

磷石膏添加量对赤泥基复合材料性能影响研究

张建刚^{1,2}, 皇志威³, 苏向东^{1,2}, 陈 焯³, 李海嘉³, 李 玮⁴

(1. 贵州理工学院, 贵州 贵阳 550031; 2. 贵州省轻金属材料制备技术重点实验室, 贵州 贵阳 550031;
3. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 4. 贵州正和天筑科技有限公司, 贵州 贵阳 551400)

[摘 要] 为促进赤泥和磷石膏两大工业固废的资源化利用,以赤泥、磷石膏和胶凝材料(包括水泥、钢渣、矿渣)为原料制备复合材料砂浆,研究了磷石膏添加量对复合材料物化性质的影响。试验结果表明,当赤泥添加量为70%,磷石膏添加量为10%时,复合材料7 d抗压强度和28 d抗压强度分别为14.97 MPa和15.2 MPa。采用XRD、SEM-EDS、TG和FTIR对复合材料矿物结构和微观形貌进行表征和分析,结果表明加入适量磷石膏可有效填充复合材料的内部结构,提高机械性能;加入过量磷石膏会形成大量的钙矾石,增大复合材料内部孔径,同时磷石膏中磷、氟成分大量富集会降低复合材料机械性能;复合材料合理配比,可固定赤泥中的钠元素,有效缓解赤泥基建筑材料的泛霜行为。对复合材料进行浸出试验,ICP-OES检测表明复合材料浸出液中重金属元素浓度满足Ⅲ类地下水排放标准,可用于工程应用。

[关键词] 赤泥;复合材料;浸出;磷石膏;钙矾石;胶凝材料;钠固定;抗压强度;重金属浓度

[中图分类号] X756 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0121-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.016

据统计,2019年全球生产的赤泥总量接近1.6亿t,而世界总堆存量估计约为40亿t^[1]。中国是全球最大的赤泥产生国,赤泥排放量逐年增长,2019年已达1.08亿t^[2-3]。据估计,中国有4.8亿~8.7亿t赤泥尚未处理,利用率只有4%^[4]。目前,赤泥处置方式主要依靠堆存,对环境造成了严重损害,其中赤泥的高碱性浸出液会损害土壤,影响植物生长,重金属浸出液会污染水源,放射性更会影响人的生命安全。开发大规模利用赤泥的工艺和技术已经刻不容缓。磷石膏是湿法生产磷酸或磷肥时排放的工业废渣,全球堆存的磷石膏量100多亿t,每年新增1.5亿~2.0亿t^[5],中国磷石膏年均排放量

8 000万t^[6],累计堆存量超过6亿t,且综合利用率低于40%。磷石膏大量堆积,同样会对生态环境产生极大负面影响^[7-9]。本文利用赤泥和磷石膏制备复合材料,通过改变磷石膏添加量,观察复合材料性质和结构发生的变化,利用XRD、SEM-EDS、TG、FTIR等表征方式对复合材料强度形成的机理和强度发生变化的原因进行分析,以期对赤泥和磷石膏的大规模综合利用进行有益探索。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

试验所用原料包括拜耳法赤泥、磷石膏、胶凝材料(包括P42.5级复合硅酸盐水泥、钢渣、矿渣,质量比为2:1:1),还有少量石灰和外加剂。赤泥由贵阳某氧化铝厂提供,pH值为11.2。磷石膏由贵阳某磷肥厂提供,pH值为3.9。赤泥、磷石膏和胶凝材料的主要化学成分见表1。

1.2 赤泥-磷石膏复合材料的制备

利用赤泥、磷石膏、胶凝材料,根据《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTG E51—2009)中的试验方法制备复合材料试块,复合材料的制备

[收稿日期] 2022-08-05 [修订日期] 2022-09-15

[录用日期] 2022-09-16 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 张建刚(1977—),男,贵州贵阳人,博士,研究员,研究方向为材料制备与资源综合利用。

[通信作者] 陈焯(1975—),男,贵州贵阳人,博士,副教授,研究方向为环境科学与资源利用。

[基金项目] 贵州省教育厅重点领域项目(黔教合KY字[2021]052);中央引导地方科技发展专项资金(黔科中引地[2017]4010)。

[引用格式] 张建刚,皇志威,苏向东,等.磷石膏添加量对赤泥基复合材料性能影响研究[J].中国有色冶金,2023,52(1):121-130.

表 1 各原料的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of raw materials

%

原料	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O
赤泥	20.10	25.90	—	15.60	13.80	5.52	3.76	1.03
磷石膏	0.73	0.54	49.82	5.01	37.80	—	0.04	0.06
胶凝材料	9.76	1.02	1.91	23.04	63.10	0.60	0.32	1.07

可分为 3 个过程。首先,将赤泥和磷石膏、胶凝材料等原材料按一定比例混合均匀;然后按水灰比约 0.5 加入适当的水并放入搅拌机,搅拌均匀得到浆液;最后,将浆液放入模具,模具的规格为40 mm × 40 mm × 160 mm 长方体,试件成形后,按照标准对试件分别养护 7 d 和 28 d,并测试无侧限抗压和抗折强度。

1.3 性能测试

1) 根据标准《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019),利用万能试验机测试复合材料的无侧限抗压和抗折强度。

2) 利用维卡仪测试不同磷石膏添加量复合材料的初凝和终凝时间。

3) 对养护 28 d 试块进行冻融循环试验,步骤如下:将试块浸水 4 d,在饱水条件下放入 -20 ℃ 冷冻箱中冷冻 12 h,然后放入 20 ℃ 恒温水箱中解冻 12 h。上述操作称为一次冻融循环。

4) 利用日本理学电极株式会社生产的 Ultima IV 型号 X-射线衍射仪(2θ = 10° ~ 90°,扫描步长为 10°/min) 对不同养护龄期试样的矿物成分进行测试。

5) 通过美国 FEI 公司生产的 Nova Nano SEM 450 型号的 SEM 观察样品的微观形貌及水化产物。

6) 使用美国 IS10F 傅里叶红外光谱仪测试复合材料的 FTIR 频谱,光谱仪波数范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,信号噪声比为 50 000:1,扫描时间为 32 次。

7) 使用 netzschSTA449F3 热重分析仪(TG-DTG)测试不同温度下复合材料的质量损失。

8) 复合材料浸出液中重金属元素的测试按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)规定的方法进行,步骤如下:将试块破碎至可通过 5 mm 孔径的网筛;取 180 g 放入塑料瓶中,根据样品的含水率,按液固比 10:1 (L/kg) 计算所需浸提剂的体积,加入浸提剂;利用翻转振荡器振荡 20 h 后过滤,利用美国 Perkin Elmer 公司生产的

Avio500 型号的 ICP-OES 测试浸出液中重金属含量,分析复合材料对赤泥中重金属的固定能力,从而评估其对环境的影响。

2 结果与分析

2.1 机械性能测试

复合材料无侧限抗压和抗折测试结果如表 2 所示。由表中数据可以看出,复合材料配比的变化对力学性能有较大影响,随着磷石膏添加量的增多,复合材料抗压和抗折强度呈先增大后降低的趋势。当磷石膏添加质量比从 0 增加至 10% 时,复合材料强度逐渐增大;当掺量从 10% 增加至 25% 时,复合材料强度有所降低;当磷石膏掺量为总掺量的 10% 时,7 d 抗压强度为 14.97 MPa,7 d 抗折强度为 2.7 MPa,28 d 抗压强度为 15.2 MPa,28 d 抗折强度为 4.6 MPa。这种强度变化的原因可能是适量磷石膏的加入激发了赤泥的活性,促进 C—S—H 凝胶的形成,磷石膏的加入使基质透水性发生变化^[10-11],加速复合材料的火山灰反应,SO₄²⁻ 能与赤泥中的 Al₂O₃、CaO 等发生反应,生成钙矾石等胶凝矿物,促进了复合材料强度的形成。磷石膏松散多孔,随着磷石膏掺量继续增大,复合材料的孔隙率增大^[12],从而使得复合材料的抗压性能下降。

表 2 复合材料的配比及无侧限抗压和抗折强度

Table 2 Proportioning of composite materials and unconfined compression and flexural strength

序号	赤泥:磷石膏: 胶凝材料 (质量比)	密度/ (g·cm ⁻³)	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			7 d	28 d	7 d	28 d
G1	8:0:2	1.39	0.6	0.75	6.3	11.69
G2	7.5:0.5:2	1.42	1.1	3.44	10.25	14.18
G3	7:1:2	1.4	2.7	4.6	14.97	15.2
G4	6.5:1.5:2	1.38	2.15	3.4	14.19	13.11
G5	6:2:2	1.39	2.05	2.5	12.68	10.72
G6	5.5:2.5:2	1.38	1.95	2.25	11.91	9.22

2.2 凝结时间

凝结时间是灌浆材料在工程应用中的重要技术参数,本试验制备的复合材料凝结时间变化如图 1 所示。由图可知,随着磷石膏添加量增加,终凝时间和初凝时间逐渐增加,当磷石膏添加质量比超过 10% 时,凝结时间的上升幅度增大。这种变化发生的原因是由于磷石膏提供的 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 与复合材料中其他组分经过一系列反应生成的钙矾石,沉积于水泥颗粒表面,形成类似于阻碍水分子进入的钙矾石薄膜,使胶凝材料的水化反应受到限制;另外,磷石膏中含有磷、氟等物质,随着磷石膏添量的增加,与复合材料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成磷酸钙和氟化钙,使系统中的碱度下降,水化产物附着在复合材料颗粒表面,阻碍了聚合反应进程,同时降低了磷石膏的过饱和度,使复合材料的凝结时间延长^[13]。以上表明,磷石膏对复合材料具有缓凝作用。

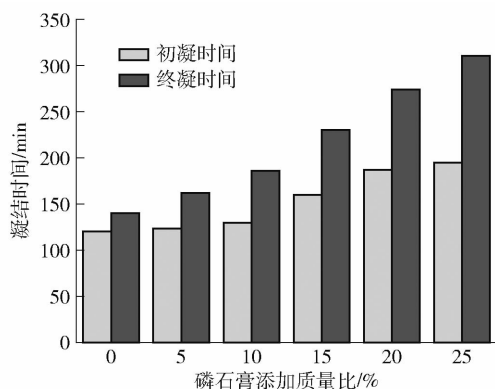
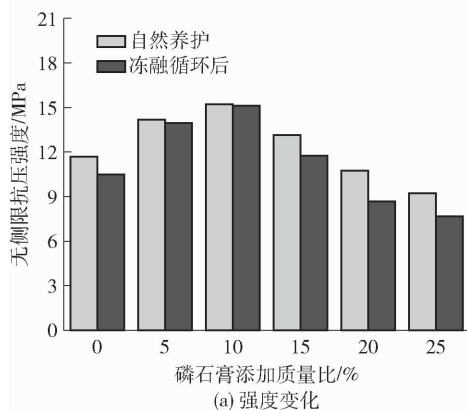


图 1 复合材料凝结时间变化

Fig. 1 Change of setting time of composite material



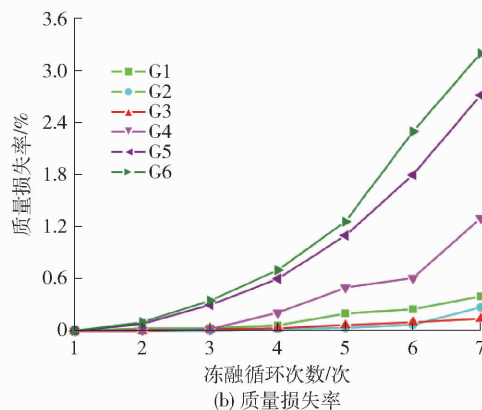
(a) 强度变化

2.3 冻融循环试验

对不同配比复合材料进行冻融循环试验,经过 7 次冻融循环后,测试复合材料的无侧限抗压强度和冻融循环下的质量损失率变化,结果如图 2 所示。由图可知,磷石膏质量占比在 5% ~ 10% 时,复合材料质量损失率和强度损失率均低于 1%;当磷石膏掺量在 15% ~ 25% 时,经过 7 次冻融循环后质量损失和强度损失迅速增大。数据表明添加磷石膏可以提高复合材料的性能,然而磷石膏过量则会对机械性能造成较大负面影响,原因是过量磷石膏的加入阻碍了胶凝矿物的黏连和凝聚,这与强度测试结果相一致。另外,试验发现,磷石膏添加量为 15% 的样品表面出现细微裂痕,掺量 20% 和 25% 的样品表面出现严重的剥落现象,表明磷石膏添加过量时,增大了试块的疏水性,试块中的孔隙水大量积聚,经冻结和膨胀严重破坏样品结构,导致承载能力降低,这与凝结时间测试结果相一致。

2.4 XRD 测试

图 3(a) 和图 3(b) 分别为 G1 ~ G6 样品养护 7 d 和 28 d 的 XRD 测试图。通过分析不同龄期复合材料的水化产物和矿物组成可以看出,复合材料的水化产物主要为钙矾石、钙铝硅酸盐水合物、钠铝硅酸盐水合物、钙霞石、加藤石等,钙矾石、加藤石、钙霞石均属于不溶性化合物,这表明复合材料具有良好的耐水性^[14]。在复合材料水化早期,胶凝材料水化形成具有吸附能力和黏性的颗粒团凝胶,将磷石膏和赤泥吸附在一起,继续水化可形成较大的颗粒团结构^[15],在水泥凝胶的骨架作用下,赤泥溶解出硅酸根和铝酸根等活性阴离子,与磷石膏、水泥提供的



(b) 质量损失率

图 2 冻融循环后强度变化和质量损失率

Fig. 2 Strength change and mass loss rate after freeze-thaw cycle

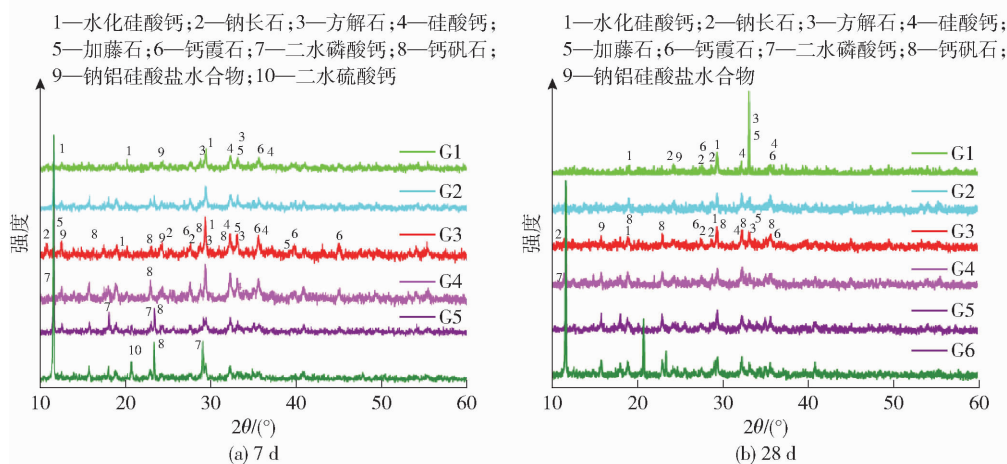
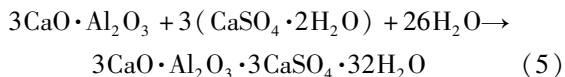
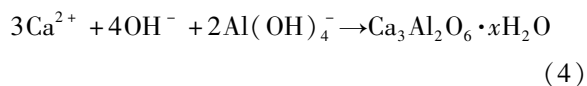
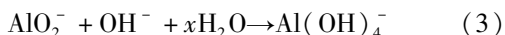
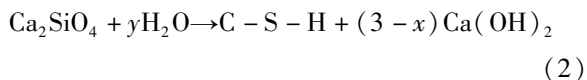
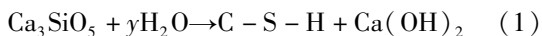


图3 复合材料养护7 d和28 d XRD图

Fig. 3 XRD spectrum of composite after curing for 7 days and 28 days

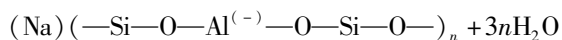
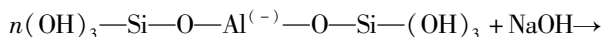
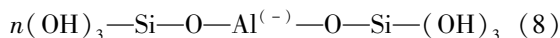
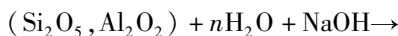
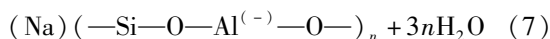
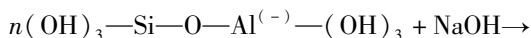
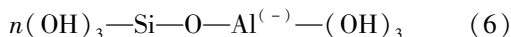
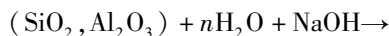
Ca^{2+} 反应,形成了硅酸钙、硅铝酸钙等(图3中 $30^\circ \sim 40^\circ$),这也就形成了早期强度。随着水化作用的进行,赤泥和胶凝材料继续提供 Al 和 Si,与系统中的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 发生反应,产生更多的凝胶产物以及钙矾石、钙霞石、加藤石等,增加复合材料密度,改善孔隙结构,提高材料强度。反应方程式见式(1)~(5)^[16-17]。



磷石膏的加入提供了足够的硫酸盐和钙,不仅加速水泥的水化,而且促进复合材料的火山灰效应^[18-19],生成了大量的钙矾石、钙铝硅酸盐水合物和钙霞石等化合物,增加了复合材料强度。由图3可以看出,G4~G6样品在 12° 出现了 $\text{CaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的单项峰,表明此时磷石膏开始出现积聚现象,性能逐渐下降,对复合材料产生不利影响,这与复合材料强度测试结果相一致。通过图3(a)和图3(b)的对比可知,随着养护时间的增加,复合材料形成了更多的钙矾石等不溶性矿物,胶凝材料的水化产物 Ca_3SiO_5 等随养护时间的增加对应峰的强度逐渐降低,表明有更多的水化产物生成,促进基质内致密结构的

形成。

图3中 28° 处有钠长石产生,表明复合材料有良好的钠固定能力,随着磷石膏添加量的增多,图中 28° 处显示峰的强度逐渐降低,这表明过量磷石膏的加入不仅会影响复合材料强度,而且不利于赤泥中钠的固定。拜耳法赤泥的矿物成分主要为硅铝酸盐,随着反应的进行,有大量 OH^- 溶出,当pH值升至一定程度时,溶液中的 Ca^{2+} 与活性Si和 Al_2O_3 发生化学反应,生成钙矾石、加藤石等;随着反应的进行, Ca^{2+} 浓度逐渐降低, SiO_4^{4-} 、 AlO_2^- 的浓度则因原料中铝硅酸盐的不断解聚而逐渐增大,钙矾石的生成受到了抑制,而多余的 SiO_4^{4-} 、 AlO_2^- 则与 Na^+ 反应生成铝硅酸盐物质钠长石^[20-21],这样就促进了钠的固化。而增加磷石膏的添加量, Ca^{2+} 浓度增大,反应又向生成钙矾石的方向进行,钠的固化反而受到了抑制。反应机理见式(6)~(9)^[9,22]。



2.5 SEM 和 EDS 分析

复合材料的 SEM 显微图和 EDS 分析如图 4 所示。图 4(c) 和图 4(f) 表明, 复合材料的水化产物组成元素主要有 Ca、Si、Al、S、O、Na 等, 这与 XRD 测试结果一致。如图 4(a) 所示, 5% 磷石膏的添加可促进胶凝材料及赤泥中活性物质发生水化反应, 生成细针状钙矾石, 有效细化了基体的内孔径, 使内部结构变得密集。图 4(b) 显示当磷石膏添量达到 10% 时, 钙矾石和 C—S—H 凝胶的数量增加, 并且钙矾石的结构发生改变, 逐渐由细针状转变为长棒状, 使

矿物结构更加致密^[23], 这与强度测试结果一致。如图 4(d) 和图 4(e) 所示, 随着磷石膏添量的继续增加, 基质内部产生了更粗、更宽的钙矾石柱状结构, 此时磷石膏富集, 形成了大量磷石膏的片状结构, 晶体之间间隙较大, 对复合材料强度产生负面影响。另外, 如图 4(b) 所示, 基质中形成的玻璃状晶体结构中有大量的钠被固定, 经 EDS 分析, 该晶体符合钠长石的元素组成, 表明复合材料有良好钠固定能力, 能极大降低因材料泛霜对环境的负面影响, 这与 XRD 分析结果相一致。

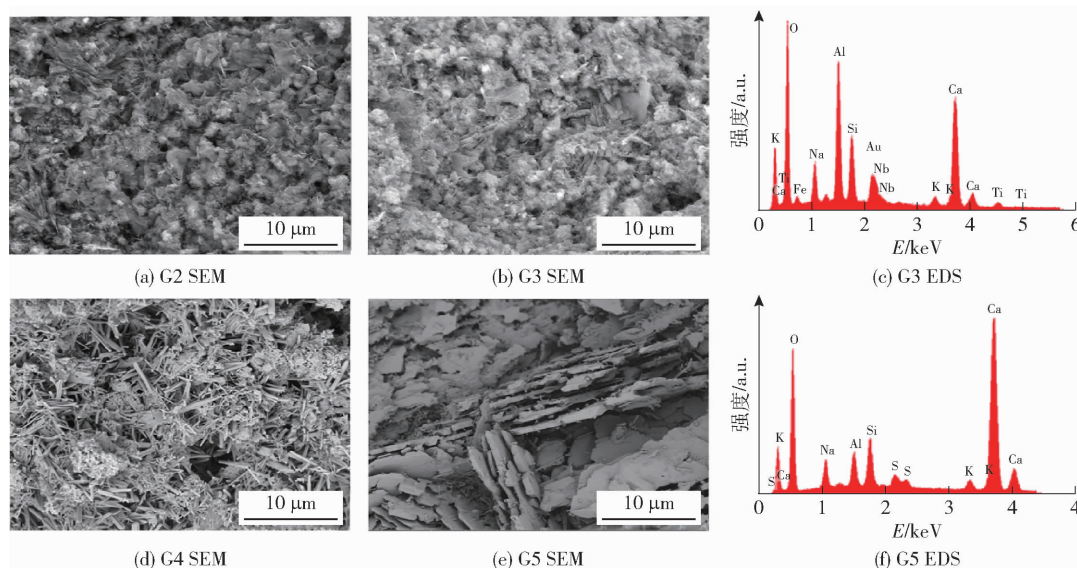
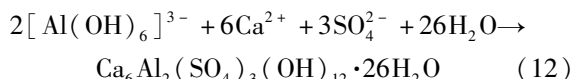
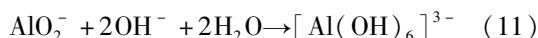
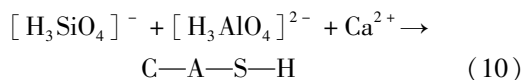


图 4 复合材料 SEM 图和 EDS 测试

Fig. 4 SEM images and EDS spectrum of the composite

2.6 FTIR 分析

采用 FTIR 分析方法对样品中分子基团的键行为进行分析, 通过分析不同波数下的吸收带, 可以分析鉴定分子基团^[24]。红外光谱的透光率可以反映水化产物的含量。不同养护龄期的复合材料的红外光谱见图 5。结合 XRD 图谱分析, 在 3 450 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于钙矾石 (AFt) 中的 Al—OH 基团的拉伸振动^[25]。1 110 cm⁻¹ 处的吸收峰与 S—O 的伸缩振动有关, 681 cm⁻¹ 处的吸收峰与 Si—O—Si 有关, 1 110 cm⁻¹ 和 681 cm⁻¹ 处的吸收峰相对减小, 表明 3 450 cm⁻¹ 处的 Al—OH 断裂, 形成八面体结构的 [Al(OH)₆]³⁻, 参与生成钙矾石。化学反应方程见式 (10) ~ (12)^[26]。



在 1 430 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 O—C—O 的振动, 这与复合材料形成的碳酸盐有关; 在 993 cm⁻¹ 处的吸收峰与 Si—O—Si 和 Si—O—Al 伸缩振动有关, 附近吸收峰较为尖锐, 这由于石灰的加入使得复合材料形成碱激发效应, 促进了反应活度, 提高了 [SiO₄]²⁻ 四面体结构的聚合度^[27]。在 872 cm⁻¹ 处的弱吸收带与 Si—OH 的弯曲振动有关, 620 cm⁻¹ 处的吸收带分别对应 Si—O—Si 的弯曲振动^[28], 随着水化年龄的延长, 872 cm⁻¹, 620 cm⁻¹ 吸收峰强度均有所降低, 表明原料中越来越多的硅化合物参与了 C—S—H 凝胶的形成。图 5(b) 显示, 样品 G1 ~ G6 在 3 450 cm⁻¹ 下的透射率分别为 37%、26%、24%、

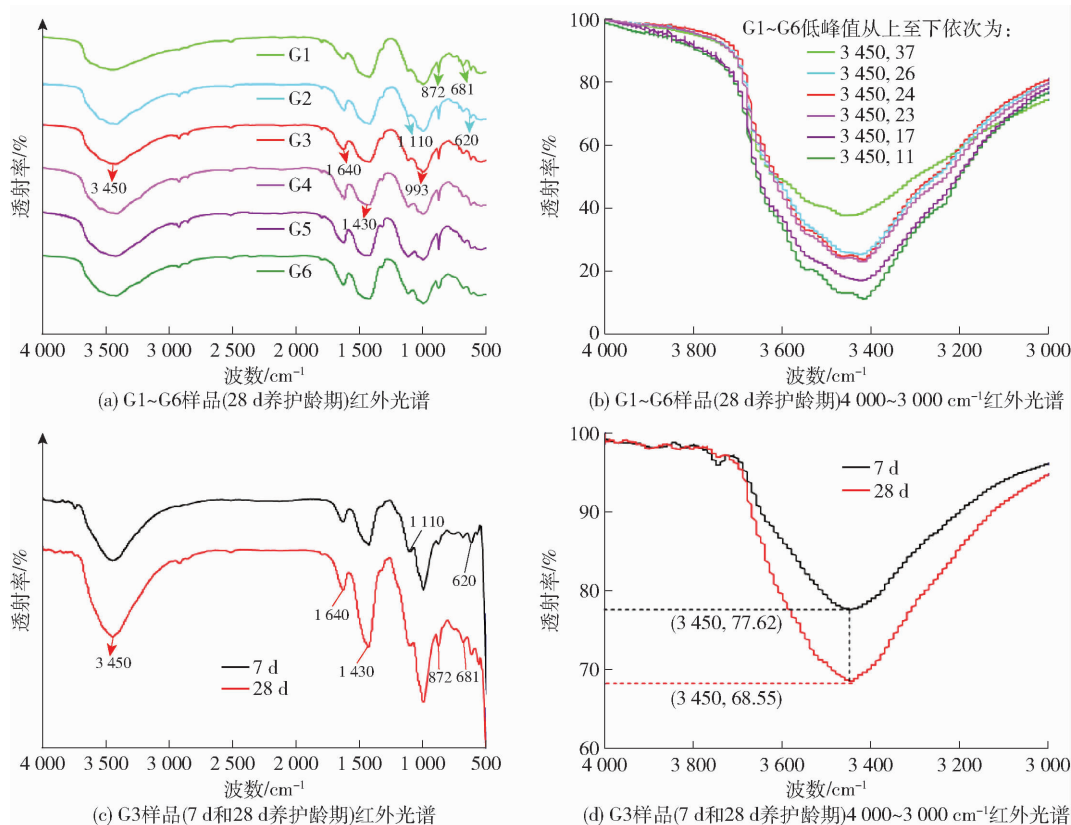


图5 复合材料红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of the composite material

23%、17%和11%,随着水化产物增加,红外光谱的透射率降低,这也就表明AFt的产生量随着磷石膏用量的增加而增加。图5(a)显示,在 993 cm^{-1} 和 872 cm^{-1} 处的峰值几乎相似,这反映了C—S—H凝胶产生的数量基本上不受影响。因此,可以推断,强度的差异与AFt的形成有关。图5(c)和图5(d)表明,对于不同养护龄期的样品,在相同位置的峰值吸收强度有很大的不同,这表明随着养护龄期的增加,基质中AFt等水化产物大量形成,这与XRD分析一致。

2.7 TG-DTG 分析

图6(a)是G1~G6的TG-DTG曲线,图6(b)是G1~G6样品在 $600\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ TG-DTG曲线。图6(c)是G3样品在不同养护龄期下的TG-DTG曲线,图6(d)是G3样品在 $40\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ TG-DTG曲线。表3为样品G3分别养护7 d和28 d时的TG-DTG曲线的质量损失率,表4为G1~G6养护28 d时TG-DTG曲线的质量损失率。结合XRD与FITR分析可知,在 $40\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的质量损失主要是C—S—H凝胶和钙矾石(AFt)中的游离水和结合水的

脱除。此时,7 d养护龄期质量损失为1.97%,28 d养护龄期质量损失为5.66%,表明在水化过程中,样品中产生了更多的C—S—H凝胶和钙矾石,水化产物的增加提高了复合材料结构的致密性,促进了复合材料强度的形成,这与7 d和28 d的抗压强度结果相对应。在 $200\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的质量损失与 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的脱除有关,由表3可以看出,随着养护龄期的增加,质量损失率下降,表明随着养护时间的延长, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 被不断消耗,产生了更多的水化产物^[29]。同时,由于少量硅酸盐分解生成C—S—H凝胶,在 $600\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的质量损失率增加,表明此时的水化产物增加。在 $40\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同样品中质量损失率增加,表明随着磷石膏添加量的增加,会生成较多的钙矾石(AFt), $200\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品G6的质量损失率最高,样品G1~G3质量损失率无较大变化,表明此时G4~G6样品中 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 已大量富集,与XRD分析结果相一致。在 $600\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度段,最大质量损失率对应的温度分别为 $737\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $759.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $776.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $758.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、

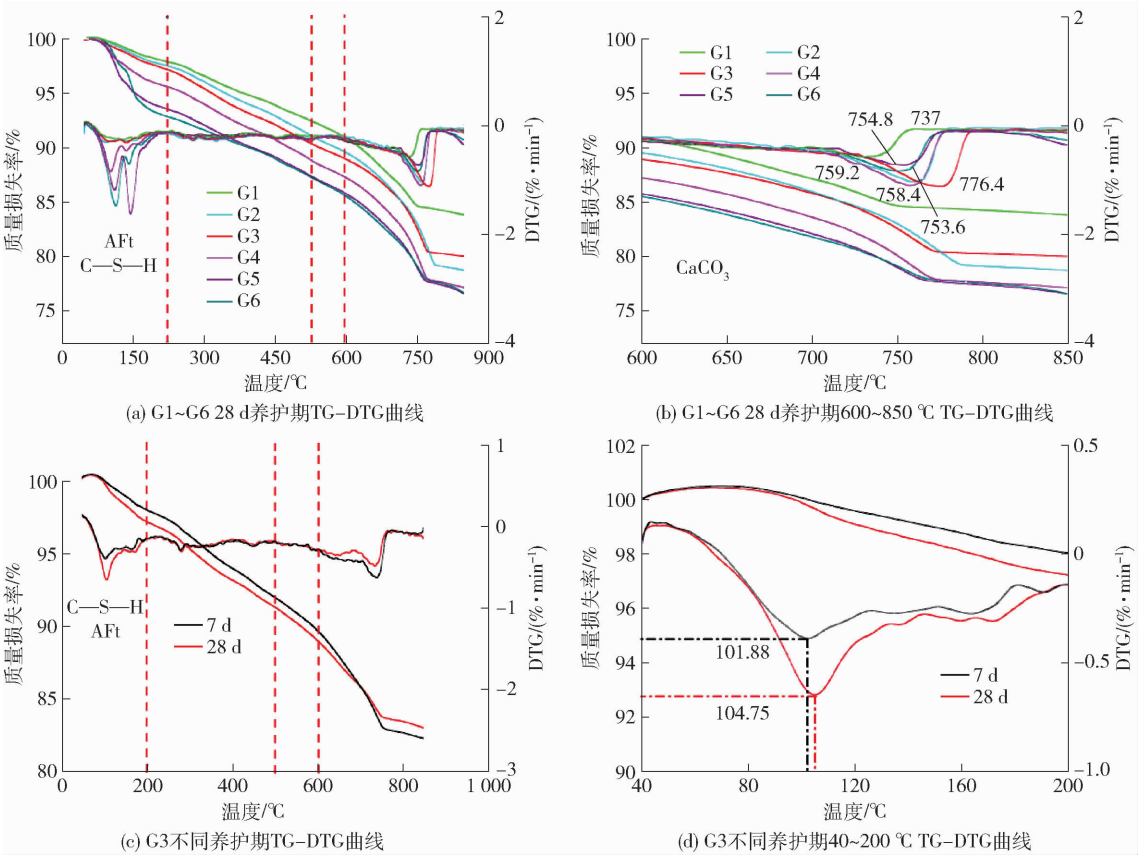


图 6 复合材料 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG curves of composite after curing for 28 d (a , b) and sample G3 after curing for 7 d and 28 d (c , d)

754.8 °C、753.6 °C,此时 G3 样品所需温度最高,表明 G3 样品的内部结构更加紧密。上述分析表明,加入适量的磷石膏,可产生适量 AFt,有效填充基质内部结构,提高了结合水最大质量损失率对应的温度^[30];磷石膏添加量过多,不仅会造成 CaSO₄·2H₂O 富集,影响基质的致密性,而且会产生过量的AFt,破坏内部结构,降低了结合水最大质量损失率对应的温度。该结论与 XRD 和 FITR 分析结果相一致。

表 3 样品 G3 养护 7 d 和 28 d 在不同温度范围内的质量变化

养护龄期	质量损失/%		
	40 ~ 200 °C	250 ~ 500 °C	600 ~ 850 °C
7 d	1.97	6.03	6.04
28 d	5.66	4.22	9.96

表 4 G1 ~ G6 养护 28 d 在不同温度范围内的质量变化

Table 4 Mass variation of G1 ~ G6 after curing for 28 d in different temperature ranges

样品	质量损失/%		
	40 ~ 200 °C	200 ~ 500 °C	600 ~ 850 °C
G1	4.34	3.44	7.96
G2	5.47	3.86	8.99
G3	5.66	4.22	9.96
G4	6.72	5.28	9.44
G5	4.72	5.18	9.32
G6	4.9	6.37	9.49

2.8 ICP-OES 检测

对拜耳法赤泥及 G3 样品配比组成的复合材料进行浸出试验,利用 ICP-OES 对浸出液进行检测,与Ⅲ类地下水重金属元素限值进行对比,结果如表 5 所示。数据表明,复合材料对赤泥中的重金属

元素浸出有明显的抑制作用,其中钼、硒、钒等元素的浸出率相较于赤泥分别降低了 100%、100%、69%,这表明合适配比的复合材料对赤泥中的有害物质具有良好的固化稳定效果。

表 5 复合材料重金属浸出测试结果
Table 5 Composite heavy metal leaching test results

成分	Ⅲ类地下水 排放标准	拜耳法赤泥	mg/L
			G3 配比组成 复合材料
镉	≤0.01	0.004	0.004 3
铜	≤1	0.01	—
锌	≤1	0.01	0.097 7
铍	≤0.000 2	0.001	—
钡	≤1	0.11	0.071 5
镍	≤0.05	0.02	0.011 6
砷	≤0.05	0.01	—
钴	≤0.05	0.7	0.000 6
硒	≤0.05	0.34	—
钼	≤0.1	0.12	—
锑	—	0.01	—
钒	—	0.45	0.140 7
锰	≤0.1	0.000 1	—
铬	—	0.41	0.185 8

3 结论

本文利用赤泥和磷石膏协同作用制备复合材料砂浆,得出以下结论。

1)添加适量的磷石膏可以提高复合材料机械性能,当磷石膏掺量为总掺量的 10% 时,7 d 抗压强度为 14.97 MPa,抗折强度为 2.7 MPa,28 d 抗压强度为 15.2 MPa,抗折强度为 4.6 MPa。添加量超过 10% 则会对性能产生负面影响,抗压强度会逐渐下降。

2) XRD、SEM、FTIR 和 TG 等检测结果表明,磷石膏的加入量为 10% 时可以有效填充复合材料基质内部结构,促进复合材料性能的提升,而磷石膏掺加过量则会导致复合材料内部结构疏松,孔隙增大。

3)赤泥-磷石膏复合材料可以对赤泥中的钠元素以及其他重金属元素进行很好的固定,可以抑制赤泥泛霜、泛碱,降低了复合材料对环境的损害。

[参考文献]

[1] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 187–199.

[2] 张毅,莫皓然. 赤泥脱碱技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2): 26–29,33.

ZHANG Yi, MO Haoran. Research progress of red mud dealkalization technology [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2): 26–29,33.

[3] 马琳,庄泽峰. 赤泥路基中危害成分的浸出与迁移[J]. 化工环保, 2021, 246(6):745–749.

MA Lin, ZHUANG Zefeng. Leaching and migration of hazardous components in red mud roadbed[J]. Chemical Environmental Protection, 2021, 246 (6): 745–749.

[4] 顾明明,栗伟. Al₂O₃赤泥综合利用关键技术与推广应用研究[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(2): 49–53.

GU Mingming, LI Wei. Research on key technologies and promotion and application of comprehensive utilization of Al₂O₃ red mud [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(2): 49–53.

[5] 高璐阳,陈宏坤,王怀利,等. 工业副产磷石膏大宗利用清洁生产[J]. 现代化工, 2018, 385(11):18–19.

GAO Luyang, CHEN Hongkun, WANG Huaili, etc. Cleaner production technology for mass utilization of industrial by-product phosphogypsum [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 385(11): 18–19.

[6] 蒋建亚,张苏花,付旭东,等. 磷化工废渣磷石膏的特性及其资源化利用[J]. 山西建筑,2021, 47, (5):1–4.

JIANG Jianya, ZHANG Suhua, FU Xudong, etc. The characteristics of phosphogypsum and its resource utilization[J]. Shanxi Architecture, 2021, 47(5):1–4.

[7] 冯芝勇,邱远鹏,曹汝俊,等. 硫化沉砷-石膏中和工艺处理铜冶炼废酸污水的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 75–78.

FENG Zhiyong, QIU Yuanpeng, CAO Rujun, et al. Production practice of treating waste acid wastewater from copper smelting by sulfuration arsenic precipitation-gypsum neutralization process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(3): 75–78.

[8] LI Z, LIU X, LI Y, et al. Effects of sulfate on the mechanical performances and hydration characteristics of red mud based non-burnt brick [J]. Construction and Building Materials, 2020, 262(5):120722.

[9] 孙兆云. 拜耳法赤泥填筑路基的工程技术与环境的影响研究[D]. 济南:山东大学, 2017.

SUN Zhaoyun. Research on engineering technology and environmental impact of Bayer red mud filling subgrade [D]. Jinan: Shandong University, 2017.

[10] CHO Bongsuk, CHOI Hyeonggil. Physical and chemical properties of concrete using GGBFS-KR slag-gypsum binder[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123:436–443.

[11] TEMUJIN J, MINJIGMAA A, RICKARD W, et al. Fly ash

- based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3): 748-752.
- [12] SALIH W T, YU W, DONG X, et al. Study on stress-strain-resistivity and microscopic mechanism of red mud waste modified by desulphurization gypsum-fly ash under drying-wetting cycles[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 249(7): 118772.
- [13] 任根宽. 用改性赤泥为原料制备水泥[J]. *化工环保*, 2008, 28(6): 526-530.
- REN Genkuan. Preparation of cement from modified red mud[J]. *Chemical Environmental Protection*, 2008, 28(6): 526-530.
- [14] LIU Z, ZHOU Y, KONG F L, et al. Microstructure and properties of alkali-activated blast furnace slag based geopolymer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(6): 1830-1834.
- [15] ZHANG Y G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 37(1): 108-118.
- [16] JIMONEZ A, PRIETO M. Thermal stability of ettringite exposed to atmosphere: implications for the uptake of harmful ions by cement[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 7957-7964.
- [17] WANG Yaguang, HAN Fenglan, MU Jingqiu. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160: 818-827.
- [18] ZHANG G, HE J, GAMBRELL R P. Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers[J]. *Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board*, 2010, 2167(1): 1-9.
- [19] ABDULLAH A. The effect of various chemical activators on pozzolanic reactivity: A review[J]. *Scientific Research and Essays*, 2012, 7(7): 719-729.
- [20] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X M. Durability and microstructure analysis of the road base material prepared from red mud and flue gas desulfurization fly ash[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2020, 27(4): 555-568.
- [21] LIU X, ZHAO X, YIN H, et al. Intermediate-calcium based cementitious materials prepared by MSWI fly ash and other solid wastes: hydration characteristics and heavy metals solidification behavior[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349(5): 262-271.
- [22] LI Y, LIU X, LI Z, et al. Preparation, characterization and application of red mud, fly ash and desulfurized gypsum based eco-friendly road base materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 284(12): 124777.
- [23] LECOMTE I, HENRIST C, LIÉGEOIS M, et al. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 26(16): 3789-3797.
- [24] 张莹, 杨曙明. FTIR 在物质结构分析方面的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(1): 54-57.
- ZHANG Ying, YANG Shuming. Research progress of FTIR in material structure analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(1): 54-57.
- [25] ZHANG N, LI H X. Hydration characteristics and environmental friendly performance of a cementitious material composed of calcium silicate slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 306: 67-76.
- [26] OU Xiaoduo, CHEN Shengjin, JIANG Jie, et al. Analysis of engineering characteristics and microscopic mechanism of red mud-bauxite tailings mud foam light soil[J]. *Materials*, 2022, 15(5): 1782-1782.
- [27] DUXSON P, MALLICOAT S W, LUKEY G C, et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers[J]. *Colloids & Surfaces A*, 2007, 292(1): 8-20.
- [28] GRUSKOVNJAK A, LOTHENBACH B, WINNEFELD F, et al. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement[J]. *Cement & Concrete Research*, 2008, 38(7): 983-992.
- [29] WINNEFELD F, GRUSKOVNJAK A, FIGI R, et al. Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches[J]. *Advances in Cement Research*, 2011, 23(6): 265-275.
- [30] RAZAK H A, NAGANATHAN S, HAMID S. Performance appraisal of industrial waste incineration bottom ash as controlled low-strength material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 862-867.

Effect of phosphogypsum addition on properties of red mud-phosphogypsum composites

ZHANG Jiangang^{1,2}, HUANG Zhiwei³, SU Xiangdong^{1,2}, CHEN Ye³, LI Haijia³, LI Wei⁴

(1. Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550031, China;

2. Guizhou Key Laboratory of Light Metal Material Preparation Technology, Guiyang 550031, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

4. Guizhou Zhenghe Tianzhu Technology Co., Ltd., Guiyang 551400, China)

Abstract: In order to promote the resource utilization of red mud and phosphogypsum industrial solid wastes, the paper uses red mud, phosphogypsum and cementing materials (including cement, steel slag and ore slag) as raw

materials to prepare composite mortar. The effect of the amount of phosphogypsum added on the phenochemical properties of the composite material was investigated. The tests showed that when the red mud dosage was 70wt% , phosphogypsum dosage was 10wt% , the 7 d and 28 d compression strength of the composite were 14.97 MPa and 15.2 MPa, respectively. By the characterization and analysis of the mineral structure and micromorphology of the composite materials by XRD, SEM-EDS, TG and FTIR, it showed that the addition of an appropriate amount of phosphogypsum could effectively fill the internal structure of the composite material and improve the mechanical properties; the addition of excessive phosphogypsum could cause formation of a large amount of ettringite, thus increasing the internal aperture of the composite, at the same time, the large enrichment of components(P and F) in phosphogypsum will reduce the mechanical properties of composite materials; the composite material could fix sodium element in the red mud through properly proportioning. The leaching test of composite materials by ICP-OES showed that the concentration of heavy metal elements in the composite leaching liquid met the III groundwater discharge standard and could be used for engineering applications.

Key words: red mud; composite; leaching; phosphogypsum; ettringite; cementing material; sodium fixation; compression strength; concentration of heavy metal elements



2022 年我国有色金属工业平稳向好 2023 年 10 种有色金属产量有望突破 7 000 万 t

总体看,2022 年,我国有色金属工业运行呈现出平稳向好的态势,体现在以下 5 个方面。

一是有色金属工业生产稳中有升。

二是固定资产投资实现两位数增幅。

三是铜铝矿山原料进口及铝材出口创历史新高。

四是国内现货市场铜铝铅锌等主要有色金属价格基本运行在合理区间。

五是规上有色金属企业实现利润 3 315 亿元。

对 2023 年有色金属工业主要指标判断如下:

一是有色金属工业生产总体仍会保持平稳运行,10 种常用有色金属产量增幅在 3.5% 左右,有望突破 7 000 万 t;工业增加值增速在 4.5% 左右。

二是有色金属行业固定资产投资有望保持较快增长,增幅保持在 5% ~ 10%。

三是有色金属产品进出口保持增长,铜铝等矿山原料进口有望保持稳定或略有增加,但铝材出口增幅减缓是大概率事件。

四是预计有色金属价格走势各金属品种间将会有所分化,部分金属品种受能源成本支撑价格将以宽幅震荡为主基调,部分金属价格或将出现高位回调。从总体看,2023 年有色金属价格或呈稳中有降的趋势。

五是主要有色金属品种价格回调、能源等原材料成本上升,单位产品盈利能力收窄。预计 2023 年规上有色金属工业企业全年实现利润在 3 000 亿元左右。

(资料来源:中国有色金属报)