

高压物理学报

磷石膏高温高压实验及其改性

周登峰 单双明 杨瑞东 罗朝坤 倪莘然 汪龙波

High Temperature and High Pressure Experiment and Modification of Phosphogypsum

ZHOU Dengfeng, SHAN Shuangming, YANG Ruidong, LUO Chaokun, NI Xinran, WANG Longbo

引用本文:

周登峰, 单双明, 杨瑞东, 等. 磷石膏高温高压实验及其改性[J]. 高压物理学报, 2021, 35(3):031101. DOI: 10.11858/gywlb.20200656

ZHOU Dengfeng, SHAN Shuangming, YANG Ruidong, et al. High Temperature and High Pressure Experiment and Modification of Phosphogypsum[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2021, 35(3):031101. DOI: 10.11858/gywlb.20200656

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200656>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

亚微米级聚晶金刚石的高温高压合成

Sub-Micron Polycrystalline Diamond Synthesis under High Temperature and High Pressure
高压物理学报. 2018, 32(2): 023302 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170574>

高导热金刚石/铝复合材料的高温高压制备

High Thermal Conductivity of Diamond/Al Composites via High Pressure and High Temperature Sintering
高压物理学报. 2020, 34(5): 053101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200514>

高温高压下花岗岩部分熔融时的电导率

Experimental Conductivity of Partial Melt Granite at High Temperature and Pressure
高压物理学报. 2020, 34(5): 051201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200502>

大块高纯Fe₃C的高温高压合成

Synthesis of Pure Bulk Fe₃C under High Temperature and High Pressure
高压物理学报. 2019, 33(4): 043302 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190715>

籽晶{100}面形状对高温高压合成金刚石大单晶的影响

Effects of {100} Seed Crystal Surface with Different Shape on the HPHT Synthetic Large Single Crystal Diamonds
高压物理学报. 2019, 33(4): 043301 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190708>

高硬度超导三元碳化物的高温高压合成

Synthesis of Hard Superconductive Ternary Transition Metal Carbide under High Pressure and High Temperature
高压物理学报. 2018, 32(2): 023301 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170633>

磷石膏高温高压实验及其改性

周登峰^{1,2}, 单双明³, 杨瑞东^{1,2}, 罗朝坤^{1,2}, 倪莘然^{1,2}, 汪龙波^{1,2}

(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:以磷石膏高温高压实验及其改性处理为重点研究内容,探讨了高温高压条件对磷石膏单一体系和磷石膏复合体系的影响。通过控制高温高压实验条件,探究不同磷石膏体系在 300 °C、300 MPa 的温压条件下的晶体形貌及矿物组成。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对合成样品的物相和形貌进行分析。XRD 表征结果表明,在高温高压条件下,不同磷石膏体系的矿物种类及含量发生了明显变化,具体表现为:磷石膏-生石灰复合体系经高温高压实验后,其 SiO₂ 含量低于检测限;磷石膏-硅藻土复合体系经高温高压实验后,其矿物由二水石膏全部转化为无水石膏。SEM 表征结果显示:在磷石膏单一体系、磷石膏-生石灰复合体系、磷石膏-硅藻土复合体系、磷石膏-水泥复合体系中,磷石膏晶体在高温高压下可在反应釜内自发生长结晶,形貌规整且分散均匀,晶形大多呈四棱柱状,晶体表面光滑,且出现团聚现象。磷石膏-硅藻土复合体系在高温高压条件下生成大量的硫酸钙晶须,其形貌规整、分散均匀,平均直径为 2.61 μm,平均长径比约为 8。

关键词:磷石膏; 高温高压; 掺料; 硫酸钙晶须; 长径比

中图分类号: O521.2; TQ177.39; X754

文献标识码: A

磷石膏是硫酸分解磷矿石制备磷酸所产生的一种工业固体废弃物,每生产 1 吨磷酸,副产 4~6 吨磷石膏^[1-3]。磷石膏的主要成分为二水硫酸钙(CaSO₄·2H₂O),此外含有少量未反应的磷矿、磷酸、氟化物、有机物,以及钾、钠等成分。据不完全统计,全球磷石膏累积堆存量已高达 56 亿吨,且以每年 2~3 亿吨的速度增加。我国磷石膏年产量约 7500 万吨,累计堆存量超过 6 亿吨^[3-6]。磷石膏的大量堆存,不仅侵占了土地资源,还会造成大气、土壤和水资源污染,严重危害环境^[7]。目前,磷石膏主要用于制备农业肥料^[8-10]、建筑材料^[11-13]、硫酸钙晶须^[14-16]等。然而,目前只有约 15% 的磷石膏被回收,且所涉及的技术和工艺仍不完善^[17]。因此,探索一条经济可行、利用率较高的磷石膏资源化之路具有重要的现实意义。

近年来,随着材料科学的发展,高温高压实验作为认识地球内部物质组成以及各圈层结构、性质和状态的重要实验手段,被广泛应用于物理、化学、材料制造等领域^[18],在新材料的合成和开发方面也发挥着重要作用。当前,国内外针对磷石膏的高温高压实验研究极为匮乏,而对于类似矿物却已经开展了大量的研究工作。研究发现,通过高温高压合成的新材料具有先前未知的新结构,物理和化学性质明显优化^[19],应用前景广阔。余光等^[20]通过高温高压实验制备了微晶纤维素,对制作高端皮革具有

* 收稿日期: 2020-12-13; 修回日期: 2021-01-25

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1903501); 贵州省科技厅科技平台及人才团队建设计划(黔科合平台人才[2018]5613)

作者简介: 周登峰(1993—),男,硕士研究生,主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究。

E-mail: dfzhou2019@163.com

通信作者: 杨瑞东(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事矿床学及地球化学研究。

E-mail: rdyang@gzu.edu.cn

重要意义,大幅提升了产品价值;陶强等^[21]通过高温高压实验制备了具有高熔点、高硬度、高化学稳定性的钼-硼化合物;侯领等^[22]利用高温高压实验成功制备出高导热金刚石-铝复合材料,进而有效地提高了复合材料的热导率;贾晓鹏^[23]利用高温高压实验合成出类天然金刚石大单晶。

目前,大多数学者主要着眼于高温高压下矿物和岩石的热导率等性质研究以及高温高压合成超硬材料等研究,实验所需的温压条件较高。本研究将针对磷石膏的高温高压实验及其改性处理,分析高温高压条件对磷石膏单一体系和复合体系的影响,探究在 300 °C、300 MPa 的温压条件下不同磷石膏体系的矿物物相和晶体形貌变化,并与前人的工作进行对比讨论。研究中磷石膏高温高压实验所需的温压条件较低,实验简单便捷,为工业生产提供了有力保障。此外,本工作将高温高压技术与固废处理相结合,以期为磷石膏及其他尾矿渣的资源化利用开辟新道路。

1 实验

1.1 材料、试剂和仪器

本研究所选用的磷石膏产自贵州瓮福磷矿,外观呈灰黑色,含较多游离水,且部分呈现团聚状态。磷石膏的主要成分为 SO_3 和 CaO ,且含有少量的 SiO_2 ,同时还含有 P、F、Mg 及其他杂质。磷石膏的化学组成(质量分数)、扫描电子显微镜(SEM)照片及 X 射线衍射(XRD)图谱分别见表 1、图 1 和图 2。

表 1 磷石膏的化学成分及含量(质量分数)^[24]

| Table 1 Chemical composition and content of phosphogypsum (Mass fraction) ^[24] | | | | | | | | | | | % |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------|---|
| CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | SO ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | CaF ₂ | H ₂ O | Other | |
| 31.060 | 0.190 | 0.520 | 4.910 | 42.050 | 0.131 | 1.350 | 0.017 | 0.780 | 4.992 | 14.000 | |

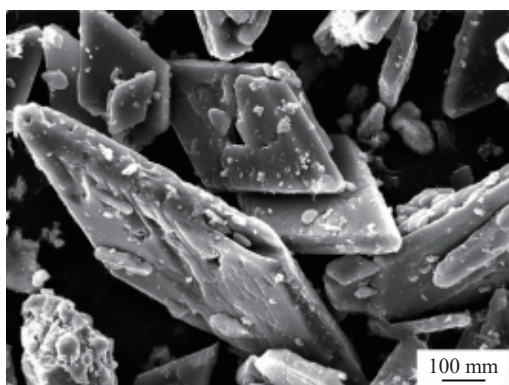


图 1 原状磷石膏的 SEM 照片^[25]

Fig. 1 SEM photos of original phosphogypsum^[25]

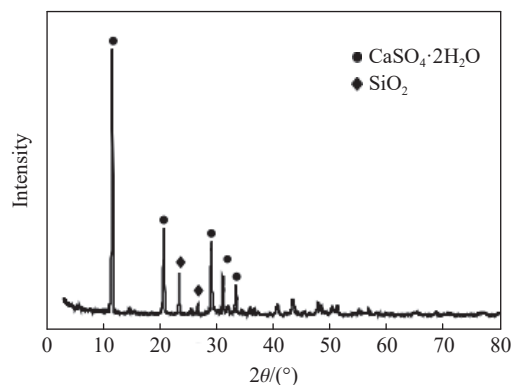


图 2 原状磷石膏的 XRD 谱^[26]

Fig. 2 XRD patterns of original phosphogypsum^[26]

从图 1 可以看出:原状磷石膏主要以板状晶体存在,形状较为平整、规则,但分布比较分散;晶体形状以平行四边形为主,表面较光滑,且表面附着颗粒。由图 2 可知,原状磷石膏的主要结晶相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 。

生石灰粉、硅灰产自河南远恒环保工程有限公司;P·C 32.5 型复合硅酸盐水泥产自贵州豪龙水泥有限公司;硅藻土来源于云南第三系硅藻土矿,块状,将其破碎磨粉,过 200 目筛备用;实验用水均为去离子水。

仪器装置及设备:高温高静水压(氩气)实验装置(高压釜、气压机);玛瑙研钵,锦州市海山玛瑙有限责任公司;FA2004B 型电子分析天平,上海市安亭电子仪器厂;DHG-9240 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;D/MAX2000 型粉晶衍射仪,日本理学公司;JSM-7800F 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 实验预处理

将磷石膏样品经烘箱于 $(45 \pm 3)^\circ\text{C}$ 干燥至恒重后, 进行粉磨, 过 80 目 ($180\ \mu\text{m}$) 筛备用。

1.2.2 实验步骤

先将经过预处理的磷石膏粉按照实验方案, 分别与质量分数为 5% 的生石灰粉、10% 的硅灰、10% 的硅酸盐水泥、10% 的硅藻土进行单掺。待混合均匀后, 掺加 10% 的去离子水(固液比 10 : 1) 充分搅拌, 使样品呈塑状, 然后填充到内径为 12 mm、高 13 mm 的铜杯中, 充分压实后将其焊接密封, 对装有样品的铜杯进行标记(A~E), 放入高温高压反应釜的圆柱状样品空间内, 进行高温高压实验。在温度为 300°C 、压力为 300 MPa 下对样品进行恒温恒压处理 24 h, 结束后卸压取样, 在室温下冷却陈化 1 d。

实验共设 5 种处理方式: 对照组(样品 A), 磷石膏; 处理 1(样品 B), 95% 磷石膏 + 5% 生石灰粉; 处理 2(样品 C), 90% 磷石膏 + 10% 硅灰; 处理 3(样品 D), 90% 磷石膏 + 10% 硅酸盐水泥; 处理 4(样品 E), 90% 磷石膏 + 10% 硅藻土。磷石膏复合体系配料见表 2。

高温高压实验在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的高压水热实验釜中完成。实验时, 先将压强升到 200 MPa, 然后加热升温至 300°C , 在加热升温过程中, 压强调至 300 MPa, 使磷石膏体系在 300°C 、300 MPa 下恒温恒压 24 h。实验结束后, 卸压取样、冷却、表征。

1.3 样品表征

采用 D/MAX2000 型粉晶衍射仪分析高温高压实验后磷石膏基试样的矿物组成, 利用 JSM-7800F 型 SEM 拍摄晶须的微观形貌图像, 采用 CorelDRAW 图像处理软件, 测量晶须的长度和直径, 得到长径比。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 3 为经过 300°C 、300 MPa 高温高压处理后磷石膏体系的 XRD 谱。在 25.405° 、 31.338° 、 38.614° 、 48.540° 、 52.180° 、 55.682° 处出现了 CaSO_4 晶体典型的主晶面特征峰, 说明 5 组磷石膏体系中的主要成分为 CaSO_4 。从样品 B 的 XRD 谱中可以看出, 20° 右侧存在 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 的特征衍射峰, 没有其他明显的衍射峰, 说明样品 B 经高温高压处理后的主要矿物成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 。磷石膏体系经高温高压(300°C 、300 MPa) 处理后, 样品 A、B、C、D 的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰没有发生明显变化, 说明此温压下磷石膏的结构没有被完全破坏, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 并未全部转化为 CaSO_4 。此时磷石膏体系中主要含有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 , 同时含有少量石英。

随着磷石膏中掺料的改变, 90% 磷石膏+10% 硅藻土的复合体系(样品 E)中 CaSO_4 的特征衍射峰强度逐渐增强, 峰形变得尖锐, 并且没有出现 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰, 说明不存在 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这是因

表 2 磷石膏基复合体系配料
Table 2 Ingredients of phosphogypsum based composite system

| Sample | Mixed ingredients |
|--------|---|
| A | Phosphogypsum |
| B | 95% phosphogypsum + 5% quicklime powder |
| C | 90% phosphogypsum + 10% silica fume |
| D | 90% phosphogypsum + 10% portland cement |
| E | 90% phosphogypsum + 10% diatomite |

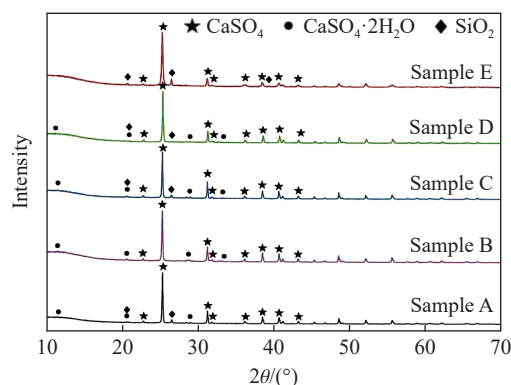


图 3 高温高压下磷石膏复合体系的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of the phosphogypsum composite system under high temperature and pressure

为 CaSO_4 晶须的生成过程是颗粒状的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解, 然后向纤维状的 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转化, 再脱去结晶水, 向柱状的硬石膏转化^[24]。样品 E 经 300 °C、300 MPa 的高温高压处理后, 出现了强度很高的 CaSO_4 特征衍射峰, 说明高温高压改性不仅使磷石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水, 而且使其发生物相改变, 转变为 CaSO_4 。

对磷石膏复合体系进行 X 射线粉晶衍射半定量分析, 由表 3 可知: 磷石膏-生石灰复合体系(样品 B)经高温高压处理后, 其 SiO_2 的含量为零; 磷石膏-硅藻土复合体系(样品 E)经高温高压处理后, 其矿物成分发生巨大变化, 其主要矿物由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 全部转化为 CaSO_4 , 且样品 E 相较于其他样品, SiO_2 的含量更高。

表 3 磷石膏复合体系的矿物成分

Table 3 Mineral composition of phosphogypsum composite system

| Sample | Mass fraction/% | | |
|--------|---|----------------|-----------------|
| | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | SiO_2 | CaSO_4 |
| A | 2.2 | 6.8 | 91.0 |
| B | 4.6 | 0 | 95.4 |
| C | 5.4 | 6.4 | 88.3 |
| D | 1.5 | 0.8 | 97.8 |
| E | 0 | 10.3 | 89.7 |

2.2 SEM 分析

图 4 显示了不同磷石膏体系经 300 °C、300 MPa 高温高压处理后的 SEM 图像。磷石膏原样(见图 1)主要为菱形板片状, 表面较平整, 有一些细小的颗粒附着在表面上^[27]。图 4(a)为无任何掺料时经 300 °C、300 MPa 的高温高压处理后磷石膏单一样品的微观形貌。可见, 磷石膏晶体在高温高压下能够在反应釜内自发生长结晶, 形貌规整, 且分散均匀, 晶形大多呈四方长柱状, 晶体表面光滑, 出现了团聚现象。

图 4(b)、图 4(c)、图 4(d)、图 4(e)分别显示了在上述高温高压实验工艺条件下添加 5% 生石灰、10% 硅灰、10% 水泥和 10% 硅藻土的磷石膏复合体系(即样品 B、C、D、E)中 CaSO_4 晶体的生长情况。

对比图 4(b)与图 4(a)可以看出, 添加生石灰的磷石膏经过高温高压处理后, 晶体形貌与图 4(a)相似, 但其表面附着絮状物质。由表 3 可知, 磷石膏在添加 5% 的生石灰后, SiO_2 的含量明显减少。

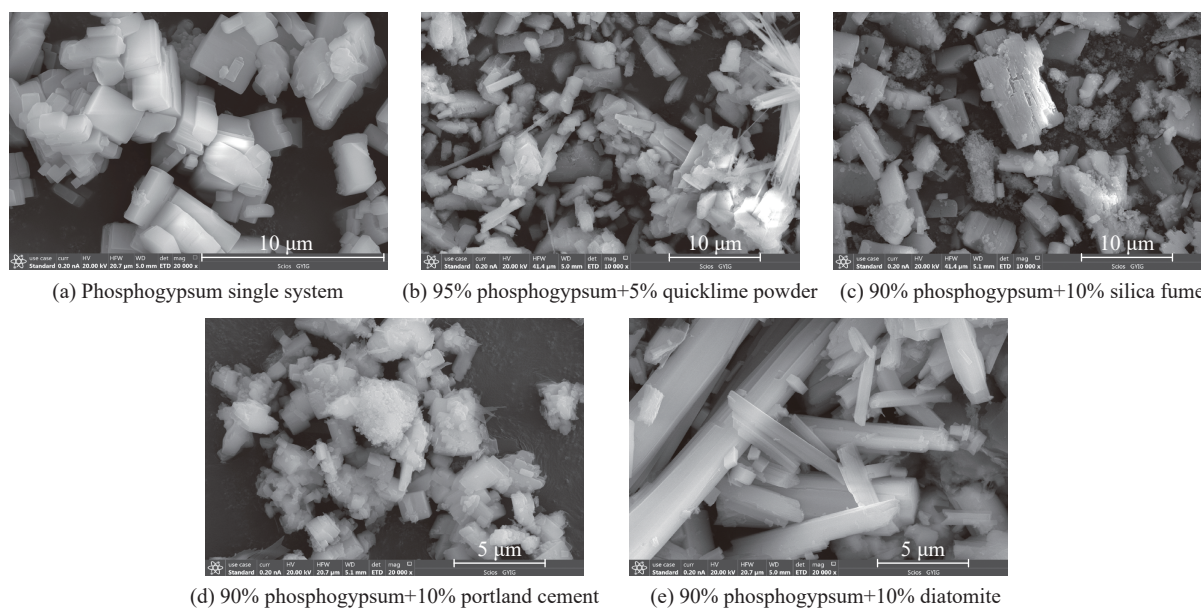


图 4 高温高压下磷石膏复合体系的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of phosphogypsum composite system under high temperature and high pressure

经高温高压处理后,样品C仍主要为四方棱柱状,但表面破损,缺陷明显增多,并且棱柱状磷石膏周围分布的细小颗粒也明显变多。

样品D经高温高压处理后,其晶体形貌发生了巨大变化,主要表现为反应生成大量板状物质,包裹住 CaSO_4 晶体,形成了非常致密的结构,使样品D的强度得到大幅度提高^[28]。

高温高压处理后样品E的晶体形貌较其他4组差别明显,表现为生成大量晶须。晶须形貌为纤维状、针状或棒状,晶须的形貌规整,分布较均匀,分散性良好,没有明显的裂纹和断痕。晶须比较均一,但晶须表面有附着物,不够光滑。结合样品E的XRD图谱可知,该晶须为 CaSO_4 晶须。利用CorelDRAW图像处理软件,测得该体系中最长晶须长度为 $35.5\ \mu\text{m}$,晶须的平均直径为 $2.61\ \mu\text{m}$,长径比的平均值为7.996。在此实验过程中,磷石膏的掺量为90%,可以说,以磷石膏-硅藻土为原料,利用高温高压法制备晶须的最大优点在于磷石膏的消耗量大,这对环境保护及磷石膏资源化利用具有重要的意义。

3 结 论

通过高温高压实验,对不同磷石膏体系进行改性处理,并对改性磷石膏体系进行矿物学特征分析。通过对改性前后磷石膏的SEM、XRD综合分析可知,改性磷石膏体系的水化程度比原样磷石膏更完全,水化产物互相堆簇、紧密叠合,整体结构更加密实。

在高温高压条件下,5种磷石膏体系的矿物学特征均发生改变,并且磷石膏单一体系和90%磷石膏+10%硅藻土复合体系的矿物学特征变化最明显。对于磷石膏单一体系,在高温高压环境下晶体能在高压釜内自发生长结晶,菱形、片状的磷石膏晶体厚度增大,从而转化为四棱柱状的硬石膏。利用高温高压法合成的硬石膏可应用于磨光粉、纸张填充物、气体干燥剂以及医疗上的石膏绷带等方面。对于90%磷石膏+10%硅藻土复合体系,在高温高压条件下,生成大量的针状或棒状的 CaSO_4 晶须,具有高强度、抗化学腐蚀、耐高温、韧性好、与橡胶等聚合物的亲和力强等优点,可广泛应用于橡胶、塑料、摩擦材料、涂料、油漆、造纸、催化、导电粉等新型材料领域。对于90%磷石膏+10%硅藻土复合体系,以磷石膏-硅藻土为原料,利用高温高压技术,可合成出 CaSO_4 晶须,晶须形貌规整,分布较均匀,分散性良好,晶须的平均长度为 $21.51\ \mu\text{m}$,平均直径为 $2.61\ \mu\text{m}$,平均长径比约为8。利用高温高压技术合成 CaSO_4 晶须的最大优点是磷石膏的利用率高,利用率可达90%,且制备简单便捷。然而,采用何种高温高压合成工艺制备出满足工业利用的优质 CaSO_4 晶须仍有待进一步的深入研究。

参考文献:

- [1] ATTAR L A, AL-OU DAT M, KANAKRI S, et al. Radiological impacts of phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(9): 2151–2158.
- [2] 夏海建. 磷石膏渣场水循环利用过程中防堵塞技术研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
XIA H J. The study on the technology of preventing blockage in recirculating water systems of phosphogypsum stacking [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [3] 王河, 吴维兴, 赵谊, 等. 磷石膏防渗渣场污水控制关键技术研究 [J]. *磷肥与复肥*, 2019, 34(12): 36–39.
WANG H, WU W X, ZHAO Y, et al. Research on key technology of sewage control in anti-seepage field for phosphogypsum [J]. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2019, 34(12): 36–39.
- [4] TIAN T, YAN Y, HU Z H, et al. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115: 143–152.
- [5] MACÍAS F, CÁNOVAS C R, CRUZ-HERNÁNDEZ P, et al. An anomalous metal-rich phosphogypsum: characterization and classification according to international regulations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 331: 99–108.
- [6] 刘骥, 唐小春, 韦文文, 等. 浅谈磷石膏对水泥性能的影响 [J]. *企业科技与发展*, 2020(9): 82–83.
LIU J, TANG X C, WEI X W, et al. Influence of phosphogypsum on cement properties [J]. *Sci-Tech and Development of Enterprise*, 2020(9): 82–83.
- [7] 付强强, 沈彦辉, 陈宏坤, 等. 磷石膏综合利用现状及建议 [J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(8): 44–46.

- FU Q Q, SHEN Y H, CHEN H K, et al. Present situation and suggestions of comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2020, 35(8): 44–46.
- [8] PAPASTEFANO C, STOULOS S, IOANNIDOU A, et al. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2006, 89(2): 188–198.
- [9] 张富存, 吴洪生, 周晓冬, 等. 磷石膏资源化利用对玉米生长影响 [J]. *西南农业学报*, 2012, 25(2): 566–570.
ZHANG F C, WU H S, ZHOU X D, et al. Effect of recycling and reuse of phosphogypsum on corn growth [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 25(2): 566–570.
- [10] 李季, 吴洪生, 高志球, 等. 磷石膏对麦田 CO₂ 排放和小麦产量的影响及其经济环境效益分析 [J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 3099–3105.
LI J, WU H S, GAO Z Q, et al. Impact of phosphogypsum wastes on the wheat growth and CO₂ emissions and evaluation of economic-environmental benefit [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8): 3099–3105.
- [11] SHEN W G, GAN G J, DONG R, et al. Utilization of solidified phosphogypsum as Portland cement retarder [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2012, 14(3): 228–233.
- [12] 贾兴文, 吴洲, 马英. 磷石膏建材资源化利用现状 [J]. *材料导报*, 2013, 27(23): 139–141, 146.
JIA X W, WU Z, MA Y. Present status of phosphogypsum utilization in building materials [J]. *Materials Review*, 2013, 27(23): 139–141, 146.
- [13] 谭明洋, 张西兴, 相利学, 等. 磷石膏作水泥缓凝剂的研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2016, 48(7): 4–6.
TAN M Y, ZHANG X X, XIANG L X, et al. Research progress of phosphorus gypsum as cement retarder [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(7): 4–6.
- [14] 谢占金, 石文建, 金翠霞, 等. 晶种及晶型助长剂对磷石膏制备硫酸钙晶须的影响 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(4): 1348–1352.
XIE Z J, SHI W J, JIN C X, et al. Effect of crystal seed and crystal promoter on the preparation of calcium sulphate whiskers using phosphogypsum [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(4): 1348–1352.
- [15] 杨荣华, 宋锡高. 磷石膏的净化处理及制备硫酸钙晶须的研究 [J]. *无机盐工业*, 2012, 44(4): 31–34.
YANG R H, SONG X G. Research on purification of phosphogypsum and preparation of calcium sulfate whisker [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(4): 31–34.
- [16] SHENG Z M, ZHOU J, SHU Z, et al. Calcium sulfate whisker reinforced non-fired ceramic tiles prepared from phosphogypsum [J]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2018, 57(2): 73–78.
- [17] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2377–2386.
- [18] 王慧媛, 郑海飞. 高温高压实验及原位测量技术 [J]. *地学前缘*, 2009, 16(1): 17–26.
WANG H Y, ZHENG H F. High pressure-temperature experiment and in-situ measurement technology [J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(1): 17–26.
- [19] MCMILLAN P F. New materials from high-pressure experiments [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1): 19–25.
- [20] 余光, 柯龙华, 叶友章. 高温高压制备微晶纤维素新工艺的研究 [J]. *福建林业科技*, 2010, 37(4): 58–61.
YU G, KE L H, YE Y Z. Study on the new process of microcrystalline cellulose in high temperature and pressure [J]. *Journal of Fujian Forestry Science and Technology*, 2010, 37(4): 58–61.
- [21] 陶强, 王欣, 崔田, 等. 钼-硼化合物的高温高压制备及硬度特性探索 [C]//第十四届全国物理力学学术会议缩编文集. 绵阳: 中国力学学会, 2016.
TAO Q, WANG X, CUI T, et al. Preparation of molybdenum boron compounds at high temperature and high pressure and exploration of their hardness characteristics [C]//Abstracts of the 14th National Conference on Physical Mechanics. Mianyang: Chinese Society of Mechanics, 2016.
- [22] 侯领, 沈维霞, 房超, 等. 高导热金刚石/铝复合材料的高温高压制备 [J]. *高压物理学报*, 2020, 34(5): 053101.
HOU L, SHEN W X, FANG C, et al. High thermal conductivity of diamond/Al composites via high pressure and high temperature sintering [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2020, 34(5): 053101.
- [23] 贾晓鹏. 类天然金刚石的高温高压合成研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2020, 37(6): 909–915.
JIA X P. Study on the synthesis of “natural” diamond at high temperature and high pressure [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2020, 37(6): 909–915.
- [24] 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.
LIU J, YANG H Y, SHI W J, et al. Synthesis of calcium sulphate whisker from phosphogypsum by hydrothermal method [J].

- [Environmental Protection of Chemical Industry](#), 2014, 34(2): 141–144.
- [25] 李箫, 王莹, 万惠文, 等. 磷石膏制建筑石膏的试验研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(12): 40–46.
LI X, WANG Y, WAN H W, et al. Experimental study on the gypsum preparation by the phosphogypsum [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2015, 37(12): 40–46.
- [26] 熊春杨, 吕淑珍, 牛云辉, 等. 四川某地磷石膏制备建筑石膏及其性能研究 [J]. [非金属矿](#), 2020, 43(3): 33–36.
XIONG C Y, LÜ S Z, NIU Y H, et al. Preparation of building gypsum from phosphogypsum in Sichuan and its properties [J]. *Non-Metallic Mines*, 2020, 43(3): 33–36.
- [27] 耿乾, 孙红娟, 彭同江, 等. 焙烧与生石灰改性对磷石膏中可溶磷含量的影响 [J]. [矿产保护与利用](#), 2019, 39(4): 9–13, 82.
GENG Q, SUN H J, PENG T J, et al. Effect of roasting and quicklime modification on soluble phosphorus content in phosphogypsum [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 9–13, 82.
- [28] 万惠文, 王银, 戴鹏, 等. 磷石膏/矿粉复合过硫酸凝材料的制备研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(3): 23–27.
WAN H W, WANG Y, DAI P, et al. Study of phosphogypsum/slag compound persulfate cementitious material [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014, 36(3): 23–27.

High Temperature and High Pressure Experiment and Modification of Phosphogypsum

ZHOU Dengfeng^{1,2}, SHAN Shuangming³, YANG Ruidong^{1,2}, LUO Chaokun^{1,2},
NI Xinran^{1,2}, WANG Longbo^{1,2}

(1. *School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;*

2. *Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;*

3. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China)*

Abstract: In this paper, the effects of high temperature and high pressure on single system and composite system of phosphogypsum were studied. By controlling the experimental conditions of high temperature and high pressure, the crystal morphology and mineral composition of different phosphogypsum systems at 300 °C and 300 MPa were studied. The phase and morphology of the synthesized samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD characterization results show that the mineral types and contents of different phosphogypsum systems were changed significantly under high temperature and high pressure. The specific performance is as follows: after high temperature and high pressure test, the SiO₂ content of phosphogypsum-quicklime composite system is lower than the detection limit; after high temperature and high pressure test, the mineral of phosphogypsum-diatomite composite system is completely transformed from dihydrate gypsum to anhydrous gypsum. SEM characterization results show that: in single phosphogypsum system, phosphogypsum-quicklime composite system, phosphogypsum-silica fume composite system and phosphogypsum-cement composite system, phosphogypsum crystals can spontaneously grow and crystallize in the reactor under high temperature and high pressure, with regular morphology and uniform dispersion. Most of the crystals are tetragonal, with smooth surface and agglomeration. The results show that the morphology of calcium sulfate whiskers is regular and uniform, the average diameter is 2.61 μm, and the average aspect ratio is about 8.

Keywords: phosphogypsum; high temperature and high pressure; admixture; calcium sulfate whisker; aspect ratio