

文章编号:1674-2869(2013)05-0061-06

磷石膏/聚丙烯复合材料制备

张 晖¹, 马玉莹², 苏亚兰², 薛 俊², 曹 宏^{2,3}

(1. 云南磷化集团有限公司科技处, 云南 昆明 650113; 2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 3. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要:为了将磷石膏资源化利用, 将 40 ℃ 下烘干处理的磷石膏与聚丙烯颗粒混合后, 再添加少量液体石蜡, 经过热压成型制备了磷石膏/聚丙烯复合材料。在所制备复合材料中磷石膏至少占 50% 以上, 增大了磷石膏的消耗量; 并且在材料制备工艺中磷石膏预处理方法简单易行, 增加了整个制备工艺的可行性。结果表明, 磷石膏/聚丙烯复合材料密度随原料中磷石膏掺量增加而增大, 磷石膏掺量为 50% 时, 视密度每立方厘米 1.089 克; 磷石膏掺量为 80% 时, 视密度每立方厘米 1.405 克。磷石膏/聚丙烯复合材料的弯曲强度随着磷石膏掺量增加而增大, 磷石膏掺量为 80% 时弯曲强度可达 14.3 MPa。但所制备磷石膏/聚丙烯复合材料样品的脆性较大, 拉伸强度较低, 与磷石膏的掺量无明显的相关性, 磷石膏掺量为 70% 时拉伸强度 1.7 MPa, 适用于要求塑性变形小的场合。所制备复合材料还有另一显著特点是耐水性很好, 无论原料配比如何其软化系数均在 1.0 以上, 从而克服了一般石膏制品耐水性差的缺点。最佳成型制度为成型温度 160 ℃, 成型压力 15 MPa。

关键词:磷石膏; 复合材料; 弯曲强度; 耐水性

中图分类号: TQ177.3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.05.013

0 引 言

磷酸生产的最普遍工艺是湿法, 磷石膏是该方法必会产生的固体废渣。磷石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 杂质中含有 P、F 等, 会对环境造成污染, 2010 年国家环保总局已将其定性为危险固体废弃物。理论上讲, 每生产 1 t 磷酸会产生约 3 t 的磷石膏, 实际生产中的产出量更大, 巨量磷石膏的堆存和排放已对环境造成严重影响^[1]。围绕磷石膏的资源化利用人们已开展广泛研究, 在水泥生产中替代天然石膏作为调凝剂^[2]、煅烧后用于纸面石膏板、纤维石膏板、石膏空心板条和石膏砌块等建材制品的制造^[3-8] 已开始工业化实践。但更多的仍处于研究阶段, 如作为土壤改良稳定剂^[9-10]、作为筑路材料用于道路工程^[11-15], 不经煅烧处理与其它胶凝材料一起制备建筑材料^[16-19] 等。将磷石膏与有机物复合制成复合材料的研究很少, 而从理论上讲这种复合有可能克服磷石膏耐水性差的缺点, 从而获得质量轻、强度高、具有一定保温隔热效果的板材。本文采用热压成型工艺获得了磷石膏/聚丙烯复合板材, 探讨了原料配比、成型温度、压力对板材强度及耐水性的影响。

1 实 验

1.1 原料

磷石膏(PG): 取自云南云天化集团磷石膏堆场, 对磷石膏烘干样品进行了物相分析(Rigaku D/Max-PB)和放射性检测。从磷石膏的 X 射线衍射分析结果看(图 1), 样品中除石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)外, 还含有少量石英、方解石和微斜长石, 这些矿物都可以作为填料加入到高分子材料中, 而不会产生不良化学反应。放射性检测结果为: 放

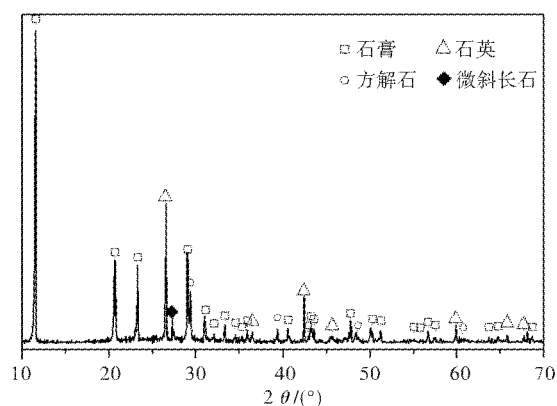


图1 磷石膏 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of the sample of phosphogypsum

收稿日期: 2013-01-03

作者简介: 张 晖(1970-), 男, 云南昆明人, 工程师, 研究方向: 磷化工。

射性符合 GB6566-2010 中建筑主体材料要求,其使用不受限制。

聚丙烯(PP):上海金树树脂粉末有限公司生产,白色粉末状,粒度 0.25~0.30 mm。

液体石蜡:天津博迪化工有限公司生产,CA 级。

1.2 试验步骤

样品制备的工艺流程如图 2 所示:首先,将磷石膏于 40 ℃干燥 24 h;然后按照一定配比称取磷石膏、聚丙烯,将二者倒入搅拌机混合均匀;为了获得均匀混合效果和便于成型,在混合时滴加少量液体石蜡。将混合均匀的物料装入置于热压成型机上的钢模中、铺平加热至设定温度,然后保温保压 0.5 h;泄压后自然冷却至室温,脱模就得到了进行后续测试的样品。样品抗弯强度和抗拉强度测试分别参照《GB/T 9341-2008 塑料弯曲性能的测定》、《GB/T 1040.2-2006 塑料拉伸性能试验方法》进行。样品视密度系指其质量与体积之比,为防止样品吸水在样品脱模后即进行称重。吸水率 w 按照式(1)计算,耐水性用软化系数 K 表示,按照(2)式计算。

$$w = \frac{m_w - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$K = \frac{\sigma_w}{\sigma} \quad (2)$$

式(1)(2)中, m_w 为将试样在水中浸泡 24 h 后取出抹干称得的重量, g; m_0 为试样初始重量, g; σ_w 为在水中浸泡 24 h 取出抹干后测试的强度, MPa; σ 为未浸泡水的同组样品之强度。一般认为建材制品 $K \geq 0.85$ 时可视为耐水良好。文中所有测试值均为 6 块以上样品测试结果的平均值,并给出了标准偏差。

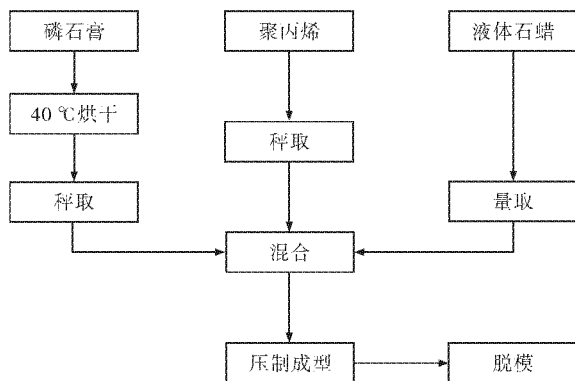


图 2 实验工艺流程图

Fig. 2 The process flow diagram of the experiment

2 结果与讨论

2.1 磷石膏掺量与成型压力对视密度的影响

视密度是影响材料利用的一项重要指标,图 3 给出了原料中磷石膏掺量(PG)以及成型压力对所制备复合材料视密度 d 的影响,样品制备温度为 150 ℃。从图 3 可以看出,随着原料中磷石膏掺量增加,所制备复合材料的视密度增大。以 15 MPa 压力成型的样品为例,原料中磷石膏占 50% 时, $d = 1.089 \text{ g/cm}^3$; 磷石膏占 80% 时, $d = 1.405 \text{ g/cm}^3$ 。目前市面上大多数塑料建筑模板,其平均视密度 1.6 g/cm^3 。相比之下,所制备的磷石膏/聚丙烯复合材料密度较小,相对于其它建筑材料也算具有质轻的特点。将所测试的视密度对磷石膏掺量进行线性回归,发现具有很好的线性相关性 ($R^2 = 0.96$)。

$$d = 0.5411 + 0.01056 \times PG \quad (3)$$

式(3)中: d 为样品密度, g/cm^3 ; PG 为原料中磷石膏的掺量,质量分数, %。由此说明磷石膏/聚丙烯复合材料视密度主要取决于其原料配比,可以通过调节原料中磷石膏掺量来实现视密度调控,以满足不同需求。从图 3 还可以看到,配比相同时 15 MPa 成型的样品其视密度大于 10 MPa 成型的样品。这是一个很自然的结果,因为压力越大密实程度越高,视密度也就越大。从图 3 还可看出,样品中磷石膏掺量越高,成型压力对视密度的影响越大。这是由于聚丙烯在成型温度下具有较高流动性,因而呈致密状态。而组成磷石膏的无机物颗粒流动性差,颗粒间的孔隙随压力增大而减小,因此磷石膏越多压力导致的视密度差异也就越大。

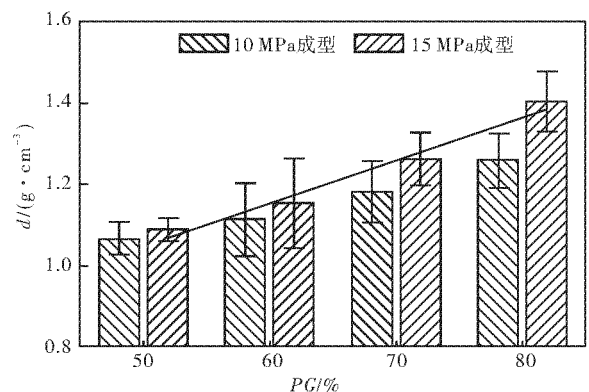


图 3 不同磷石膏掺量和成型压力下所制备样品的视密度

Fig. 3 The sample apparent density at different content of phosphogypsum and mold pressure

2.2 磷石膏掺量对强度和耐水性的影响

图4给出了不同原料配比所制备样品的弯曲强度(σ)和拉伸强度(τ)。样品的制备条件均为成型压力15 MPa、成型温度150 °C,PP为聚丙烯掺量。从图4可以看到,随着磷石膏掺量增加样品的弯曲强度总体呈上升趋势,磷石膏掺量50%时, $\sigma=8.3$ MPa;磷石膏掺量80%时, $\sigma=14.3$ MPa。但在测试中发现,随着磷石膏掺量增加样品脆性

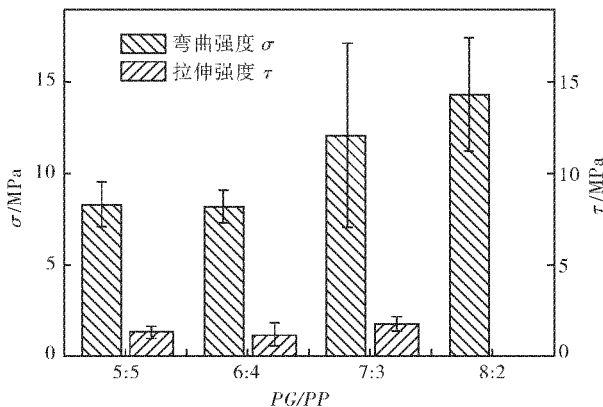


图4 不同磷石膏、聚丙烯比例样品的强度

Fig. 4 Strength of sample with different PG and PP contents

明显增大。在磷石膏掺量为60%及以前,样品会出现明显弯曲,然后才会破裂,磷石膏掺量继续增大,样品不再有显著的塑性变形。因此为了满足不同的应用场合,应当选择适当的磷石膏掺量。比如将所制备磷石膏/聚丙烯复合材料用作建筑模板时,应当保证其有一定的塑性变形能力。此时,应当添加较多的聚丙烯,也就是说,磷石膏在其中仅仅起着填料的作用。但是如果用作轻质建筑材料(墙板或天花板)则可以添加更多的磷石膏,这样可以更多地消耗磷石膏,大大降低成本,增大环境效益。从图4中测试数据的离散性看,随着磷石膏掺量增加弯曲强度测试值的标准偏差增大,说明磷石膏含量增大样品均匀程度下降。也即是聚丙烯在复合材料中起着主要的粘结作用,含量减少后在热压成型条件下,混合均匀度下降,因而强度数值更加离散。由此可以推断,如果大批量制备磷石膏/聚丙烯复合材料应该采取热混,在高于聚丙烯软化点温度下混合,然后再挤压或热压成型。从图4中样品拉伸强度数据看,磷石膏/聚丙烯复合材料的拉伸强度(τ)较低, $\tau_{\max}=1.7$ MPa, $\tau_{\min}=1.2$ MPa,而且与磷石膏掺量之间没有明显的相关性。磷石膏掺量为80%的样品,由于脆性很大在测试过程中样品全已破碎,未能得到拉伸强度数据。这再次说明,这种复合材料更适合用于要求塑性变形小的场合。

图5给出了不同配比样品的吸水率和软化系数,样品制备条件为:成型压力15 MPa,成型温度150 °C。从测试数据看,随着磷石膏掺量增加吸水率增大:PG=50%时,吸水率3.13%;PG=80%时,吸水率4.37%。从吸水率的数值看,磷石膏/聚丙烯复合材料的吸水率远低于一般石膏制品,甚至低于多数日用陶瓷。其原因可能有二:一是磷石膏/聚丙烯复合材料中,磷石膏被疏水聚丙烯包裹,使整个材料的持水能力显著降低。当样品从浸泡水中取出抹干时,大多数吸附在孔里的水已被抹掉,而余下的则是进入了石膏的结晶水。作此推断的理由在于:从图1可以看到磷石膏的主要物相为石膏,在150 °C时石膏会脱水,产物中会有半水石膏、Ⅲ型硬石膏和其它硬石膏^[20]。半水石膏和Ⅲ型硬石膏遇水都会水化,但其它硬石膏则不再容易水化。第二,所制备样品中存在大量闭孔,因此吸水率低;其理由在于:原料磷石膏的密度为2.334 g/cm³,聚丙烯密度为0.897 g/cm³,如果假定热压过程成型中磷石膏密度不变,可计算出磷石膏掺量为50%、80%时复合材料的理论密度分别为:1.616 g/cm³和2.047 g/cm³。显然,计算密度远高于实验得到的实际视密度,说明复合材料中存在大量孔隙。并可计算出孔隙率分别为32.6%和31.4%。如果考虑150 °C磷石膏会脱水生成半水石膏和硬石膏,其密度更大,那么实际材料的孔隙率将更高。但实际吸水率却很低,由此可以推断大量孔隙可能是闭孔。也可由此推断磷石膏/聚丙烯复合材料会具有良好的隔热保温性能。其视密度又较小,因此比较适合用作隔热保温建筑材料。从图5中软化系数K的测试结果看,所有样品的K均大于1.0,也就是说样品经过24 h浸泡后其弯曲强度不仅没有下降,而且有所增长,这与其它石膏制品极为不同。其根本原因在于热压成型过程中,生成了部分半水石膏或Ⅲ型硬石膏,它们在浸泡水的过程中水化形成石膏,这正是一般石膏制品产生强度的机制。换言之,制备过程中生成了可水化的产物使其在第一次浸水时耐水性极好。那么二次浸水以及长期耐水性又将如何呢?尽管没有做进一步的试验,但从已有数据推测其耐水性仍然会不错。如前所述,所制备复合材料吸水率很小,这是其耐水性的主要保障;再者,各种能够发生水化反应的CaSO₄及其含水化合物的水化时间都没有超过100 min的^[20],经过24 h浸泡仍然没有水化那么可以推断后期也不再会显著水化和软化,因此其后期耐水性也就得到了保证。从图5看磷石膏掺量不同,软化系数K不同,

在磷石膏掺量 60% 时出现 K_{\max} , 磷石膏掺量继续增大 K 值减小, 也既是耐水性降低. 这可能是聚丙烯对磷石膏颗粒裹覆程度与可水化产物数量相互制约达到平衡的结果.

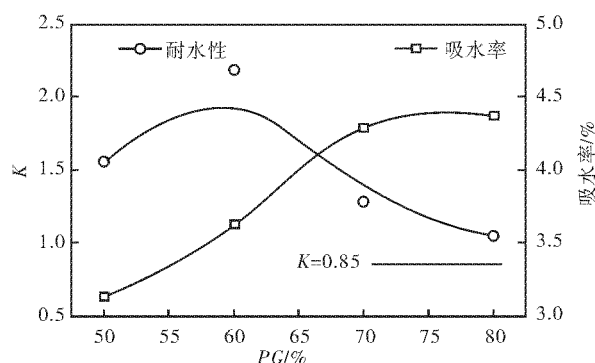


图 5 磷石膏掺量对样品软化系数的影响

Fig. 5 Effect of different PG contents on samples softening coefficient

2.3 成型制度对弯曲强度的影响

成型制度包括成型压力和温度, 图 6 给出了成型温度、成型压力与样品弯曲强度的关系, 样品配比均为 $PG:PP=50:50$. 从成型压力看, 当

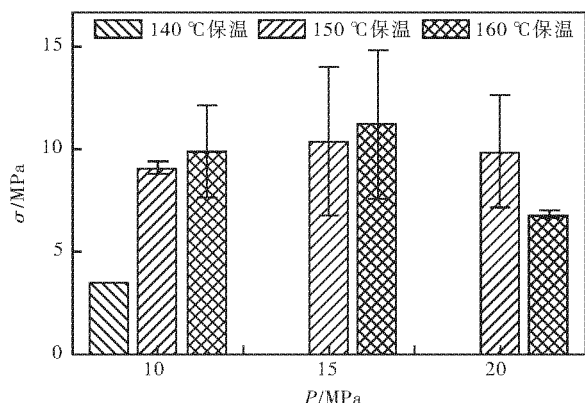


图 6 不同成型温度和压力所制备样品的抗折强度

Fig. 6 The samples flexural strength at different mold temperatures and pressure

型温度一致时, 15 MPa 压力下成型的样品强度最高, 低于或高于此压力所制备样品的弯曲强度都有所下降. 导致这一结果的原因可能是压力过小不能使无机物颗粒密实, 压力过高又会使聚丙烯挤出, 颗粒间粘结程度降低, 只有压力适中才能达到二者均衡, 此时压制的试样强度最高. 从成型温度看, 140 °C 保温条件下仅 10 MPa 压力下成型的 2 件样品测得了弯曲强度数据, 其它压力下都未能得到完整试样, 未能测得强度数据. 也就是说, 尽管聚丙烯的维卡软化温度为 140 °C, 但实际上在这一温度并不能获得磷石膏/聚丙烯复合材料. 对于其它成型温度, 当成型压力小于等于 15 MPa 时, 160 °C 成型的试样弯曲强度大; 当成型压力为

20 MPa 时, 160 °C 成型的试样弯曲强度低. 其原因与聚丙烯高温下更加易于流动有关. 当成型温度为 160 °C、成型压力为 20 MPa 时聚丙烯发生了流动, 不再均匀包裹无机物颗粒, 导致颗粒间粘结力下降, 因而强度降低.

3 结 语

a. 将质量分数 $\geq 50\%$ 的磷石膏与聚丙烯混合在 ≥ 150 °C 温度, 以 ≥ 10 MPa 的压力热压成型获得了磷石膏/聚丙烯复合材料. 该复合材料具有轻质保温的性能, 从而为磷石膏的应用提供了一个可行方案. 如果以回收聚丙烯或其它回收热塑性树脂与磷石膏复合还可起到废物利用和降低成本的作用;

b. 随着磷石膏掺量增大, 弯曲强度增大, 但脆性也显著增大. 因此针对不同应用应采取不同配比;

c. 磷石膏/聚丙烯复合材料具有很好的耐水性, 从而克服了石膏制品耐水性差的缺点, 为其在有水环境中的应用奠定了基础;

d. 综合考虑各种性能指标后确定最佳成型制度为成型温度 160 °C, 成型压力 15 MPa.

致谢

本研究工作得到了国家磷资源开发利用工程技术研究中心开放基金资助, 在此表示感谢.

参考文献:

- [1] Hanan T, Mohamed C, Félix A L, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8):2377-2386.
- [2] Potgieter J H, Potgieter S S, Mc Crindle R I, et al. An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South African phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(8):1223-1227.
- [3] 魏大鹏, 陈前林, 金沙, 等. 磷石膏的工业应用及研究进展 [J]. 贵州化工, 2009, 34(05):22-25.
Wei Dapeng, Chen Qianlin, Jin Sha, et al. Research of phosphogypsum produce sulfur dioxide and calcium carbide [J]. Guizhou Chemical Industry, 2009, 34(5):22-25. (in Chinese)
- [4] 李春洪, 秦钢, 霍冀川. 磷石膏的工业资源化利用进展 [J]. 四川建材, 2011, 37(3):1-4.
LI Chunhong, QIN Gang, HUO Jichuan. Industrial Resource Recycling Progress of Phosphogypsum [J].

- Sichuan Building Materials, 2011, 37 (3): 1-4. (in Chinese)
- [5] Kumar Sunil. Fly ash-lime-phosphogypsum hollow blocks for walls and partitions [J]. Building and Environment, 2003, 38(2):291-295.
- [6] 林倩,吴红,曹建新,等. 浇注成型法制磷石膏轻质墙体砖的研究 [J]. 贵州工业大学学报:自然科学版, 2006,35(4):42-45.
- LIN Qian, WU Hong, CAO Jianxin, et al. Study on the Casting Moulding Preparing Phosphogypsum Lightweight Wall-Bricks [J]. Journal of Guizhou University of Technology(Natural Science Edition), 2006,35(4):42-45. (in Chinese)
- [7] 石宏,张健,石伟. 磷石膏空心隔墙板的研究 [J]. 墙材革新与建筑节能, 2007,(10):24-26.
- SHI Hong, ZHANG Jian, SHI Wen. Research on hollow phosphorus gypsum board[J]. Wall Materials Innovation & Energy Saving in Buildings, 2007(10): 24-26. (in Chinese)
- [8] Min Yang, Jueshi Qian, Ying Pang. Activation of fly ash-lime systems using calcined phosphogypsum [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22 (5):1004-1008.
- [9] Rusch Kelly A, Guo Tingzong, Seals Roger K. Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: assessment of the potential for marine applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93(2):167-186.
- [10] Degirmenci Nurhayat, Okucu Arzu, Turabi Ayse. Application of phosphogypsum in soil stabilization [J]. Building and Environment, 2007, 42 (9): 3393-3398.
- [11] Shen W, Zhou M, Zhao Q. Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(7): 1480-1485.
- [12] 徐雪源,徐玉中,陈桂松,等. 磷石膏-粉煤灰-石灰-粘土混合料的干缩试验研究 [J]. 中南公路工程, 2006,31(4):113-115.
- XU Xueyuan, XU Yuzhong, CHEN Guisong, et al. Testing Study on the Dry Shrinkage Property of Mixtures of Phosphogypsum-fly Ash-lime-clay[J]. Journal of Central South Highway Engineering, 2006,31(4):113-115. (in Chinese)
- [13] 吴开权,卢勇,张军,等. 废磷石膏改性二灰碎石基层的探讨 [J]. 筑路机械与施工机械化, 2007(11): 56-58.
- WU Kaiquan, LU Yong, ZHANG Jun, et al. Discussion on Lime and Flyash Macadam Base Modified with Waste Ardealite [J]. Road Machinery & Construction Mechanization, 2007 (11):56-58. (in Chinese)
- [14] 范英儒,黄煜斌,唐建平. 磷石膏应用于农村公路路面建设的可行性研究 [J]. 公路交通技术, 2008(5): 11-13.
- FAN Yingru, HUANG Yubin, TANG Jianping. Feasibility Study on Application of Ardealite in Rural Road Pavement Construction[J]. Technology of Highway and Transport, 2008 (5): 11-13. (in Chinese)
- [15] Shen Weiguo, Zhou Mingkai, Ma Wei, et al. Investigation on the application of steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1):99-104.
- [16] 周可友,潘钢华,张朝晖,等. 免煅烧磷石膏-矿渣复合胶凝材料研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 2009(6): 55-58.
- ZHOU Keyou, PAN Ganghua, ZHANG Zhaohui, et al. Study on the Free Phosphogypsum-slag composite cementitious material[J]. China Concrete and Cement Products, 2009(6):55-58. (in Chinese)
- [17] 王培雄,宾晓蓓,杨欢,等. 交互作用下磷石膏砌块的最佳配比的研究 [J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(8):86-89, 94.
- WANG Pei-xiong, BIN Xiao-bei, YANG Huan, et al. Characterization of phosphogypsum-bricks and its optimum interactive component[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(8):86-89, 94. (in Chinese)
- [18] 何春雨,袁伟,谭克锋. 磷石膏-粉煤灰-石灰-水泥胶凝体系性能研究 [J]. 新型建筑材料, 2009(8):1-3.
- HE Chunyu, YUAN Wei, TAN Kefeng. Study on property of cementitious binder consisting of phosphogypsum-flyash-lime-cement [J]. New Building Materials, 2009(8):1-3. (in Chinese)
- [19] Huang Yun, Lin Zongshou. Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7):1296-1301.
- [20] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 2版. 武汉:武汉理工大学出版社, 1996.
- YUAN Runzhang. Cementitious material science [M]. WUHAN: Wuhan University of Technology press (II), 1996. (in Chinese)

Preparation of phosphogypsum/polypropylene composites

ZHANG Hui¹, MA Yu-ying², SU Ya-lan², XUE Jun², CAO Hong^{2,3}

(1. Yunnan Phosphate Chemical Group Co., Ltd., Kunming 650113, China;

2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. National Engineering Research Center of Phosphate Resource Development and Utilization, Wuhan 430074, China)

Abstract: To recycle utilization the phosphogypsum, phosphogypsum dried under temperature of 40 °C was mixed with polypropylene powders, then a small amount of liquid paraffin was added. The phosphogypsum/polypropylene composite materials were prepared by hot-press. The proportion of phosphogypsum in composite materials was at least 50%, so the consumption of the solid waste was increased. The research results show the density increases with the proportion of phosphogypsum increasing, the apparent density is 1.089 g per cubic centimetre while the ratio of phosphogypsum is 50%; the apparent density is 1.405 g per cubic centimetre while the ratio of phosphogypsum is 80%; the bend strength of composite samples increases with the proportion of phosphogypsum increasing, the maximum of bend strength is 14.3 MPa while the ratio of phosphogypsum is 80%. But the brittleness of the samples prepared is large. The tensile strength is low and has no significant correlation with the content of phosphogypsum. The tensile strength is 1.7 MPa while the ratio of phosphogypsum is 70%. It suits the occasion when the plastic deformation is small. Another obvious advantage of the composite prepared is that the water resistance of samples is very good, no matter what the raw material proportion is, the softening coefficients of all the samples is above 1.0. This performance overcomes the disadvantage of poor water resistant about general gypsum products. The best forming technology is 160 °C of forming temperature, 15 MPa of forming pressure.

Key words: phosphogypsum; composite; bend strength; water resistance

本文编辑: 龚晓宁