

磷石膏胶凝材料制备研究现状及环境影响分析

冯辉^{1,2}, 陈慧³, 郭辉², 谢容生^{2,3*}

¹昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明

²博安环(云南)环境科技有限公司, 云南 昆明

³云南绿色环境科技开发有限公司, 云南 昆明

收稿日期: 2026年5月9日; 录用日期: 2026年6月11日; 发布日期: 2026年6月29日

摘要

采用更为清洁、高效的磷石膏综合利用方式一直是全球面临的挑战。磷石膏基胶凝材料技术借助将清洁填料与大量磷石膏混合, 应用于矿坑充填支撑, 不仅能够有效解决磷石膏堆存过程中的环境问题, 还可抑制矿坑坍塌。中国是磷石膏胶凝材料技术研究最为活跃的国家。本文对近年来在磷石膏胶凝材料、环境影响以及挑战与前景等方面的研究成果进行系统综述。围绕磷石膏在胶凝材料制备工艺, 深入阐述了影响胶凝材料性能的因素。研究结果显示, 需强化对各类污染物中氟化物二次释放风险的管控。

关键词

磷石膏, 胶凝材料, 综合利用, 环境影响

Current Status of Preparation Research for Phosphogypsum Cementitious Materials and Environmental Impact Analysis

Hui Feng^{1,2}, Hui Chen³, Hui Guo², Rongsheng Xie^{2,3*}

¹Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²Bo'an huan (Yunnan) Environmental Technology Co., Ltd., Kunming Yunnan

³Yunan Environmental Science and Technology Development Co., Ltd., Kunming Yunnan

Received: May 9, 2026; accepted: June 11, 2026; published: June 29, 2026

*通讯作者。

文章引用: 冯辉, 陈慧, 郭辉, 谢容生. 磷石膏胶凝材料制备研究现状及环境影响分析[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(6): 1032-1042. DOI: 10.12677/aep.2026.166105

Abstract

The global challenge of adopting cleaner and more efficient utilization methods for phosphogypsum persists. The technology of phosphogypsum-based cementitious materials, which involves mixing clean fillers with substantial quantities of phosphogypsum for mine backfilling, effectively addresses the environmental concerns of phosphogypsum stockpiling while also helping to mitigate mine collapse. Following more than two decades of development, China has emerged as the most active nation in research on phosphogypsum-based cementitious materials. This paper provides the first systematic review of recent research progress in China concerning these materials, their environmental impacts, and the associated challenges and prospects. With a focus on the preparation processes of phosphogypsum-based cementitious materials, the factors influencing their performance are examined in detail. The findings indicate that enhanced control over the secondary release risk of fluorides and other pollutants is necessary.

Keywords

Phosphogypsum, Cementitious Material, Comprehensive Utilization, Environmental Impact

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷石膏作为湿法磷酸生产进程中的主要工业固体废物，每生产 1 吨磷酸大约会产生 5 吨磷石膏[1]，然而仅有少量磷石膏得到综合利用[2]。全球磷石膏的综合利用率仅为 15%，且部分未经处理的磷石膏直接堆存于地面[3]。

目前，全球磷石膏库存已达 60 亿吨，且每年增长约 3 亿吨[4]。堆存的磷石膏已引发了包括磷、氟及重金属污染等在内的严重环境问题[5][6]。为减少磷石膏的堆存，世界各国长期以来一直在探索其利用途径，磷石膏被广泛用于石膏制品、水泥等建筑材料领域[7]-[10]。与天然石膏相比，磷石膏储量丰富、易于获取且成本更低。然而使用前需对磷石膏进行预处理，以去除其可溶性磷和可溶性氟[11]，但预处理过程无疑会增加建筑材料的成本。

现有文献主要聚焦于磷石膏在建筑材料、水泥基材料及道路材料中的应用[12][13]，针对磷石膏在胶凝材料中的应用仍缺乏系统性综述。因此，本文旨在通过梳理磷石膏胶凝材料研究现状来填补上述空白。基于磷石膏的物理化学特性分析其作为胶凝材料的可行性；随后综述其特性及其应用现状；接着评估磷石膏胶凝材料对环境的影响；并分析其在工业领域的应用潜力，为实现磷石膏的清洁高效利用及矿坑生态治理提供宝贵参考。

2. 磷石膏特性

由于磷矿石原料差异或磷酸生产工艺的不同，磷石膏的颜色也各异，通常为灰白色。根据湿法磷酸工艺的不同，磷石膏主要存在两种形式：半水磷石膏和二水磷石膏。如图 1 所示，大多数二水磷石膏晶体通常呈薄片状，而半水磷石膏晶体是由大量片状晶体组成的多边形聚集体[14][15]。

我国典型省份磷石膏化学组成见表 1。其化学成分的差异主要归因于所用磷矿石的性质、采用的湿法工艺类型、处置方法以及堆场位置。磷石膏中的有毒有害物质包括磷酸盐、氟化物、重金属和放射性核

素。磷主要以三种形式存在：可溶性磷、共晶磷和不溶性磷[16]。可溶性磷对磷石膏性能的影响最为显著，因为它能与 Ca^{2+} 结合形成不溶性的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，该化合物会附着在晶体表面，从而阻止 CaSO_4 的溶解和水合[17][18]。氟来源于磷矿石，以可溶性氟和不溶性氟的形式存在。可溶性氟能缩短磷石膏浆液的凝固时间，并降低其密度和强度；而不溶性氟对磷石膏性能影响甚微[19]。表 2 列出了我国几种典型磷石膏中 P_2O_5 与氟的含量， P_2O_5 的含量通常高于氟。

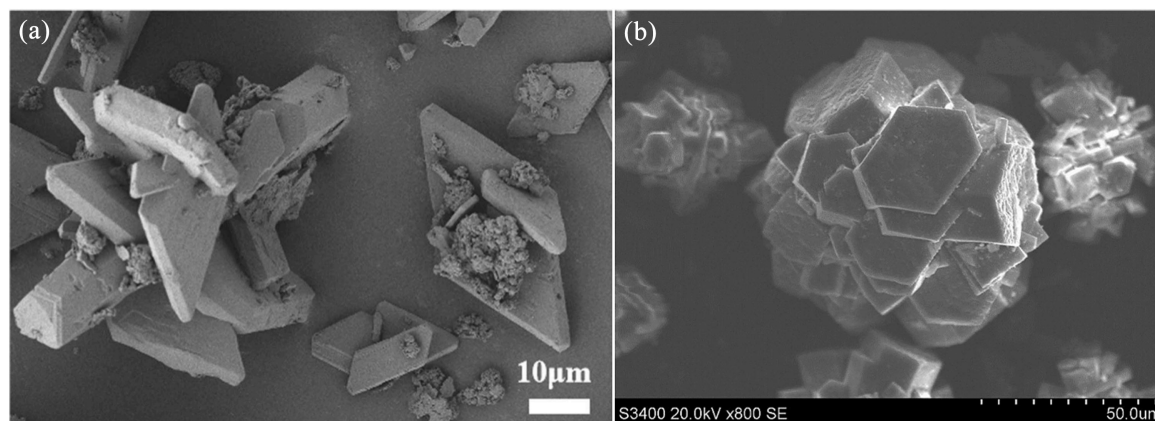


Figure 1. The micromorphology of HPG (a), and DPG (b)

图 1. (a) 二水磷石膏微观形貌[14]; (b) 半水磷石膏微观形貌[15]

Table 1. Chemical composition of phosphogypsum in Hubei, Yunnan and Guizhou provinces

表 1. 湖北省、云南省、贵州省磷石膏化学组成

样品来源	含量 1%							
	CaO	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₅	Al ₂ O ₅	F	
湖北省[20]-[22]	样品 1	29.36	38.02	15.60	0.93	0.38	0.47	0.76
	样品 2	37.69	47.80	9.21	1.08	0.58	1.62	0.41
	样品 3	45.30	40.82	9.51	1.01	0.90	0.80	0.70
云南省[23]-[25]	样品 1	35.10	48.71	13.13	1.13	0.18	0.81	0.33
	样品 2	29.36	39.36	9.45	1.71	0.08	0.13	0.26
	样品 3	25.80	35.17	12.92	0.95	0.15	0.08	0.19
贵州省[26]-[28]	样品 1	29.23	39.75	4.26	0.83	1.43	2.95	0.44
	样品 2	33.20	30.88	4.28	0.82	0.70	0	0.39
	样品 3	29.60	30.21	5.18	0.08	0.20	0.13	0.29

Table 2. P₂O₅ and F content (wt%) in several typical phosphogypsum from Chin

表 2. 典型磷石膏中的磷和氟含量(%)

序号	总磷	可溶性 P ₂ O ₅	总氟	可溶性氟
1	1.63	<0.2	—	0.18
2	0.92	0.33	0.32	0.25
3	1.17	0.87	0.52	0.12
4	1.31	0.73	0.63	0.16
5	0.91	0.36	0.72	0.23

3. 磷石膏在胶凝材料中的角色与作用机理

3.1. 作为主体胶凝材料：半水磷石膏的直接作用

半水磷石膏通过半湿法工艺生产，主要由 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 组成。理论上，在 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的过程中，半水磷石膏可表现出与水泥相似的自硬化特性[29]。然而， $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的初始水化反应受到阻碍，因为可溶性 P_2O_5 可与 Ca^{2+} 结合，在半水硫酸钙颗粒表面形成不溶性 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 覆盖层[17]。从晶体成核理论看，该覆盖层不仅物理阻隔了水分子的扩散，更关键的是消耗了溶液中的 Ca^{2+} ，提高了二水硫酸钙的临界成核势垒，从而延长诱导期。通过生石灰改性半水磷石膏，可开发出一种新型磷石膏水泥材料。当加入生石灰时，氧化钙可与 H_3PO_4 反应生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀物。同时， F^- 可与氧化钙反应生成 CaF_2 ，从而显著减弱 F^- 对 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的不利影响[30]。随着可溶性杂质的消除和水化反应的持续进行，形成了具有凝结速度快、早期强度高的胶凝材料。研究发现，加入 1.5% 碱性活化剂配制磷石膏胶凝材料，在 3 天龄期的强度为 3.0 MPa，可满足向上层填充采矿法的需求[31]。微观结构表明材料发生了复杂的水化反应，生成了大量蓬松的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶须、絮状硅酸钙水合凝胶(C-S-H)及针状方钠钙石。研究表明，半水磷石膏作为胶凝材料完全替代水泥，可大幅降低胶凝材料的成本。然而，由于磷酸生产工艺的差异，半水磷石膏的产量相对较低，导致其作为胶凝材料在全国范围内推广难度较大。

3.2. 作为硫酸盐激发剂与填充料：磷石膏在复合胶凝体系中的作用

磷石膏中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 与铝酸盐反应生成硫铝酸盐，填充水化产物之间的孔隙，从而改善填充材料的力学性能。在此类复合体系中，磷石膏主要扮演双重角色：其一是硫酸盐激发剂， SO_4^{2-} 可与铝相反应生成膨胀性钙矾石，补偿收缩并提高密实度；其二是微集料填充料，未参与反应的二水石膏颗粒可填充毛细孔隙。研究发现，添加磷石膏可通过降低孔隙率并在早期阶段促进方解石形成，从而改善胶凝材料的力学性能。然而，磷石膏中的杂质会抑制后期养护过程中的活性反应，导致胶凝材料强度增长缓慢。以 40% 精炼矿渣和 30% 矿渣作为主要原料、30% PG 作为硫酸盐活化剂、并以 1.5% 氢氧化钠作为碱性活化剂，制备了胶凝材料[32]。根据响应面法分析，氢氧化钠对材料强度的影响最大，其次是磷石膏和精炼矿渣。当磷石膏作为胶凝材料组分时，其用量相对较低。未来研究需进一步区分磷石膏在复合体系中的“化学激发”与“物理填充”贡献，以便更精准地优化配合比。

3.3. 磷石膏胶凝材料性能的影响因素：机理评述与对比分析

3.3.1. 磷酸盐

磷石膏中的磷酸盐杂质主要以可溶性磷、不溶性磷和共晶磷的形式存在[33]。对于使用硅酸盐材料(如水泥和矿渣)作为粘结剂的胶凝材料而言，可溶性磷可通过吸附在水泥颗粒表面或在早期水化阶段干扰晶体形成，从而阻碍水泥的正常水化反应。此时，由于凝结时间延长和水化产物减少[34]，胶凝材料的力学性能显著下降。可溶性磷含量对胶凝材料强度的影响如图 2(a)所示，原始磷石膏中磷含量 29 mmol/kg，胶凝材料的磷石膏颗粒被针状水化钙矾石和絮状 C-S-H 凝胶等水化产物所包裹[16]。相反，在磷含量提高到 377 mmol/kg 时，材料中观察到了大量裸露的磷石膏颗粒(图 2(b))。由于水合产物减少，胶凝材料强度随可溶性磷含量的增加而显著降低。

可溶性磷会延缓石膏的凝固和强度发展，且石膏的性能取决于磷酸盐的类型。磷酸盐对石膏的影响顺序如下： $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。这一顺序与磷酸根离子的质子化程度及与 Ca^{2+} 的络合能力密切相关： H_3PO_4 具有最强的质子供给能力，能显著降低浆液 pH 并延缓半水石膏的溶解，而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度极低，几乎不干扰水化过程。研究认为，磷酸盐、氟化物和有机物的共同作用

导致石膏晶体主要为边界不规则、长度较短的棱柱状晶体，以及条状和板状晶体，这对石膏的凝结和硬化极为不利[18]。但需注意，该实验所添加的磷酸盐为纯化学试剂，与磷石膏中实际存在的、被晶体包裹的共晶磷在释放动力学上有显著差异，因此其结果在定量上仅具有一定的参考价值，但定性趋势可信。在以半水磷石膏作为胶凝材料，可溶性磷可与 Ca^{2+} 反应生成不溶性物质，从而阻碍半水硫酸钙晶体的溶解和水化[30]。在半水硫酸钙水化过程中，共晶磷会从晶格中释放出来形成可溶性磷，导致水化产物结构松散、胶凝材料凝固时间延长以及浸出液 pH 值降低[33]。综合比较：无论采用硅酸盐材料还是磷石膏作为胶凝材料，可溶性磷对胶凝材料力学性能的不利影响最为显著(因其直接干预早期水化)，其次为共晶磷(缓慢释放产生持续抑制)，而不溶性磷的影响则不明显。

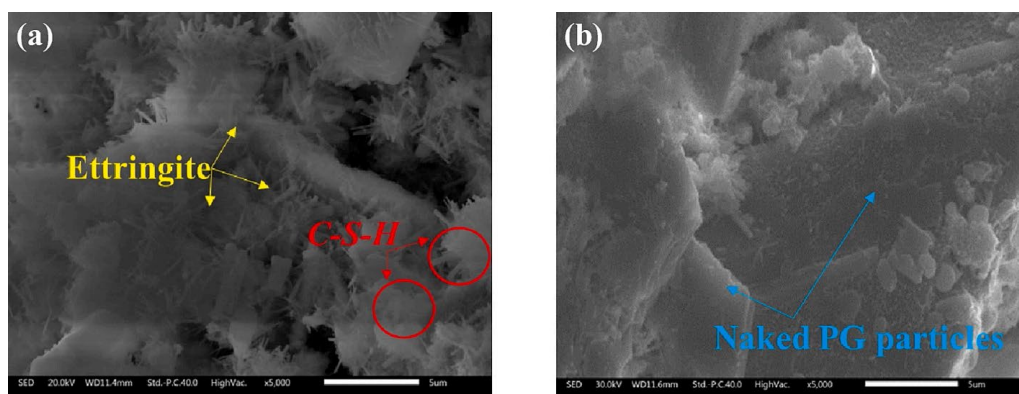


Figure 2. Microstructures of the cementitious material at a curing age of 28 days

图 2. 胶凝材料 28 天固化龄期的微观结构

3.3.2. 氟化物

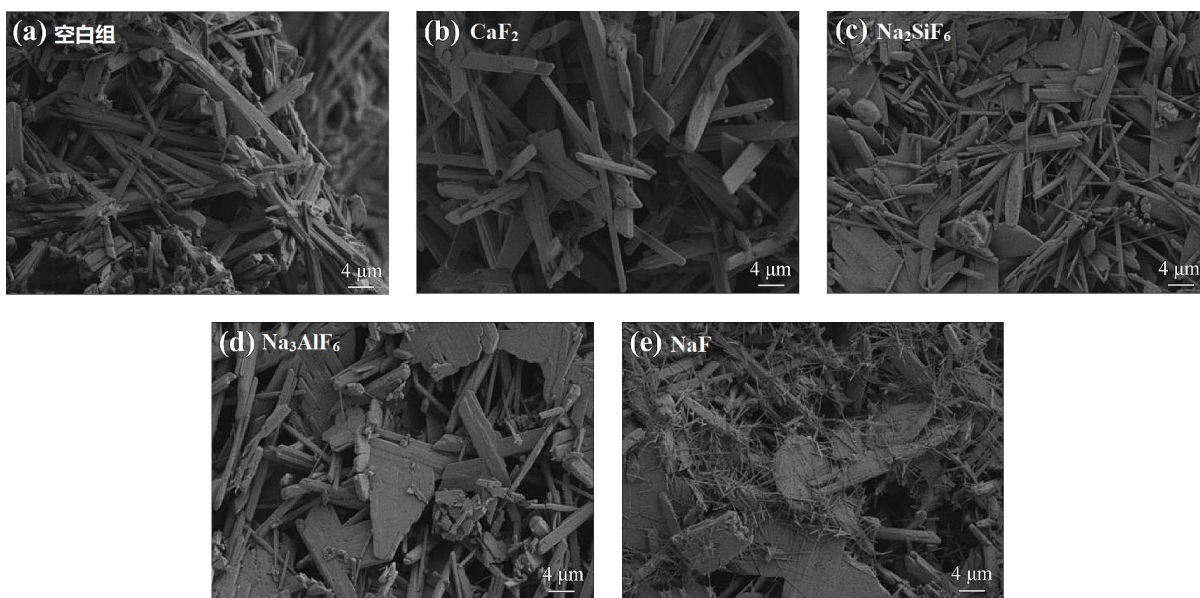


Figure 3. SEM images of calcium sulfate dihydrate crystals under the effect of different fluorides

图 3. 不同氟化物作用下二水硫酸钙晶体的 SEM 图像

氟化物在磷石膏中以可溶性氟和不溶性氟的形式存在。学者研究了氟化物含量对使用磷石膏以及由

黄磷渣、粉煤灰、水泥熟料和石灰等组成粘结剂制备的胶凝材料力学性能的影响[35]。对于含硫酸盐胶凝材料而言，可溶性氟化物能够缩短凝固时间并减弱晶体间的分子相互作用，不溶性氟化物对胶凝材料的影响通常未被考虑。文献中关于氟化物对石膏强度有害程度的顺序存在两个不同结论，研究[17]给出的顺序为 $\text{NaF} > \text{NaSiF}_6 > \text{Na}_3\text{AlF}_6 > \text{CaF}_2$ ；而另有不同研究[36]认为顺序为 $\text{NaF} > \text{Na}_3\text{AlF}_6 > \text{Na}_2\text{SiF}_6 > \text{CaF}_2$ 。这一差异主要源于实验条件(如氟化物掺量、水膏比、养护制度)及石膏类型的不同。从晶体学机理分析： NaF 解离出的 F^- 半径与 OH^- 相近，易进入晶格造成晶格畸变，使晶体变为无定形的粗短棱柱状，因此危害最大； Na_3AlF_6 中的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 络离子会缓慢释放 F^- 并引入 Al^{3+} ，促进针状晶体异常生长，导致孔隙率增加；而 CaF_2 溶解度极低($K_{\text{sp}} \approx 3.9 \times 10^{-11}$)，几乎不释放自由 F^- ，因此对晶体形态影响最小，强度下降幅度也最小。如图 3 所示， CaF_2 基本未改变细长针状晶体的形态。 NaSiF_6 会使晶体粗化，且重叠点减少。在 NaF 和 Na_3AlF_6 的作用下，晶体变得更加粗糙，板状和细棒状晶体增多，导致石膏的孔隙结构显著恶化。需要注意的是，上述实验均采用外加纯氟化物的方式，而实际磷石膏中的氟部分以难溶氟磷灰石形式存在，其释放行为与纯氟化物不同，因此工程应用中需结合磷石膏的实际氟形态进行针对性调控。

3.3.3. 其他因素

研究还发现，温度升高会加速水泥水化反应，并削弱磷石膏对其产生的延缓作用[37]。因此，胶凝材料的早期强度有所提升，而后期强度则出现轻微波动。胶凝材料充填浆料的流动阻力损失随温度升高而增加，但相对增长率逐渐降低[38]。延长搅拌时间可促使晶体生长趋于均匀，有利于形成具有高晶体接触强度的粗晶复合体[39]。在搅拌时间超过特定限度之前，这种搅拌行为对胶凝材料强度具有积极作用。因此，最佳搅拌时间应根据实际条件确定。本实验所使用的搅拌器与矿山中使用的大型搅拌器不同，需监测不同搅拌时间对矿山实际充填作业中浆料性能的影响。

4. 环境影响

4.1. 磷

通过动态浸出试验发现，磷石膏浸出液中的可溶性磷浓度极高。在加入由普通水泥、粉煤灰、黄磷废料和石灰制备的胶凝材料后，可溶性磷浓度在 5 分钟内迅速降低，这是因为胶凝材料中 Ca^{2+} 能迅速与 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 反应生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaHPO_4 沉淀。随着混合时间延长，可溶性磷浓度进一步下降。研究指出，当 pH 值低于 5 时， H_3PO_4 、 H_2PO_3^- 和 $\text{CaH}_2\text{PO}_3^-$ 是浸出液中主要的磷控制形态[40]。污染物固定化的最佳 pH 水平为 10~13，此时 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 为主要磷形态。采用半动态浸出模拟试验模拟磷石膏胶凝材料中磷的长期释放与迁移特性，研究发现胶凝材料经历长期浸出后磷的浸出浓度未发生显著变化，主要原因在于当生石灰含量超过 1% 且可溶性磷水平低于 0.52% 时，氟磷灰石的比例保持稳定，磷的浸出浓度可维持在 0.5 mg/L 以下[41]。在不同的原位地下水浸出环境中，浸出液中的磷浓度均低于 0.08 mg/L。温度会影响水化产物的生成与生长，从而导致不同条件下浸出速率存在差异。

4.2. 氟

氟可以从堆积的磷石膏转移至周围的土壤和水中。氟主要来源于氟磷灰石，其中大部分以 HF 气体形式挥发。磷石膏中残留的部分氟易迁移至周围环境。胶凝材料制备形成 CaF_2 沉淀物的过程中，氟离子可被有效固定。当磷石膏与胶凝材料混合时，超过 75% 的可溶性氟被固定。研究认为[40]，当 pH 低于 5 时，氟主要以 Al-F 络合物的形式存在；随后，氟逐渐以 CaF_2 和 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 沉淀的形式被固定。当 pH 高于 10 时，氟的浸出行为从两个方面进行讨论：一方面，pH 为 11~13.5 时浸出液中氟浓度的升高主要归因于 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 的溶解；另一方面，可溶性氟可吸附到 C-S-H 基质结合位点上，且 F^- 与 OH^- 之间未

发生离子交换,从而导致氟浓度降低。此外,氟的浸出行为受萤石和氟磷灰石的控制[41]。经过长期浸出后,萤石的比例从95%降至90%,同时 F^- 浓度随之升高。现有研究表明,虽然 CaF_2 沉淀在碱性条件下具有较低溶解度($K_{sp} = 3.45 \times 10^{-11}$),但氟的再释放仍然发生。相关研究[33]揭示了这一现象的深层机理:(1)热力学层面:当 $pH > 12$ 时, $Ca(OH)_2$ 的大量存在会与 CaF_2 形成竞争沉淀,溶液中 Ca^{2+} 浓度受 $Ca(OH)_2$ 溶度积控制,反而提高了 F^- 的理论平衡浓度;(2)动力学层面:生成的 CaF_2 沉淀极易包裹在未反应的 $Ca(OH)_2$ 颗粒表面,形成核-壳结构,阻止内部 $Ca(OH)_2$ 进一步反应,导致氟固定不完全;(3)离子交换层面:在强碱性环境中,C-S-H凝胶表面的 OH^- 可与 F^- 发生交换(F^- 替代 OH^- 进入结构),但这种吸附是可逆的,当 pH 波动或离子强度变化时, F^- 可能重新释放。如图4所示,磷石膏仅能通过Ca-F沉淀暂时固定氟化物;一旦加入磷渣基粘结剂,随着 pH 值升高,稳定的氟会重新释放到回填浆液中。因此,氟的二次释放风险并非源于 CaF_2 本身的高溶解性,而是碱性环境下多重耦合过程(沉淀竞争、扩散受阻、离子交换)的综合结果。现有研究方法(如静态浸出试验)往往低估了长期动态浸出条件下的再释放量,需要开发更接近原位条件的长期渗流模拟试验。

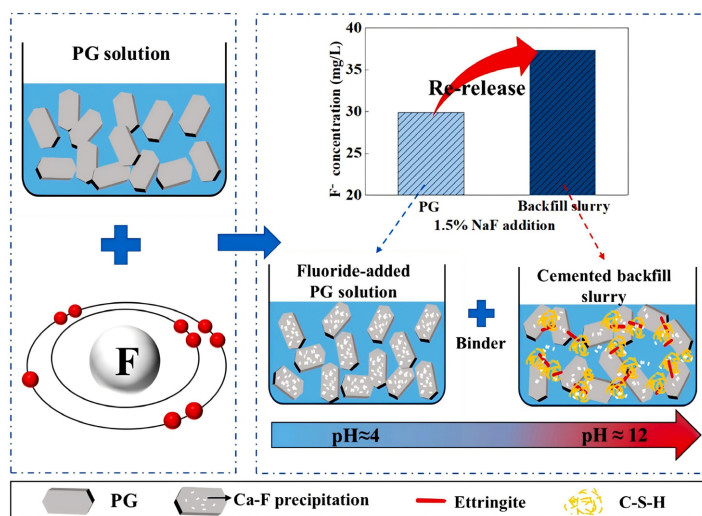


Figure 4. Fluorine re-release in the cementitious material filling slurry
图4. 胶凝材料浆料中的氟再释放[35]

4.3. 重金属

磷石膏中的重金属元素来源于磷矿石。在胶结材料的作用下,重金属元素以不同化学形态存在于材料中。当胶凝材料受到地下水的浸出和渗透作用时,这些重金属污染物有可能迁移至周边水体。

由于水泥基质的固定作用,胶凝材料浸出液中很少检测到重金属离子。磷石膏和粘结剂中的重金属可有效固化于胶凝材料中,且重金属浸出浓度随浸出时间延长未发生显著变化。因此,胶凝材料对有毒金属离子的固定作用主要源于物理吸附和化学结合(如图5所示),物理吸附依赖于分子间的吸引力(范德华力);化学结合则源于有害离子与水化产物之间形成稳定的化学键,这通常与水化产物的生成量相关。有毒离子会与 Ca^{2+} 、 OH^- 及其他离子反应生成 $Ca(OH)_2$ 沉淀物。与此同时,有毒有害元素通过离子交换作用进入水化产物。例如, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 可替代C-S-H中的 Ca^{2+} ; Cr^{3+} 可替代C-S-H中的 Si^{4+} 并与其他离子平衡电势; F^- 也可替代C-S-H中的 OH^- 。化学结合比物理吸附具有更强的固化/稳定作用。此外,在胶凝材料水化和固化过程中,钙矾石与C-S-H凝胶交织填充形成致密网络结构对固定重金属离子也具有积极作用[42]。

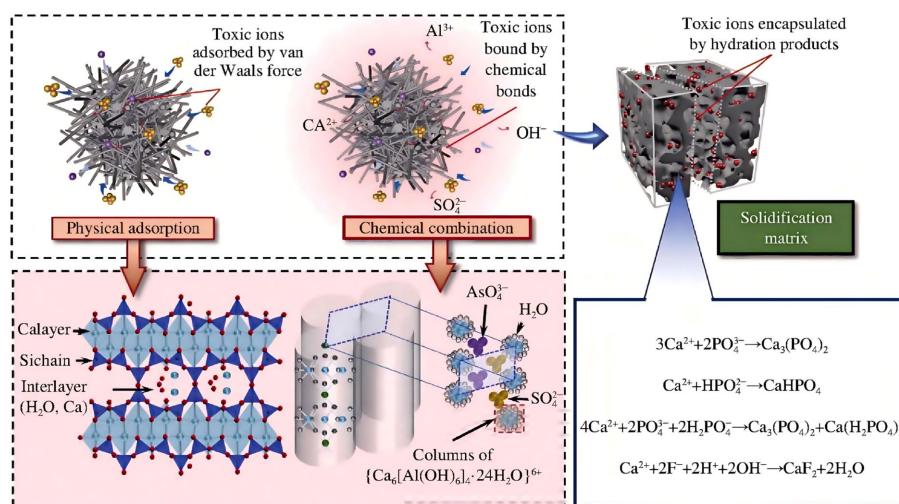


Figure 5. Schematic diagram of immobilization of toxic metal ions by the cementitious material backfill
图 5. 胶凝材料固定重金属离子的示意图[42]

磷石膏中大部分污染物会通过胶结作用被固定，但部分污染物可能经浸出/渗透作用进入地下水。进入地下水的污染物会影响水体中动植物的生长。此外，受污染的地下水、植物或动物经饮用或食用后，可能对人类健康构成威胁。为实现污染物的稳定化/固定化，研究人员已开展大量实验，探索相应的控制措施。

5. 我国磷石膏胶凝材料发展趋势

5.1. 挑战

5.1.1. 原料质量管理

由于矿石来源、生产工艺参数及储存时间存在差异，磷石膏的质量会因其产地和批次的不同而有所差异。因此，必须制定严格的质量管理标准，以确保磷石膏能够满足胶凝材料制备要求。在大多数情况下，磷石膏由磷化工厂生产，但最终应用于磷矿山的充填。其质量的管控取决于产生企业与矿山能否建立有效的双向沟通机制，这对管理者而言往往颇具挑战性。

5.1.2. 成本控制

为弥补胶凝材料中杂质带来的性能恶化并控制潜在的环境污染，通常需要添加更多胶凝材料或改性材料，并对磷石膏进行预处理，这会导致胶凝材料制备成本显著增加。磷化工厂与磷矿场分别选址，运输成本也是当前填充材料经济分析中的重要考量因素。

5.1.3. 耐用性研究

胶凝充填体优异的耐久性长期防止采空区围岩变形与破坏、保障地下作业安全的基础。磷石膏主要由微溶性二水硫酸钙构成。在水泥材料水化与地下水渗透的共同作用下，胶凝材料强度变化尚未得到充分阐明。因此，胶凝材料的耐久性难以预测，从而给地下采矿作业带来严重安全隐患。

5.1.4. 氟固定化

由于氟具有强烈的非金属特性，能轻易与 Na^+ 、 K^+ 等金属阳离子结合形成水溶性氟化钠、氟化钾等化合物，因此固定氟比固定磷更为困难。当使用碱性材料固定氟时，生成的 CaF_2 沉淀会轻易包裹 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面，导致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 无法与氟完全反应。铝酸盐材料或其他矿物材料能有效固定氟，但在平衡材料

成本上升与氟固定效率方面仍需大量研究。尤其需要关注在低碱度体系中氟的稳定化机制，例如利用水化硅酸钙(C-S-H)对氟的化学吸附，或利用层状双金属氢氧化物(LDHs)的阴离子交换能力。

5.2. 前景

5.2.1. 质量评估与控制方法

本研究未考虑磷石膏化学成分与胶凝活性波动对胶凝材料性能的影响，从而限制了研究结果的普适性。质量稳定的磷石膏是推广其作为胶凝材料的重要前提。因此，有必要建立一套涵盖从矿石质量到磷酸生产再到磷石膏运输全过程的质量评估与控制方法。具体建议：引入机器学习算法(如随机森林、支持向量机)建立磷石膏化学成分-胶凝活性的预测模型，基于近红外光谱或X射线荧光快速检测结果动态调整胶凝材料配合比，实现磷石膏质量的“按质配伍”。

5.2.2. 新技术开发

磷石膏基胶凝材料开发领域的核心议题始终是降低成本与提升性能。通过选用合适的矿物掺合料与改性剂，并精确设计填充材料配方，可制备出兼具高早期强度、低填充成本及高磷石膏利用率等优势的新型胶凝材料。具体研究方向包括：(1) 开发基于硫铝酸盐水泥或地质聚合物的低碱度胶凝体系，将pH控制在9~10范围内，从根本上避免高pH条件下氟化物因 CaF_2 溶解平衡移动及C-S-H离子交换而导致的再释放问题；(2) 研究利用特定纳米材料(如纳米羟基磷灰石，nano-HAP)对磷石膏中的氟进行预处理，通过原位转化生成热力学更稳定的氟磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)，再将处理后的磷石膏用于胶凝材料制备，从而将氟的长期浸出风险降至最低；(3) 探索磷石膏与工业固废(如赤泥、钢渣)的协同碳化技术，利用 CO_2 矿化反应将游离氟封存在方解石晶格中。

5.2.3. 矿山与化工厂一体化生产模式

“一体化矿山与化工厂”生产模式是一种循环经济模式，它将采矿、选矿和化工生产紧密整合，以最大化资源利用并最大限度减少环境污染。在这种模式下，矿山与化工厂不仅毗邻而建，还在产业链、资源利用及环保处理方面实现了深度耦合，可极大解决经济运输及质量控制等问题，能为企业创造更大的经济效益和社会价值，并推动产业向可持续发展模式转型。

5.2.4. CO_2 的矿化与储存

在碳达峰的进程中，温室气体 CO_2 的排放量仍会急剧上升。过量的 CO_2 排放所引发的温室效应严重威胁着人类生存环境。利用磷石膏、黄磷炉渣等磷产业固废将 CO_2 矿化并物理储存，是对磷石膏综合利用方式的积极探索。

6. 结论

磷石膏大量堆存所引发的环境问题始终令人担忧。胶凝材料制备技术能够实现磷石膏的高效利用及采空区的有效治理。本文综述了磷石膏作为胶凝材料性能调控与环境影响，同时展望了当前面临的技术难题与潜在发展方向。然而，磷石膏中的磷酸盐、氟化物等成分以及外部化学腐蚀问题会对胶凝材料性能产生不利影响。未来应运用机器学习等技术建立固体废物评估标准体系，智能调控组分配方；同时重点开发低碱度胶凝体系及纳米材料预处理技术，以解决氟化物二次释放的关键难题，最终制备出高强度且无污染的胶凝材料。将开展关于胶凝材料对 CO_2 矿化与封存的研究，以助力碳达峰碳中和目标实现。

参考文献

- [1] 袁鹏, 谭建红, 官洪霞, 等. 磷石膏中有害杂质对环境影响的监测与评价[J]. 广东化工, 2013, 40(22): 124-125,

104.

- [2] Meskini, S., Samdi, A., Ejjaouani, H. and Remmal, T. (2021) Valorization of Phosphogypsum as a Road Material: Stabilizing Effect of Fly Ash and Lime Additives on Strength and Durability. *Journal of Cleaner Production*, **323**, Article ID: 129161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129161>
- [3] Lu, T., Wang, W., Wei, Z., Yang, Y. and Cao, G. (2021) Experimental Study on Static and Dynamic Mechanical Properties of Phosphogypsum. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 17468-17481. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12148-2>
- [4] Ennaciri, Y., Bettach, M. and El Alaoui-Belghiti, H. (2020) Conversion of Moroccan Phosphogypsum Waste into Nano-Calcium Fluoride and Sodium Hydrogen Sulfate Monohydrate. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **22**, 2039-2047. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01088-1>
- [5] 别琳琳, 张莉, 周晓华, 等. 湖北某磷石膏堆场渗滤液产生量的预测分析[J]. 武汉工程大学学报, 2022, 44(2): 180-185.
- [6] 张科正, 陈舟, 陈长生, 等. 岩溶区某磷石膏堆场地下水渗流与污染物运移数值模拟[J]. 中国煤炭地质, 2018, 30(5): 46-52.
- [7] Azifa, A., Chouaybi, I., Ennaciri, Y., Zdah, I., Cherrat, A., Majid, F., *et al.* (2024) Phosphogypsum Valorization in Cement: Experimental Study of the PG Effect and the Water-To-Cement Ratio on the Flexural Strength of Cement Paste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **38**, Article ID: 101474. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101474>
- [8] Gracioli, B., Angulski da Luz, C., Beutler, C.S., Pereira Filho, J.I., Frare, A., Rocha, J.C., *et al.* (2020) Influence of the Calcination Temperature of Phosphogypsum on the Performance of Supersulfated Cements. *Construction and Building Materials*, **262**, Article ID: 119961. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119961>
- [9] Jia, R., Wang, Q. and Luo, T. (2021) Reuse of Phosphogypsum as Hemihydrate Gypsum: The Negative Effect and Content Control of H₃PO₄. *Resources, Conservation and Recycling*, **174**, Article ID: 105830. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105830>
- [10] 周武, 李杨, 冯伟光, 等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(2): 534-542.
- [11] 张华丽, 贾振林, 王潇峰, 等. 磷石膏资源化利用过程中预处理进展[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(12): 25-29.
- [12] Qu, F., Zhang, Y., Li, M., Dong, W., Li, W. and Tsang, D.C.W. (2025) Resource Recycling of Industrial Waste Phosphogypsum in Cementitious Materials: Pretreatment, Properties, and Applications. *Journal of Environmental Management*, **376**, Article ID: 124291. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124291>
- [13] DeWindt, M.A., Weiksnar, K.D., Laux, S.J., Ferraro, C.C. and Townsend, T.G. (2025) A Review of the Suitability and Performance of Phosphogypsum as a Material for Road Base and Subbase Construction. *Resources, Conservation and Recycling*, **215**, Article ID: 108120. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108120>
- [14] 刘一锴, 王运敏, 陈秋松. 利用矿山充填体回填解决磷石膏堆存问题: 在污染物截留和二氧化碳减排方面的新见解[J]. 矿物冶金与材料学报(英文版), 2024, 31(7): 1480-1499.
- [15] Li, J., Peng, X., Zheng, J., Mao, M., Sun, X., Wang, J., *et al.* (2022) Simultaneous Removal of Phosphorus and Organic Contaminants from Phosphogypsum Using Hydrothermal Method for Gypsum Resource Regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article ID: 108441. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108441>
- [16] Zhou, S., Li, X., Zhou, Y., Min, C. and Shi, Y. (2020) Effect of Phosphorus on the Properties of Phosphogypsum-Based Cemented Backfill. *Journal of Hazardous Materials*, **399**, Article ID: 122993. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122993>
- [17] Singh, M. (2003) Effect of Phosphatic and Fluoride Impurities of Phosphogypsum on the Properties of Selenite Plaster. *Cement and Concrete Research*, **33**, 1363-1369. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(03\)00068-1](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(03)00068-1)
- [18] Singh, M. (2005) Role of Phosphogypsum Impurities on Strength and Microstructure of Selenite Plaster. *Construction and Building Materials*, **19**, 480-486. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.07.010>
- [19] Jiang, G., Zhao, L., Li, H., Wu, S., Cheng, H., Sun, W., *et al.* (2024) Immobilization of Phosphorus and Fluorine from Whole Phosphogypsum-Based Cemented Backfill Material with Self-Cementing Properties. *Construction and Building Materials*, **438**, Article ID: 137072. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137072>
- [20] 郑玉龙, 嵇帅, 陆春华, 等. 基于固废磷石膏制备胶凝材料的工艺与机制[J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1436-1446.
- [21] 胡兆明, 郭国清, 张华丽, 等. 关于典型磷石膏成分特点及淋滤影响的研究[J]. 化肥设计, 2022, 60(4): 16-20.
- [22] 刘冬梅, 王玮琦, 彭艳周, 等. 磷石膏-磷渣基复合胶凝材料强度和和水化特性研究[J]. 金属矿山, 2022(9): 230-237.
- [23] 李江丽, 郭永杰, 李海兵, 等. 磷石膏除杂增白研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(9): 30-33.

- [24] 郭爽, 邢冬娴, 郭校, 等. 磷石膏基建筑石膏的制备及改性研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(12): 102-110.
- [25] 郭永杰, 李江丽, 范培强, 等. 云南某磷石膏分级浮选脱硅新工艺试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(4): 53-56.
- [26] 周远忠, 王宏杰, 陈鸿, 等. 甲基硅酸钾改性磷石膏对水泥基湿拌砂浆力学性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2022, 49(10): 123-127.
- [27] 邱伟, 孔德文, 崔庚寅, 等. 偏高岭土-磷石膏基复合胶凝材料性能试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(9): 3267-3276.
- [28] 周明凯, 张晓乔, 陈潇, 等. 水泥磷石膏稳定碎石路面基层材料性能研究[J]. 公路, 2016, 61(4): 186-190.
- [29] 杨成军, 杨敏, 曹建新. 半水/无水磷石膏复相胶凝材料水化硬化特性研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(6): 20-25.
- [30] 姜关照, 吴爱祥, 王贻明, 等. 生石灰对半水磷石膏充填胶凝材料性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(01): 86-93.
- [31] 王贻明, 王志凯, 吴爱祥, 等. 新型胶凝充填材料制备及固化机理分析[J]. 金属矿山, 2018(6): 20-24.
- [32] 阮竹恩, 武鹏杰, 吴爱祥, 等. 矿用精炼渣基早强胶凝材料配比优化与水化机理[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(9): 3064-3076.
- [33] 吴浩, 韩超南, 汤昱. 我国磷石膏资源化利用研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(3): 18-21.
- [34] Holanda, F.D.C., Schmidt, H. and Quarcioni, V.A. (2017) Influence of Phosphorus from Phosphogypsum on the Initial Hydration of Portland Cement in the Presence of Superplasticizers. *Cement and Concrete Composites*, **83**, 384-393. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.029>
- [35] Li, X., Zhou, Y., Shi, Y. and Zhu, Q. (2023) Fluoride Immobilization and Release in Cemented PG Backfill and Its Influence on the Environment. *Science of the Total Environment*, **869**, Article ID: 161548. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161548>
- [36] 郭志翔, 王琴, 张秋臣, 等. 氟化物对石膏基胶凝材料结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(9): 3248-3257.
- [37] 陈秋松, 张琦, 齐冲冲, 等. 磷石膏充填体强度和浸出毒性的温变规律[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1084-1095.
- [38] 贺江, 李地元, 李夕兵, 等. 温度对磷石膏充填料浆流变参数影响分析[J]. 有色金属工程, 2019, 9(2): 70-75.
- [39] 兰文涛, 吴爱祥, 王贻明, 等. 半水磷石膏充填强度影响因素试验[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2019, 51(8): 128-129.
- [40] Liu, Y., Chen, Q., Dalconi, M.C., Molinari, S., Valentini, L., Wang, Y., *et al.* (2022) Retention of Phosphorus and Fluorine in Phosphogypsum for Cemented Paste Backfill: Experimental and Numerical Simulation Studies. *Environmental Research*, **214**, Article ID: 113775. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113775>
- [41] 朱雪涛, 杜兵, 阿曼角, 等. 半水磷石膏地下充填材料的磷和氟浸出特性及地球化学模拟[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2): 680-687.
- [42] 王彩云. 重金属元素在水泥混凝土中的浸出性及固化机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2004.