reaches 36.45 MPa and 38.12 MPa. The compressive strength of the sample soaked in water for 24 hours is still 21.03 MPa.

Keywords: Ceramics and composites; Phosphogypsum; Heat treatment; Compressive strength; High content