

# 磷石膏在新型建筑材料中的应用现状

刘上政

瓮福(集团)有限责任公司瓮福化工公司 贵州福泉 550500

**摘要:** 磷石膏是磷矿石生产肥料而形成的副产品硫酸钙水合物, 具有非常弱的放射性。现在广泛应用于建筑材料中, 和水泥混合使用具又缓凝的作用, 同时, 也广泛应用于石膏板的生产以及一些石膏新品当中。本文分析了磷石膏的特性以及改进特性技术, 同时对于磷石膏在建筑方向的一些应用作论述, 并指出目前对于磷石膏的应用上存在的问题。

**关键词:** 磷石膏; 建筑材料; 施工工艺

## 引言:

我国是世界上磷石膏拥有量最多的国家, 作为农业上的大国, 磷肥自然也是世界最大的生产国。而作为副产物的磷石膏也自然居于世界第一的位置。但目前农耕土地普遍出现一种“缺磷少钾”的现象, 可以看出磷石膏的生产的对于我国农业的发展具有重要的地位。

现如今, 国家对磷石膏处理方式较为混乱, 通常采用露天堆放的方式和排入大海的方式来处理, 这两种处理方式都存在一定的不足, 都会导致恶劣的环境后果。大量堆放的磷石膏占用的土地面积巨大。同时, 露天堆存的磷石膏会严重危害土壤、水、大气等生态环境。这些问题在世界上同样是难以解决的难题。人类长期接触含有过多杂质的磷石膏物质, 不仅会伤害到身体健康, 甚至还会危害生命。目前而言, 磷石膏能够合理的处理以及高效的利用显得越来越重要。而磷石膏的一个显著的用图就是在新型的建筑材料方面, 通过与水泥的混合, 可以增加水泥的缓凝作用。当下利用磷石膏等工业石膏制备石膏基复合胶凝材料是目前较为热门的研究方向, 这极大的推动了磷石膏作为原材料进行生产和利用。

## 一、磷石膏基本性质

磷石膏是一种酸性的物质, 其酸碱值PH为1.5~4.5。呈现出灰黑色的一种物质, 颗粒较细, 主要成分是氧化钙和三氧化硫, 内部的颗粒排列呈现出正态分布, 这些颗粒的排布密度决定了其在生产过程中的需水量以及使用过程中的抗压特性。磷石膏的含水量较大, 大约含有四分之一或五分之一的水分, 所以这使得磷石膏的其中一个特性是其粘性高, 混合在水泥或者砂浆中能够具有很好的增粘特性。当磷石膏的温度达到175摄氏度或者200摄氏度, 磷石膏将形成一种半石膏或者形成无水石膏状态。磷石膏的成分中混合多种元素或者杂质, 由于生产的方式不同, 会使得产生的磷石膏的含杂质量也不尽

相同。通常主要分为可溶物和难溶物以及放射性三种杂质, 可溶物主要有磷酸及磷酸盐、氟化物等。难溶物主要有共晶、有机物等。除此之外, 还有其他放射性杂质, 包括, 砷、铜、铁、铅等元素。这些杂质的存在都会降低磷石膏的粘稠度, 限制了磷石膏的使用程度。然而, 不同的磷石膏工厂、不同的磷石膏的生产工艺不同, 导致了生产的磷石膏的化学成分也不尽相同。

## 二、磷石膏的特性改进

改进磷石膏的特性主要改进磷石膏中的杂质的特性, 降低这些杂质在与水泥混合时所需要的凝结时间, 同时解决其物理特性对整个过程的影响。在正式生产和使用前, 可以先将磷石膏进行预处理, 主要是将磷石膏中含有的杂质转化为难溶物, 减少对水泥的使用影响, 这样做的一个好处是增加了磷石膏中硫酸钙的溶解, 提高磷石膏的可利用性, 更好的将磷石膏广泛的应用于新型的建筑材料领域。

预处理的方式能够在一定程度上很好的解决了杂质对于整个生产过程中的不利影响, 在国外的很多国家都具有一定的预处理工艺进行了磷石膏的生产改进。如日本、美国以及欧洲的多个国家都已经掌握了成熟的磷石膏的预处理技术。而我国直到上世纪九十年代末, 通过与澳洲的一家公司合作才正式开始了对此项预处理工艺的探索和研究。

由于磷石膏的杂质类型不同, 其预处理的方式也不同, 其中含磷石膏的化合物、含氟元素的化合物以及其他有机物是影响磷石膏特性的主要杂质, 而去除这几类杂质的方法主要有水洗、浮选、石灰中和、成粒、球磨、自然陈化以及煅烧等几种方法。通常水洗的方法主要为制造水泥缓凝剂以及硫酸物质, 可以有效的去掉浮于水面的杂质或可溶的有机物。浮选的方法也是主要用来制造硫酸, 通过将水和磷石膏以一定的比例进行混合放到

特定的设备中去除掉相关有机杂质。石灰中和的方法主要用于制造建筑石膏和制造水泥凝合剂,此方法是通过将石灰等碱性物质加入到磷石膏中来中和其内的酸性物质,可以提高磷石膏的酸碱值,并将一些磷石膏和氟元素的化合物转化成沉淀物,达到消除杂质的效果。筛分方法能够去除固定大小的杂质颗粒,通常颗粒直径在 $300\mu\text{m}$ 以上长度的杂质都可以用此方法进行处理,主要解决颗粒大小不同的杂质。煅烧法的应用广泛,主要用来制造建筑石膏以及制造水泥缓凝剂,通过 $800^{\circ}\text{C}$ 的煅烧过程来去除磷石膏中不同状态的水分,降低其粘稠特性,方便运输,此工艺非常重要,是除去共晶磷石膏物质的唯一的途径,对将共晶形态的磷石膏杂质转化为惰性材料具有显著的效果。通过球磨方法,磷石膏中的颗粒结构得到了改变,其中的晶体结构一定规则上被破坏,呈现不同形状结构,颗粒级配由原来的正态分布变成了散漫分布,同时降低了颗粒的大小,有效的提高了胶材料的流动特性。球磨工艺一般不作为单一的工艺进行使用,通常结合其他的预处理工艺进行使用,因为其工艺本身不具有除去杂质的特点。

在结构上,磷石膏较为松软,因此还可以通过改变物质的结构来去除相应的杂质。在自然状态下,随着磷石膏变干,其内含有的水分以及杂质有机物也会随之大大降低,通过再次陈化法操作大约一周,可以将磷石膏中含有的无水硫酸盐转化为半水石膏物质,这种方法有效的提高了对于熟石膏的利用率,而降低了磷石膏晶体颗粒的粗大的特性,就可以大大的提高磷石膏的凝固的强度。

### 三、磷石膏在国内外建筑材料领域的应用与作用

磷石膏资源的利用和转化在日本以及欧洲等许多西方国家应用较早,也较为广泛。早在20世纪初期,德国率先将磷石膏作为一种材料加入到水泥的生产中,在二十世纪中叶,又将磷石膏作为缓凝剂与水泥进行混合生产,利用率非常高。而在当前,全世界具有磷石膏非常多,但是真正被利用起来的数量不到百分之五,具体来讲,全世界每年生产和使用的磷石膏才1300万多吨。只有少数的几个国家对于磷石膏的利用率达到较高水平。典型的要数日本与美国两个国家,在磷石膏的利用程度上却截然不同。众所周知,日本国内资源匮乏,磷石膏短缺,但其对磷石膏的转化利用率达到95%之高,而美国作为磷石膏资源大国,却没有较高的利用和开发使用,只得将其堆放无法利用。而我国,相对于其他国家,对于磷石膏的开发和利用相对较晚,转化的程度也相对较低,不得不采取堆放的方式进行处理,这在一定程度上

增加了水资源、大气等环境的污染和破坏。而最近几年,国家对于磷石膏的转化和利用越来越重视,国内许多公司和机构已经开启了积极地探索和研究。而磷石膏的研究和利用主要在以下三个方面得到了很好的体现。

#### 1. 磷石膏在建材方面的应用

在建材领域磷石膏被大量使用,作为胶凝材料进行使用用于装饰材料。通过使用石膏为原料制造的各种砖块、条板、瓷砖等产品广泛用于现代建筑中高层墙体的材料之一。由于磷石膏在煅烧的预处理后会形成硫酸钙,而当生产方式不同时,可以形成不同的晶体类产品,如石膏纤维板、瓷面的装饰材料等,具有很好的隔绝热量和声音等作用。除此之外,磷石膏还可以作为粉刷石膏用来填充建筑缝隙等。磷石膏的特性使得在建筑的样貌上更加美观,具有很好的应用前景与广大的时长环境。

磷石膏内含有的杂质含量对于建材的质量有巨大的影响。磷石膏具有缓凝作用,强度随时间下降,主要是因为磷石膏中含有较多的磷石膏杂质。而磷石膏的另一个影响是会缩短凝结的过程,具有较低的抗压强度,这是因为磷石膏内含有的氟元素杂质。而有机物杂质使得磷石膏的建材产品表面的质量和强度变低。而放射性元素杂质的存在,使得磷石膏在建材的利用上需要考虑产品的生产和利用如何变得更环保,降低对人们的身体健康影响。利用磷石膏较为成功的国家不多,如日本、德国,虽然磷石膏资源不足,但其利用率达到较高水准,同时积累了相当多的经验,生产出的建材领域的产品具有危害小、利用高等特点。而我国对于磷石膏的利用与实践较晚,上世纪九十年代末才刚开始对磷石膏的探索和研究。目前,如何能够更好地利用磷石膏来制造建材材料,其工艺技术以及用料配比显得尤为重要。现有使用的技术和工艺所早出的磷石膏建材产品并不能完全取代传黏土砖作为高层墙体建筑材料。高辉提出“水花重结晶”的技术能够全面的利用磷石膏自身的胶凝特性制备磷石膏石砖的新方法<sup>[1]</sup>。李兵兵提出了一种新型工艺技术用以提高生产产品,通过在 $180^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行煅烧来得到较为轻质的墙体材料<sup>[2]</sup>。除此之外,还有很多的研究正在逐渐改变磷石膏利用率低、使用率低的境况。

#### 2. 磷石膏在水泥制造领域的应用

在整个磷石膏的使用历程中,最主要的使用途径是在水泥中加入磷石膏,这样不仅可以改变新水泥的硬度,同时还可以改变水泥在自然状态下的凝结时间。虽然这在一定程度上加快了磷石膏的使用量,但单一的加入到

水泥中的使用方式并不合理,这会导致磷石膏的大量堆积,严重威胁生态环境。所以,长久以来国内外都已经开始对水泥中加入磷石膏这一方式展开广泛研究,越来越多的探索方法将改变这一使用现状<sup>[3][4]</sup>。影响磷石膏的凝结效果的元素主要为磷、氟两种,含磷杂质和水泥混合会产生难溶于水的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,包覆在 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 和石膏表面,这会严重阻碍水泥的凝结时间,并降低了水泥的强度。在生产过程中,需首先对磷石膏进行除杂,之后再通过中和工艺进行处理,形成颗粒较小的石膏粉末,之后需要经过陈化操作,最后和水泥原料混合形成新的水泥。所以,对于水泥的制造,需要严格把控磷石膏内含磷石膏杂质和氟元素杂质的含量,并在预处理的前期过程中,出去磷石膏中含有的大量的硫元素杂质。

将磷石膏进行预处理,并加入水泥中进行混合生产,经历了许多过程和探索。J·H·Potgieter等人<sup>[5]</sup>提出了在普通硅酸盐水泥和粉煤灰硅酸盐水泥中磷石膏很好的代替天然石膏作为水泥缓凝剂使用。文献[18]指出磷石膏经石灰中和后于800℃煅烧的无水石膏作水泥缓凝剂,克服了磷石膏作缓凝剂时水泥早期强度低的缺陷,其强度性能优于采用天然石膏的水泥。

### 3. 磷石膏制造硫酸联产水泥

早在上世纪初期,德国人Muller Kuhne带领团队通过不断技术与改进,终于实现了天然石膏制造硫酸和水泥的中式装置。这是最早出现硫酸联产水泥的过程。在之后的几年内,德国的CosVic公司和奥地利的Chemic Linz公司以及南非的Plaaborwa公司制造了水泥制造的新装置,而以天然石膏、硬石膏和磷石膏为原料制造,创造了新的硫酸和水泥制造记录,达160吨。但较为遗憾的是,这些工艺技术并没有完全解决生产过程中出现的问题,在初期没有实现工业化生产,但对于推动了通过天然石膏等原料制造硫酸和水泥的研究具有重大的作用和意义。

我国对于磷石膏了硫酸联产水泥技术的开发工作最早开始于1940年-1950年之间,这主要是由于硫元素资源的短缺。在1960年代,国家化工部与建材部号召并组织各种联合工业化试验。在1990年代,国家在许多省份建立了化工厂,并启动“346”工程(即工业化产能为磷铵3万吨/年,硫酸4万吨/年,水泥6万吨/年)。后来由于技术不成熟,加上经济状况,制约了相关工厂的发展,几乎全部停产倒闭。只剩下山东的鲁北集团通过技术创新改造实现工厂转型,提高了公司的生产效益。此后几年,重庆和湖南的多家公司也都通过技术改革创新,

通过天然石膏和磷石膏为原料,实现了硫酸联产水泥年20多万吨的高产水平。经过不断的探索和技术改进,石膏的分解利用率高达97%,从此,我国硫酸联产水泥水平迈上了新台阶。

### 四、磷石膏的其他用途

在美国、印度以及许多欧洲国家,利用磷石膏作为原料应用到停车场路面的铺设或公路路基上,使得地面具有很好的耐压性和抗磨损性,改善路基的土地的硬度,同时能够大大降低水泥的使用量,从而降低了成本。

除此之外,磷石膏还广泛应用于导电材料领域、隔热材料领域、瓷装饰材料领域以及磁性材料领域。还可以将磷石膏通过纯化等操作,作为工业用料的添加剂成分,如加入到混凝土的调节剂中来提高其土质的硬度和粘度,提高土地的抗冻性;通过不断改良磷石膏,磷石膏可以用于井矿填充,用于生态修复改良土壤等。

### 五、总结

尽管目前磷石膏在国内外工艺各种各样,都取得了不错成果。但由于磷石膏本身成分较为复杂,各类技术研究并没有深入的完全解决相关问题,使得磷石膏的利用程度收到了限制,一些关键的问题仍亟待解决。包括磷肥料的区域间的资源利用和发展不平衡、磷石膏的本身不稳定特性问题、工艺技术标准不够完善、关键技术没有得到突破、政策的重视程度问题以及天然石膏利用上的制约等。

从“十三五”至今,国家已经采取越来越多的政策鼓励对磷石膏资源的利用和开发研究工作,相信通过国家政策的带领,我国磷石膏的利用率能够实现新的突破,为国家的经济发展贡献巨大的力量。

### 参考文献:

- [1]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,2012.
- [2]李兵兵,李建锡,李思功,等.磷石膏制备轻质墙体材料试验研究[J].硅酸盐通报,2012,31(2):362-365.
- [3]沈卫国,周明凯,赵青林,等.固化磷石膏作水泥缓凝剂的研究[J].中国水泥,2002,(7):30-32.
- [4]江开宏.改性磷石膏作水泥缓凝剂的研究[J].新世界水泥导报,2006,(3):25-27.
- [5]Potgieter J H, Howell-potgirter S S. A plantinvestigation into the use of treated phosphogypsum as a set-retarder in OPCand OPC/fly ash blend[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(7): 791-795.