

磷石膏煅烧-酸浸除杂增白实验

王伟, 彭伟军, 田家新, 苗毅恒, 曹亦俊

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450010)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。磷石膏产量及堆存量, 已成为制约磷化工行业绿色、健康发展的重要因素。磷石膏除杂增白是其高消纳综合利用的必经途径。对浮选除杂脱硅磷石膏进行分析发现其中仍存在少量的黑色有机物质, 影响其白度。本文采用煅烧-酸浸法对其进行处理, 在煅烧温度 600 °C、煅烧时间 70 min、酸浸时间 2 h、硫酸浓度 1.5 mol/L、酸浸液固比 5:1 和酸浸温度 90 °C 条件下, 增白磷石膏的白度由 51.5% 增加到了 92.7%, 增白效果显著。增白磷石膏主要是 CaSO_4 , 并含有少量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 颗粒呈 15~20 μm 的不规则形状, 且表面光滑。本研究对磷石膏规模化综合利用具有重要指导意义。

关键词: 冶金工程; 磷石膏; 白度; 煅烧; 除杂; 增白

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.011

中图分类号: TD989;TU525 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0070-05

引用格式: 王伟, 彭伟军, 田家新, 等. 磷石膏煅烧-酸浸除杂增白实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 70-74.

WANG Wei, PENG Weijun, TIAN Jiaxin, et al. Removal impurity and whitening of phosphogypsum via calcination and acid leaching[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 70-74.

磷石膏是磷化工的主要固体废弃物, 一般生产 1 t 磷酸会产生 4.5~5.5 t 磷石膏^[1]。磷石膏因含有磷酸及其盐、氟化物、有机物、石英及铁镁氧化物等杂质而成灰色或灰黑色, 导致其只能应用于水泥、化工原料、土壤改良剂、路基等低附加值领域^[2]。目前, 我国磷石膏年产量约 7500 万 t, 累计堆存量超过 6 亿 t, 而综合利用率在 40% 左右^[3], 大量的磷石膏作为固废堆存, 不仅占用土地和具有一定的生态环境安全隐患^[4], 而且严重制约了磷化工企业的健康、可持续发展, 也事关国家生态文明建设与粮食安全保障, 亟需通过技术攻关实现其规模化利用。建材行业是磷石膏高消纳利用的有效途径之一^[5], 但是用于室内粉刷与装饰的建材制品对石膏白度要求越来越高, 磷石膏白度已经成为一个影响其规模化应用的重要因素^[6]。因此, 对磷石膏进行除杂增白, 不仅可以大幅度提高其利用价值, 替代储量有限的天然石膏, 而且可以减少固废堆存对生态环境造成的破坏, 提高资源利用率。

贵州某磷化工公司副产物磷石膏杂质含量高、白度低, 通过水洗和“两反两正”浮选虽然可以去除部分有色物质和硅质, 使其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量提高到 96.41%, 但磷石膏白度由 33.7% 仅提高到了 51.5%, 较低的白度仍使其在填料、建材等方面应用受限。因此, 本研究以经过浮选除杂脱硅之后的磷石膏为原料, 采用煅烧-酸浸法对其进行进一步除杂增白, 为其规模化综合利用提供技术支撑。

1 实验

1.1 试剂与材料

原料为某磷化工公司生产中经过浮选除杂脱硅之后的磷石膏, 初始白度为 51.5%, X 射线荧光分析结果见表 1。

由表 1 可知, 磷石膏的烧失量为 22.06%, 主要杂质是 P_2O_5 、 SiO_2 和有机质等。由图 1 可知磷石膏的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 未见其他杂质特征峰。由表 1 和图 1 可知, 磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2022-08-21

基金项目: 2020 年国家重点研发计划项目 (2020YFC1908804)

作者简介: 王伟 (1993-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事矿物材料及固废资源化。

通信作者: 彭伟军 (1986-), 男, 博士, 副教授/硕导, 主要从事化工、冶金固废资源化方面的研究。

表1 磷石膏 X 射线荧光分析结果/%
Table 1 XRF results of phosphogypsum

CaO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	其他	烧失量
33.36	41.99	0.63	0.05	0.08	0.06	0.02	0.16	0.63	0.96	22.06

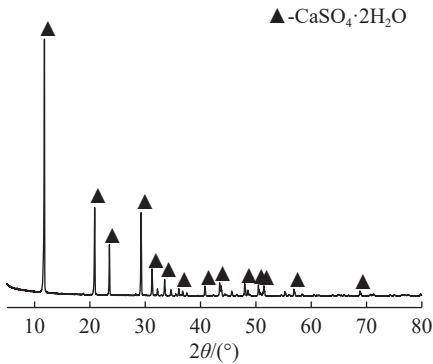


图1 磷石膏的 XRD
Fig.1 XRD of phosphogypsum

含量为 96.41%。

此外，对磷石膏进行扫描电镜和拉曼光谱分析，结果见图 2。从图 2a 可知，磷石膏中含有一定量的黑色颗粒，对黑色颗粒进行能谱分析，结果见图 2b。由图 2b 可知，在 1008 cm⁻¹ 处的峰属

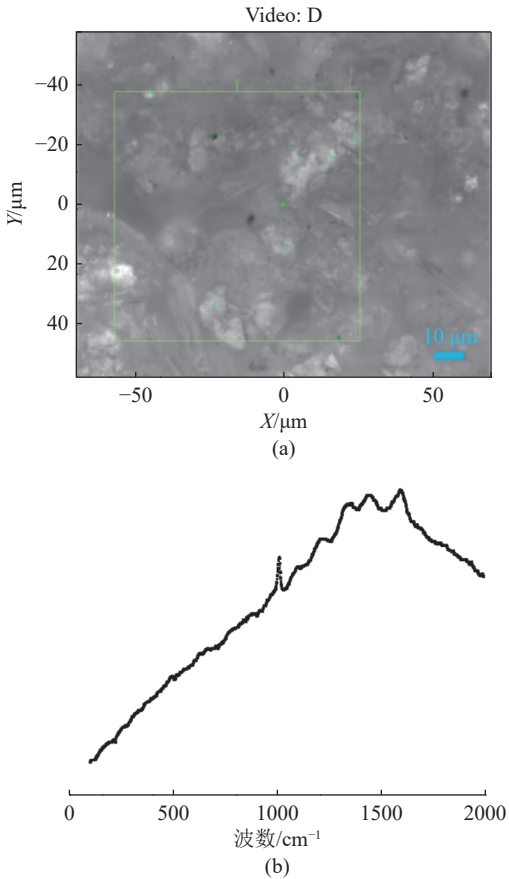


图2 磷石膏 SEM (a) 及相应区域的拉曼光谱 (b)
Fig.2 SEM (a) and raman spectrum (b) of phosphogypsum

于石膏特征峰^[7]；在 1360 cm⁻¹ 和 1580 cm⁻¹ 处出现了两个明显的峰属于碳的特征峰^[8]，表明这些黑色颗粒主要是碳质。磷石膏的除杂增白首要考虑的是去除这些黑色物质。

本实验所用硫酸（分析纯），去离子水电阻率为 18.25 MΩ。

1.2 实验步骤

(1) 称取一定质量的磷石膏于 50 mL 刚玉坩埚内，并将坩埚放入马弗炉中，恒温煅烧一定时间后，冷却至室温，取出待用。

(2) 称取一定质量经过煅烧的磷石膏于锥形瓶中，向锥形瓶中加入一定浓度的硫酸溶液，恒温水浴搅拌反应一定时间后，抽滤、洗涤、干燥、研磨，最终样品进行白度 (W) 测试。

1.3 分析与检测

采用 X 射线荧光光谱仪对磷石膏化学成分进行分析 (XRF) (Panalytical)；采用 X 射线衍射仪 (XRD) (Empyrean) 对样品进行物相分析；通过扫描电子显微镜 (SEM) (JSM-7001F) 对样品进行形貌分析；采用显微共焦拉曼光谱仪 (Raman) (HR Evolution) 对磷石膏进行分析；采用数显白度仪 (WSB-X) 检测样品的白度。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度

高温煅烧可以有效去除磷石膏中的共晶磷杂质，同时有机物、可溶性 F 在高温煅烧下也会分解挥发掉，从而减小对磷石膏白度的影响。在恒温煅烧时间为 70 min、酸浸液固比 5:1、硫酸浓度 1.5 mol/L、酸浸时间 2 h 和酸浸温度 70 °C 条件下，煅烧温度对磷石膏白度的影响结果见图 3。

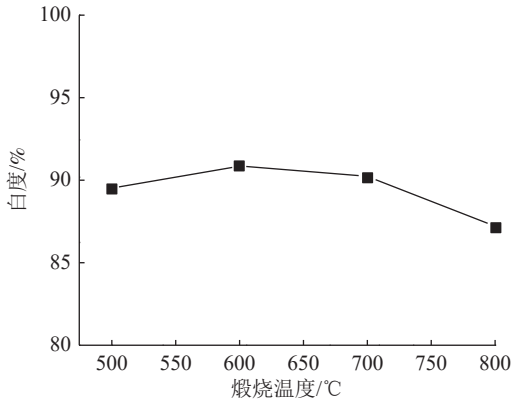


图3 煅烧温度对磷石膏白度的影响
Fig.3 Effect of calcination temperature on the whiteness of phosphogypsum

由图3可知,磷石膏的白度随煅烧温度的增加呈先增加后下降的趋势。当煅烧温度为600℃时,磷石膏的白度达到极大值90.9%。产生这种现象的原因可能是因为当煅烧温度低于600℃磷石膏中的有机物等杂质分解率随温度的升高而增加,当煅烧温度高于600℃磷石膏中复杂离子发生相变产生有色物质,导致其白度随煅烧温度的升高而降低^[9]。所以选择600℃作为较适宜的煅烧温度。

2.2 酸浸浓度

影响磷石膏白度的主要因素包括碳质、有机质等染色物质和铁元素等显色金属杂质^[10]。高温煅烧有效去除了碳质、有机质等染色物质,但也使含铁杂质等氧化为高价态的显色物质。硫酸可与铁氧化物反应生成硫酸盐使铁以离子形态进入溶液中,从而减小对磷石膏白度的影响。在煅烧温度600℃、煅烧时间70 min、酸浸时间2 h、酸浸液固比5:1和酸浸温度90℃条件下,硫酸浓度对磷石膏白度的影响结果见图4。

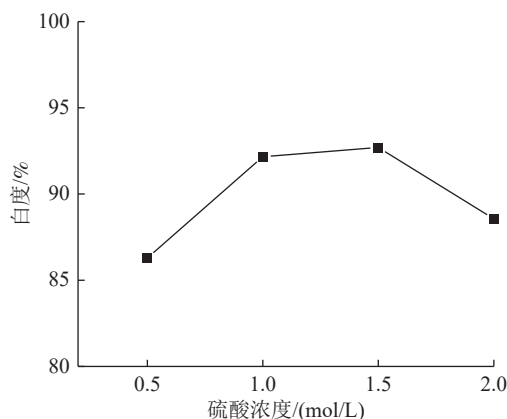


图4 酸浸浓度对磷石膏白度的影响

Fig.4 Effect of H_2SO_4 concentration on the whiteness of phosphogypsum

由图4可知,在硫酸浓度为0.5~1.5 mol/L范围内,磷石膏的白度随酸浸浓度的增加而增加,这主要与铁杂质的去除有关。硫酸浓度越高越利于与含铁杂质的反应,使铁杂质更多的溶出,提升磷石膏的白度。在硫酸浓度为1.5 mol/L时,磷石膏白度较大,达到92.7%。但进一步提升硫酸浓度至2.0 mol/L时,磷石膏白度出现了明显的下降,主要原因是硫酸浓度的提升也加剧了磷石膏的溶解,使磷石膏内部的显色杂质更加突显,从而降低白度。所以综合考虑选择酸浸浓度为1.5 mol/L。

2.3 酸浸温度

酸浸温度主要影响磷石膏及其杂质的溶解,

适当的酸浸温度不仅利于磷石膏杂质的去除,增加白度,还能缩短酸浸时间,节省成本。在煅烧温度600℃、煅烧时间70 min、酸浸液固比5:1、硫酸浓度1.5 mol/L和酸浸时间2 h条件下,酸浸温度对磷石膏白度的影响结果见图5。

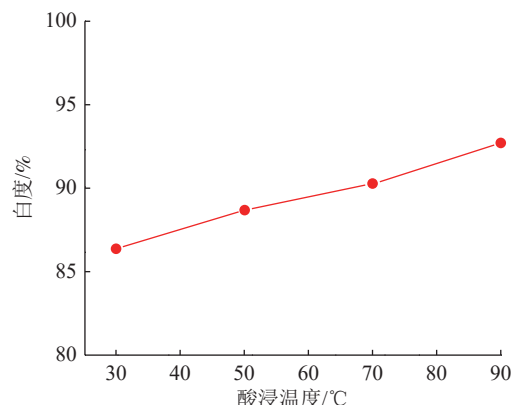


图5 酸浸温度对磷石膏白度的影响

Fig.5 Effect of acid leaching temperature on the whiteness of phosphogypsum

由图5可知,酸浸温度显著影响磷石膏的白度,磷石膏的白度随着酸浸温度的增加保持一直增加的趋势。当酸浸温度为90℃,磷石膏的白度达到92.7%。温度升高加剧磷石膏中有色物质与硫酸反应,使其变为离子进入溶液,随后通过过滤、洗涤去除。实际生产过程中当温度高于90℃时,加热、能耗成本增加,工艺操作复杂,因此在后续实验中选择90℃作为适宜的酸浸温度。

2.4 酸浸时间

在煅烧温度600℃、时间70 min、酸浸液固比5:1、硫酸浓度1.5 mol/L和温度90℃条件下,酸浸时间对磷石膏白度的影响结果见图6。

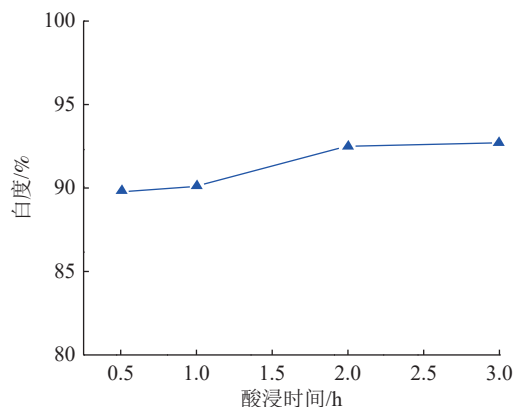


图6 酸浸时间对磷石膏白度的影响

Fig.6 Effect of acid leaching time on the whiteness of phosphogypsum

由图6可知,在酸浸时间为0.5~2.0 h范围内,磷石膏白度缓慢增加,酸浸时间为2.0 h时,

磷石膏白度达到 92.5%，当继续延长酸浸时间至 3.0 h 时，磷石膏白度为 92.7%，几乎不变。因此在后续实验中选择 2.0 h 作为适宜的酸浸时间。

2.5 液固比

在煅烧温度 600 °C、时间 70 min、酸浸时间 2 h、硫酸浓度 1.5 mol/L 和温度 90 °C 条件下，酸浸液固比对磷石膏白度的影响结果见图 7。

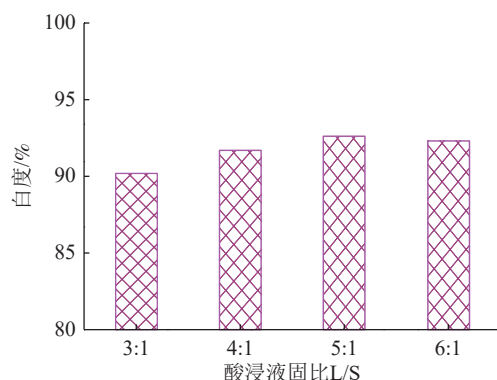


图7 酸浸液固比对磷石膏白度的影响

Fig.7 Effect of the liquid-solid ratio of acid leaching on the whiteness of phosphogypsum

由图 7 可知，当酸浸液固比由 3:1 增加至 5:1 时，磷石膏白度由 90.2% 增加到 92.6%；继续增加酸浸液固比至 6:1 时，磷石膏白度下降至 92.3%。由于增加液固比会导致酸耗和酸性废水产生量增加，增加运行成本，因此选择较适宜的酸浸液固比为 5:1。

2.6 验证实验

在煅烧温度 600 °C、煅烧时间 70 min、酸浸时间 2 h、硫酸浓度 1.5 mol/L、酸浸液固比 5:1 和酸浸温度 90 °C 条件下，进行 3 次重复性验证实验，三次重复性实验磷石膏的白度分别为 92.8%、92.5% 和 92.9%，平均白度为 92.7%，说明根据单因素条件实验选择的工艺参数较佳。

2.7 增白石膏分析

采用 X 射线衍射仪对煅烧磷石膏和增白磷石膏进行物相分析，结果见图 8。

由图 8a 可知，煅烧磷石膏主要成分是 CaSO_4 ，主要是在煅烧过程中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去结合水。图 8b 显示经过煅烧-酸浸之后的增白磷石膏主要是 CaSO_4 ，并含有少量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，这可能是在酸浸过程中 CaSO_4 结合部分水产生的^[11]。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析增白磷石膏的形貌，增白磷石膏颗粒呈不规则形状，粒度约 15~20 μm。此外，增白磷石膏表面光滑，说明大部分有色物质及杂质已经被去除^[12]。

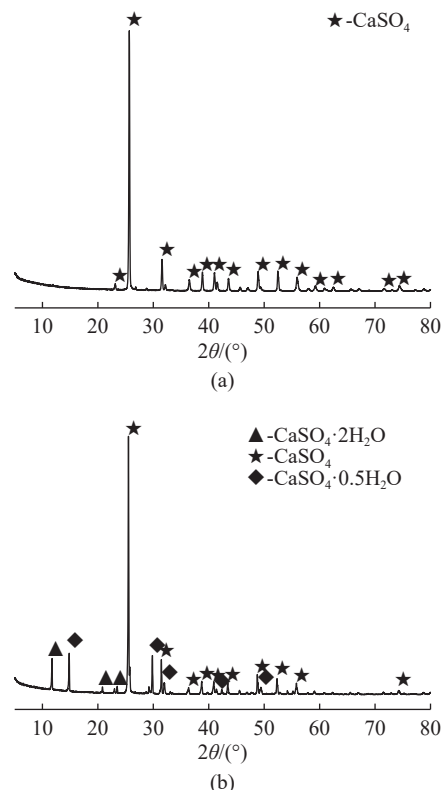


图8 煅烧磷石膏 (a) 和增白磷石膏 (b) 的 XRD

Fig.8 XRD patterns of calcined phosphogypsum (a) and whitened phosphogypsum (b)

3 结 论

(1) 本文采用煅烧-酸浸法对某经浮选处理后的磷石膏进行除杂增白处理，通过单因素条件实验研究发现，在煅烧温度 600 °C、煅烧时间 70 min、酸浸时间 2 h、硫酸浓度 1.5 mol/L、酸浸液固比 5:1 和酸浸温度 90 °C 条件下，增白磷石膏的白度由 51.5% 增加到了 92.7%，增白效果显著，满足粉刷石膏和 PVC 填料要求。

(2) 对增白磷石膏进行 XRD 和 SEM 分析可知，增白磷石膏的主要成分为 CaSO_4 ，并含有少量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，增白磷石膏颗粒呈 15~20 μm 的不规则形状，且表面光滑。

参考文献:

- [1] 唐湘平, 李超, 黄云阶, 等. 四川某地磷石膏开发利用试验[J]. 矿产综合利用, 2019(5):28-31.
- TANG X P, LI C, HUANG Y J, et al. Development and utilization of phosphogypsum in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):28-31.
- [2] 李纯, 薛鹏丽, 张文静, 等. 我国磷石膏处置现状及绿色发展对策[J]. 化工环保, 2021, 41(1):102-106.
- LI C, XUE P L, ZHANG W J, et al. Disposal status of phosphogypsum in China and countermeasures for green

development[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(1):102-106.

[3] 蒋建亚, 张苏花, 付旭东, 等. 磷化工废渣磷石膏的特性及其资源化利用[J]. *山西建筑*, 2021, 47(9):1-4.

JIANG J Y, ZHANG S H, FU X D, et al. Characteristics and resource utilization of phosphogypsum from phosphorus chemical waste[J]. *Shanxi Architecture*, 2021, 47(9):1-4.

[4] 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[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):196-201.

[5] 杨后文, 刘丰, 江郡, 等. 常压水热法制备半水脱硫石膏的工艺因素研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021(1):140-143+198.

YANG H W, LIU F, JIANG J, et al. Research on process condition on the preparation of hemihydrate desulfurization gypsum with hydrothermal method under atmospheric pressure[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):140-143+198.

[6] 钱中秋, 吴开胜, 徐建军. 磷石膏粉制备轻质抹灰石膏的可行性研究[J]. *砖瓦*, 2020(11):86-87.

QIAN Z Q, WU K S, XU J J. Feasibility study on preparation of light gypsum plaster with phosphogypsum powder[J]. *Brick-Tile*, 2020(11):86-87.

[7] 袁明洋, 陈科力, 张义生, 等. 不同条件下石膏拉曼光谱变化研究[J]. *时珍国医国药*, 2020, 31(04):860-862.

YUAN M Y, CHEN K L, ZHANG Y S, et al. Study on the variation of Raman spectrum in gypsum under different

conditions[J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*, 2020, 31(04):860-862.

[8] 辛伍红. 碳材料拉曼测试中功率的选择[J]. *中国检验检测*, 2020, 28(6):25-27.

XIN W H. Selection of power density in Raman spectroscopy detection of carbon materials[J]. *China Inspection Body & Laboratory*, 2020, 28(6):25-27.

[9] 方官涛, 敖先权, 刘境, 等. 磷石膏煅烧过程中添加剂对其杂质和白度影响[J]. *非金属矿*, 2019, 42(4):10-12.

FANG G T, AO X Q, LIU J, et al. Effects of additives on impurities and whiteness of phosphogypsum during calcining[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(4):10-12.

[10] 张安岭, 高惠民, 任子杰, 等. 河南某地钠长石矿选矿增白试验研究[J]. *矿产保护与利用*, 2019(4):42-45.

ZHANG A L, GAO H M, REN Z J, et al. Experimental research on mineral processing for whitening of feldspar ore in Henan[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):42-45.

[11] 倪丽娜, 李沪萍, 罗康碧, 等. 磷石膏在低浓度硫酸中的溶解及相态变化[J]. *化工进展*, 2014, 33(03):769-772.

NI L N, LI H P, LUO K B, et al. Research of the dissolution and phase behavior change on the phosphogypsum in the low concentration of sulfuric acid[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(03):769-772.

[12] KALUDIEROVIC L, ISEK J, VUKOVIC N, et al. Characterisation of purified gypsum and insoluble impurities obtained from phosphogypsum waste[J]. *Inzynieria Mineralna-Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, 2019(1):73-78.

Removal Impurity and Whitening of Phosphogypsum via Calcination and Acid Leaching

WANG Wei, PENG Weijun, TIAN Jiabin, MIAO Yiheng, CAO Yijun

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450010, Henan, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. Large production and storage capacity of phosphogypsum has become an important factor restricting the green and healthy development of phosphorus chemical industry. Removing impurity and whitening of phosphogypsum is a necessary way for its high consumption. Analysis results showed that there was still a small amount of black organic matter in the phosphogypsum after removing impurity and desilication by flotation, which affected its whiteness. In the paper, calcination and acid leaching were adopted to treat the phosphogypsum. The whiteness of whitened phosphogypsum significantly increased from 51.5% to 92.7% at the conditions of calcination temperature 600 °C, calcination time 70 min, acid leaching time 2 h, sulfuric acid concentration 1.5 mol/L, acid leaching liquid to solid ratio 5:1 and acid leaching temperature 90 °C. The whitened phosphogypsum was mainly CaSO₄, and contained a small amount of CaSO₄·2H₂O and CaSO₄·0.5H₂O. The particles of the whitened phosphogypsum were irregular in shape of 15~20 μm, and the surface was smooth. The study provided a guidance for the comprehensive utilization of phosphogypsum with high consumption.

Keywords: Metallurgical engineering; Phosphogypsum; Whiteness; Calcination; Removing impurity; Whitening