

可溶性氟对 α -半水石膏力学性能的影响机理

王禄嵩¹, 李显波^{1,2,3}, 杜伟凡¹, 高文鑫¹

(1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 这是一篇矿物材料领域的论文。采用磷石膏代替天然石膏制备 α -半水石膏胶凝材料是其高附加值利用的重要途径, 但磷石膏中的可溶性氟杂质会对 α -半水石膏产生不利影响。论文研究了可溶性氟对 α -半水石膏凝结时间和硬化体强度的影响规律, 并采用 XRD、XPS、SEM-EDS 等手段探究其影响机理。结果表明: 可溶性氟会缩短 α -半水石膏的初凝时间和终凝时间, 使其发生促凝; 硬化体显微结构分析表明, 可溶性氟会使二水石膏颗粒粗化, 内部孔隙增多, 导致其力学强度降低; XRD 和 XPS 分析表明, 可溶性氟会与 α -半水石膏溶解产生的 Ca^{2+} 反应生成溶度积更小的氟化钙, 从而缩短 α -半水石膏的凝结时间。

关键词: 矿物材料; α -半水石膏; 可溶性氟; 力学强度; 凝结时间; 影响机理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.024

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 06-0153-08

引用格式: 王禄嵩, 李显波, 杜伟凡, 等. 可溶性氟对 α -半水石膏力学性能的影响机理[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 153-160.

WANG Lusong, LI Xianbo, DU Weifan, et al. Mechanism of influence of soluble fluorine on mechanical properties of α -hemihydrate gypsum[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 153-160.

磷石膏是湿法制备磷酸过程中产生的工业固体废弃物^[1-2]。据统计, 每生产 1 t 磷酸约副产 5 t 磷石膏, 全世界每年约产生 2.8 亿 t 磷石膏, 而我国每年磷石膏产生量达到近 8 000 万 t。磷石膏堆存量巨大, 并且每年以近 4 000 万 t 的速度增加^[3]。磷石膏的主要成分为二水石膏, 由于含有各种有害杂质, 导致其利用难度大^[4], 综合利用率仅为 40%, 预计到 2022 年磷石膏利用率将达到 43%^[5]。目前, 磷石膏的综合利用主要集中在建材行业、制硫酸联产水泥^[6]、胶凝材料^[2]、充填材料和土壤调理剂^[7-8] 等方面。在合理利用磷石膏的同时, 磷石膏中所含杂质对石膏产品性能的影响不可忽视。

磷石膏中杂质主要有磷酸盐、氟化物、碱金属盐和有机物等^[9]。磷是影响磷石膏使用性能最主要的因素, 以可溶磷、共晶磷和难溶磷三种形式存在^[10]。磷石膏中的氟以可溶氟 (NaF) 和难溶氟 (CaF_2 、 Na_2SiF_6) 两种形式存在, 可溶氟对磷石膏性能的影响比难溶氟大^[11]。 α -半水石膏是一种优质的胶凝材料, 具有良好的力学性能、工作性能和环保性能。采用磷石膏制备 α -半水石膏是其高附加值利用磷石膏的主要途径。然而, 磷石膏中存在的氟会对 α -半水石膏产生不利影响^[12-13], 从而限制了 α -半水石膏的使用。因此, 论文以 α -半水石膏为研究对象, 考查了可溶性氟对 α -半水石膏凝结时间和力学强度的影响, 并揭示可溶性氟对

收稿日期: 2022-04-28

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合基础-ZK[2022] 一般 070); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2021]099); 贵州大学引进人才科研项目 (贵大人基合字 (2019) 41 号)

作者简介: 王禄嵩 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

通信作者: 李显波 (1990-), 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

α -半水石膏力学强度的影响机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验原料为市售 α -半水石膏，外观呈白色粉末，白度为 95%，细度为 $1.7\ \mu\text{m}$ ，标准稠度用水量为 30%。 α -半水石膏的微观形貌见图 1。由图 1 可以看出， α -半水石膏的微观形貌主要呈长柱状，

表面较粗糙，颗粒大小不均，含有一些细碎颗粒。 α -半水石膏的晶体结构见图 2a，结晶水以氢键的形式部分填充在通道内，从而形成水分子通道，外来水分子可以直接进入该通道从而在 α -半水石膏晶体内部发生水化转变生成二水石膏，其晶体见图 2b，可以看出二水石膏晶体呈双层格子构造，水分子分布于双层结构层之间。

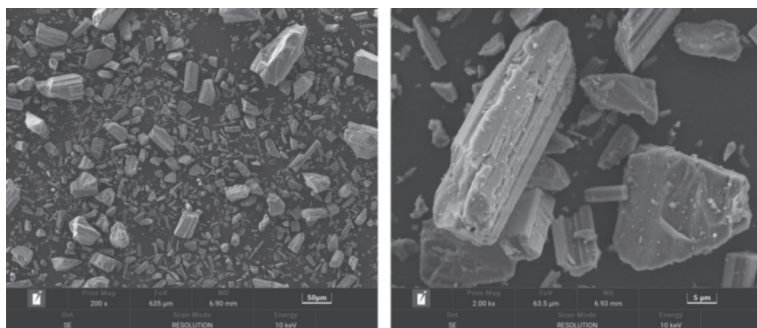


图 1 α -半水石膏的微观形貌
Fig.1 Microstructure of α -hemihydrate gypsum

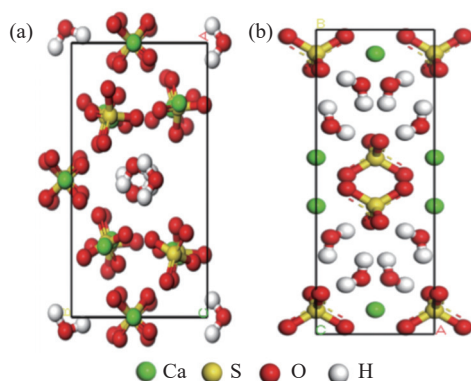


图 2 α -半水石膏 (a) 和二水石膏 (b) 晶体结构
Fig. 2 Crystal structure of α -hemihydrate gypsum (a) and dihydrate gypsum (b)

可溶性氟采用氟化钠代替，氟化钠为分析纯，实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 α -半水石膏硬化体的制备

每次固定称取 450 g α -半水石膏粉，再称取不同用量的氟化钠溶解于 135 mL 水中，在 10 s 内将 α -半水石膏粉均匀地撒入水中，搅拌均匀后倒入 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 的三联模具中，振动模具以排除料浆中的气泡，并用直边刀刮去溢浆，待水与试样接触开始至 1 h 时拆模，试件脱膜后在实验条件下存放 24 h，再将试件放入干燥箱中，

在 $(40\pm 1)^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重。采用 YAW-300B 型微机控制抗压抗折实验机测试石膏硬化体的力学强度。

1.2.2 产品分析与表征方法

采用《建筑石膏净浆物理性能的测定 (GB/T 17669.4—1999)》测试 α -半水石膏的凝结时间；采用 JC/T 2038—2010 标准方法《 α -型高强石膏》测试 α -半水石膏烘干抗折强度和抗压强度。

采用 SEM 观察 α -半水石膏的微观形貌及石膏硬化体的微观结构；采用 XRD 分析 α -半水石膏硬化体产物的物相组成；采用 XPS 分析 α -半水石膏硬化体的表面元素。

2 实验结果与讨论

2.1 可溶性氟对 α -半水石膏凝结时间的影响

可溶性氟对 α -半水石膏凝结时间的影响见图 3。在未掺入氟化钠时， α -半水石膏的初凝时间为 11.5 min，终凝时间为 13.8 min；掺入 0.05% 的氟化钠时 α -半水石膏的初凝时间和终凝时间分别缩短至 6.3 min 和 7.7 min；当掺入 1% 的氟化钠时， α -半水石膏初凝时间为 4 min，终凝时间为 5 min，初凝时间缩短了 65.2%，终凝时间缩短 63.8%。因此，可溶性氟会显著缩短 α -半水石膏的

初凝时间和终凝时间，使 α -半水石膏发生促凝。

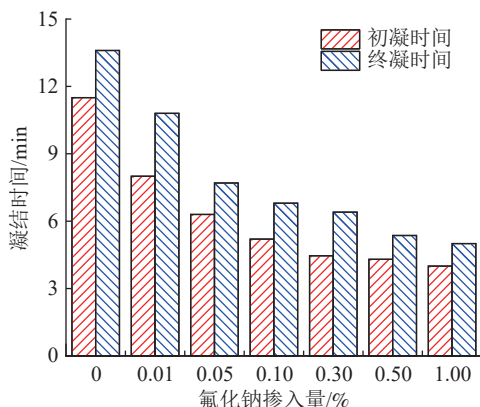


图3 可溶性氟对 α -半水石膏凝结时间的影响
Fig.3 Effect of soluble fluorine on setting time of α -hemihydrate gypsum

2.2 可溶性氟对 α -半水石膏力学强度的影响

不同氟化钠掺量下 α -半水石膏的力学强度见图4。由图4可以看出，未掺入氟化钠时， α -半水石膏硬化体的抗折抗压强度最大，分别是7.1 MPa和30.3 MPa，随着氟化钠掺量的增加， α -半水石膏硬化体抗折强度和抗压强度整体呈下降趋势；当氟化钠掺量在0.01%~0.3%范围内，可溶性氟掺量对 α -半水石膏的抗压强度影响不显著，抗压强度大于25 MPa；但当氟化钠掺量增大至0.5%时，抗折强度和抗压强度分别降低至3.7 MPa和23.1 MPa；继续增大氟化钠掺量至1%，抗折强度和抗压强度分别显著降低至3.3 MPa和17.4 MPa，原因可能是由于掺入氟化钠后， α -半水石膏的硬化体的组分和结构发生变化，因此，可溶性氟的存在会降低 α -半水石膏硬化体的力学强度。

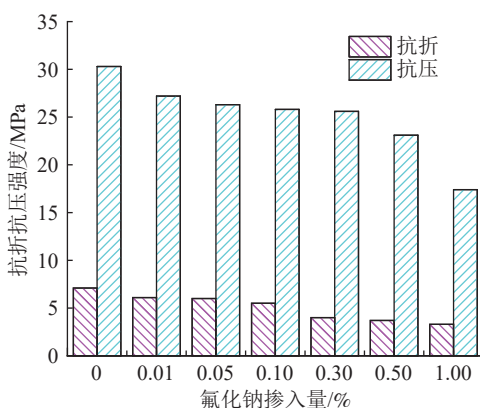


图4 可溶性氟对 α -半水石膏硬化体力学性能的影响
Fig.4 Effect of soluble fluorine on the mechanical properties of hardened body of α -hemihydrate gypsum

2.3 可溶性氟对 α -半水石膏硬化体物相组成的影响

采用XRD分析了氟化钠掺量为0%、1%、5%以及10%时 α -半水石膏硬化体的物质组成，XRD图谱见图5。由图5可以看出， α -半水石膏硬化体的XRD图谱与标准二水石膏图谱（PDF#33-0311）吻合，与衍射角 2θ 为11.59°、20.72°、23.40°、29.11°、31.10°以及33.34°的六个特征峰位置所对应，表明 α -半水石膏已经水化生成二水石膏，同时在衍射角 2θ 为40.65°处可观察到一个强度较低的衍射峰与半水石膏图谱（PDF#41-0224）相对应，表明 α -半水石膏未完全水化成二水石膏。在氟化钠掺入量为1%、5%以及10%时石膏硬化体的XRD图谱中，出现新的衍射峰与标准硫酸钠（PDF#22-1399）的两个 2θ 为25.55°和31.79°的特征峰位置吻合，表明 α -半水石膏硬化体中存在硫酸钠。

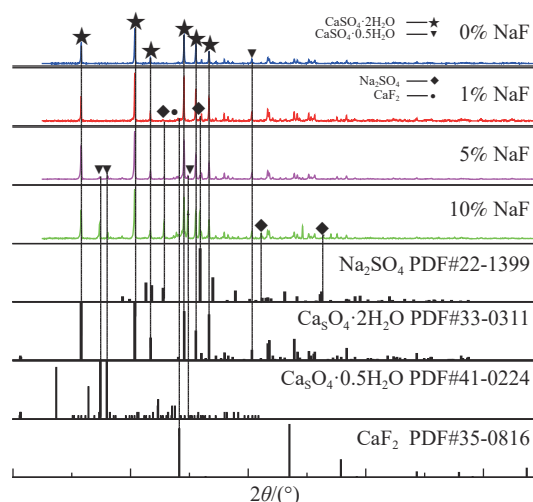


图5 氟化钠对 α -半水石膏硬化体物相组成的影响
Fig.5 Effect of sodium fluoride on the phase composition of the hardened body of α -hemihydrate gypsum

随着氟化钠掺量的增大，在掺量为5%和10%的石膏硬化体XRD图谱中有三处位于 2θ 为14.74°、16.14°以及29.74°新的衍射峰与标准半水石膏图谱对应，并且衍射峰强度随着氟化钠掺量增大而增加。氟化钠掺量为10%的石膏硬化体中出现两处 2θ 为42.24°、52.80°新的衍射峰对应标准硫酸钠图谱。此外，在掺入氟化钠的石膏硬化体XRD图谱中， 2θ 为28.64°处有一个衍射峰与标准氟化钙图谱（PDF#35-0816）对应，但强度不高，说明 α -半水石膏硬化体中有少量氟化钙生成。

石膏硬化体XRD图谱结果表明，在掺入不同量氟化钠后， α -半水石膏水化生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

少量 CaF_2 、 Na_2SO_4 以及未完全水化反应的 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。原因是由于氟化钠溶解, 产生的 F^- 更容易与 α -半水石膏溶解产生的 Ca^{2+} 反应生成溶度积更小的 CaF_2 , 从而加快水化反应速度, 缩短 α -半水石膏的凝结时间, 同时 Na^+ 与 SO_4^{2-} 反应生成 Na_2SO_4 。

由于 pH 值会影响 Ca^{2+} 与 F^- 的相互作用, 测试了不同氟化钠用量下溶液的 pH 值, 结果见图 6。氟化钠溶液 pH 值在 7.1~8.2 之间, 随氟化钠浓度的增大, 溶液 pH 值逐渐升高。有研究表明: 当溶液 pH 值处于 4.5~10 之间时, 溶液中游离的 Ca^{2+} 与 F^- 在此溶液环境中易发生反应生成氟化钙^[14]。因此, 在氟化钠掺量为 0.01%~1% 之间时, 溶液 pH 有利于促进氟化钙的生成, 从而对 α -半水石膏起到促凝作用。

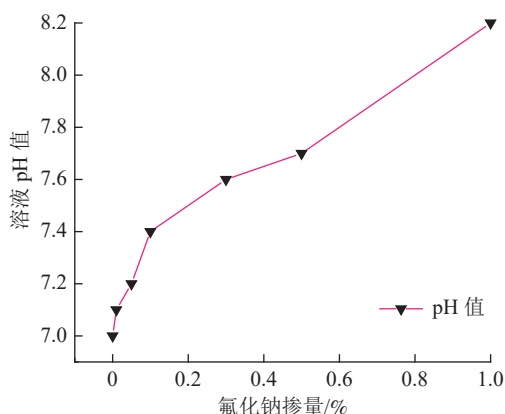


图 6 不同氟化钠掺量溶液 pH 值
Fig.6 Solution pH value with different sodium fluoride dosage

2.4 可溶性氟对 α -半水石膏硬化体表面组分的影响

为了进一步研究氟化钠对 α -半水石膏硬化体表面元素组成及存在形式的影响, 对未添加氟化钠以及添加 1% 氟化钠条件下制备的 α -半水石膏硬化体进行 XPS 分析, XPS 全谱见图 7。由图 7 可以看出, 两个样品中都出现了 $\text{Ca}2\text{s}$ 、 $\text{Ca}2\text{p}$ 、 $\text{S}2\text{s}$ 、 $\text{S}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的峰。与未掺入氟化钠的 α -半水石膏硬化体的元素相比, 掺入 1% 氟化钠后的 α -半水石膏硬化体的表面出现了 $\text{Na}1\text{s}$ 和 $\text{F}1\text{s}$, 表明硬化体表面出现 Na 和 F 元素。

为了分析 Ca 和 F 的存在形态, 对未添加氟化钠时样品的 Ca 精细谱和添加氟化钠后样品的 Ca 和 F 精细谱进行分析, 结果见图 8。由图 8(a) 可以看出, 未添加氟化钠时, 硬化体中 $\text{Ca}2\text{p}$ 位于 347.7 eV 以及 351.5 eV 处的峰分别为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Ca}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ca}2\text{p}_{1/2}$ 。由图 8(b) 可以看出, 在添加 1%

氟化钠后制备的 α -半水石膏硬化体在 348.4 eV 处出现一个新峰, 这是由 F 与 Ca^{2+} 结合所产生的 CaF_2 , 表明掺入 1% 氟化钠后有氟化钙生成。由图 8(c) 可以看出, 在添加 1% 氟化钠后制备的 α -半水石膏硬化体在 684.9 eV 处出现一个峰, 该峰属于 CaF_2 。因此, XPS 的分析结果与上述 XRD 的分析结果相符。

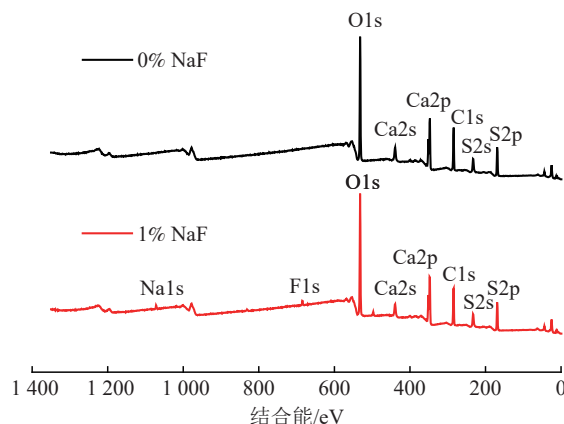
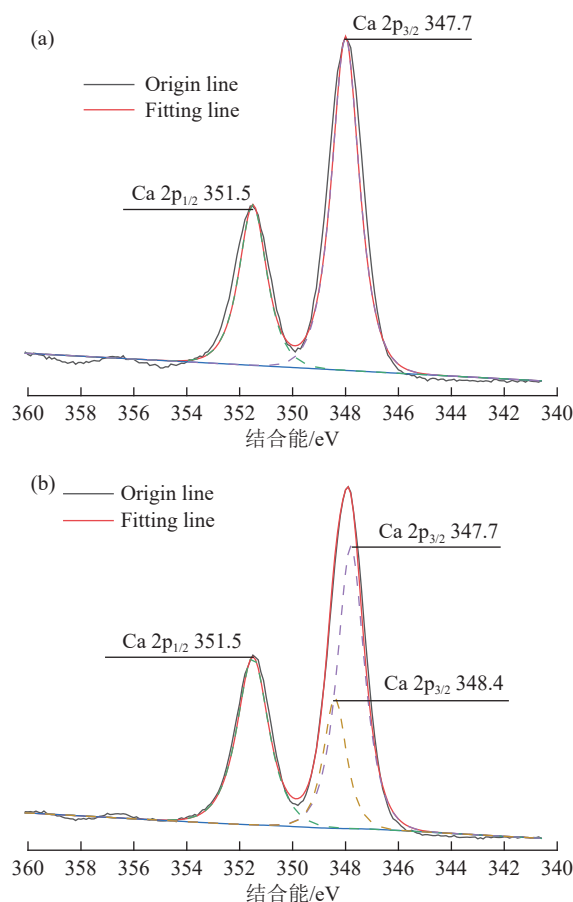


图 7 不同氟化钠掺量 α -半水石膏硬化体的 XPS
Fig.7 XPS spectrum of α -hemihydrate gypsum with different sodium fluoride content



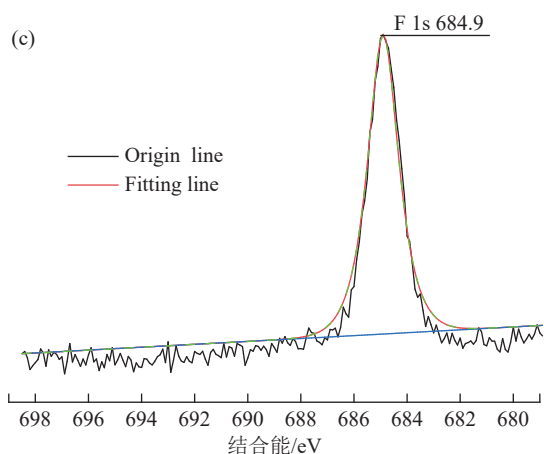


图8 Ca和F精细谱(XPS): (a) 未添加氟化钠 α -半水石膏硬化体Ca精细谱, (b)和(c)分别为添加1%氟化钠硬化体Ca精细谱和F精细谱

Fig.8 Ca and F fine spectra(XPS): (a) Ca fine spectra of hardened body of α -hemihydrate gypsum without sodium fluoride, (b) and (c) Ca and F fine spectra of hardened body with 1% sodium fluoride, respectively

2.5 可溶性氟对 α -半水石膏硬化体微观结构的影响

α -半水石膏硬化体的微观结构是决定其力学强度的主要因素, 采用SEM进一步观察未添加氟化钠、添加0.1%氟化钠和1%氟化钠所制备的 α -

半水石膏硬化体的微观结构, 结果见图9。从图9(a)可以看到, 未添加氟化钠时, α -半水石膏硬化体的结构致密、晶体形貌呈针状或板柱状, 晶体之间空隙与孔洞较少, 符合典型二水石膏晶体特征结构^[15-16], 部分少量颗粒状晶体为未完全水化的 α -半水石膏。从图9(b)和(c)可以看, 添加氟化钠会改变 α -半水石膏硬化体的内部结构, 随氟化钠掺量的增大, 二水石膏颗粒明显粗化, 颗粒间接触面积减少, 硬化体变得疏松多孔, 从而导致硬化体力学强度降低。因此, 可溶性氟的存在会影响 α -半水石膏硬化体晶体的生长发育, 且硬化体微观结构与力学强度测试结果相吻合。

采用EDS分析未添加氟化钠和添加1%氟化钠后 α -半水石膏硬化体中元素的分布, 其结果分别见图10、11。由图10可以看出, 在未掺入氟化钠的 α -半水石膏硬化体中, Ca和S元素均匀分布在重叠区域的 α -半水石膏硬化体颗粒表面, 含量较高, O元素分布较为稀疏。由图11可以看到, 掺入1%氟化钠后, 区域内Ca元素与S元素含量最高, O元素含量次之, Na元素与F元素由于在溶液中形成新的晶体颗粒, 占据一部分空间, 使得O元素在区域内含量减少。

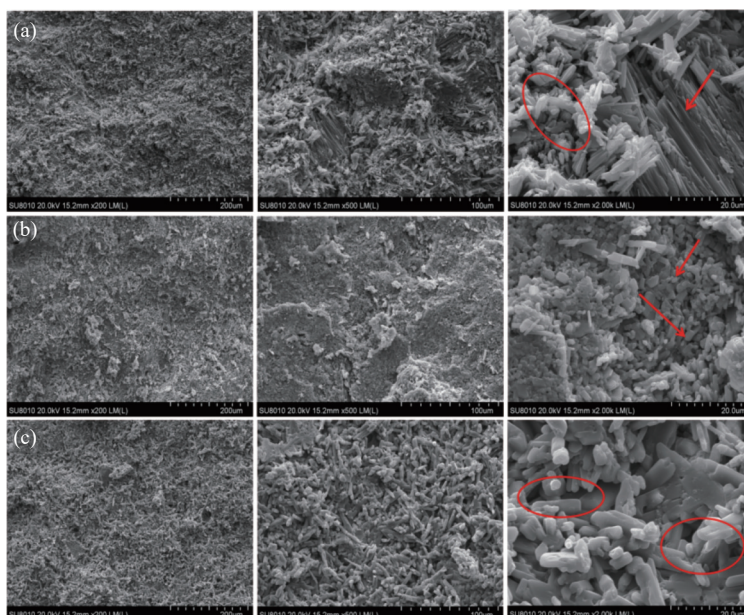
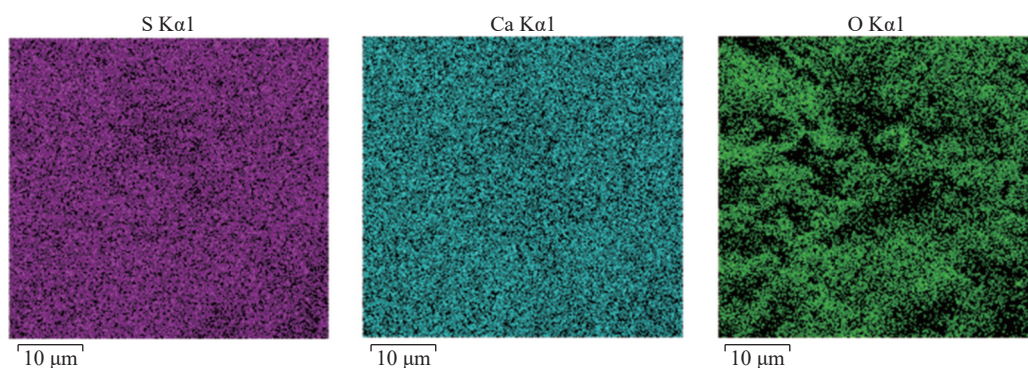
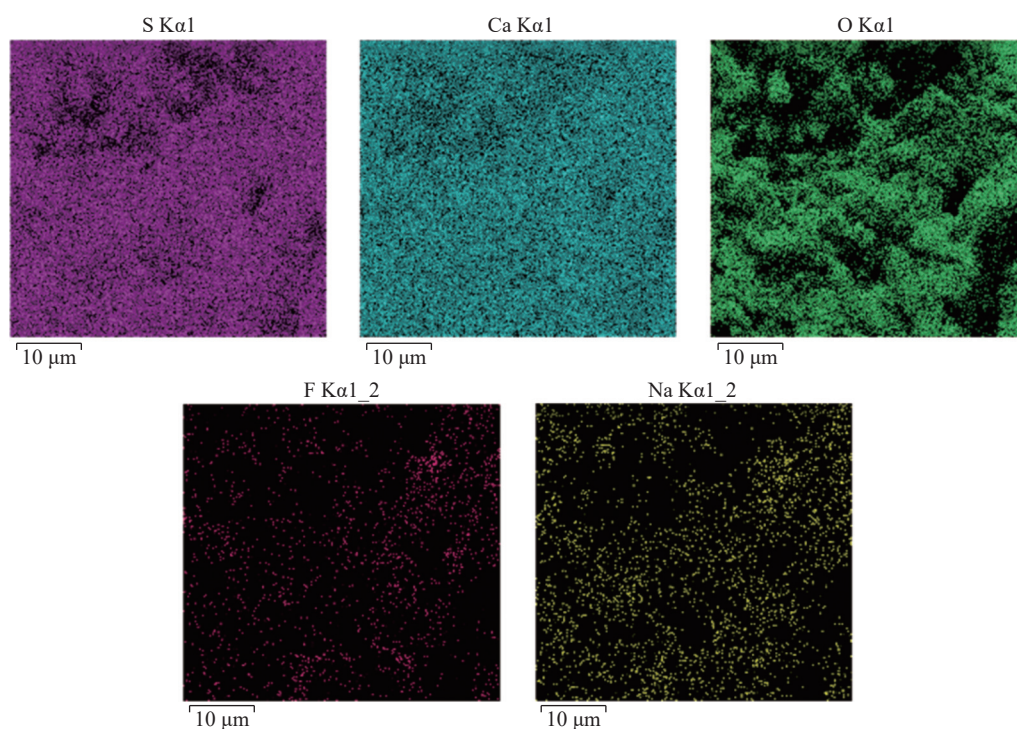


图9 可溶性氟对 α -半水石膏硬化体微观结构的影响 (a) 0%氟化钠 (b) 0.1%氟化钠 (c) 1%氟化钠
Fig.9 Effect of soluble fluorine on microstructure of hardened body of α -hemihydrate gypsum (a) 0% sodium fluoride (b) 0.1% sodium fluoride (c) 1% sodium fluoride

3 结论

(1) 可溶性氟对 α -半水石膏具有促凝作用,

掺入氟化钠后 α -半水石膏的初凝时间和终凝时间表现出不同程度的缩短效果。相较于空白组而

图 10 α -半水石膏硬化体面扫描Fig.10 EDS scanning of the hardened body of α -hemihydrate gypsum图 11 掺入 1% 氟化钠下 α -半水石膏硬化体映射Fig.11 EDS scanning of the hardened body of α -hemihydrate gypsum with 1% sodium fluoride

言, 掺入 1% 氟化钠使 α -半水石膏的初凝时间缩短 65.2%, 终凝时间缩短 63.8%, 可溶性氟的含量越高, 对 α -半水石膏促凝作用越明显。

(2) 可溶性氟会降低 α -半水石膏硬化体力学强度。掺入氟化钠制备的 α -半水石膏硬化体的力学强度相比于空白 α -半水石膏硬化体较小, 在掺入量大于 0.5% 后, α -半水石膏硬化体的力学强度明显降低, 当氟化钠掺量为 1% 时, α -半水石膏硬化体抗折强度和抗压强度分别下降 53.5% 和 42.6%。

(3) 在中性或弱碱溶液条件下, α -半水石膏溶解后的 Ca^{2+} 和游离在水中的 F 能结合得更快, 形成 CaF_2 沉淀, Na^+ 与 SO_4^{2-} 结合形成 Na_2SO_4 晶

体并依附于 CaSO_4 晶体表面, 使得二水石膏晶体粗化, 硬化体内部孔隙增多, 促使 α -半水石膏凝结加快的同时降低其硬化体力学强度。

参考文献:

- [1] 马小玲, 谭宏斌, 侯雄, 等. 磷石膏生产硫酸联产水泥研究现状及发展趋势[J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(3):71-76.
MA X L, TAN H B, HOU X, et al. Research status and development trend of sulphuric acid production cement from phosphogypsum[J]. *New Building Materials*, 2021, 48(3):71-76.
- [2] 胡敏, 彭丽, 郭娜, 等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):196-201.

HU M, PENG L, GUO N, et al. Experimental study on mechanical properties of phosphogypsum and carbonized sludge cementite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):196-201

[3] 孙志立. 中国磷石膏资源化利用的展望与思考[J]. *硫酸工业*, 2016(1):55-58.

SUN Z L. Prospects and thoughts on resource utilization of phosphogypsum in China[J]. *Sulfuric Acid Industry*, 2016(1):55-58.

[4] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):11-15.

WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):11-15.

[5] 李逸晨, 杨再银. 磷石膏综合利用技术发展动态[J]. *磷肥与复肥*, 2018, 33(2):1-6.

LI Y C, YANG Z Y. Development trend of phosphogypsum comprehensive utilization technology[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2018, 33(2):1-6.

[6] Palla S, Sharma P, Rao M V R, et al. Solar thermal treatment of phosphogypsum and its impact on the mineralogical modification for effective utilization in cement production[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 51:104218.

[7] 付强强, 沈彦辉, 高璐阳. 矿物型土壤调理剂生产技术与应用效果[J]. *肥料与健康*, 2020, 47(6):21-25.

FU Q Q, SHEN Y H, GAO L Y. Production technology and application effect of mineral soil conditioner[J]. *Fertilizer and Health*, 2020, 47(6):21-25.

[8] 张晋, 贺爱平, 李国栋, 等. 钙镁质磷矿选矿尾矿综合利用技术现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):199-203.

ZHANG J, HE A P, LI G D, et al. Status and prospect of comprehensive utilization technology of calcium-magnesium phosphate tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):199-203.

[9] Jiang Y, Kwon K D, Wang S, et al. Molecular speciation of phosphorus in phosphogypsum waste by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696:133958.

[10] 黄照昊, 罗康碧, 李沪萍. 磷石膏中杂质种类及除杂方法研究综述[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(5):1504-1508.

HUANG Z H, LUO K B, LI H P. Types of impurity in phosphogypsum and the method of removing impurity research review[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(5):1504-1508.

[11] 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 磷石膏中杂质组成、形态、分布及其对性能的影响[J]. *中国建材科技*, 2000, 6(3): 31-35.

PENG J H, WAN T Z, TANG L, et al. Organic matter and eutectic phosphorus in phosphogypsum and their effects on properties[J]. *Journal of Building Materials*, 2003, 6(3): 221226.

[12] 张欢, 彭家惠, 郑云. 不同形态可溶磷对石膏性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(12):2455-2459.

ZHANG H, PENG J H, ZHENG Y. Influence of different forms of soluble phosphorus on properties of gypsum[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(12):2455-2459.

[13] Cao W, Yi W, Peng J, et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318:126021.

[14] 蒋颖. 化学沉淀-吸附复合工艺处理含氟选矿废水的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.

JIANG Y. Study on the treatment of fluoride mineral processing wastewater by chemical precipitation-adsorption complex process[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.

[15] 张文, 田承涛, 翁孝卿, 等. 矿物解离分析系统在磷石膏工艺矿物学研究中的应用[J]. *矿产综合利用*, 2022(1):205-210.

ZHANG W, TIAN C T, WENG X Q, et al. Research on the process mineralogy of phosphogypsum using mineral liberation analysis system[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(1):205-210.

[16] 仲维卓, 王步国, 施尔畏, 等. 硫酸盐类晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位与晶体的形貌[J]. *无机材料学报*, 1997(1):11-16.

ZHONG W Z, WANG B G, SHI E W, et al. Crystal orientation and morphology of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedron in sulfate crystals[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1997(1):11-16.

Mechanism of Influence of Soluble Fluorine on Mechanical Properties of α -Hemihydrous Gypsum

WANG Lusong¹, LI Xianbo^{1,2,3}, DU Weifan¹, GAO Wenxin¹

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas,

Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. The preparation of α -hemihydrate gypsum from phosphogypsum instead of natural gypsum is an important way of its high value-added utilization. However, soluble fluorine impurities in phosphogypsum will have adverse effects on α -hemihydrate gypsum. In this article, the effect of soluble fluorine on the setting time and the strength of the hardened body of α -hemihydrate gypsum was studied, and its mechanism was explored by XRD, SEM-EDS and XPS. The results show that soluble fluorine can shorten the setting time and decrease the mechanical strength of α -hemihydrate gypsum. The microstructure analysis of hardened body shows that soluble fluorine can coarsen the particles of gypsum dihydrate, increase the internal pores, and reduce the mechanical strength. XRD and XPS analysis show that soluble fluorine reacts with Ca^{2+} generated by the dissolution of α -hemihydrate gypsum to form calcium fluoride with smaller solubility product, thus shortening the setting time of α -hemihydrate gypsum.

Keywords: Mineral materials; α -hemihydrate gypsum; Soluble fluorine; Mechanical strength; Setting time; Influence mechanism

////////////////////////////////////
(上接第 152 页)

Mechanism of Action of a New Type of Collector SAA in the Separation of Magnesite and Quartz

SUN Yishen¹, GU Pan², YAO Jin¹, YIN Wanzhong¹, SUN Haoran³, XUE Feijia¹, YANG Shuo¹
(1.College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2.National Engineering Center for New Raw Material Base Construction, Shenyang 110032, Liaoning, China; 3.College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110159, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. The effect of stearylamine acetate (SAA) on the flotation behavior of quartz and magnesite was investigated by single-mineral flotation tests, and the selective trapping mechanism of SAA on the surfaces of the two minerals was examined by zeta potential, contact angle, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of single-mineral flotation tests showed that SAA has high selective trapping ability for quartz, and SAA can effectively remove quartz from magnesite in mixed-mineral flotation with different ratios. Through the zeta potential measurement, it is found that the addition of SAA trapping agent makes the isoelectric point of magnesite and quartz surfaces positively shifted, and the isoelectric point of quartz surfaces positively shifted intensity is much larger than that of magnesite, which indicates that SAA has better selectivity. In the contact angle test, SAA can enhance the contact angle selectivity of quartz, resulting in the uplift of quartz to realize the separation from magnesite. According to the XPS analysis, strength of SAA bonding to quartz surface significantly increased compared to magnesite, and when the two compete for adsorption of SAA, SAA is preferentially adsorbed on the quartz surface. Therefore, SAA can be used as a highly selective trapping agent to effectively separate magnesite from quartz.

Keywords: Mineral processing engineering; Magnesite; Quartz; SAA; Contact angle; XPS