

# 粉磨细度对磷石膏物相转变速率和力学强度的影响研究

何芋崎<sup>1,2,3</sup>, 李显波<sup>1,2,3</sup>, 杜亚文<sup>1</sup>, 李明露<sup>1</sup>, 陈光超<sup>1</sup>, 张云鹏<sup>1</sup>

(1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 采用磷石膏制备建筑石膏是规模化消纳磷石膏的重要途径。本文研究了粉磨细度对磷石膏制备建筑石膏物相转化速率及硬化体力学强度与结构的影响。研究表明: 提高煅烧温度有利于加快磷石膏脱水, 合适的煅烧温度为 120℃。随着粉磨细度的增加, 磷石膏转化为建筑石膏的速率先增加后降低, 所制备建筑石膏的抗折强度和抗压强度先增大后降低; 未经粉磨的磷石膏制备的建筑石膏硬化体结构松散、孔洞较多、粉化严重, 抗折强度和抗压强度仅分别为 0.24 MPa 和 0.57 MPa; 当磷石膏平均粒径减小到 49.95 μm 时, 磷石膏脱水速率加快, 水化生成的二水石膏晶体粒度均匀, 硬化体结构致密、孔洞较少, 抗折强度和抗压强度分别提高至 1.02 MPa 和 2.62 MPa。因此, 通过粉磨改性不仅有利于提高磷石膏的脱水速率, 还能有效改善石膏硬化体的结构, 提高建筑石膏的力学强度。

**关键词:** 磷石膏; 粉磨细度; 转化速率; 力学强度; 硬化体结构

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.007

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)06-0036-06

磷石膏是湿法磷酸生产过程中排放的固体废弃物<sup>[1]</sup>, 2019 年我国磷石膏产生量达到 7500 万 t, 但利用率仅为 40%<sup>[2]</sup>。磷石膏的主要物相为二水石膏, 但由于含有磷、氟等杂质, 导致其利用难度大<sup>[3]</sup>。2019 年国家发改委发布《推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展》的通知, 明确提出要扩大磷石膏等副产石膏生产石膏粉等产品的规模。因此, 加快磷石膏的资源化利用是当前研究的重点。

目前, 磷石膏的资源化利用的途径主要包括石膏建材、水泥缓凝剂<sup>[4]</sup>、制硫酸联产水泥<sup>[5]</sup>或硅钙钾镁肥<sup>[6]</sup>、井下充填<sup>[7]</sup>和土壤调理剂<sup>[8]</sup>等方面。其中, 采用磷石膏代替天然石膏制备建筑石膏粉是其规模化利用的重要途径之一。尽管目前对采用磷石膏制备建筑石膏的煅烧制度研究较多, 但对于通过粉磨改善磷石膏粒度组成对其物相转化

速率及建筑石膏硬化体力学性能和结构影响的研究较少。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 磷石膏性质分析

磷石膏样品取自贵州瓮福磷石膏堆场, 外观呈灰白色, 结晶水含量为 19.16%, 二水石膏的含量为 91.56%。磷石膏的 XRD 见图 1。由图 1 可以看出, 最强的衍射峰为二水石膏, 表明磷石膏的主要物相为二水石膏, 还含有少量的石英和共晶磷。磷石膏的微观结晶形貌见图 2, 由图 2 可以看出, 磷石膏结晶粗大、晶形完整, 微观形貌主要呈菱形板状, 少量呈长柱状。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 磷建筑石膏的制备方法

以原状磷石膏为原料, 首先考查煅烧温度和

收稿日期: 2020-11-02

基金项目: 贵州大学“SRT 计划”项目(贵大 SRT 字(2019)219 号); 贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字(2019)41 号); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2021]099)

作者简介: 何芋崎(1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

通信作者: 李显波(1990-), 男, 博士, 硕士研究生导师, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

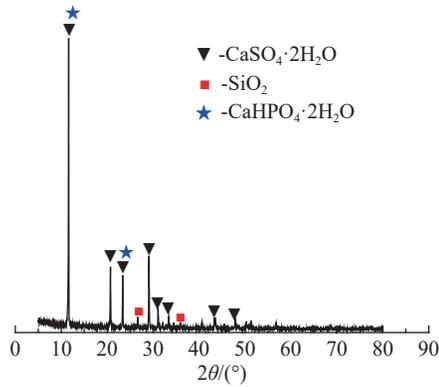


图1 磷石膏 XRD  
Fig.1 XRD pattern of phosphogypsum

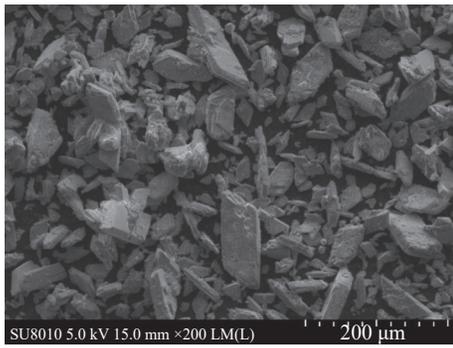


图2 磷石膏微观形貌  
Fig.2 Micro morphology of phosphogypsum

煅烧时间对磷石膏结晶水含量的影响，以确定合适的煅烧温度。采用振动磨将原状磷石膏粉磨成不同的粒度，利用激光粒度分析仪测试粉磨产品的粒度组成；称取不同粉磨时间下的磷石膏，倒入瓷质托盘中铺平，置于电热鼓风干燥箱中恒温加热，每隔 30 min 取一定量的样品，置于干燥器中冷却后装袋密封保存，样品用于结晶水含量、XRD 分析。

### 1.2.2 产品分析与表征方法

采用《建筑石膏净浆物理性能的测定（GB/T 17669.4-1999）》测定磷建筑石膏的标准稠度用水量，根据《建筑石膏力学性能的测定（GB/T 17669.3-1999）》测定建筑石膏的干抗折强度与抗压强度；结晶水含量测试按照《建筑石膏结晶水含量的测定（GB/T 17669.2-1999）》。

采用 SEM（SU8010）观察磷石膏和石膏硬化体的微观形貌与结构；采用 XRD（X'Pert PRO）分析磷石膏脱水产物的物相组成；采用激光粒度分析仪（LS13320）分析不同粉磨时间条件下磷石膏的粒度组成；采用微机控制抗压抗折试验机

（YAW-300B）测试硬化体的力学强度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 煅烧温度和时间对磷石膏转化速率的影响

考查了煅烧温度和煅烧时间对原状磷石膏结晶水含量的影响，结果见图 3。由图 3 可以看出，升高煅烧温度有利于加快磷石膏的脱水速率，缩短煅烧时间。当煅烧温度为 80℃ 时，磷石膏的结晶水基本没有变化，表明磷石膏没有发生转化。煅烧温度升高到 100℃，随着煅烧时间的延长，结晶水含量逐渐降低，但在煅烧时间为 240 min 时还有部分磷石膏未发生脱水。当煅烧温度为 120℃ 时，煅烧 60 min 时大部分磷石膏已经转化为建筑石膏，煅烧 90 min 时少量建筑石膏继续脱水转变为无水石膏。因此，合适的煅烧温度为 120℃，煅烧时间为 90 min。

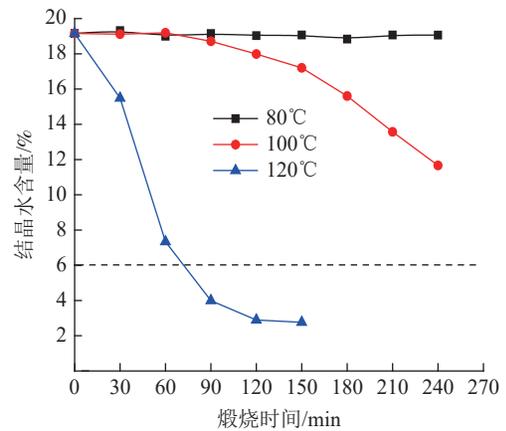


图3 煅烧温度和时间对磷石膏转化速率的影响  
Fig.3 Effect of calcination temperature and time on conversion rate of phosphogypsum

### 2.2 粉磨时间对磷石膏粒度组成的影响

为了研究粒度组成对磷石膏制备建筑石膏的影响，考查了不同粉磨时间条件下磷石膏的粒度组成，结果见图 4。由图 4 可以看出，不同粉磨时间条件下磷石膏的粒度组成整体呈正态分布，颗粒分布较为集中，但粉磨前后的磷石膏粒度组成差异较大，随着粉磨时间的延长，粒度组成向细粒级方向移动，平均粒径减小。未经粉磨的原状磷石膏平均粒径为 83.82  $\mu\text{m}$ ；当粉磨时间为 10 s 时，磷石膏的平均粒径减小至 65.24  $\mu\text{m}$ ，延长粉磨时间至 20 s，磷石膏平均粒径进一步降低至 49.95  $\mu\text{m}$ ，但继续延长粉磨时间，磷石膏粒度减小的幅度降低。

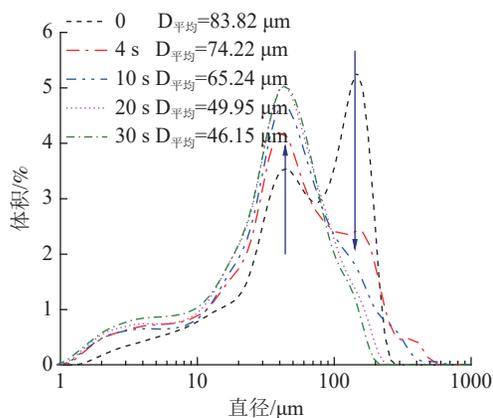


图 4 粉磨时间对磷石膏粒度组成的影响

Fig.4 Effect of grinding time on particle size composition of phosphogypsum

### 2.3 粉磨细度对磷石膏物相转化速率的影响

考查了 80℃ 和 100℃ 下不同粉磨细度磷石膏结晶水含量的变化, 研究表明: 不同粒度的磷石膏在 80℃ 下煅烧 90 min 时产品结晶水含量接近 19%, 煅烧温度为 100℃ 时, 随着粉磨细度的增大, 产品结晶水含量逐渐降低。因此, 增大粉磨细度并不能降低磷石膏的脱水温度, 但能加快磷石膏的脱水速率。

在煅烧温度为 120℃ 时, 系统研究了粉磨细度对磷石膏脱水速率的影响, 实验结果见图 5。二水石膏和半水石膏的理论结晶水含量分别为 20.91% 和 6.21%, 由于原料磷石膏中还含有石英、未分解氟磷灰石等不含结晶水的杂质, 导致生成建筑石膏的结晶水含量低于 6.21%。由图 5 可以看出, 针对不同粒度组成的磷石膏, 随着煅烧时间的延长, 煅烧产物的结晶水含量均不断降低, 呈先迅速下降, 后缓慢降低的趋势; 在煅烧时间为 90 min 时, 产物的结晶水含量已经降低至 6% 以下, 但继续延长煅烧, 部分产物会进一步脱水转化为无水石膏, 使结晶水含量不断降低。在磷石膏平均粒径为 83.82~49.95 μm 的范围内, 随着粒度的减小, 磷石膏脱水速率加快, 尤其是平均粒径为 49.95 μm 时磷石膏的脱水速率较快, 当煅烧时间至 60 min 时, 结晶水含量已降低为 6.06%, 这主要是由于粒度减小、比表面积增大, 使二水石膏颗粒内部的结晶水更容易“逃逸”出来; 但是进一步减小磷石膏平均粒径至 46.15 μm, 磷石膏的脱水速率反而变缓, 这主要是由于磷石膏的粒度过细时, 在煅烧过程中颗粒间的堆积过于紧密, 不利于内部水分子的扩散。因此, 合适的粉

磨细度有利于提高磷石膏的脱水速率。

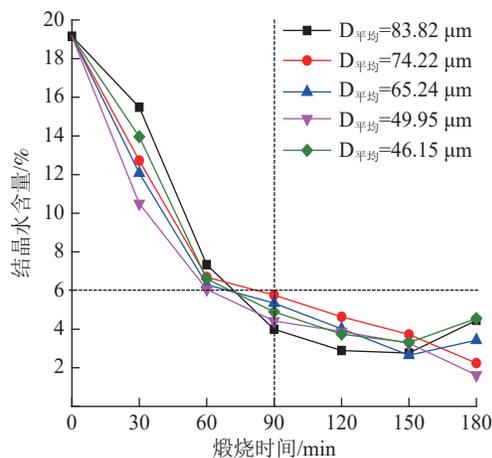


图 5 煅烧时间对磷石膏转化速率的影响

Fig.5 Effect of calcination time on phosphogypsum conversion rate

对磷石膏平均粒度为 74.22 μm, 不同煅烧时间条件下产物的物相组成进行 XRD 分析, 结果见图 6。由图 6 可以看出, 当煅烧时间为 30 min 时, 产物主要呈现二水石膏的衍射峰, 但同时可在 14.97°, 25.92° 和 29.97° 处观察到半水石膏的特征衍射峰, 表明在 30 min 时已经有少量磷石膏发生转化生成半水石膏。当煅烧时间为 60 min 时, 二水石膏在 11.83° 处的衍射峰强度迅速降低, 其余二水石膏的衍射峰基本消失, 表明大部分二水石膏已经转化为半水石膏。当煅烧时间为 90 min 时, 二水石膏的衍射峰完全消失, 表明二水石膏已经转化为半水石膏, 但是继续延长煅烧时间, 半水石膏会进一步脱水转变成可溶性无水石膏, 在 25.86° 和 32.02° 处出现无水石膏和半水石膏重叠的衍射峰。

### 2.4 粉磨细度对建筑石膏硬化体力学强度和结构的影响

不同粒径磷石膏所制备建筑石膏的力学强度和硬化体截面分别见图 7、8。由图 7 可以看出, 随着磷石膏平均粒径的减小, 建筑石膏的抗折强度和抗压强度均呈现先增加后降低的趋势。未经粉磨的磷石膏所制备建筑石膏的力学强度较低, 抗折强度和抗压强度仅分别为 0.24 MPa 和 0.57 MPa, 这主要是由于原状磷石膏板状和长柱状的颗粒特征使其胶结流动性差, 用水量大幅度增加, 致使其硬化体力学性能不高<sup>[9]</sup>; 当磷石膏平均粒径为 74.22 μm 时, 建筑石膏的抗折强度和抗压强度分

别增大至 0.65 MPa 和 1.45 MPa，继续减小磷石膏平均粒径至 49.95  $\mu\text{m}$ ，抗折强度和抗压强度分别增大至 1.02 MPa 和 2.62 MPa，原因是由于粉磨能改善建筑石膏的颗粒级配和形貌，使料浆的流动性增强，标准稠度用水量降低，从而使力学强度增大。然而，进一步减小磷石膏的平均粒径反而会降低建筑石膏的力学强度，原因主要是建筑石膏颗粒度越小，其比表面积越大，导致标准稠度用水量增大，从而使其力学强度降低。因此，磷石膏的粒度过大或者过小均不利于提高建筑石膏的强度，合适的磷石膏平均粒径为 49.95  $\mu\text{m}$ 。

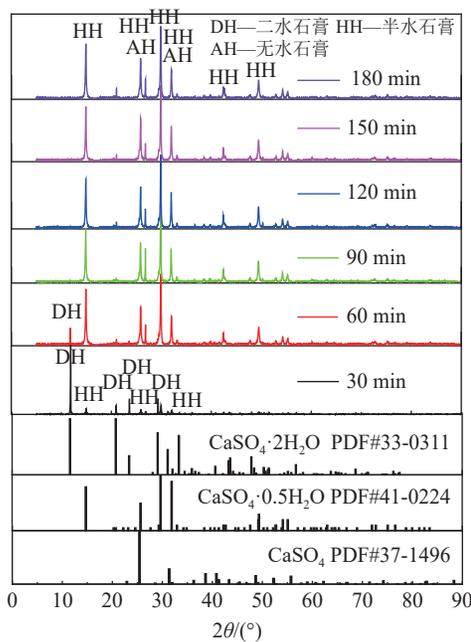


图6 不同煅烧时间条件下产物的XRD  
Fig.6 XRD spectra of the products under different calcination time

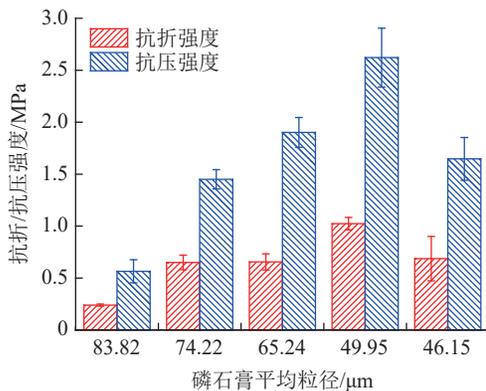


图7 磷石膏粒径对建筑石膏硬化体力学强度的影响  
Fig.7 Effect of phosphogypsum size on mechanical strength of building gypsum hardened body

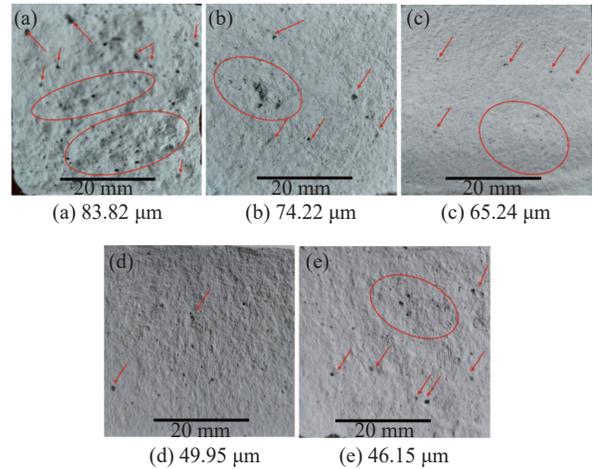


图8 不同粒径磷石膏所制备建筑石膏硬化体截面 (40 mm×40 mm)

Fig.8 Sections of hardened body of building gypsum prepared under different particle sizes 40 mm×40 mm

硬化体内部结构和孔洞数量是决定其力学强度的重要因素。由图 8a 硬化体的宏观截面可以明显看出，未经粉磨的磷石膏所制备建筑石膏硬化体结构松散、晶体间粘结力较弱、粉化严重，且内部分布有大量不同大小的孔洞，致使建筑石膏的力学强度较低。随着磷石膏粒度的减小，硬化体内部的孔洞数量逐渐减少、孔隙率降低，尤其是当磷石膏平均粒径为 49.95  $\mu\text{m}$  时，所制备建筑石膏的硬化体结构致密，孔洞较少（图 8d），这是由于粉磨后所制备的建筑石膏粒度减小，与水的接触面积增大，在水化过程中溶解与结晶成核速率加大、结晶网络接触点增多、颗粒间相互搭接面积增大，从而使硬化体孔隙率降低，力学强度增大。但是，当磷石膏平均粒径为 46.15  $\mu\text{m}$  时，硬化体内部的孔洞数量又迅速增加（图 8e），从而使其力学强度降低，这是由于建筑石膏粒度过细时比表面积增大，在水中易团聚分散差，导致用水量增大，从而使硬化体缺陷增加，该宏观观察结果与力学强度测试结果一致。

采用 SEM 进一步观察不同粒径磷石膏所制备建筑石膏硬化体的微观形貌，结果见图 9。由图 9a 可以看出，未经粉磨的磷石膏制备的建筑石膏硬化体呈多孔结构，微观形貌呈块状和针状、长径比大、晶体大小不一、晶体间搭接面积较小，从而使力学强度较低。当磷石膏平均粒度减小为 74.22  $\mu\text{m}$  时，硬化体的孔洞减少，二水石膏晶体

呈长柱状、长径比降低、粒度大小均匀 (图 9b)。降低磷石膏平均粒度至 49.95 μm 时, 二水石膏晶

体的长径比进一步降低, 硬化体结构更加致密 (图 9c), 从而使力学强度增大。

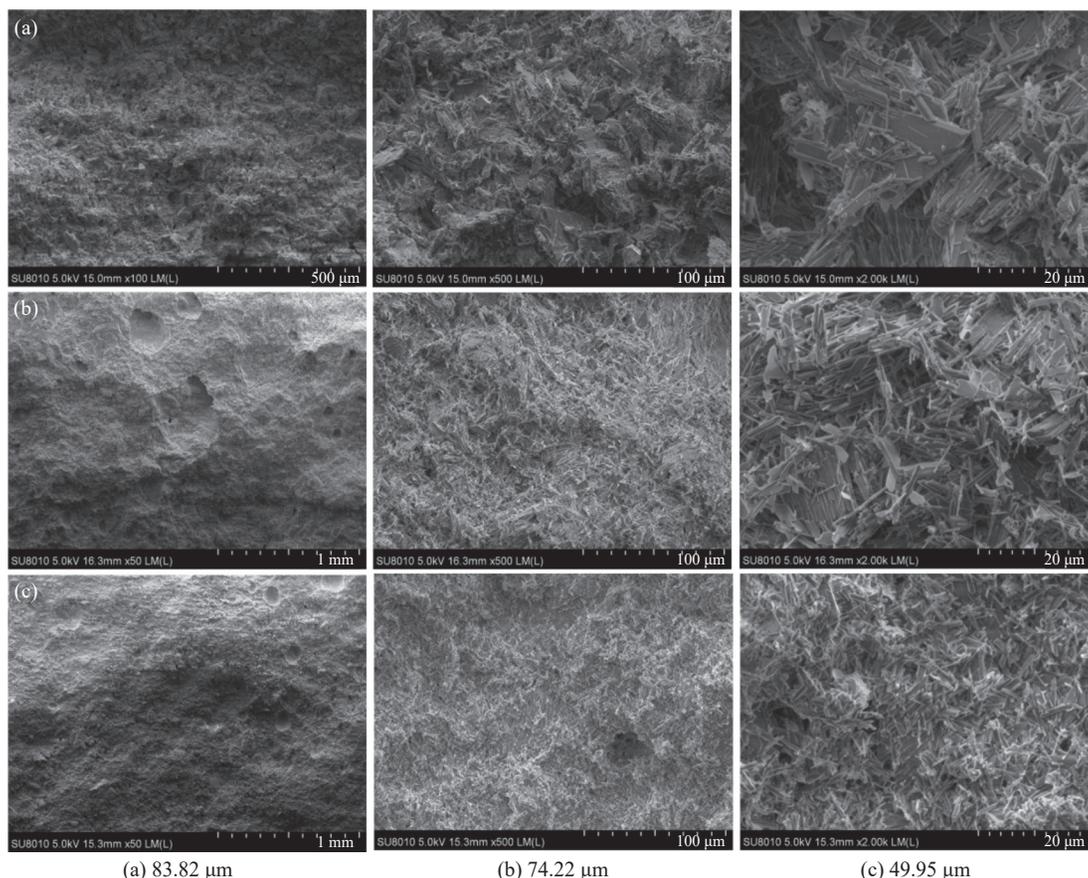


图 9 不同磷石膏粒径下所制备建筑石膏硬化体显微结构  
Fig.9 Microstructure of hardened gypsum with different particle sizes of phosphogypsum

### 3 结 论

(1) 提高煅烧温度有利于加快磷石膏脱水, 缩短煅烧时间; 随着煅烧时间的延长, 磷石膏中的二水石膏会先脱水转变为半水石膏, 进而继续脱水转变为无水石膏; 合适的粉磨细度有利于提高磷石膏的脱水速率, 但不能降低其脱水温度; 随着粉磨细度的增加, 磷石膏转化为建筑石膏的速率先增加后降低, 当磷石膏平均粒径为 49.95 μm 时, 磷石膏脱水速率较快。研究确定合理的煅烧温度为 120℃, 煅烧时间为 90 min, 磷石膏平均粒径为 49.95 μm。

(2) 粉磨改性可以改善硬化体的结构, 提高建筑石膏的力学强度。未经粉磨的磷石膏所制备的建筑石膏硬化体结构松散、孔洞较多、粉化严重, 力学强度较低, 抗折强度和抗压强度分别为 0.24 MPa 和 0.57 MPa; 随着磷石膏粒度的减小,

所制备建筑石膏的抗折强度和抗压强度先增大后降低, 相应的硬化体孔洞数量先降低后升高; 当磷石膏平均粒径为 49.95 μm 时, 所制备建筑石膏的硬化体结构致密、孔洞较少, 二水石膏晶体粒度均匀, 长径比降低, 抗折强度和抗压强度分别提高到 1.02 MPa 和 2.62 MPa。

### 参考文献:

[1] Islam G M S, Chowdhury F H, Raihan M T, et al. Effect of phosphogypsum on the properties of portland cement[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 171:744-751.  
 [2] 叶学东. 2019 年我国磷石膏利用现状及形势分析[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(7):1-3.  
 YE X D. Analysis of the current situation and situation of phosphogypsum utilization in my country in 2019[J]. *Phosphate Fertilizers and Compound Fertilizers*, 2020, 35(7):1-3.  
 [3] 唐湘平, 李超, 黄云阶, 等. 四川某地磷石膏开发利用试验

研究[J]. 矿产综合利用, 2019(5):28-31.

TANG X P, LI C, HUANG Y J, et al. Experimental study on development and utilization of phosphogypsum in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):28-31.

[4] 胡敏, 彭丽, 郭娜, 等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):196-201.

HU M, PENG L, GUO N, et al. Study on mechanical properties of phosphogypsum-carbonized sludge composite cementitious materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):196-201.

[5] 鲍树涛. 磷石膏制硫酸联产水泥的技术现状[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(6):60-64.

BAO S T. Technical status of phosphogypsum to produce sulfuric acid and co-production of cement[J]. Phosphate Fertilizers and Compound Fertilizers, 2011, 26(6):60-64.

[6] 姚华龙, 孟昭颂. 磷石膏制酸联产硅钙钾镁肥技术的生产实践[J]. 硫酸工业, 2018(1):41-44.

YAO H L, MENG Z S. Production practice of phosphogypsum sulphuric acid production technology with co-production of

silicon-calcium-potassium-magnesium fertilizer[J]. Sulfuric Acid Industry, 2018(1):41-44.

[7] 李剑秋, 李子军, 王佳才, 等. 磷石膏充填材料与技术发展现状及展望[J]. 现代矿业, 2018, 34(10):1-4.

LI J Q, LI Z J, WANG J C, et al. Development status and prospects of phosphogypsum filling materials and technology[J]. Modern Mining, 2018, 34(10):1-4.

[8] 张丽辉, 孔东, 张艺强. 磷石膏在碱化土壤改良中的应用及效果[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2001, 22(2):97-100.

ZHANG L H, KONG D, ZHANG Y Q. Application and effect of phosphogypsum in improving alkalized soil[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University (Natural Science Edition), 2001, 22(2):97-100.

[9] 彭家惠, 张家新, 万体智, 等. 磷石膏预处理工艺研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2000, 22(5):74-78.

PENG J H, ZHANG J X, WAN T Z, et al. Study on the pretreatment technology of phosphogypsum[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2000, 22(5):74-78.

## Study on Effect of Grinding Fineness on Phase Transformation Rate and Mechanical Strength of Phosphogypsum

He Yuqi<sup>1,2,3</sup>, Li Xianbo<sup>1,2,3</sup>, Du Yawen<sup>1</sup>, Li Minglu<sup>1</sup>, Chen Guangchao<sup>1</sup>, Zhang Yunpeng<sup>1</sup>

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China; 3. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China)

**Abstract:** Preparation of calcined phosphogypsum (CPG) is an important utilization way for phosphogypsum (PG) on a large scale. In this paper, the effects of grinding fineness on the phase transformation rate, mechanical strength and structure of hardened body of the CPG were studied. The results show that increasing calcination temperature is beneficial to accelerating the dehydration of PG, the appropriate calcination temperature is 120°C. With the increase of grinding fineness, the conversion rate of PG into CPG first increases and then decreases; the flexural strength and compressive strength of the prepared CPG first increase and then decrease; the hardened body of the CPG prepared from non-grinding PG has loose structure, many holes and serious pulverization, and the flexural strength and compressive strength are only 0.24 MPa and 0.57 MPa, respectively. When the average particle size of PG is reduced to 49.95 μm, the dehydration rate is accelerated, the crystal size of dihydrate gypsum is uniform, the hardened structure is dense, and the pores are less, the flexural strength and compressive strength are increased to 1.02 MPa and 2.62 MPa, respectively. Therefore, grinding modification is not only beneficial to increasing the dehydration rate of PG, but also to effectively improving the structure of hardened gypsum and increasing the mechanical strength of CPG.

**Keywords:** Phosphogypsum; Grinding fineness; Transformation rate; Mechanical strength; Structure of hardened body