

## ◆减污降碳协同与资源全元素高效利用◆

不同类型纤维对磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料力学性能的影响张文<sup>1</sup>, 薛绍秀<sup>1,2</sup>, 张 骞<sup>1</sup>, 胡 宏<sup>1</sup>, 晏 波<sup>1</sup>, 龚 颖<sup>1</sup>

(1. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550002)

[摘要] 以磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏为原料, 采用自制磷石膏专用发泡剂物理发泡, 分别使用不同类型、规格、用量的纤维以改善磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料的力学性能。研究表明, 12 mm的聚酯纤维用量0.4%, 先在水中充分分散, 再加入预混0.01%蛋白类混凝剂的 $\alpha$ 型高强石膏, 控制泡沫加入量, 制成干密度为 $(340 \pm 10)$  kg/m<sup>3</sup>的 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料, 可使发泡材料的抗折强度显著提升。

[关键词] 磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏; 发泡材料; 纤维; 力学性能

[中图分类号] TQ177.3\*7 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 08-0056-04

Effect of different types of fiber on mechanical properties of phosphogypsum based  $\alpha$ -type high-strength gypsum foam materialZHANG Wen<sup>1</sup>, XUE Shaoxiu<sup>1,2</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup>, HU Hong<sup>1</sup>, YAN Bo<sup>1</sup>, GONG Ying<sup>1</sup>

(1. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** Using phosphogypsum-based  $\alpha$ -type high-strength gypsum as raw material, the physical foaming agent for phosphogypsum is used to improve the mechanical properties of phosphogypsum based  $\alpha$ -type high-strength gypsum foam material with different types, specifications and amounts of fibers. The research shows that the bending strength of foam can be significantly improved when the dosage of 12 mm polyester fiber is 0.4%, the polyester fiber is fully dispersed in water, and then the a high-strength gypsum premixed with 0.01% protein coagulant is added to control the amount of foam added, and the  $\alpha$ -type high-strength gypsum with a dry density of  $(340 \pm 10)$  kg/m<sup>3</sup> is obtained.

**Key words:** phosphogypsum based  $\alpha$ -type high-strength gypsum; foaming material; fiber; mechanical properties

磷石膏是湿法磷酸工艺中产生的固体废渣, 通常情况下, 湿法磷酸工艺每生产P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 t副产磷石膏4.5~5.0 t, 其主要成分为CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 杂质主要是未完全分解的磷矿、氟化物、酸不溶物(铁、铝、镁、硅等)、碳化有机物以及少量未洗净的磷酸<sup>[1]</sup>。据中国磷复肥工业协会统计, 截至2020年, 我国已累计堆存磷石膏超过8.3亿t, 进入“十三五”以来, 磷石膏产生量有了一定程度的减少, 但仍保持在7 500万 t/a左右的水平, “三磷”整治、“双碳”目标的提出, 为大规模利用磷石膏创造了条件<sup>[2]</sup>。

磷石膏建材资源化利用已成为磷石膏消纳的重要途径之一<sup>[3]</sup>, 随着磷石膏生产的 $\alpha$ 型高强石膏质量提升<sup>[4-5]</sup>, 磷石膏用于 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料成为

可能<sup>[6-7]</sup>。石膏发泡材料是一种高性能、环保、绿色的建筑材料, 具有轻质、耐久、防火、防水、隔音、保温、易加工等特点, 可广泛应用于保温材料、防火门芯板、轻质填充材料等领域<sup>[8-9]</sup>。随着石膏发泡材料密度降低, 其力学性能显著降低, 尤其是抗折性能降低, 将显著提高石膏发泡材料在生产运输过程中破损率, 限制其应用场景和范围。因此, 探究不同类型纤维对磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发

[收稿日期] 2024-03-27

[作者简介] 张 文(1987-), 男, 湖北荆州人, 主要从事磷石膏资源化利用研究。E-mail: 592508303@qq.com

[通信作者] 薛绍秀(1987-), 女, 河南新乡人, 高级工程师, 主要从事磷矿制酸制肥及废弃物资源利用化研究。E-mail: 492832992@qq.com

[基金项目] 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2021]一般487)

泡材料力学性能的影响对磷石膏建材资源化利用具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

$\alpha$ 型高强石膏,瓮福(集团)有限责任公司,化学成分见表1,其基本性能见表2;蛋白类石膏缓凝剂(二级),河北申辉石膏缓凝剂有限责任公司;自制磷石膏专用发泡剂(复配植物蛋白类发泡剂);聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、玄武岩纤维、聚酯纤维,全部为市购,主要技术参数见表3。

表1  $\alpha$ 型高强石膏主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of  $\alpha$ -type high-strength gypsum %

$w(\text{CaO})$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{F})$	$w(\text{结晶水})$
36.54	44.2	5.68	0.190	0.42	0.62	0.010	0.334	5.60

注:根据GB/T 5484—2012《石膏化学分析方法》进行测试。

表2  $\alpha$ 型高强石膏基本性能

Table 2 Basic properties of  $\alpha$ -type high-strength gypsum

标准稠度 用水量/%	凝结时间/min		2 h强度/MPa		烘干强度/MPa	
	初凝 时间	终凝 时间	抗折 强度	抗压 强度	抗折 强度	抗压 强度
39	10	15	6.2	19.8	8.2	48

注:根据JC/T 2038—2010《 $\alpha$ 型高强石膏》方法进行测试。

表3 4种纤维的主要技术参数

Table 3 Main technical parameters of 4 kinds of fibers

纤维类型	抗拉强度/MPa	纤维直径/ $\mu\text{m}$	弹性模量/MPa	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	极限延伸率/%
聚丙烯纤维	469	32.7	4 236	0.91	28.40
聚丙烯腈纤维	537	12.0	7 200	1.18	22.00
聚酯纤维	586	13.4	13 500	1.36	18.90
玄武岩纤维	1 256	17.0	76 100	2.65	3.01

注:聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、聚酯纤维根据GB/T 14337—2022《化学纤维短纤维拉伸性能》试验方法进行测试,玄武岩纤维根据JT/T 776.1—2010《公路工程 玄武岩纤维及其制品 第1部分:玄武岩短切纤维》进行测试。

### 1.2 实验方法

将发泡剂与水按质量比1:50配制成溶液备用,称取标准稠度用水量的自来水,将一定量的纤维在水中搅拌分散,加入一定量掺有质量分数0.01%的蛋白类缓凝剂的 $\alpha$ 型高强石膏,搅拌成料浆,用发泡机将发泡剂溶液充分发泡,泡沫密度控制在70~80 g/L,通过控制泡沫的加入量,控制料浆密度在 $(450\pm 20)\text{ kg/m}^3$ ,将泡沫与料浆充分混匀后,浇筑在JC/T 726—2005水泥胶砂试模(尺寸:40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 160 mm)内,多次振动成型,自然冷却至室温,脱模,将试块放入 $(40\pm$

2) $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥鼓风箱内养护,烘干至恒质量,制得干密度为 $(340\pm 10)\text{ kg/m}^3$ 的试块,测试其密度和力学性能。

### 1.3 磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料的表征

1) 干密度测定 每组实验样品成型3个试块,间隔4 h称量,试块质量差不超过2 g,即烘干至恒质量,游标卡尺测得实际尺寸,根据公式(1)可计算出磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料的干密度:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式中  $m$ ——试块的质量, kg;

$V$ ——试块的体积,  $\text{m}^3$ ;

$\rho$ ——试块的密度,  $\text{kg/m}^3$ 。

2) 力学性能测定 将烘干后的测试件置于TYE-300D全自动水泥抗折抗压机的夹具内,参照GB/T 17671—1999水泥胶砂强度检验方法,对测试件进行抗折、抗压性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同类型纤维对发泡材料力学性能的影响

分别选取长度为9 mm的聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、玄武岩纤维、聚酯纤维进行实验,纤维用量均为0.2%,分别从纤维在水中的分散性、加入纤维后 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料的力学性能进行比较,对比结果见表4。

表4 不同类型纤维对发泡材料力学性能的影响

Table 4 Effect of different types of fibers on mechanical properties of foam material

纤维种类	水中分散性	烘干抗折强度/MPa	烘干抗压强度/MPa	干密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
不加纤维		0.32	1.16	343
聚丙烯纤维	分散均匀,不团聚	0.46	1.18	345
聚丙烯腈纤维	分散不均匀,易团聚	0.52	0.84	348
玄武岩纤维	分散不均匀,易团聚和沉降			338
聚酯纤维	分散均匀,不团聚	0.58	1.22	350

从表4可知,由于玄武岩纤维在料浆中分散效果较差,易团聚和沉降,成型后试块中纤维分布不均匀,力学性能不稳定,不参与对比。其余3个类型纤维的引入均对抗折强度有一定提升,其中聚酯纤维在水中分散性能较好,可将成型后的磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料烘干抗折强度提高至0.58 MPa,3种纤维素的抗拉强度为聚酯纤维>聚丙烯腈纤维>聚丙烯纤维,但掺入后聚酯纤维抗折性能改善最佳。分析原因认为,玄武岩纤维具有较强的水分吸附能

力，表面能显著低于有机类纤维材料，聚丙烯腈纤维质地较软，易出现卷曲后团聚，两者在水含量较高的 $\alpha$ 型高强石膏发泡料浆中均易出现相互黏接、聚集情况，形成团聚现象；聚酯纤维表面能适当，料浆中不易团聚，酯基官能团中氧原子与 $\alpha$ 型高强石膏的钙离子有较好的亲和性能，耦合良好，且聚酯纤维强度为三者中最佳，抗折性能改善最佳，故本实验选用聚酯纤维继续进行实验。

**2.2 聚酯纤维长度对发泡材料力学性能的影响**

选取长度分别为3、6、9、12、16、19 mm的聚酯纤维，用量为0.2%，制得试块，进行力学性能测试，对比结果如表5所示。

表5 聚酯纤维长度对发泡材料力学性能的影响

Table 5 Effect of polyester fibers length on mechanical properties of foam material

聚酯纤维长度/ mm	烘干抗折强度/ MPa	烘干抗压强度/ MPa	干密度/ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
3	0.44	1.21	345
6	0.48	1.19	340
9	0.55	1.21	341
12	0.60	1.20	347
16	0.58	1.18	350
19	0.57	1.16	348

从表5可知，聚酯纤维长度在3~19 mm时，随着聚酯纤维长度增加，烘干抗折强度有一定提升，但当长度在9~19 mm时，烘干抗折强度提升幅度不大。分析认为，聚酯纤维长度在3~6 mm时，纤维与 $\alpha$ 型高强石膏界面耦合强度随长度增加有显著提升；长度大于9 mm时，界面耦合强度大于纤维抗折强度，抗折性能提升达到限值。根据试验现象可知，聚酯纤维长度在大于16 mm时，其在搅拌桨叶上的裹挟和黏附较为明显，影响聚酯纤维的实际加入量和发泡材料力学性能，且设备清洗困难。综合考虑，选取长度12 mm的聚酯纤维继续进行实验。

**2.3 聚酯纤维用量对发泡材料力学性能的影响**

以长度12 mm聚酯纤维的用量作为变量进行实验，对比力学性能结果见表6。

从表6和实验现象可知，聚酯纤维用量在0.2%~1.0%时，随着聚酯纤维用量增加，聚酯纤维在 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料中的分散密度显著提升，试块抗折强度得到了明显改善；但当聚酯纤维用量在0.6%以上时，分散密度达到限值，抗折性能提升并不明显，力学性能测试实验中出现了裂而不断的情况。随着聚酯纤维用量超过0.6%，聚酯纤维在水

表6 聚酯纤维用量对发泡材料力学性能的影响

Table 6 Effect of polyester fiber fusage on mechanical properties of foam materials

聚酯纤维用量/%	抗折强度/MPa	抗压强度/MPa	干密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
0.2	0.52	1.10	338
0.4	0.58	1.08	340
0.6	0.62	0.85	346
0.8	0.65	0.60	347
1.0	0.67	0.55	341

中的团聚现象也越明显，用量在0.8%和1.0%时，聚酯纤维在料浆表面出现明显的漂起现象，导致泡沫孔结构出现缺陷，抗压强度明显下降，根据实验效果选取聚酯纤维用量0.4%为最佳条件。

**2.4 最佳条件验证**

本次实验的最佳工艺条件为：长度12 mm的聚酯纤维用量0.4%，加入水中分散，再加入预混0.01%蛋白类缓凝剂的 $\alpha$ 型高强石膏，控制泡沫加入量，调整料浆密度为 $(450 \pm 20) \text{ kg/m}^3$ ，可制成干密度为 $(340 \pm 10) \text{ kg/m}^3$ 的磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料。采用最佳工艺条件，重复3次实验，测得试块力学性能见表7。

表7 最佳条件实验验证结果

Table 7 Experimental verification results under optimal conditions

组别	抗折强度/MPa	抗压强度/MPa	干密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
1	0.58	1.15	336
2	0.56	1.18	340
3	0.60	1.24	347

从表7和实验现象可知，该条件下磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡料浆状态稳定，聚酯纤维分散均匀，在不影响抗压强度的情况下，可显著改善磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料的抗折强度，使其在应用中具有更好的适应能力。

**3 结论**

通过掺入不同类型、规格和用量的纤维制备干密度为 $(340 \pm 10) \text{ kg/m}^3$ 的磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料，并进行抗折、抗压力学性能测试，得到如下结论：(1) 聚酯纤维在水中分散性较好，在磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡料浆中分散均匀，能显著提升磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料烘干抗折强度。(2) 长度12 mm的聚酯纤维能有效提升磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏发泡材料的抗折性能，同时在搅拌桨叶上的裹挟和黏附较少，在工业生产中有较好的适应能力。(3) 长度12 mm的聚酯纤维用量为0.4%时，纤维不会在料浆表面出现漂起和团聚现象，孔结构无明显缺陷，对抗压强度影响小，抗折强度提升明显。

[参考文献]

[1] 李会勇,徐化,解田,等.瓮福(集团)有限责任公司磷石膏产业化发展概况[J].磷肥与复肥,2019,34(7):26-29.  
LI H Y, XU H, XIE T, et al. Situation of industrialization development of phosphogypsum in Wengfu Group Co., Ltd. [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(7): 26-29.

[2] 崔荣政,白海丹,高永峰,等.磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J].无机盐工业,2022,54(4):1-4.  
CUI R Z, BAI H D, GAO Y F, et al. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum and its development trend of 14th Five-Year Plan [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(4): 1-4.

[3] 周云刚,何宾宾.我国磷石膏综合利用现状与建议[J].磷肥与复肥,2023,38(5):11-16.  
ZHOU Y G, HE B B. Current situation and suggestions of comprehensive utilization of phosphogypsum in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(5): 11-16.

[4] 李莹.工业副产石膏蒸压微晶法制备 $\alpha$ 型高强石膏及机理研究[D].北京:北京科技大学,2023.  
LI Y. Study on preparation and mechanism of  $\alpha$  high-strength gypsum from industrial by-product gypsum by autoclaved microcrystalline method [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.

[5] 罗福平,曾映,田仁道,等.磷石膏基 $\alpha$ 型高强石膏的制备研究进

展[J].磷肥与复肥,2022,37(8):31-33.  
LUO F P, ZENG Y, TIAN R D, et al. Research progress on preparation of phosphogypsum-based  $\alpha$  high-strength gypsum [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(8): 31-33.

[6] 祝路.磷石膏基功能型泡沫石膏的制备与性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2018.  
ZHU L. Study on preparation and properties of phosphogypsum based functional foamed gypsum [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.

[7] 李亭颖.防水保温轻质高强石膏板制备技术[D].杭州:浙江大学,2013.  
LI T Y. Preparation of water-resistant lightweight gypsum panel with high strength [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

[8] 薛绍秀,张涛,张骞,等.发泡剂对磷石膏基防火门芯板制备影响研究[J].磷肥与复肥,2022,37(11):30-32.  
XUE S X, ZHANG T, ZHANG Q, et al. Effect of blowing agent on preparation of phosphogypsum-based fire door core plate [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(11): 30-32.

[9] 周海,薛绍秀,张文,等.石膏基保温板的制备及性能研究[J].磷肥与复肥,2023,38(1):4-9,28.  
ZHOU H, XUE S X, ZHANG W, et al. Preparation and properties of gypsum insulation board [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(1): 4-9, 28.

(上接第38页)

均引起气液分相时间延长,其中,铝离子影响最大,镁离子次之,铁离子最小。为尽量降低杂质离子对分相时间的负面影响, $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$  40%的磷酸溶液中铁、铝、镁杂质离子总质量分数不宜高于3%,对于杂质离子含量过高的磷酸溶液,应考虑适当降低磷酸浓度。

(3) 含油磷酸的分相可分为两个阶段,第一阶段主要是微纳米气泡、浮油及分散油与酸相的分离,第二阶段主要是第一阶段所得酸相的澄清过程,最终可得到澄清透明的磷酸溶液。

(4) 在磷酸萃取剂含量低,分散相以微纳米气泡为主时,分相时间主要取决于气泡上浮时间;当磷酸萃取剂含量较高可单独形成油层,分散相以乳化油为主时,分相时间主要取决于分散油上浮时间。

(5) 在第一阶段除油中,溶气气浮与净置分离两种方案对浮油及分散油的脱除效果相当,主要的区别在于溶气气浮除油方案分相时间较短,效率较高;在第二阶段除油过程中,静置分离方案所得澄清液中有絮状悬浮物残留,须采用压力溶气气浮技术对其进行进一步脱除。

[参考文献]

[1] 王庆吉,胡景泽,孙秀梅,等.石油石化含油废水混凝气浮处理系统研究进展[J].工业水处理,2024,44(3):45-46.  
WANG Q J, HU J Z, SUN X M, et al. Research progress of

coagulation air flotation treatment system for petroleum and petrochemical wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44(3): 45-46.

[2] 孟兴智,张仇,谢承友,等.气浮法水处理工艺应用现状[J].盐科学与化工,2021,50(6):1-3.  
MENG X Z, ZHANG L, XIE C Y, et al. Status of applied on water treatment process by air flotation method [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2021, 50(6): 1-3.

[3] 刘浩然,孙海平,张刚,等.压力溶气气浮工艺在给水处理中的发展与应用[J].城市建设理论研究(电子版),2019(29):32.  
LIU H R, SUN H P, ZHANG G, et al. Development and application of dissolved gas flotation process in supply water treatment [J]. Theoretical Research in Urban Construction, 2019 (29): 32.

[4] 翁良宇,张文晖.溶气气浮技术研究进展[J].天津造纸,2016,38(4):42-47.  
WENG L Y, ZHANG W H. Research progress of dissolved gas flotation technology [J]. Tianjin Paper Making, 2016, 38(4): 42-47.

[5] 黄致平,刘凤林,周浪花,等.溶气气浮装置在安塞油田污水处理中的应用[J].科技创新导报,2011(17):85-86.  
HUANG Z P, LIU F L, ZHOU L H, et al. Application of dissolving gas flotation device in wastewater treatment of Ansai oilfield [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2011 (17): 85-86.

[6] 胡锋平,邓荣森,王涛,等.溶气气浮技术的发展及其在城市污水处理厂中的应用[J].给水排水,2004(6):27-30.  
HU F P, DENG R S, WANG T, et al. Development of dissolved air flotation technology and its application in municipal sewage treatment plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2004(6): 27-30.

[7] 陈敏恒.化工原理[M].4版.北京:化学工业出版社,2015.  
CHEN M H. Principle of Chemical Engineering [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.