

矿物解离分析系统在磷石膏工艺矿物学研究中的应用

张文¹, 田承涛², 翁孝卿¹, 李洪强¹, 何东升¹, 罗惠华¹

(1. 武汉工程大学, 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205; 2. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 宜昌 443200)

摘要:首次采用矿物解离分析系统 (MLA), 对湖北某工业磷石膏的化学组成、矿物组成、主要矿物颗粒形貌与嵌部特征、矿物解离度、有害元素赋存状态等方面进行了系统的工艺矿物学的探索研究, 为磷石膏的资源化利用提供参考。研究表明: 该磷石膏中, 含量最高的为氧、钙、硫和硅元素, 若要提高样品的白度, 需要去除磷石膏中的致色杂质元素铁、钛。该磷石膏中矿物组成比较简单, 石膏矿物含量满足 GB/T 23456-2009《磷石膏》中一级磷石膏的标准 ($\geq 85\%$), 其次含有少量的石英、钾长石、绿泥石、含铁铝硅酸盐、褐铁矿和黄铁矿等矿物。该磷石膏中的杂质磷主要分布在磷灰石和五氧化二磷中, 深度脱磷需要水洗与酸洗相结合。

关键词: 磷石膏; 工艺矿物学; MLA

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.030

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 01-0205-06

磷石膏是硫酸分解磷矿石制取磷酸时排放的一种固体废弃物, 主要组分是二水硫酸钙, 另外也含有少量氟化合物、酸不溶物、铁铝化合物等杂质^[1]。中国每年排放磷石膏约 7800 万 t, 目前的利用率只有 40% 左右^[2]。大量磷石膏的露天堆存, 严重污染环境, 危害人类健康, 磷石膏资源化利用研究一直是国内外科学研究的热点。

磷石膏资源化利用, 需要脱除其他矿物, 提高磷石膏的纯度^[3-5]; 其次, 还需要将磷和 F 等有害杂质降低到一定水平, 消除不良影响^[6]。磷石膏的工艺矿物学特征, 是磷石膏提纯降杂的前提, 对磷石膏的资源化利用尤为重要。杨斌、白有仙、陈嘉懿^[7-9] 等分别利用化学分析、X 射线衍射分析、扫描电镜分析、粒度分析等手段着重分析了磷石膏的可溶性杂质类型与含量、矿物物相、晶体结构以及尺寸等数据。所用分析方式过程繁杂, 对样品质量要求繁多。而 MLA 系统是专为矿石的工艺矿物学研究开发的, 它实现了对矿物快速、自动、定量、精确的分析, 具有操作简便,

数据准确的特点, 为矿产资源的加工和综合利用提供基础的数据支撑。

1 MLA 矿物分析仪测定含磷石膏过程

按照样品采样规范, 在湖北某磷石膏库现场采集磷石膏固态样品, 分别制备成光学薄片与粉状样品。图 1 为 MLA 矿物分析仪测定磷石膏过程示意图, 每一种颜色代表一种矿物, 通过计算机数据处理便能得到多种工艺矿物学参数。颜色是在建立矿物参数标准库时自定义的, 对于矿物参数标准库中已有的矿物, 可直接将该颗粒涂成该矿物的颜色; 如果矿物参数标准库中没有该矿物, 就要在矿物参数标准库中添加该矿物的参数信息, 并利用新的矿物参数标准库重新进行矿物相的分类^[10]。

2 磷石膏化学组成、矿物组成

2.1 磷石膏化学组成

采用 X-射线荧光光谱仪 (XRF) 融样法定量

收稿日期: 2020-03-29

基金项目: 中央政府指导地方科技发展项目 (2019ZYD070); 湖北省重大科技创新项目 (2017ACA187)

作者简介: 张文 (1995-), 男, 硕士研究生在读, 主要研究方向为矿物材料。

通信作者: 李洪强 (1985-), 男, 博士, 副教授, 主要从事难处理资源的高效分选、固废资源化利用, 矿物材料制备及应用研究。

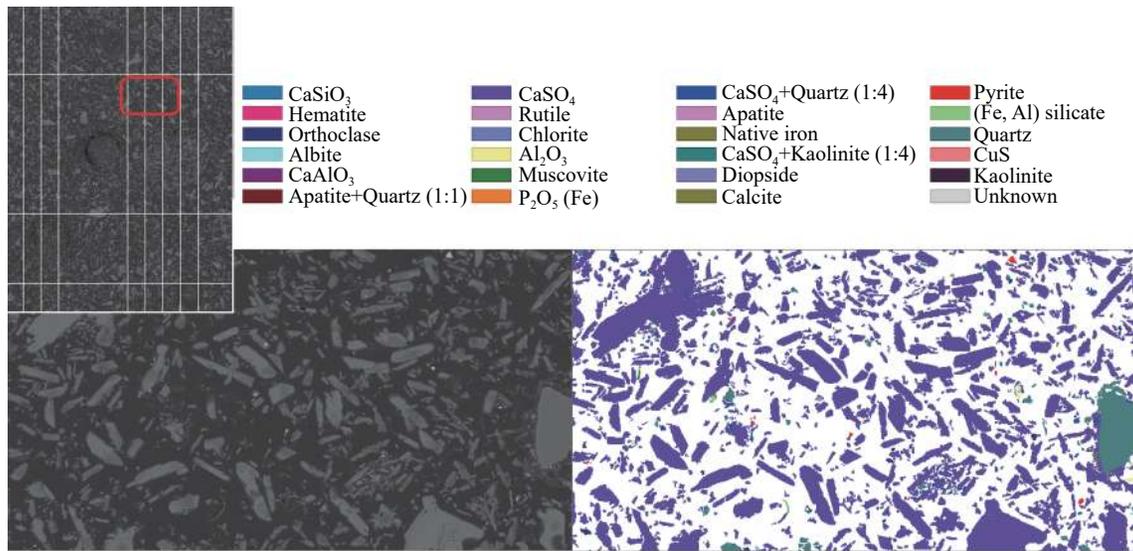


图 1 MLA 矿物分析仪测定石膏过程

Fig.1 Gypsum determination process with MLA mineral analyzer

分析磷石膏中主要化学成分，结果见表 1。

由表 1 可知，该磷石膏的主要化学成分为 CaO、SO₃ 与 SiO₂，烧失量（Loss）为 16.35%，主要是二水石膏中的结晶水和有机质。残余的有害杂质 P₂O₅ 质量分数为 0.66%；样品中的致色杂质主要是 Fe₂O₃ 和 TiO₂，含量合计为 0.35%，若要提高样品的白度，需要去除磷石膏中的致色杂质元素铁、钛。

2.2 磷石膏矿物组成

磷石膏的矿物组成见表 2。

由表 2 可以得知，该磷石膏中矿物组成比较简单，石膏矿物占绝大多数，含量为 88.36%，符合 GB/T23456-2009 《磷石膏》中一级磷石膏的标

准（≥85%）；有害元素磷赋存于磷灰石和含铁五氧化二磷。为了提高样品中石膏的纯度，需要着重考虑石英和钾长石的脱除。当石膏用作水泥缓释剂、建材等工业原料时，需要严格控制元素磷的含量，而有害元素磷的脱除，主要考虑脱除磷灰石、含铁五氧化二磷等。

3 磷石膏主要矿物颗粒形貌与嵌部特征

主要矿物颗粒形貌与嵌部特征见图 2。

由图 2 可知，该磷石膏中石膏占主要部分，其在矿石中的含量为 88%，形貌不规则，有碎片状（图 2a）和长板状（图 2b）等；石英占 4%，呈碎片状分布（图 2d）；矿石的结构主要包括半

表 1 磷石膏中主要化学成分/%

Table 1 Main chemical compositions in phosphogypsum

P ₂ O ₅	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Loss	Y ₂ O ₃	BaO	SrO
0.662	0.066	30.985	0.252	0.56	5.433	0.139	45.062	0.275	0.099	16.355	0.003	0.061	0.048

表 2 磷石膏的矿物组成

Table 2 Mineral composition of phosphogypsum

矿物名称	硅灰石	石膏	石膏+石英(1:4)	黄铁矿	褐铁矿	金红石
含量 /%	0.01	88.34	2.86	0.23	0.24	0.07
矿物名称	含铁铝硅酸盐	钾长石	绿泥石	磷灰石	石英	钠长石
含量 /%	0.72	1.76	0.2	0.02	4.14	0.28
矿物名称	石膏+高岭石	氧化铁	铝酸钙	白云母	透辉石	高岭石
含量 /%	0.08	0.02	0.04	0.05	0.02	0.05
矿物名称	含铁五氧化二磷	方解石	Unknown	氧化铝	磷灰石+石英(1:1)	
含量 /%	0.003	0.03	0.71	0.11	0.01	

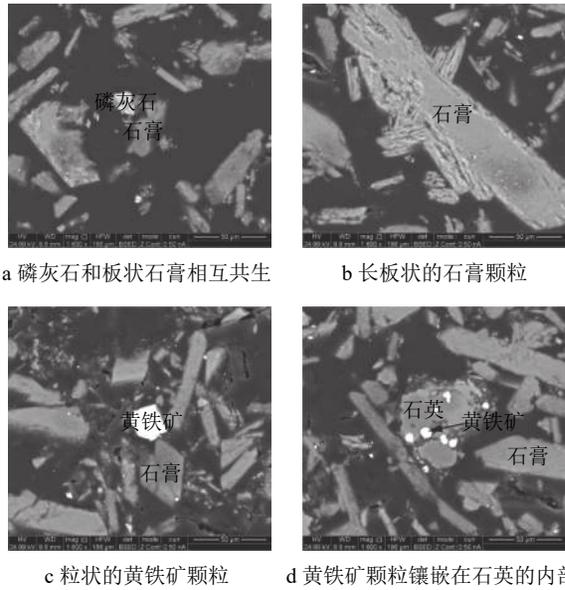


图2 含磷石膏主要矿物颗粒形貌

Fig.2 Main mineral particle morphology of phosphogypsum

自形-它形结构、包含结构等；矿石中的石膏与黄铁矿均无固定的晶体形状，是典型的半自形-它形结构矿物（图2c）；矿石中可见黄铁矿镶嵌在石英中，构成包含关系（图2d）；少量磷灰石与板状石膏共生，形成共生关系（图2a）。

4 磷石膏中磷的赋存状态

国内已有几个相关的行业标准对磷石膏含磷量做出要求。2006年农业部颁布的NY/T 1060-2006《水泥生产用磷石膏》，要求磷石膏中有害的P₂O₅含量低于1.5%^[11]。2010年我国出台的第一个磷石膏标准GB/T 23456-2009《磷石膏》，其要求水溶性P₂O₅含量小于0.8%^[12]。重庆大学张欢^[13]通过实验详细研究了磷石膏含磷量对磷石膏建材质量的影响，结果表明建筑石膏可溶磷含量应低于0.4%，共晶磷含量应低于0.8%。生产实践表明，为消除磷石膏中的水溶磷和其他杂质对水泥凝结速率、强度等物理性能的不良影响，其可溶P₂O₅，要低于0.3%。

磷杂质对磷石膏性能影响巨大，具体表现为延长磷石膏的凝结时间，降低硬化体的早期强度^[14]。磷石膏中的磷组分主要有可溶磷、共晶磷、沉淀磷三种形态^[15]。也可分为可溶磷和不溶磷两类，不溶磷包括未反应的磷灰石、共晶磷和磷酸盐沉淀，可溶磷为洗涤不完全而残留的水溶性P₂O₅；H.Ölmez^[16]等用红外吸收光谱证实了共

晶磷的存在，但目前对共晶磷含量检测的技术不够成熟，本文未能检出共晶磷的单体含量。可溶磷是由于过滤洗涤不完全造成的，吸附于磷石膏中的石膏晶体表面，阻碍石膏的进一步溶出和水化，从而使磷石膏的凝结时间延长、结构疏松、强度降低；共晶磷是由于H₂PO₄⁻几何形态非常接近于SO₄²⁻，同晶取代部分SO₄²⁻形成的，彭家惠等^[17]研究指出，共晶磷对磷石膏性能的影响类似于可溶磷，但其影响程度较弱；沉淀磷包括未反应的磷灰石及铁、铝等杂质与磷酸反应生成磷酸盐沉淀，沉淀磷主要存在于磷石膏粗颗粒中，不参与建筑石膏的水化，以微集料的形式进入硬化体，对性能影响较小，但后期的影响未知。

由表3可知，MLA分析结合XRF结果，该磷石膏中残余磷主要赋存于磷灰石中，磷含量0.57%，可溶磷（五氧化二磷中的磷）含量0.11%。化学分析该磷石膏中不溶磷含量0.55%，可溶磷含量0.17%，可见，两者的结果在误差范围之内。采用MLA分析结合XRF结果是可以准确分析磷的赋存状态的。该磷石膏样品可溶磷满足上述标准要求，但后期的影响未知的以磷灰石存在不溶磷含量达0.55%左右，须想办法脱除。

表3 含磷石膏中磷的赋存状态定量测定/%

Table 3 Quantitative determination of the occurrence state of phosphorus in phosphogypsum

测试方法	总磷	磷灰石中的磷	五氧化二磷中的磷
MLA+XRF	0.66	0.57	0.11
化学分析	0.72	0.55	0.17

5 磷石膏中含磷矿物的嵌布特征

5.1 磷灰石的嵌布特征及单体解离度

由表4可以看出，磷灰石的单体解离度并不高，仅为33.22%，多数的磷灰石都是与其他矿物相互共生和包裹的。与磷灰石相互共生的矿物主要有石膏、石膏和石英的复合矿物、石英、钾长石，与磷灰石呈多相包裹体的矿物主要有石膏、石英、石膏和石英复合矿物见表4。磷灰石单矿物单体解离度见表5，磷灰石的MLA见图3。

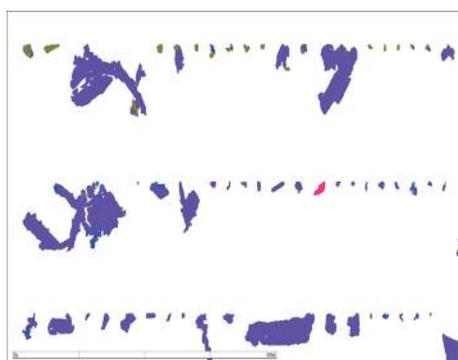
由表5可知，磷灰石的单矿物单体解离度为49.62%。由图3可知，磷灰石被MLA系统标记为墨绿色，石膏被标记为紫色。在磷石膏的深度脱磷过程中，磷灰石难以采用物理分离的方法直接

表 4 磷灰石嵌布特征定量测定/%
Table 4 Quantitative determination of apatite distribution characteristics

矿物名称	石膏	石膏+石英	钾长石	石英	磷灰石+石英	其他
单体解离			33.22			
共生状态	42.59	4.09	0.62	2.94	0.30	0.61
包裹关系	6.45	9.29	0.00	0.15	0.00	0.36

表 5 磷灰石单矿物单体解离度测定
Table 5 Determination of apatite monomer dissociation degree

磷灰石复合颗粒	20%<x≤30%	30%<x≤40%	40%<x≤50%	50%<x≤60%	60%<x≤70%
矿物的累积分布/%	65.99	64.22	61.50	57.79	55.96
磷灰石复合颗粒	70%<x≤80%	80%<x≤90%	90%<x≤100%	100%	
矿物的累积分布/%	49.62	49.62	33.22	33.22	



(墨绿色: 磷灰石; 紫色: 石膏; 红色: 黄铁矿)

图 3 磷灰石的 MLA

Fig.3 MLA color map of apatite

脱除, 需要借助酸洗等过程去除。

5.2 五氧化二磷的嵌布特征及单体解离度

五氧化二磷矿物基本上是单体解离态形式存在的, 与少数未单体解离的五氧化二磷矿物共生的其他矿物主要有石膏、石膏和石英的复合矿物; 与未单体解离的五氧化二磷形成多相包裹结

构的矿物主要是石膏、石英、含铁铝硅酸盐、石膏和石英复合矿物见表 6。五氧化二磷的单体解离度见表 7。

由表 7 可知, 五氧化二磷的单体解离度为 81.38%。由图 4 可知, 五氧化二磷被 MLA 系统标记为深蓝色, 石膏被标记为紫色。五氧化二磷的单体解离度好, 在磷石膏深度脱磷过程中可以直接利用水洗脱除。

6 结 论

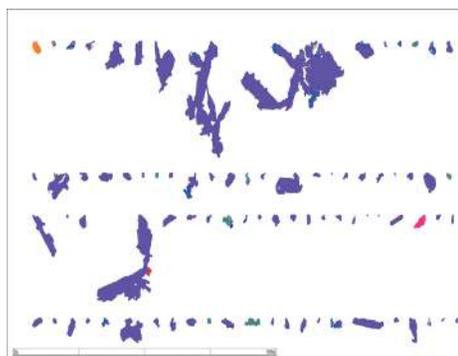
(1) 化学组成研究表明, 该磷石膏中, 含量最高的有氧、钙、硫和硅等元素。若要提高样品的白度, 主要考虑去除致色元素铁、钛。矿物组成研究表明, 该磷石膏中矿物组成比较简单, 石膏矿物占绝大多数, 含量为 88.36%, 符合 GB/T 23456-2009 《磷石膏》中一级磷石膏的标准 (≥ 85%)。若要提高样品中石膏的纯度, 需要着重考虑石英和钾长石的脱除。

表 6 五氧化二磷嵌布特征定量测定
Table 6 Quantitative determination of distribution characteristics of phosphorus pentoxide

矿物名称	石膏	石膏+石英	含铁铝硅酸盐	石英
单体解离			81.38	
共生状态	1.69	6.92	0.00	0.00
包裹关系	4.41	4.14	0.28	1.18

表 7 五氧化二磷单体解离度测定
Table 7 Determination of dissociation degree of phosphorus pentoxide monomer

P ₂ O ₅ 复合颗粒	20%<x≤30%	30%<x≤40%	40%<x≤50%	50%<x≤60%	60%<x≤70%
矿物的累积分布/%	89.54	89.54	89.54	81.38	81.38
P ₂ O ₅ 复合颗粒	70%<x≤80%	80%<x≤90%	90%<x≤100%	100%	
矿物的累积分布/%	81.38	81.38	81.38	81.38	



(深蓝色：五氧化二磷；紫色：石膏；红色：黄铁矿)

图4 五氧化二磷的MLA

Fig.4 MLA of phosphorus pentoxide

(2) 该磷石膏中不溶磷含量 0.55%，可溶磷含量 0.17%。该磷石膏样品可溶磷满足相关标准要求，但后期的影响未知的以磷灰石存在的不溶磷含量达 0.55% 左右，须想办法脱除。

(3) 该磷石膏中磷灰石的单体解离度为 33.22%，难以采用物理分离的方法直接脱除，需要借助酸洗等方法去除；五氧化二磷的单体解离度为 81.38%，可以直接利用水洗脱除。

参考文献：

- [1] 赵红涛, 包炜军, 孙振华, 等. 磷石膏中杂质深度脱除技术[J]. 化工进展, 2017, 36(4):1240-1246.
ZHAO H T, BAO W J, SUN Z H, et al. Removal of impurities from phosphogypsum[J]. Progress in Chemical Industry, 2017, 36(4):1240-1246.
- [2] 叶学东. 2018 年我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(7):1-4.
YE X D. Current situation, problems and suggestions of phosphogypsum utilization in China in 2018[J]. Phosphate Fertilizer & Compound Fertilizer, 2019, 34(7):1-4.
- [3] 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.
- [4] 唐湘平, 李超, 黄云阶, 等. 四川某地磷石膏开发利用试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(5):28-31.
TANG X P, LI C, HUANG Y J, et al. Experimental study on development and utilization of phosphogypsum in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):28-31.
- [5] 张浩, 李辉. 用磷石膏制备贝利特-硫铝酸盐水泥[J]. 硅

酸盐通报, 2014, 33(6):1567-1571.

ZHANG H, LI H. Preparation of belite - sulphoaluminate cement by phosphogypsum[J]. Chinese Journal of Ceramics, 2014, 33(6):1567-1571.

[6] 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.

ZHU Z W, HE D S, CHEN F, et al. Research progress on pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4):19-25.

[7] 杨斌. 水热法处理磷石膏过程研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.

YANG B. Study on the process of hydrothermal treatment of phosphogypsum [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.

[8] 白有仙. 磷石膏组成及脱磷脱硫方法的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2009.

BAI Y X. Study on the composition of phosphogypsum and the method of dephosphorization and desulfurization [D]. Guiyang: Guizhou University, 2009.

[9] 陈嘉懿. 预处理工艺对磷石膏性能的影响及作用机理研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.

CHEN J Y. Study on the effect of pretreatment process on the properties of phosphogypsum and the mechanism of action [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

[10] 庞建涛, 肖喆, 王灿霞, 周建一. MLA 系统在磷块岩工艺矿物学研究中的应用[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(10):19-21.

PANG J T, XIAO Z, WANG C X, et al. Application of MLA system in process mineralogy research of phosphorite block[J]. Chemical Minerals and Processing, 2015, 44(10):19-21.

[11] 苏庆东, 刘会忠, 刘会友, 等. NY/T1060-2006 《水泥生产用磷石膏》[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.

SU Q D, LIU H Z, LIU H Y, et al. NY/T1060-2006 Phosphogypsum for cement production [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2006.

[12] 郑建国, 王德伦, 袁运法, 等. GB/T 23456-2009 《磷石膏》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

ZHENG J G, WANG D L, YUAN Y F, et al. GB/T 23456-2009 Phosphogypsum [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.

[13] 张欢. 磷石膏的质量影响因素及质量评价指标体系研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2013.

ZHANG H. Study on quality influencing factors and quality evaluation index system of phosphogypsum [D]. Chongqing: Chongqing University, 2013.

[14] 胡敏, 彭丽, 郭娜, 等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):196-201.

HU M, PENG L, GUO N, et al. Study on mechanical properties of phosphogypsum-carbonized sludge composite cementitious materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):196-201.

[15] 李美. 磷石膏品质的影响因素及其建材资源化研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.

LI M. Study on the influencing factors of phosphogypsum

quality and the resource utilization of building materials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.

[16] Ölmez H, Yilmaz V T. Infrared study on the refinement of phosphogypsum for cements[J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(3):449-454.

[17] 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 磷石膏中有机物、共晶磷及其对性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(3):221-226.

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):221-226.

Research on the Process Mineralogy of Phosphogypsum Using Mineral Liberation Analysis System

Zhang Wen¹, Tian Chengtao², Weng Xiaoqing¹, Li Hongqiang¹, He Dongsheng¹, Luo Huihua¹
(1.School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China;
2.Hubei Sanning Chemical Co., Ltd, Yichang, Hubei, China)

Abstract: For the first time, process mineralogy including the chemical composition, mineral composition, main mineral particle morphology and embedded features, mineral dissociation analysis, and the occurrence status of harmful elements of an industrial phosphogypsum from Hubei province was conducted using the mineral liberation analysis (MLA). The results provides a theoretical basis for the purification of phosphogypsum and impurity removal. It shows that the industrial phosphogypsum is mainly consist of oxygen, calcium, sulfur, and silicon. To improve the whiteness of the phosphogypsum, the coloring impurities elements including iron, titanium need to be removed. The mineral composition of this phosphogypsum is relatively simple, and the content of gypsum mineral meets the standard of first-level phosphogypsum ($\geq 85\%$) in GB/T 23456-2009 "Phosphogypsum", followed by a small amount of quartz, potassium feldspar, chlorite, iron-containing aluminosilicate, limonite and pyrite, etc. The impurity phosphorus in the phosphogypsum is mainly distributed in apatite and phosphorus pentoxide, and deep dephosphorization process requires water washing combined with pickling.

Keywords: Phosphogypsum; Process mineralogy; MLA