

文章编号:1006-7329(2000)04-0033-04

# 利用磷石膏制造建筑石膏的研究<sup>\*</sup>

⑥  
33-36

桂苗苗<sup>1</sup>, 丛钢<sup>2</sup>

TQ177.375  
TQ177.3786

(1.重庆建筑大学 材料科学与工程系,重庆 400045; 2.重庆市建设委员会,重庆 400015)

**摘要:**通过水洗净化法、石灰水中和法、生石灰中和法等多种方法对磷石膏加以处理,试图探讨不经水洗制造性能良好的建筑石膏的途径。研究表明,生石灰中和法工艺简单,可制成一级建筑石膏。

**关键词:**磷石膏; 建筑石膏; 生石灰中和法

**中图分类号:** TQ177.3+75

**文献标识码:** A

磷石膏是磷肥厂、洗涤剂厂等日化、化肥企业湿法生产磷酸时,在磷矿石中用硫酸萃取磷酸时的产物。磷石膏主要化学成分为二水硫酸钙,约占90%左右,还含有少量杂质,如可溶 $P_2O_5$ 、共晶 $P_2O_5$ 、可溶F等,使磷石膏pH值约为1~4。杂质较严重地影响熟石膏凝结硬化时间及强度,因而磷石膏的综合利用有较大技术难度。

目前世界上磷石膏主要利用途径有生产熟石膏胶凝材料,用于水泥工业,生产型材制品等,其利用工艺的关键是除去杂质带来的负面影响。通常使用的方法有通过水洗清除可溶杂质或将洗涤与石灰水中和配合使用,这种处理方法能清除大部分杂质,但废液废渣的排放形成二次污染,而再利用又有相当技术难度,同时,处理后的磷石膏中含水量高需要干燥,大大提高了生产能耗及成本,这对于经济基础较为薄弱的我国来说,不符合我国国情。本文通过对重庆地区磷石膏的应用研究,采用多种处理方法,试图寻找不经水洗的磷石膏综合利用途径。

## 1 试验

### 1.1 原料分析

1) 磷石膏:含水21%,外观呈灰色粉末,有大小不均的结块,略带酸臭味,其化学成分见表1。x射线衍射表明,该磷石膏的主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,另含有少量的 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $\alpha-SiO_2$ 、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ 、蒙托石等杂质。扫描电镜显示,该磷石膏晶体呈板状、菱状结晶,形状较规则,表面沾了一层颗粒大小不均的杂质,这些杂质就是导致磷石膏不能直接用做建筑石膏原材料的原因。

表1 原材料的化学成分

原料	化学成分(%)								
	CaO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	结晶水
磷石膏	31.25	3.02	47.37	2.02	0.73	1.32	1.10	0.60	10.91

注:T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表示总P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表示可溶性P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

2) 生石灰:中速石灰,有效氧化钙77%。

### 1.2 试验方法

\* 收稿日期:1999-07-10

作者简介:桂苗苗(1975-),女,新疆石河子人,助理工程师,主要从事工业废弃物建设资源化研究。

1) pH值的测定:对石膏悬浮液、澄清液及标准稠度净浆,采用精密pH值试纸测试。

2) 脱水与陈化:将磷石膏在铁盘中摊成4 cm厚,烘箱从室温升到60℃左右时送入物料,每隔30 min翻动物料,直至上升到所需温度,恒温一段时间后在烘箱内自然冷却,然后移至室内自然陈化一周备用。

3) 物理力学性能测试:建筑石膏的凝结时间及标准稠度、强度测试参照GB9776—88《建筑石膏》。

## 2 试验结果与分析讨论

### 2.1 水洗净化

将自来水以水固比为10加入磷石膏,搅拌10 min后,测得悬浮液pH值3.0,然后静置至澄清,测得澄清液pH值2.5。倒去澄清液,重复上述过程,直到悬浮液和澄清液的pH值接近所用自来水的pH值(6.5)为止,表明使磷石膏呈酸性的大部分可溶性杂质已除去。过滤好的磷石膏在不同温度、不同时间下进行煅烧,较适宜的脱水制度为150℃恒温5 h,制得的建筑石膏性能为标准稠度75%,凝结时间5~8 min,2h抗压强度4.24 MPa,抗折强度2.16 MPa,达到一等品要求。因此水洗净化工艺能有效改善磷石膏性能,使磷石膏可以作为生产建筑石膏及制品的原料。

### 2.2 石灰水中和

配置浓度为0.4%的石灰水,将磷石膏倾入石灰水中,水固比为5,搅拌10 min,测得悬浮液pH值7.0,静置半天,测得澄清液pH值6.5。石灰水的浓度以悬浮液和澄清液pH值变化到7.0附近为准。过滤好的磷石膏在不同脱水制度下制得的建筑石膏中性能较好的为150℃恒温5 h所得,其性能为标准稠度76%,凝结时间12~25 min,2h抗压强度3.32 MPa,抗折强度1.75 MPa,基本可以达到合格品要求。

生石灰的加入,能使磷石膏中的可溶性杂质与其发生反应生成对建筑石膏无不良影响的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 复盐,从而提高磷石膏的pH值,对转化成建筑石膏有利。因此用悬浮的石灰乳去中和分散在溶液中的磷石膏中的可溶性杂质,使石灰水洗法同时具有水洗与石灰中和的效果。但由于洗涤时间较短,且只洗涤了一次,石灰与可溶性磷中和不够完全,所以纯化效果不如水洗法。

### 2.3 高浓度石灰水中和

将磷石膏分别倒入水固比为1:1、1:2,相应石灰水浓度分别为2.0%、4.0%的石灰溶液中,搅拌10 min,测得悬浮液pH值为7.0;静置半天,测得澄清液pH值6.5。石灰水浓度以悬浮液和澄清液pH值变化到7.0附近为准。为了简化工艺、避免污染,采用中和磷石膏后的澄清液作建筑石膏的拌合水。试验结果表明,此种处理方法的效果不如水洗及石灰水中和法,经不同脱水制度制得的建筑石膏均未达到合格品标准,这主要是由于石灰水溶液较少,磷石膏中的有机杂质不能有效除去。与用自来水作拌和水相比较,石膏性能差别不大,即澄清液对石膏性能影响较小。此种方法不会造成二次污染,尚有潜力可挖。

### 2.4 生石灰中和磷石膏

磷石膏中含自由水20%左右,生石灰的加入能与可溶性磷组分发生中和反应,从而提高磷石膏的pH值。生石灰的加入可在磷石膏脱水前、脱水中、脱水后。根据前面的试验,采用150℃下恒温5 h作为脱水制度。

#### 2.4.1 磷石膏脱水前掺入生石灰

将不同量的生石灰掺入同量的磷石膏中,用胶砂搅拌机拌匀,放置一天后进行煅烧。不同生石灰掺量下制得的半水石膏性能见表2。

可以看出,生石灰的最佳掺量是1.0%,并且1.0%~1.5%范围内可以制得达到国家标准一等

表2 脱水前掺入生石灰煅烧后的磷石膏性能

生石灰 掺量(%)	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 可溶	标准稠度(%)	凝结时间(min)		2h强度(MPa)		标准稠度净浆 pH 值
			初凝	终凝	抗折强度	抗压强度	
0.5	0.8	86	6	8	0.34	0.56	3.8
1.0	1.6	85	11	16	2.26	5.61	5.0
1.5	2.4	84	10	19	1.98	4.41	5.5
2.0	3.2	90	30	80	—	—	6.0
2.5	4.0	92	85	—	—	—	6.5

品的建筑石膏。生石灰掺量是以占原状磷石膏质量百分比计。一般情况下,磷石膏中酸性杂质越多,凝结时间越长,产品性能越差,主要原因是磷石膏在酸性介质中形成了不溶于水的硬石膏  $\text{CaSO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ 。磷石膏脱水前用生石灰加以中和,当加入生石灰量较少时,如标准稠度净浆 pH 值 $\approx 4$ ,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5\text{可溶} \approx 0.8$ (与1克可溶磷完全反应的  $\text{CaO}$  量为  $\text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{H}_3\text{PO}_4 - 3\text{CaO}$   $3 \times 56/142 = 1.18$  克),磷石膏中仍存在未被反应掉的可溶酸杂质,导致  $\text{CaSO}_4$  快速析晶,凝结偏快,容易形成细小的微孔,使产品强度降低。随着生石灰掺量的增加,磷石膏中可溶杂质中和较完全,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5\text{可溶} \approx 1.6 \sim 2.4$  时,稍过量的生石灰在煅烧过程中还能阻碍无水石膏的生成,制得建筑石膏品质较好。但生石灰掺量过大, pH 值 $> 6$ ,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5\text{可溶} > 3.0$  时,过多的石灰对石膏性能产生不利影响,使凝结缓慢。因此,控制生石灰掺量使 pH 值达 5 左右时,制得的建筑石膏性能较好。

#### 2.4.2 磷石膏脱水中掺入生石灰

原状磷石膏在烘箱中升温至预定掺料温度,掺入不同量的生石灰,再升温至脱水温度  $150^\circ\text{C}$ , 恒温 5 h。掺入生石灰时的温度采用  $100^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ , 制得的半水石膏性能见表 3。

表3 脱水中掺入生石灰煅烧后的磷石膏性能

掺入温度 ( $^\circ\text{C}$ )	生石灰 掺量(%)	标准稠度 (%)	凝结时间(min)		2h强度(MPa)		标准稠度净浆 pH 值
			初凝	终凝	抗折强度	抗压强度	
100	1.0	84	13	27	0.50	1.28	5.5
	1.5	86	12	26	1.80	3.62	6.5
	2.0	89	10	22	2.00	4.10	10.0
	2.5	90	6	22	2.20	4.08	12.0
	3.0	92	13	23	1.98	3.80	13.0
	3.5	94	20	35	0.96	1.80	14.0
110	1.0	82	30	55	0.18	0.50	5.4
	1.5	86	11	20	1.30	2.84	6.0
	2.0	90	12	22	1.46	3.20	10.0
	2.5	92	15	30	1.84	4.20	11.0
	3.0	94	12	28	1.60	3.40	12.0
	3.5	96	17	30	1.48	3.28	13.0
120	1.0	85	25	50	0.25	0.80	5.1
	1.5	89	20	31	1.30	2.48	6.0
	2.0	90	18	28	2.29	4.36	10.0
	2.5	90	14	26	2.21	4.80	11.0
	3.0	92	14	25	1.80	3.90	12.0
	3.5	94	15	30	1.83	4.00	13.0

由表 3 可以看出,生石灰掺量为 2.0% 或 2.5% 时制得的建筑石膏性能较好,可达一等品标准,掺量在 1.5%~3.5% 之间时大部分石膏性能合格。 $\text{Ca}^{2+}$  的存在一方面与可溶磷杂质发生中和反

应,另一方面可阻碍共晶磷杂质的分解,阻碍无水石膏  $\text{CaSO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  的生成,从而有利于生成性能合格的半水磷石膏。但生石灰掺量较大时,半水磷石膏多呈碱性,溶解速度减慢,标准稠度增大,凝结时间偏长。掺入温度的影响不是很大,相比之下,120℃时掺入生石灰效果较好,可能是由于高温下磷酸离子表面的磷石膏薄膜被破坏,  $\text{Ca}^{2+}$  更易与磷酸离子发生反应生成复盐。

#### 2.4.3 磷石膏脱水后掺入生石灰

原状磷石膏在 150℃、恒温 5 h 下煅烧后,与不同掺量的生石灰混合,陈化 7 d 备用。经试验测定,所得半水石膏标准稠度超过 90%,凝结时间超过 1 h。因为磷石膏煅烧前及开始煅烧时,具有进行中和反应的有利条件,而脱水后的磷石膏已不具备发生中和反应的条件,浇注时生石灰生成的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  乳浊液也不能有效的同有害磷杂质反应。因此,此法不适合磷石膏实际生产使用。

### 3 结 论

1) 水洗净化法及石灰水中和法,可以制备出性能合格的建筑石膏,但工艺复杂,易形成二次污染;高浓度石灰水中和法保留磷石膏洗涤后的溶液使之循环作为建筑石膏拌和水,能达到节能利废的双重功效,不会造成二次污染,尚有潜力可挖。

2) 磷石膏脱水前掺入生石灰法,工艺简单,效果良好,关键在于通过控制半水磷石膏标准稠度净浆 pH 值达 5 左右以确定掺入生石灰的数量,并且保证生石灰拌入均匀以保证与可溶性磷杂质充分反应。

3) 磷石膏脱水中掺入生石灰法同样可行,关键在于准确把握掺入生石灰时的时间和温度,一般在磷石膏脱去部分自由水后,100~120℃范围内均匀掺入生石灰,生石灰的掺量可通过控制半水磷石膏标准稠度净浆 pH 值达 10 左右来确定。

#### 参考文献:

- [1] 法国石膏工业协会著. 石膏 物理—化学(M). 扬得山译. 北京:中国建筑工业出版社,1987
- [2] 郝挺宇. 磷石膏中杂质对磷石膏胶结材制备工艺和性能的影响(D). 1996
- [3] 魏超平. 磷石膏综合利用现状调查及探讨(J). 新型建筑材料,1994,(2)
- [4] 张效建. 磷石膏用于建筑石膏及水泥生产中的试验研究(J). 新型建筑材料,1991,(2)

## A Study on Plaster of Paris Made from Phosphogypsum

GUI Miao-miao<sup>1</sup>, CONG Gang<sup>2</sup>

(1. Department of Material Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, Chongqing, 400045, China; 2. Chongqing Construction Commission, Chongqing 400015, China)

**Abstract:** This paper deals with the purification of phosphogypsum by some processing such as washing with water, washing with lime milk, neutralization with lime and so on. It also covers the way to make plaster of Paris having good properties without washing. The result shows that the process of neutralization with lime is simple and the treated phosphogypsum can be used to produce the first grade of plaster.

**Keywords:** phosphogypsum; plaster of Paris; neutralization with lime