

# 磷石膏资源化利用研究进展

杜明霞<sup>1,3</sup>, 王进明<sup>1,2,3,4</sup>, 董发勤<sup>1,3</sup>, 王肇嘉<sup>2,4</sup>, 杨飞华<sup>2,4</sup>, 傅开彬<sup>1,3</sup>, 王维清<sup>1,3</sup>

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;
2. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100041;
3. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
4. 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041

中图分类号: X754 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0121-06  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.021

**摘要** 介绍了磷石膏所含杂质及其对环境带来的危害,并分析了目前广泛应用的预处理方法的优缺点。全面总结了磷石膏在生产水泥缓凝剂、建材、农业、生产硫酸联产水泥、作土壤改良剂、堆存及回填处理等领域的应用研究现状。最后根据磷石膏资源化利用过程中存在的问题,提出一些合理化建议,以期能有助于磷石膏的资源化利用。

**关键词** 磷石膏;预处理;资源化;综合利用

## 引言

磷石膏是湿法制备磷酸过程中的副产物,其主要成分是  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,是一种重要的再生石膏资源。据统计磷石膏全球累计排放约 60 亿 t,并以 1.5 亿 t/年的速率增加。预估到 2025—2045 年,磷石膏堆存总量将增长至现有的两倍<sup>[1]</sup>。目前我国磷石膏处理的主要方法为堆置,大量磷石膏的堆存,不仅占用了大量土地,并且长时间堆放会污染地下水、土壤和大气,破坏周围生态环境,这阻碍了磷化工产业的可持续发展。因此如何处理处置磷石膏,如何降低成本、高值化地利用磷石膏,如何推进磷石膏的减量化和资源化利用成为亟待解决的问题。本文目的在于归纳总结目前磷石膏资源化利用的研究现状,比较各种方法的优缺点,为后续磷石膏资源化研究提供方向和指引。

## 1 磷石膏的有害杂质及其影响

### 1.1 磷类杂质

磷石膏中含有的磷杂质为可溶磷、共晶磷和难溶磷,它们含量较多并会对磷石膏性能产生较大影响。可溶磷通常以磷酸、磷酸二氢根、磷酸一氢根的形式存在<sup>[2]</sup>。对环境的影响方面,若较多可溶磷进入地表水并

流入土壤,会导致植物不能正常生长,甚至造成死亡。当水体中(如河流、湖泊等)磷的累积量超过某一限度,会使水体中好氧微生物过多繁殖,导致水生物因缺氧大量死亡,水质浑浊变差,水体富营养化严重<sup>[3]</sup>。在对磷石膏资源利用方面,磷石膏水化时可溶磷会与  $\text{Ca}^{2+}$  发生反应生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,阻碍了磷石膏继续水化,且会使磷石膏呈酸性,造成对石膏制品及设备的腐蚀。共晶磷是由磷酸二氢根取代石膏晶格中的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,生成以固溶体形式存在的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,当其水化时,将共晶磷从晶格中释放,生成磷酸钙,降低了磷石膏的 pH 值,使其凝结时间延长,导致水化产物结构疏松<sup>[4]</sup>。

### 1.2 氟类杂质

湿法磷酸工艺流程中,磷矿经硫酸分解,大约有 20%~40% 的氟进入磷石膏<sup>[5]</sup>,分别以可溶性氟( $\text{NaF}$ )和难溶性氟( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ )的形式存在。对环境的影响方面,大量可溶氟进入水体和土壤,被植物吸收后能抑制农作物的新陈代谢和光合作用,使农作物光合组织受损、产量降低。人体因过量摄入含氟的饮用水和食物而导致氟中毒。长期饮用高氟水轻则会导致牙齿变质,严重则会导致骨质疏松或疏松、骨变形,使人丧失劳动能力<sup>[6]</sup>。在对磷石膏资源利用方

收稿日期:2020-03-18

基金项目:固废资源化利用与节能建材国家重点实验室开放课题资助(SWR-2019-003);中国博士后科学基金资助项目(2019M653837XB);国家自然科学基金面上项目(51874106);西南科技大学教改项目(19xn0023)

作者简介:杜明霞(1995-),女,辽宁大连人,硕士研究生,主要从事难选矿物分选及固体废物处理及资源化研究,9837878612@qq.com。

通信作者:王进明(1985-),男,陕西汉中,人,博士后,主要从事难选矿物分选及固体废物处理及资源化研究,wjmyutian@126.com。

面,可溶氟会对磷石膏产生促凝作用,当可溶氟的质量分数超过0.3%时,磷石膏材料强度显著降低<sup>[7]</sup>。因难溶氟对磷石膏的性能基本不会有影响,所以在净化磷石膏时应重点对可溶氟进行处理。

### 1.3 有机杂质

有机质分布于磷石膏晶体表面,主要来源于湿法磷酸工艺流程中添加的絮凝剂、有机催化剂等。有机质会使磷石膏标准稠度需水量增大,凝结时间减慢,晶体间的结合削弱,使硬化体孔隙率增大、结构疏松,降低磷石膏强度<sup>[8]</sup>。有机杂质的存在还会使磷石膏的胶凝性能减弱,影响磷石膏在建材方面的应用<sup>[9]</sup>。

### 1.4 其他杂质

磷石膏中除了含有磷酸盐、氟化物外,有的还含有碱金属盐与放射性元素等杂质。磷石膏受潮后或干燥时,碱金属离子将会在其表面析晶,以致表面产生粉化、泛霜<sup>[10]</sup>等现象。以石英形态存在的 $\text{SiO}_2$ 对磷石膏产品性能有较大影响,含量较高会直接导致磷石膏热分解不能正常进行<sup>[11]</sup>。放射性元素则来自于磷矿石,各个地区的磷石膏中放射性元素的含量不同,当其中含量超过国家标准时则不宜直接进行综合利用<sup>[12]</sup>。

## 2 磷石膏净化处理技术

磷石膏中需要重点去除的杂质为磷、氟化物及有机物。选择预处理方法时,既要考虑杂质的差异区别及其之后的应用途径,还需要考虑处理过程可能对环境造成的影响,所以需要综合各种因素来选择最合理、最经济的预处理方法。

### 2.1 水洗净化法

磷石膏中的可溶性磷、氟因易溶于水的特性而大量溶于水中,经漂洗、过滤淋洗、脱水可以有效去除可溶磷、氟等可溶性杂质。但是单一水洗工艺耗水量大,能耗高,新产生废水造成二次污染,需要将废水单独处理且达到国家排放标准才能排放,使处理成本较大的提高,因此该工艺目前还未得到大规模应用<sup>[13]</sup>。之后需通过技术改良,实现水阶梯循环利用,减少水用量,并且能将废水中的可溶磷、氟等可溶杂质绿色、低成本回收处理。

### 2.2 浮选净化法

有机杂质可通过常规浮选法去除。以适当配比将磷石膏与水放入浮选设备,利用有机杂质的自然上浮,通过刮板将其刮出,从而将其去除<sup>[14]</sup>。该工艺适合处理有机物含量较高的磷石膏,可以提高磷石膏白度,但此方法处理效率低,对可溶性杂质的去除效果不明显。由于浮选法所用水可循环利用,常将其与水洗工艺结

合。目前通过添加浮选剂来净化磷石膏也有大量研究。代典等<sup>[15]</sup>研究利用一次开路浮选脱除磷石膏中的硅,再使用硫酸浸出磷石膏中的铁、铝,使硅的脱除率达70%左右,铁的脱除率达90%左右,可制备出较高白度的磷石膏粉。王进明等<sup>[16]</sup>研究利用加入起泡剂浮选的方法去除磷石膏中的有机物及矿泥,再利用胺类捕收剂浮选出磷石膏,可显著提高磷石膏的白度和纯度,同时降低总磷含量至0.92%。

### 2.3 酸碱中和法

此处理方法是将碱性改性材料如生石灰等物质加入磷石膏,与可溶磷、可溶氟反应,转化为难溶性物质沉淀析出<sup>[17]</sup>。该方法可对品质波动大且有机物含量较低的磷石膏进行均化处理。石灰中和处理因其工艺流程简单、投资少且效果明显,二次污染较少,而被广泛应用于生产水泥缓凝剂的产业中。但此方法只能暂时解决可溶磷、氟的危害,时间久了固化的可溶磷、氟也会析出,而且该方法不能去除有机物对磷石膏的不利影响。

### 2.4 闪烧处理法

该方法是在800℃的高温煅烧过程中,磷石膏中的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 转变成稳定的惰性磷酸盐,且通过挥发可除去少量的有机磷和氟化氢。闪烧法不同于其他煅烧工艺,其目的是不通过水洗方法将可溶磷、氟转化成对产品无危害的惰性物质。通常将闪烧法与石灰中和法结合,以避免氟化物挥发污染环境,造成二次污染,但该方法能耗高、初期投资大,设备容易受到腐蚀<sup>[18]</sup>。

### 2.5 其他处理工艺

将柠檬酸加入磷石膏,将其中的可溶磷、氟转化为柠檬酸盐及铁酸盐等,并通过水洗工艺去除<sup>[19]</sup>,此种方法称为Cerphos纯化工艺。黄照东等<sup>[20]</sup>研究经过柠檬酸处理后的磷石膏强度明显提高,且在实际应用中降低了胶凝材料的使用量。钟本和等<sup>[21]</sup>提出使用硫磺还原分解磷石膏,可使磷石膏转化为硫酸和氧化钙,其转化率高达99.12%。其中硫酸可返回用于萃取磷酸,实现硫资源循环利用,氧化钙则可用于水泥生产;胡旭东等<sup>[22]</sup>研究利用微波煅烧法,可很快去除磷石膏中的有机物、游离水等杂质。

综上所述,广大科技工作者对磷石膏预处理开展了广泛的研究。但是各种方法都有一些缺点,离大规模工业化应用还有一些差距。笔者认为需要将各种预处理方法联合使用,取长补短,是后续的重要研究方向。另外笔者认为浮选法是一个较有前途的方法。反浮选浮出有机杂质,正浮选浮出 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,然后在正浮选过滤精矿中添加少量石灰固磷、氟,从而使磷石膏得到完全的、低成本的净化。但目前该思路还需进

一步试验验证。

### 3 磷石膏资源化综合利用途径

#### 3.1 磷石膏在建材方面的利用

##### 3.1.1 制备高强半水石膏

采用常压盐溶液法,利用磷石膏为原料,与复合盐溶液在最佳条件下反应,制备出抗压强度为 80.8 MPa 的  $\alpha$ -高强半水石膏。此种高强半水石膏在磷矿尾砂填充、空心砖制备等领域具有相当大的应用前景<sup>[23,24]</sup>。

利用磷石膏、粉煤灰、生石灰和矿渣为原料,在 130 ℃ 温度下煅烧 38 min 制备出抗压强度为 6.47 MPa 的  $\beta$ -高强半水石膏(MHG),MHG 可制备纸面石膏板等多种建筑材料来代替天然石膏的消耗。

但是目前  $\alpha$ -高强半水石膏的高制备成本限制了其在建材方面的利用。而 MHG 则因其具有较高的经济优势而在建材方面得以广泛应用。由于在水化过程中 MHG 可以使粉煤灰活性增强,同时可促进二水硫酸钙和钙矾石的产生,从而增加了 MHG 的机械强度<sup>[25,26]</sup>。虽然 MHG 在建材领域广泛应用,但由于其产品极少具有附加功能而不能适应目前多元化发展的现代建筑,因此迫切需要研发具有高附加值的 MHG 建筑材料。马保国等人<sup>[27]</sup>研究以 MHG 为原料制备多孔吸声材料(PSAM),在 MHG 中添加适量的成孔剂,使 MHG 中形成相互连接的孔,从而提高 PSAM 的开孔率和吸声性能。制备出的 PSAM 性能可以满足中国标准(GB/T 16731—1997)中不同级别的降噪要求。这项研究探索出了一种有效利用磷石膏,且使其具有高附加值的方法。

##### 3.1.2 制备水泥缓凝剂

磷石膏用作水泥缓凝剂替代天然石膏是消耗量较大的途径。在水泥水化过程中,溶解在磷石膏中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与水化硫铝酸钙反应生成水化硫铝酸盐钙晶体,在水泥熟料颗粒表面附着沉淀,使其与水的接触面积减小,延缓熟料颗粒的水化,达到延缓凝结的目的<sup>[28]</sup>,保持了较高的混凝土强度。但由于磷石膏含有可溶磷、氟、有机物等杂质,过高的有机物含量会造成结构疏松,会影响水泥制品的质量和使用性能。所以在使用前需先对进行改性预处理,如谭明洋等<sup>[29]</sup>用水洗法去除磷石膏中可溶磷、可溶氟含量,再经电石渣碱中和、蒸养处理制备可控水泥缓凝剂;李兵等<sup>[30]</sup>研究在磷石膏中加入 0.3% 以上的电石渣,反应 2 h 后可有效去除可溶磷和可溶氟,改性后的磷石膏用于水泥缓凝剂可增加水泥强度,延长其使用寿命。

##### 3.1.3 制备免烧砖及石膏砌块

把经干燥处理后的磷石膏与生石灰、粉煤灰、水泥

等加水混合,经压力成型和蒸养后,可制备出强度高、质量轻、保温隔热的免烧砖。虽然目前还没有进行大规模的市场投资,但可作为一个可观的磷石膏资源化途径。

将磷石膏、水泥、矿渣等混合可制备出隔声、质轻、防火、使用便捷、环保、耐水性好、强度高的石膏砌块<sup>[31]</sup>,石膏砌块作为内墙材料很大程度地代替了水泥砌块,因此得到广泛使用。目前通常使用的制备工艺流程如图 1 所示。



图 1 石膏砌块制备工艺流程

Fig. 1 Process for preparing gypsum blocks

建材用量较大,磷石膏用于建材是对其一个巨大的消纳方法,但上述方法所生产的建材产品附加值低,产品质量仍不够高。磷石膏存量主要集中于四川、云南、贵州、湖北等中西部省份,这些省远离北上广等经济发达地区。由于所生产的建材产品受到运输成本、产品质量的限制,磷石膏建材产品和天然石膏建材产品相比没有竞争力,磷石膏产地又消耗不了如此多的磷石膏产品,导致磷石膏用于建材虽然技术可行,但是经济效益低下。笔者认为磷石膏大规模用于建材一个关键问题在于磷石膏原料质量上,由于磷石膏原料中杂质多,质量差,生产出的石膏建材产品附加值低、没有竞争力,所以该问题又回归到磷石膏的净化预处理上,通过净化预处理,使磷石膏的原料性能提高、甚至高于天然石膏或脱硫石膏产品,生产出的产品附加值得到提高,抵消运输成本的限制,磷石膏才能有得到充分消纳。

#### 3.2 通过分解转化磷石膏中硫钙资源的循环利用

##### 3.2.1 磷石膏制硫酸联产水泥

磷石膏制硫酸联产水泥是国家大力支持的循环利用经济工程,此项利用途径既可以解决磷石膏大量堆积造成的环境污染问题,且制备出的硫酸可直接投入磷肥生产,同时解决了制备硫酸过程中所需的硫资源紧张问题,还可在制备流程中生成附加产品——水泥熟料。其工艺流程图如图 2 所示。

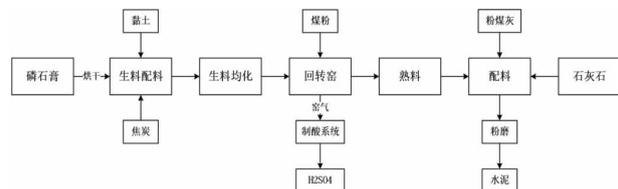


图 2 磷石膏制备硫酸联产水泥

Fig. 2 Process of sulphuric acid co-production cement from phosphogypsum

但此技术工艺流程较长、设备较多、能耗高,存在高温分解困难、高温酸性气体会腐蚀设备等问题,且早期水泥强度差,因此推广应用较困难。为解决原有技术流程中的问题,王辛龙<sup>[32]</sup>等人研究利用硫磺低温分解磷石膏制备硫酸的技术,建立自主研发的硫磺低温分解磷石膏制备硫酸的装置,此装置可将分解温度降低至 1 050 ℃、窑气中的 SO<sub>2</sub> 浓度可达到 12.2%,磷石膏的转化率可达到 99%,达成了磷石膏中硫、钙资源的循环利用,实现了磷化工领域的可持续性发展,获得了较高的技术经济优势。昆明理工大学开创研究使用高硫煤来还原分解磷石膏,既可以解决难利用的煤炭资源,还可以有效提高烟气中二氧化硫的浓度<sup>[33-36]</sup>。通过对此项技术的深入研究,还发现将预热和分解与水泥熟料烧制工艺分离,并使用高效预热分解设备,可有效提高磷石膏分解中的热效率,有助于降低能耗。在实际中将磷肥产业与水泥生产分离开,也可有效提高磷肥产业处理磷石膏的积极性<sup>[37]</sup>。

### 3.2.2 磷石膏制硫酸钙晶须

硫酸钙晶须具有诸多优异的物理化学性能,如高模量、高韧性、强度高、无毒、耐高温腐蚀、耐磨损、易与聚合物复合、容易进行表面处理等,可直接作为过滤材料、保温材料、耐火隔热材料等<sup>[38]</sup>。谢晴等<sup>[39]</sup>研究以磷石膏为原料,使用一步常压酸化法制备硫酸钙晶须,经单因素试验选定最佳反应条件可制备出外观匀称,长径比为 3~8 的无水硫酸钙晶须。耿庆钰等<sup>[40]</sup>研究采用蒸压法制备硫酸钙晶须。经试验选择最佳反应条件可制备出直径约 1 μm、纯度为 99.08% 的高纯度半水硫酸钙晶须。此项技术原料来源广泛、母液循环利用、无二次污染,极大地提升了磷石膏的利用价值,具有良好的市场前景和经济社会效益。

### 3.2.3 磷石膏制硫酸钾、硫酸铵

磷石膏转化制备硫酸钾的工艺主要有一步法和两步法。董占能等<sup>[41]</sup>经单因素试验后得出,在低温环境下的氨溶液(质量分数为 25%)介质中,加入有机溶剂乙醇(质量分数为 25%),可制备出较多的硫酸钾产品,但由于需要加压低温的条件,导致能耗高,因此推荐选用在常温下进行反应。两步法<sup>[42]</sup>是利用碳酸铵或碳酸氢铵替代氨水,先将磷石膏制备成硫酸铵和碳酸钙,再与氯化钾反应生成硫酸钾。此工艺流程能耗低,且副产的碳酸钙和氯化铵可以循环使用,无二次污染,且生成的硫酸钾产品质量良好。目前该工艺是磷石膏资源化综合利用的新技术,具有良好的生态经济效益,并且该工艺在国内外均有实际企业应用案例。工艺流程如图 3 所示。

制备硫酸铵是利用磷石膏(脱硅)与 NH<sub>3</sub> 及 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 反应生成硫酸铵和碳酸钙固体。朱鹏程等

人<sup>[43]</sup>通过正交试验和单因素试验得出最佳反应条件,制备出国家标准一等品级别的硫酸铵产品,且试验过程中还可得到质量分数为 97% 的碳酸钙,是目前较为良好的磷石膏资源化途径之一。但副产的碳酸钙固渣约占磷石膏的 60% 左右,且碳酸钙固渣中又含有磷石膏中原有的大部分杂质,因此大范围推广应用难度较大。有研究把碳酸钙固渣进行煅烧分解,生产出用于处理工业废水的高活性石灰,此项研究为变废为宝提供了全新方向<sup>[44]</sup>。

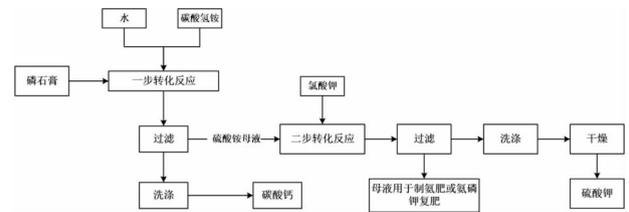


图 3 磷石膏两步法制硫酸钾

Fig. 3 Two-step process for potassium sulfate production from phosphogypsum

### 3.2.4 磷石膏制硝酸钙、硫酸钙

以磷石膏和水为原料,使其与氮反应产生硫酸铵和氢氧化钙,经固液分离后得到氢氧化钙和未参与反应的磷石膏,继续与硝酸反应,反应后得到的硝酸钙溶液经浓缩、结晶、分离可得到硝酸钙产品。此工艺流程简单,操作容易,可制备出应用价值较高的硝酸钙、硫酸铵产品<sup>[45]</sup>。蒋兴志等将磷石膏与 NaHCO<sub>3</sub> 溶液经过复分解反应生成 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,再利用双极膜电渗析体系生产出碱和硫酸,并联产出 CaCO<sub>3</sub> 粉体的新工艺流程,为磷石膏资源化利用提供了一条新途径<sup>[46]</sup>。武汉大学分析研究循环多次使用化学药剂从磷石膏中提炼出 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,用于制备高纯度的硫酸钙。

通过分解充分利用磷石膏中的硫、钙资源是解决磷石膏问题的又一大途径,本方案可将磷石膏中硫、钙资源“吃干榨净”,生产出的产品纯度、附加值都较高。但该方案中部分产品应用量低,不能消除磷石膏产生量大而消耗量小的矛盾;并且该方案中的方法大多流程复杂、能耗高,流程中需要高压、高温、高酸、高碱环境,生成产品的同时,容易产生二次污染。因此在后续研究中还应拓宽产品的应用量及范围,从而能大量的消纳磷石膏;并且简化反应流程、向低压、低温、低酸、低碱的方向研究,比如通过添加催化剂,降低磷石膏制硫酸联产水泥的反应温度,从而降低能耗。

## 3.3 磷石膏在农业方面的利用

### 3.3.1 盐碱地改良剂

利用磷石膏中的钙离子与土壤中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应生成沉淀,并把土壤所吸附的钠离子置换

出来,使土壤的碱性降低,从而减少了碳酸盐对于农作物的危害。孙昌禹<sup>[47]</sup>等人对河北省某处的盐碱地进行改良研究,能有效优化土壤物化性质、提高其渗透能力、使土壤的碱性降低、增加土壤养分。桂丕<sup>[48]</sup>等人将磷石膏、园林废弃有机物、聚丙烯酰胺混合的改良剂对天津滨海盐碱地进行改良研究,确定了改良效果的最佳配方。

### 3.3.2 用作硫、钙、硅肥

磷石膏含有作物所需的磷、钙、硫、钾、硅、锰等营养物质,能促进作物生长,加速作物吸收氮、磷、硅的速率,优化作物品质,增加作物产量并提高作物抗病抗旱的能力<sup>[49,50]</sup>。磷石膏还可以减少堆肥所产生的氨气排放量,另外磷石膏可作为尿素载体,制备出较大粒径的磷石膏造粒尿素,为磷石膏综合利用打开新途径。

利用磷石膏改良土壤或作为肥料,是磷石膏的另一个利用途径。但磷石膏不仅含有土壤中需要的成分,由于产地不同,有的磷石膏中可能含有氟、砷、还有其他重金属杂质,土壤中杂质的积累会使农作物中有害元素含量过高。因此在进行土壤利用时要严格检测磷石膏中各种有害杂质含量,遵守磷石膏土壤调理剂国家标准(HG/T 4219—2011),还有其他地方标准比如:磷石膏改良碱化土壤技术规程(DB15/T 835—2015)等。磷石膏中杂质超标的,杜绝进入农田,或者要进行预处理,降低其含杂质含量到安全范围内再进行使用。

## 4 结论

磷石膏资源的综合利用有助于磷肥、石膏建材等行业的可持续发展及环境保护。在生态污染和经济压力下国内外研究已取得例如硫磺分解磷石膏、制硫酸联产水泥、制备硫酸钾及硫酸铵、制备硫酸钙晶须等新技术,并逐渐得到应用推广,开辟了磷石膏资源化的多途径产业格局。但磷石膏中杂质含量波动大、无害化预处理工艺成本高、资源化利用工艺复杂等技术性问题尚未解决。总的来说,我国磷石膏资源的综合利用具有良好的前景,但仍有许多技术、政策方面的问题有待解决。根据文献总结,笔者认为目前磷石膏处理及资源化有以下几个重要的发展研究方向:

(1)磷石膏绿色、低成本净化预处理技术及装备研发;(2)磷石膏低温分解技术及装备研发;(3)磷石膏及其制品高附加值、高利用量问题的研究;(4)磷石膏资源化利用过程中二次污染防治问题的研究;(5)磷石膏原料及产品性能标准的制定;(6)磷酸制备工艺的优化与改进,从源头减少磷石膏的产量或提高磷石膏原料的性能。

所以亟需国家加大研发技术投入,鼓励科研院所、高等院校与企业加快磷石膏性能和应用研究。另外,

国家以及各地区相关部门要加快制定、颁布磷石膏应用市场各项优惠政策以及激励性措施,鼓励相关部门使用磷石膏资源化综合利用产品,从而进一步推动我国磷石膏资源化利用的进程。

### 参考文献:

- [1] 童俊. 磷石膏处理处置现状及展望[J]. 建材发展导向, 2018(16): 6-10.
- [2] YANG F, LI G, SHI H, et al. Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting [J]. Waste Management, 2015(36): 70-76.
- [3] 袁鹏, 谭建红, 官洪霞, 等. 磷石膏中有害杂质对环境影响的监测与评价[J]. 广东化工, 2013, 40(22): 124-125.
- [4] CHEN Q, ZHANG Q, QI C, et al. Recycling phosphogypsum and construction demolition waste for cemented paste backfill and its environmental impact [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 186(10): 418-429.
- [5] CARMEIS FILHO A C A, PENN C J, CRUSCIOL C A C, et al. Lime and phosphogypsum impacts on soil organic matter pools in a tropical Oxisol under long-term no-till conditions [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2017, 241(1): 11-23.
- [6] 官洪霞, 谭建红, 袁鹏, 等. 对磷石膏中各危害组分环境污染本质的分析[J]. 广州化工, 2013, 41(22): 135-137.
- [7] YAN S, QIAN J, HUANG Y, et al. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum [J]. Cement & Concrete Composites, 2015, 63(10): 67-75.
- [8] 朱志伟, 何东升, 陈飞, 等. 磷石膏预处理与综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 19-25.
- [9] 张茹, 李艳军, 刘杰, 等. 磷石膏的综合利用及有害元素处理方法[J]. 矿产保护与利用, 2015(2): 50-54.
- [10] 李春洪, 秦钢, 霍翼川. 磷石膏的工业资源化利用进展[J]. 四川建材, 2011, 37(3): 1-6.
- [11] 朱鹏程, 王国栋, 曾波. 磷石膏浮选脱硅试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(6): 39-42.
- [12] YONGBO HUANG, JUESHI QIAN, et al. Phosphogypsum as a component of calcium sulfoaluminate cement: Hazardous elements immobilization, radioactivity and performances [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 248(119287): 1-9.
- [13] 李鉴明, 王国鑫, 周孝义. 磷石膏预处理的工艺选择与关键设备选型[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(7): 23-25.
- [14] 马林转, 宁平, 杨月红, 等. 磷石膏预处理工艺综述[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(3): 62-63.
- [15] 代典, 余学军, 潘志权. 浮选-化学法联用处理磷石膏制备高纯石膏[J]. 非金属矿, 2020, 43(1): 44-48.
- [16] 王进明, 董发勤, 王肇嘉, 等. 磷石膏浮选增白净化新工艺研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(5): 1-5.
- [17] 胡旭东, 赵志曼. 磷石膏的预处理工艺综述[J]. 建材发展导向, 2006(1): 48-51.
- [18] 段庆奎, 王立明. 闪烧法——磷石膏的无害化处理新工艺[J]. 宁夏石油化工, 2004(3): 13-16.
- [19] MANJIT SINGH. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture [J]. Chemical and Concrete Research, 2002, 32(7): 1033-1038.
- [20] 黄照东, 张德明, 王浩, 等. 柠檬酸浸法预处理对磷石膏充填体性能影响研究[J]. 黄金科学技术, 2020, 28(1): 97-104.
- [21] 钟本和, 王辛龙, 张志业, 等. 硫磺还原分解磷石膏制硫酸节能减排新工艺[J]. 化肥工艺, 2014(2): 7-10.
- [22] 胡旭东, 赵志曼, 李跃华. 微波技术在云南磷石膏净化工艺中应用的可行性研究[C]//中国金属学会选矿专业委员会. 第三届全国选矿专业学术年会. 北京: 万方数据电子出版社, 2006.
- [23] 陈锋, 李军. 磷石膏制备 $\alpha$ -高强半水石膏及应用研究[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(7): 13-17.

- [24] 李显波,叶军建,王贤晨,等. 盐介质对磷石膏常压盐溶液法制备 $\alpha$ 半水石膏的影响研究[J]. 矿产保护与利用,2017(6):79-86.
- [25] A. M. RASHAD, Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the effects of elevated temperatures and thermal shock cycles [J]. Clean. Prod. 2015 (87): 717-725.
- [26] J. YANG, JIANXIANG HUANG, YING SU, et al. Eco-friendly treatment of low-calcium coal fly ash for high pozzolanic reactivity: A step towards waste utilization in sustainable building material [J]. Clean. Prod. 2019 (238): 117962.
- [27] BAOGUO MA, ZIHAO JIN, YING SU, et al. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material[J]. Construction and Building Materials, 2020(234): 1177346.
- [28] 张丽珍,张永兴,张秀峰,等. 中国磷石膏资源化综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019(4):14-18.
- [29] 谭明洋,张兴西,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(7):4-6.
- [30] 李兵,韦莎. 电石渣改性磷石膏水泥缓凝剂的研究[J]. 无机盐工业,2019,51(7):75-76.
- [31] 李国龙,于南树,孟昭颂,等. 对石膏砌块生产及应用前景的探讨[J]. 广州化工,2017(18):19-20.
- [32] 王辛龙,张志业,杨守明,等. 硫磺分解磷石膏制硫酸技术进展及推广应用[J]. 硫酸工业,2018(1):45-49,53.
- [33] 郑绍聪. 循环流化床高硫煤还原分解磷石膏研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2011.
- [34] MA L P, NING P, ZHENG S C, et al. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction[J]. Ind eng chem Res, 2010, 49(8): 35973602.
- [35] MA L P, DU Y L, NIU X K, et al. Thermal and Kinetic analysis of the process of thermochemical decomposition of the phosphogypsum with CO and additives[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(19): 6680-6685.
- [36] YAN B, MA L P, MA J, et al. Mechanism Analysis of Ca, S transformation in phosphogypsum decomposition with Fe catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(18): 7648-7654.
- [37] 黎继永,童雄,韩彬,等. 磷尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2015(5):57-62.
- [38] 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(2):141-144.
- [39] 谢晴,蒋美雪,彭同江,等. 磷石膏常压酸化法制备无水硫酸钙晶须的试验研究[J]. 人工晶体学报,2019,48(6):1060-1071.
- [40] 耿庆钰,李建锡,韩伟明,等. 磷石膏蒸汽制备半水硫酸钙晶须[J]. 人工晶体学报,2016,45(7):1892-1905.
- [41] 董占能,郝士勇,邓来. 磷石膏一步法制硫酸钾肥工艺研究[J]. 无机盐工业,2012,44(11):52-54.
- [42] 邓林. 磷石膏两步转化制备硫酸钾工艺研究[J]. 硫磷设计与粉体工程,2015(4):18-22.
- [43] 朱鹏程,彭操,苟苹,等. 脱硅磷石膏制备硫酸铵和碳酸钙的研究[J]. 化工矿物与加工,2017(6):14-24.
- [44] 田耀鹏,谢吉优,孙志,等. 磷石膏综合利用副产物碳酸钙渣的研究进展[J]. 无机盐工业, 2014,46(1):8-10.
- [45] 王文科,王宝安,刘娜,等. 利用磷石膏制备硝酸钙的方法: CN108975374A[P]. 2018-10-23.
- [46] 蒋兴志,肖仁贵,廖霞. 双极膜电渗析法处理磷石膏制备硫酸的工艺进展[J]. 现代化工,2019(6):54-58.
- [47] 孙昌禹,薛志忠,王文成,等. 磷石膏对滨海盐碱土的改良效果研究[J]. 中国园艺文摘,2012(2):23-24.
- [48] 桂丕,李化山,田冬,等. 组合改良剂对天津滨海盐碱土的改良效应[J]. 安徽农业科技,2018,46(6):117-120.
- [49] 许敬敬,张乃明. 磷石膏的农业利用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2017,32(9):34-38.
- [50] PASTEFANOU 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.

## Research Progress on Resource Utilization of Phosphogypsum

DU Mingxia<sup>1,3</sup>, WANG Jinming<sup>1,2,3,4</sup>, DONG Faqin<sup>1,3</sup>, WANG Zhaojia<sup>2,4</sup>, YANG Feihua<sup>2,4</sup>, FU Kaibin<sup>1,3</sup>, WANG Weiqing<sup>1,3</sup>

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

2. Beijing Building Materials Academy of Sciences Research Co., Ltd., Beijing 100041, China;

3. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

4 State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing 100041, China

**Abstract:** The impurities in phosphogypsum and its harm to the environment were introduced, and the advantages and disadvantages of the widely used pretreatment methods were analyzed in this paper. The application of phosphogypsum in the fields of cement retarder, building materials, agriculture, the production of sulfuric acid co-production cement, soil improver, storage and backfill treatment were comprehensively summarized. Finally, according to the problems existing in the utilization process of phosphogypsum, some reasonable suggestions were put forward in order to contribute to its the utilization

**Key words:** phosphogypsum; preprocessing; recycling; comprehensive utilization

引用格式:杜明霞,王进明,董发勤,王肇嘉,杨飞华,傅开彬,王维清. 磷石膏资源化利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):121-126.

Du MX, Wang JM, Dong FF, Wang ZJ, Yang FH, Fu KB and Wang WQ. Research progress on resource utilization of phosphogypsum [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 121-126.