http://pmse.scu.edu.cn

耐水低磷氟溶出相变磷石膏砌块的制备及应用

孙方圆[1]，周昌林[1,2]，谈云志[3]，刘 杨[1]，杨 杰[2]
（1.三峡大学 材料与化工学院，湖北 宜昌 443002；2.湖北三峡实验室，湖北 宜昌 443002；3.三峡大学 土木与建筑学院，湖北 宜昌 443002）

摘要：将磷石膏（PG）作为原材料制备建材砌块是逐步消解PG大量堆存问题的主要方法之一。将相变储能材料与磷石膏砌块（PGB）相结合，制备出具有相变储热能力的建筑节能砌块可为被动式超低能耗建筑提供高效的围护结构调温系统。但是PGB耐水性差，且PO_4^{3-}和F^-会对环境产生污染，使其应用受到极大限制。针对该问题，文中首先开展了高焓值形状稳定有机相变球粒的制备研究；然后以相变球粒、PG、聚丙烯酸（PAA）为原材料制备相变PGB；最后采用不同聚合物对砌块进行包覆处理，以提高PGB耐水性。结果表明，相变石蜡、膨胀石墨和苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物质量比为93:4:3时，可得到焓值为208.1 J/g，导热系数为0.8 W/(m·K)的形状稳定相变球粒；PAA，H_2O和PG质量比为2.5:22:100时，制备的PGB的抗压强度可达16.5 MPa；聚氨酯包覆PGB的PO_4^{3-}溶出浓度低于0.01 mg/L，F^-的溶出浓度为0.04 mg/L；通过模拟太阳光照试验，含有相变球粒的PCB-32和PCB-41比PGB的室温分别低4.9 ℃和4.3 ℃。为实现PG在建材中的规模化资源利用提供了一种新的路径。

关键词：磷石膏；磷酸根；氟离子；耐水性；相变材料
中图分类号：TQ117.3+75 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0046-11

建筑耗能是我国三大耗能大户之一，2021年，全国建筑全过程能耗总量为23.5亿吨标准煤当量，占全国能源消费总量的比重为44.7%[1]，建筑节能是实现双碳目标的重要举措。相变材料是一种调温功能性材料，将相变材料添加到建筑材料中制备相变储能建筑材料可以将建筑物的温度控制在人体舒适范围内，从而减少建筑能耗[2,3]。

磷化工为保障国家粮食安全作出了巨大贡献，是我国的支柱产业。我国目前普遍采用的湿法磷酸工艺，每生产1 t磷酸就会产生4.5~5.5 t磷石膏（PG）[4]，可见PG已成为我国大宗工业固体废物之一。目前，我国PG的处理方式主要为堆存，不仅占地面积大，而且PG堆存库含P，F等元素，其渗漏液会随降水进入水体，对江河湖海的生态系统产生危害[5,6]。PG综合利用的主要途径为：(1) 水泥工业中制备水泥缓凝剂[7]、水泥[8]、砂浆材料[9]；(2) 墙体材料[10]、PG道路基层材料[11]、道路路基填料[12]；(3) 农业中用于PG肥料[13]、土壤改良[14,15]。湖北宜昌市磷化工产业位居全国前列，有大量PG堆存库，PG的规模化资源利用主要集中在建材，已有湖北远固新型建材科技股份有限公司、宜昌昌耀建筑有限公司等企业采用PG制备建筑磷石膏砌块（PGB）。但是PG耐水性较差，被水浸湿后强度急剧下降，且富含P元素（导致砌块表面易生长青苔），限制了其在建材和路基材料方面的应用；PG中可溶性氟和重金属元素会逐步释放到土壤中，引起土壤质量变差[16]。因此，提高PG的耐水性是推进PG规模化资源利用的重要研究方向。高分子材料分子间隙小，具有优良的防水性能，如乙酸乙烯酯-乙烯共聚物（VAE）[17]、有机硅聚合物（OSI）[18,19]、聚氨酯（PU）[20,21]。另外，PGB作为建材使用还需具备一定的力学强度，然而，PG自身胶凝强度低，有研究

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0190
收稿日期：2023-12-10
基金项目：湖北省自然科学基金联合基金（2024AFD160）；湖北省建设科技计划项目（JK2024092）；湖北三峡实验室开放基金（SC211002）
通讯联系人：周昌林，主要从事功能高分子材料的研究，E-mail: clzhou@ctgu.edu.cn

表明,在水化反应中使用多羧酸盐改性可提高PG强度[22]。

本文拟采用聚丙烯酸提高砌块的力学强度,使用不同聚合物(VAE,OSI和PU)对PGB进行包覆,以期提高PGB的耐水性能,同时降低PO_4^{3-}和F^-的溶出。通过膨胀石墨、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)和石蜡制备高焓值、高导热率且形状稳定的有机相变球粒,将其掺入PGB中,制备建筑节能砌块,实现室内温度的调控。本文为实现PG在建材中的规模化资源利用提供了一种新的路径,具有重要的科学意义和研究价值。

1　实验部分

1.1　主要试剂

PG:宜昌新洋丰肥业有限公司;甲基三甲氧基硅烷:湖北兴瑞硅材料有限公司;柠檬酸三钠、氟化钠、抗坏血酸、磷酸二氢钾、过硫酸钾、酒石酸锑钾、聚乙烯醇(PVA 1799)、聚丙烯酸(PAA,$\overline{M}_n$=5×10^4):上海麦克林生化科技有限公司;盐酸、硫酸:成都市科隆化学品有限公司;VAE乳液:BJ-707,山东优索化工科技有限公司;PU乳液:F0410,深圳市吉田化工有限公司;相变石蜡(PA):相变温度分别为32 ℃和41 ℃,上海焦耳蜡业有限公司;线型SEBS:YH-503,嵌段比为33/67,10%甲苯溶液(25 ℃)黏度为2300 mPa·s,中石化巴陵石化有限公司;膨胀石墨(EG):GL50,青岛恒润达石墨制品有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　形状稳定相变球粒的制备:将PA(41 °C),SEBS和EG按Tab.1中配比加入到三颈烧瓶中,采用电加热套加热物料,温度为150 ℃,搅拌15 min,冷却至100 ℃,将其填充到球形硅胶模具中冷却备用,样品记为PA-x(x为PA的质量分数);使用质量分数15%的PVA溶液对相变球粒进行包覆[23]。将PVA包覆的相变球粒记为PVA@PA-x,将未经PVA包覆和经PVA包覆的相变球粒分别放置到60 ℃烘箱4 h,观察其形状稳定性。

1.2.2　PGB的制备

(1)半水PG(HPG)的制备:将PG放置于60 ℃烘箱干燥6 h,随后将温度调节至120~125 ℃保持8 h,取出自然冷却后,使用研磨机粉碎至100目备用。

(2)探究最佳H_2O投加比:将PAA,H_2O和HPG以2:18:100,2:18.6:100,2:22:100,2:26:100,2:30:100,2:34:100和2:38:100的质量比分别加入到捏合机中,快速搅拌1 min,将搅拌后的混合物倒入模具,冷压成型(8 MPa),放置到45 ℃的烘箱中养护7 d,参照《建筑石膏(GB/T 9776-2022)》进行抗压强度测试。

(3)探究最佳PAA投加比:将PAA,H_2O和HPG按照0:22:100,0.5:22:100,1:22:100,1.5:22:100,2:22:100,2.5:22:100,3:22:100的质量比分别加入到捏合机中,快速搅拌1 min,将搅拌后的混合物倒入模具,冷压成型(8 MPa),放置到45 ℃的烘箱中养护7 d,并进行抗压强度测试。

1.2.3　相变PGB的制备及包覆:Fig.1为相变PGB的制备流程,将相变球粒和HPG粉末加入到模具中,在25 ℃冷压成型(8 MPa),随后将制备的PGB包覆不同的高分子材料。按照最佳H_2O投加比和最佳PAA投加比制备PGB并养护(制备过程中加入相变球粒),将未投加PAA的PGB命名为PGB,投加PAA的PGB命名为PGB-PAA。准备3块养护完成的PGB-PAA,使用刷子分别将VAE、甲基三甲氧基硅烷水解物、PU涂覆在不同砌块表面,放入60 ℃烘箱中干燥备用,分别命名为VAE@PGB-PAA,OSI@PGB-PAA和PU@PGB-PAA,对其进行抗压强度、耐水性测试。其中,甲基三甲氧基硅烷水解物按照以下方法

Tab. 1　Recipe of organic phase change pellets

Sample	*m*(PA)/g	*m*(EG)/g	*m*(SEBS)/g	PVA coating
PA-88	88	4	8	×
PA-93	93	4	3	×
PVA@PA-88	88	4	8	√
PVA@PA-93	93	4	3	√
PVA@PA-95	95	4	1	√

制备：采用盐酸将水的pH值调为4~5，将其与甲基三甲氧基硅烷按照质量比1:1混合，搅拌均匀即可。

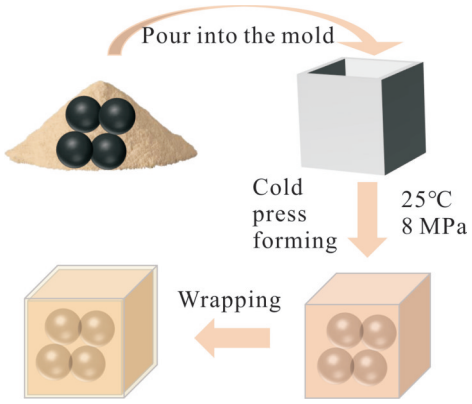


Fig. 1 Schematic drawing for the preparation of water-resistant phase-change phosphogypsum blocks with low dissolution of phosphate and fluoride ions

1.3 测试与表征

将样品表面和断面镀金，采用扫描电镜（SEM，JSM-7500F，日本）观察其形貌，加速电压5 kV和15 kV；使用接触角测试仪（YIKE-360A，承德易科试验仪器有限公司）对包覆材料的疏水性进行分析；使用差示扫描量热仪（DSC，214 Polyma，NETZSCH，德国）测定样品的相变温度和相变潜热（升温速率10 ℃/min，氮气气氛，气体流速50 mL/min）；使用激光导热仪（NETZSCH LFA467, 德国）测定样品的导热系数；使用JYE-2000型数显压力试验机（沧州华韵实验仪器有限公司）测试样品的抗压强度，样品的抗压强度按照式(1)计算

$$R = \frac{P}{1600} \tag{1}$$

式中：R——抗压强度，MPa；P——破坏荷载，N；1600——试件的受压面积，40 mm×40 mm。

每克PG和HPG粉末中PO_4^{3-}和F^-溶出量：在0.1 L烧杯中分别加入5 g PG、HPG粉末和0.05 L H_2O，浸泡20 min，40 min，1 h，3 h，6 h，12 h，24 h，48 h和72 h，过滤取滤液检测PO_4^{3-}和F^-的浓度（C_1，单位mg/L），并计算每克PG和HPG粉末中PO_4^{3-}和F^-溶出量（C_1×0.05/5，单位mg/g）。

砌块在水中PO_4^{3-}和F^-溶出量：准备PGB，PGB-PAA，VAE@PGB-PAA，OSI@PGB-PAA，PU@PGB-PAA各一块，分别放入0.1 L水中浸泡1 h，过滤取滤液检测PO_4^{3-}和F^-的浓度（C_2，单位mg/L）。测定方法根据《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法方法（GB 11893-89）》《水质 氟化物的测定 离子选择电极法（GB 7484-87）》进行。

准备PGB，PGB-PAA，VAE@PGB-PAA，OSI@PGB-PAA和PU@PGB-PAA各1块并称量（m_0，单位g），放入0.1 L水中1 h，取出砌块擦除表面水渍并称量（m_g，单位g）。吸水率（W_R）按照式(2)计算

$$W_R = \frac{m_g - m_0}{m_0} \tag{2}$$

耐水性：将制备的PGB，PGB-PAA，VAE@PGB-PAA，OSI@PGB-PAA和PU@PGB-PAA称量（记为初始质量m_1，单位g）后放置到水池中，在流动水下冲刷21 d，每7 d取出烘干至恒量，并记录其质量（m_t，单位g），砌块质量保持百分比（W_t，单位%）按照$W_t = m_t/m_1$计算。

分别采用32 ℃和41℃的相变石蜡制备相变球粒，并将其与PAA，H_2O和HPG制备成有机相变磷石膏砌块（PCB），记为PCB-32和PCB-41。分别采用PGB，PCB-32和PCB-41搭建成小屋，在空气（Air）、砌块上（Up）、砌块内部（Center）、砌块下（Down）和室内（Room）分别设置测温点，探究PCB作为建筑围护对建筑的调温性能。

2 结果与讨论

2.1 高焓值形状稳定相变球粒的性能

Fig.2为不同相变球粒相变前后的对比图。可以看到，PA-93发生相变后球粒高度由原来的1.37 cm变为0.84 cm，不具有形状稳定性。对于样品PA-93，其中EG和SEBS含量分别为4%和3%，当PA由固态转变为液态，PA被EG和SEBS吸附，可以保持一定的形状，但仍有塌陷；同时液体PA迁移泄露至滤纸。当SEBS增加到8%，PA-88球形保持率较好，但仍然有少许PA泄露至滤纸。采用PVA对相变球粒进行包覆，PVA@PA-88和PVA@PA-93高度基本不变，有良好的形状稳定性，且未出现PA泄露，这是由于PVA对PA具有优良的阻隔性能[24]，PA发生相变后依旧储存在球粒中。然而对于PA含量更高的PVA@PA-95，其形状稳定性较差。Tab.2为不同PA，EG和SEBS配比时相变材料的热力学参数。纯PA导热性能差(0.15 W/(m·K))，同时PA/SEBS导热性也较差；当添加EG后，相变球粒的导热系数增加到

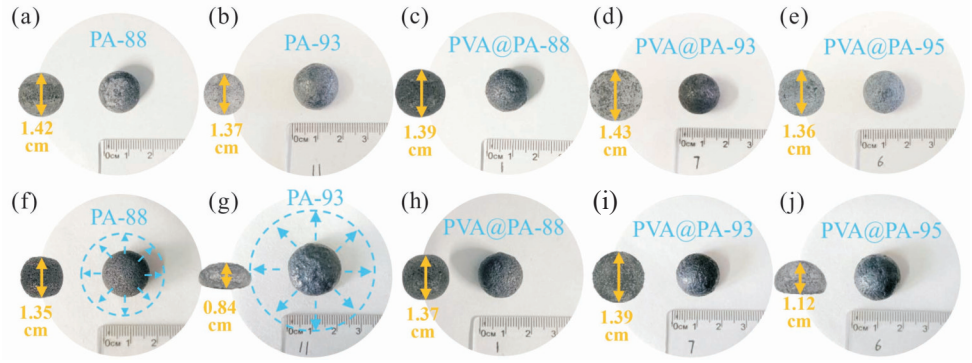


Fig. 2 Shape stability test of phase change pellets, before (a~e) and after (f~j) phase change

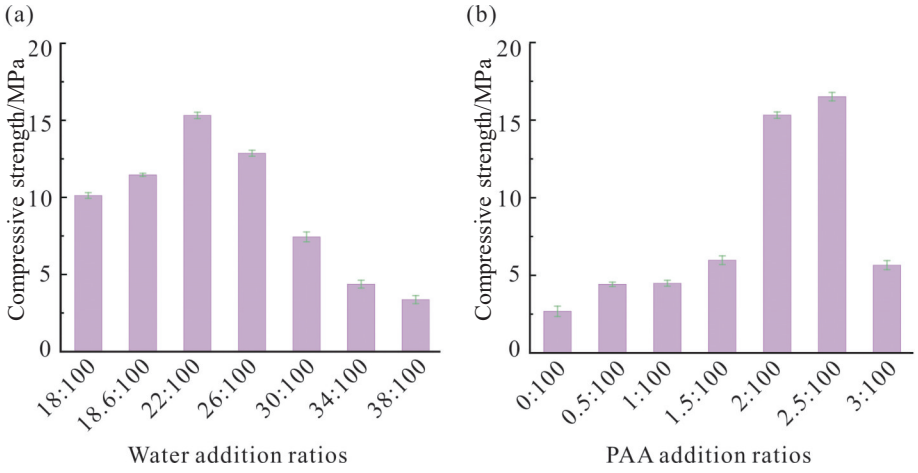


Fig. 3 Compressive strength of PGBs with different (a) water addition ratios and (b) PAA addition ratios

Tab. 2 Thermodynamic parameters of samples with different mass ratios of PA, EG and SEBS

m(PA): *m*(EG): *m*(SEBS)	Melting point/℃	Freezing point/℃	ΔH/(J·g^{-1})	Thermal conductivity /(W·m^{-1}·K^{-1})
100:0:0	39.1	26.3	211.5	0.15
93:0:3	35.2	25.3	207.3	0.23
88:4:8	35.5	21.0	197.4	0.71
91:4:5	36.1	26.1	206.6	0.72
93:4:3	35.3	25.6	208.1	0.82
95:4:1	36.3	26.4	209.8	0.83

0.71~0.83 W/(m·K)。由此可见,含有丰富孔隙结构、高导热性能的EG吸附PA后,可以提高相变球粒的导热性,便于相变球粒的储能与释能。从Tab.2可见,EG和SEBS的加入对其相变温度影响较小;不同配比相变球粒焓值(ΔH)随PA含量增加而增大;样品PVA@PA-93的ΔH为208.1 J/g,其焓值略小于PVA@PA-95,但是PVA@PA-93形状稳定性好,因此优选PVA@PA-93为相变球粒用于制备相变砌块。

2.2 PAA,H_2O与HPG比例对PGB强度的影响

如Fig.3(a)所示,在H_2O投加比测试范围内,PGB的抗压强度呈先增后降的趋势,当H_2O投加比为22:100时,PGB抗压强度达到最高15.3 MPa。这是由于H_2O投加比较少时,有部分HPG未发生水化反应,强度较低;随着H_2O投加比的增大,水化反应逐渐反应完全;当H_2O投加比继续增大,其中部分水未能参与反应则留存于砌块中,在养护过

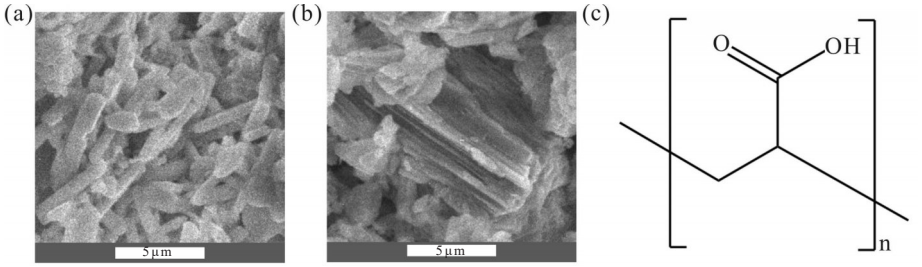


Fig. 4 SEM images of (a) PGB and (b) PGB-PAA; (c) structural formula of PAA

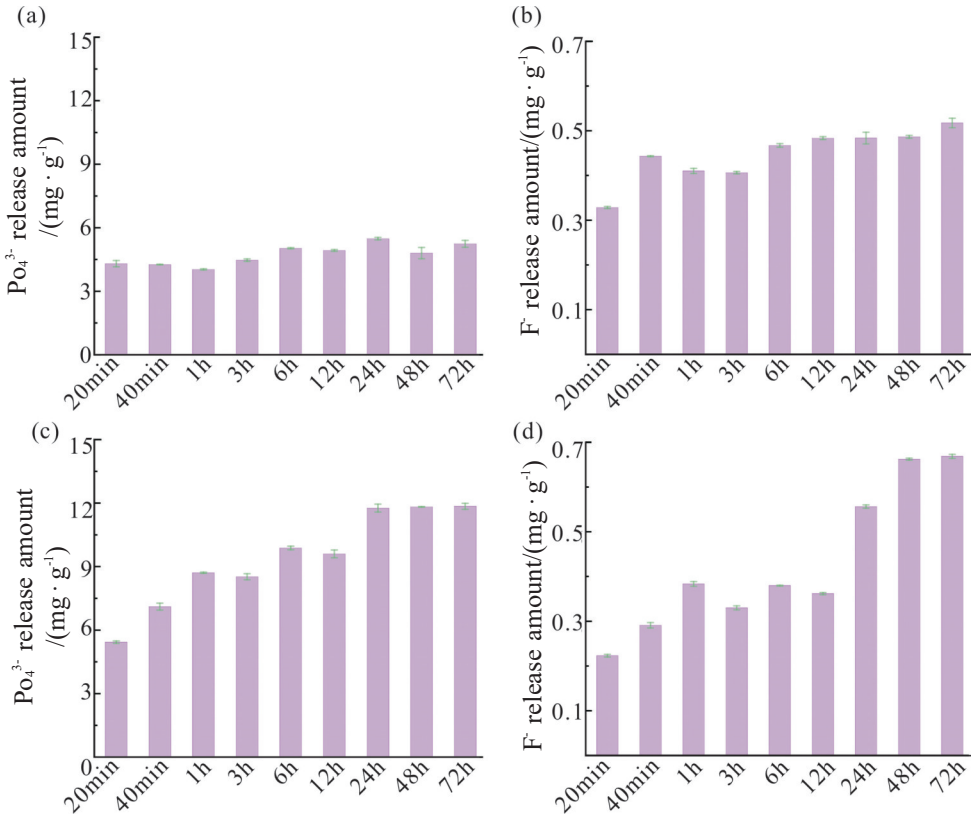


Fig. 5 PO_4^{3-} and F^- release amount of (a, b) PG and (c, d) HPG powders soaked in water for different durations

程中水挥发，在砌块内部留下气孔，使其抗压强度下降。如Fig.3(b)所示，在PAA投加比测试范围内，PGB的抗压强度同样呈先增后降的趋势，当PAA投加比为2.5:100时，抗压强度达到最高16.5 MPa。这是由于PAA中的—COOH可与Ca^{2+}交联形成交联网络，提高其力学性能；随着PAA添加量的增加，黏度逐渐增大，交联网络越来越多，当PAA的添加量过大时，黏度较高，在制作砌块过程中混合物不能充分压实，导致其力学性能急剧下降。根据试验结果得出，PGB-PAA的最佳投加比为*m*(PAA): *m*(H_2O): *m*(HPG) = 2.5:22:100。

为探究其强度提升的原因，对改性前后PGB的内部形貌进行了观察（Fig.4），发现PGB内部呈棒状结构，PGB-PAA内部呈片层结构。PGB中半水硫酸钙与H_2O结合生成二水硫酸钙，二水硫酸钙在未添加PAA时自然生长为棒状结构；当添加PAA后，PAA中的—COOH与Ca^{2+}结合，抑制了二水硫酸钙的纵向生长[22]，使其成为片状结构；同时PAA与Ca^{2+}形成交联结构，最终形成片层结构，从而提高了PGB的强度。

2.3 不同聚合物包覆砌块对PO_4^{3-}和F^-迁移的影响

PG来自于湿法磷酸工艺，其中有害物质残留较多。如Fig.5(a, b)所示，PG粉末浸泡于水中，PO_4^{3-}和F^-的溶出量随时间的延长有所波动，但40 min后总

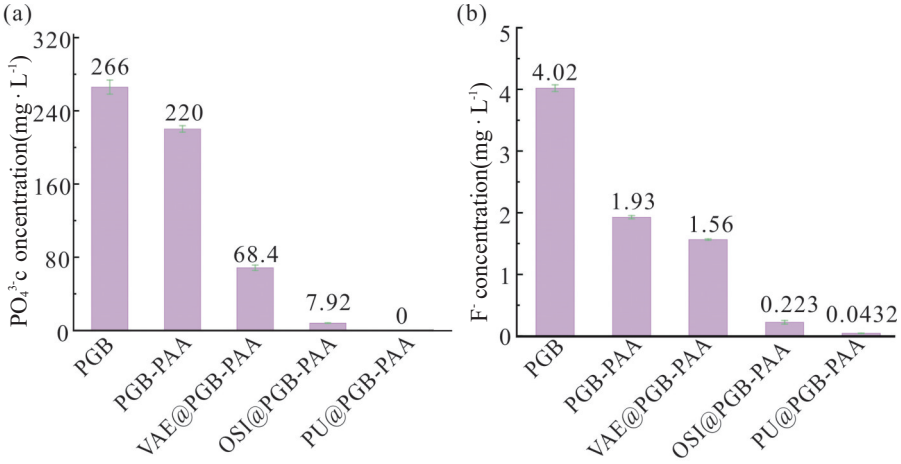


Fig. 6 Concentration of (a) PO_4^{3-} and (b) F^- of different blocks soaked in water for 1 h

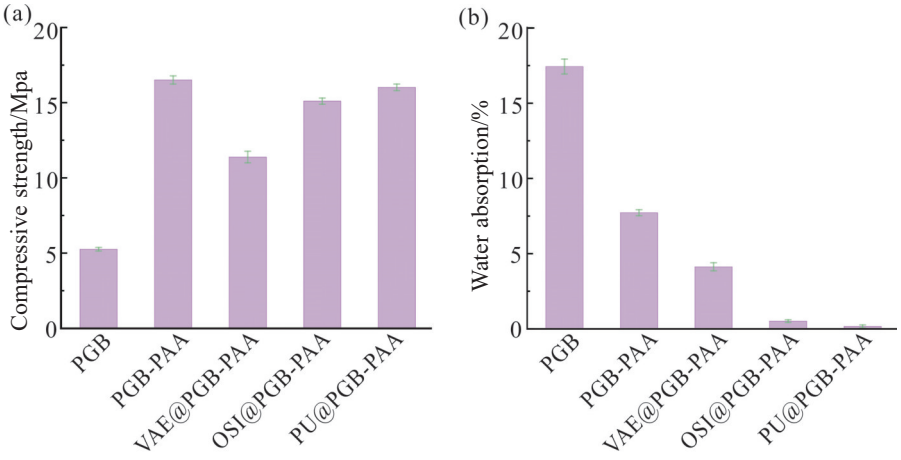


Fig. 7 (a) Compressive strength and (b) water absorption of PGB with different cladding materials

体趋于平稳，PO_4^{3-}和F^-的最大溶出量分别达到5.24 mg/g和0.52 mg/g。这主要是因为PG中的杂质主要以以下2种方式存在——吸附在晶体表面和以共晶形式结合在晶体内部。PG粉末分散在水中后不发生晶体形态转变，吸附在晶体表面的残余杂质不断溶解至水中。如Fig.5(c, d)所示，HPG粉末浸泡在水中，PO_4^{3-}和F^-的溶出量随着时间的延长有所波动但总体也呈增长趋势，PO_4^{3-}和F^-的最大溶出量分别达到11.86 mg/g和0.67 mg/g。对于HPG，其PO_4^{3-}和F^-的最大溶出量均高于PG，这主要是由于HPG水化转变为PG过程中，HPG逐渐溶解至水中，其晶格被破坏，共晶在HPG晶体内部的PO_4^{3-}和F^-释放到水中。

Fig.6为不同砌块在水中浸泡1 h后，水中PO_4^{3-}和F^-的浓度(C_2)。包覆后PGB的PO_4^{3-}和F^-的溶出浓度均下降。其中PGB-PAA相比于PGB的PO_4^{3-}和F^-浓度分别下降了17%和52%；VAE@PGB-PAA和OSI@PGB-PAA相比于PGB-PAA的PO_4^{3-}浓度分别下降了69%和96%，F^-浓度分别下降了19%和88%；PU@PGB-PAA的PO_4^{3-}浓度低于检测方法的检出限(0.01 mg/L)，F^-浓度相比于PGB-PAA下降了98%。这是因为溶液中所能检测到的PO_4^{3-}和F^-主要来自于PG含有的水溶性杂质，PGB浸泡于水中，水通过PGB表面向内部不断扩散，此时PG含有的水溶性杂质也通过扩散作用不断释放到溶液中。

2.4 砌块包覆对抗压强度和耐水性的影响

如Fig.7(a)所示，PGB和PGB-PAA的抗压强度分别为5.2 MPa和16.5 MPa，PGB-PAA相比于PGB抗压强度提高了217%，且高于《建筑石膏(GB/T 9776-2022)》中物理力学性能4.0级标准(15.0 MPa)；包覆后，VAE@PGB-PAA，OSI@PGB-PAA和

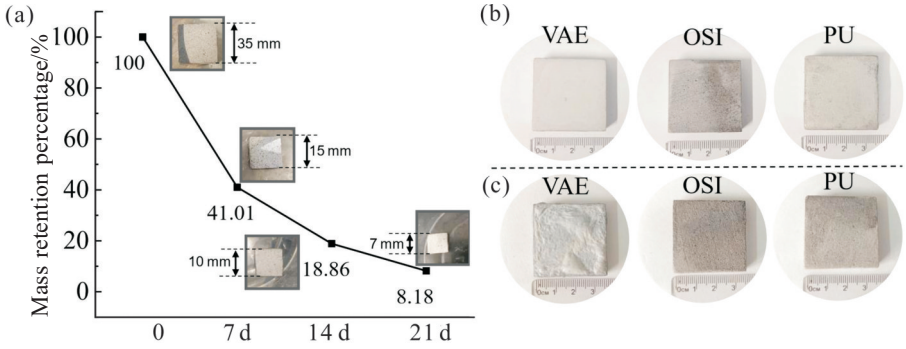


Fig. 8 (a) Mass retention percentage of PGBs during water flushing; PGBs digital photos (b) before and (c) after water flushing

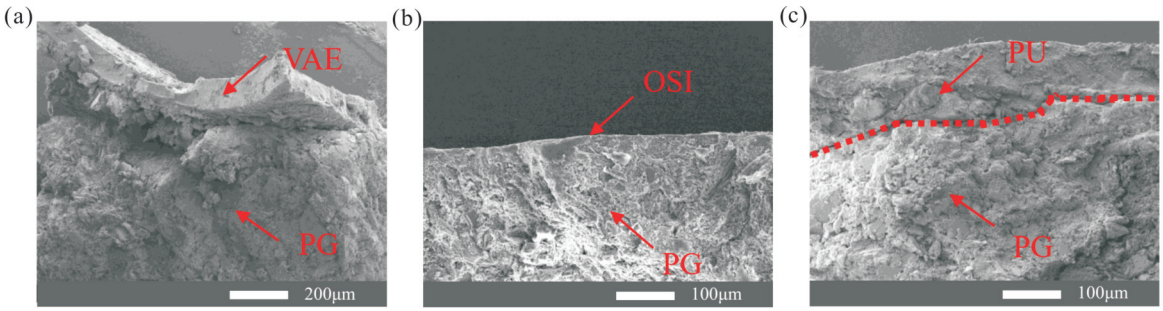


Fig. 9 SEM images of sections of (a) VAE@PGB-PAA, (b) OSI@PGB-PAA and (c) PU@PGB-PAA

PU@PGB-PAA的抗压强度均有所下降，分别为11.4 MPa，15.1 MPa和16.0 MPa，但是都高于建筑石膏2.0级标准（8.0 MPa），且OSI@PGB- PAA和PU@PGB- PAA高于建筑石膏3.0级标准（12.0 MPa）。

由Fig.7(b)可以看出，PGB-PAA相比于PGB吸水率下降了56%，包覆后吸水率显著下降，VAE@PGB-PAA，OSI@PGB-PAA和PU@PGB-PAA的吸水率分别为4.13%，0.52%和0.16%，相比于PGB-PAA分别下降了47%，93%和98%。这是由于不同聚合物包覆材料对水都起到了一定的阻隔作用，其中VAE@PGB-PAA浸泡后部分VAE从表面脱落，水通过该处裸露面逐步浸润PGB，而OSI@PGB-PAA和PU@PGB-PAA水浸泡后表面基本无变化，因此吸水率相对较低。

为了探究PGB的耐水性变化，对不同PGB进行动水冲刷试验。由Fig.8(a)可以看出，随时间延长，PGB的质量逐渐减少，但减少速度随时间延长变缓，经过21 d的冲刷，PGB质量仅为初始质量的8.18%，可见未经处理的PGB耐水性极差。这是因为PGB的主要成分是$CaSO_4 \cdot 2H_2O$，其18 ℃在水中的溶解度（S）为0.26 g/100 mL，因此大部分$CaSO_4$在水的冲刷下被水逐步溶解侵蚀，Ca^{2+}，SO_4^{2-}随水流走，同时PG中含有许多对环境有害的水溶性杂质也会随水进入环境中，进而污染周边环境。Fig.8(b, c)可以看出，VAE包覆的PGB表面浮起、开裂，部分水由表面进入PGB内部；OSI和PU包覆的PGB外观基本无变化，包覆效果较好。

Fig.9为动水冲刷后不同聚合物包覆的PGB表面形貌。由Fig.9(a)可以看出，冲刷后VAE浮起、开裂，VAE虽然脱落，但仍与PGB表面粘连，与PGB之间有较好的粘连性。Fig.9(b)中OSI与PGB两者界面并不清晰，这是由于包覆时甲基三甲氧基硅烷水解得到硅醇水溶液快速渗透进入PGB表面层，然后固化成高度交联的硅树脂，实现对PGB的包覆。PU与PGB有明显的分界线，且PU与PGB的粘连相比于VAE与PGB的粘连更紧密。

Fig.10(a, b)分别为PGB与PGB-PAA的接触角，Fig.10(c~e)分别为不同聚合物包覆PGB的接触角。可以看出θ(PGB)＜θ(PGB-PAA)，这是由于PAA改性后PGB的片层结构紧密，水分子由外向内渗入变难，因此亲水性降低。对于VAE，OSI和PU包覆的

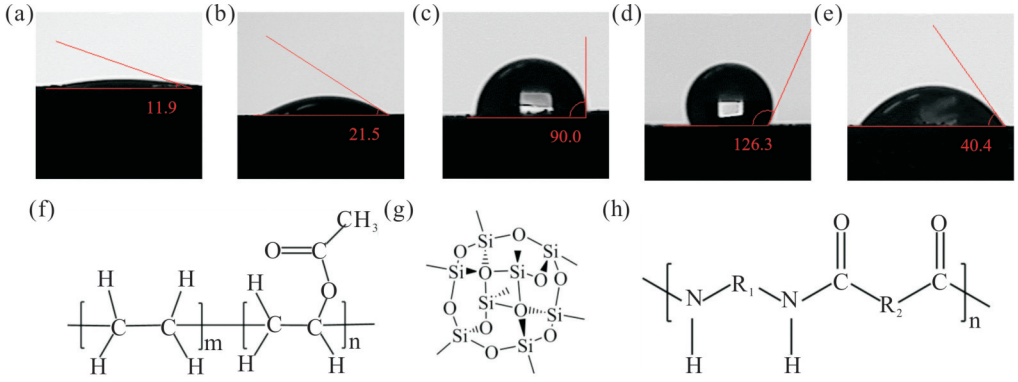


Fig. 10 Contact angles of (a) PGB, (b) PGB-PAA, (c) VAE@PGB-PAA, (d)OSI@PGB-PAA and (e) PU@PGB-PAA; structural formula of VAE(f), OSI(g) and PU(h)

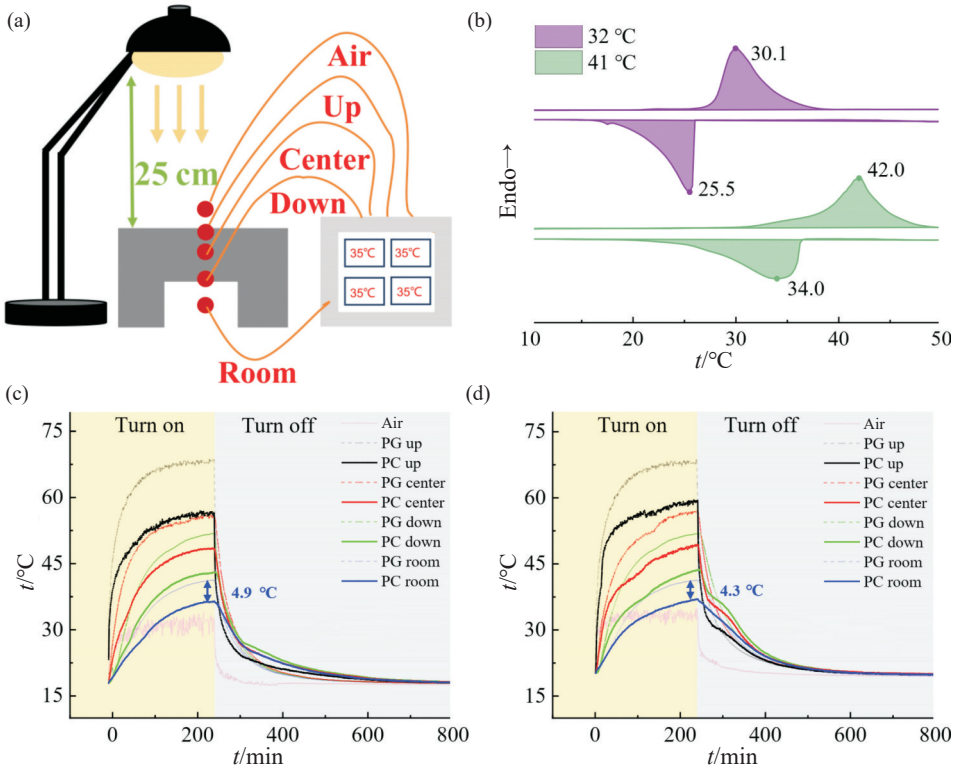


Fig. 11 Schematic diagram of simulated solar illumination test (a); DSC of PA (32 ℃) and PA (41 ℃)(b); curve of block and room temperature change in the simulation of solar illumination test (c): PCB-32; (d): PCB-41)

PGB，θ(PU@PGB- PAA) ＜θ(VAE@PGB- PAA) ＜θ(OSI@PGB-PAA)；Fig.10(f~h)分别为VAE，OSI和PU的分子结构示意图，由于PU为水性聚氨酯，其—NH—具有亲水性，因此水接触角较小；VAE中含有较多—CH_2—疏水基，水接触角较大；OSI中的—CH_3和—Si—O—均具有疏水性，水接触角最大。

2.5　相变砌块对建筑调温性能的影响

为探究PCB是否具有调温性能，将不同相变温度(Fig.11(b))的相变球粒制备的PCB搭建小屋，进行模拟太阳光照试验，并监控相变砌块上、中、下温度以及相变屋室温(Fig.11(a)为示意图)。由Fig.11(c, d)可以看出，PCB-32，PCB-41相比于PGB升温较慢，经过240 min光照，PCB-32，PCB-41与PGB的室温分别为36.4 ℃，37.0 ℃和41.3 ℃，PCB-32和PCB-41相变屋内温度与PGB差值分别达到4.9 ℃和4.3 ℃；关灯后，PGB迅速降温，但PCB-32和PCB-41出现了降温平台且降温更缓慢。这是由于在光照下，温度达到相变球粒熔点后，其中一部分能量用于相变球

粒发生相变，导致PCB-32和PCB-41温度上升放缓，这部分能量会储存于相变球粒中，最终PCB-32和PCB-41的室温比PGB低；关灯后，失去能量供应，砌块温度迅速下降，当温度下降至相变球粒的凝固点时，相变球粒开始释放所储存的能量，其能量的缓慢释放使PCB-32和PCB-41降温速度相比于PGB的慢。由此可见，相变砌块可作为被动式超低能耗建筑高效的围护结构调温系统，可有效调控建筑围护和室内温度。

3 结论

当PA，EG和SEBS质量比为93:4:3时，制备的相变球粒具有较好的形状稳定性，其焓值高达208.1 J/g，导热系数为0.8 W/(m·K)；PVA包覆相变球粒后，可进一步防止PA泄露。当PAA，H_2O和PG质量比为2.5:22:100时，制备的PGB抗压强度可达16.5 MPa，这主要是因为PAA与Ca^{2+}形成了交联结构，同时PAA诱导二水硫酸钙形成了片层结晶结构。采用VAE，OSI和PU包覆处理后的PGB均可抑制PO_4^{3-}和F^-向水中的迁移，其中PU@PGB-PAA样品性能最佳，PO_4^{3-}溶出浓度低于0.01 mg/L，F^-溶出浓度为0.04 mg/L，吸水率下降至0.16%，耐水性提高；SEM观察表明，包覆材料PU与PGB结合紧密且对抗压强度影响较小。模拟太阳光照试验表明，含有相变球粒的PCB-32，PCB-41比PGB的室温分别低4.9 ℃和4.3 ℃。所制备的PGB为消减PG的大量堆存和实现PG在建材中的规模化资源利用提供了一种新的路径。

参考文献：

[1] 中国建筑节能协会, 重庆大学城乡建设与发展研究院. 中国建筑能耗与碳排放研究报告(2023年)[J]. 建筑, 2024(2): 46-59.

[2] 赵亮, 王岩, 王刚, 等. 石蜡@糊化面粉相变微胶囊及其在建材中的应用[J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2566-2573.
Zhou L, Wang Y, Wang G, *et al.* Paraffin@gelatinized flour phase change microcapsules and their application in building materials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2566-2573.

[3] Tan Y Z, Xiao Y, Chen R, *et al*. High latent heat and recyclable form- stable phase change materials prepared via a facile self-template method[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125265.

[4] 马栋, 解桂林, 田治华, 等. 流化床中煤气化细渣高温还原磷石膏过程[J]. 化工进展, 2024,43(6): 3479-3491.
Ma D, Xie G L, Tian Z H, *et al*. The process of high-temperature reduction of phosphogypsum by coal gasification fine slag in fluidized bed[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024,43(6): 3479-3491.

[5] 田林锋, 姜文娟, 罗桂林, 等. 宁夏典农河磷污染特征探究[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 3125-3135.
Tian L F, Jiang W J, Luo G L, *et al*. Phosphorus pollution characteristics of Diannong River in Ningxia[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(9): 3125-3135.

[6] 杨春, 刘本洪, 刘蕾, 等. 普通硅酸盐水泥和钙盐对氟污染地表水的除氟效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9):2838-2849.
Yang C, Liu B H, Liu L, *et al*. Fluoride removal effect of ordinary Portland cement and calcium salt on fluoride- contaminated surface water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2838-2849.

[7] Li B X, Li L, Chen X, *et al*. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder[J]. Construction and Building Materials, 2022, 338: 127630.

[8] Wang Y R, Huo H, Chen B, *et al*. Development and optimization of phosphogypsum- based geopolymer cement[J]. Construction and Building Materials, 2023, 369: 130577.

[9] Rosales J, Pérez S M, Cabrera M, *et al*. Treated phosphogypsum as an alternative set regulator and mineral addition in cement production[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118752.

[10] Guo X Y, Singh S K, Zhou C C, *et al*. Preparation and characterization of lightweight wall materials based on a binder mainly including phosphor- gypsum[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2020, 18: 689-698.

[11] Amrani M, Taha Y, Kchikach A, *et al*. Phosphogypsum recycling: new horizons for a more sustainable road material application[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 30: 101267.

[12] Cuadri A A, Pérez-moreno S, Altamar C L, *et al*. Phosphogypsum as additive for foamed bitumen manufacturing used in asphalt paving[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 283: 124661.

[13] Tian D, Xia J J, Zhou N N, *et al*. The utilization of phosphogypsum as a sustainable phosphate- based fertilizer by aspergillus niger[J]. Agronomy, 2022, 12: 646.

[14] Duan G K, Liu M, Liang Z W, *et al*. Amendments of severe saline- sodic paddy land: optimal combination of phosphogypsum, farmyard fertilizer, and wood peat[J]. Agronomy, 2023, 13: 1364.

[15] Bossolani J W, Crusciol C A C, Leite M F A, *et al*. Modulation of the soil microbiome by long- term Ca- based soil amendments boosts soil organic carbon and physicochemical quality in a tropical no- till crop rotation system[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 156: 108188.

[16] 刘珊, 吴丰辉, 瞿广飞, 等. 磷石膏堆存过程中重金属的迁移转化及其生态效应[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 302-314.
Liu S, Wu F H, Zhai G F, *et al*. Migration and transformation of heavy metals during phosphogypsum storage and its ecological effects[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(4): 302-314.

[17] 黄雨辰, 张永明. 乳液复配对瓷砖粘结体系中聚合物水泥防水涂膜的影响[J]. 材料导报, 2022, 36(S1): 572-577.
Huang Y C, Zhang Y M. Effect of emulsion compound on polymer cement waterproof coating film in tile bonding system [J]. Materials Reports, 2022, 36(S1): 572-577.

[18] Liu M L, Liu P, Wu J, *et al*. Study on improvement of waterproofing performance of CCCW with silicone waterproof material and waterbased capillary inorganic waterproofer[J]. Construction and Building Materials, 2023, 400: 132842.

[19] 韩庆文, 裘锴. 超支化有机硅-酚醛复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 18-24.
Han Q W, Xi K. Preparation and properties of hyperbranched silicone - phenolic composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 18-24.

[20] 夏雪婷, 杨建军, 吴庆云, 等. 交联型水性聚氨酯织物涂层剂的制备及防水透湿性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38 (12): 56-62.
Xia X T, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. Preparation of crosslinked waterborne polyurethane fabric coating agents and their waterproof and moisture permeability[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 56-62.

[21] 李新法, 李巍, 刘楠, 等. 改性聚氨酯防水材料的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1): 115-117.
Li X F, Li W, Liu N, *et al*. Rheological properties of petroleum resin/polyurethane waterproof materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(1): 115-117.

[22] Ma B G, Lu W D, Su Y, *et al*. Synthesis of α- hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195: 396-405.

[23] 陈英波,杨子健,曹明,等. PVA/PAN 包覆石蜡的相变胶囊的制备和应用[J]. 天津工业大学学报, 2023, 42(3): 16-21.
Chen Y B, Yang Z J, Cao M, *et al*. Preparation and application of PVA/PAN coated paraffin phase change capsule[J]. Journal of Tiangong University, 2023, 42(3): 16-21.

[24] 张曼妍, 师文钊, 刘瑾姝, 等. 聚乙烯醇/相变微胶囊多孔定形复合相变材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 123-130.
Zhang M Y, Shi W Z, Liu J S, *et al*. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/phase change microcapsule porous shaped composite phase change materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 123-130.

Preparation and Application of Water-Resistant Phase-Change Phosphogypsum Blocks with Low Dissolution of Phosphate and Fluoride Ions

Fangyuan Sun[1], Changlin Zhou[1,2], Yunzhi Tan[3], Yang Liu[1], Jie Yang[2]

(*1.College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443002, China; 3. College of Civil Engineering and Architecture, China Three Gorges University, Yichang 443002, China*)

ABSTRACT: Using phosphogypsum (PG) as raw material to produce building blocks is one of the primary methods to gradually solve the problem of large-scale stockpiling of PG. By combining phase change materials with phosphogypsum blocks (PGB), energy-saving building blocks with phase change materials could be produced, offering an effective temperature regulation system for passive ultra-low energy buildings. However, PGB suffers from poor water resistance, and the dissolution of PO_4^{3-} and F^- poses environmental concerns, significantly limiting its application. Firstly, the preparation of high enthalpy shape stable organic phase change pellets was studied. Then, using phase change pellets, PG, and polyacrylic acid (PAA) as raw materials, PGBs with phase change materials were prepared. Finally, different polymers were used to coat the blocks to improve the water resistance of PGB. The results reveal that when the mass ratio of paraffin wax, expanded graphite, and styrene-ethylene-butadiene-styrene copolymer is optimized at 93:4:3, shape-stable phase change pellets with an enthalpy value of 208.1 J/g and a thermal conductivity of 0.8 W/(m · K) could be obtained. Moreover, when the mass ratio of PAA, H_2O, and PG is set at 2.5:22:100, the compressive strength of PGB could reach a remarkable level of 16.5 MPa. Notably, the polyurethane-coated PGB exhibits a significantly reduced dissolution concentration of PO_4^{3-} below 0.01 mg/L and F^- at 0.04 mg/L. Under simulated solar illumination conditions, PCB-32 and PCB-41 containing phase change pellets demonstrate indoor ambient temperatures lower than PGB by 4.9 ℃ and 4.3 ℃, respectively. This study provides a new path for the large-scale utilization of PG in building materials.

Keywords: phosphogypsum; phosphate; fluoride ions; water resistance; phase change material