

论磷石膏基胶凝材料绿色化的技术途径

刘 俊

云南省交通运输综合行政执法局工程质量监督支队, 云南 昆明

收稿日期: 2025年4月27日; 录用日期: 2025年5月19日; 发布日期: 2025年5月30日

摘 要

磷石膏是湿法工艺生产磷酸过程中产生的固体废弃物, 目前, 我国每年磷石膏的排放量高达75 Mt, 但其利用率仅有40%左右。磷石膏的主要组成为二水硫酸钙, 可以替代天然石膏应用于水泥缓凝剂、石膏砌块、石膏板等建筑领域, 但由于其本身含有大量磷、氟及有机质等杂质, 导致其物理力学性能远低于天然石膏和脱硫石膏, 故而难以有效利用, 改善其胶凝性能是促进其绿色化资源化利用的关键。本文主要讲述关于磷石膏的结构特性和性能、在建材领域的应用以及其预处理和改性三个方面的研究进展情况。

关键词

磷石膏, 结构特性和性能, 应用, 预处理及改性

On the Technical Approach of Greening Phosphogypsum Based Cementitious Materials

Jun Liu

Engineering Quality Supervision Detachment of Yunnan Provincial Administration of Transportation
Comprehensive Administrative Law Enforcement, Kunming Yunnan

Received: Apr. 27th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 30th, 2025

Abstract

Phosphogypsum is a solid waste produced in the process of phosphoric acid production by wet process. At present, the annual emission of phosphogypsum in China is as high as 75 Mt, but its utilization rate is only about 40%. Phosphogypsum is mainly composed of calcium sulfate dihydrate, which can replace natural gypsum applied in cement retarder, gypsum block, gypsum board and other construction fields, but because it contains a lot of phosphorus, fluorine and organic matter and

other impurities, resulting in its physical and mechanical properties are far lower than natural gypsum and desulphurized gypsum, so it is difficult to effectively use, improving the gaging performance is the key to promote its green resource utilization. In this paper, the structural characteristics and properties of phosphogypsum, its application in building materials, and its pretreatment and modification are discussed.

Keywords

Phosphogypsum, Structural Characteristics and Properties, Application, Pretreatment and Modification

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

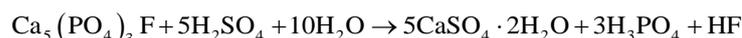
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国是一个农业大国,因大部分土壤耕地缺少磷营养元素,每年都需要生产大量的磷酸制作磷肥以用于农业生产。目前 90% 以上的磷酸通过湿法工艺制备,即以硫酸分解磷矿石生产磷酸。其反应方程式为[1]:



作为固体废弃物:磷石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),平均每生产 1 t 磷酸会产生 5 t 左右的磷石膏(PG)。据相关统计[2],磷石膏在全球堆放总量达到了 56 亿吨,我国堆积量达到了近 6 亿吨,每年新排放量约 75 Mt,利用量仅在 30 Mt 左右,每年的利用率仅仅只有 40%。大量未被利用的磷石膏基本上都处于露天堆积的状态,占用了大面积的土地资源,还需要大笔的维护费用,更严重的是,磷石膏含有的磷、氟等酸性物质、可溶性有机质等在长期堆存状态下渗入土壤,进入地下水,造成了严重的环境污染。

为减少磷石膏堆积造成的环境危害,也为了减少对涉磷企业的生产制约,磷石膏的资源化利用已经迫在眉睫,目前,磷石膏主要被应用于农业、工业以及建筑行业,但全球的利用率依然仅有 15% 左右。近几年来,三磷[3]已经成为了污染长江流域的主要因素,这与磷石膏堆场临河而建有很大的关系,得到了政府的广泛关注。在 2018 年底,由生态环境部、发展改革委联合发布的《长江保护修复攻坚战行动计划》明确指出要推进三磷综合整治,并对磷石膏库进行重点排查其规范化建设管理以及综合利用等情况。针对十四五流域生态环境整治的要求,生态环境部也指出要争取实现“有河要有水,有水要有鱼,有鱼要有草,下河能游泳”的目标,而其中,让堆积的磷石膏得到广泛的应用正是较为关键的一环。

2. 磷石膏的结构、特性与性能

磷石膏[4]主要由二水硫酸钙组成,其含量在 70%~90%之间,含水量通常在 8%到 30%之间波动,为灰色粉末状。在最初储存时,呈高酸性(pH 值约为 1),与残留的酸有关,但这种酸性会因脱水和风化逐渐降低至 2.5~6 之间。因各地所采用的磷矿石成分差异,其所含杂质的种类和含量也不尽相同,总的来说可以分为三类:可溶性杂质、不溶性杂质以及放射性杂质,其中,可溶性杂质由于其溶于雨水渗透而对土壤和水源的危害最大,包括未反应的磷酸、可溶性磷酸盐、可溶性氟化物等。不溶性杂质有磷灰石、石英、不溶性盐以及有机质等。放射性杂质[5]包括镭-226、铀和其他铀衰变产物等,但在国内的磷石膏中含量很低,危害性可以忽略。杂质中的磷、氟、有机质是导致磷石膏力学性能低、耐水性差的主要原因

因。有机质是导致磷石膏呈现灰白色的主要原因。

3. 磷石膏在建材领域的应用

磷石膏由于与石膏具有相同的特性，目前，在用作水泥缓凝剂、石膏基建筑材料等领域有了广泛的应用。

3.1. 用作水泥缓凝剂

水泥作为用量最大的人造材料，在工业生产中平均每生产 1 吨水泥就需要 0.04~0.08 吨石膏，用磷石膏替代天然石膏作缓凝剂，能有效提高其利用率，且减少生产成本。但由于磷石膏中含有的磷、氟等杂质，导致直接使用未经处理的磷石膏会对水泥的物理性能造成不小的影响。

卢春丽等[6]研究用磷石膏替代部分天然石膏用作水泥缓凝剂，发现在混掺 1.3%磷石膏和 3.0%天然石膏与单掺 4.5%天然石膏的水泥熟料相比，初凝时间提高了 52%，终凝时间提高了 39%，凝结时间明显提高，有利于高温条件下的施工，并对 3 天及 28 天强度有所提升，且对水泥安定性没有不利影响。Shen 等[7]人将 5% PG (细度 348 m²/kg)或水洗 PG (细度 347 m²/kg)与 70%水泥熟料、25% FA 混合。将这些混合物与含有 5%天然石膏的混合物进行了比较。结果显示，加入 PG 后凝结时间显著增加，而加入水洗 PG 后凝结时间也略有增加，对 3 d 及 7 d 强度影响也不明显，他们往 5 种商品水泥中掺入 0.05%的磷酸钠，发现凝结时间显著提升，推测出磷石膏缓凝作用的原因是可溶性磷酸盐与 Ca²⁺发生了反应，并在水泥熟料颗粒上形成一层薄膜，使其在第一段时间内不与水发生反应，因此，硅酸盐水泥的早期水化过程减慢，凝结时间增长。

3.2. 用作石膏基建筑材料

根据转化条件的不同，二水石膏脱水后可以生成 α 和 β 两种不同晶型的转化产物。 α 型半水石膏[8] 又称高强石膏，在 125°C~230°C 下用蒸汽加压制成，其制品晶粒粗大，需水量少，硬化后强度较高，耐水性较好。但由于生产成本低，没有得到广泛的应用。 β 型半水石膏[9] 又称建筑石膏，是将二水石膏加热至 107°C~170°C 制得的，其晶粒细小，需水量较大，故其制品的强度较低，但从经济性来看，应用优势较大。建筑石膏粉可以用来生产石膏板、石膏砌块、自流平砂浆等。

石膏板是一种以石膏为主的重要建筑材料。目前包括纸面石膏板和纤维石膏板。纸面石膏板是一种轻质建筑板，由天然石膏和外加剂(如粘合剂和发泡剂)制成，通常挤成板，在顶部和底部粘纸。为了节约天然石膏资源，减少环境污染，很多研究采用化学石膏，即脱硫石膏、磷石膏、氟石膏为原料生产石膏板。然而，可溶盐在化学石膏中的扩散和沉积会导致霜冻现象，影响石膏与面纸的结合，甚至会导致面纸脱落。Zhou 等[10]人以磷建筑石膏(CaSO₄·0.5H₂O)为主要原料，经过造粒、预成型和间歇加压制备出高强度无纤维石膏板。贾同春等[11]通过对磷石膏进行浮选、除渣、水洗、过滤脱水、中和 5 项预处理工艺，研制出力学强度性能得到有效改善的纸面磷石膏板。Wang 等[12]将植物发泡剂预发泡生成的泡沫加入磷石膏基复合胶凝材料中，制成泡沫石膏板，当泡沫的体积分数为 60%时，抗压强度为 1.7 MPa，密度为 521.7 kg/m³，导热系数仅为 0.0724 W/m·K。Bumanis 等[13]以 42 wt%磷建筑石膏粉、42 wt%偏高岭土、16 wt% P·I42.5 R 水泥为胶凝材料，并添加 1.5%减水剂和 0.2%发泡剂制备了轻质泡沫石膏板，总孔隙率为 84%，导热系数仅为 0.086 W/m·K。

Yang 等[14]以原状磷石膏为原料制备了自流平砂浆，且在 PG 的质量分数达到 55%时，自流平砂浆各项性能均满足国标(JC/T 985-2005)的要求；Ma 等[15]研究以磷建筑石膏为原料并掺入 0.6%成孔剂、1%玄武岩纤维、6%膨胀珍珠岩和 0.2%缓凝剂制备多孔吸声材料，用于吸收和降低噪声，拓宽了磷石膏的应用途径。

3.3. 其它

除上述应用之外,还可以将磷石膏进行预处理后,结合水硬性胶凝材料制备复合胶凝材料。为其资源化利用提出了更多的可行性。

磷石膏之所以不能像矿渣、粉煤灰等废渣一样,直接大量应用于建筑材料,主要是因为原状磷石膏本身不具备自硬性,为了实现磷石膏废渣的直接利用,将磷石膏进行预处理后,结合水硬性胶凝材料特性,构建新的胶结体系,发挥各类矿物优势,多形式、系列化设置产品结构是磷石膏作为建筑石膏的发展方向。

林宗寿[16]提出了过硫磷石膏矿渣胶凝材料体系及其水硬化理论,该胶凝材料中磷石膏掺量达45%以上,在严格控制的碱度范围内,经与矿渣粉等的化学反应,可形成水硬性水化产物,并胶结、固化富余的磷石膏颗粒,形成具有水硬性特征的过硫磷石膏矿渣胶凝材料,此方法制备出的免煅烧水泥28d抗压强度可达20~30 MPa。黄赞等[17]使用45%未经煅烧处理的磷石膏与35%~45%的矿渣复合,并添加10%钢渣或者4%的硅酸盐水泥作为碱性激发剂,制备出了28d抗压强度超过40 MPa的水硬性胶凝材料。刘路珍等[18]利用原状磷石膏并添加其他材料制备复合胶凝材料,确定最佳原料配合比为磷石膏60%、水泥10%、粉煤灰26%、生石灰4%、聚羧酸减水剂0.2%,最佳养护制度为早期在75℃蒸汽养护10h,然后自然养护,添加适量纤维后,可以制备出比纸面石膏板断裂能提高16倍,吸水率降低2/3的纤维石膏板。将磷石膏与水泥、矿渣和粉煤灰等进行复配,可制备出具有较高性能的复合水硬性胶凝材料,但这种复合胶凝材料的强度发展主要依靠粉煤灰、矿渣等材料的火山灰活性被激发后生成钙矾石和C-S-H凝胶,因此通常凝结速度慢、早期强度低,而当水化后期钙矾石过多时,会造成后期强度降低甚至膨胀开裂。此外,磷石膏基水泥的抗碳化性能劣于普通硅酸盐水泥,碳化时碳酸与磷石膏基水泥的水化产物C-S-H凝胶和钙矾石反应,形成了方解石和石膏,使浆体结构疏松化。因此这一研究难以大范围推广使用。

4. 磷石膏的预处理及改性研究现状

磷石膏中有机物以及磷、氟等酸性杂质,会导致生产的磷建筑石膏的力学强度、耐水性能较低,且在潮湿的环境中容易发霉,限制了其应用范围,所以需要对其进行预处理,来消除有害杂质的影响。在工业生产中常用的除杂方法包括化学沉淀法、物理水洗法以及高温煅烧法。

刘路珍等[19]通过水洗法对磷石膏进行预处理并煅烧,在150℃下煅烧2h所制备出的建筑石膏pH值可接近中性,试块2h抗折强度可达2.61 MPa,但此方法耗水量大,工艺复杂,容易造成二次污染。齐艳涛[20]采用陈化方式进行预处理,将陈化9d的磷石膏在190℃下煅烧2h,但2h抗折强度仅能达到1.90 MPa。桂苗苗等[21]对比了水洗法与生石灰中和对磷石膏煅烧后制备的建筑石膏性能的影响,发现利用生石灰将磷石膏中和至pH值达到5时所制备出的建筑石膏性能最佳,2h抗折强度能达到2.26 MPa。Singh等[22]将3%~4%柠檬酸水溶液与磷石膏混合均匀后,在30℃下振荡15~25 min,然后水洗过滤,发现柠檬酸可以与磷石膏中多种杂质反应生成易溶于水的物质,使得可以较为方便地去除磷石膏中的杂质。

在经过预处理后,磷建筑石膏的性能依旧还不足以达到广泛应用的要求,还需要经过不同的改性措施来使磷建筑石膏得到不同的应用,目前国内外主要改性方案有掺入缓凝剂、减水剂、增强剂等等。其中,研究发现[23],缓凝剂在改性剂层面起重要作用,它对于石膏晶体的溶解、成核及长大有着很大的影响;减水剂可以有效减少需水量而降低孔隙率,提高基体的密实度;其它的改性剂更多地只是在辅助改性而已。

Ma等[24]使用石灰石粉对磷建筑石膏进行改性,当石灰石粉的掺入量为5 wt%~10 wt%时,降低了复合材料的孔隙率,提高了强度和耐水性。李美等[25]研究了磷建筑石膏颗粒分布、浆体pH值等因素对二水石膏晶体形貌、力学强度的影响,通过粉磨、加入氢氧化钙调节pH值、使用缓凝剂等方法,改善了强

度低、流动性差、磷建筑石膏凝结时间短等问题,促进了磷建筑石膏的应用。Zhi 等[26]研究了缓凝剂、减水剂等外加剂对磷石膏自流平砂浆凝结时间、流动性和力学性能的影响。Ignacio 等[27]使用熟石灰对半水磷石膏进行中和处理,测试结果显示在磷建筑石膏中加入 1.5 wt%的熟石灰,可使可溶性 P_2O_5 的含量降低由 0.24 wt%降至 0.0055%。Chen 等[28][29]研究了氢氧化钙掺量对磷建筑石膏水化进程的影响,发现掺入 0.1 wt%~0.4 wt% $Ca(OH)_2$ 将浆体 pH 值由 5.85 调至碱性时,由于残留的磷杂质被中和生成磷酸钙沉淀,延缓了石膏的水化进程,加入缓凝剂后这种作用更为明显,初凝时间达到 1296 min,而当氢氧化钙超过一定量时凝结时间缩短,对基体的影响减弱。Wang 等[30]以 76 wt%磷建筑石膏粉、12 wt%硫铝酸盐水泥、12 wt%矿渣为胶凝材料,添加石膏缓凝剂、聚羧酸盐高效减水剂、消泡剂、早强剂和保水剂等进行改性,制备的磷石膏自流平砂浆绝干抗压强度达到 38 MPa,满足国标要求。

5. 结论

本文主要讲述关于磷石膏的结构、特性和性能、在建材领域的应用以及预处理和改性三个方面的研究进展情况。得到的结论总结如下:

- 1) 磷石膏主要由二水硫酸钙组成,其含量在 70%~90%之间,含水量通常在 8%到 30%之间波动,杂质中的磷、氟、有机质是导致磷石膏力学性能低、耐水性差的主要原因。
- 2) 磷石膏在用作水泥缓凝剂、石膏基建筑材料等领域有了广泛的应用,包括缓凝剂、石膏板材、砌块、自流平砂浆等等。
- 3) 磷石膏中有机物以及磷、氟等酸性杂质,会导致生产的磷建筑石膏的力学强度、耐水性能较差,在工业生产中常用的除杂方法包括化学沉淀法、物理水洗法以及高温煅烧法,通过对磷石膏进行各种预处理方法,进一步消除有害杂质的影响是让磷石膏基胶凝材料绿色化十分有效的技术途径。

参考文献

- [1] 马超, 吴元欣, 金放, 等. 磷酸的工业生产研究现状与展望[J]. 化学工程, 2013, 41(6): 74-78.
- [2] 白海丹. 2019 年我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. 硫酸工业, 2020(12): 7-10.
- [3] 吴琼慧, 刘志学, 陈业阳, 等. 长江经济带“三磷”行业环境管理现状及对策建议[J]. 环境科学研究, 2020, 33(5): 1233-1240.
- [4] 杜明霞, 王进明, 董发勤, 等. 磷石膏资源化利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 121-126.
- [5] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 磷石膏农用的环境安全风险[J]. 中国农业科学, 2019, 52(2): 293-311.
- [6] 卢春丽, 蒋玲, 方云, 等. 磷石膏用作水泥缓凝剂的试验研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2020, 22(2): 114-117.
- [7] Shen, W., Gan, G., Dong, R., Chen, H., Tan, Y. and Zhou, M. (2012) Utilization of Solidified Phosphogypsum as Portland Cement Retarder. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **14**, 228-233. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0065-x>
- [8] 马雷, 刘力, 杨林, 等. 磷石膏资源化利用[J]. 贵州化工, 2004, 29(2): 14-17.
- [9] 孙世杰, 周贵云. 磷石膏制备 β -半水建筑石膏技术研究[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(7): 18-19.
- [10] Zhou, J., Li, X., Zhao, Y., Shu, Z., Wang, Y., Zhang, Y., et al. (2020) Preparation of Paper-Free and Fiber-Free Plasterboard with High Strength Using Phosphogypsum. *Construction and Building Materials*, **243**, Article ID: 118091. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118091>
- [11] 贾同春, 曹志强, 任利. 一种应用于生产纸面石膏板的磷石膏预处理工艺[J]. 磷肥与复肥, 2014, 29(6): 61-62.
- [12] Wang, T., Gao, X. and Wang, J. (2019) Preparation of Foamed Phosphogypsum Lightweight Materials by Incorporating Cementitious Additives. *Materials Science*, **25**, 340-347. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.25.3.19910>
- [13] Bumanis, G., Zorica, J. and Bajare, D. (2020) Properties of Foamed Lightweight High-Performance Phosphogypsum-Based Ternary System Binder. *Applied Sciences*, **10**, Article 6222. <https://doi.org/10.3390/app10186222>
- [14] Yang, L., Zhang, Y. and Yan, Y. (2016) Utilization of Original Phosphogypsum as Raw Material for the Preparation of

- Self-Leveling Mortar. *Journal of Cleaner Production*, **127**, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.054>
- [15] Ma, B., Jin, Z., Su, Y., Lu, W., Qi, H. and Hu, P. (2020) Utilization of Hemihydrate Phosphogypsum for the Preparation of Porous Sound Absorbing Material. *Construction and Building Materials*, **234**, Article ID: 117346. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117346>
- [16] 林宗寿, 黄赟. 磷石膏基免煅烧水泥的开发研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 53-55, 62.
- [17] 黄赟. 磷石膏基水泥的开发研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [18] 刘路珍. 磷石膏品质对磷石膏复合胶凝材料影响的研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [19] 刘路珍, 陈德玉, 刘宇浩, 等. 磷石膏预处理及制备建筑石膏的研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(3): 30-32.
- [20] 齐艳涛. 磷建筑石膏及抹灰石膏制备技术及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [21] 桂苗苗, 丛钢. 利用磷石膏制造建筑石膏的研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2000, 22(4): 33-36.
- [22] Singh, M. (2002) Treating Waste Phosphogypsum for Cement and Plaster Manufacture. *Cement and Concrete Research*, **32**, 1033-1038. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(02\)00723-8](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(02)00723-8)
- [23] 杜勇. 建筑磷石膏改性研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [24] Ma, P.F., Li, S., Cheng, B.J., Yu, B.Y. and Gao, Y.X. (2021) Effect of Limestone Powder on Mechanical Properties and Microstructure of Phosphogypsum. *Journal of Physics: Conference Series*, **1777**, Article ID: 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1777/1/012012>
- [25] 李美, 彭家惠, 张建新, 等. 磷建筑石膏的特性及其改性[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(3): 553-558.
- [26] Zhi, Z., Huang, J., Guo, Y., Lu, S. and Ma, B. (2017) Effect of Chemical Admixtures on Setting Time, Fluidity and Mechanical Properties of Phosphorus Gypsum Based Self-Leveling Mortar. *KSCE Journal of Civil Engineering*, **21**, 1836-1843. <https://doi.org/10.1007/s12205-016-0849-y>
- [27] Villalón Fornés, I., Doroševs, V., Vaičiukynienė, D. and Nizevičienė, D. (2020) The Investigation of Phosphogypsum Specimens Processed by Press-Forming Method. *Waste and Biomass Valorization*, **12**, 1539-1551. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01067-5>
- [28] Chen, X., Gao, J. and Zhao, Y. (2019) Investigation on the Hydration of Hemihydrate Phosphogypsum after Post Treatment. *Construction and Building Materials*, **229**, Article ID: 116864. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116864>
- [29] Chen, X., Gao, J., Liu, C. and Zhao, Y. (2018) Effect of Neutralization on the Setting and Hardening Characters of Hemihydrate Phosphogypsum Plaster. *Construction and Building Materials*, **190**, 53-64. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.095>
- [30] Wang, Q. and Jia, R. (2019) A Novel Gypsum-Based Self-Leveling Mortar Produced by Phosphorus Building Gypsum. *Construction and Building Materials*, **226**, 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289>