

# 磷石膏-硅藻土高温高压试验及孔隙结构研究

周登峰<sup>1,2</sup> 单双明<sup>3</sup> 杨瑞东<sup>1,2\*</sup> 罗朝坤<sup>1,2</sup> 倪莘然<sup>1,2</sup> 汪龙波<sup>1,2</sup>

(1 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2 贵州大学 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

**摘要** 通过添加不同比例的硅藻土粉,在 200 °C 高温、200 MPa 高压条件下烧结制备硅藻土-磷石膏复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、颗粒(孔隙)及裂隙图像识别与分析系统(PCAS)软件等,研究硅藻土掺量对磷石膏体系物相、显微组织形貌、孔隙结构的影响。结果表明,不同磷石膏体系在高温高压条件下,矿物种类及含量发生了明显变化,二水石膏全部转化为硬石膏,且硬石膏含量随硅藻土掺量增加而减少;生成的硬石膏多呈板状、板条状、柱状、棒状或晶须状,长径比增大,晶体生长均匀性变差;随着硅藻土掺量增加,磷石膏体系孔隙度增大,样品致密度降低。

**关键词** 硅藻土;磷石膏;高温高压试验;硫酸钙晶须;长径比;孔隙度

**中图分类号:** TQ177.3<sup>+</sup>9; X754 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8098(2021)04-0001-03

## High Temperature and High Pressure Test and Pore Structure of Phosphogypsum-Diatomite

Zhou Dengfeng<sup>1,2</sup> Shan Shuangming<sup>3</sup> Yang Ruidong<sup>1,2\*</sup> Luo Chaokun<sup>1,2</sup> Ni Xinran<sup>1,2</sup> Wang Longbo<sup>1,2</sup>

(1 School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025; 2 Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025; 3 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002)

**Abstract** Diatomite phosphogypsum composite was prepared by adding a different proportion of diatomite powder at a high temperature of 200 °C and high pressure of 200 MPa. The effect of diatomite content on the phase, microstructure and pore structure of the phosphogypsum system was studied by X-ray diffraction (XRD), electron scanning microscope (SEM) and PCAS software. The results show that the mineral types and contents of different phosphogypsum systems have changed significantly under high temperature and high pressure, the mineral of each phosphogypsum system is completely transformed from dihydrate gypsum to anhydrite, and the anhydrite content decreases with the increase of diatomite content; the anhydrite is mostly in the shape of the plate, strip, column, rod or whisker, with the increase of length diameter ratio, the uniformity of crystal growth becomes worse; with the increase of diatomite content, the porosity of the phosphogypsum system becomes larger, resulting in the decrease of the density of the sample.

**Key words** diatomite; phosphogypsum; high temperature and high pressure test; calcium sulfate whisker; aspect ratio; porosity

磷石膏是生产磷酸产生的固体废料,每生产 1 t 磷酸产生 4~6 t 磷石膏<sup>[1]</sup>,其主要成分为二水硫酸钙(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)。我国每年新增磷石膏约 5 000 万 t,但综合利用率不足 40%<sup>[2]</sup>。磷石膏大量堆积,对水体、土壤、大气等造成严重污染,磷石膏的回收和堆存受到广泛关注<sup>[3]</sup>。因此,探索利用率高、绿色环保的磷石膏资源化方法具有重要的现实意义。

随着现代制造业和高科技领域的快速发展,利用高温高压合成新型材料已成为材料科学的研究热点。研究发现,利用高温高压合成的新材料,具有新的结构类型,物理性质和化学性质明显提高,广泛应用于科技、工业、珠宝、国防等领域<sup>[4-5]</sup>。

目前,国内外对磷石膏高温高压试验研究尚鲜

见报道。因此,本试验以磷石膏高温高压试验为重点研究内容,将硅藻土作为改性材料,通过添加不同比例的硅藻土粉,研究在 200 °C、200 MPa 条件下,硅藻土对磷石膏体系物相、显微组织形貌、孔隙度的影响。将高温高压技术与固废处理相结合,为磷石膏及其他尾矿渣资源化利用开辟新道路,对进一步提升磷石膏产业的绿色环保发展及应用领域具有重要意义。

### 1 试验部分

1.1 原料、试剂及仪器设备 磷石膏产自贵州瓮福磷矿,外观呈灰黑色,含较多游离水,部分呈团聚状态。磷石膏主要化学组成(w%)为:CaO,31.060;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.190;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.520;SiO<sub>2</sub>,4.910;SO<sub>3</sub>,42.050;MgO,0.131;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,1.350;TiO<sub>2</sub>,0.017;CaF<sub>2</sub>,0.780;H<sub>2</sub>O,4.992;其他,14.000<sup>[6]</sup>。磷石膏主要成分为 SO<sub>3</sub> 和 CaO,含少量 SiO<sub>2</sub>,且含有 P、F、Mg 及其他杂质。磷石膏扫描电镜(SEM)图及 X 射线衍射(XRD)图谱,见图 1。

收稿日期:2021-05-17

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903500)。

\*通信作者, E-mail: rdyang@gzu.edu.cn。

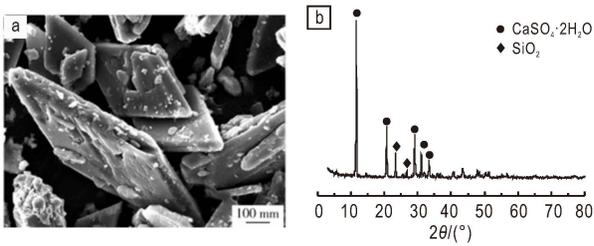


图1 磷石膏SEM (a) 及XRD (b) 图

从图1可看出,原状磷石膏主要以板状晶体存在,形状较平整、规则,但分布较分散;晶体形状以平行四边形为主,表面较光滑,且表面附着细小颗粒。原状磷石膏主要结晶相为二水硫酸钙和二氧化硅。磷石膏样品经烘箱(45±3)℃干燥至恒重后,进行粉磨,过80目(180 μm)筛备用。

硅藻土取自云南第三系硅藻土矿,块状,经破碎磨粉,过200目(74 μm)筛备用;试验用水均为去离子水。

高温高压静水压(氩气)实验装置(高压釜、气压机),中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室自主研发;玛瑙研钵,锦州市海山玛瑙有限责任公司;电子分析天平,FA2004B型,上海市安亭电子仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9240型,上海一恒科技有限公司;X射线粉晶衍射仪,D/MAX2000型,日本理学公司;扫描电子显微镜,JSM-7800F型,日本电子株式会社。

1.2 试验方法 将预处理后的磷石膏粉与质量分数为0.5%、10%、15%的硅藻土粉进行单掺,两者总量为100%。待混合均匀后掺加质量分数为10%的去离子水,充分搅拌,使样品呈塑状,填充到内径为12 mm、高度为13 mm的聚四氟乙烯杯,充分压实后将其套接密封,分别标记为A~D,放入高温高压反应釜中,在温度为200℃、压力为200 MPa条件下恒温恒压1 h,卸压取样,将所压样品在室温下冷却陈化1 d。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析 不同硅藻土掺量的磷石膏复合体系XRD图谱,见图2。

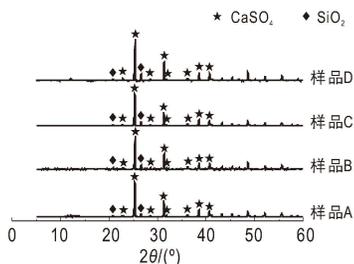


图2 不同硅藻土掺量的磷石膏复合体系XRD图谱

从图2可看出,磷石膏体系经高温高压后,产物主要为无水硫酸钙和少量石英。2θ为25.305°、28.463°、

31.238°、36.157°、38.514°、41.180°处为CaSO<sub>4</sub>晶体典型主晶面特征峰,说明原料中二水硫酸钙已完全转化为无水硫酸钙。这是因为在高温条件下,二水硫酸钙的溶解度大于无水硫酸钙<sup>[7]</sup>。随着温度不断升高,无水硫酸钙逐渐结晶析出,进一步导致二水硫酸钙溶解,直至二水硫酸钙全部转化为无水硫酸钙<sup>[8]</sup>,体系中的水分子可能被硅藻土吸收。

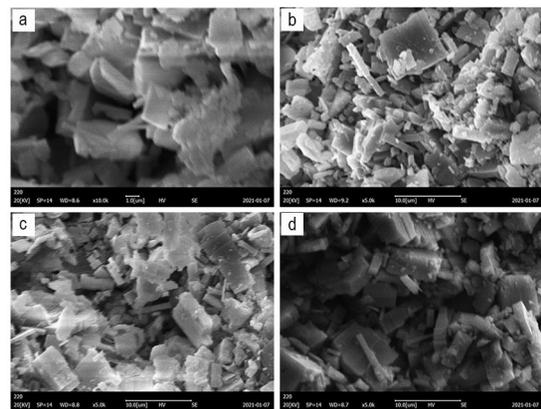
对磷石膏复合体系进行X射线粉晶衍射半定量分析,结果见表1。

表1 磷石膏复合体系X射线粉晶衍射分析表(w/%)

样品编号	SiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>
A	5.4	94.6
B	7.7	92.3
C	8.4	91.6
D	10.9	89.1

由表1可知,在磷石膏复合体系中, SiO<sub>2</sub>含量随硅藻土掺量增加而增加,硫酸钙含量随硅藻土掺量增加而减少,样品D中SiO<sub>2</sub>含量最高,无水石膏含量最少。

2.2 SEM分析 不同硅藻土掺量的磷石膏复合体系SEM图,见图3。



a-样品A; b-样品B; c-样品C; d-样品D

图3 不同硅藻土掺量的磷石膏复合体系SEM图

从图3a可看出,磷石膏晶体在高温高压下能自发生长结晶,生成的硬石膏形貌规整且分散均匀,晶形多呈板状、板条状,表明光滑,有团聚现象;从图3b可看出,样品B在高温高压条件下,生成的硬石膏多呈柱状、棒状或晶须状,直径为0.96~7.74 μm,长径比为1.02~9.56,晶体形状不规则,表面有附着物,表面不光滑,未见明显裂纹和断痕;从图3c可看出,样品C在高温高压条件下,晶体生长均匀性较差,形成的硬石膏呈棒状、晶须状、板状或四棱柱状,直径为0.70~4.06 μm,长径比为2.73~8.90。与图3b相比,图3c中的棒状体减少,长棱柱状体增多,晶体形状不规则;从图3d可看出,样品D在高温高压条件下,形

成的硬石膏多呈四棱柱状,晶体边棱清晰,棱柱状结构特征明显,但分散性较差。

综上所述,硅藻土粉掺量从0增至5%时,磷石膏复合体系中硬石膏晶体由板条状体变为柱状或棒状体;掺量增至10%时,体系中硬石膏呈棒状、晶须状、板状或四棱柱状;掺量增至15%时,大部分硬石膏晶体由柱状或棒状体变为四棱柱状体。掺入硅藻土粉使磷石膏复合体系中晶体结构发生显著改变,有效地促进了晶体的二次发育,使晶体整体微观形貌发生变化。

2.3 孔隙结构定量表征 基于颗粒(孔隙)及裂隙图像识别与分析系统(PCAS)软件对不同硅藻土掺量的磷石膏复合体系SEM图进行分析,调节阈值直到孔隙中可见细小晶体颗粒,取3次阈值平均值,设置孔喉封闭半径为2.1,最小孔隙面积为50。测得各样品的孔隙分布相关参数,见表2。

表2 基于PCAS获取的孔隙相关参数

类别	A	B	C	D
平均阈值	52	102	83	73
孔隙度/%	26.36	41.02	31.27	74.43
最大孔长/nm	1 293.3	1 290.09	1 284.02	1 599.6
平均孔长/nm	74.9	48.39	46.85	31.13
最大孔径/nm	375	404	415.64	960
平均孔径/nm	36.9	27.03	24.65	18.32
概率熵	0.947 1	0.977 5	0.964 2	0.984 7
分形维数	1.192 4	1.203	1.206 1	1.244 7

由表2可知,硅藻土粉掺入量为0时,体系孔隙度最小,为26.36%,平均孔径最大,为36.9 nm;硅藻土粉掺量为15%时,体系孔隙度最大,为74.43%,平均孔径最小,为18.32 nm。这是因为硅藻土松散、质轻、多孔,吸水性和渗透性强,使样品D中颗粒结合较松散,孔隙度变大<sup>[9]</sup>,样品致密度降低。体系A~D的概率熵为0.947 1~0.984 7,说明体系中颗粒排列有序性较低,排列较混乱;分形维数为1.192 4~1.244 7,说明体系中颗粒均一性较高,表明孔隙的形态结构较复杂<sup>[10]</sup>。在掺硅藻土的磷石膏复合体系中,体系C的概率熵最低,说明其结构最稳定<sup>[11]</sup>,体系D的分形维数最大,说明其颗粒级配最优<sup>[12]</sup>。

综上所述,高温高压条件下烧结制备的硅藻土-磷石膏复合材料,孔隙度明显增大,平均孔径显著减小。这一特性使硅藻土-磷石膏复合材料具有吸放湿功能、质轻、保温隔热、吸音等特点,可用于制备多孔保温材料、调湿建材等,对拓宽磷石膏的综合利用途径,节能减排,改善居住环境具有重要意义。

### 3 结论

1. 以硅藻土为改性材料,通过高温高压试验制备硅藻土-磷石膏复合材料,XRD表征结果表明,不同硅藻土掺量的磷石膏复合体系中矿物种类及含量发生明显变化,原料中的二水硫酸钙完全转化为无水硫酸钙。硫酸钙含量随硅藻土掺量增加而减少,SiO<sub>2</sub>含量随硅藻土掺量增加而增加。硅藻土掺量为15%时,体系中无水石膏含量仅为89.1%。

2. SEM分析表明,掺入硅藻土粉使磷石膏复合体系中晶体结构发生显著改变,有效促进晶体的二次发育。

3. PCAS软件分析表明,随着硅藻土掺量增加,磷石膏复合体系孔隙度增大,体积分形维数增大,平均孔径减小。

### 参考文献:

- [1] AI ATTAR L, AI-OU DAT M, KANAKRI S, et al. Radiological impacts of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(9): 2151-2158.
- [2] 谷守玉,苗俊艳,侯翠红,等.磷石膏综合利用途径及关键共性技术创新研究建议[J].矿产保护与利用,2020,40(3):115-120.
- [3] CHERNYSH Y, YAKHNENKO O, CHUBUR V, et al. Phosphogypsum Recycling: A Review of Environmental Issues, Current Trends, and Prospects[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1575.
- [4] MCMILLAN P F. New materials from high-pressure experiments[J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 19-25.
- [5] YAN B M, JIA X P, SUN S S, et al. The Growth Mechanism of B/N Co-doped Diamonds under High Pressure and High Temperature[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 48: 56-60.
- [6] 刘江,杨红艳,石文建,等.磷石膏水热法合成硫酸钙晶须[J].化工环保,2014,34(2):141-144.
- [7] LI Z, DEMOPOULOS G P. Solubility of CaSO<sub>4</sub> Phases in Aqueous HCl+CaCl<sub>2</sub> Solutions from 283 K to 353 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(6): 1971-1982.
- [8] 谢晴,蒋美雪,彭同江,等.磷石膏常压酸化法制备无水硫酸钙晶须的实验研究[J].人工晶体学报,2019,48(6):1060-1066,1071.
- [9] 袁晓静,查柏林,陈小虎,等.微弧等离子堆焊沉积Ni/硅藻土高温封严涂层的腐蚀磨损特性[J].推进技术,2017,38(2):457-462.
- [10] 闫高原,韦重韬,宋昱,等.基于Ar-SEM及PCAS页岩孔隙结构定量表征[J].地球科学,2018,43(5):1602-1610.
- [11] 李荐华,甘建军,万胜,等.湖相软土固结变形特性试验及微观分析[J].中国农村水利水电,2019(8):120-128.
- [12] TYLER S W, WHEATCRAFT S W. Fractal scaling of soil particle-size distributions: analysis and limitations[J]. Soil Science Society of America Journal, 1992, 56(2): 362-369.

