

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.126



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 磷石膏团粒的制备与填充效应验证

黄琬<sup>1</sup>, 谈云志<sup>1</sup>, 陈君廉<sup>1</sup>, 吴赤球<sup>2</sup>, 吕伟<sup>2</sup>

(1. 三峡大学 特殊土资源化利用宜昌市重点实验室, 湖北 宜昌 443002;  
2. 湖北昌耀新材料股份有限公司, 湖北 宜昌 443100)

**摘要:** 将磷石膏用于建筑材料的制备, 是规模化消纳磷石膏的有效方式。然而, 将粉末状态的磷石膏直接掺入, 存在面源污染的风险。为此, 提出制备以磷石膏为主要原料的压制团粒, 以团粒的形式填充于胶凝材料, 利用水泥胶凝团粒制备填充试样, 开展抗压强度、磷(氟)污染物测定、孔隙结构分析、微观形貌分析等试验, 验证磷石膏团粒的填充效应。结果表明, 与粉末填充试样相比, 团粒填充试样的强度性能更具优势, 磷(氟)固定效果更佳。试样浸泡 90 d 后, 浸泡溶液中氟离子质量浓度为 0.035 mg/L, 磷离子质量浓度为 0.35 mg/L, 均满足一级排放标准。另外, 通过孔隙结构分析和微观形貌分析解释了团粒填充试样展现出的优异性能, 验证了磷石膏以团粒形式填充于建筑材料中良好的填充效应。

**关键词:** 建筑材料; 磷石膏; 团粒; 污染物; 填充效应

中图分类号: TU526 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2025)02-0182-09

## Preparation and filling effect verification of phosphogypsum particles

HUANG Wan<sup>1</sup>, TAN Yunzhi<sup>1</sup>, CHEN Junlian<sup>1</sup>, WU Chiqiu<sup>2</sup>, LV Wei<sup>2</sup>

(1. Yichang Key Laboratory of the Resources Utilization for Problematic Soils, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, P. R. China; 2. Hubei Changyao New Materials Co., Ltd., Yichang 443100, Hubei, P. R. China)

**Abstract:** Preparing phosphogypsum for building materials is an effective way to consume phosphogypsum on a large scale. However, direct incorporation of phosphogypsum in powder form poses a risk of non-point source contamination. Therefore, the paper proposed to prepare pressed particles with phosphogypsum as the main raw material. Meanwhile, cement was used as the cementitious material, and the filling samples were prepared by adding these particles, then the tests such as compressive strength, determination of phosphorus (fluorine) pollutants, pore structure analysis, and microscopic morphological analysis were carried out to verify the filling effect of these particles. The results show that the strength performance of particles-filled samples is better than that of powders-filled samples, and their phosphorus (fluorine) fixation effect is also superior, after soaking for 90 days, the fluoride concentration in the leaching solution of particles-filled samples is 0.035 mg/L, and the

收稿日期: 2022-08-25

基金项目: 长江科学院开放研究基金(No. CKWV2021871/KY); 湖北三峡实验室开放基金(No. SK211003)

作者简介: 黄琬(1998-), 男, 主要从事固体废弃资源化利用研究, E-mail: 1259377537@qq.com。

谈云志(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: yztan@ctgu.edu.cn。

Received: 2022-08-25

Foundation items: Changjiang River Scientific Research Institute (CRSRI) Open Research Program (No. CKWV2021871/KY); Hubei Three Gorges Laboratory Open Fund (No. SK211003)

Author brief: HUANG Wan (1998-), main research interest: recycling of solid waste, E-mail: 1259377537@qq.com.

TAN Yunzhi (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: yztan@ctgu.edu.cn.

phosphorus concentration is 0.35 mg/L, both of which meet the first-level emission standards, and the excellent performance of particles-filled samples is explained by pore structure analysis and microscopic morphological analysis. This research has successfully verified that phosphogypsum has a good filling effect when filled with building materials in the form of particles.

**Keywords:** building materials; phosphogypsum; particles; pollutants; filling effect

磷石膏是磷化工产业中产生的固体废弃物<sup>[1]</sup>,主要成分是二水硫酸钙。因含有可溶性磷和氟等污染物,导致其规模化循环利用率不高,造成大面积堆存<sup>[2]</sup>。而长期堆存既占用土地资源,还存在污染周边环境的风险,影响磷化工产业的健康发展。因此,加快磷石膏大规模应用是唯一的出路。

近年来,磷石膏被应用于多个工程领域,其中,将磷石膏应用于建筑材料,是实现规模化消纳且创造较高附加值的重要途径之一<sup>[3]</sup>。主要将磷石膏改性(通常采用煅烧工艺)后作为胶凝材料制备建筑砌块等,或与其他胶凝材料、特殊土等混合制备建筑材料。马金波等<sup>[4]</sup>、易芸等<sup>[5]</sup>以建筑磷石膏(通过煅烧改性)为胶凝材料制备出符合规范要求的实心砌块;Maierdan等<sup>[6]</sup>利用改性磷石膏对废河泥进行脱水,并将普通硅酸盐水泥、偏硅酸钠和磨碎的粒状高炉矿渣等火山灰废料与其混合,制备出一种免烧砖;Huang等<sup>[7]</sup>利用磷石膏、钢渣这两种工业废料以及粒状高炉渣和石灰石等研制出一种胶凝材料,其28 d抗压强度可达40 MPa以上;Raut等<sup>[8]</sup>利用磷石膏、稻壳灰和水泥制备出一种非烧结砖,其强度以及吸水率均满足规范要求;Ajam等<sup>[9]</sup>以30%的掺量将磷石膏掺入传统黏土砖中,其相关性能已满足规范要求。然而,目前主流工艺是将磷石膏以粉末状态填充于建材产品中,对于产品而言,会导致其结构紧密性和耐水性差<sup>[10-11]</sup>,对于生产而言,其运输和制备过程中扬尘量大,存在磷(氟)污染风险,可造成二次污染<sup>[12-14]</sup>。

为此,通过压实作用将粉末状磷石膏制备成团粒,并填充于建筑材料中,以期既大量消纳磷石膏,又降低磷石膏中磷(氟)的污染风险,并降低建材制造成本。水泥为常见的无机非金属建筑材料,以水泥作为胶凝材料,将磷石膏团粒填充其中,制作成试样,模拟磷石膏团粒在建筑材料中的填充环境,探究其力学性能,掌握其磷(氟)污染物释放规律,并与传统的粉末填充试样进行性能对比,验证磷石膏团粒应用于建筑填充材料的填充效应。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

试验用磷石膏取自中孚化工集团有限公司堆

场,表观呈灰白色。为保证团粒自身强度及磷(氟)污染物固定能力,在磷石膏中掺入少量膨润土<sup>[15]</sup>和水泥。其中,膨润土为巩义市龙鑫净水材料有限公司的钠基膨润土;水泥为重庆海螺水泥有限公司生产的P·O 42.5普通硅酸盐水泥,各试验材料的相关物理力学性质见表1。

表1 各试验材料相关物理力学性质

Table 1 Relevant physical and mechanical properties of each test material

材料	比重	初始含水率/%	凝结时间/min		28 d抗压强度/MPa	28 d抗折强度/MPa
			初凝	终凝		
磷石膏	2.3	14.7				
膨润土	2.4	13.0				
水泥	3.0	0.7	112	205	48.4	9.1

由于当前研究主要围绕磷石膏以团粒填充和以粉末填充的性能对比,为排除团粒自身性质对试验的影响,拟制备统一尺寸和密度的团粒。基于可行性调研结果,选择旋转式压片机作为压制团粒的设备。根据前期试验,按磷石膏:膨润土:水泥=86.5:8.5:5的质量比配置混合粉料,充分搅拌后静置24 h,通过旋转式压片机压制成药片状团粒,并置于恒温恒湿箱中(温度25 °C,湿度95%)进行养护,由前期试验可知,团粒养护至28 d,其强度依旧有较大提升,为保证团粒在堆积状态下的稳定性,同时考虑实际生产效率,将团粒的养护周期定为28 d。团粒的制备流程如图1所示,其外观以及尺寸如图2所示,通过蜡封法测得单颗团粒的平均密度为1.69 g/cm<sup>3</sup>。

### 1.2 磷石膏磷(氟)释放量的测定

为体现固定磷(氟)污染物的必要性,同时作为初始对照,对试验使用的磷石膏磷(氟)释放量进行

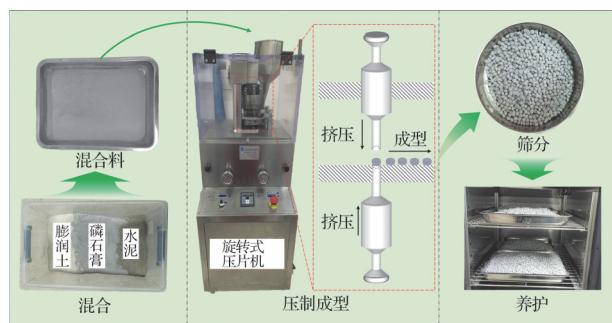


图1 团粒的制备流程

Fig. 1 Preparation process of the particles

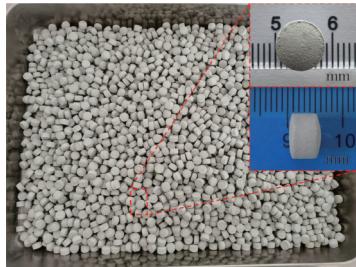


图2 团粒外观及尺寸

Fig. 2 Appearance and size of particles

测定。测试依据规范《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893—89)<sup>[16]</sup>和《固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法》(GB/T 15555.11—1995)<sup>[17]</sup>,将磷石膏浸没于去离子水中,根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010),固液比取1:10<sup>[18]</sup>,其中:氟含量采用雷磁氟离子电极测试仪测定,磷含量利用TU-1810型分光光度计测定。经测试,磷石膏中磷(氟)释放规律如图3所示,可以发现,浸出液中磷(氟)质量浓度在120 min时稳定在68.79、157.66 mg/L。由规范<sup>[19]</sup>可知,磷石膏的原始磷(氟)释放量远高于一级排放标准。

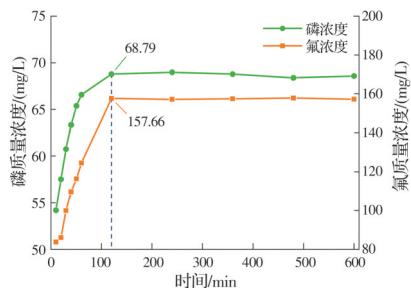


图3 磷石膏中磷(氟)污染物的释放规律

Fig. 3 Release of phosphorus (fluoride) pollutants in phosphogypsum

### 1.3 试样制备

用水泥作胶凝材料,将磷石膏团粒填充其中,制备试样,模拟团粒填充环境。为掌握团粒填充试样的力学性能,依据《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)<sup>[20]</sup>,将磷石膏团粒与水泥干粉分别按照团粒填充比例(团粒质量占总固体质量的百分比)0%、10%、20%、40%、60%和80%进行混合,通过前期试验算出浇筑所需混合料的质量,并取该质量混合干料,按液固比0.30加入去离子水并搅拌均匀,然后倒入70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm的三联模具中,在振动台上振动5 min,制备成标准试样。试验发现,当团粒填充比例为80%时,水泥浆已无法完全包裹住团粒,团粒凸出试样表面。细化填充比例发现,团粒填充比例为62%时,达到试样表面平整度要求,故将团粒填充比例控制在0%、

10%、20%、40%和60%,每种比例制备3个平行试样,制备过程如图4所示。

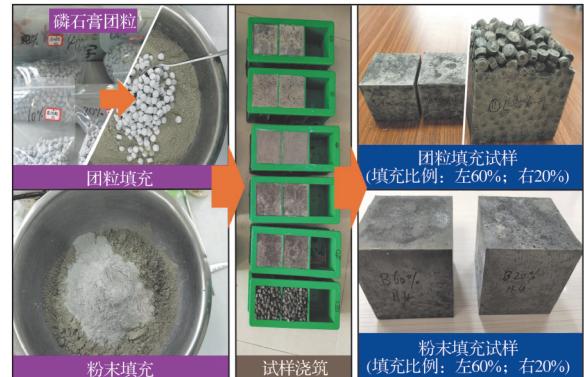


图4 团粒(粉末)填充试样制样过程

Fig. 4 Preparation process of particles (powders)-filled samples

同时,为体现磷石膏团粒的填充效应,以相同质量的磷石膏-膨润土-水泥混合粉末代替磷石膏团粒,制备粉末填充试样。其混合粉末填充比例依然控制为0%、10%、20%、40%和60%,固液比保持不变。将各填充比例下的磷石膏-膨润土-水泥混合粉末直接与水泥干粉混合,并加入去离子水,制样方法与团粒填充试样的制备方法相同,制备过程同样如图4所示。试样制备后放入恒温恒湿箱中(温度25 °C; 湿度95%)养护28 d,用于力学性能测试。

此外,为掌握团粒填充与否对磷(氟)固定效果的影响规律,同样制作一批团粒填充试样和粉末填充试样,用于磷(氟)污染物释放量测试。为使磷(氟)释放量变化更为明显,磷石膏团粒填充比例及粉末混合料填充比例均取62%,水固比取0.30,试样的制备及养护方法与团粒(粉末)填充试样的制备和养护一致。

### 1.4 无侧限抗压强度测试

试样达到龄期后,放置于万能试验机的测试平台上进行加载,加载速率为1 mm/min,记录破坏荷载P,依据规范《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)<sup>[20]</sup>,其无侧限抗压强度按式(1)计算,最终值取3个平行试样的平均值。

$$R_c = \frac{P}{a^2} \quad (1)$$

式中:  $R_c$  为试样的无侧限抗压强度, MPa;  $P$  为破坏荷载, N;  $a$  为立方体试样的边长, mm。

### 1.5 试样磷(氟)污染物释放规律的探究

到达龄期后,用于磷(氟)污染物测试的两类试样(即团粒(粉末)填充比例为62%,水固比为0.30)各分为3组,其中一组作破碎处理,一组粉碎后过

3 mm分析筛,最后一组不作处理,各组试样状态如图5所示。

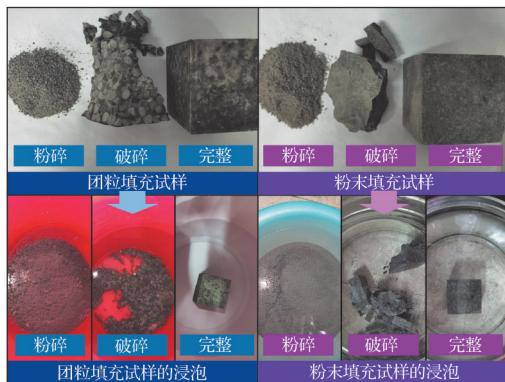


图5 不同状态的团粒(粉末)填充试样及其浸泡处理

Fig. 5 Particles (powders) -filled samples in different state and their soaking treatment

将各组试样分别浸泡在去离子水中,其固液比取1:10,浸泡时间分别设置为1、7、14、21、28、40、60、90 d。达到浸泡时间后,取20 mL左右浸出液(取样溶液的体积约为总浸泡溶液的1/400,取样引起溶液量减少所带来的误差忽略不计)进行磷(氟)浓度测试。

### 1.6 压汞试验分析(MIP)

为分析两类试样所呈现的性能差异,采用压汞法(MIP)对试样的孔隙结构进行分析。取粉末填充比例为62%、水固比为0.30的粉末填充试样,人工破碎后取内部合适大小碎块(截面边长不超过5 mm、长度为10 mm左右的棱柱状颗粒),同时取相同填充比例和水固比的团粒填充试块,经人工破碎后分别凿取内部团粒和水泥石碎块,均经过冷冻干燥处理后,利用压汞仪(Pore Master 60GT)进行孔隙分析试验。其孔径测试范围为5 nm~200  $\mu\text{m}$ ,侵入精度为 $\pm 0.11\%$ 。

### 1.7 微观形貌分析(SEM)

从微观角度进一步分析两类填充试样的力学性能表现以及磷(氟)固定能力,强度试验完成后,取粉末填充试样碎块以及相同填充比例的团粒填充试样碎块和内部磷石膏团粒,人工破碎成合适大小的颗粒后进行冷冻干燥处理,然后采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, Japan)观察颗粒内部微观结构。为提高试样表面导电性,观测前对其进行喷金处理。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 试样的强度性能对比

经28 d养护后,利用万能试验机测定团粒填充试样与粉末填充试样的无侧限抗压强度,不同填充

比例下试样的无侧限抗压强度值如图6所示。图6表明,随着填充比例的增加,团粒填充试样和粉末填充试样的无侧限抗压强度均逐渐减小。究其原因,与水泥相比,磷石膏-膨润土-水泥混合物水化后的强度较低,因此,掺入磷石膏团粒或混合粉末后,均削弱了试样的强度性能,且填充比例越高,削弱程度越大。

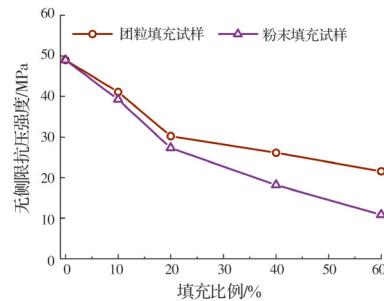


图6 不同填充比例试样的无侧限抗压强度

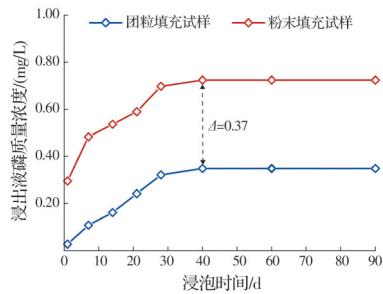
Fig. 6 Unconfined compressive strength of samples with different filling ratios

另外,在同一填充比例下,团粒填充试样的无侧限抗压强度均高于粉末填充试样,且随着填充比例的增加,二者强度差距愈加明显。其原因可能在于,与混合粉末相比,磷石膏团粒通过压实成型,结构更密实,强度更高;与此同时,较团粒而言,混合粉末比表面积更大,且均匀分散于水泥中,对水泥水化过程的影响更显著,削弱程度更高,因此,在同一填充比例下,粉末填充试样的强度性能均劣于团粒填充试样。该结果说明,较粉末填充而言,以团粒的形式将磷石膏填充于水泥等建筑材料中,能够减少磷石膏等成分对建筑材料强度的削弱。

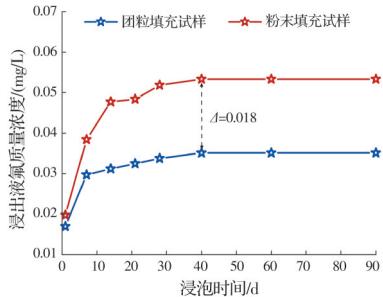
### 2.2 试样磷(氟)污染物的释放规律

取一组完整试样进行浸泡处理,对不同浸泡时间下完整试样的浸泡溶液进行取样,测试其磷(氟)质量浓度,结果如图7所示。

结合图3中的数据分析,两类试样的磷(氟)释放量远远低于磷石膏本身的磷(氟)释放量,这体现出了膨润土、水泥对磷石膏中磷(氟)污染物的固定效果。由图7(a)可以发现,在浸泡1~40 d时间内,随着浸泡时间的增加,完整试样中团粒填充试样和粉末填充试样的浸泡溶液中,磷质量浓度均快速上升,有相关研究表明,随着浸出时间的增加,浸出表现的活化能增加,离子浸出速率增大<sup>[21-22]</sup>,试验中浸泡溶液的磷(氟)质量浓度变化恰好符合这一规律。当浸泡时间达40~90 d时,溶液中磷质量浓度基本稳定,其中团粒填充试样的浸泡溶液中磷质量浓度维持在0.35 mg/L,符合一级排放标准<sup>[19]</sup>;而粉末填充试样的浸泡溶液中磷质量浓度稳定在0.72 mg/L,



(a) 浸出液磷质量浓度



(b) 浸出液氟质量浓度

图7 完整试样浸泡溶液的磷(氟)质量浓度变化曲线

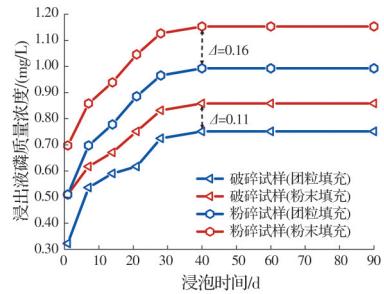
Fig.7 Variation of phosphorus (fluoride) concentration in the leaching solution of complete samples

较前者增加了105.71%，已超出一级排放标准。而在同一浸泡时间下，团粒填充试样浸泡溶液中磷质量浓度均低于粉末填充试样浸泡溶液。

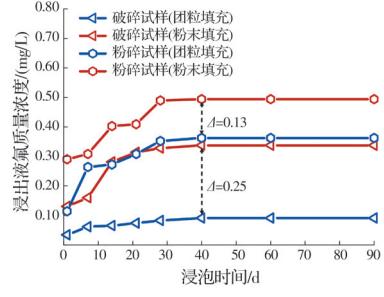
根据图7(b)中氟质量浓度数据可以发现，其变化规律与磷质量浓度的变化类似，在前40 d内，两类试样浸泡溶液中氟质量浓度均处于上升趋势，而在40~90 d，基本趋于平稳，其中，团粒填充试样浸泡溶液的氟质量浓度维持在0.035 mg/L，而粉末填充试样浸泡溶液的氟质量浓度维持为0.053 mg/L，较前者增加了51.43%，且均符合一级排放标准<sup>[19]</sup>。而在同一浸泡时间下，团粒填充试样浸泡溶液的氟质量浓度均低于粉末填充试样，这充分说明团粒填充试样具有更优越的磷(氟)固定效果。

将另两组达到龄期的完整试样分别进行破碎和粉碎处理，并同样采用浸泡处理。对不同浸泡时间下破碎试样以及粉碎试样的浸泡溶液进行取样，测试其磷(氟)质量浓度，结果如图8所示。

由图8可以发现，破碎试样和粉碎试样浸泡溶液中的磷(氟)污染物变化规律与完整试样的规律基本相似，同样在40 d后趋于稳定。对比破碎试样组与粉碎试样组，无论是团粒填充试样还是粉末填充试样，粉碎试样浸泡溶液中磷(氟)质量浓度均高于破碎试样浸泡溶液。此现象说明，随着破坏程度的增加，试样与水环境的接触愈加充分，试样中磷(氟)污染物的释放愈加严重，虽然其磷(氟)释放量



(a) 浸出液磷质量浓度



(b) 浸出液氟质量浓度

图8 破碎(粉碎)试样浸泡溶液中磷(氟)质量浓度随浸泡时间的变化

Fig.8 Variation of phosphorus (fluoride) concentration in the leaching solution of broken (crushed) samples

仍旧远低于磷石膏本身的磷(氟)释放量，但两组试样磷质量浓度均已超出一级排放标准。

与完整试样组类似，破碎试样组和粉碎试样组中，团粒填充试样浸泡溶液中磷(氟)质量浓度均低于粉末填充试样浸泡溶液。原因可能在于，团粒填充试样内，磷(氟)污染物的迁移受到团粒、水泥石的多重阻隔作用，其释放过程更为困难。诸多现象均进一步验证了磷石膏团粒骨料良好的填充效应。

### 2.3 MIP

图9(a)、(b)分别显示了由压汞试验得到的粉末填充试样碎块、团粒填充试样内部团粒以及水泥石的孔隙分布曲线和孔隙累计曲线。图9(a)中的孔隙分布密度曲线主要反映孔隙空间体积随入口孔径的变化幅度，可以发现，粉末填充试样的孔隙分布密度曲线与团粒填充试样内团粒孔隙分布密度曲线在孔径为0.01~100 μm内具有相似的形貌，这与二者的成分组成有关，均含有较多的磷石膏。其区别主要是团粒填充试样内团粒的孔隙分布密度曲线峰值更偏于小孔径方向，且团粒孔隙在0.01 μm以下的孔径范围内仍有较多的分布，其原因可能在于，磷石膏团粒为压实成型，与粉末填充试样相比，内部结构更为紧密，因此，孔隙范围更小。对于团粒填充试样的水泥石而言，其孔隙范围较前二者更小，其原因可能在于，水泥水化生成较多的水化产

物,它们会填充材料间原本的孔隙空间,因此结构更紧实。

图9(b)中的累计孔隙分布曲线主要通过进汞量大小来反映样品中的孔隙总体积情况,可以发现,粉末填充试样的总孔隙量远高于团粒填充试样内的团粒和水泥石,且水泥石的总孔隙量是最低的。此现象进一步说明,与粉末填充试样相比,在团粒填充试样内,由于压实成型,团粒内部孔隙数量较少,孔径范围较小,同时,水泥石的孔隙数量更

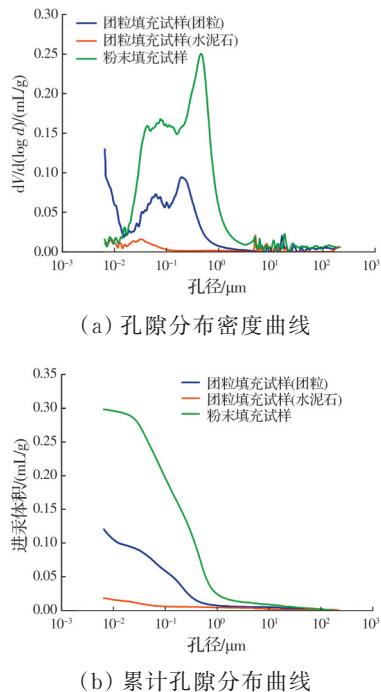


图9 粉末(团粒)填充试样的压汞曲线

Fig.9 Mercury intrusion curves of powders (particles)-filled samples

少,孔径范围也更小。因此,在团粒填充试样内,其结构更为紧密,力学性能更优越,同时磷(氟)污染物的释放会受到更多的阻隔作用,其磷(氟)固定效果也更加良好。

## 2.4 SEM

采用扫描电子显微镜观察两类填充试样的颗粒以及磷石膏团粒在2 000、5 000倍下的微观形貌,如图10所示。

图10(a)、(b)反映了粉末填充试样局部微观形貌,可以发现,试样内颗粒间的搭接较为松散,且分布有较多孔隙,这与前文所展现的孔隙结构规律一致,同时磷石膏与水泥、膨润土等成分相互反应生成的产物<sup>[23-25]</sup>(如钙矾石、C-S-H凝胶)在图中可以清晰显现。结合前文分析可知,在粉末填充试样内,磷石膏等成分均匀分散在水泥中,其磷(氟)污染物的迁移受水泥等成分的阻隔作用较小。另外,相关研究表明<sup>[26]</sup>,磷石膏中磷(氟)污染物的存在会影响水泥中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性,对水泥的水化过程具有一定影响,因此试样内颗粒搭接结构较为松散,致使其力学强度较低,且进一步削弱了对磷(氟)污染物的固定作用。

图10(c)、(d)反映了团粒填充试样局部微观形貌,其取样部位主要为水泥石部分,可以发现,试样内生成较多的水化产物,且颗粒间搭接紧密,孔隙较少,较为符合水泥水化后的微观样貌,与前文对水泥石孔隙结构的分析和猜想一致,说明其水化过程受磷石膏的成分影响较小;而图10(e)、(f)为磷石膏团粒的微观形貌,可以发现,由于采用压实成型,

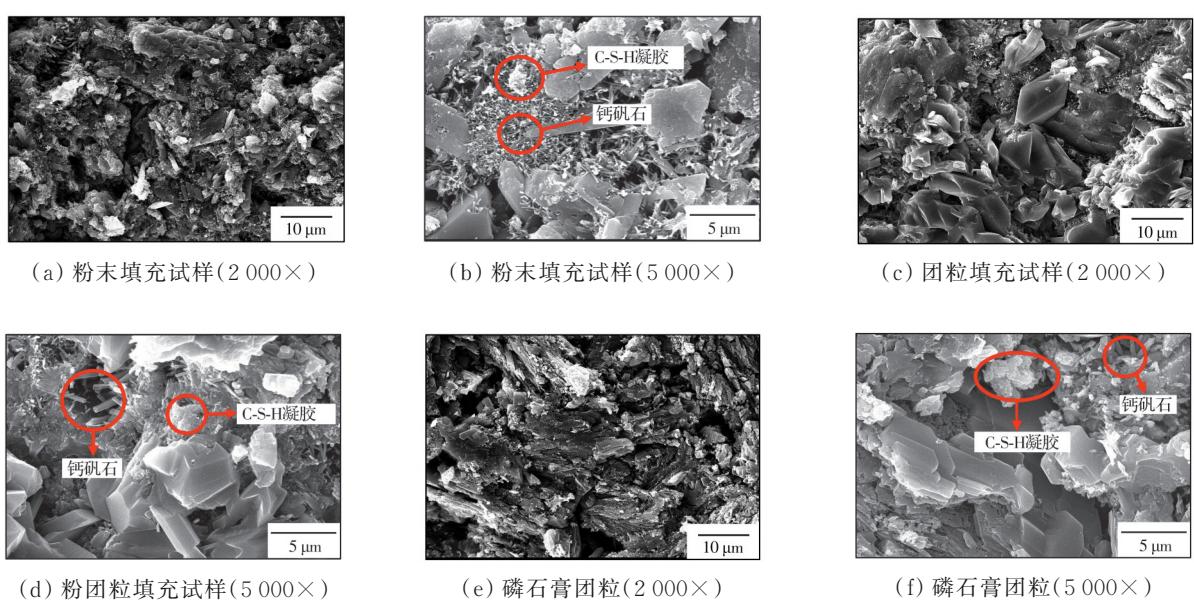


图10 粉末(团粒)填充试样和磷石膏团粒SEM形貌

Fig.10 SEM morphology of powders (particles)-filled samples and phosphogypsum particles

加之水化产物的堆积,团粒内部结构紧密,这与其孔隙结构的分析一致。因此,在团粒填充试样内,磷(氟)污染物的固定并非为粉末填充试样中单纯的化学阻隔作用,而是通过胶凝物质的生成实现了污染物的阻隔,即存在多重阻隔作用,包括化学作用以及物理作用。诸多现象证实了前文对团粒填充试样所表现出的力学性能以及磷(氟)固定能力的解释与猜想。

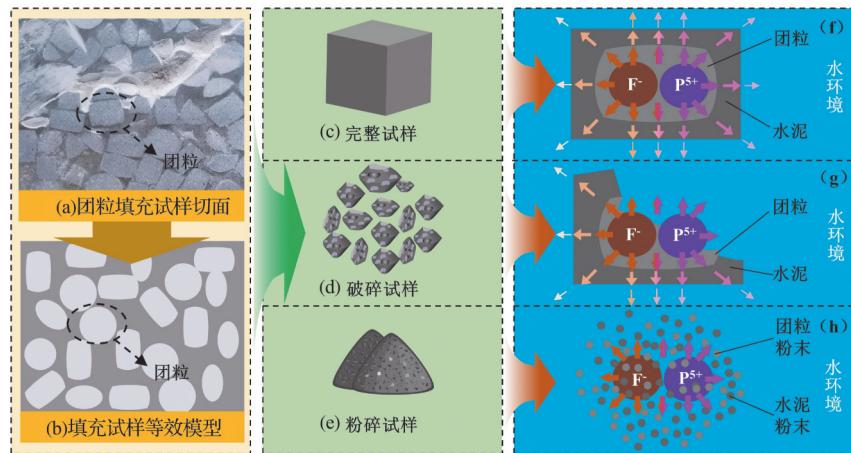


图 11 团粒填充试样的磷(氟)污染物释放规律模拟

Fig. 11 Simulation of phosphorus (fluorine) pollutant release patterns of particles-filled samples

通过分析可知,团粒填充试样内,磷(氟)污染物的释放存在多方面阻隔作用:一方面,磷石膏团粒为压制成型,其紧密的结构对磷(氟)污染物的释放具有物理阻隔作用<sup>[28]</sup>。同时,团粒内含有膨润土、水泥等成分,在其养护过程中,少量水化产物会填充内部孔隙,对磷(氟)污染物的释放具有化学阻隔作用,这些作用为污染物的释放制造了第1层屏障;另一方面,团粒作为填充料,外部的水泥胶凝材料成为了磷石膏污染物释放的第2层屏障。因此,在完整试样内,如图11(c)、(f)所示,只有极微量的污染物释放到浸泡溶液中。当试样破碎后,如图11(d)、(g)所示,部分磷石膏团粒裸露在浸泡溶液中,其磷(氟)污染物的释放不受水泥石的阻隔作用,因此,污染物释放量有所增加。当试样完全粉碎时,如图11(e)、(h)所示,团粒破损严重,磷石膏与水溶液的接触面积显著增大,即溶解面积增大,进而溶解质量增加<sup>[29]</sup>,因此,其磷(氟)污染物释放量进一步增加。

### 3 结论

为验证磷石膏团粒作为建筑材料填充料的填充效应,制备了一批磷石膏团粒以及不同填充比例的团粒填充试样,测试其无侧限抗压强度、磷(氟)污染物固定效果、孔隙结构以及微观形貌,并同粉

### 2.5 讨论

已有研究证实了涂层包裹技术对于内部粒子溶解具备一定阻碍隔绝作用<sup>[27]</sup>。就团粒填充试样而言,外部的建筑材料(即水泥)对磷石膏团粒起到包裹作用,对团粒内磷(氟)污染物的释放具有阻隔作用。将团粒填充试样沿面中线剖切开,其剖面形貌及等效模型如图11(a)、(b)所示。可见,团粒并未溶于水泥浆中,其存在状态证实了上述论证。

未填充试样的性能进行对比,得到如下结论:

1)在同一填充比例下,团粒填充试样的强度性能更高,说明其中磷石膏等成分对水泥建筑材料的强度损失较小;同时,其磷(氟)污染物固定效果更优,在填充比例为62%时,团粒填充试样浸泡溶液中磷(氟)释放量均满足一级排放标准,而粉末填充试样浸泡溶液中磷释放量已超标。

2)随着试样完整性的不断降低,其浸泡溶液中磷(氟)质量浓度逐渐增加,且团粒填充试样浸泡溶液中磷(氟)质量浓度始终低于粉末填充试样。其原因在于,磷石膏主要存在于试样团粒中,而团粒采用压实成型,内部结构紧密,加之部分水化产物的填充以及外部水泥石的包覆,试样内磷(氟)污染物的迁移不同于粉末填充试样,不仅受到单纯的化学阻隔作用,还受到团粒、水泥石的多重阻隔作用。

3)利用磷石膏团粒作为填充材料制备水泥试样,其强度性能和磷(氟)固定效果均优于传统粉末填充试样,该结果验证了磷石膏团粒具有良好的填充效应,且在团粒填充比例为60%的情况下,磷石膏含量已占到试样整体的53.63%,掺量较高,这对于磷石膏的去堆存化处理具有重要意义。

### 参考文献

- [1] MOHAMMED F, BISWAS W K, YAO H M, et al.

- Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188: 497-507.
- [2] GUO X Y, MAO Y J, PEI L Z, et al. Mechanical performance of the phosphogypsum baking-free bricks [J]. Current Materials Science, 2021, 14(2): 131-140.
- [3] RASHAD A M. Phosphogypsum as a construction material [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 732-743.
- [4] 马金波, 谢刚, 余强, 等. 利用磷石膏制 $\beta$ -半水石膏砌块的实验[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(7): 20-24. MA J B, XIE G, YU Q, et al. Experimental study of phosphogypsum to produce  $\beta$ -hemihydrate block [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2015, 37 (7): 20-24. (in Chinese)
- [5] 易芸, 董永刚, 杨林, 等. 轻质磷建筑石膏实心砌块的制备研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(6): 1848-1853. YI Y, DONG Y G, YANG L, et al. Research on preparation of lightweight building phosphogypsum solid blocks [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(6): 1848-1853. (in Chinese)
- [6] MAIERDAN Y, HAQUE M A, CHEN B, et al. Recycling of waste river sludge into unfired green bricks stabilized by a combination of phosphogypsum, slag, and cement [J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 120666.
- [7] HUANG Y, LIN Z S. Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1296-1301.
- [8] RAUT S P, PATIL U S, MADURWAR M V. Utilization of phosphogypsum and rice husk to develop sustainable bricks [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 60: 595-601.
- [9] AJAM L, OUEZDOU M B, FELFOUL H S, et al. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay bricks [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(10): 3240-3247.
- [10] 朱大勇, 王君, 金旭, 等. 耐水型磷石膏砌块的制备及其防水机理的研究[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(1): 68-70, 99. ZHU D Y, WANG J, JIN X, et al. The preparation of water resistant phosphogypsum block and the research on waterproof mechanism [J]. New Building Materials, 2017, 44(1): 68-70, 99. (in Chinese)
- [11] 延海龙. 利用磷石膏制备建筑砌块的防水性能研究 [D]. 济南: 济南大学, 2020. YAN H L. Study on waterproof performance of building blocks made of phosphogypsum [D]. Jinan: University of Jinan, 2020. (in Chinese)
- [12] 马连刚, 金梅, 龙毅, 等. 赤泥与磷石膏制备胶凝材料的环境风险研究[J]. 轻金属, 2022(1): 15-19. MA L G, JIN M, LONG Y, et al. Study on environmental risk of cementitious materials prepared from red mud and phosphogypsum [J]. Light Metals, 2022(1): 15-19. (in Chinese)
- [13] SAADAOUI E, GHAZEL N, ROMDHANE CBEN, et al. Phosphogypsum: Potential uses and problems - A review [J]. International Journal of Environmental Studies, 2017, 74(4): 558-567.
- [14] REN K, CUI N, ZHAO S Y, et al. Low-carbon sustainable composites from waste phosphogypsum and their environmental impacts [J]. Crystals, 2021, 11 (7): 719.
- [15] 陈瑞, 陈君廉, 谈云志. 膨润土与沸石固定磷石膏污染物的效果对比[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2022, 44(2): 64-69. CHEN R, CHEN J L, TAN Y Z. Comparison fixation effects of bentonite and zeolite on contaminants in phosphogypsum [J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences), 2022, 44(2): 64-69. (in Chinese)
- [16] 水质总磷的测定 钼酸铵分光光度法: GB 11893—1989 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989. Water quality-Determination of total phosphorus-Ammomium molybdate spectrophotometric method: GB 11893—1989 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1989. (in Chinese)
- [17] 固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法: GB/T 15555.11—1995 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995. Solid waste-Determination of fluoride-Ion selective electrode method: GB/T 15555.11—1995 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1995. (in Chinese)
- [18] 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010. Test method standard for leaching toxicity of solid wastes- Horizontal vibration extraction procedure: HJ 557—2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010. (in Chinese)
- [19] 污水综合排放标准: GB 8978—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998. Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998. (in Chinese)
- [20] 建筑砂浆基本性能试验方法标准: JGJ/T 70—2009 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009. Standard for test method of basic properties of construction mortar: JGJ/T 70—2009 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009. (in Chinese)
- [21] 高文成, 王振银, 温建康, 等. 锌氧压渣中铁复相强化溶出规律及浸出动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020 (9): 12-18. GAO W C, WANG Z Y, WEN J K, et al. Enhanced

- leaching of complex phase of iron from residue of zinc pressure leaching and its dissolution kinetics [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9): 12-18. (in Chinese)
- [22] AGHRBI I, FÜLÖP V, JAKAB G, et al. Nanosuspension with improved saturated solubility and dissolution rate of cilostazol and effect of solidification on stability [J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 61: 102165.
- [23] 贺行洋, 代飞, 苏英, 等. 磷石膏-水泥-矿粉复合材料的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2673-2677. HE X Y, DAI F, SU Y, et al. Properties of phosphogypsum-Portland cement-slag composites [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(8): 2673-2677. (in Chinese)
- [24] 徐方, 李恒, 孙涛, 等. 过硫磷石膏矿渣水泥路面基层材料微观结构及力学性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(3): 228-234, 277. XU F, LI H, SUN T, et al. Microstructure and mechanical properties of excess-sulfate phosphogypsum slag cementitious road base material [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3): 228-234, 277. (in Chinese)
- [25] 赵德强, 张昺榴, 沈卫国, 等. 磷石膏对微膨胀水泥孔隙液及水化产物的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1273-1281. ZHAO D Q, ZHANG B L, SHEN W G, et al. Effect of phosphogypsum on pore solution and hydration products of slight-expansive cement [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6): 1273-1281. (in Chinese)
- [26] FENG L Y, JIN K K, WANG H. Research on the thermal conductivity and water resistance of foamed phosphogypsum [J]. Coatings, 2021, 11(7): 802.
- [27] TYAGI R, DAS A K, MANDAL A. Formation of superhydrophobic surface with enhanced hardness and wear resistance by electrical discharge coating process [J]. Tribology International, 2021, 157: 106897.
- [28] WU F H, JIN C Y, QU G F, et al. Enhancement of phosphogypsum mechanical block with the addition of iron and aluminum salts [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 52: 104397.
- [29] 姜德义, 王春荣, 任松, 等. 岩盐溶解速率影响因素的实验[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(9): 126-130. JIANG D Y, WANG C R, REN S, et al. Experiments of the influencing factors on dissolution rate of rock salt [J]. Journal of Chongqing University, 2012, 35(9): 126-130. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)