

国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助课题  
(课题编号: 2012AA06A112)

Excess-Sulfate Phosphogypsum Slag  
Cement and Concrete

# 过硫磷石膏矿渣 水泥与混凝土

林宗寿  
黄 贇  
水中和  
刘 晨  
金 峰 等著



武汉理工大学出版社  
WUTP Wuhan University of Technology Press

国家高技术研究发展计划  
(课题编号:2012AA06A112)

页

**Excess-Sulfate Phosphogypsum Slag  
Cement and Concrete**

**过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土**

林宗寿 黄 贇 水中和 等著  
刘 晨 金 峰

武汉理工大学出版社  
Wuhan University of Technology Press

## 【内容简介】

我国磷石膏大量堆积,给磷化工企业的可持续发展造成了巨大压力,也对周边的生态环境造成了严重的破坏,加快磷石膏资源化的利用任务已迫在眉睫。

在国家高技术研究发展计划(863 计划)资助下(课题编号:2012AA06A112),本课题组以磷石膏为主要原料,通过与矿渣、钢渣等其他工业废渣或少量硅酸盐水泥熟料复合,成功研发出了一种具有较高强度的新型水硬性胶凝材料——过硫磷石膏矿渣水泥。在此基础上,进一步研究了其水化硬化机理及其各种性能和耐久性,同时对过硫磷石膏矿渣水泥混凝土与制品及其应用前景进行了全面的分析研究。以过硫磷石膏矿渣水泥替代通用硅酸盐水泥作为建筑材料使用,不但可消耗大量磷石膏,而且符合国家提出的节能、减排、降耗的经济发展方向,资源的合理化利用对我国磷化工业和建材工业的可持续发展具有重要意义。

本书较系统地阐述了过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土的组成与制备、水泥与混凝土的水化硬化机理、水泥与混凝土的性能及耐久性、生产工艺过程与主要设备、生产过程质量控制与技术标准,对该新品种水泥的应用前景也作了较详细的叙述,体现了近年来在资源有效利用、节能减排、低碳水泥新品种开发等方面的新成果。

本书可作为高等学校无机非金属材料科学与工程、硅酸盐材料科学与工程专业的教学参考用书,也可供从事水泥和制品生产、科研、设计以及磷化工企业的有关工程技术人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土/林宗寿,黄赞,水中和,刘晨,金峰等著. —武汉:武汉理工大学出版社,2015.2

ISBN 978-7-5629-4826-1

I. ① 过… II. ① 林… ② 黄…,等 III. ① 矿渣水泥 ② 混凝土 IV. ① TQ172.71  
② TU528

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 034210 号

项目负责人:田道全

责任编辑:田道全 万三宝

责任校对:陈平

装帧设计:兴和设计

出版发行:武汉理工大学出版社

地址:武汉市洪山区珞狮路 122 号(430070)

网址:<http://www.techbook.com.cn>

经 销 者:各地新华书店

印 刷 者:湖北恒泰印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:18.25

字 数:456 千字

版 次:2015 年 2 月第 1 版

印 次:2015 年 2 月第 1 次印刷

印 数:1—500 册

定 价:80.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87515778 87515848 87785758 87165708(传真)

· 版权所有,盗版必究 ·

# 前 言

磷石膏是湿法生产磷酸时排放出的固体废弃物,每生产 1 t 磷酸将产生 5 t 磷石膏。目前,我国磷石膏排放量每年已超过 7000 万 t,不但占用大量土地,而且还造成了严重的环境污染和安全隐患。如果能把磷石膏与水泥生产相结合,一方面可以解决磷石膏废弃物综合利用问题,另一方面对于减少我国粉尘、氮氧化物、三氧化硫、二氧化碳等的排放量,阻止大面积雾霾天气的形成,将具有极其重要的现实意义。因此,研究以磷石膏为主要原料的水泥新品种,对于磷石膏的综合利用、水泥工业的节能减排,具有十分重大的意义。

2007 年 5 月,林宗寿教授研究团队与湖北省黄麦岭磷化工有限公司,达成年产 60 万 t 磷石膏水泥缓凝剂的合作协议。当完成了工厂设计和主机订货后,由于当时煤炭价格的大幅度上涨,使得该项目变得不可行而停建。此时,林宗寿教授开始苦苦思索如何将磷石膏与水泥生产相结合,研发一种既可大量使用磷石膏,又可替代水泥使用的廉价产品。

2008 年 5 月前后,林宗寿教授根据钙矾石和 C-S-H 的特性,构想以磷石膏为核心,以钙矾石和 C-S-H 为包裹物,将磷石膏包裹连接形成空间网络结构,得到类似水泥石的硬化体,以替代普通水泥使用。基于此设想,林宗寿教授制定了详细的试验方案,武汉亿胜科技有限公司研发人员欧小弟进行了试探性试验,结果得到了印证,显示出了诱人的前景。2008 年 9 月前后,林宗寿教授的博士研究生黄赞接手进行系统的试验研究。2008 年 10 月 21 日,武汉理工大学和武汉亿胜科技有限公司联合提出了本技术的第一个发明专利申请——“矿渣硫酸盐水泥及其制备方法”,2011 年 8 月 31 日获得授权,发明专利号为:200810197319.2,发明人为:林宗寿、黄赞、刘金军、赵前、欧小弟。2009 年 2 月,本技术的第一篇论文《磷石膏基免煅烧水泥的开发研究》在《武汉理工大学学报》公开发表,作者为:林宗寿、黄赞。随后,林宗寿教授的硕士研究生殷晓川、师华东、徐军、龙安、王浩杰和博士研究生吕治江,水中和教授的硕士研究生陆建鑫、田素芳、陈飞翔、曾潇和博士研究生丁沙等,先后参与了研究,相继申请了多项专利和发表了多篇论文。

2012 年 1 月,本技术被列入了国家高技术研究发展计划(“863”计划),课题编号为:2012AA06A112,课题名称为:多元固废复合制备高性能水泥及混凝土技术,课题负责人为林宗寿教授。与过硫磷石膏矿渣水泥有关的 5 个子课题为:

- (1) 磷石膏基钢渣矿渣水泥的开发及其性能研究,负责人:武汉理工大学教授林宗寿;
- (2) 新型低碳水泥混凝土的性能与应用研究,负责人:武汉理工大学教授水中和;
- (3) 磷石膏基水泥混凝土制品生产线建设与试生产,负责人:武汉理工大学副教授黄赞;
- (4) 磷石膏基水泥混凝土制品标准的制订,负责人:中国建筑材料科学研究总院教授级高级工程师刘晨;



(5) 基于堆石混凝土技术的工业固体废弃物资源化利用,负责人:清华大学教授金峰。

上述5个子课题从不同侧面对过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土的组成与制备、水化硬化机理、物理力学性能与耐久性、生产工艺过程与主要设备、生产过程质量控制与技术标准,以及本技术的应用前景都进行了系统的研究,主要研究成果汇编成了本著作。

本书可作为高等学校无机非金属材料科学与工程、硅酸盐材料科学与工程专业的教学参考用书,也可供从事水泥和制品生产、科研、设计以及磷化工企业的有关工程技术人员阅读参考。

必须指出的是,由于水泥与混凝土科学本身还处于发展之中,在理论上还很不完善,读者要有分析地阅读本书所介绍的一些理论观点,并且在实践中进行检验和发展。还要提到的是,本书所引用的一些数据,都是不同的研发人员在不同条件下取得的,在书中引用这些数据是为了说明某些原理和规律。希望读者在实际工作中,不要生搬书中的数据,而是要根据实际情况运用书中阐明的基本原理和规律,并且通过进一步的试验来解决生产实际问题。请读者注意,水泥与混凝土科学的原理和规律是通过试验建立的,而把这些原理和规律运用到某一具体的生产实践,还要通过试验,认识这一特点是十分重要的。

本书编写工作的具体分工如下:林宗寿撰写前言、第1~5章和第9.1节;水中和撰写第6章(除第6.1.9外);黄赞撰写第7.1节、第8章和第9.2~9.5节;刘晨撰写第7.2节(林宗寿提供了部分试验数据);金峰撰写第6.1.9和第9.6节。林宗寿教授负责全书的统稿工作。

在此,对参与本技术研发并作出贡献的主要研发成员:武汉理工大学林宗寿、黄赞、水中和、赵前、万惠文、陈伟、李福洲、刘金军、师华东、殷晓川、徐军、吕治江、龙安、王浩杰、丁沙、陆建鑫、田素芳、陈飞翔、曾潇;武汉亿胜科技有限公司欧小弟、李大志、万齐才、马章奇;中国建筑材料科学研究总院刘晨、郑旭、王昕、王旭方、刘云;清华大学金峰、安雪晖、周虎、黄绵松、韩国轩、柳春娜;湖北省黄麦岭磷化工有限公司张富荣、唐有运、高晔;湖北省大悟县新富源水泥制品有限公司付全良等表示衷心感谢。此外,对武汉理工大学出版社田道全、万三宝等编辑同志为提高本书的内容质量所付出的艰辛劳动,表示感谢。同时,也感谢广大读者对本书的支持 and 爱护。

限于作者的水平和条件,书中难免有疏漏、不当甚至是错误之处,恳请广大师生和读者提出宝贵意见,以便订正。

《多元固废复合制备高性能水泥及混凝土技术》课题组

2015年2月于武汉

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	(1)
1.1 过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土的定义 .....	(1)
1.2 研发背景 .....	(1)
1.3 磷石膏应用概况 .....	(3)
1.3.1 磷石膏作水泥缓凝剂 .....	(3)
1.3.2 磷石膏制硫酸联产水泥 .....	(5)
1.3.3 磷石膏制备建筑石膏 .....	(6)
1.3.4 磷石膏制备胶凝材料 .....	(7)
1.3.5 存在的问题 .....	(10)
1.4 研发目的与意义 .....	(11)
<b>2 原料</b> .....	(15)
2.1 磷石膏 .....	(15)
2.2 矿渣粉 .....	(18)
2.3 硅酸盐水泥熟料 .....	(20)
2.4 钢渣 .....	(20)
2.5 减水剂 .....	(23)
2.6 细骨料 .....	(23)
2.7 粗骨料 .....	(24)
<b>3 过硫磷石膏矿渣水泥组成与制备</b> .....	(25)
3.1 基本组成的设计 .....	(25)
3.2 碱性激发剂掺量的影响 .....	(26)
3.2.1 熟料掺量的影响 .....	(26)
3.2.2 石灰掺量的影响 .....	(28)
3.2.3 钢渣掺量的影响 .....	(29)
3.3 其他组分掺量的影响 .....	(31)
3.3.1 矿渣掺量的影响 .....	(31)
3.3.2 石灰石掺量的影响 .....	(32)
3.3.3 磷石膏掺量的影响 .....	(34)
3.3.4 外加剂的影响 .....	(38)
3.4 粉磨细度的影响 .....	(41)
3.4.1 矿渣比表面积的影响 .....	(41)
3.4.2 石灰石比表面积的影响 .....	(42)
3.4.3 磷石膏比表面积的影响 .....	(44)
3.4.4 钢渣比表面积的影响 .....	(45)

3.4.5	熟料比表面积的影响	(47)
3.5	磷石膏品质的影响	(49)
3.6	减水剂的使用	(51)
3.6.1	过硫磷石膏矿渣水泥与外加剂的相容性	(51)
3.6.2	减水剂对过硫磷石膏矿渣水泥凝结时间的影响	(53)
3.6.3	减水剂对过硫磷石膏矿渣水泥强度的影响	(53)
3.7	磷石膏的改性	(54)
3.7.1	钢渣改性磷石膏	(54)
3.7.2	钢渣改性磷石膏浆	(58)
3.7.3	矿渣钢渣复合改性磷石膏浆	(63)
3.7.4	矿渣硅酸盐水泥改性磷石膏浆	(68)
3.7.5	水洗改性磷石膏	(69)
3.8	过硫磷石膏矿渣水泥及制品生产工艺流程	(71)
<b>4</b>	<b>过硫磷石膏矿渣水泥的水化硬化</b>	<b>(75)</b>
4.1	过硫磷石膏矿渣水泥的水化产物与水化过程	(75)
4.1.1	水化产物的 XRD 和 SEM 分析	(75)
4.1.2	硬化水泥浆体的 pH 值	(79)
4.1.3	过硫磷石膏矿渣水泥石 $\text{SO}_3$ 溶出量	(80)
4.1.4	过硫磷石膏矿渣水泥的水化过程	(84)
4.2	过硫磷石膏矿渣水泥水化的影响因素	(84)
4.2.1	钢渣掺量对过硫磷石膏矿渣水泥水化的影响	(84)
4.2.2	钢渣掺量对孔隙溶液 pH 值的影响	(89)
4.2.3	钢渣比表面积对水化过程的影响	(90)
4.2.4	熟料掺量对过硫磷石膏矿渣水泥水化的影响	(91)
4.2.5	熟料比表面积对过硫磷石膏矿渣水泥水化的影响	(95)
4.2.6	磷石膏改性对过硫磷石膏矿渣水泥水化的影响	(98)
4.2.7	外加剂对过硫磷石膏矿渣水泥水化的影响	(104)
4.2.8	钙矾石形成与水泥性能的关系	(112)
4.3	过硫磷石膏矿渣水泥的硬化浆体结构	(114)
<b>5</b>	<b>过硫磷石膏矿渣水泥的性能</b>	<b>(118)</b>
5.1	长期强度	(118)
5.1.1	钢渣激发过硫磷石膏矿渣水泥的长期强度	(118)
5.1.2	熟料激发过硫磷石膏矿渣水泥的长期强度	(118)
5.2	体积稳定性	(121)
5.2.1	过硫磷石膏矿渣水泥水中养护时的体积稳定性	(122)
5.2.2	过硫磷石膏矿渣水泥空气中养护时的体积稳定性	(123)
5.2.3	过硫磷石膏矿渣水泥水浸安定性	(123)
5.3	耐水性	(125)
5.4	抗硫酸盐性能	(130)

5.5	抗冻性	(132)
5.6	耐高温性能	(135)
5.7	与硅酸盐水泥的相腐蚀性	(136)
5.7.1	两类水泥共同养护	(137)
5.7.2	两类水泥复合成型	(138)
5.8	抗碳化性能	(139)
5.8.1	碳化深度	(140)
5.8.2	碳化对强度的影响	(141)
5.8.3	碳化后的体积变化	(142)
5.8.4	碳化后的微观结构	(143)
5.8.5	提高抗碳化性能的措施	(146)
5.9	抗钢筋锈蚀性能	(161)
6	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土	(166)
6.1	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土配合比设计	(166)
6.1.1	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土配合比设计的主要特点	(166)
6.1.2	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土配合比的设计方法	(166)
6.1.3	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土对原材料品质的要求	(168)
6.1.4	C30 混凝土配合比设计及优化	(170)
6.1.5	C40 混凝土配合比设计及优化	(175)
6.1.6	配合比各参数对混凝土强度的影响	(179)
6.1.7	C40 混凝土最佳配合比	(181)
6.1.8	干硬性混凝土的配合比设计	(181)
6.1.9	自密实混凝土的配合比设计	(182)
6.2	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土的性能	(186)
6.2.1	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土力学性能	(186)
6.2.2	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土的抗渗性能	(188)
6.2.3	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土体积稳定性	(190)
6.2.4	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土抗碳化性能	(194)
6.2.5	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土耐水性能	(202)
6.3	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土微观结构	(204)
6.3.1	混凝土中水化产物化学成分分布	(204)
6.3.2	混凝土中水化产物矿物物相分布	(206)
6.3.3	混凝土的界面过渡区	(210)
6.3.4	混凝土的孔结构与孔分布	(212)
7	质量控制与技术要求	(216)
7.1	质量控制	(216)
7.1.1	进厂原料的质量控制	(216)
7.1.2	改性磷石膏浆的质量控制	(220)
7.1.3	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土的质量控制	(224)



7.1.4	过硫磷石膏矿渣水泥制品的养护 .....	(225)
7.2	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土技术要求 .....	(226)
7.2.1	试验方法 .....	(226)
7.2.2	性能要求 .....	(233)
7.2.3	技术要求 .....	(234)
7.2.4	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土的使用 .....	(236)
8	过硫磷石膏矿渣水泥混凝土及制品的生产 .....	(237)
8.1	主要工艺设备 .....	(237)
8.1.1	回转式烘干机 .....	(237)
8.1.2	粉磨系统 .....	(238)
8.1.3	混凝土搅拌机 .....	(240)
8.1.4	制品成型设备 .....	(241)
8.2	物料储存期 .....	(241)
8.3	工艺流程简述 .....	(242)
8.3.1	工艺技术方案说明 .....	(243)
8.3.2	设备选型和物料储存 .....	(243)
8.3.3	生产工艺流程简述 .....	(244)
8.3.4	生产工艺及参数 .....	(246)
8.3.5	示范线产品的经济效益分析 .....	(247)
9	过硫磷石膏矿渣水泥的应用前景 .....	(249)
9.1	矿山尾砂胶结剂 .....	(249)
9.1.1	硫铁矿尾砂的胶结 .....	(249)
9.1.2	铜矿尾砂的胶结 .....	(255)
9.2	水泥制品 .....	(264)
9.2.1	路缘石 .....	(264)
9.2.2	护坡石 .....	(265)
9.2.3	路面砖 .....	(266)
9.2.4	混凝土砌块砖 .....	(267)
9.3	道路工程 .....	(268)
9.4	水工混凝土 .....	(269)
9.5	钢管混凝土 .....	(269)
9.6	固废堆石混凝土 .....	(270)
附录	.....	(274)

# 1 绪 论

## 1.1 过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土的定义

凡以过量的磷石膏、矿渣和碱性激发剂为主要成分,加入适量水后可形成塑性浆体,既能在空气中硬化,又能在水中硬化,硬化后的水化产物中含有大量未化合的游离石膏,并能将砂、石等材料牢固地胶结在一起的水硬性胶凝材料,称为过硫磷石膏矿渣水泥(Excess-Sulfate Phosphogypsum-Slag Cement)。其中磷石膏质量百分含量应 $\geq 40\%$ 且 $\leq 50\%$ 。该品种水泥在研发过程中,曾经也被称为矿渣硫酸盐水泥<sup>[1]</sup>、磷石膏基免煅烧水泥<sup>[2][3]</sup>和磷石膏基水泥<sup>[4][5]</sup>。

凡以过硫磷石膏矿渣水泥作为胶凝材料,砂、石作为集料,与水、外加剂按适当比例配合,经一定时间硬化而成的人造石材,称为过硫磷石膏矿渣水泥混凝土(Excess Sulfate Phosphogypsum Slag Cement Concrete)。

磷石膏是磷化工企业湿法生产磷酸的工业副产品,主要化学成分是二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

矿渣是高炉冶炼生铁时,所得以硅酸钙与铝酸钙为主要成分的熔融物,经淬冷成粒后排出的工业废渣,也称为水渣。

碱性激发剂是可以提供大量活性氧化钙的物质,如硅酸盐水泥熟料、钢渣或石灰。

由主要含  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的原料,按适当比例磨成细粉烧至部分熔融,所得以硅酸钙为主要矿物成分的水硬性胶凝物质,称为硅酸盐水泥熟料,简称熟料。

钢渣是炼钢过程中排出的废渣,主要由钙、铁、硅、铝、锰、磷等的氧化物所组成,其中钙、铁、硅的氧化物占绝大部分。

石灰是将以碳酸钙为主要成分的原料经加热煅烧,排除二氧化碳后得到的以氧化钙为主要成分的产品。

## 1.2 研发背景

我国是水泥生产和消费的大国,20 多年来水泥产量持续增长,已连续多年占世界总产量的一半以上,2013 年我国水泥产量已经达到 24.14 亿 t。我国在今后若干年基本建设任务仍然十分繁重,例如,房屋建筑每年新增 20 亿  $\text{m}^2$ ,公路每年新增 15 万 km,所以,水泥将

长期处于高位需求状态。目前,水泥生产工艺是“两磨一烧”,每 1 t 水泥要耗电 80~90 kW·h,耗标准煤 110 kg 左右,排放 CO<sub>2</sub> 温室气体 0.4~0.9 t 以上。水泥工业的 CO<sub>2</sub> 排放量通常占人类活动碳排放量的 5%~10%,在我国则占到 15%左右;水泥工业是我国碳排放的主要来源之一,因此,降低水泥工业 CO<sub>2</sub> 排放量是我国节能减排的重点<sup>[6-9]</sup>。

磷石膏是磷化工企业湿法生产磷酸的工业副产品,当用硫酸与磷矿石反应生产磷酸时就会产生磷石膏,随着磷化工业的发展,将会产生大量的磷石膏。小型磷化工企业大多采用干法排渣、谷底堆放的处置方式。大型磷化工企业采用湿法排渣,在山谷筑坝堆放,建管道收集回水作循环使用,虽然此闭路循环系统可降低氟污染,但这种处置法需防止池水向地下水渗透,磷石膏堆的高度越高,压强越大,渗透率越高,环境风险较大。干法排渣与湿法排渣图像如图 1.1、图 1.2 所示。

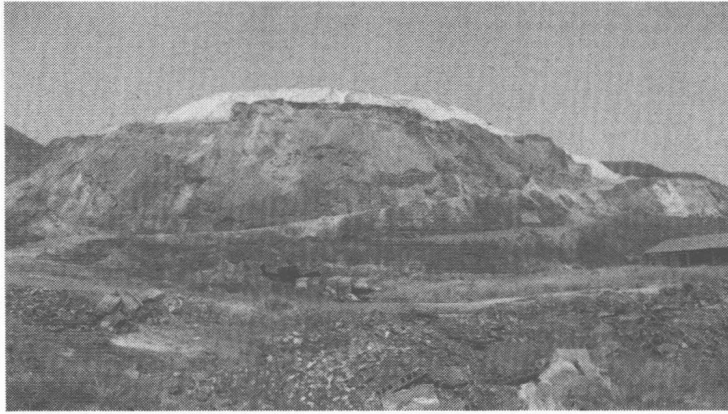


图 1.1 磷石膏干法排渣图像

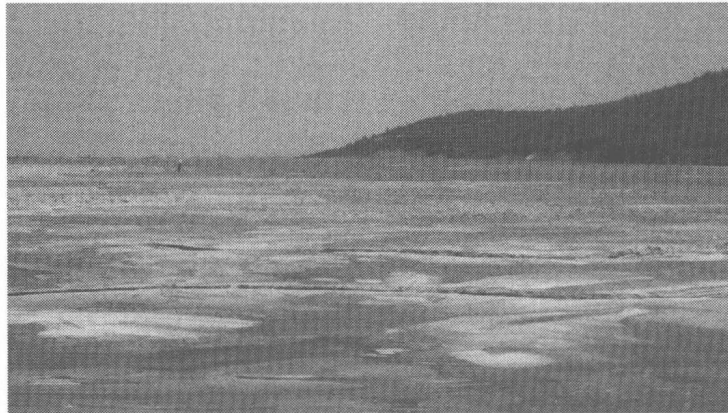


图 1.2 磷石膏湿法排渣图像

磷石膏的主要化学成分是二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),并含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、残余酸、氟化物( $\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  和  $\text{CaF}_2$  等)、硫酸根离子、重金属(如 Cr、Cu、Zn 和 Cd 等)、有机物等杂质吸附在石膏晶体上<sup>[10]</sup>,杂质的含量不仅与磷矿石的杂质含量有关,也与磷酸的生产工艺有关。

全世界范围内,仅有 15%的磷石膏得到了循环利用,用于建筑材料、农业土壤改良、水泥生产的缓凝剂等领域,剩余的 85%作为固体废弃物堆放处理。未经处理的磷石膏堆放不但占用了大量土地,而且对周边的生态环境(如地下水、大气、土壤等)造成严重污染。

湿法磷酸生产过程导致了放射性元素镭(Ra)、铀(U)、钍(Th)的分离和富集,因此磷石膏的放射性问题一直以来备受人们关注。Bolivar 等<sup>[11]</sup>的研究结果表明,磷矿石中 90% 的镭(Ra)最终将保留在磷石膏中,堆放的磷石膏可能由于镭(<sup>226</sup>Ra)的  $\alpha$ -衰变而散发出致癌的氡气(<sup>222</sup>Rn)。根据 Mas<sup>[12]</sup>等的报道,位于西班牙 Huelva 盐泽中露天堆放的 100 Mt 磷石膏导致周围环境的  $\gamma$  射线水平(放射性活度)为正常水平(0.74 Bq/m<sup>2</sup>/s)的 5~38 倍。杨瑞等<sup>[13]</sup>测定了我国川西地区磷石膏的氡气含量,两种磷石膏的氡浓度外照射指数  $I_{Ra}$  分别为 0.583 和 0.771,氡的放射性指标均未超过但接近国家有关限量标准,应用于建材时,要考虑防氡、防辐射的问题。冯玉英等<sup>[14]</sup>对我国云南、铜陵、大禹、桂林、肥城等地的磷石膏进行了放射线水平分析,指出使用我国不含矿石的磷石膏粉经过净化处理后作建材和装饰材料,其放射性水平能满足国家标准《建筑材料放射卫生防护标准》(GB 36566—86)的要求。

随着我国农业的快速发展和磷肥需求量持续增加,磷化工也得到快速发展,2013 年我国磷肥产量为 1632.87 万 t。经专家测算,每生产 1 t 磷肥,平均约产生 3.75 t 磷石膏。考虑到我国磷肥的年增长量,目前我国磷石膏的年排放量已超过 7000 万 t,因此加快磷石膏资源化利用的研究已刻不容缓。

### 1.3 磷石膏应用概况

磷石膏的排放和堆积,不但占用大量土地,而且造成了严重的环境污染和社会问题。因此磷石膏的资源化利用,一直是国内外学者的研究热点,磷石膏在建筑材料中资源化利用的研究,主要集中在以下几个方面。

#### 1.3.1 磷石膏作水泥缓凝剂

磷石膏中含有超过 95% 的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,可替代天然石膏作缓凝剂用于生产水泥,但磷石膏中的可溶性磷、有机物等杂质将造成水泥的凝结时间延长和强度降低,国内外许多学者进行了磷石膏的改性研究。

吴道丽<sup>[15]</sup>通过试验对比了陆良的原状磷石膏、水洗处理磷石膏、中和处理磷石膏和中和煅烧处理磷石膏对水泥性能的影响。结果表明,未经处理的原状磷石膏直接作水泥缓凝剂使用,对强度影响不大,但使水泥的凝结时间大幅度延长;水洗处理和中和处理磷石膏并不能完全解决凝结时间长的问题,并且使水泥的 3 d 强度有所降低;中和后经 800 °C 煅烧处理的磷石膏克服了磷石膏作缓凝剂早期强度低的问题,是性能优于天然石膏的缓凝剂。

吕洁<sup>[16]</sup>将磷石膏通过粉煤灰或矿渣、石灰、明矾石改性后,替代天然石膏,凝结时间比天然石膏略有延长,但 7 d 和 28 d 强度比天然石膏有所提高。石灰的中和改性虽然能消除可溶性磷对凝结时间的影响,但并不能有效去除磷石膏晶格中吸附的磷,使水泥的凝结时间延长,磷石膏中所含少量有机质成分也是凝结时间延长的原因。

杨敏等<sup>[17]</sup>研究了磷石膏中杂质对其应用性能的影响。由于杂质的存在,磷石膏脱水温度较天然石膏低,当其用作水泥缓凝剂时,在粉磨温度下可能脱水生成半水石膏和无水石膏,影响水泥性能;磷石膏和天然石膏制备的半水石膏胶凝材料微观结构与物理性能之间存在较大差异。杨敏等在随后的研究中<sup>[18]</sup>还对比了用不同浓度的石灰溶液、氨水和柠檬酸溶

液预处理磷石膏作缓凝剂的水泥性能,指出柠檬酸对磷石膏的杂质去除效果较好,其预处理的磷石膏作为水泥缓凝剂,效果与天然石膏相当。石灰溶液中和法虽是常推荐使用的磷石膏预处理方法,但与柠檬酸溶液预处理法相比,石灰中和磷石膏作缓凝剂的效果并不理想。

彭家惠等<sup>[19]</sup>采用 DSC(Differential Scanning Calorimetry)、SEM(Scanning Electron Microscope)、原子吸收光谱分析及结晶水测定,结合宏观性能试验,对磷石膏中可溶性磷分布、形态及其对性能的影响进行了研究。结果表明,可溶性磷主要以  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  三种形态存在,分布在二水石膏晶体表面,其含量随磷石膏粒度增加而增加。可溶性磷降低二水石膏脱水温度和液相过饱和度,使二水石膏晶体粗化,硬化体强度降低。磷石膏胶合材水化时,可溶磷转化为  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  沉淀,覆盖在半水石膏晶体表面,阻碍其溶解与水化,使其缓凝。

彭家惠等<sup>[20]</sup>还通过采用浮选、萃取分离浓缩技术,应用色谱-质谱联谱分析、红外光谱分析、扫描电镜显微分析,结合宏观性能试验,对磷石膏中的有机物、共晶磷分布及其对性能的影响进行了研究。结果表明,磷石膏中的有机物为乙二醇甲醚乙酸酯、异硫氰甲烷、3-甲氧基正戊烷、2-乙基-1,3-二氧戊烷,且分布于二水石膏晶体表面,它们的含量随磷石膏颗粒度的增加而增加。这些有机杂质可削弱二水石膏晶体间的结合,使硬化体强度降低,通过浮选、水洗和  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下的煅烧可消除有机物的影响。磷石膏中的共晶磷存在于半水石膏晶格中,水化时从晶格中溶出,随磷石膏颗粒度的增加而减少,它可延缓胶结材凝结硬化,使水化产物晶体粗化、结构疏松、强度降低。一般的预处理不能消除共晶磷的影响,但在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧制备无水石膏时,可使共晶磷从晶格中析出。

周丽娜<sup>[21]</sup>对比了水洗法,石灰中和法及石灰、粉煤灰复合改性法来处理磷石膏对水泥性能的影响,结果表明,水洗磷石膏作调凝剂时的凝结时间长于掺天然石膏的水泥,石灰中和磷石膏与天然石膏的效果比较一致,石灰、粉煤灰改性磷石膏可以有效固化或固结可溶磷和可溶氟,效果更明显,在代替天然石膏的同时,还可节省一定熟料。

杨淑珍等<sup>[22]</sup>在原状磷石膏中添加  $5\%\sim 15\%$  的碱性钙质材料的工业废渣和晶种增强材料改性磷石膏,并对改性后磷石膏替代天然石膏对水泥性能的影响进行了研究。结果表明,改性后磷石膏的凝结时间和各龄期强度均优于天然石膏,可替代天然石膏用于水泥生产。

Manjit 等<sup>[23]</sup>发现用  $5\%\sim 20\%$  的氨水溶液洗涤,可明显降低磷石膏中的磷、氟等杂质。在后续的研究中,Manjit 等<sup>[24]</sup>通过湿法筛分和离心分离的方法提纯磷石膏,通过  $300\text{ }\mu\text{m}$  筛的磷石膏细颗粒中杂质含量明显下降, $\text{P}_2\text{O}_5$  由  $1.28\%$  下降到  $0.41\%$ ,氟化物由  $1.8\%$  下降到  $0.57\%$ ,有机物含量由  $1.58\%$  下降到  $0.34\%$ ,离心分离结果与筛分结果相似。在 2002 年,Manjit 等<sup>[25]</sup>指出用  $3\%\sim 4\%$  的柠檬酸水溶液代替氨水溶液处理磷石膏,磷石膏中的磷酸盐、氟化物和有机物等杂质可全部溶解并去除,处理后的磷石膏与天然石膏性质相同,可替代天然石膏用于普通硅酸盐水泥和矿渣硅酸盐水泥制造,处理后的磷石膏还可用于制造石膏灰浆等石膏类建筑材料。

Al-Jabbari 等<sup>[26]</sup>将磷石膏通过水洗、过  $100\text{ }\mu\text{m}$  筛,然后在不同的温度下煅烧处理,并添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,以缩短磷石膏作缓凝剂制备水泥的凝结时间和提高早期强度。结果表明,最经济的磷石膏处理方法是水洗后过  $100\text{ }\mu\text{m}$  筛,然后用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和。

Taher<sup>[27]</sup>研究了在  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$  和  $800\text{ }^\circ\text{C}$  不同温度下热处理的磷石膏代替天然石膏制备矿渣硅酸盐水泥对性能的影响,并通过测定游离钙和化学结合水的测定,研究了水



泥浆体的水化动力学过程。研究结果表明,经过热处理的磷石膏,其中磷酸盐、氟和有机质的含量减少,矿渣硅酸盐水泥中添加 6% 的在 800 °C 下热处理后的磷石膏,可提高水泥的水化性能。

Altun 等<sup>[28]</sup>将土耳其 Bandirma 化肥厂露天环境下长期堆存的磷石膏,未经处理而直接渗入水泥中代替天然石膏使用。结果表明,磷石膏取代天然石膏并未延长水泥的凝结时间,硅酸盐水泥中掺入 3% 的磷石膏时,28 d 强度高于应用天然石膏的强度。

Potgieter 等<sup>[29]</sup>报道了在两个不同的水泥厂使用磷石膏替代天然石膏的工业试验过程。磷石膏与石灰浆在 80 °C 下湿法粉磨,粉磨时固相的比例为 10%,然后用分离器将处理后的磷石膏分离出来。处理后的磷石膏中可溶性磷酸盐和氟离子含量显著降低,水泥的各龄期强度与应用天然石膏时相比基本一致,而初凝时间和终凝时间分别延长了 30 min 和 90 min。

磷石膏是含水的粉状固体物料,使用中存在容易堵仓造成喂料不稳定的问题。因此在水泥生产的实际应用中,除了要通过改性消除其杂质对凝结时间的影响外,还必须通过固化或造粒,解决水泥配料中磷石膏的稳定喂料问题。

石膏造粒可采用半水二水法,早期的改性磷石膏球生产线通常采用这种方法,此法将一部分磷石膏煅烧成半水石膏后,再与中和处理好的磷石膏混合,在成球盘中造粒或者使用对辊造粒机压制造粒<sup>[30]</sup>。半水二水法利用半水石膏的胶凝性,可得到强度较高的磷石膏球,但将磷石膏煅烧成半水石膏需要消耗大量燃料。

骆吉林等<sup>[31]</sup>针对磷石膏改质煅烧成球工艺存在投资大、能耗高、二次污染的缺点,研究了磷石膏改质直接成球作水泥缓凝剂的新工艺。通过添加胶凝材料改性磷石膏,盘式造粒成球,可生产出合格的水泥缓凝剂产品,并且能耗低,成本低,无二次污染。

沈卫国等<sup>[32]</sup>将磷石膏用石灰和粉煤灰固化成  $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的试块,并对比了固化法与半水二水法磷石膏对水泥性能的影响,固化磷石膏磨制水泥的凝结时间和天然二水石膏磨制水泥的凝结时间最接近,强度有一定的提高,固化磷石膏具有足够的水稳性,能保证生产和存贮过程中遭雨水的浸渍时不会溃散;同时具有一定强度可保证其在搬运和装卸过程中不过分松散,保证喂料和计量的稳定。

### 1.3.2 磷石膏制硫酸联产水泥

采用磷石膏制硫酸并联产水泥的设想早在 1967—1969 年由英国、奥地利等国首先提出,并于 1969 年在奥地利林茨公司的 OSW-KRUP 工厂建成投产(硫酸、水泥日产量各为 240 t/d)。1972 年南非利用该工艺也投产了 350 t/d 的生产线。磷石膏经干燥脱水,按所需的  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的比例与焦炭、黏土、砂子等配料,在中空回转窑内煅烧形成水泥熟料,窑气中的  $\text{SO}_2$  经转化、吸收后制得硫酸。该工艺的关键是保证水泥窑正常煅烧以获得高浓度的  $\text{SO}_2$  窑气及优质的水泥熟料。

我国早在 20 世纪 50 年代就开始了磷石膏制硫酸联产水泥的研究,20 世纪 80 年代末获得工业上的重大突破。目前,我国在鲁北企业集团公司、鲁西化工集团阳谷化工厂、遵化市化肥厂、什邡化肥总厂、银山化工(集团)股份有限公司、沈阳化肥总厂、青岛东方化工集团股份有限公司,建成了 7 套磷石膏制硫酸 40 kt/am 联产水泥 60 kt/am 装置,简称“四六”工程<sup>[33]</sup>。磷石膏制硫酸联产水泥,不仅可以节约磷石膏堆场,减少环境污染,而且可以充分利

用硫、钙资源,硫酸可以循环使用(占生产磷酸的萃取用硫酸量的 80%),同时又可获得良好的建筑材料。

经过近 20 年的生产实践证明,该工艺过程在技术上是可行的。但由于投资高(大部分“四六”工程的总投资为 1 亿元人民币左右,建设周期约 2 年,试生产周期约 1 年),生产能耗高, $\text{CaSO}_4$  分解不完全、转化率低,水泥熟料的热耗高达 8380 kJ/kg-熟料<sup>[34]</sup>,远高于一般不带余热发电的新型干法窑熟料生产热耗 3350 kJ/kg-熟料,而且磷石膏联产水泥的早期强度普遍较低,达不到普通硅酸盐水泥 42.5 强度等级的要求,目前大部分联产装置已经停产。

张茜等<sup>[35]</sup>提出用氢气、一氧化碳或甲烷替代焦炭处理磷石膏的工艺构想,并采用热力学软件对这 4 个过程的能耗进行了计算与分析。结果表明,新的磷石膏处理工艺过程能耗比传统的磷石膏制硫酸联产水泥过程降低 30%左右,但要在工业上实现,还有待进一步的研究。

李建锡等<sup>[36]</sup>采用热分析的方法对磷石膏在不同掺碳量、不同气氛条件下的热反应过程进行了研究。针对近年来提出的利用水泥新型干法技术实现磷石膏预分解制硫酸联产水泥的设想,研究了磷石膏的热分解过程对预热器分解炉的适应性。结果表明,在碳与磷石膏的混合体系中,碳仅能在一定程度上促进磷石膏分解,其完全分解温度接近 1300 °C,而在较强的还原气氛中,“磷石膏+碳”系统生成硫化钙,在约 1260 °C 时才完全分解。因此新型干法水泥窑分解磷石膏制硫酸联产水泥新工艺,在实际过程中将受限于硫酸盐及硫化钙等硫化物熔点较低,而硫酸钙分解温度较高这对矛盾而不宜直接采用。

### 1.3.3 磷石膏制备建筑石膏

磷石膏替代天然石膏用于生产建筑石膏,是磷石膏资源化利用的一个重要途径。磷石膏经预处理后,经煅烧脱水,可得到半水石膏或无水石膏,用于生产建筑石膏粉、石膏砌块、纸面石膏板、粉刷石膏、自流平石膏、粘贴石膏、石膏腻子等石膏类产品。利用磷石膏为原料生产建筑石膏的技术已比较成熟,当前的研究主要集中在工业应用上。

日本千叶县硫酸厂利用磷石膏生产建筑用  $\beta$ -半水石膏粉<sup>[37]</sup>。将磷石膏制成固体含量为 37%左右的料浆,过滤后母液(含  $\text{P}_2\text{O}_5$ )返回硫酸厂应用,在干燥前加入石灰粉或石灰乳中和剩余的  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,经煅烧制得  $\beta$ -半水石膏粉,用于制建筑石膏板。

法国 Ohone-poulenc 公司利用磷石膏生产  $\beta$ -半水石膏。其方法是将磷石膏在渣池内搅拌成悬浮态完成初洗,以除去粗大颗粒和可溶性  $\text{P}_2\text{O}_5$  杂质,并加石灰中和。洗涤中和处理后的磷石膏,经过滤后用二级干燥或一级干燥生产  $\beta$ -半水石膏。

德国 Giulini 公司利用磷石膏生产  $\alpha$ -半水石膏。其方法是将磷石膏粉磨加水搅拌,制成悬浮液,送入浮选机和浓缩器除去有机质及可溶性杂质,过滤后送入加压反应釜,在 120 °C 和 pH 值为 3 时加入一定量的化学药剂使  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  转变为  $\alpha$ -半水石膏,用于生产石膏板和石膏砌块。

南京石膏板厂采用南京磷肥厂的工业副产品磷石膏,经净化、脱水、干燥、煅烧工序后,通过 81-A 净化剂去除磷石膏中的杂质,制得  $\beta$ -半水石膏,抗拉强度为 2.2 MPa,抗压强度达 13.8 MPa,pH 值为 6~6.5。

高惠民等<sup>[38]</sup>采用磷石膏制备  $\beta$ -磷石膏粉,对磷石膏煅烧温度、升温速度、煅烧条件、研磨细度、陈化时间等工艺条件进行了研究。结果表明,煅烧温度为 180 °C,升温速度为

4.7 °C/min, 煅烧时间为 2 h, 研磨转速为 630 r/min, 矿磨时间为 1 min, 陈化时间为 5 d, 水固比为 0.7 时, 采用磷石膏可生产出各项指标均达到建筑石膏国家标准优等品要求的  $\beta$ -磷石膏粉。

宁夏石膏工业设计院研制开发出闪烧法工艺技术<sup>[39]</sup>。磷石膏不需要进行任何水洗等预处理方式, 通过闪烧工艺, 使磷石膏中的有害杂质, 如残余的有机磷和部分活性较高的可溶性无机磷化合物等, 全部或者部分分解为难溶的或者活性较低的其他磷酸盐类物质, 如焦磷酸钙等。转化后的这些化合物对石膏产品的基本性能影响较小。再通过改性外加剂配套应用, 便可得到优质的石膏制品。应用闪烧法时, 磷石膏不需要做预处理, 生产过程简单且容易控制, 生产成本低, 具有较强的市场竞争力。

建筑石膏属于气硬性胶凝材料, 该材料与硅酸盐水泥相比, 其强度低、耐水性差, 在实际应用中受到许多限制。为拓宽磷石膏的资源化利用途径, 许多学者还进行了磷石膏与其他胶凝材料复合改性的研究, 以改善石膏类建筑材料及其制品的耐水性和强度性能。

### 1.3.4 磷石膏制备胶凝材料

磷石膏在高温下煅烧, 脱去所有结晶水后可得到无水石膏, 再通过添加各种硫酸盐做促凝剂, 可制备出无水石膏水泥。其具有较好的耐水性。磷石膏经处理后与水泥、石灰、粉煤灰等材料复合, 可制备具有较高强度的胶凝材料, 并显著提高材料的耐水性。这些材料能耗低, 可大量利用各种工业废渣, 符合国家可持续发展战略, 是磷石膏综合利用的一个新的发展方向, 也是近年来磷石膏资源化利用的一个研究重点。

彭家惠等<sup>[40]</sup>通过对磷石膏预处理清除杂质影响, 制备  $\beta$ -半水石膏, 以此为基材, 通过添加柠檬酸和无机盐复合缓凝剂、矿粉 P 和 CMC 复合保水剂以及改性木薯淀粉胶配制出附加值较高的磷石膏基建筑腻子。其具有施工性能好、硬化快、施工周期短、黏结强度高、表面细腻的特点。

彭志辉等<sup>[41]</sup>用未处理的磷石膏通过加入粉煤灰、早强剂、减水剂等, 制备二水磷石膏复合胶结材, 按照《粉刷石膏》(JC/T 517—93)测定胶结材的物理性能, 在 85 °C 恒温湿热养护 7 h, 1 d 和 28 d 强度(抗折强度/抗压强度)分别为 4.5/19.8 和 5.7/25.6(单位:MPa), 软化系数为 0.81。水化后生成的部分水硬性水化产物 AFt 和 C-S-H, 提高了材料的耐水性。

周万良等<sup>[42]</sup>通过正交试验, 研究了粉煤灰-氟石膏-水泥复合胶凝材料(FFC)和粉煤灰-磷石膏-水泥复合胶凝材料(FPC)的强度与配比之间的关系, 结果表明, 胶凝材料强度随水泥和粉煤灰用量的增加而增加, 胶凝材料具有很好的体积安定性, 养护到 240 d 强度仍能增长。在相同配比的条件下, FPC 的强度较 FFC 低。

黎良元等<sup>[43]</sup>研究了不同掺量的碱激发剂对石膏-矿渣胶凝材料的影响。半水石膏和矿渣按 85 : 15 混合后, 水灰比为 0.6, 成型, 蒸汽养护至 28 d, 烘干至质量恒定, 测定其强度及泡水 3 d 强度, 并采用 SEM、XRD(X-ray Diffraction)热分析, 研究了碱激发石膏-矿渣胶凝材料的水化产物。研究表明, 添加 0.5% 的碱激发剂时, 石膏-矿渣胶凝材料的各项强度和耐水性最好。碱激发石膏-矿渣胶凝材料的水化产物主要为二水石膏、水化硅酸钙凝胶以及少量的钙矾石和硅钙石。C-S-H 凝胶含量越高, 材料的强度越高、耐水性越好。

Manjit 和 Mridul<sup>[44, 45]</sup>开发出了一种无水石膏水泥。磷石膏在 500~1000 °C 下煅烧 4 h, 冷却后在球磨中粉磨, 添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  等化学激发剂, 得到无水石膏水泥。试验表

明,1000 °C下煅烧的无水石膏水泥最为稳定,28 d强度可达 17 MPa。在随后的研究中<sup>[46]</sup>,他们将在 1000 °C下煅烧的无水石膏细磨后并通过 75 μm 的筛,与玻璃纤维、粉煤灰或赤泥复合,添加硫酸盐、氯化物和碱性材料做激发剂,可用于生产石膏地板砖或石膏制品。其抗折强度和抗压强度分别为 11~15 MPa 和 30~40 MPa,吸水率在 2.0%~3.5%之间,耐水性为 2.0~4.0 mm。

Mridul 等<sup>[47]</sup>将磷石膏煅烧成半水石膏后,与粉煤灰、熟石灰按 40%、40%和 20%的比例混合得到胶凝材料,对比了在 27 °C和 50 °C下养护到 28 d 该胶凝材料的性能。结果表明,在 27 °C下养护时,由于水化产物钙矾石和水化硅酸钙更多,从而具有更高的强度、更好的耐水性和更低的孔隙率。而在 27~60 °C的干湿循环试验中,在 50 °C下养护的试样强度和损失更小。

在后续的研究中,Mridul 等<sup>[48]</sup>先用 50%磷石膏+50%水配制成石膏灰浆,添加不同的化学添加剂后,在不同的蒸汽压下压蒸,开发出一种 α-半水石膏的胶凝材料。研究结果表明,通过加入少量的化学添加剂(脂酸钠 sodium succinate/柠檬酸钾 potassium citrate/硫酸钠 sodium sulphate)可制备出高强 α-半水石膏,其最优压蒸条件为 241.325 kPa(35 psi)下压蒸 2 h。然后将 α-半水石膏通过添加熟石灰、粉煤灰、粒化高炉矿渣、石屑和化学添加剂,制备出一种胶凝材料,该胶凝材料在 40 °C和 50 °C下养护,28 d 强度分别为 22.0 MPa 和 30.0 MPa,材料的吸水率低,DTA(Differential Thermal Analysis)和 SEM 的分析结果表明,该材料的主要水化产物为 C-S-H、钙矾石和水化铝酸钙。

Min 等<sup>[49]</sup>研究了用煅烧后的磷石膏作为激发剂,提高粉煤灰-石灰胶凝材料的早期强度。磷石膏在 135 °C下煅烧 3 h,在试验磨机内粉磨 8 min 后,按照不同的比例(0.5%、8%、12%、15%)与粉煤灰和石灰混合。试样在两种养护条件下养护,一种是在相对湿度为 90%、温度为 45 °C下养护 12 h 后,然后室温养护,而另一种一直在室温下养护。结果表明,不同的养护条件对试样的强度发展有明显影响。在室温养护条件下,8%磷石膏能显著提高试样的强度,但随着继续提高磷石膏掺量,早期强度(1 d、3 d 和 7 d)增加,但后期强度降低。而先在温度为 45 °C、相对湿度为 90%下养护 12 h 的试样,各龄期强度随着磷石膏掺量增加而增加。微观分析表明,所形成的钙矾石和二水石膏加速了粉煤灰的火山灰反应。

Sunil<sup>[50]</sup>进行了煅烧磷石膏-粉煤灰-石灰制备空心砖以代替普通砖的可行性研究。将煅烧磷石膏与粉煤灰、石灰浆按照不同的比例混合后压制成型。结果表明,在 24 d 到 120 d,空心砖的强度不断增加,在磷石膏比例 20%~40%间,抗压强度随着粉煤灰掺量的增加而增加。在粉煤灰掺量不变的情况下,磷石膏掺量由 30%降低到 20%时,强度下降。磷石膏-粉煤灰-石灰空心砖具有很好的抗硫酸盐性能,并且强度能达到普通砌块砖要求。

Degirmenci<sup>[51]</sup>对比了两种不同方法处理的磷石膏与粉煤灰和 10%的熟石灰复合制备胶凝材料。一种是磷石膏在 150 °C下煅烧 2 h,另一种是原状磷石膏在空气干燥后过 4.75 mm 筛。试样分别在 20 °C的水和空气中养护。结果表明,掺入空气干燥后过筛的原状磷石膏,试样在两种养护条件下,强度都随着磷石膏掺量的增加而降低,磷石膏掺量为 50%时,强度仅为 2.29 MPa。而煅烧过的磷石膏掺量为 50%时,试样强度为 13.76 MPa,吸水率随着磷石膏含量的增加而增加。在配比相同时,在水中养护的试样强度比空气中低。原状磷石膏试样在水中养护时还出现了膨胀破裂,但在空气中养护时并无此状况。Degirmenci<sup>[52]</sup>还对磷石膏和天然石膏用于固化土壤进行了研究。随着磷石膏和天然石膏掺入量的增加