

文章编号:1000-582X(2010)11-077-07

## 缓凝剂在磷石膏水化进程中的影响

陈明凤, 杜 勇, 彭家惠, 张建新, 瞿金东

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

**摘 要:**通过缓凝剂对磷石膏凝结时间、强度、水化率、水化温升与液相离子浓度测定,结合扫描电镜观察,研究了缓凝剂对磷石膏水化进程的影响。结果表明:SG-10、柠檬酸缓凝剂与磷石膏适应性较好;pH 值对缓凝剂缓凝效果有很大影响,SG-10 和柠檬酸在磷石膏浆体中最佳 pH 值分别为 5.1 和 6.0 时;柠檬酸掺量不宜超过 0.1%,SG-10 掺量不宜超过 0.2%;SG-10、柠檬酸在水化初期使水化放热明显变缓,早期水化率显著降低,最终水化率有所降低,一定程度上改变了磷石膏水化动力学过程;缓凝剂掺入后,石膏初始液相离子浓度和过饱和度低于空白样,水化反应过程中液相离子浓度和过饱和度降低速率大幅降低;SG-10 的掺加使二水石膏晶体尺度增大,但对二水石膏晶体形貌影响较小,掺柠檬酸时,硬化体晶体形貌改变较大。

**关键词:**磷石膏;缓凝剂;掺量;pH 值;水化进程

**中图分类号:**TQ177.375

**文献标志码:**A

## The influence of retarders in the hydration process of phosphogypsum

CHEN Ming-Feng, DU Yong, PENG Jia-Hui, ZHANG Jian-Xin, QU Jin-Dong

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** The influence of retarders on the hydration process of phosphogypsum is investigated by determining setting time, intensity of hardened anhydrite, hydration rate, hydration temperature increase and the degree of solution supersaturation in combination with observing by scanning electron microscope. The results indicate that SG-10 and citric acid retarder can adapt to phosphogypsum well; pH value has a great influence on the retarding effect, 5.1 and 6.0 are the best pH values for the effect of SG-10 and citric acid in plaster of phosphogypsum respectively. However, citric acid dosage should not exceed 0.1% or the amount of doped-SG-10 should not more than 0.2%. Both SG-10 and citric acid lead to a delay in the hydration heat evolution and significantly decrease the hydration ratio in the early stage and the ratio of recede limited in the final hydration. It can also partly change the hydration kinetics process of phosphogypsum at the same time. Initial liquid concentration and over-saturation of phosphogypsum are less than the blank sample after adding retarder, while liquid phase ion concentration and decreased ratio of over-saturation simultaneously are sharply depressed in the hydration reaction process. SG-10 causes the large crystal sizes, but it has a minor effect on the crystal morphology of dehydrate. Adding citric acid result in a large influence on the dehydrated crystal morphology of phosphogypsum.

**Key words:** phosphogypsum; retarder; intermingled quantity; pH value; hydrated process

收稿日期:2010-06-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50572126)

作者简介:陈明凤(1962-),男,重庆大学副教授,主要从事建筑材料研究,(E-mail)cmf-210@126.com。

磷石膏是化学工业中排放量最大的固体废弃物之一<sup>[1-2]</sup>,磷石膏的资源化已成为建材工业的一项紧迫任务<sup>[3-6]</sup>。由于磷石膏中有害杂质的存在,使磷石膏与一般的建筑石膏性能有很大的差异<sup>[7]</sup>,磷石膏的缓凝技术是其资源化的关键。国内外对天然石膏缓凝剂进行了广泛的研究<sup>[8-9]</sup>,苏联的布德尼柯夫利用凝结过程的热效应研究了酸,钠盐,一、二、三价的金属盐,各种络合复盐和碱的当量溶液和摩尔溶液,为开发石膏缓凝剂起到了指导作用;法国学者提出用在柠檬酸发酵过程得到的未经洗过的蘑菇菌丝体作石膏的缓凝剂,德国人在石膏中掺入少量缓凝剂要求很长一段时间后仍能够纠正石膏的表面<sup>[10-12]</sup>。然而对磷石膏的高效缓凝剂认识还不深入,磷石膏缓凝剂的使用还很盲目,将天然石膏的某些高效缓凝剂用于磷石膏的缓凝,出现缓凝效果不佳甚至几乎不能发挥缓凝作用,使得缓凝技术成为磷石膏建材资源化的羁绊。因此开发对磷石膏缓凝效果好、硬化体强度损失小、晶体形貌负面影响较小的缓凝剂,是磷石膏资源化的基础与关键。

## 1 原材料与试验方法

### 1.1 主要原材料

磷石膏:中化重庆涪陵化工有限公司提供,比表面积为  $2\ 320\ \text{cm}^2/\text{g}$ ,化学成分见表1,相组成见表2。柠檬酸:云南燃二化工有限公司提供;SG-10缓凝剂:苏州市兴邦化学建材有限公司提供;P缓凝剂:龙湖科技有限公司提供;SC缓凝剂:上海建筑科学研究院提供。

表1 磷建筑石膏化学成分

化学成分	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
质量分数/%	6.73	0.70	0.77	—	33.71	0.11
化学成分	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	可溶P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	结晶水
质量分数/%	0.20	0.80	48.46	2.82	0.58	4.15

表2 磷建筑石膏三相组成

相组成	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
含量/%	1.57	70.08
相组成	Ⅲ-CaSO <sub>4</sub>	吸附水
含量/%	0.00	1.21

### 1.2 实验方法

凝结时间、强度测定:凝结时间测定参照行业标准 JC/T517—2004《粉刷石膏》,强度测定参照 GB177—1985《水泥胶砂强度检验方法》进行。

水化温升测定:在温度 20 ℃ 的养护室中,将磷石膏加水搅拌均匀,立即置入带有温度计的保温瓶中,记录不同龄期的水化温度,水化温升即各个时刻的温度与起始温度之差。

水化率测定:将水化至龄期的磷石膏水化样用无水乙醇终止水化,50±2 ℃ 烘至绝干,于 450 ℃ 煅烧测定二水石膏结晶水含量。水化率即水化成二水石膏的磷石膏占原磷石膏的百分含量。

液相离子浓度测定:Ca<sup>2+</sup> 浓度采用原子吸收光谱仪测定,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度采用 BaSO<sub>4</sub> 重量法测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 几种缓凝剂对磷石膏的适应性研究

选取 4 种不同缓凝剂,考察其对磷石膏凝结时间及强度的影响。图 1 和图 2 是不同种类缓凝剂掺量对磷石膏初凝和终凝时间的影响。由图 1 和图 2 观察到 SG-10 缓凝剂掺量在磷石膏的 0.3% (质量分数,下同) 以内,磷石膏的凝结时间随掺量增加而逐渐延长,掺量超过 0.3%,凝结时间随其掺量增加而显著延长;P 粉缓凝剂缓凝时间随掺量增加而逐渐延长;SC 缓凝剂、柠檬酸对磷石膏的凝结时间影响有限。图 3 和图 4 分别描述了不同种类缓凝剂掺量对磷石膏硬化体抗折、抗压强度的影响。图 3 和图 4 显示了 SC、P 粉缓凝剂小掺量下对磷石膏硬化体产生负面影响;柠檬酸在小掺量(≤0.07%)下能够提高硬化体强度;SG-10 对磷石膏硬化体强度负面影响很小,对磷石膏硬化体强度影响具有良好的稳定性。通过缓凝剂对磷石膏凝结时间及硬化体强度的综合影响,判定其适应性,因此选定 SG-10 和柠檬酸作磷石膏的缓凝剂。

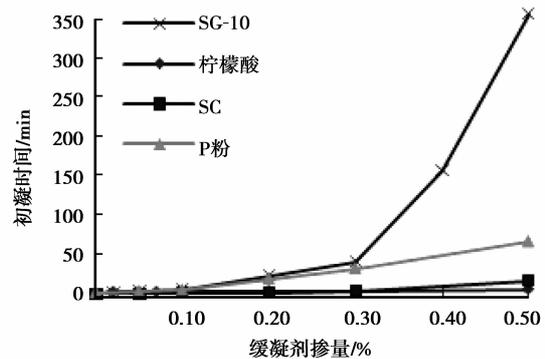


图1 不同种类缓凝剂对初凝时间的影响

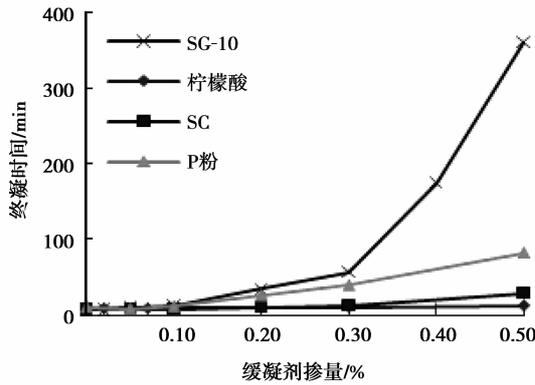


图 2 不同种类缓凝剂对终凝时间的影响

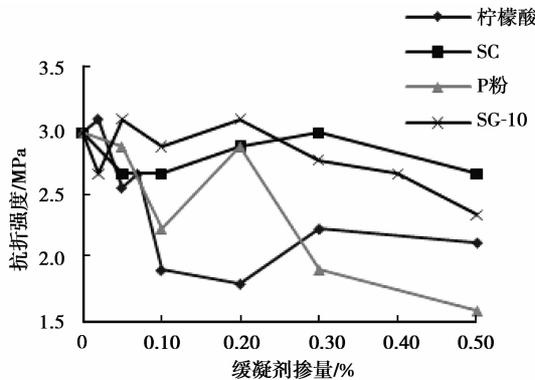


图 3 不同种类缓凝剂对抗折强度的影响

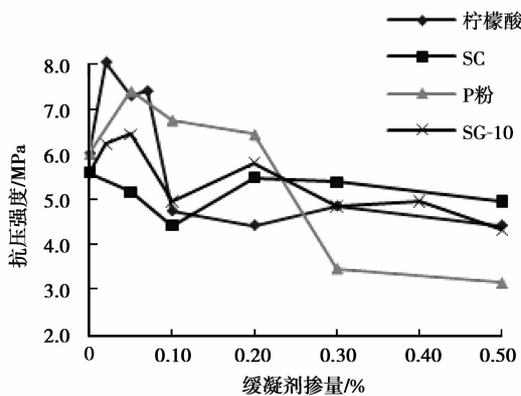


图 4 不同种类缓凝剂对抗压强度的影响

### 2.2 pH 值对磷石膏水化进程的影响

对磷石膏性能影响最大的杂质组分磷的含量具有不确定性和多样性,在磷石膏资源化过程中是不容忽视的重要影响因素。可溶  $P_2O_5$  在磷石膏中以  $H_3PO_4$  及相应的盐存在,其分布主要决定于水化过程中的 pH 值,酸性以  $H_3PO_4$ 、 $H_2PO_4^-$  为主,碱性则以  $PO_4^{3-}$  为主要存在形式。由于石膏中  $[Ca^{2+}]$  相对较高,而  $Ca_3(PO_4)_2$  为溶解度较小的难溶盐,故体系

中  $[PO_4^{3-}]$  较低,因此磷石膏中可溶磷主要以  $H_3PO_4$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$  3 种形态存在<sup>[8-9,13]</sup>。3 种形态可溶磷中, $H_3PO_4$  对石膏浆体凝结时间、硬化体强度影响最大,其次是  $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 。

表 1 显示磷石膏中可溶磷含量很高,提高磷石膏在水化过程中的 pH 值,中和磷石膏中的残酸,可将可溶  $P_2O_5$  转化为难溶盐。也就是减少了可溶磷含量,消除了可溶磷对石膏性能的不利影响,使磷石膏凝结时间有所延长;另一方面,有助半水石膏晶体向纵向发展,增大晶体之间的有效接触面积以提高磷石膏硬化体强度。图 5 和图 6 显示 pH 值在 5.5 左右时石膏浆体的初、终凝时间明显延长,同时磷石膏硬化体强度达到最大值。

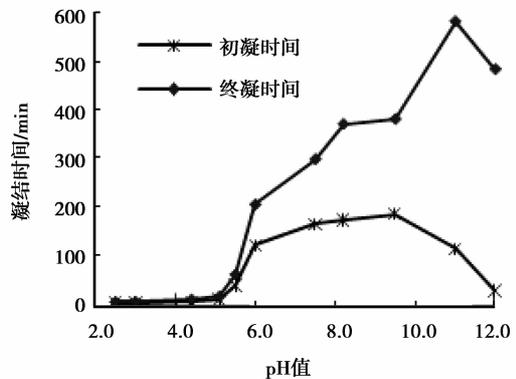


图 5 pH 值对凝结时间的影响

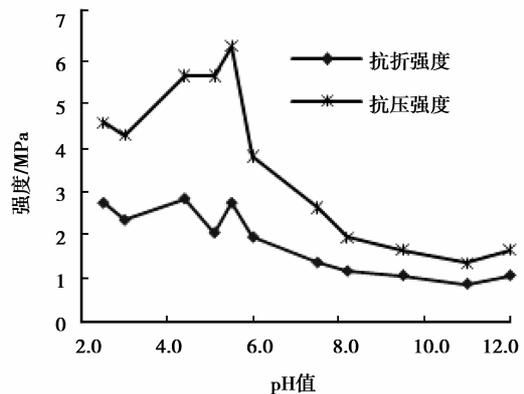


图 6 pH 值对强度的影响

### 2.3 最佳 pH 值时缓凝剂掺量对磷石膏缓凝剂效果的影响

经试验确定,SG-10、柠檬酸的 pH 值敏感范围分别是 5.1~5.5、5.5~6.0,选定柠檬酸、SG-10 使用的酸碱环境 pH 分别为 6.0、5.1,考察其不同掺量对磷石膏性能的影响。图 7 和图 8 表明磷石膏的凝结时间随柠檬酸掺量的增加先略有增加后降低,随

SG-10 掺量的增加凝结时间却一直增加;与图 1 和图 2 比较,对应缓凝剂同掺量条件下,调整浆体 pH 值后缓凝剂明显起到了缓凝作用。图 9 和图 10 反映了磷石膏硬化体强度随缓凝剂掺量变化的趋势。随着 2 种缓凝剂掺量的增大,磷石膏硬化体的抗压强度先略增后减,柠檬酸对于磷石膏硬化体的抗折强度也呈现出类似的规律,但随着 SG-10 掺量的增加磷石膏硬化体抗折强度却出现走低之势;与图 3 和图 4 比较,柠檬酸掺量在 0.07%~0.1%、SG-10 在 0.1%~0.2% 范围时磷石膏硬化体强度损失不大。在此环境下,柠檬酸掺量不宜超过 0.1%,SG-10 掺量不宜超过 0.2%。缓凝效果与其络合物稳定性紧密相关,pH 值是影响络合物稳定性的重要因素。由于磷石膏中残余有磷酸等杂质,使磷石膏浆体呈现较强的酸性,在低 pH 值下缓凝剂中的一些成分电离较小,缓凝效果较差。随着 pH 值增加,缓凝剂中羧基逐渐电离,在碱性环境下,羧基全部电离,形成稳定的难电离的络合物,此时的缓凝效果最强<sup>[12-14]</sup>。

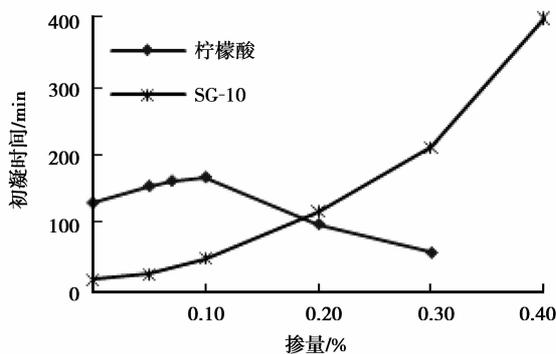


图 7 缓凝剂掺量对初凝时间的影响

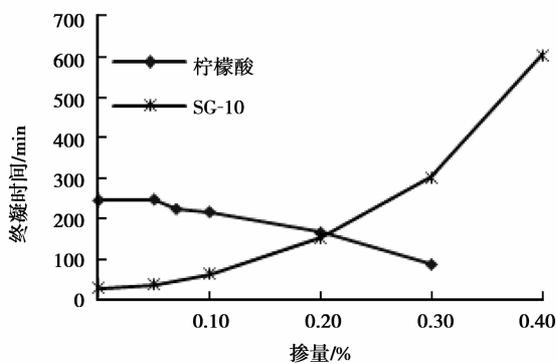


图 8 缓凝剂掺量对终凝时间的影响

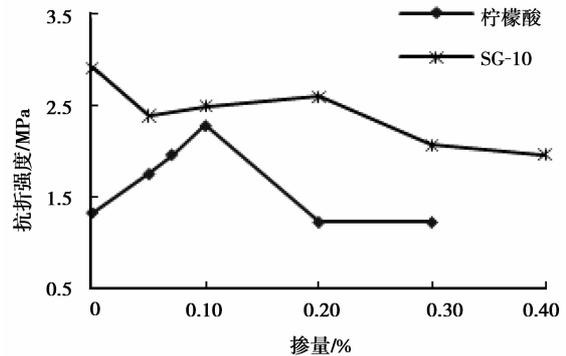


图 9 缓凝剂掺量对抗折强度的影响

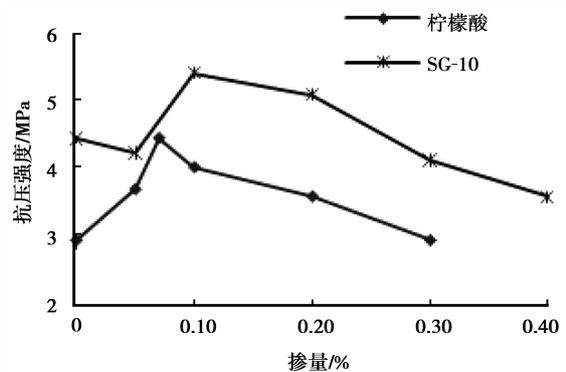


图 10 缓凝剂掺量对抗压强度的影响

## 2.4 不同缓凝剂对磷石膏水化温升和水化率的影响

图 11 为磷建筑石膏浆体水化过程的温升曲线。由图可知,磷建筑石膏水化放热分为 3 个阶段:第 1 阶段石膏与水接触释放出溶解热,水化温度升高,但在一定时间内水化温度增长缓慢;第 2 阶段为加速期,水化温度迅速升高,温度达到峰值;第 3 阶段水化速率减慢。从空白样的曲线看,水化温度的加速阶段对应于石膏初凝到终凝时期,温度峰值出现在终凝时间之后。调节 pH 并掺入缓凝剂后,在初凝后开始加速升温,终凝时开始大量放热,温度迅速升高,温度峰值出现在终凝后,表明在初凝之前的诱导期是结晶准备阶段,晶核尚未长大与相互搭接,在初凝之后开始急剧结晶,终凝之后晶体大量搭接,形成结晶结构网。与空白样比较,缓凝剂使磷石膏初期水化温度明显降低,表明它对磷建筑石膏水化初期有显著的抑制作用。

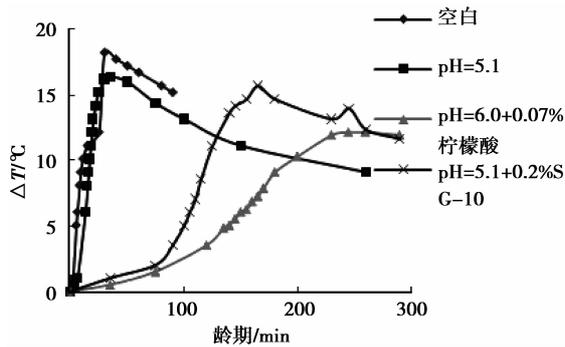


图 11 不同缓凝剂在不同 pH 值下的水化升温曲线

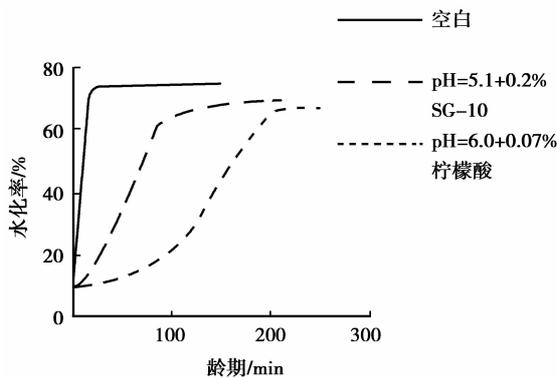


图 12 掺不同缓凝剂的磷建筑石膏水化率变化趋势

通过测定产物结晶水含量推算建筑石膏在不同水化时间下的水化率,结果见图 12。由图可以看出:一定酸碱度下的缓凝剂使磷建筑石膏早期水化率降低,水化诱导期延长。初凝后,水化加速,二水石膏开始大量结晶,水化率急剧增加,这与图 11 水化升温曲线刚好对应。但其后期水化率与空白样相比,均有一定程度的降低,表明缓凝剂不仅改变了磷建筑石膏的水化动力学过程,延缓了建筑石膏的水化。对磷建筑石膏最终的水化程度会产生一定的影响,柠檬酸的影响较大。

## 2.5 缓凝剂对液相离子浓度与过饱和度的影响

磷石膏水化遵从溶解-析晶机理<sup>[15-17]</sup>,液相离子浓度和二水石膏析晶过饱和度对磷石膏水化硬化有深刻影响<sup>[18-21]</sup>。通过液相离子浓度和二水石膏析晶过饱和度的测定,可以了解缓凝剂对磷石膏水化进程的影响。为此,测定了磷石膏水化样  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度,并据此计算出二水石膏析晶过饱和度,结果见图 13-15。

半水石膏在 20 °C 时溶解度远远大于二水石膏,在水化初期半水石膏迅速溶解,液相中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和  $\text{SO}_4^{2-}$  迅速增大,二水石膏析晶时液相处于高过饱和度状态。二水石膏析晶对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的消耗,使过饱和度急剧降低。从图 13-15 可以看出,缓凝剂加

入后,石膏初始液相离子浓度和过饱和度低于空白样,水化反应过程中液相离子浓度和过饱和度降低速率大幅降低,表明这两种缓凝剂对磷建筑石膏溶解过程有一定的影响,主要影响了二水石膏析晶和晶体生长过程。

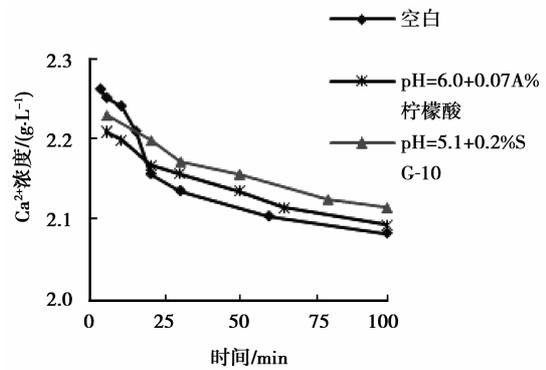
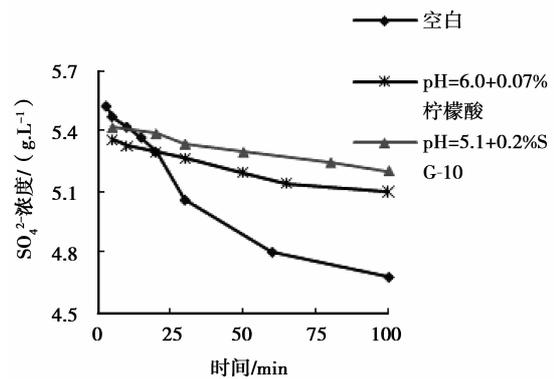
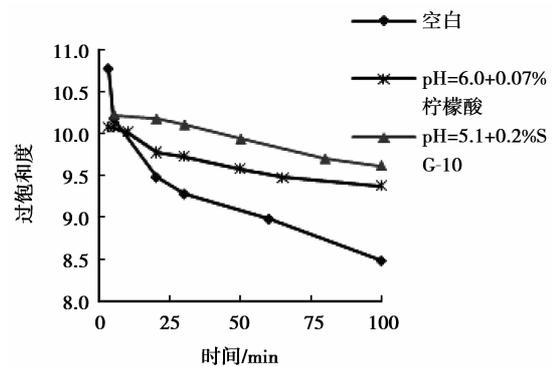
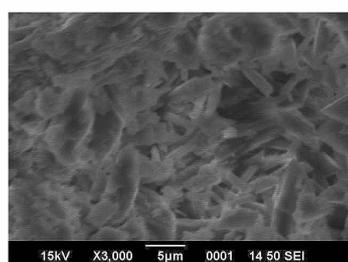
图 13 缓凝剂对  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的影响图 14 缓凝剂对  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的影响

图 15 过饱和度与水化时间的关系

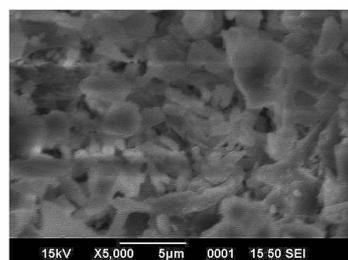
## 2.6 缓凝剂对二水石膏晶体形貌及硬化体结构的影响

图 16 分别为空白样、各自最佳 pH 值环境下掺 SG-10、柠檬酸的磷石膏硬化体的扫描电镜 (SEM) 照片。图 16(a) 显示了磷石膏晶体形貌,主要为长

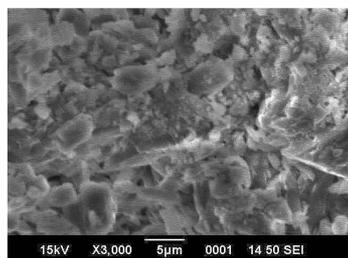
径比较大的针状晶体交叉搭接。图 16(b)、(c)可见,SG-10、柠檬酸改变了二水石膏晶体生长习性,使其形貌由针状转变为柱状和板状,完整针状晶体很少,二水石膏晶体间的搭接点明显减少,结晶网络变得更加松散。pH 值 5.1 环境下,SG-10 的掺加使二水石膏晶体尺度增大,但对二水石膏晶体形貌影响较小,表明 SG-10 对晶面吸附的选择性不明显,基本不影响二水石膏的结晶习性。而磷石膏浆体 pH 值为 6.0 外掺柠檬酸时,硬化体晶体形貌改变较大。柠檬酸通过络合作用选择性吸附在新生成的晶胚上,降低了它的表面能,增加了它的成核势垒,使晶核数目相应减少,同时降低了离子在晶体上的叠合速率,使晶体有充分的时间和空间发育生长,晶体尺寸粗化。笔者认为二者缓凝机理的差异及磷石膏本身所含杂质的不均匀性导致了最终磷石膏硬化体不同的晶体形貌。



(a) 空白



(b) 0.2%SG-10



(c) 0.07%柠檬酸

图 16 掺不同缓凝剂的二水石膏晶体的 SEM 照片

### 3 结 论

1) 磷石膏对缓凝剂具有选择性,SG-10、柠檬酸缓凝剂对磷石膏适应性较好。

2) pH 值对缓凝剂缓凝效果有很大影响。SG-10或柠檬酸缓凝剂对 pH 值分别在 5.1~5.5、5.5~6.0 与其同掺量不调整 pH 值的磷石膏浆体对比,能够显著延长磷石膏浆体凝结时间,合理掺量范围的缓凝剂对硬化体强度降低甚微。

3) SG-10 和柠檬酸在磷石膏浆体的最佳 pH 值分别为 5.1 和 6.0 时:其掺量对凝结时间和强度影响很大,柠檬酸掺量不宜超过 0.1%,SG-10 掺量不宜超过 0.2%;在水化初期 0.2%的 SG-10 或 0.07%的柠檬酸使水化放热明显变缓,早期水化率显著降低,最终水化率有所降低,一定程度上改变了磷石膏水化动力学过程。

4) 掺量为 0.2%SG-10、0.07%柠檬酸在 pH 值分别为 5.1 和 6.0 的磷石膏环境中,加入缓凝剂后,石膏初始液相离子浓度和过饱和度低于空白样,水化反应过程中液相离子浓度和过饱和度降低速率大幅降低,后者对晶体形貌改变较大,二者都使晶体尺寸明显增大。

### 参考文献:

- [1] 杨沛浩. 磷石膏的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2009,1(1):13-15.  
YANG PEI-HAO. Comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009,1(1):13-15.
- [2] 王沁芳,张朝辉,杨锦江. 磷石膏的特性及其建材资源化利用[J]. 砖瓦,2008(5):57-59.  
WANG QIN-FANG, ZHANG ZHAO-HUI, YANG JIN-JIANG. Characteristics of phosphogypsum and its utilization in building materials [J]. Brick-Tile, 2008 (5):57-59.
- [3] 王天新,王顺花,石宗利. 磷石膏、脱硫石膏和氟石膏制备高强耐水石膏基复合轻质墙材[J]. 新型墙材,2008 (12):38-40.  
WANG TIAN-XIN, WANG SUN-HUA, SHI ZONG-LI. Preparing high strength and water resistance gypsum walling material of ecological lightweight by phospho desulphurization and fluorine gypsum [J]. Wall Materials Innovation & Energy Saving in Buildings, 2008(12):38-40.
- [4] 杨荣华. 石膏资源的综合利用现状及发展方向探讨[J]. 无机盐工业,2008,4(4):5-7.  
YANG RONG-HUA. Discussion on current situation of comprehensive utilization and development direction of gypsum resources[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008,4(4):5-7.
- [5] 高惠民,荆正强. 磷石膏制备  $\beta$ -半水石膏粉实验研

- 究[J]. 化工矿物与加工, 2007(3):9-11.
- GAO HUI-MIN, JING ZHENG-QIANG. Study on preparing  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O with phosphogypsum [J]. Industrial Minerals & Processing, 2007(3):9-11.
- [6] 杨玉发, 刘友柱, 董秀芹, 等. 磷石膏性能及其转化为建筑石膏的工艺研究[J]. 山东化工, 2007(2):5-7.
- YANG YU-FA, LIU YOU-ZHU, DONG XIU-QIN, et al. The performance of phosphogypsum and the technology of transformation phosphogypsum into plaster of paris [J]. ShanDong Chemical Industry, 2007(2):5-7.
- [7] 王祁青. 石膏基建材与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [8] 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 磷石膏中杂质组成、形态、分布及其对性能的影响[J]. 中国建材科技, 2000(6):31-35.
- PENG JIA-HUI, WAN TI-ZHI, TANG LING, et al. Impurities in phosphogypsum composition, morphology, distribution and its impact on performance [J]. China Building Materials Science & Technology, 2000(6):31-35.
- [9] PRAKAYPUN W, JINAWATH S. Comparative effect of additives on the mechanical properties of plasters made from flue-gas desulfurized and natural gypsums [J]. Materials and Structures, 2003, 36(1):51-58.
- [10] VERBEEK C J R, DU PLESSIS B J G W. Density and flexural strength of phosphogypsum-polymer composites[J]. Construction and Building Materials, 2005, 19(4):265-274.
- [11] KACIMI L, SIMON-MASSERON A, GHOMARI A, et al. Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1):129-137.
- [12] REGUIGUI N, SFAR F H, BEN O M, et al. Radionuclide levels and temporal variation in phosphogypsum [J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2005, 264(3):719-722.
- [13] CANUT M M C, JACOMINO V M F, BR ÅTVEIT K, et al. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries[J]. Materials Characterization, 2008, 59(4):365-373.
- [14] SINGH M, GARG M, VERMA C L, et al. An improved process for purification of phosphogypsum [J]. Construction and Building Materials, 1996, 10(8):597-600.
- [15] 陈燕, 岳文海, 董若兰. 石膏建筑材料[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.
- [16] KURYATNYK T, LUZ C A D, AMBROISE J, et al. Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3):681-687.
- [17] SANTOS A J, MAZZILLI B P, FAVARO D I, et al. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods [J]. Journal of Environmental Radio activity, 2006, 87(1):52-61.
- [18] RADWAN M M, HEIKAI M. Hydration characteristics of tricalcium aluminate phase in mixes containing  $\beta$ -hemihydrate and phosphogypsum[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(8):1601-1608.
- [19] 彭家惠, 张建新, 陈明凤, 等. 大分子缓凝剂对建筑石膏水化进程的影响及缓凝机理[J]. 硅酸盐学报, 2008, 7(7):896-900.
- PENG JIA-HUI, ZHANG JIAN-XIN, CHEN MING-FENG, et al. Influence of macromolecule-type retarders on the hydration process of building gypsum and its retarding mechanism [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 7(7):896-900.
- [20] BADENS E. Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, (198/199):704-709.
- [21] SIEVERT T, WOLTER A, SINGH N B. Hydration of anhydrite of gypsum in a ball mill [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(4):623-630.

(编辑 王维朗)