

磷石膏在建筑材料中的应用与工艺

李 柯

广东省建设工程质量安全检测总站有限公司 广东广州 510599

【摘要】磷石膏来源于我国磷化工产业产生的废渣，数以亿吨计的磷石膏难以处理。本文讨论了磷石膏在建筑材料中的应用与工艺，磷石膏取代天然石膏和用作缓凝剂技术成熟但效果有限，用于生产硅酸盐水泥联产硫酸已取得初步成效，成产硫铝酸盐水泥前景良好，但磷石膏的分解和水泥的生产工艺控制仍存在重点解决的问题。磷石膏在建筑材料中的应用仍存在着巨大潜力。

【关键词】磷石膏；预处理；缓凝剂；硫铝酸盐水泥；硅酸盐水泥

引言

磷石膏主要来源于我国磷化工产业生产过程中产生的废渣，以制备磷酸为例，每吨磷酸会副产约5吨磷石膏。据统计，我国已有2.5亿吨磷石膏难以处理，除此之外，自2014年后，每年新增磷石膏超7000万吨。国内磷石膏综合利用程度很低，仅仅是大量堆存，其酸性及放射性物质极易污染环境且严重浪费资源^[1]。我国磷石膏主要集中在西南和湖北等地，而消费石膏的地区主要集中在经济发达的东部沿海地区，因此，磷石膏的综合利用受资源分布和运输等因素的严重制约。

《磷铵行业准入条件》要求磷铵企业磷石膏3年内利用率必须达到15%，否则企业必须关停。从经济和对环境影响角度综合考虑，磷石膏综合利用刻不容缓，石膏是主要建筑材料之一，磷石膏用于建筑材料生产是最重要的利用途径之一。

1 磷石膏的特性和预处理

磷石膏和天然石膏的主要成分都是二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，其取代天然石膏制备建筑材料是最合适的使用方式。但磷石膏含有磷酸和磷酸盐、氟化物、有机质、铁铝化合物等杂质，使得其pH值、颜色、物理性能和放射性等与天然石膏有明显不同，加之磷石膏地域性的分布等，严重限制其取代天然石膏制备石膏制品的使用^[2]。其次磷石膏的pH值、杂质类别和含质量分数等因不同产地和生产工艺以及生产批次的区别而有所差异。为了降低磷石膏中有害杂质及不同批次磷石膏性能的差异性对回收再利用的影响，一般须对其进行预处理^[3]，磷石膏预处理一般用水洗、石灰或碱性钙质材料中和等工艺。

水洗法是磷石膏预处理工艺中较为常见的工艺，反复水

洗可以消除大部分有机质和可溶性 P_2O_5 、F⁻的影响^[4]。水洗过程中若采用超声波辅助可以进一步增强有机质的溶出效果。水洗工艺可使磷石膏的pH明显提高到5.5以上，而且磷石膏白度明显增加。

孙清臣等采用石灰中和磷石膏的方法对其杂质进行预处理，发现在含有大量自由水的磷石膏中，CaO与可溶性磷、氟反应生成难溶性的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaF_2 。

在实际的处理中要考虑在磷酸的生产过程中过量硫酸的影响，可能要加大生石灰的用量，具体应根据磷石膏的实际情况来定，只要保证加入生石灰，经搅拌、陈化后的磷石膏澄清液的pH值在6~8之间即可。

水洗和石灰中和工艺虽然对磷石膏的处理效果较好，但是并不能完全除去其中的有机质及共晶磷和氟。对于共晶磷和氟含量较高的磷石膏，应采用磷石膏溶解再结晶的原理对共晶磷和氟进行消除。付全军等以30%的硫酸为浸取剂对磷石膏进行热浸处理，采用石灰乳中和调节磷石膏的酸度，发现酸浸中和处理可以消除90%以上的磷和氟，且 $\text{pH} \geq 7$ 。其本质是转晶工艺，磷石膏溶解再结晶的过程可以消除其晶体结构中的磷和氟。

而对于有机质含量较高的磷石膏，多采用浮选的方式，即利用有机物易浮、磷石膏沉淀的特点，通过浮选机内的简单搅拌就可以使有机物和磷石膏分离，有机物用刮板刮出，磷石膏沉淀进入抽滤机或压滤机除水，此过程无需添加浮选药剂，成本低。

此外，煅烧也是磷石膏的预处理工艺之一，将经水洗或中和处理后的磷石膏经800℃煅烧后去除一个半结晶水后成为半水石膏。目前国内磷石膏煅烧工艺已比较成熟。高温煅烧工艺可以有效去除磷石膏中的有机质，但是对于其中

的共晶磷和氟只能释放，不能消除。

磷石膏的 pH 值及其所含杂质种类、含量等特性随生产工艺等条件的变化而变化，但主要组分都是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量通常都在 80% 以上。不同地区以及不同阶段生产出来的磷石膏的杂质含量及性能有所差异，磷石膏的净化过程并不是一个简单的工艺就可以完成的，而是依据磷石膏的成分性质，选择多种工艺组合的流程，因此磷石膏净化成本较高，这也是限制磷石膏应用的因素之一。

2 磷石膏用作水泥缓凝剂

磷石膏直接替代建筑材料生产中的天然石膏是最经济、环保的利用途径。石膏在水泥生产中最直接的作用是作为硅酸盐水泥的缓凝剂。硅酸盐水泥熟料中掺入约 5% 的石膏便能满足水泥凝结时间的要求。即如果磷石膏完全取代天然石膏作为缓凝剂，每生产 1 吨水泥能利用的磷石膏仅 50kg。这种利用方式对于磷石膏的回收再利用是远远不够的^[5]。

此外，磷石膏与天然石膏相比，常含有磷酸、氟化物和有机质等杂质。在水泥水化中，磷石膏中的磷酸和磷酸盐会降低水泥浆体中 pH，会使水泥的凝结时间变长。杂质中的可溶磷和可溶氟会与浆体中的氢氧化钙反应生成氟化钙和磷酸钙等难溶物，并将水泥颗粒包裹起来，阻碍水泥熟料中反应速度较快的铝酸三钙和硅酸三钙的水化。有研究表明，磷石膏作为缓凝剂的效果非常明显，掺量仅 1% 时，终凝便已超过 390min。未经处理的磷石膏中杂质种类和含量难以控制，会严重影响水泥的缓凝效果，这将严重制约磷石膏作为水泥缓凝剂的使用。将磷石膏用于水泥缓凝剂

之前也需进行预处理，磷石膏预处理一般采用水洗、石灰或碱性钙质材料中和等工艺。用于水泥缓凝剂的磷石膏一般需要满足 $w(\text{可溶P}_2\text{O}_5) < 0.3\%$ 、 $w(\text{可溶F}) < 0.05\%$ 、pH 为 6.5~7.5 的要求。

3 磷石膏分解制硫酸联产水泥

3.1 磷石膏分解制水泥生产原理

磷石膏中含有大量的钙、硫资源，这也是钙质水泥和硫酸的主要组成元素，我国每年消耗大量的水泥和硫酸，高温分解磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可同时进行水泥和硫酸的生产，这也是磷石膏综合利用最有潜力的方向。据测算，每生产 1 吨硅酸盐水泥可回收利用 1.5 吨磷石膏，能显著提高磷石膏的综合利用率^[6]。水泥生产原理与流程如下：磷石膏加热脱水后再与焦炭、粘土等按比例混合预热后加入窑内，在 900~1200℃ 下先分解成 CaO 、 SO_2 和 CO_2 等，高温下的 CaO 与黏土中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等发生矿化反应生成水泥熟料。 SO_2 气体收集后与水反应最终制备成硫酸。整体反应过程中还会产生 CaS 和 H_2S 等中间产物。

据研究，当磷石膏中 $w(\text{可溶性磷}) < 0.5\%$ 、 $w(\text{F}) < 0.3\%$ 、 $w(\text{总磷量}) < 1\%$ 时，生产出的硅酸盐水泥的质量良好。即磷石膏仍需进行一定的预处理。为保证生产质量，还需根据磷石膏、黏土和焦炭等成分组成选取合适的配比，并优化生产控制工艺，才能保证石膏中的 CaSO_4 分解完全。这些也要求企业具备很强的技术实力。

目前，硅酸盐水泥生产工艺已经相当成熟，大部分磷石膏制酸联产水泥工艺在此基础上建成，但由于生料存在较大程度的差异，以及碳酸钙与硫酸钙分解特性的不同，

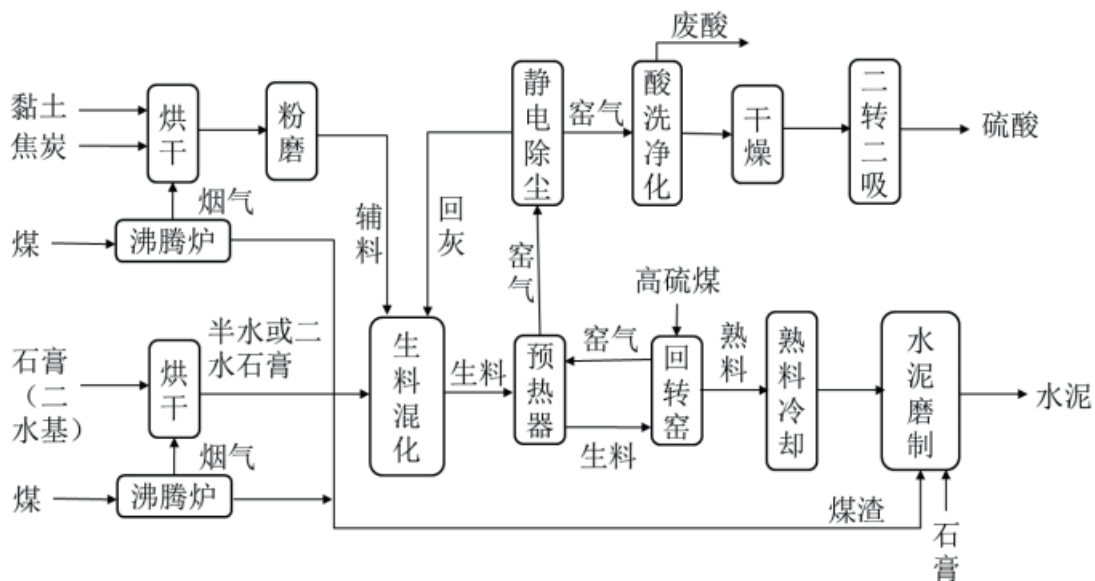


图1 磷石膏分解制水泥联产硫酸工艺流程图

其生产工艺需要改善,而操作控制也有一定的严格要求。我国已投入生产的磷石膏制水泥生产线通常是窑外分解工艺,将磷石膏在水泥窑外,利用带预热器的专用分解炉装置或循环流化床,预先分解成 SO_2 和 CaO ,其中 CaO 送入回转窑内反应形成水泥熟料^[18]。 SO_2 气体则不进入回转窑避免影响水泥质量。

3.2 磷石膏分解制水泥工艺流程

目前我国已投入生产的以磷石膏为主要原料制水泥联产硫酸的工艺如下:原料烘干、粉磨细化、混化均匀、预热器或流化床分解、回转窑煅烧制水泥熟料、 SO_2 气体除尘、两转两吸制酸工艺。最终制得硫酸和水泥产品(见图1)。

生产中要尽可能提高 CaSO_4 的分解率,最有效的方式之一是控制原材料的 C/SO_3 摩尔比在0.70~0.78。碳掺量过高,中间产物 CaS 残留多,水泥熟料 C_3S 和硫酸的产出率降低。碳掺量过低, CaSO_4 分解率不足,液体物料冷却凝结会堵塞下料口,造成生产中断,同时硫酸的产出率降低。

此外针对磷石膏水泥联产硫酸生产工艺中的问题,鲁北集团对磷酸工艺改造,副产磷石膏主要为半水石膏,且 P_2O_5 含量低,同时利用回转窑预热器窑气余热对生料进行二次烘干,节能增效明显。针对窑内气体难以分析的情况,研发耐高温、高压和耐酸性的窑气自动分析仪,能够对窑内气体自动连续顺利采出和分析,进而针对性控制生产,显著提升工艺控制水平。湖北天沭则对磷石膏进行预粉磨,提高磷石膏比表面积,加大其活性,有利于降低分解温度,并采用新型多级预热器进行窑外分解,显著提高 CaSO_4 的分解率分解效率。

4 磷石膏制硫铝酸盐水泥

硫铝酸盐水泥的主要组成为硫铝酸钙和硅酸二钙,具有速凝、早强、耐海水侵蚀和抗冻性好的特点,使其常用于抢修,低温施工工程和海港工程中。其生产原料主要为石灰石、铁矾土、铝矾土和石膏。因此生产硫铝酸盐水泥也是磷石膏再利用的潜在途径之一。

刁江京等用后掺磷石膏生产出合格的硫铝酸盐水泥熟料。杨林研究表明以磷石膏为原料烧制贝利特硫铝酸盐水泥时,其中的部分杂质会转化为惰性化合物,不会损害硫铝酸盐水泥质量,而且会降低熟料的烧成温度,有利于水泥熟料的矿化反应。这意味着磷石膏的预处理成本将显著降低。

此外与磷石膏制备硅酸盐水泥中需要 CaSO_4 的完全分解不同,制备硫铝酸盐水泥中,分解的 CaSO_4 可为水泥熟料提供钙质,利用释放的 SO_2 气体可制备硫酸,磷石膏中未分解的 CaSO_4 则参与矿化反应生产硫铝酸盐水泥熟料。即原料中磷石膏的掺量可进一步增大,生产工艺要求也有所降低。

5 结语

磷石膏取代天然石膏直接制备石膏制品和用作水泥缓凝剂是相对成熟的技术之一,但杂质的存在会大幅提升其再利用的成本和严重制约再利用的范围。利用磷石膏的钙、硫资源分解制水泥和硫酸是大量消耗磷石膏的重要途径之一。目前制备硅酸盐水泥的研究已进入工业生产阶段,但其生产工艺控制要求高,原料磷石膏需进行预处理等问题制约其应用范围。磷石膏生产硫铝酸盐水泥对 CaSO_4 分解率要求降低,磷石膏的掺量更大,生产工艺要求也有所降低,未来应用前景良好。目前仍需进一步的深入研究。随绿色建材的推广应用和环境保护严格要求,磷石膏的再利用也将越来越进入快车道。

参考文献:

- [1] 崔荣政,白海丹,高永峰,修学峰.磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J].无机盐工业,2022,54(04):1-4. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2022-0086.
- [2] 许金辉,邵龙义,侯海海,李金娟,刘君霞,黄曼,王秀英,鲁静.磷石膏综合利用背景下的环境影响研究现状[J/OL].矿业科学学报:1-12[2022-11-27]. DOI: 10.19606/j.cnki.jmst.2023.01.011.
- [3] 顾青山,林喜华,赵士豪,袁义进.不同预处理工艺对磷石膏性能的影响[J].无机盐工业,2022,54(04):17-23. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0511.
- [4] 张利珍,张永兴,吴照洋,张秀峰,谭秀民.脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J].无机盐工业,2022,54(04):40-45. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0394.
- [5] 张峻,解维闵,董雄波,杨华明.磷石膏材料化综合利用研究进展[J/OL].材料导报,2023(16):1-24[2022-11-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20220901.1257.014.html>
- [6] 徐振华,黄绪泉,刘立明.磷石膏制硫酸联产水泥过程中的碳排放核算[J].磷肥与复肥,2022,37(02):46-48.