

# 磷石膏矿化 CO<sub>2</sub> 制备高纯碳酸钙及产物调控

丁文金<sup>1,2</sup>, 姚金<sup>1,2</sup>, 乔静怡<sup>1,2</sup>, 彭同江<sup>1,2</sup>

1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;  
2. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010

中图分类号: TQ177.3; TQ132.3<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0104-09  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.012

**摘要** 针对 CO<sub>2</sub> 减排与磷石膏资源化利用的巨大压力, 基于 CO<sub>2</sub> 矿化与磷石膏利用过程耦合的学术思想, 以磷石膏为原料, 研究氯化铵体系中氨水强化磷石膏浸出液制备高纯 CaCO<sub>3</sub> 的反应过程。试验过程中系统讨论了不同工艺条件对磷石膏中二水硫酸钙浸出的影响; 并就钙离子浸出液在不同条件下所得碳酸化产物的晶型与形貌进行了系统表征。结果表明: 在优化的工艺条件下磷石膏中二水硫酸钙的浸出量为  $0.945 \times 10^{-2}$  g/mL; 所得碳酸化产物为球形球霏石, 纯度 99.80%, 白度 99.2%, 碳酸化产物的基本性能满足普通工业沉淀碳酸钙标准 (HG/T 2226—2010) 中的指标要求; 在碳酸化过程中通过工艺条件的调控成功实现球霏石和方解石与球霏石混合晶相的可控制备; 通过化学分析揭示了磷石膏制备高纯碳酸钙的反应过程。该研究为磷石膏的资源化利用与高纯碳酸钙的制备提供了新的思路。

**关键词** 磷石膏; 矿化; 碳酸钙; 氯化铵; 产物调控

## 引言

磷是人类生命和社会发展必须广泛摄入的“生命元素”, 但其生产所需的工艺过程会产生大量的固体废弃物磷石膏。由于磷石膏呈强酸性、化学组成复杂, 导致其利用难度大, 综合利用率低。2020 年我国磷石膏的排放量约为 7 600 万 t, 而综合利用率只有 40% 左右<sup>[1]</sup>。大量的磷石膏被堆存处理, 这不仅占用土地, 且磷石膏中含有的可溶性磷、氟等物质对生物体具有腐蚀性, 长期堆存会导致有害物质浸入土壤、地表(下)水体、植被, 严重影响堆场周边的生态环境<sup>[2]</sup>。因此, 磷石膏的大规模资源化利用是磷化工产业可持续发展的当务之急。

磷石膏的化学成分(以氧化物计)主要为 CaO 和 SO<sub>3</sub>, 另含有少量 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F<sup>-</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等杂质。一方面, 磷石膏具有与石膏相似的胶凝性, 可替代石膏用于

生产各类石膏建材<sup>[3]</sup>、水泥缓凝剂<sup>[4]</sup>和路基材料<sup>[5]</sup>等。另一方面, 磷石膏呈酸性, 且含有农作物生长所需的硫、磷、钙、硅等元素; 既可以调节盐碱土壤的物理化学性质, 对土壤的碱度起到缓冲作用<sup>[6]</sup>; 又可为作物生长提供必需的营养元素, 从而实现磷石膏的多组分资源化利用<sup>[7]</sup>。同时针对磷石膏富含钙离子的特点, 开展以磷石膏为原料制备石膏晶须<sup>[8]</sup>、碳酸钙粉体<sup>[9]</sup>、储能材料<sup>[10]</sup>等高附加值产品成为提高磷石膏附加值的重要途径。国内外学者针对磷石膏在建材<sup>[11-12]</sup>、化工<sup>[13-14]</sup>和农业<sup>[15-16]</sup>三方面应用开展了大量的基础研究, 为磷石膏的大规模资源化利用积累了丰富的研究数据。但由于受磷石膏化学组分复杂、产地分布不均、建材制品附加值低以及销售半径窄、高附加值产品性能不稳定等因素的制约, 绝大部分技术仍处于实验室研究阶段。

磷石膏中 CaO 含量约为 35% (干基), 且颗粒细

小、碳酸化反应活性高,适合用作制备碳酸钙的原料;每吨磷石膏理论上可以生产约 568 kg CaCO<sub>3</sub>,固化约 250 kg CO<sub>2</sub>。国内外学者在磷石膏碳酸化固定 CO<sub>2</sub> 制备碳酸钙方面进行了大量的基础研究<sup>[17-21]</sup>,但由于受磷石膏杂质组分复杂等因素的制约,现有技术仍存在碳酸化工艺高成本与高品质碳酸钙获得之间的矛盾;磷石膏制备碳酸钙技术的大规模利用仍需要突破原料的低成本提纯、助剂的循环利用、碳酸化工艺流程的简化以及产物性能提升等一大批关键技术。

本文针对磷石膏的物化属性,基于盐效应与难溶电解质溶解平衡理论,采用“反向提纯”的学术思想,首先以强电解质氯化铵为原料提取出原料中的 Ca<sup>2+</sup>,再以富含 Ca<sup>2+</sup>的浸出液为原料制备高纯 CaCO<sub>3</sub>;既实现了磷石膏的资源化利用,又固化了 CO<sub>2</sub>,减少了温室气体的排放。试验过程中系统讨论了不同工艺条件对磷石膏中 Ca<sup>2+</sup>提取效果及氨水强化 Ca<sup>2+</sup>提取液矿化 CO<sub>2</sub> 制备碳酸钙的影响以及碳酸钙制备过程中工艺条件对产物晶型与形貌的影响。本文的研究为磷石膏的高值化利用、碳酸钙的制备与 CO<sub>2</sub> 固化提供了一种新的思路与方案。

## 1 试验部分

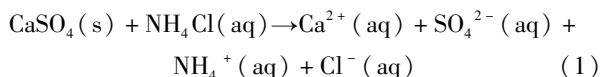
### 1.1 试验原料与试剂

磷石膏样品采自四川绵阳某磷化工厂,样品经 40 °C 烘干后,球磨过 100 目筛,备用。磷石膏样品中主要的物相为板状的石膏,另含有少量颗粒状的石英。原料的化学成分(质量分数)为:CaO 29.6%, SO<sub>3</sub> 39.36%, SiO<sub>2</sub> 5.03%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.85%, H<sub>2</sub>O 20.74%,其他 1.82%<sup>[20]</sup>。试验所用氯化铵和氨水为分析纯,CO<sub>2</sub> 为工业级纯度(99.9%)。

### 1.2 试验方法

取 20 g 的磷石膏样品置于 250 mL 的锥形瓶中,向锥形瓶中加入一定量设定浓度的氯化铵溶液,将锥形瓶置于摇床中,搅拌速度 240 r/min,在一定温度下反应一段时间后抽滤,滤液用于碳酸钙的制备,滤饼洗净后在 40 °C 烘干。浸出过程的反应原理如式(1)所示。采用单因素试验确定优化的工艺条件,NH<sub>4</sub>Cl 浓度(mol/L)取值分别为:0、0.25、0.45、0.85、1、1.25、1.45、1.65、1.85、2、3;反应时间(min)取值分别为 15、30、45、50、60、80、90、100、120 和 180;反应温度(°C)取值分别为 20、25、30、35、40、45、50、65。讨论 NH<sub>4</sub>Cl 浓度时时间取值为 60 min,反应温度取值为 25 °C;讨论

反应时间时反应温度取值为 25 °C。



取 200 mL 钙离子提取液倒入 300 mL 的烧杯中,向烧杯中加入一定量的浓氨水,将烧杯置于带搅拌的水浴锅中,按一定速率向溶液中通入 CO<sub>2</sub> 气体,在一定温度下搅拌反应一段时间后抽滤,滤饼洗净后在 105 °C 下烘干备用。碳化过程的反应原理如式(2)所示。采用单因素试验确定优化的工艺条件,氨水的添加量、CO<sub>2</sub> 流速、反应温度和反应时间的取值见表 1。

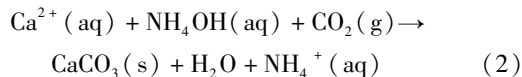


表 1 钙离子浸出液碳化的影响因素及取值

Table 1 Factors and levels of carbonation experiments for Ca<sup>2+</sup> leaching solution

序号	氨水的量/mL	CO <sub>2</sub> 流速/(mL · min <sup>-1</sup> )	温度/°C	时间/min
1	5	150	30	60
2	8	150	30	60
3	10	150	30	60
4	12	150	30	60
5	15	150	30	60
6	20	150	30	60
7	20	50	30	60
8	20	80	30	60
9	20	100	30	60
10	20	150	20	60
11	20	150	30	60
12	20	150	40	60
13	20	150	50	60
14	20	150	60	60
15	20	150	80	60
16	20	150	100	60
17	20	150	30	30
18	20	150	30	60
19	20	150	30	90
20	20	150	30	120

### 1.3 样品表征

通过 X-射线衍射仪(荷兰帕纳科公司 X'pert pro 型 X-射线衍射分析仪。测试条件为:以 Cu 为阳极,步长为 0.02°,测试范围为 3°~80°,采样时间为 0.5 s,管电压 40 kV,管电流 40 mA)对所得产物的物相与晶粒尺寸进行表征;通过扫描电子显微镜(德国蔡司产 Ultra 55 型场扫描电子显微镜,工作电压为 15 kV)对

所得样品的显微形貌进行表征;通过化学滴定法对原料、浸出液和碳酸化产物中  $\text{Ca}^{2+}$  含量进行表征;根据 GB/T 19281—2014 碳酸钙分析方法,对比普通工业沉淀碳酸钙应用标准(HG/T 2226—2010)中给出的指标要求对所得碳酸钙样品的物化属性进行表征;产物中方解石和球霏石含量的计算方法参考现有文献<sup>[20]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷石膏中二水硫酸钙的浸出过程

图 1 给出了不同工艺条件对磷石膏中二水硫酸钙

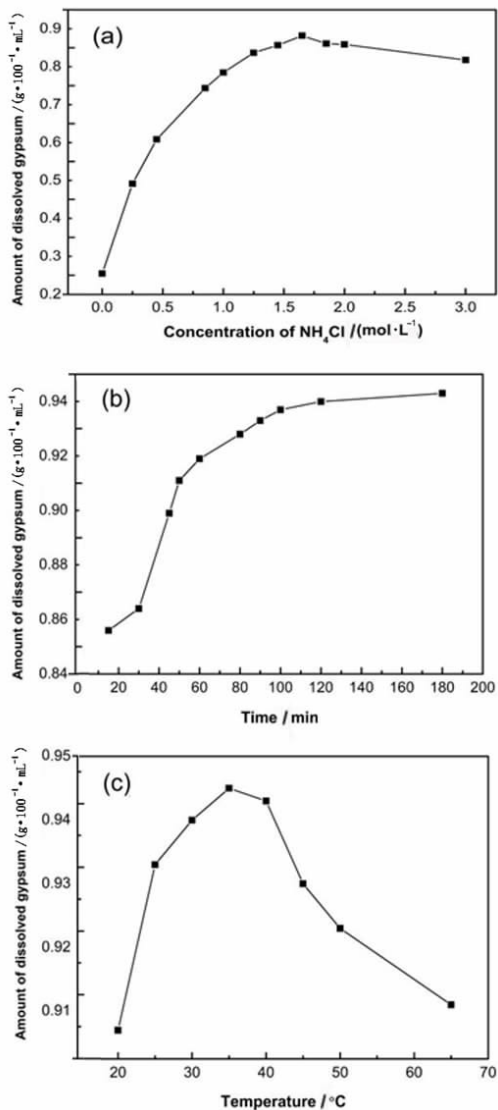


图 1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度(a)、反应时间(b)和反应温度(c)对磷石膏中二水硫酸钙溶解量的影响

Fig. 1 The variation curve of the gypsum solubility of phosphogypsum with different leaching conditions: (a) concentration of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (b) time and (c) temperature

溶解量的影响。由图可知,随着  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度的增加(反应时间 60 min,反应温度 25 °C),磷石膏中二水硫酸钙的溶解量呈上升趋势(图 1a)。当  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 1.65 mol/L 时,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量达到  $0.882 \times 10^{-2}$  g/mL。这主要是因为溶液中总离子浓度和离子强度随着  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度的增加而增加,二水硫酸钙的溶解平衡常数( $K_{sp}$ )在相同反应温度下保持不变,活度系数降低,溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加,导致磷石膏中二水硫酸钙的溶解量增加<sup>[22]</sup>。当  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度进一步提高至 2 mol/L 和 3 mol/L 时,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量减少。一方面,高浓度的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  增加了溶液的黏度, $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$  吸附在磷石膏表面,阻止了二水硫酸钙在磷石膏中的溶解;另一方面,由于体系中的同离子效应也降低了钙离子的溶解。

反应时间( $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度 1.65 mol/L,反应温度 25 °C)对磷石膏中二水硫酸钙溶解量的影响如图 1b 所示。当反应时间为 15 min 时,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量为  $0.856 \times 10^{-2}$  g/mL,随着反应时间的增加,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量增加到  $0.937 \times 10^{-2}$  g/mL;继续延长反应时间到 120 min 和 180 min,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量增加很少。与二水硫酸钙的溶解量随  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度和反应时间的变化趋势不同,随着反应温度的升高( $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 1.65 mol/L,反应时间 100 min),磷石膏中二水硫酸钙的溶解量呈先升高后降低的趋势(图 1c)。当温度为 20 °C 时,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量为  $0.907 \times 10^{-2}$  g/mL;当温度为 35 °C 时,磷石膏中二水硫酸钙的溶解量为  $0.945 \times 10^{-2}$  g/mL。这是因为二水硫酸钙的溶解平衡常数随着反应温度的升高而增大。在相同的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度下,溶液中的离子强度和相应的活度系数没有变化,体系中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度增加。随着温度的持续升高,二水硫酸钙在磷石膏中的溶解量逐渐减少。这是因为同离子效应阻止了溶液中二水硫酸钙的溶解。通过上述研究,确定  $\text{NH}_4\text{Cl}$  体系中磷石膏中二水硫酸钙溶解的优化工艺条件为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度 1.65 mol/L、反应时间 100 min、反应温度 35 °C;优化条件下二水硫酸钙的溶解量为  $0.945 \times 10^{-2}$  g/mL。

### 2.2 不同晶型与形貌高纯碳酸钙的可控制备

材料的结构决定其性能,从而决定其可能的应用领域<sup>[23-24]</sup>。无水  $\text{CaCO}_3$  具有方解石、文石和球霏石三种晶型,具有菱面体、纤维状和球形等多种形貌;不同颗粒尺寸、结构与形貌的  $\text{CaCO}_3$  所具有的性能各不相同,可应用于不同的领域,进而产品的附加值不同。在

$\text{CaCO}_3$  的制备过程中实现对其颗粒尺寸、结构与形貌的调控将有助于拓宽碳酸钙的应用领域,提升  $\text{CaCO}_3$  的附加值。图 2 ~ 图 5 给出了不同工艺条件对所得碳酸化产物晶型与形貌的影响。

氨水的用量对碳酸化产物晶型与形貌的影响如图 2 所示。由图 2 可知,通过调控氨水的添加量可实现单一球形霰石的制备。当氨水的添加量为 5 mL 时,碳酸化产物主要为菱面体的方解石和球形球霰石(图

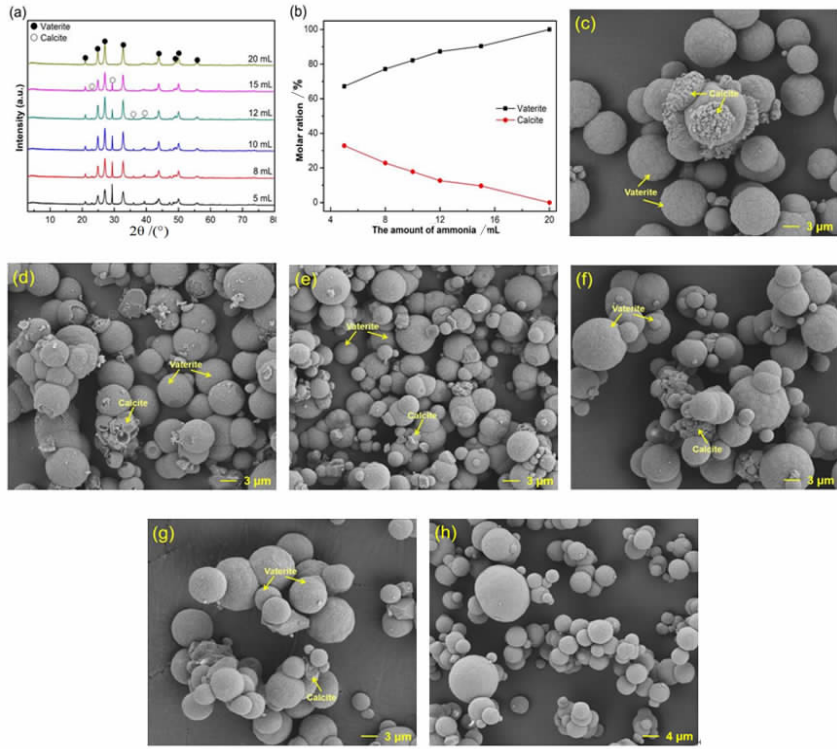


图 2 氨水的添加量对产物物相(a)产物中方解石和球霰石的含量(b)及产物形貌的影响:(c) 5 mL, (d) 8 mL, (e) 10 mL, (f) 12 mL, (g) 15 mL and (h) 20 mL

Fig. 2 Influence of ammonia dosages on (a) the XRD patterns of product, (b) the crystal composition of products, and SEM images of product: (c) 5 mL, (d) 8 mL, (e) 10 mL, (f) 12 mL, (g) 15 mL and (h) 20 mL

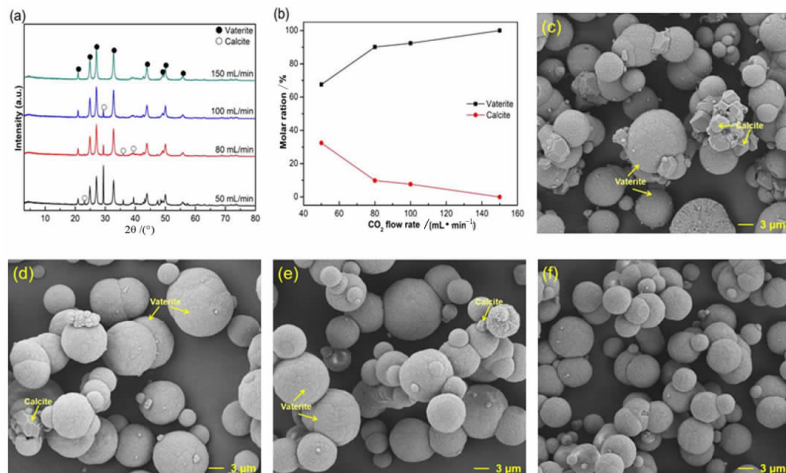


图 3  $\text{CO}_2$  流速对产物物相(a)、产物中方解石和球霰石的含量(b)及产物形貌的影响:(c) 50 mL/min, (d) 80 mL/min, (e) 100 mL/min and (f) 150 mL/min

Fig. 3 Influence of  $\text{CO}_2$  flow rate on (a) the XRD patterns of product, (b) the crystal composition of products and SEM images of product: (c) 50 mL/min, (d) 80 mL/min, (e) 100 mL/min and (f) 150 mL/min



2a, c, d), 摩尔含量分别为 67.15% 和 32.85% (图 2b)。随着氨水添加量的增加, 球霏石的含量逐渐增加, 方解石的含量逐渐降低。当氨水的添加量分别为 8、10、12、15 mL 时, 产物中球霏石的摩尔含量分别为 77.17%、82.16%、87.3%、90.36%; 方解石的摩尔含量分别为 22.83%、17.84%、12.7%、9.64% (图 2b)。当氨水的用量进一步增加到 20 mL 时, 产物为纯的球形球霏石, 颗粒直径约为 1~12  $\mu\text{m}$  (图 2a, h)。这主要是因为过量的氨水有利于铵根离子与碳酸根离子在带负电的晶面表面发生反应生成碳酸铵, 从而有利于

球形球霏石的析出<sup>[25]</sup>。CO<sub>2</sub> 流速对碳酸化产物晶型与形貌的影响与氨水的添加量一致 (图 3)。当 CO<sub>2</sub> 流速为 50 mL/min 时, 产物中主要为菱面体的方解石和球形球霏石 (图 3a, c)。随着 CO<sub>2</sub> 流速的增加, 产物中球霏石的含量从 67.57% 增加到 100%; 方解石的含量从 32.43% 减少到 0 (图 3b)。这是因为随着 CO<sub>2</sub> 流速的增加, 单位时间内 CO<sub>2</sub> 在溶液中的溶解量增加, 溶液的过饱和度增加; 随着溶液过饱和度的增加, 球霏石的成核驱动力减小<sup>[26]</sup>。因此, 产物中球霏石的含量随着 CO<sub>2</sub> 流速的增大而增加。

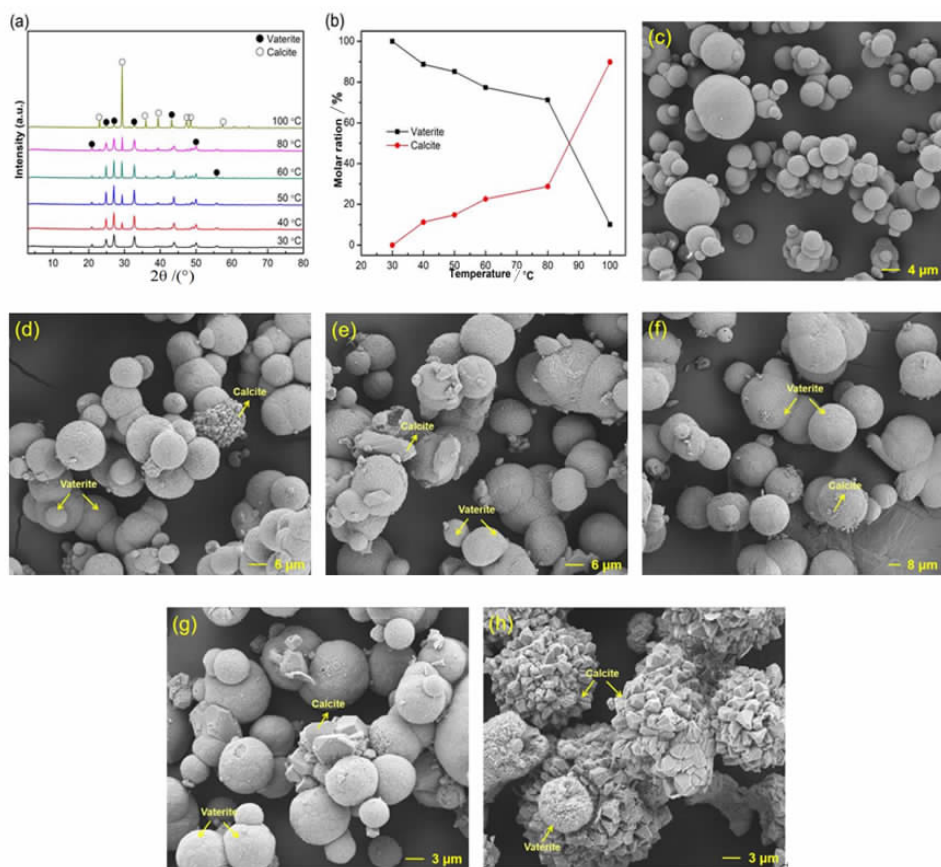


图 4 反应温度对产物物相(a)、产物中方解石和球霏石的含量(b)及产物形貌的影响:(c) 30 °C, (d) 40 °C, (e) 50 °C, (f) 60 °C, (g) 80 °C and (h) 100 °C

Fig. 4 Influence of temperature on (a) the XRD patterns of product, (b) the crystal composition of products and SEM images of product; (c) 30 °C, (d) 40 °C, (e) 50 °C, (f) 60 °C, (g) 80 °C and (h) 100 °C

由图 4 可知, 随着反应温度的升高, 产物中球霏石的含量逐渐减少, 方解石的含量逐渐增大。当反应温度为 30 °C 时, 产物中唯一的晶相为球霏石 (图 4a); 随着反应温度的升高, 产物中出现方解石的衍射峰; 随着反应温度的持续升高, 菱面体的方解石颗粒逐渐增多 (图 4e-g)。当反应温度进一步升高到 100 °C 时, 产物中出现由菱面体方解石组成的球形颗粒和球形球霏

石的混合物 (图 4a, 4h)。不同反应条件下产物中方解石的含量为 0、11.3%、14.84%、22.64%、28.81% 和 89.87%; 球霏石的含量分别为 100%、88.7%、85.16%、77.36%、71.19% 和 10.13% (图 4b)。这主要是因为随着反应温度的升高热力学亚稳态的球霏石容易向热力学稳定的方解石转变。反应时间对碳酸化产物晶相和形貌的影响与反应温度一致 (图 5)。

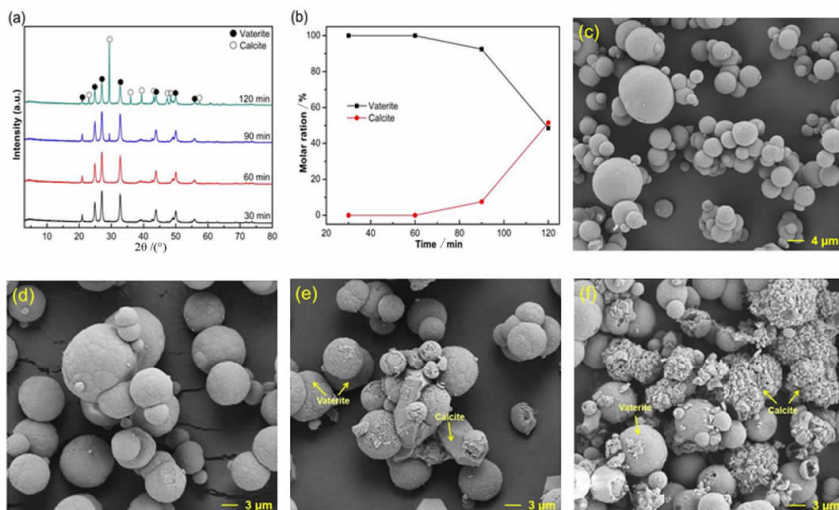


图5 反应时间对产物物相(a)、产物中方解石和球霏石的含量(b)及产物形貌的影响:(c) 30 min, (d) 60 min, (e) 90 min and (f) 120 min

Fig. 5 Influence of time on (a) the XRD patterns of product, (b) the crystal composition of products and SEM images of product: (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 90 min and (f) 120 min

通过上述研究,以磷石膏为原料, NH<sub>4</sub>Cl 和 NH<sub>4</sub>OH 为助剂,成功制备出球形球霏石和球霏石与方解石的混合物;优化条件下所得碳酸化产物中碳酸钙的含量为 99.80%,碳酸化产物的白度为 98.80%,产物的性能达到 HG/T 2226—2010 中的指标要求。因此,试验过程中所制备的碳酸化产物可替代市售碳酸钙应用于填料领域。

### 2.3 磷石膏制备高纯碳酸钙的反应机制

磷石膏在 NH<sub>4</sub>Cl - H<sub>2</sub>O - NH<sub>4</sub>OH - CO<sub>2</sub> 体系中制备碳酸钙是一个不可逆、非均相的液 - 固 - 气反应过程。首先,基于盐效应与难溶电解质溶解平衡原理从

磷石膏中分离出钙离子,从而为后续高纯 CaCO<sub>3</sub> 的制备奠定基础;其次,在氨水的作用下,磷石膏中浸出的钙转化为氢氧化钙;最后,溶解的 CO<sub>2</sub> 气体与溶液中的氢氧化钙反应生成碳酸钙(图 6)。这一过程与现有研究中有关脱硫渣(或其他工业废石膏)<sup>[27-28]</sup> 制备碳酸钙时,氨水与 CO<sub>2</sub> 反应生成碳酸铵(或碳酸氢铵),硫酸钙与碳酸铵(或碳酸氢铵)发生置换反应生成碳酸钙是两种不同的反应机理。

通过碳酸化反应过程中工艺条件的调控实现所得产物由单一球霏石向球霏石与方解石的混合物的转化。这主要是因为球霏石的成核驱动力(ΔG)如式(4)所示,R<sub>g</sub> 为气体常数,S 为体系的过饱和度<sup>[26]</sup>。

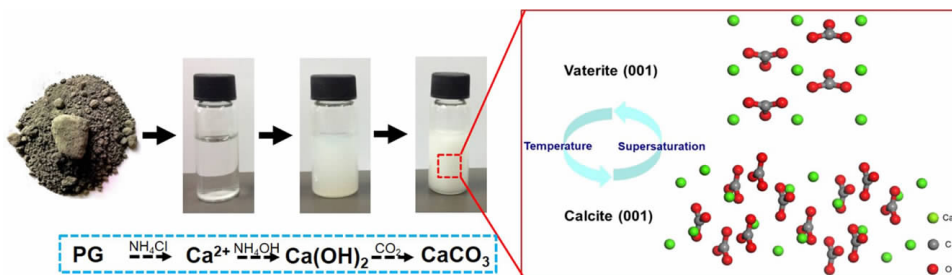


图6 磷石膏制备高纯异形碳酸钙的反应机制

Fig. 6 Proposed schematic diagram of polymorphs CaCO<sub>3</sub> prepared from PG

$$\Delta G = -R_g T \ln S \quad (4)$$

氨水添加量的增加与 CO<sub>2</sub> 流速的增大导致溶液的过饱和度增加,进而降低球霏石的成核驱动力,从而有

利于球霏石的形成。方解石具有更高的热力学稳定性,随着反应温度的升高和反应时间的延长,处于热力学亚稳态的球霏石会向热力学更稳定的方解石晶型转

变,进而有利于方解石的生成。

### 3 结论

本文提供了一种以磷石膏为原料、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  为助剂制备高纯碳酸钙的方法。通过单因素试验得出  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浸出磷石膏中二水硫酸钙优化的工艺条件为: $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度 1.65 mol/L, 反应温度 35  $^\circ\text{C}$ , 反应时间 100 min; 此时二水硫酸钙的溶解量达最大, 为  $0.945 \times 10^{-2}$  g/mL。碳酸化反应优化的工艺条件为: 氨水的添加量 20 mL、 $\text{CO}_2$  流速 150 mL/min、反应温度 30  $^\circ\text{C}$ 、反应时间 60 min, 所得碳酸化产物为球形球霰石, 产物中碳酸钙含量为 99.80%, 产品白度为 99.2%, 产物的性能满足 HG/T 2226—2010 中的指标要求。通过调节氨水用量、 $\text{CO}_2$  流速、反应温度和反应时间可实现碳酸化产物由单一球霰石向球霰石与方解石的混合物的转变; 通过化学分析揭示了  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CO}_2$  体系中碳酸钙制备的反应机制。本论文的研究为高纯碳酸钙的制备与磷石膏的资源化利用提供了思路借鉴。

### 参考文献:

[1] WU F H, REN Y H, QU G F, et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: a review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114957.

[2] TAYIBI H N, CHOURA MH, FELIX A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90: 2377 - 2386.

[3] DU M X, WANG JM, DONG FQ, et al. The study on the effect of flotation purification on the performance of alpha-hemihydrate gypsum prepared from phosphogypsum[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 95.

[4] MIN CD, SHI Y, LIU ZX. Properties of cemented phosphogypsum (PG) backfill in case of partially substitution of composite portland cement by ground granulated blast furnace slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305: 124786.

[5] MESKINI S, REMMAL T, EJJAOUANI H, et al. Formulation and optimization of a phosphogypsum - fly ash - lime composite for road construction: a statistical mixture design approach[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 315: 125786.

[6] HUANG L H, LIU Y, FERREIRA J F S, et al. Long-term combined effects of tillage and rice cultivation with phosphogypsum or farmyard manure on the concentration of salts, minerals, and heavy metals of saline-sodic paddy fields in Northeast China[J]. *Soil & Tillage Research*, 2022, 215: 105222.

[7] BOSSOLANI J W, CRUSCIOL C A C, MORETTI L G, et al. Improving soil fertility with lime and phosphogypsum enhances soybean yield and

physiological characteristics[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2022, 42: 284.

[8] SHENG Z M, ZHOU J, SHU Z, et al. Calcium sulfate whisker reinforced non-fired ceramic tiles prepared from phosphogypsum[J]. *Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 2018, 57: 73 - 78.

[9] LU S Q, LAN P Q, WU S F. Preparation of nano- $\text{CaCO}_3$  from phosphogypsum by gas-liquid-solid reaction for  $\text{CO}_2$  sorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 10172 - 10177.

[10] ARGYRIOS A, NAVARRO M, AHMAD A, et al. Valorization of phosphogypsum as a thermal energy storage material for low temperature applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130839.

[11] JIANG G Z, WU A X, WANG Y M, et al. Determination of utilization strategies for hemihydrate phosphogypsum in cemented paste backfill: used as cementitious material or aggregate[J]. *Journal of environmental management*, 2022, 308: 114687 - 114687.

[12] YANG J, ZENG J Y, HE X Y, et al. Sustainable clinker-free solid waste binder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 330: 127218.

[13] SABRINA F L, MARCOS L S, SAMUEL R W, et al. Leaching of rare earth elements from phosphogypsum[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134661 - 134661.

[14] PAN Q H, MA L P, DU W, et al. Hydrogen-enriched syngas production by lignite chemical looping gasification with composite oxygen carriers of phosphogypsum and steel slag[J]. *Energy*, 2022, 241: 122927.

[15] ZHAO B, WANG Y Y, MA L T, et al. Adding an appropriate proportion of phosphogypsum ensured rice husk and urea composting to promote the compost as substrate utilization[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126301.

[16] MAHMUT A, SONER T, BURIN K. Ultrasonic-assisted production of precipitated calcium carbonate particles from desulfurization gypsum[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 72: 105421.

[17] AMINE I, BRAHIM B, BRAHIM E, et al. Phosphogypsum two-step ammonia-carbonation resulting in ammonium sulfate and calcium carbonate synthesis: effect of the molar ratio  $\text{OH}^-/\text{Ca}^{2+}$  on the conversion process[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2022, 13: 1795 - 1806.

[18] CHEN Q J, DING W J, SUN H J, et al. Indirect mineral carbonation of phosphogypsum for  $\text{CO}_2$  sequestration[J]. *Energy*, 2020, 206: 118148.

[19] BOUARGANE B, BIYOUNE M G, MABROUK A, et al. Experimental Investigation of the effects of synthesis parameters on the precipitation of calcium carbonate and portlandite from moroccan phosphogypsum and pure gypsum using carbonation route[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11: 6953 - 6965.

[20] DING WJ, CHEN Q J, SUN H J, et al. Modified phosphogypsum sequestrating  $\text{CO}_2$  and characteristics of the carbonation product[J]. *Energy*, 2019, 182: 224 - 235.

[21] YANG B J, YANG M M, WANG B N, et al. A new route to synthesize

- calcium carbonate microspheres from phosphogypsum[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 045042.
- [22] INES H, KARIMA H N. Solubility study and valorization of phosphogypsum salt solution[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 123: 87 – 93.
- [23] WANG D W, XU L, NAI J W, et al. Morphology – controllable synthesis of nanocarbons and their application in advanced symmetric supercapacitor in ionic liquid electrolyte[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 1014 – 1023.
- [24] ZHANG L M, FANG X, SONG Z D, et al. Phase and morphology evolution during the solvothermal synthesis of VO<sub>2</sub> polymorphs[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2015(3): 117 – 124.
- [25] SONG K, KIM W, BANG J H, et al. Polymorphs of pure calcium carbonate prepared by the mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum[J]. *Materials and Design*, 2015, 83: 308 – 313.
- [26] SPANOS N, KOUTSOUKOS P G. The transformation of vaterite to calcite; effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 191: 783 – 790.
- [27] BAO W J, ZHAO H T, LI H Q, et al. Process simulation of mineral carbonation of phosphogypsum with ammonia under increased CO<sub>2</sub> pressure[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 17: 125 – 136.
- [28] LEE M G, JANG YN, RYU K W, et al. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO<sub>2</sub> sequestration[J]. *Energy*, 2012, 47: 370 – 377.



# Preparation of High – purity $\text{CaCO}_3$ from Phosphogypsum by $\text{CO}_2$ Mineralization and Product Control

DING Wenjin<sup>1,2</sup>, YAO Jin<sup>1,2</sup>, QIAO Jingyi<sup>1,2</sup>, PENG Tongjiang<sup>1,2</sup>

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

2. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

**Abstract:** To meet the demands on low  $\text{CO}_2$  emission and resource utilization of phosphogypsum, this paper is guided by the academic principle of coupling  $\text{CO}_2$  mineralization and phosphogypsum utilization, exploring the reaction of ammonia – strengthened phosphogypsum leaching solution to produce high – purity  $\text{CaCO}_3$  in a  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  system. The effects of process parameters on the leaching efficiency of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in phosphogypsum were discussed systematically. The crystal phase and morphology of the carbonated product were characterized. The maximum value of dissolved  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was 0.945 g/100 mL with the mild reaction conditions. Pure spherical vaterite was produced. The content of calcium carbonate in the product was 99.80% and the whiteness of the product was 99.2%, which satisfied HG/T 2226—2010. The product mixed with cubic calcite and spherical vaterite could be formed by adjusting the reaction conditions. A probable reaction process of  $\text{CaCO}_3$  production and polymorphism transformation was also proposed through chemical analysis of the liquid – solid – gas reaction. This paper provides a new idea for resource utilization of phosphogypsum and preparation of high purity calcium carbonate.

**Keywords:** phosphogypsum; mineralization;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; product control

引用格式: 丁文金, 姚金, 乔静怡, 彭同江. 磷石膏矿化  $\text{CO}_2$  制备高纯碳酸钙及产物调控[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(4): 104 – 112.

DING Wenjin, YAO Jin, QIAO Jingyi, PENG Tongjiang. Preparation of high – purity  $\text{CaCO}_3$  from phosphogypsum by  $\text{CO}_2$  mineralization and product control[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 104 – 112.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)



## 作者简介:

丁文金, 西南科技大学教师, 博士后, 硕士生导师, 主要从事工业固废的资源化利用研究。主持实验室开放基金 2 项、横向课题 6 项; 近三年, 在 ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Journal of Cleaner Production, Energy 等上发表学术论文 10 余篇; 申请发明专利 23 项 (已授权 4 项); 获省部级一等奖 1 项 (R03)、冶金优秀青年三等奖、有色金属智库认证专家、美国 SME 协会会员。