

# 磷石膏预处理与综合利用研究进展\*

朱志伟, 何东升, 陈飞, 张可成, 王乾元, 张泽强

(武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430073)

**摘要:** 磷石膏的大量堆存, 不仅会对企业带来经济负担, 而且会对环境造成污染。阐述了磷石膏中的杂质类型及其预处理的方法, 其中磷、氟类杂质可通过水洗、酸碱中和改性、筛分、煅烧等方法去除, 有机物类杂质通过水洗、浮选、煅烧、陈化等方法脱除, 钠、钾类碱金属可用适量石灰来抑制; 介绍了磷石膏的综合利用研究进展, 包括生产硫酸、硫酸钙晶须、硫酸钾、硫酸铵、造纸填料和涂布颜料、建筑原料及产品、纳米羟基磷灰石, 作为土壤改良剂、肥料、筑路材料、充填材料, 回收硫、稀土元素。磷石膏综合利用前景广阔, 但需要努力的方面还很多, 要加快磷石膏的资源化合理利用, 实现经济效益和环境保护的双赢。

**关键词:** 磷石膏; 杂质; 预处理; 利用

中图分类号: X754 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)04-0019-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.004

## Research Progress on Pretreatment and Comprehensive Utilization of Phosphogypsum

ZHU Zhiwei, HE Dongsheng, CHEN Fei, ZHANG Kecheng, WANG Qianyuan, ZHANG Zeqiang

(Xingfa Mining School of Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China)

**Abstract:** The massive accumulation of phosphogypsum will not only bring economic burden to the enterprise, but also pollute the environment. The types of impurities in phosphogypsum and their pretreatment methods were expounded, phosphorus and fluorine impurities can be removed by water washing, acid-base neutralization, sieving, calcination, etc., and organic impurities are removed by washing, flotation, calcination, aging, etc., sodium and potassium alkali metal salt impurities can be inhibited by adding appropriate amount of lime. The research progress of comprehensive utilization of phosphogypsum is introduced, including the production of sulfuric acid, calcium sulfate whiskers, potassium sulfate, ammonium sulfate, paper filler and coating pigment, building materials and products, nano-hydroxyapatite, as soil amendments, fertilizer, subgrade material, filling material, recovery of sulfur, rare earth elements. The prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum is broad, but there are still many aspects that need to be studied. It is necessary to speed up the rational resourceful utilization of phosphogypsum and achieve a win-win situation in economic benefits and environmental protection.

**Key words:** phosphogypsum; impurities; treatment methods; utilization

磷石膏是磷酸工业生产的副产物, 在工业副产石膏中排量最大, 是可再生的石膏资源。通常生产 1 t 磷酸副产 4.5 ~ 5.5 t 磷石膏<sup>[1]</sup>。现今全世界磷石膏年产量超过 3 亿 t, 综合利用率约 10%; 中国磷

石膏年产量约 8 000 万 t (占工业副产石膏年产量的 70%), 利用量为 2 650 万 t, 综合利用率约 30%<sup>[2]</sup>。就国内生产企业而言, 大部分磷石膏仍以堆存为主, 而中国作为世界第一的磷肥生产大国, 每年会新增

\* 收稿日期: 2019-04-20

基金项目: 湖北省技术创新专项(对外科技合作类)项目资助

作者简介: 朱志伟(1996-), 男, 在读硕士研究生。

通信作者: 何东升(1979-), 男, 博士, 教授, 从事矿物分选、固废资源利用研究工作。Email: csuhy@126.com。

5 000 万 t 堆存量,占用了大量土地,对环境也造成很大的威胁。目前,磷石膏综合利用存在着除杂难度大、工艺流程复杂、投资大、经济可行性差等缺点,总体利用率不高,主要利用方向仍是制硫酸、水泥缓凝剂、纸面石膏板等。本文对磷石膏杂质的种类、危害及预处理方法进行了探讨,对利用研究最新进展进行了论述,并为磷石膏利用工作提出了优化建议。

表1 磷石膏的杂质种类、存在形式及危害  
Table 1 Types, forms and hazards of impurities in phosphogypsum

杂质种类	存在形式	危害
磷类	$H_3PO_4$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、共晶磷( $CaHPO_4 \cdot H_2O$ )、磷酸络合物(与Fe、Al、碱金属等)、未分解的磷灰石	水化预处理时,阻碍磷石膏水化,导致产品结构疏松,强度降低
氟类	$F^-$ 、 $CaF_2$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $NaAlF_6$ 、 $CaSiF_6$	可溶氟有促凝作用,当其质量分数超过0.3%时,会导致水化产物晶体粗化,结构疏松,强度减小
有机物类	固有的有机物、加入的有机添加剂(乙二醇甲醚乙酸酯、3-甲氧基正戊烷等)	呈絮状,覆盖在晶体表面,加大磷石膏作为建材用途时的需水量,导致制品结构疏松,强度降低 <sup>[3]</sup>
其他	$Na^+$ 、 $K^+$ 、硅、金属与磷酸盐形成的络合物、放射性元素(铀、钍、镭、钷、铯、钡等)	钠、钾类碱金属盐使干燥后的石膏制品表面析晶;放射性元素对环境破坏大

石膏不溶于乙醇,微溶于水,能溶于酸、铵盐、甘油。由于磷矿的来源、组成、湿法磷酸工艺条件的差异,使得磷石膏的杂质组分十分复杂。磷石膏中所含杂质的种类如表1所示。

## 2 磷石膏预处理

磷石膏中的杂质虽然含量较低,但会对磷石膏产品质量存在较大影响,甚至直接决定磷石膏能否加工成某类产品。故而,在对磷石膏进行加工利用前,需要进行必要的预处理脱除杂质。

### 2.1 磷、氟类杂质的处理

可溶性磷、氟对磷石膏的性能影响最大,通过水洗、酸碱中和改性、筛分等方法能有效地去除此类杂质,但都存在一定的局限。水洗法<sup>[4]</sup>在磷石膏预处理方法中应用较为普遍,经温水漂洗、过滤淋洗、机械脱水可去除共晶磷以外的其他杂质,主要缺点是一次投资大,洗涤用水量大,能耗高,水洗产生大量废水,须经处理防止二次污染<sup>[5]</sup>。酸碱中和改性法<sup>[6]</sup>是碱性改性材料(如石灰)或柠檬酸等与可溶性杂质( $P_2O_5$ 和 $F^-$ )反应,生成难溶性物质并沉淀析出。此工艺简单、投资少且效果显著,但不能消除有机物的不利影响,适用于有机物含量低的磷石膏。磷石膏中磷、氟、有机物杂质含量随颗粒增大而增

## 1 磷石膏的性质

磷石膏外观为灰白色或灰黑色细粉状固体,主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,质量分数在80%以上,pH值为1.5~4.5,略有异味,含水率高达20%~25%。磷石膏有四种晶体形态,分别为针状、板状、密实、多晶核,并以板状为主,其胶结性能不如天然石膏。磷

多,共晶磷含量随粒度减小而增多,筛分法<sup>[7]</sup>通过控制粒度范围使某类杂质含量相对降低,但此法只在较小范围内杂质含量较高时才使用。煅烧法<sup>[8]</sup>是去除磷石膏中共晶磷的有效方法,在高温煅烧过程中将共晶磷转变为惰性的焦磷酸盐,有机物蒸发脱除。但该工艺适用于有机物和共晶磷含量高的磷石膏,工艺能耗、投资均较高。

### 2.2 有机杂质的处理

磷石膏中有机杂质可通过水洗、浮选、煅烧等方法去除,其中浮选法最为常见。浮选法又称半水洗法,是以合适比例将水与磷石膏注入浮选设备,利用有机物的疏水性将杂质去除的方法,常与水洗、煅烧等工艺结合使用,该方法所用水可循环使用<sup>[10]</sup>。磷石膏中的磷、氟、有机质和水分含量会随陈化时间延长明显降低,长期的陈化也是处理有机杂质和其他杂质的一种方法,但是耗时较长,且会对周围环境造成污染。

### 2.3 其他杂质的处理

磷石膏中存在的钠、钾类碱金属盐会对磷石膏综合利用产生不利影响。在受潮情况下碱金属离子会在磷石膏产品中沿硬化体孔隙迁移至表面,失水后在表面析晶,影响产品的质量。为有效抑制其不利影响,可向制品中加入适量石灰。此外磷石膏还

含有硅、金属与磷酸盐形成的络合物和微量放射性元素,而硅以石英形态为主,络合物由于显惰性对石膏性能影响小,放射性元素对于环境影响时间长、破坏性大,需严格控制磷石膏中放射性元素含量。

### 3 磷石膏的利用

磷石膏除杂后,可用作建筑原料,用于生产化工产品、建筑制品和土壤改良剂等,也可从中回收有价组分。

#### 3.1 磷石膏制硫酸

##### 3.1.1 FLASC 法制硫酸

以熟磷石膏与煤粉为原料,掺入助熔矿物(黄铁矿等),混合后喷入反应装置,高温煅烧使其脱硫,过量的燃料使硫酸钙还原为氧化钙,其放出气体二氧化硫,经氧化、吸收后制成硫酸;矿物熔结在一起成为熔渣,熔渣经快速猝冷成为硬质玻璃状物质,可用作铺路材料<sup>[11]</sup>。FLASC 法的优势在于很大程度上解决了磷石膏废渣问题,以及部分粉煤灰等工业废料的利用问题,有望实现工业化。

##### 3.1.2 硫磺分解磷石膏制硫酸

以磷石膏为原料,先煅烧得 $\beta$ -半水石膏,然后煅烧 $\beta$ -半水石膏分解读出 $\text{SO}_2$ 气体<sup>[12]</sup>,其过程为预热后的半水石膏与气化后的硫磺进行的一段气-固反应: $\text{S}_2 + \text{CaSO}_4 = \text{CaS} + 2\text{SO}_2$ 。冷凝的液硫返回熔硫槽,较高温度的固相与部分半水石膏进行二级固-固反应,生成氧化钙残渣,可作为饲料级磷酸氢钙的原料或进一步加工。含 $\text{SO}_2$ 的气体经降温、净化、干燥和补氧,可用于制造硫酸。该技术优势在于磷石膏硫组分、钙组分得到资源化利用,制酸成本约为300元/t,放大后有望在全国得到推广。

#### 3.2 磷石膏制硫酸钙晶须

硫酸钙晶须具有耐高温、抗化学腐蚀、韧性好、强度高、与橡胶塑料等聚合物的亲和能力强等优点,可用做树脂、塑料、橡胶、涂料、油漆、沥青、摩擦和密封材料等的补强增韧剂或功能型填料<sup>[13]</sup>,可由水热法和常压酸化法制取<sup>[14]</sup>。

以磷石膏为原料,循环利用NaOH和有机酸,将磷石膏中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 分别以 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和有机酸钙溶液的形式提取出来,再用化学交换法由有机酸钙母液直接制备高纯度的有机化硫酸钙晶须产品,

并将其与沥青料复合制备出具有良好路用性能的改性沥青复合材料。该技术消耗化学试剂少,硫酸钙晶须无需进行有机改性处理,得到的改性沥青复合材料的预处理成本与普通石油沥青价格相当,在价格上具有较大优势,且工艺简单,原料来源广,具有较好的市场前景。

#### 3.3 磷石膏制硫酸钾、硫酸铵

硫酸钾是重要的无氯钾肥。用磷石膏生产硫酸钾的方法分为一步法和两步法。一步法是以氨为催化剂,用磷石膏与氯化钾反应直接得到硫酸钾。该法工艺简单,但副产氯化钙难以回收,会污染环境,因此尚未工业化。两步法是以碳酸氢铵代替氨溶液,先与磷石膏反应制硫酸铵,再与氯化钾进行反应的两步反应体系。此工艺是有氨吸收、石灰石煅烧、碳化、石膏转化、硫酸钾结晶与干燥、石膏沉淀、蒸馏等工序组成<sup>[15]</sup>。且副产氯化铵和碳酸钙可循环利用,无废料排放。目前,国内企业采用该工艺较多,但年产量不足20万t。工艺流程见图1。

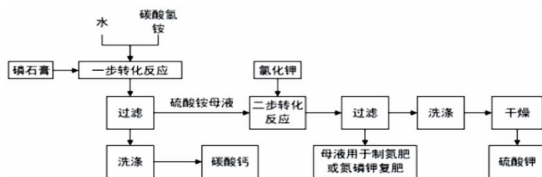


图1 磷石膏两步法生产硫酸钾工艺流程示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of two-step process for potassium sulfate production from phosphogypsum

硫酸铵是农业生产中硫、氮肥料的重要来源。以磷石膏制取硫酸铵是基于以下原理<sup>[16]</sup>: $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3(\text{固}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。该工艺技术把 $\text{CO}_2$ 转化为碳酸钙的同时,又将磷石膏中的硫转化为化肥产品,是一个加工增值的生产过程。但此技术还需进一步优化:一是原料价格较高,硫铵市场低迷,经济效益差;二是副产碳酸钙需要更合理地利用。工艺流程图见图2。

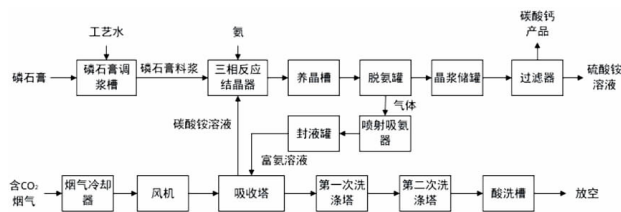


图2 磷石膏制硫酸铵工艺流程图  
Fig. 2 Flowchart of process for producing ammonium sulfate from phosphogypsum

### 3.4 磷石膏作造纸填料和涂布颜料

世界知名的芬兰凯米拉 (Kmirra) 化学公司、法国 CdF 化学公司等都对处理后的磷石膏作为造纸填料和涂布颜料作过研究<sup>[17]</sup>。凯米拉化学公司以天然石膏和磷石膏为原料年产硫酸钙颜料 15 万 t, 并以料浆形式出售, 用于生产印刷涂布纸, 能改善纸张的白度、亮度、不透明度, 使生产的纸张更轻薄。由于此项技术难度较大, 我国的硫酸钙颜料基本依赖进口, 因此我国迫切需要加大该技术的研发力度, 提高磷石膏的综合利用水平。

### 3.5 磷石膏制建筑原料及产品

#### 3.5.1 磷石膏制备建筑胶结料

磷石膏是生产建筑胶结料的原料, 按煅烧后预处理方法的差异可得到  $\alpha$  和  $\beta$  两种类型的半水石膏, 可代替天然石膏制造纸面石膏板、纤维石膏板、麦草石膏板、石膏隔墙板、无水石膏胶结料等装饰建材<sup>[18]</sup>。其中, 纸面石膏板是当前消耗磷石膏量最大的建材产品, 已形成了近 3 亿  $\text{m}^2/\text{a}$  的生产能力, 每年可消耗磷石膏近 240 万 t, 此途径技术成熟, 设备先进<sup>[19]</sup>。

#### 3.5.2 磷石膏制备水泥

磷石膏可用于生产硅酸盐水泥、低碱型硫铝酸盐水泥和矿渣水泥。磷石膏制酸联产硅酸盐水泥可回收其中的硫、钙元素, 工艺技术流程如图 3 所示。

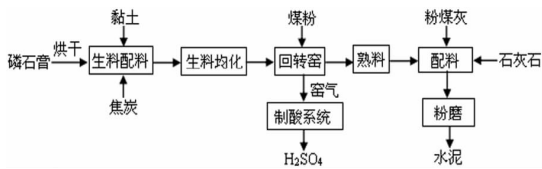


图3 磷石膏制硫酸联产水泥工艺流程

Fig. 3 process flow chart of sulphuric acid co-production cement from phosphogypsum

此项技术能降低硫酸生产成本和解决大量堆积磷石膏而严重污染环境等问题<sup>[20]</sup>, 可产生附加值产品——水泥熟料, 但存在磷石膏高温分解困难、高温酸性气体腐蚀设备和粉尘堵塞等缺点<sup>[21]</sup>, 因此没有被大范围地推广。硫铝酸盐水泥是以磷石膏、矾土和石灰石为原料, 在立窑中烧制成水泥熟料, 外掺磷石膏和石灰石磨制而成。研究表明, 该水泥具有早期强度高、硬化快、碱度低、微膨胀等特性, 成本低于硅酸盐水泥<sup>[22]</sup>。目前, 该水泥广泛用于制造“GRC”

轻质多孔板<sup>[23]</sup>。磷石膏矿渣水泥<sup>[24]</sup>是以矿渣、无水磷石膏和熟料配制而成, 因具有较强的抗腐蚀能力, 常用于一些特殊工程项目上。

#### 3.5.3 磷石膏制备水泥缓凝剂

在水泥水化过程中, 掺入适量磷石膏, 其中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与水泥水化产生的水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙, 附着在熟料颗粒表面, 减少了水泥熟料与水的接触面积, 延缓了水化过程, 从而达到缓凝目的<sup>[25]</sup>。由于磷石膏中含有  $\text{P}_2\text{O}_5$  和有机杂质等, 其中有机杂质含量过高会导致水泥产品结构疏松, 强度降低<sup>[26]</sup>, 所以需先对磷石膏进行预处理。与天然石膏相比, 采用磷石膏制水泥缓凝剂可提高水泥强度, 降低生产成本。

在各种利用途径中, 水泥缓凝剂是占比最大的方式, 但其利用也存在着一些困难: 一是脱硫石膏、天然石膏比较充沛, 如果磷石膏与其他石膏相比没有价格优势, 水泥厂就不会优先考虑磷石膏; 二是水泥行业的产能严重过剩, 水泥产量将会下降, 作为辅料之一的磷石膏的利用量也会减少<sup>[27]</sup>。

#### 3.5.4 磷石膏制砖

磷石膏可用于生产烧结砖、免烧砖及砌块。烧结砖是以磷石膏作为原料, 掺入少量添加剂, 经混合、成型、烧制而成。其制砖工艺与普通黏土砖相同, 但每块砖的成本可降低 30% ~ 45%, 可完全替代黏土砖。但该工艺需充分考虑硫酸钙的分解问题, 把握适宜的焙烧温度和焙烧时间, 才能使设备和环境免受危害<sup>[28]</sup>。免烧砖是将烘干的磷石膏与生石灰加水拌合陈化, 以粉煤灰和水泥等作粘结剂, 经加压成型和蒸养后制得, 具有强度高、质轻、隔热、保温等特点, 适用于高层建筑物的非承重内墙, 虽然目前免烧砖的市场规模还未形成, 但前景相当可观。石膏砌块是以磷石膏为原料, 掺入矿渣微粉、水泥等研制而成, 具有隔音、轻质、防火、环保等优点和耐水性好、强度高的特点<sup>[29,30]</sup>, 在很大程度上能够代替水泥砌块作为内墙材料, 得到了广泛的推广应用。

#### 3.5.5 磷石膏制备新型建筑材料

磷石膏可用以制作石膏基导电材料<sup>[31]</sup>、石膏基磁性材料、隔热材料、石膏基聚氯乙烯型材<sup>[32]</sup>、高水速凝固填充剂<sup>[33]</sup>等。净化后的磷石膏中掺入导电聚合物、石墨等可制成石膏基导电材料, 可屏蔽电磁波, 可用于电热材料和耐热导电材料等; 石膏基

磁性材料可使建筑物具有自动传感、自控调节功能;磷石膏渣有隔热、导热性差的特点,可制作隔热材料;磷石膏基聚氯乙烯型材具有耐腐蚀性、耐候性、绝缘、强度高、阻燃等性能,应用广泛;高水速凝固材料具有凝结速度快、强度高、易输送、成本低、无污染的优点,适用于民用房屋赶工修建、矿井填充等。

### 3.6 磷石膏改良土壤

磷石膏可以用于改良盐碱土和酸性土<sup>[34]</sup>。盐碱土的危害主要在盐害和碱害,利用磷石膏中的 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ ,可降低土壤的pH值,减少碳酸盐对于作物的危害<sup>[35]</sup>。酸性土的危害在于存在着导致植物中毒的代换性铝<sup>[36]</sup>,磷石膏中的氟元素可与铝形成Al-F络合物,使整个土壤剖面的代换性铝含量和铝饱和度降低,解除铝的毒性。

### 3.7 磷石膏作肥料

磷石膏中含有硫、钙、镁、钾、锰等作物需要的元素<sup>[37]</sup>,这些元素能促进作物生长,加速对氮、磷、硅的吸收,提高作物的抗旱、抗病能力。在油菜上施用磷石膏,每公顷施450~750 kg增产15%~30%;施用于芝麻,每公顷施磷石膏750 kg增产20%,出苗率提高25%。磷石膏也可减少堆肥过程中氨气的排放<sup>[38]</sup>。此外,磷石膏可用作尿素的造粒剂和载体,制成粒径较大的新型肥核—磷石膏造粒尿(PGU),用可生物降解的廉价石蜡对其包膜,并用失水山梨醇单油酸酯改善石蜡在肥核表面的附着,呈现出尿素匀速释放的良好特性<sup>[39]</sup>,为磷石膏的有效利用探索出了一条新路。磷石膏由于磷矿的因素含有氟、砷、重金属等杂质,不断积累在土壤中使作物植株中的有害元素含量增多。肖厚军等<sup>[40]</sup>对比了各地的磷石膏施用情况,并对作物籽粒中的重金属含量进行检测,结果均低于国家饲料控制标准。受推广的磷石膏施用量1.5~3.0 t/hm<sup>2</sup>可长期使用,无污染危害<sup>[41]</sup>。Mays和Mortredt等研究表明,粮食中积累的放射性元素和镉都在允许范围之内<sup>[40]</sup>。

### 3.8 磷石膏作筑路材料

磷石膏是一种品质优良的路基填料,也是一种性能优良的路面基层材料,可不同程度地改善半刚性基层的性能。318国道宜昌试验路段采用电石渣—粉煤灰做结合料,磷石膏作激活剂,碎石作集料施

工,相对于水泥半刚性基层,试验路段形成了高强度、低模量、高密度的路面基层,路面完好,裂纹数低于其他路段。

### 3.9 磷石膏充填

磷石膏可作矿山充填材料,以钢渣为碱性激发剂,充填料中的矿渣发生溶解沉淀,水化产生C-S-H凝胶、钙矾石晶体,反应剩余的大量石膏作为主体起骨料充填作用,石膏被相互搭接交织的水化产物包裹,并充填其中的空隙,形成较为致密的结构,从而产生强度<sup>[41]</sup>。磷石膏基复合充填材料的开发能解决充填体早期强度偏低的问题,但碱性激发剂和矿渣的加入,使磷石膏利用量降低及充填材料成本增加,需综合考虑原料来源、充填成本、工艺流程等。

### 3.10 磷石膏制纳米羟基磷灰石

以磷石膏为原料,经处理得到高纯度的 $\text{CaCl}_2$ 溶液,以十二烷基三甲基溴化铵作为表面活性剂,滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液至pH=10.00~10.50,搅拌后作陈化处理,用无水乙醇水洗至中性,干燥后可得到纳米羟基磷灰石<sup>[42]</sup>。其具有良好的生物相容性和生物活性,能与骨形成直接的骨性结合,是理想的硬组织替代材料,被广泛应用于骨组织的修复与替代<sup>[43]</sup>。该材料还能吸附有毒离子,可有效清除或分离微生物<sup>[44]</sup>。研究发现,纳米羟基磷灰石对眼角膜组织的形成有细胞诱导作用,有望用于人工眼角膜材料<sup>[45]</sup>。

### 3.11 从磷石膏中回收硫

从磷石膏中回收硫的方法有两种:詹姆斯法和生物还原法。詹姆斯法的流程为转窑还原石膏制硫化钙,用硫化氢浸取硫化钙得质量分数为20%的硫化钙溶液,再用 $\text{CO}_2$ 碳化得到硫化氢和碳酸钙。该技术可使废石膏中的钙、硫资源得到充分利用,制得超细碳酸钙和硫脲,硫化钙转化率达99%以上,超细碳酸钙纯度达99.1%<sup>[46]</sup>,回收率达到95%以上,废渣的排放量也减少了50%。生物还原法是利用微生物(如丝状硫细菌、光合硫细菌)在适宜的生物环境下将硫酸盐还原为硫。印度的NEAT公司开发出含硫酸盐生物处理硫回收技术,即NEAT法<sup>[47]</sup>。采用特殊的细菌培养基, $\text{H}_2\text{S}$ 气体的生成不需要能量,通过各种现代Claus工艺,可将硫化氢转化为硫磺,排放物为惰性的固体硫渣,可堆放或填

理。目前,该工艺尚未工业化。

### 3.12 从磷石膏中回收稀土

稀土在化工、冶金、电子、激光、原子能、农业等领域的应用广泛。自然界中伴生于磷矿的稀土元素主要以类质同象的形式分散于胶磷矿和磷灰石中,在湿法磷酸生产过程中,会有70%~75%的稀土富集在磷石膏中,回收磷石膏中的稀土,可减少稀土资源的浪费。杨启山等<sup>[48]</sup>发明了一种从磷石膏浸取液中提取稀土的方法,所用石膏为二水法或半水法磷酸生产分离的二水或半水磷石膏,得到 $w(\text{REO})$ 达89.4%的稀土粗产品。俄罗斯的Lokshin课题组<sup>[49]</sup>先对磷石膏进行稀硫酸浸取,使 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为20%~25%,保证其中的稀土充分浸出,浸出液再经加热浓缩、加入晶种的方式使稀土富集物析出,再用硝酸钙或氯化钙处理转化为可溶性的硝酸稀土或氯化稀土,从而实现稀土元素的回收。

## 4 问题与建议

近年来,磷石膏处理问题越发突出,主要表现为区域发展失衡、原料杂质多、市场同质化竞争激烈、前沿技术的研发能力不足等。我国磷石膏综合利用仍有一些方面需努力改进:

(1)政府等管理部门要落实相关的激励政策,建议将磷石膏综合利用制品列入国家减免税收产品范围,同时加大对高品质产品研发和生产的投入和扶持,提高企业综合利用主动性和积极性。

(2)对除杂工艺进行改进和创新,达到能耗更低、投资更少、除杂率更高、对环境影响更小的目的。

(3)要加大关键共性技术的研发力度,如磷石膏制备改性沥青复合材料、硫铝酸盐水泥、机喷抹灰石膏技术;优化和完善一批原有工艺:如磷石膏制硫酸联产水泥生料集成粉磨的新工艺、磷石膏制备高强石膏工艺、磷石膏制缓释性硫酸铵肥料工艺、硫磺分解磷石膏制硫酸工艺等;同时积极发展磷石膏产品质量检测技术,有助于监控产品质量,进而改进加工技术和工艺。

## 5 结语

磷石膏综合利用对于磷复肥工业可持续发展及环境保护有着重大现实意义。磷石膏的产排量巨大,对企业及环境有巨大负担,其资源化利用迫在眉

睫。目前,磷石膏利用着眼于生产水泥缓凝剂、建筑胶凝材料等大量化利用途径,加大对新工艺、新技术的研发力度,且已取得了一些成果,但仍存在许多亟需解决的问题。如磷石膏杂质成分波动不定、预处理成本高、工艺流程复杂等。总的来说,我国磷石膏综合利用前景良好,但需要努力的方面还很多,当前首要的工作是加快综合利用产品的结构调整、转型升级,着力实施创新驱动发展战略,不断加大市场的开拓力度,进一步推动我国磷石膏资源化利用的进程。

### 参考文献:

- [1] 杨兆娟,向兰. 磷石膏综合利用现状评述[J]. 无机盐工业, 2007(1):8-10.
- [2] 叶学东. 磷石膏综合利用现状及加快发展的建议[J]. 磷肥与复肥, 2014, 29(6):1-3.
- [3] 张传光, 白来汉, 岳献荣, 等. 云南省主要磷石膏化学特性分析[J]. 云南农业大学学报:自然科学, 2012(5):756-762.
- [4] 纪罗军, 陈强. 我国磷石膏资源化利用现状及发展前景综述(待续)[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2006(5):5-10.
- [5] 白有仙, 吴培利, 刘健, 等. 磷石膏循环洗涤工艺研究[J]. 化肥工业, 2009(1):34-36.
- [6] 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(3):62-63.
- [7] 王莹, 王起鹏, 谭丹君, 等. 磷石膏的预处理及在建材中的应用[J]. 建设科技, 2016(16):164-166.
- [8] 谢超凌, 高惠民, 朱芳. 磷石膏预处理及利用[J]. 云南化工, 2006, 33(2):65-67.
- [9] Man Jit Singh. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture[J]. Chemical and concrete research, 2002(32):1033-1038.
- [10] 王兆利, 高倩, 赵铁军. 建筑石膏与磷石膏的改性[J]. 粉煤灰综合利用, 2001, 13(4):13-16.
- [11] 穆学五. 从磷石膏中回收硫的新工艺——FLASC法[J]. 地质科学动态, 1995(4):17-21.
- [12] 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):45-53.
- [13] 何航, 王健, 丁聪, 等. 提盐废卤制备硫酸钙晶须[J]. 应用化工, 2014(9):1671-1674.
- [14] 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.
- [15] 德国 CHEMIEALAGENBAU STASSFURT AG 公司磷石膏生产硫酸钾的工艺介绍[J]. 纯碱工业, 1998(3):59-64.
- [16] 刘项, 孙国超. 二氧化碳矿化磷石膏制硫酸铵和碳酸钙技术[J]. 硫酸工业, 2015(2):52-53.
- [17] F Wen Chang University Miami Murray 1. Mantell University of Miami engineering properties and construction application of phosphogypsum[J]. Florida institute of phosphate research, 1990(1):68-70.
- [18] 李燕. 磷石膏在建筑材料中的应用[J]. 建材与装饰, 2017(24):181-182.

- [19] 杨再银,张欢. 磷石膏在墙体材料及石膏模盒领域的应用[J]. 磷肥与复肥,2014(1):6-10.
- [20] 韩青,罗康碧,李淑萍,等. 磷石膏开发利用现状[J]. 化工科技,2012(1):53-58.
- [21] 钟本和,张志业,王辛龙,等. 化学法处理磷石膏的新用途[J]. 无机盐工业,2011(9):1-4.
- [22] 黎元龙,鄢富坤,曾晓岛,等. 磷石膏的综合利用途径和处置方法[J]. 数码设计,2017(8):37-39.
- [23] 宋延寿,芦令超,胡佳山,等. 用磷石膏烧成硫铝酸盐水泥的研究[J]. 水泥,1999(4):1-4.
- [24] 黎元龙,鄢富坤,曾晓岛,等. 磷石膏的综合利用途径和处置方法[J]. 数码设计,2017(8):37-39.
- [25] 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.
- [26] 申兴海,李志刚,郝易潇,等. 磷石膏制水泥缓凝剂净化工艺[J]. 磷肥与复肥,2014(2):44-46.
- [27] 马高飞,杨培发. 磷石膏综合处理途径分析[J]. 化肥设计,2018(3):42-45.
- [28] 李秉政,刘卫平,王晓华. 磷石膏制烧结砖的试验研究及工业化应用[J]. 磷肥与复肥,2003(6):53-55.
- [29] 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.
- [30] 凌晓晖. 石膏砌块[J]. 建筑石膏与胶凝材料,1995(7):42-46.
- [31] 杨三可,刘代俊,胡厚美,等. 用磷石膏生产建筑材料的新进展[J]. 硫磷设计与粉体工程,2004(1):5-7.
- [32] 马兴祥. 用磷石膏生产的型材及其制法:200410081601.6 [P]. 2004-12-24.
- [33] 师红. 磷石膏的利用[J]. 建材发展导向,2005(1):44-46.
- [34] SUMNERME, SHAHANDENH, BOUTONJ, et al. Amelioration of an acid soil profile through deep liming and surface application of gypsum[J]. Soil Sci Soc Am J,1990,50:1254-1258.
- [35] STANLEYD. What waste proquest [J]. Biology journals, 1992, 10: 12-13.
- [36] 张宝安,章守陶,刘继芳. 从磷石膏的特性谈农业上的应用[J]. 土壤肥料,1997(2):3-7.
- [37] 沈立莹. 红磷分公司磷石膏综合利用现状[J]. 硫酸工业,2014(1):49-51.
- [38] 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(9):34-38.
- [39] 余小龙,李伯刚. 磷石膏在石蜡包膜尿素中的应用[J]. 磷肥与复肥,2018(6):15-16.
- [40] EDUARDO F C, ITACIR C F, GABRIEL B, et al. Lime and gypsum application on the wheat crop[J]. Scientia agricola, 2002 (2): 357-364.
- [41] 李剑秋,李子军,王佳才,等. 磷石膏充填材料与技术发展现状及展望[J]. 现代矿业,2018(10):1-4.
- [42] 尚雷,高翔,胡宗超,等. 以磷石膏为原料制备纳米羟基磷灰石的研究[J]. 贵州化工,2011(2):3-6.
- [43] 曾光,胡宏. 磷石膏综合利用副产物碳酸钙渣的深加工研究[J]. 贵州化工,2009(2):1-3.
- [44] 资文华,孙俊赛,陈庆华,等. 纳米羟基磷灰石制备工艺的最新研究进展[J]. 昆明理工大学学报:理工版,2003(4):23-26.
- [45] 李吉东,李玉宝,左奕,等. 载铜纳米羟基磷灰石的制备及抗菌性能评价[J]. 功能材料,2006(4):635-638.
- [46] 郑林树,兰瑛,徐学峰,等. 废石膏的处理和回收[J]. 化工生产与技术,2002(4):43-44.
- [47] 林胜楠,梅毅,戴元华,等. 磷石膏中硫资源利用的研究与应用现状[J]. 无机盐工业,2011(2):10-13.
- [48] 杨启山,殷宪国. 从磷石膏中回收稀土的一种方法:200810068762X[P]. 2009-12-09.
- [49] Lokshin EH P, Vershkova JU A, Kalinnikov V T. Method of recovering rare - earth minerals from phosphogypsum: RU2225892[P]. 2004-03-01.

引用格式: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 Zhiwei, HE Dongsheng, CHEN Fei, et al. Research progress on pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):19-25.