

# Experimental Study on Water Resistance of Phosphogypsum Block

Feng Wang, Lingpu Ran, Chuanying Ju, Fang Liu\*

College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing  
Email: \*2250041705@qq.com

Received: May 6<sup>th</sup>, 2019; accepted: May 21<sup>st</sup>, 2019; published: May 28<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

As a gas-hardening cementitious material, phosphogypsum has the characteristics of poor water resistance. Phosphoric acid was added to simulate the effect of the concentration of soluble phosphorus in the phosphogypsum on the water resistance of the phosphogypsum. The results show that the proper concentration of phosphoric acid significantly improves the water resistance of the phosphogypsum block, but with the increase of the phosphoric acid concentration, the strength loss rate of the phosphogypsum block is higher. Phosphogypsum blocks are prepared by incorporating phosphogypsum into liquid paraffin, silicone oil, polyvinyl alcohol and other waterproofing agents, which significantly improves the waterproof performance of phosphogypsum. When the liquid paraffin, silicone oil, and polyvinyl alcohol are respectively 2.0%, 0.5%, and 0.3% of the mass of the phosphogypsum, the prepared gypsum block has very good water resistance and the strength loss is small.

## Keywords

Phosphorus Gypsum, Phosphoric Acid, Softening Coefficient, Waterproofing Agent

---

# 磷石膏砌块耐水性研究

王 锋, 冉林浦, 鞠传英, 刘 芳\*

重庆大学, 材料科学与工程学院, 重庆  
Email: \*2250041705@qq.com

收稿日期: 2019年5月6日; 录用日期: 2019年5月21日; 发布日期: 2019年5月28日

---

## 摘 要

磷石膏作为气硬性胶凝材料, 有着耐水性差的特点。加入磷酸, 模拟磷石膏中可溶性磷杂质浓度对磷石

---

\*通讯作者。

膏耐水性影响。结果说明适量浓度的磷酸显著地改善磷石膏砌块的耐水性能,但随着磷酸浓度的增加,磷石膏砌块强度损失率较高。在磷石膏掺入液体石蜡、硅油、聚乙烯醇等防水剂制备磷石膏砌块,显著提高了磷石膏的防水性能。当液体石蜡,硅油,聚乙烯醇的掺量分别为磷石膏质量的2.0%, 0.5%, 0.3%时,制备的石膏砌块具有非常好的耐水性能,并且强度损失较小。

## 关键词

磷石膏, 磷酸, 软化系数, 防水剂

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

磷石膏是湿法磷酸工艺中所产生的工业固体废弃物。磷石膏的主要成分是二水石膏,一般呈灰白色或灰黑色[1]。我国磷石膏排放量巨大,据中国磷复肥工业协会统计,2017年全国磷肥总产量(以 $P_2O_5$ 计)为16.407 Mt,其中高浓度磷复肥产量为15.354 Mt。在2017一年中,我国生产的磷石膏为75.0 Mt。磷石膏综合利用率为38.67% [2]。所以对于进一步提高磷石膏的利用率,一直是我们迫切需要解决的问题。而在磷石膏的应用中,大部分是将磷石膏作为天然石膏替代品制取建筑石膏,进而加工成各种石膏建材产品[3]。例如利用磷石膏生产的石膏砌块是一种具有良好的施工性能、耐火性好,隔音效果好和适合宜居的建筑材料,但是它的软化系数很小,在湿的环境里很容易吸收水分导致强度性能下降。这一缺点意味着磷石膏制的石膏砌块吸水率高,强度容易降低,不适用于潮湿环境,限制了该产品的推广使用[4]。而且与天然石膏相比,磷石膏中含有许多杂质,如磷、氟、碱金属盐和有机物等。有害杂质中磷的影响最大,其次是氟和有机物,它们对磷石膏的强度,胶结性能,脱水性能等产生影响[5]。为了更好地对磷石膏加以利用,研究磷石膏的耐水性以及提高软化系数的措施显得非常重要。本实验的主要目的是通过添加不同含量磷酸,模拟研究磷石膏中可溶性磷杂质对磷石膏耐水性能的影响。通过加入硅油、Op-4 乳化剂、石蜡和聚乙烯醇等防水材料对磷石膏砌块进行改性,研究改善磷石膏耐水性的最佳配合比。

## 2. 实验

### 2.1. 原材料

液体石蜡、聚乙烯醇 1788: 成都科隆化学品有限公司; 磷酸: 川东化工; 硅油、op-4 乳化剂: 阿拉丁; 磷石膏: 重庆南川双赢集团,成分如表 1 所示。

Table 1. Phosphogypsum composition table

表 1. 磷石膏成分表

序号	1	2	3	4	5	6
项目	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$P_2O_5$	$K_2O$	$Na_2O$	$SiO_2$	水溶性 F
成分质量百分比(%)	≥85	0.1~0.8	0.01~0.1	0.01~0.05	4~5	≤0.1

### 2.2. 实验方法

磷石膏砌块水膏比均采取 0.64,依据材料配比准确计量各物料,并按一定用水量在搅拌锅中将原料

和水搅拌均匀，石膏成均匀流动性好的浆体，浇筑到标准水泥胶砂模具中，再手动抬起模具 3 cm~5 cm 上下震荡 10 次，用刮刀刮平，放置 2 h 后拆模。

将拆模后试样分成两组，一组放入烘箱中，在 55℃ 下烘至绝干，测量绝热强度；另一组浸入水中 24 h 后取出，测量其饱和吸水强度，最终得到软化系数。

强度测定按 GB/T 17669.3《建筑石膏力学性能的测定》进行测试，试样尺寸为 40 mm × 40 mm × 160 mm。

### 3. 可溶性磷对磷石膏耐水性能的影响

#### 3.1. 测试结果

按照表 2 的配合比准确计量称料，依据前面的实验方法得到石膏砌块的强度和软化系数，结果如图 1。

Table 2. Mix ratio of phosphoric acid to phosphogypsum

表 2. 磷酸与磷石膏的配合比

试样	1	2	3	4	5
磷石膏 g	1000	1000	1000	1000	1000
磷酸含量 g	0	2	4	6	8

由图 1 中可以看出加入磷酸后，干强度一直呈下降的趋势，当磷酸掺量为 0.8% 时，干强度损失了 30%，达到最低值。但湿强度随着磷酸含量的增加，先上升后下降。当磷酸掺量为 0.2% 时，湿强度提高了 38%，达到最大值。这说明可溶性磷对于磷石膏砌块干强度的影响较大，且能在一定范围内对湿强度有积极作用。相对于空白组试件，实验组试件的软化系数都有所提升，四种磷酸含量的磷石膏砌块软化系数都超过了 0.8，最大值达到了 0.93 可以看出适量浓度的磷杂质可有效改善磷石膏的耐水性，但过量磷酸的加入，磷石膏砌块强度的损失较大。其中 0.6% 的磷酸为最佳掺量，强度损失较小，软化系数也满足要求。

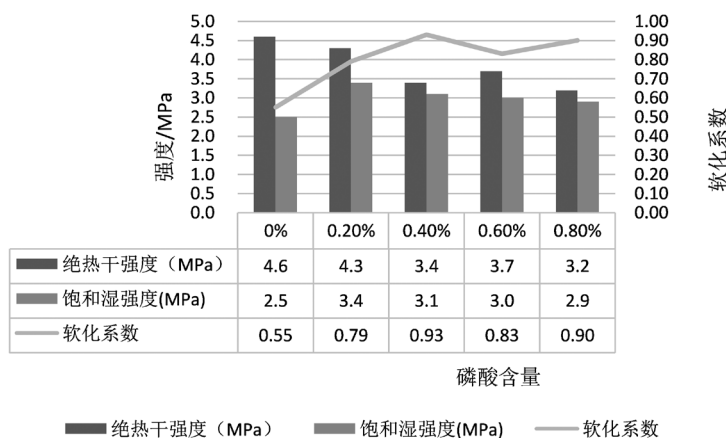


Figure 1. Effect of soluble phosphorus on the properties of phosphogypsum

图 1. 可溶性磷对磷石膏性能的影响

#### 3.2. 可溶磷对磷石膏砌块性能影响机理

可溶磷改变了二水石膏的液相条件，使二水石膏在析晶时的过饱和度降低。低过饱和度下水化的磷石膏，其二水石膏晶体成核的概率减少，相应的二水石膏晶核数量降低，则二水石膏倾向于成于尺度更大的晶体。所以可溶磷使二水石膏晶体粗化，晶体间结合力降低，结构疏松。导致石膏硬化体强度下降。但也可发现可溶性磷改善了磷石膏的耐水性，而且随着浓度的增加，磷石膏的饱和湿强度也增加，软化

系数全部都超过 0.8。这是由于水进入磷石膏及其胶结材中，分布于二水石膏和半水石膏晶体表面上的可溶性磷在钙离子的作用下转变成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  沉淀与石膏表面，阻碍石膏的溶出，从而在一定程度上提高了磷石膏的耐水性[6]。

## 4. 防水剂

### 4.1. 液体石蜡

#### 4.1.1. 实验结果

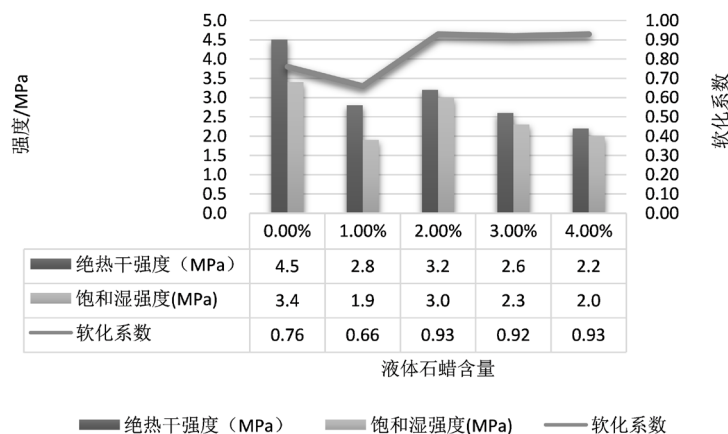
按照表 3 的配合比准确计量称料，依据前面的实验方法得到石膏砌块的强度和软化系数，结果如图 2。

**Table 3.** Mix ratio of liquid paraffin to phosphogypsum

**表 3.** 液体石蜡与磷石膏的配合比

试样	1#	2#	3#	4#	5#
磷石膏 g	1000	1000	1000	1000	1000
液体石蜡 g	0	10	20	30	40

从图 2 中的强度数据可以看出，加入石蜡后，磷石膏砌块的强度均有不同程度的下降，而且干湿强度都有一个先升后降的过程。当石蜡掺量为 2% 时，干强度损失 29%，湿强度损失 13%，优于其他石蜡掺量的表现，此时干湿强度也均在 3 MPa 之上。四组石蜡掺量中，除一组软化系数低于空白组，其余组软化系数均超过 0.9，说明液体石蜡对于改善磷石膏耐水性有着很大作用。但石蜡掺量为 3% 和 4% 时，强度最小损失是 41%，最大损失是 51%，所以 2% 为石蜡的最佳掺量。



**Figure 2.** Effect of liquid paraffin on the properties of phosphogypsum

**图 2.** 液体石蜡对磷石膏性能的影响

#### 4.1.2. 液体石蜡对磷石膏性能影响机理研究

由于分散的石蜡乳液对二水石膏的包裹作用，改变二水石膏的晶体生长方式，强烈抑制了晶体长轴 (c 轴) 方向的生长，而 a, b 轴方向上晶体生长得到了增强，所以二水石膏晶体显得粗大、扁平，晶体间的结合力变弱。石蜡乳液掺量越多，磷石膏硬化体的强度越小[7]。

液体石蜡的防水机理可以由界面化学润湿理论来解释。当接触角  $\theta < 90^\circ$  时，液体能够润湿固体表面，通过毛细作用可以渗透进入多孔材料内部；当接触角  $\theta > 90^\circ$  时，液体不能够润湿固体表面，必须通过施加一定的外压才能进入多孔固体材料中。

Laplace 公式:

$$\Delta p = -\frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r}$$

式中:  $\Delta p$ ——附加压力;  $\gamma$ ——液体表面张力;  $\theta$ ——接触角;  $r$ ——毛细孔半径; 当  $\theta < 90^\circ$  时,  $P < 0$ , 水分不需要外加的压力就可以进入到多孔材料中。当  $\theta > 90^\circ$  时,  $P > 0$ , 水分不能进入到多孔固体材料, 需要附加压力大于  $P$  时, 液体才能进入毛细管。而当毛细管半径越小时, 液体的表面张力越大, 水分进入毛细管所需的附加压力也就越大。掺加液体石蜡与磷石膏充分搅拌, 石蜡细小颗粒分散在  $\beta$  半水石膏的浆体的连续相, 在二水石膏的凝结和硬化时, 会吸引石蜡颗粒附近的水, 使石蜡颗粒吸附在二水石膏硬化体的内部孔洞和孔隙的表面, 改变其表面性质。当遇到水时, 使得二水石膏晶体的表面和孔隙的接触角  $\theta > 90^\circ$ , 使二水石膏的由亲水性变为憎水性, 使水分不能进入到石膏内部孔隙中, 从而改善了磷石膏的耐水性能。

## 4.2. 硅油

### 4.2.1. 实验结果

按照表 4 的配合比准确计量称料, 依据前面的实验方法得到石膏砌块的强度和软化系数, 结果如图 3。

Table 4. Mix ratio of silicone oil and phosphogypsum

表 4. 硅油与磷石膏的配合比

试样	1	2	3	4	5
磷石膏 g	1000	1000	1000	1000	1000
硅油 g	0	5	10	15	20

从图 3 中可以看出加入硅油后, 磷石膏砌块的强度均有不同程度的损失。其中最大的可达 50%。4 种不同掺量的磷石膏砌块绝热干强度变化波动不大, 随着硅油含量的增加, 饱和湿强度在不断下降。当硅油含量在 0.5% 和 1.0% 时, 软化系数相对于空白组均有所提升, 1.0% 时软化系数达到最大 0.96。之后随着掺量的加大, 软化系数出现下降趋势, 含量超过 1.5%, 软化系数都小于空白组, 这与饱和湿强度的降低有一定关系。0.5% 和 1.0% 硅油掺量的磷石膏软化系数均超过 0.8, 但 1.0% 硅油掺量组强度损失非常大, 达到了 50%, 所以 0.5% 为硅油的最佳掺量, 强度损失下, 耐水性也符合要求。

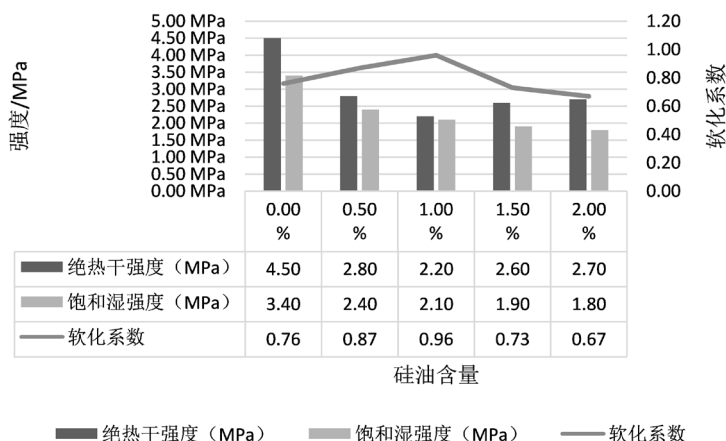


Figure 3. Effect of silicone oil on phosphogypsum properties

图 3. 硅油对磷石膏性能的影响

#### 4.2.2. 硅油对磷石膏性能的影响机理

硅油乳液可以渗入到磷石膏砌块内，自身具有的-Si-O-Si-链与磷石膏材料中的-OH 会紧密结合在一起。在磷石膏砌块内部孔隙表面形成一层网状的表面张力很低的疏水薄膜，使得水分无法渗入到孔隙中，降低了吸水率，从而改善了磷石膏的耐水性。但当硅油添加量过高时，会在  $\beta$  半水石膏凝结和硬化时，抑制石膏内部的晶体的生成和降低晶体之间的结合，使内部密实度下降，强度降低。而且还会增大吸水率，软化系数减小[8]。

### 4.3. 聚乙烯醇

#### 4.3.1. 实验结果

按照表 5 的配合比准确计量称料，依据前面的实验方法得到石膏砌块的强度和软化系数，结果如图 4。

Table 5. Mix ratio of polyvinyl alcohol to phosphogypsum

表 5. 聚乙烯醇与磷石膏的配合比

试样	1	2	3	4	5
磷石膏 g	1000	1000	1000	1000	1000
聚乙烯醇 g	0	1	2	3	4

从图 4 中可看出，加入聚乙烯醇后，磷石膏砌块的强度大多都有提升，其中最大为 0.3% 掺量，饱和湿强度相较于空白组提高了 82%。绝热干强度随着聚乙烯醇含量的增加，先增大后减小。饱和湿强度随着聚乙烯醇含量的增加，在一定范围内波动。在 0.2% 掺量时，绝热干强度和饱和湿强度提升程度相等，都为 52%。在四种掺量中，除了 0.2% 时软化系数与空白组相等，其余均超过 0.9，0.4% 掺量的软化系数达到了最大为 0.99，但考虑到强度损失，0.3% 的聚乙烯醇掺量对磷石膏耐水性能的改善要好于 0.4% 和 0.1% 的聚乙烯醇掺量，干强度提高 33%，达到 3.6 MPa，湿强度提高 82%，达到 3.3 MPa。所以 0.3% 为聚乙烯醇的最佳掺量。

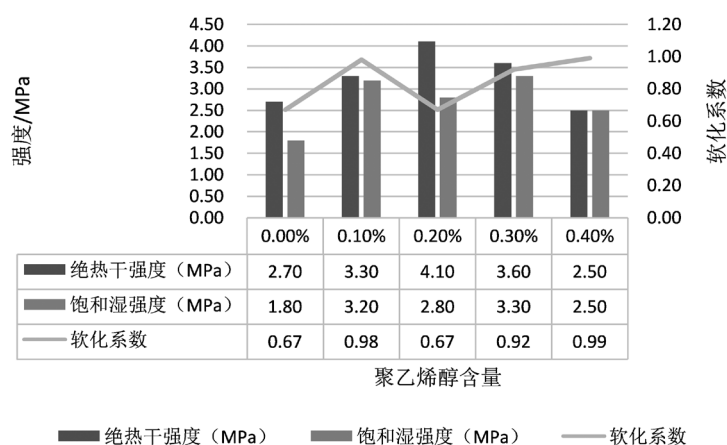


Figure 4. Effect of polyvinyl alcohol on the properties of phosphogypsum  
图 4. 聚乙烯醇对磷石膏性能的影响

#### 4.3.2. 聚乙烯醇对磷石膏性能的影响机理

聚乙烯醇掺入到磷石膏浆体后，聚乙烯醇乳液均匀地分散在磷石膏浆体中，随着石膏在水化硬化过程中，水分的消耗和蒸发而逐渐失水，聚乙烯醇会形成具有一定韧性的硬质凝胶；聚乙烯醇凝胶在石膏



硬化体中逐渐形成具有阻水作用的不规则网膜, 填充了石膏硬化体的孔隙, 形成防水层并且降低石膏内部的孔隙率, 使石膏内部网络结构更加紧密, 甚至可以完全封闭毛细孔通道, 阻塞渗水通路, 降低吸水率。因此, 提高石膏硬化体的强度, 同时改善石膏耐水性[9]。

## 5. 结论

1) 磷石膏中的可溶性磷在适量的浓度下, 能改善磷石膏的耐水性, 提高软化系数。但是随着可溶磷浓度的增加, 磷石膏的强度也会随之降低。

2) 本次实验加入的三种磷石膏防水剂, 液体石蜡最佳掺量是 2%, 软化系数达到 0.93。硅油最佳掺量是 0.5%, 软化系数达到 0.87。聚乙烯醇最佳掺量是 0.3%, 软化系数达到 0.92。

3) 考虑到强度等因素, 对上述三种防水剂综合分析, 0.3%的聚乙烯醇为改善磷石膏耐水性的最佳配比, 干湿强度均达到 3 MPa 以上, 强度相对于空白组均升高 30%以上。

## 基金项目

重庆大学第十届大学生科研训练计划(CQU-SRTP-2018156), 课题依托于国家重点研发计划项目“绿色生态木竹结构体系研究及示范应用”。

## 参考文献

- [1] 黄照昊, 罗康碧, 李沪萍. 磷石膏中杂质种类及除杂方法研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(5): 1504-1508.
- [2] 叶学东. 2017 年我国磷石膏利用现状、形势分析及措施[J]. 硫酸工业, 2018, 287(8): 1-4.
- [3] 陈和全. 湿法磷酸生产中副产物磷石膏的综合利用[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(4): 68-69.
- [4] 赵建华, 杨玉发, 王伟. 磷石膏制耐水型石膏砌块的研究与应用[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2008(1): 15-17.
- [5] 杨敏, 钱觉时, 王智, 黄煜镔. 杂质对磷石膏应用性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 104-106.
- [6] 彭家惠, 彭志辉, 张建新, 万体智. 磷石膏中可溶磷形态、分布及其对性能影响机制的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 309-313.
- [7] 俎全高. 化学外加剂对建筑石膏耐水性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2007.
- [8] 曹青, 张铭, 徐迅. 有机硅 BS94 对建筑石膏防水性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(4): 78-80.
- [9] 李艳超. 聚乙烯醇与无机材料对脱硫建筑石膏改性研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北农业大学, 2013.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)