

磷石膏固化剂的种类及其作用机理研究进展

徐海根^{1*}, 潘羽翔¹, 高煜臻¹, 徐志², 李作斌², 段平^{1#}

¹中国地质大学(武汉), 材料与化学学院, 湖北 武汉

²湖北九厦低碳产业发展研究院有限公司, 湖北 宜昌

收稿日期: 2025年8月14日; 录用日期: 2025年9月16日; 发布日期: 2025年9月23日

摘要

磷石膏是湿法生产磷酸过程中产生的一种工业废弃物, 其大量堆存不仅占用土地资源, 还会对环境造成污染。为提高磷石膏的资源化利用率, 本文综述了无机和有机固化剂在磷石膏固化中的应用及其作用机理。无机固化剂包括水泥、石灰和复合材料固化剂, 主要通过生成钙矾石(Aft)、水合硅酸钙(C-S-H)和水合铝酸钙(C-A-H)等水化产物, 填充孔隙并增强磷石膏的力学性能和耐水性。有机固化剂如不饱和聚酯树脂(UPR)、环氧树脂和聚丙烯酸钠等, 通过形成高分子三维交联网状结构或静电排斥作用, 改善磷石膏的微观结构和稳定性。本文详细分析了不同固化剂的配比和种类对磷石膏抗压强度、抗拉强度及微观结构的影响, 并总结了各种固化剂的作用机理, 为磷石膏的资源化利用提供了理论依据和技术支持。

关键词

磷石膏, 固化剂, 力学性能, 作用机理

Progress of Research on Types of Phosphogypsum Curing Agents and Their Mechanism of Action

Haigen Xu^{1*}, Yuxiang Pan¹, Yuzhen Gao¹, Zhi Xu², Zuobin Li², Ping Duan^{1#}

¹Faculty of Materials science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan Hubei

²Hubei Jiuxia Low Carbon Industry Development Research Institute Co., Ltd., Yichang Hubei

Received: Aug. 14th, 2025; accepted: Sep. 16th, 2025; published: Sep. 23rd, 2025

Abstract

Phosphogypsum is a kind of industrial waste produced in the process of wet production of phos-

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 徐海根, 潘羽翔, 高煜臻, 徐志, 李作斌, 段平. 磷石膏固化剂的种类及其作用机理研究进展[J]. 材料科学, 2025, 15(9): 1814-1824. DOI: [10.12677/ms.2025.159193](https://doi.org/10.12677/ms.2025.159193)

phoric acid, and its large amount of stockpiling not only occupies land resources, but also causes pollution to the environment. In order to improve the resource utilisation of phosphogypsum, this paper reviews the application of inorganic and organic curing agents in phosphogypsum curing and their mechanism of action. Inorganic curing agents, including cement, lime and composite curing agents, fill pores and enhance the mechanical properties and water resistance of phosphogypsum, mainly through the generation of hydration products such as calcium alumina (Aft), hydrated calcium silicate (C-S-H) and hydrated calcium aluminate (C-A-H). Organic curing agents such as unsaturated polyester resins (UPR), epoxy resins and sodium polyacrylate improve the microstructure and stability of phosphogypsum through the formation of a polymer three-dimensional cross-linked mesh structure or electrostatic repulsion. This paper analyses in detail the effects of different curing agent ratios and types on the compressive strength, tensile strength and microstructure of phosphogypsum, and summarizes the action mechanism of various curing agents, which provides a theoretical basis and technical support for the resourceful use of phosphogypsum.

Keywords

Phosphogypsum, Curing Agent, Mechanical Properties, Mechanism of Action

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. 前言

磷石膏是湿法生产磷酸时所排放的一种工业废弃物，其主要成分为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，同时含有可溶性的磷、氟化物杂质。据中国磷复肥工业协会统计，2023 年我国磷石膏产生量 8100 万吨，同比增长 5.2%；综合利用量达到 4500 万吨，较 2022 年增加了 620 万，同比增长了 16.0%；综合利用率达到 55.6% [1] [2]。磷石膏堆存处理不仅占用大量土地资源，还污染土壤、大气和水系，影响农作物产量和质量。当前磷石膏的资源化利用主要集中在传统建材、土壤改良和水泥缓凝剂等方面，但其相关产品在使用强度、质量检测和环保方面缺乏完整的数据支撑。选择一种具有良好力学性能和水稳定性，并且能有效固化有害物质的材料来改良磷石膏是提高磷石膏利用率的有效途径之一。本文通过调研大量国内外文献，综述了数种材料对磷石膏的强度、水稳定性的影响，并阐述了其作用机理。

2. 无机固化剂

经查阅相关资料，如图 1，在中国知网(CNKI)和 SCI 数据库中有关固化剂的文章数近年来不断增加，且 2024 年分别达到 837 篇和 1934 篇，同样有关磷石膏的文章数也呈稳定增加的趋势，2024 年均达 500 篇左右。然而固化磷石膏的相关研究却少之又少，在 2018 年之前两大数据库合计每年收录相关文章不到两位数，近年来虽有所增加，也仅有几十篇。从形势上看，磷石膏和固化剂是国内外研究热点，并且磷石膏的固化研究迫在眉睫，本文详细分析了磷石膏的各种固化剂及其固化机理，为磷石膏的资源化利用提供理论基础。

2.1. 水泥

水泥是常用的磷石膏固化材料，其主要成分是硅酸盐和铝酸盐。硅酸盐水泥实际生产成本较高，因此掺量不宜过高，需要联合其他胶凝材料进行固化[3] [4]。Ji 等[5]采用由甲基硅酸钠、硅酸钠和乳化剂制备的固化剂对磷石膏进行稳定化，发现固化后的磷石膏力学性能、水稳定性和有害物质的浸出特性均达

到路基使用标准；Fu 等[6]选择用生石灰、水泥和硅粉的混合物制备磷石膏基复合胶凝材料并对该材料进行宏观力学和耐水性能研究；黄绪泉等[7]通过混料设计发现硅灰和水泥固化高掺量磷石膏的最优质量比为 5:3:2，固化体经养护 28 d 后，无侧限抗压强度可达 8.82 MPa，软化系数可达 0.72。随着硅酸钠含量的提高，反应生成的大量水化硅酸钙(C-S-H)会填充孔隙，使固化后的磷石膏致密化，如图 2。

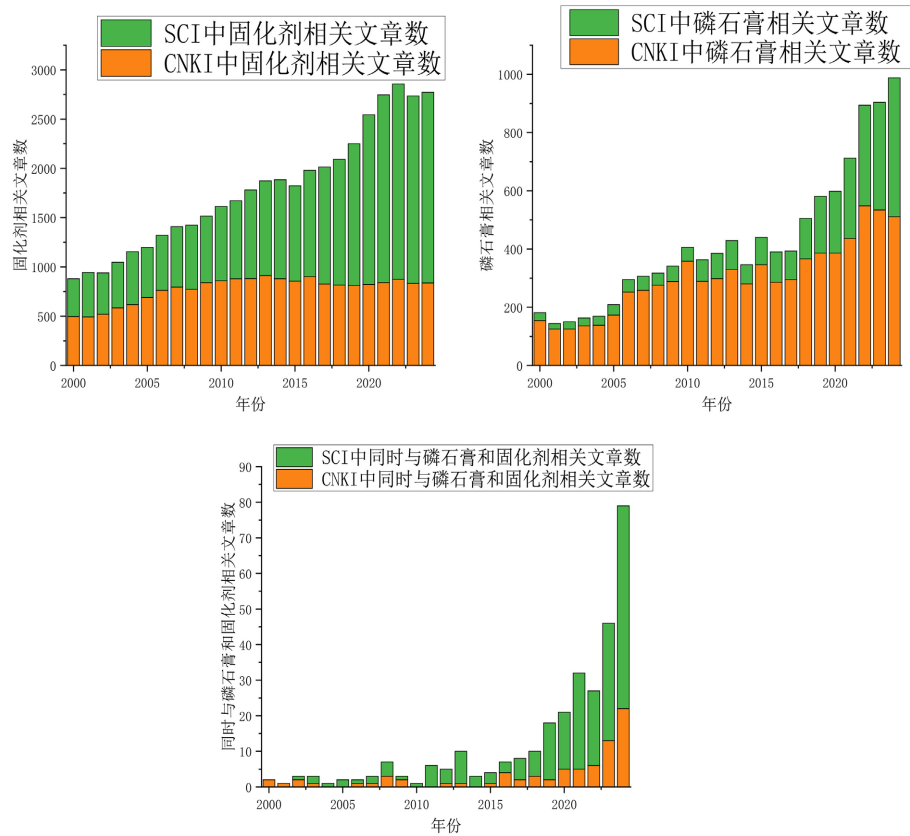


Figure 1. Number of articles related to phosphogypsum and curing agent in CNKI and SCI
图 1. CNKI 与 SCI 数据库中与磷石膏、固化剂等主题相关文章数

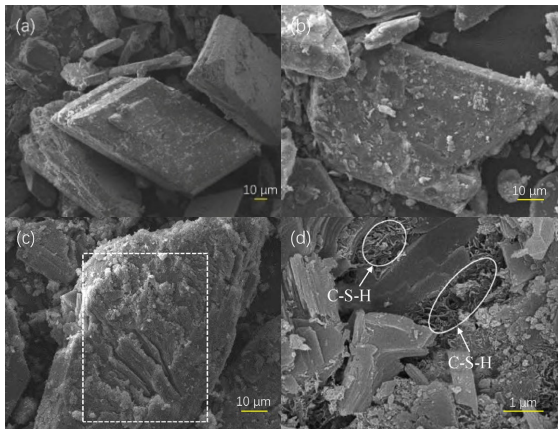
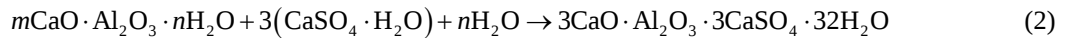
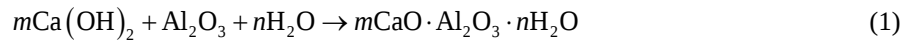


Figure 2. SEM photographs of PG specimens before and after 28 d of curing: (a) Uncured phosphogypsum; (b) Phosphogypsum cured; (c) Phosphogypsum cured with 1.5% sodium silicate; (d) enlarged area in picture (c) [7]
图 2. 固化前后 28 d 的磷石膏(PG)试样的 SEM 照片：(a) 未固化磷石膏；(b) 磷石膏固化体；(c) 掺 1.5% 硅酸钠的磷石膏固化体；(d) 图(c)中放大的区域[7]

Chen 等[8]解释了铝酸三钙(C_3A)在水泥固化磷石膏中的作用, 提出使用 C_3A 改善磷石膏基固体废弃物胶凝材料(PSC)的工作性能、早期强度和体积稳定性[9]-[11]。在 PSC 中引入 C_3A 后, 早期水化主要来自 HG 相(水石榴石, C-A-S-H), 而矿渣的玻璃相会在钢渣碱性水化环境中解离[12]-[14], 在 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的双重激发下水解形成 C-A-H 和 AFt 凝胶[15], 如图 3。 C_3A 参与的化学反应可由式(1) (2) [16]表示:



由于 PSC 中 SO_4^{2-} 量, $Al(OH)_4^-$ 存在的情况下, 添加 C_3A 可使生成钙矾石(Aft)的反应继续进行并且更有序地嵌入在二水石膏相的晶隙中, 使 PSC 结构更加致密, 从而提高其力学性能和体积稳定性。

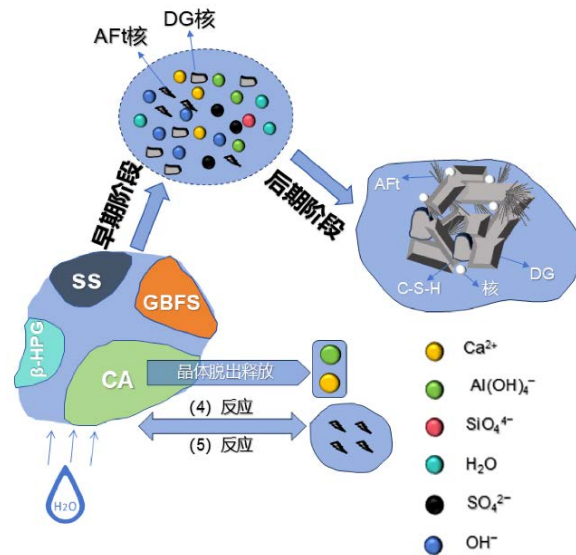


Figure 3. Simulation of the mechanism of C_3A acting on PSCs

图 3. C_3A 作用于 PSC 的机理仿真图

2.2. 石灰

Qin 等[17]发现以磷石膏、粉煤灰和石灰为原料混合煅烧得到的固化剂可以提高强度和体积稳定性, 加入石灰基固化剂后 28 d 和 90 d 强度相较 7 d 分别增加了 337%和 892%; Lin 等[18]评估了石灰对磷石膏的固化效果, 发现石灰能够与磷石膏中的硫酸盐反应生成钙矾石, 增强磷石膏基凝胶材料的强度并缩短其凝结时间, 减少磷等元素的释放; Chen 等[19]发现石灰含量 8%的磷石膏基凝胶材料的强度最高, 并进一步探究了石灰固化磷石膏的强度形成机理, 建立了强度预测模型:

$$\frac{R_{ct}}{R_{\infty}} = A(\ln(t+1))^B$$

R_{ct} ——表示无侧限抗压强度

R_{∞} ——表示极限强度

A 、 B ——表示回归系数

T ——表示固化时间

如图 4, 石灰固化的磷石膏(LSP)随石灰含量的变化, 有不同的特点: 不含石灰的磷石膏颗粒多呈片状, 孔洞多且颗粒结合弱, 随石灰含量的增加, 其中的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 分别生成了式(1)和(3)所示的水

合铝酸钙(C-A-H)和水合硅酸钙(C-S-H)凝胶,产物中的水合铝酸钙还会继续与二水硫酸钙反应生成式(2)所示的 Aft, 并填充孔隙, 同时局部出现网状结构, 最终使颗粒紧密结合、致密性增强。

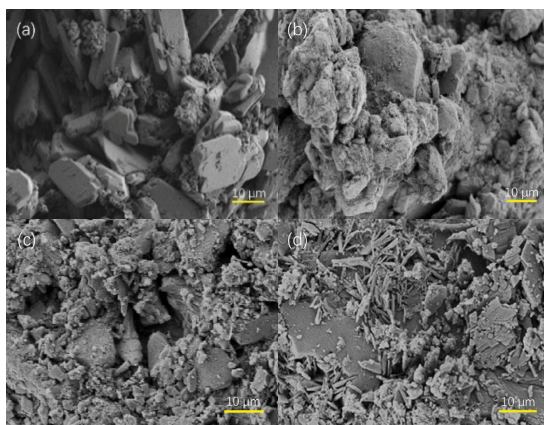
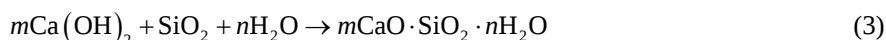


Figure 4. Microscopic morphology of LSP with different lime contents: (a) Phosphogypsum; (b) Lime content 4%; (c) Lime content 6%; (d) Lime content 8% [19]

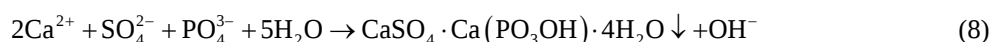
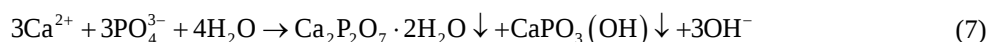
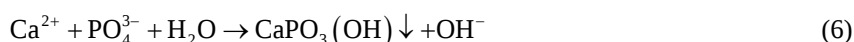
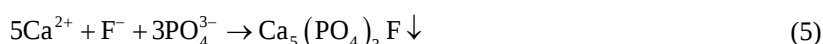
图 4. 不同石灰含量 LSP 的微观形貌: (a) 磷石膏; (b) 石灰含量 4%; (c) 石灰含量 6%; (d) 石灰含量 8% [19]



Zhang 等[20]提出通过直接添加硫酸在适当温度下酸化磷石膏, 将磷、氟杂质转化为可溶性形式, 然后添加石灰进行固化, 将磷、氟杂质转化为不溶的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 。磷石膏酸化预处理的最佳条件为 175℃ 处理 30 分钟, 并且石灰和 80℃ 预处理磷石膏在固液比 1:1 的条件下维持 30 分钟可以有效固化磷、氟杂质。

2.3. 复合固化剂

Li 等[21]采用 BRM (在水泥窑尾预热器中通过高温预热、脱水和去除有机物而产生的一种碱性材料), 对 PG 中 PO_4^{3-} 和 F^- 进行稳定化处理。结果表明, 当 PG 和 BRM 的重量比为 100:2, 固液比为 4:1, 在温度为 30℃ 的条件下反应 24 h 时, 固化样品浸出液的 pH 值为 8.12, 稳定化效率为 99.78%。此时, PG 中的 PO_4^{3-} 和 F^- 主要以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 等形式固定, 并给出方程式:



李丹丹等[22]将固化剂分为 A 料(胶材)和 B 料(碱性激发剂), 主要成分为 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 , 采用机械研磨方式加工。随固化剂掺量的增加, 固化磷石膏试样的强度显著提高, 且随养护龄期的延长, 固化剂与磷酸根、氟离子反应更加充分, 会生成沉淀或以物理包裹等形式固化。

Huang 等[23]使用氧氯化镁水泥(MOC)和 NaHCO_3 固化 PG, 并给出了微观机制模型, 如图 5 所示。PG 在微观结构中表现为板状晶体, 其胶结性较弱, 而 MOC 水化作用可产生多种晶体, 交织形成致密的晶体结构。同时用 NaHCO_3 进行化学碳化可以解决 MOC 耐水性较差带来的问题, 还能形成一层无定形凝胶状的包覆层。复合使用 MOC 和 NaHCO_3 可使 PG 的微观结构更致密, 水化过程中形成的针状产物和

碳化形成的柱状产物在孔隙中相互交错形成紧密空间结构,从而提高了 PG 的强度和耐水性。

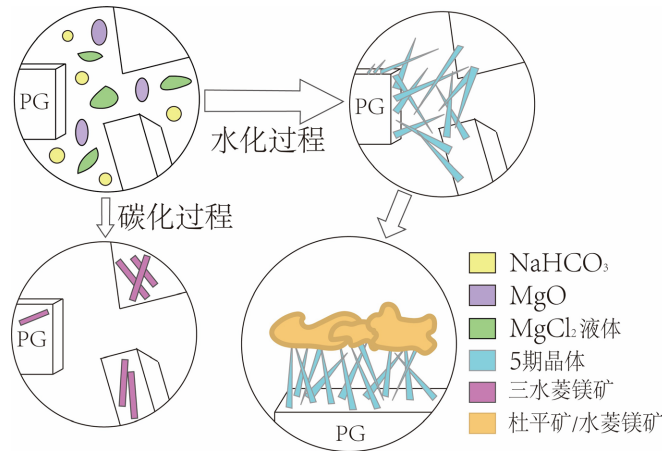


Figure 5. MOC and NaHCO_3 curing PG mechanism diagrams
图 5. MOC 和 NaHCO_3 固化 PG 机理图

Shen 等[24]制备了一种钢渣-粉煤灰-磷石膏固化材料,最佳配比为钢渣与粉煤灰比约为 1:1,磷石膏用量为 2.5%,钢渣中的 C_3S 等水化反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H 和 AFt,粉煤灰和磷石膏再与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 C-S-H 和 AFt,这些水化产物作为粘结剂产生作用。

Ma 等[25]以磷石膏、赤泥和矿渣为主要原料,添加额外的水泥作为固化剂,制备了磷石膏-赤泥-矿渣复合胶凝材料,同时,复合材料中磷石膏能提高矿渣和赤泥的水化活性,主要是因为磷石膏中释放的 SO_4^{2-} 能与水化产物反应,促进矿渣和赤泥中的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 溶解,生成更多的 C-(A)-S-H,从而提高复合胶凝材料的强度。

Wu 等[26]采用机械方法压制磷石膏块,并研究相关参数。结果表明,在压制压力 300 MPa、固化时间 3 d、含水量 5%、铁和铝元素含量为 1%时,力学性能和防水性能最好。添加铁和铝时机械强度和耐水性增强的原因在于机械作用没有引发磷石膏与添加剂之间的化学反应,且可以推断添加物嵌入了磷石膏晶体之间或磷石膏晶体内部,成为其主要骨架,增加了强度。

Chen 等[27]将聚合氯化铝(PAC)作为主要固化剂,PAC 能够优化试样的孔隙率和力学性能,有利于形成稳定的固化体。同时还在固定氟化物方面发挥作用。PAC 的加入促进了更程度的水泥水化,导致结晶水化产物生成。

3. 有机类固化剂

3.1. 不饱和聚酯树脂(UPR)

不饱和聚酯树脂(UPR)是最常用的一种热固性树脂,一般由不饱和二元酸和饱和二元醇或者饱和二元酸和不饱和二元醇缩聚而成,是带有不饱和双键的线性高分子,具有较高的拉伸、弯曲、压缩强度。

UPR 可充当黏结剂,填充磷石膏之间的孔隙,紧密包裹磷石膏使其相互黏结,通过固化剂和促进剂引发的共聚反应快速凝固,生成的高分子三维交联网状结构使固化体内部结构致密,同时提高石膏的抗压强度[28]。Habib 等[29]发现适当 UPR 会显著提高烟气脱硫石膏力学性能,最大抗拉强度达 18.7 MPa,最大应变达 0.46%,但当含量超过 33.3%时,其抗拉强度会急剧降低。邹萌萌等[30]使用了 UPR、过氧化甲乙酮固化剂和异辛酸钴促进剂对磷石膏进行稳定固化。在相同养护龄期和相同固化剂掺量下,固化体抗压强度随 UPR 掺量的增加整体呈增强趋势,并且随养护龄期增长,其抗压强度也会增加,当 UPR 掺量

为 50% 养护至 3 d, 7 d 和 28 d 的抗压强度最高分别达到 36.7, 38.7, 39.8 MPa。同样, 固化剂的使用量会影响 UPR 的凝胶时间[31]。

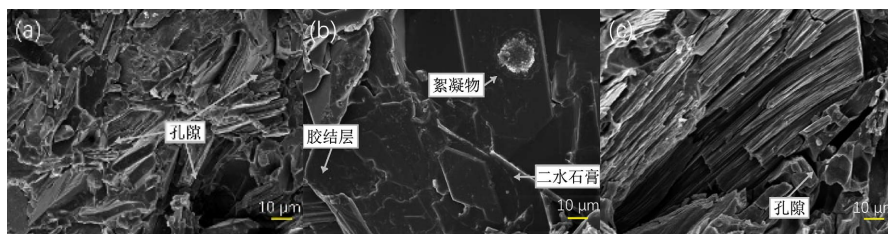


Figure 6. SEM patterns of UPR doped 40% cured bodies at 28 d age: (a) 0.4% methyl ethyl ketone peroxide curing agent; (b) 0.8% methyl ethyl ketone peroxide curing agent; (c) 1.2% methyl ethyl ketone peroxide curing agent [28]

图 6. UPR 掺 40% 的固化体 28d 龄期 SEM 图谱: (a) 0.4% 过氧化甲乙酮固化剂; (b) 0.8% 过氧化甲乙酮固化剂; (c) 1.2% 过氧化甲乙酮固化剂[28]

由图 6(b) 可知, 当过氧化甲乙酮固化剂掺 0.8% 时, 胶结层结构紧密, 二水石膏晶体在胶结层中排列, 被胶结物相互粘结, 使其内部有较强的稳定性, 说明此时整体固化效果较好。而在图 6(a) 和图 6(c) 中观察到二水石膏晶体穿插在孔隙中, 使得整体结构松散, 机械强度较低, 综合以上分析最终得到过氧化甲乙酮固化剂最佳掺量为 0.8%。

3.2. 环氧树脂类

环氧树脂类固化剂已成熟的应用领域有: 机械用胶、建筑用胶、电子用胶、修补用胶以及交通用胶、船舶用胶等[32], 本文讨论环氧树脂固化剂作为磷石膏砖的粘结剂。

如图 7 所示, An 等[33]研究表明环氧树脂在体系中主要填充孔隙, 同时 C-S-H 凝胶也能够填充孔隙, 并且加入少量聚酯纤维可使基质结构更加致密化, 提高石膏的强度和韧性。Kowalska 等[34]研究发现磷石膏颗粒表面存在一定量的自由羟基, 可以使用偶联剂增强聚合物和磷石膏之间的相互作用。

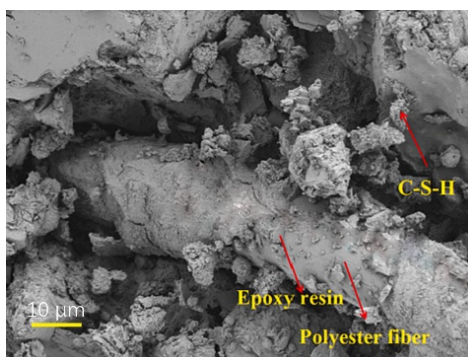


Figure 7. With epoxy resin participation system [33]

图 7. 环氧树脂固化体系[33]

何晓琴等[35]采用常温下自然风干成型的方法制备免烧磷石膏砖, 当水灰比为 60%, 骨料为 0.8%、固化剂为 0.4%、减水剂为 0.2%、纤维素为 0.3% 时, 养护 28 天的样品最高抗折强度为 2.3 MPa, 平均抗压强度能够达到 5.3 MPa。

3.3. 聚丙烯酸钠和低热硅酸盐水泥复合固化剂

聚丙烯酸钠(SP)常作为超吸水性聚合物(SAP), 能够从周围环境中吸收大量水并将其保留在结构内,

通过这种方式保存的额外水可用于生产内部固化混凝土[36]。硅酸盐水泥常用作粘结剂来胶结磷石膏骨料, 可实现快速硬化和强度增大[37]。

聚丙烯酸钠分子结构中含有大量的羧基, Mardani-Aghabaglou 等[38]发现这些羧基可以吸附在磷石膏颗粒表面, 产生静电排斥, 防止颗粒团聚, 提高均匀性。Zhou 等[39]研究发现当聚丙烯酸钠含量为 0.2% 时, 无侧限抗压强度达到最大值, 与空白组相比, 3 d 龄期的无侧限抗压强度可增加 10.3%, 7 d 龄期可增加 13.1%, 保水性增加 5.7%。

赵明星等[40]研究了聚丙烯酸钠、硅酸盐水泥和减水剂制成稳定磷石膏路基填料(OICPS)的有机无机复合固化剂, 发现掺 0.2% 聚丙烯酸钠的 OICPS 试样 7 d 龄期的无侧限抗压强度能够达到 5.37 MPa。

由图 8(a)可知未掺聚丙烯酸钠 OICPS 试件标准养护 7 d 后, C-S-H 凝胶主要呈纤维状, 而掺入 0.2% 聚丙烯酸钠后纤维状 C-S-H 凝胶变为絮凝状结构, 主要原因可能是聚丙烯酸钠水解出带负电的 COO^- 与带正电的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等形成络合物和水泥产物交织在一起[41], 提高了水泥基材料的无侧限抗压强度。磷石膏与水泥在水化过程中发生化学反应, 生成少量 AFt。作为一种具有适度膨胀特性的晶体产物, AFt 在适宜的水化条件下可有效填充材料内部的微观孔隙结构, 显著提升试件的密实度, 进而增强其力学强度[42]。

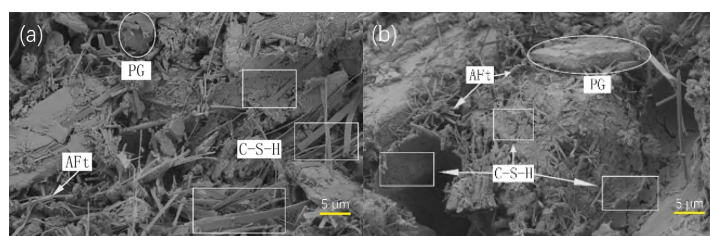


Figure 8. SEM of OICPS specimens: (a) OICPS specimens without sodium polyacrylate for 7 d; (b) OICPS specimens with 0.2% sodium polyacrylate for 7 d [40]

图 8. OICPS 试件的 SEM: (a) 未掺聚丙烯酸钠 OICPS 试件标准养护 7 d; (b) 掺 0.2% 聚丙烯酸钠 OICPS 试件标准养护 7 d [40]

4. 讨论

本文系统地综述了无机和有机两大类固化剂在磷石膏处理中的应用, 两类不同固化剂各有优势和适用范围。

(1) 无机固化剂:

优势: 无机固化剂, 如水泥、石灰、复合固化剂等的优势在于其技术成熟、原料广泛、成本相对较低。如其作用机理多是通过水化反应生成 C-S-H、AFt、C-A-H 等凝胶产物, 填充孔隙从而改善磷石膏力学性质, 且石灰、BRM 等碱性固化剂能有效将可溶性磷、氟等有害杂质转化为稳定的沉淀物(如 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), 且固化磷石膏后, 固化体可长期稳定存在, 对环境几乎无危害。

适用范围: 无机固化剂固化的磷石膏强度发展依赖水化反应, 存在一定的上限, 需要较长的养护龄期(如 28 天), 适用于大规模、基础性建筑, 如路基填筑、堤坝工程和砌块等。

(2) 有机固化剂:

优势: 有机固化剂, 如 UPR、环氧树脂等的优势在于能显著提升磷石膏力学性能, 固化机理多为通过有机高分子网络结构和磷石膏颗粒胶粘从而提高抗压强度, 如 UPR 固化的磷石膏抗压强度可接近 40 MPa, 能够满足高端建材或特殊结构的性能要求, 并且高分子交联网络能有效组织水分子进入, 减少副反应, 增强耐水性。

适用范围：有机体系的固化磷石膏强度高，可制备高强磷石膏基装饰板材、艺术构件等，或用于快速修复加固的工程材料。

5. 结论与展望

(1) 无机固化剂主要为水泥(硅酸盐加铝酸盐)、石灰、复合材料固化剂(如 BRM、MOC、NaHCO₃、钢渣 - 粉煤灰 - 磷石膏、磷石膏 - 赤泥 - 矿渣等)，通过多种化学反应生成钙矾石(AFt)、水合硅酸钙(C-S-H)和水合铝酸钙(C-A-H)凝胶等水化产物，填充孔隙使结构致密化，以及有效固化有害物质，减少污染物浸出，提高磷石膏抗压强度、抗拉强度和耐水性。

(2) 有机类固化剂主要为不饱和聚酯树脂(UPR)、环氧树脂、聚丙烯酸钠和低热硅酸盐水泥复合固化剂。UPR 通过共聚反应生成高分子三维交联网状结构，填充孔隙；环氧树脂能够和水合硅酸钙(C-S-H)凝胶一起粘结颗粒；聚丙烯酸钠能够通过静电排斥防止颗粒团聚并且会与水泥水化产物交织。三种有机固化剂均能够改善材料的微观结构，增强致密性和稳定性。

(3) 从技术性能、经济性、环境影响和适用领域不同角度对比(如表 1)：

Table 1. Comparison of technical performance, economic efficiency, environmental impact and applicable fields of different curing agents
表 1. 不同固化剂的技术性能、经济性、环境影响和适用领域对比

固化剂种类		技术性能	经济性	环境影响	适用领域
无机 固化剂	水泥	磷石膏固化后抗压强度大于 8 MPa，生成 C-S-H、AFt 等凝胶填充孔隙	成本中等，主要取决于水泥成本与工艺成本	水泥生产碳排放高，但固化后稳定性好	路基、建筑材料、基础回填
	石灰	磷石膏固化后抗压强度高明显增大，生成 C-A-H、AFt 等凝胶填充孔隙	因固化剂所用石灰量较少，所以成本较低	固化后无有害元素浸出，环保	土壤固化、道路基层
	复合固化剂	固化后强度高，多种凝胶共同作用提高强度	成本较低，可利用工业废料(钢渣、粉煤灰等)，性价比高	资源化利用工业废渣，环保	道路基层、建筑材料
有机 固化剂	不饱和聚酯树脂	固化后抗压强度近 40 MPa，强度依赖有机物交联网状结构	成本高，工艺复杂	有机溶剂可能挥发	高强建材、快速修复材料
	环氧树脂	固化后强度高，韧性好，填充孔隙能力强，与 C-S-H 共同作用	环氧树脂价格高，因此成本较高	有机组分可能会发生副反应影响环境	修补材料、特种建材
	聚丙烯酸钠	抗压强度提升明显，保水性好，防止颗粒团聚	成本中等，施工简单	无毒，环境友好	路基填料、内部固化混凝土

(4) 磷石膏固化剂的研究已经取得显著进展，无论是无机固化剂还是有机固化剂在固化磷石膏方面均有良好效果。未来的研究应集中在优化固化剂配比、探索新型固化剂以及评估其长期性能，以推动磷石膏资源化利用的进一步发展。

参考文献

[1] 王莹, 方俊文, 高鹏. 2023 年我国磷复肥行业运行情况及发展趋势[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(7): 1-8.

[2] 崔荣政, 王臣, 修学峰. 2023 年我国磷石膏综合利用情况及产业发展现状分析[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(11): 1-6.

[3] Jha, A.K. and Sivapullaiah, P.V. (2016) Volume Change Behavior of Lime Treated Gypseous Soil—Influence of Min-

- erology and Microstructure. *Applied Clay Science*, **119**, 202-212. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.017>.
- [4] Chen, Y., Wang, L., Song, P. and Wang, Q. (2017) Effects of Magnesium Potassium Phosphate Cements Mixed with Silica Fume on the Solidification and Reduction of Municipal Sludge. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **167**, Article 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/167/1/012003>
 - [5] Ji, X., Dai, C., Cui, Z., et al. (2021) Research on Engineering Characteristics of Curing Agent Stabilized Phosphogypsum Roadbed Filler. *China Journal of Highway and Transport*, **34**, 225-233.
 - [6] Fu, R., Lu, Y., Wang, L., An, H., Chen, S. and Kong, D. (2024) The Effects of Admixtures on the Durability Properties of Phosphogypsum-Based Cementitious Materials. *Construction and Building Materials*, **411**, Article 134379. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134379>
 - [7] 黄绪泉, 蔡家伟, 赵小蓉, 等. 硅酸钠改性磷石膏道路稳定材料性能及固化机理[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(12): 4471-4479.
 - [8] Chen, P., Ma, B., Tan, H., Lv, Z., Li, M. and Wu, L. (2023) Utilization of Tricalcium Aluminate as Modifier on Phosphogypsum-Based Full Solid-Waste Cementitious Material. *Construction and Building Materials*, **377**, Article 131034. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131034>
 - [9] Ye, S., Feng, P., Liu, Y., Liu, J. and Bullard, J.W. (2020) Dissolution and Early Hydration of Tricalcium Aluminate in Aqueous Sulfate Solutions. *Cement and Concrete Research*, **137**, Article 106191. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106191>
 - [10] Zhang, P., Ouyang, S., Li, P., Sun, Z., Ding, N. and Huang, Y. (2020) Ultrahigh Removal Performance of Lead from Wastewater by Tricalcium Aluminate via Precipitation Combining Flocculation with Amorphous Aluminum. *Journal of Cleaner Production*, **246**, Article 118728. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118728>
 - [11] Collins, P.J., Grugel, R.N. and Radlińska, A. (2021) Hydration of Tricalcium Aluminate and Gypsum Pastes on the International Space Station. *Construction and Building Materials*, **285**, Article 122919. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122919>
 - [12] Wang, Y., Xu, L., He, X., Su, Y., Miao, W., Strnadel, B., et al. (2022) Hydration and Rheology of Activated Ultra-Fine Ground Granulated Blast Furnace Slag with Carbide Slag and Anhydrous Phosphogypsum. *Cement and Concrete Composites*, **133**, Article 104727. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104727>
 - [13] Chen, P., Ma, B., Tan, H., Wu, L., Zheng, Z., He, X., et al. (2022) Improving the Mechanical Property and Water Resistance of β -Hemihydrate Phosphogypsum by Incorporating Ground Blast-Furnace Slag and Steel Slag. *Construction and Building Materials*, **344**, Article 128265. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128265>
 - [14] Huang, Y. and Lin, Z. (2010) Investigation on Phosphogypsum-Steel Slag-Granulated Blast-Furnace Slag-Limestone Cement. *Construction and Building Materials*, **24**, 1296-1301. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.006>
 - [15] Hu, Y., Ren, X., Ye, J., Luan, Z. and Zhang, W. (2022) The Reactive Products and Reactivity of Modified Red Mud and Ground Granulated Blast Furnace Slag at Different Alkalinities. *Construction and Building Materials*, **346**, Article 128471. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128471>
 - [16] Zhou, Y., Pu, S., Han, F., Zhang, H. and Zhang, Z. (2022) Effect of Ultrafine Slag on Hydration Heat and Rheology Properties of Portland Cement Paste. *Powder Technology*, **405**, Article 117549. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117549>
 - [17] Qin, X., Cao, Y., Guan, H., Hu, Q., Liu, Z., Xu, J., et al. (2023) Resource Utilization and Development of Phosphogypsum-Based Materials in Civil Engineering. *Journal of Cleaner Production*, **387**, Article 135858. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135858>
 - [18] Lin, R., Huang, G., Ma, F., Pan, T., Wang, X., Han, Y., et al. (2024) Investigation of Phosphogypsum-Based Cementitious Materials: The Effect of Lime Modification. *Developments in the Built Environment*, **18**, Article 100477. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2024.100477>
 - [19] Chen, Y., Ji, X., Cui, Z., Ye, Y., He, S., Zhou, H., et al. (2024) Investigation on Engineering Characteristics of Lime-Stabilized Phosphogypsum Subgrade Filler. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **36**, Article 04024028. <https://doi.org/10.1061/jmce7.mteng-16617>
 - [20] Zhang, M., Mei, Y., Li, Y. and Xia, J. (2024) Research on the Technology and Mechanism of Direct Acidification of Phosphogypsum and Deeply Solidify Impurities with Lime. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article 114937. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114937>
 - [21] Li, B., Shu, J.H., Chen, M.J., et al. (2023) A New Basic Burning Raw Material for Simultaneous Stabilization/Solidification of PO₄-P and F in Phosphogypsum. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **252**, Article 114582. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114582>
 - [22] 李丹丹, 程寅, 李德高, 等. 大掺量磷石膏路基填料的性能研究与工程应用[J]. 新型建筑材料, 2024, 51(11): 55-61.

- [23] Huang, S.Y., Liu, W.H., Li, W.G., *et al.* (2024) Study on Water Resistance of Phosphogypsum Solidified by Magnesium Oxychloride Cement (MOC) and NaHCO_3 . *Construction and Building Materials*, **451**, Article 138877. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138877>
- [24] Shen, W.G., Zhou, M.K., Ma, W., *et al.* (2009) Investigation on the Application of Steel Slag-Fly Ash-Phosphogypsum Solidified Material as Road Base Material. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 99-104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.125>
- [25] Ma, F.Y., Chen, L.L., Lin, Z.W., *et al.* (2022) Microstructure and Key Properties of Phosphogypsum-Red Mud-Slag Composite Cementitious Materials. *Materials*, **15**, Article 6096. <https://doi.org/10.3390/ma15176096>
- [26] Wu, F.H., Jin, C.Y., Qu, G.F., *et al.* (2022) Enhancement of Phosphogypsum Mechanical Block with the Addition of Iron and Aluminum Salts. *Journal of Building Engineering*, **52**, Article 104397. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104397>
- [27] Chen, Q.S., Zhang, Q., Wangy, M., *et al.* (2022) Highly-Efficient Fluoride Retention in On-Site Solidification/Stabilization of Phosphogypsum: Cemented Paste Backfill Synergizes with Poly-Aluminum Chloride Activation. *Chemosphere*, **309**, Article 136652.
- [28] 郭逢治, 薛中群. 关于防止室温固化不饱和聚酯树脂表面发粘的探讨[J]. 热固性树脂, 1995(2): 42-46.
- [29] Tabatabai, H., Janbaz, M. and Nabizadeh, A. (2018) Mechanical and Thermo-Gravimetric Properties of Unsaturated Polyester Resin Blended with FGD Gypsum. *Construction and Building Materials*, **163**, 438-445. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.041>
- [30] 邹萌, 何兆益, 唐亮, 等. 不饱和聚酯树脂固化磷石膏强度形成机制及微观特性研究[J]. 应用化工, 2024, 53(9): 2109-2113+2117.
- [31] Nguyen, S.A., Dong, T.Q., Doan, M.Q., *et al.* (2023) Boosting the Ultraviolet Shielding and Thermal Retardancy Properties of Unsaturated Polyester Resin by Employing Electrochemically Exfoliated E-Go Nanosheets. *RSC Advances*, **13**, 25762-25777. <https://doi.org/10.1039/d3ra03762b>
- [32] 陶果, 曾琪, 陈自然, 等. 环氧树脂固化剂研究现状与发展趋势[J]. 广东化工, 2012, 39(16): 100-101.
- [33] An, H.F., Wang, L.L., Lv, F.T., *et al.* (2023) Multi-Objective Optimization of Properties on Polymer Fiber-Reinforced Desulfurization Gypsum-Based Composite Cementitious Materials. *Construction and Building Materials*, **369**, Article 130590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130590>
- [34] Kowalska, E., Wielgosz, Z., Zubrowska, M., Pasynkiewicz, S. and Choros, M. (2004) Application of Waste Phosphogypsum in Thermoplastic and Chemosetting Composites. *Polimery*, **49**, 828-836. <https://doi.org/10.14314/polimery.2004.828>
- [35] 何晓琴, 杨帆, 陈聪地, 等. 环氧树脂固化剂在免烧磷石膏砖中的应用探索[J]. 广州化工, 2022, 50(5): 44-47.
- [36] Manzur, T., Iffat, S. and Noor, M.A. (2015) Efficiency of Sodium Polyacrylate to Improve Durability of Concrete under Adverse Curing Condition. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2015**, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2015/685785>
- [37] Min, C.D., Liu, Z.X., Shi, Y., *et al.* (2023) Improving the Strength Performance of Cemented Phosphogypsum Backfill with Sulfate-Resistant Binders. *Construction and Building Materials*, **409**, Article 133974. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133974>
- [38] Mardani-Aghabaglou, A., Boyacı, O.C., Hosseinneshad, H., Felekoğlu, B. and Ramyar, K. (2016) Effect of Gypsum Type on Properties of Cementitious Materials Containing High Range Water Reducing Admixture. *Cement and Concrete Composites*, **68**, 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.02.007>
- [39] Zhou, Z.B., Liu, J.O., Luo, K., *et al.* (2021) Study on Performance Regulation and Mechanism of Quicklime and Biopolymer on Hemihydrate Phosphogypsum. *Journal of Renewable Materials*, **10**, 373-384. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.016380>
- [40] 赵明星, 吴建辉, 龙宝林, 等. 有机无机复合固化剂稳定磷石膏路基填料的性能研究[J]. 新型建筑材料, 2024, 51(12): 101-107.
- [41] Zhou, W., Ye, Q., Shi, S.Q., Fang, Z., Gao, Q. and Li, J. (2021) A Strong Magnesium Oxychloride Cement Wood Adhesive via Organic-Inorganic Hybrid. *Construction and Building Materials*, **297**, Article 123776. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123776>
- [42] Ren, H., Liu, W. and Zhang, D. (2021) Application of Phosphogypsum to Solidification of Silty Soil: Mechanical Properties and Microstructure. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, **29**, 6026-6038. <https://doi.org/10.1080/15376494.2021.1971804>