磷石膏漂白—煅烧增白工艺研究

田家新，彭伟军*，苗毅恒，曹亦俊

郑州大学化工学院，河南 郑州 45001

中图分类号：X754　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)03－0076－05
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.03.012

摘要　磷石膏已成为制约磷化工行业可持续发展的重要因素。磷石膏除杂增白是实现其规模化应用于建材和填料的必经途径。本文采用漂白—煅烧法对某地浮选后的磷石膏进行处理，在漂白浸出温度 90 ℃、液固比 4∶1、$Ca(ClO)_2$ 用量为 3.0% 和浸出时间 3.0 h 条件下，漂白磷石膏的白度由 51.5% 增加到了 74.5%，将漂白后的磷石膏在 600 ℃下恒温煅烧 120 min，得到煅烧磷石膏的白度为 86.1%，增白效果显著，满足粉刷石膏和 PVC/PE 填料等要求。煅烧磷石膏主要成分是 $CaSO_4$，并呈表面光滑、大小不一的不规则片状结构。本研究对磷石膏规模化综合利用具有重要的指导意义。

关键词　磷石膏；次氯酸钙；漂白；煅烧；增白

引言

磷石膏是湿法磷酸生产过程中用硫酸处理磷矿石而得到的一种固体废物[1]。每生产 1.0 t 磷酸，同时产生 4.5～5.0 t 磷石膏，2019 年我国磷石膏产量约为 7 500万 t，综合利用率约 40%，全国磷石膏累计堆存量已达 4 亿 t，全球累计堆存量已达 60 亿 t[2]。磷石膏主要成分是二水硫酸钙 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，含量在 80% 以上，同时杂质含量较高，主要的杂质有残余的磷矿、磷酸、氟硅酸盐、铁氧化物、碳质、有机质等，颜色通常呈灰黑色或灰白色[3]。目前，磷石膏主要用于充填采矿、建材及农业领域等[4]。建材领域主要用来生产建筑石膏粉料、建筑石膏制品、水泥及混凝剂等[5,6]。但是磷石膏白度低、杂质含量高、性能差，导致其大规模建材化应用受阻，目前工业磷石膏大部分堆存，造成土地资源浪费，并严重污染周围环境[7,8]。

磷石膏除杂增白是实现其高消纳建材化应用的关键。目前，磷石膏除杂增白的方法主要有物理化学法如水洗、浮选，化学法如煅烧、中和、酸浸，以及生物浸出法等[3]。其中，水洗法、浮选法和煅烧法只能去除磷石膏表面的杂质，不能去除其内部包裹的杂质；酸浸法虽可以分解磷石膏，使内部杂质暴露出来，但仍有部分不溶性杂质，如石英和有机物，无法去除，且产生大量的酸性废水，易造成二次污染；生物浸出法处理时间周期长，时间成本高。漂白在煤系高岭土除杂增白方面应用较多，并取得了较好的效果，但是在磷石膏方面研究较少。因此，本研究采用漂白—煅烧工艺处理磷石膏，不仅成本低、污染少，得到的磷石膏满足建材和填料行业要求，对磷石膏大规模减量化具有重要的指导意义。

1　试验

1.1　试剂与材料

试验过程所用的次氯酸钙（$Ca(ClO)_2$）为分析纯，纯水为去离子水（电导率为 18.5 MΩ）。原料为某磷化工公司生产中经过“一反一正”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，X 射线衍射图谱如图 1 所示。

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，其中有机质是影响磷石膏白度的主要因素。由图 1 可知，磷石膏的主要成分是 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，未见其它杂质特征峰。由表 1 和图 1 可知，磷石膏中 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含量为 96.41%。

收稿日期：2021－04－07
基金项目：国家重点研发计划（2020YFC1908804）
通信作者：彭伟军（1986－），男，博士，副教授，主要从事化工、冶金固废资源化方面的研究。E－mail：pwj@zzu.edu.cn。

表 1　磷石膏的 X 射线荧光分析结果

Table 1　XRF results of phosphogypsum

Composition	CaO	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	SrO	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	其他	烧失量
Content/%	33.36	41.99	0.63	0.05	0.08	0.06	0.02	0.16	0.63	0.96	22.06

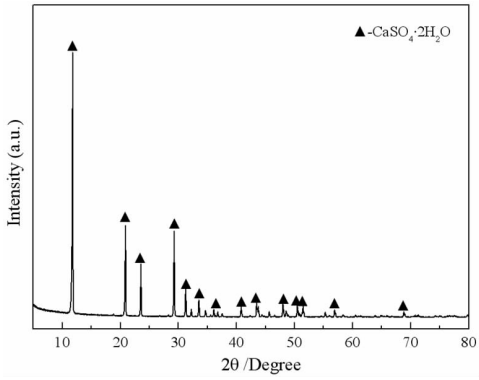

图 1　磷石膏的 X 射线衍射图谱

Fig. 1　XRD pattern of phosphogypsum

采用光学显微镜(40 倍物镜)对磷石膏形貌进行观察,结果如图 2 所示。由图 2 可知,磷石膏呈现出大小不一的块状结构。

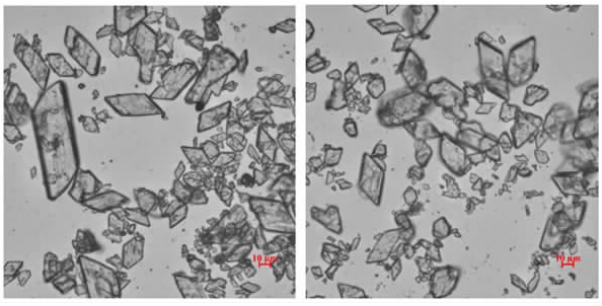

图 2　磷石膏的光学显微镜图

Fig. 2　Optical microscope images of phosphogypsum

1.2　试验方法

磷石膏中有机质是影响其白度的主要因素,本研究采用漂白—煅烧法分步去除其中的有机质,先通过次氯酸钙氧化剂将有机质氧化成能被水洗去的无色氧化物,再在高温下煅烧进一步去除其中残留的有色有机物、胶质和小分子有机物等,从而提高磷石膏的白度。漂白浸出工艺具体试验步骤如下:

(1)称量一定质量分数(相对于磷石膏质量)的次氯酸钙溶于纯水中,搅拌一定时间使其完全溶解,并水浴加热至一定温度;

(2)称量 20.0 g 磷石膏加入溶液中,保持搅拌速度 400 $r \cdot min^{-1}$,恒温反应一定时间后静置冷却;

(3)将冷却后的悬浆液移入离心管,在 4 500 $r \cdot min^{-1}$的条件下离心 5 min,离心清洗 3 次;

(4)将离心后底部沉淀物转移至培养皿,放入烘箱,在 70 ℃温度下充分干燥,经磨细后测定白度。

1.3　分析与检测

采用 X 射线荧光光谱仪(Panalytical,荷兰帕纳科公司)对磷石膏化学成分进行分析(XRF);采用 X 射线衍射仪(XRD)(Empyrean,荷兰帕纳科公司)对样品进行物相分析;通过扫描电子显微镜(SEM)(JSM - 7001F,日本电子株式会)对样品进行形貌分析;采用尼康光学显微镜(Ti2 - E,Nikon)对磷石膏形貌进行分析;采用数显白度仪(WSB - X,杭州大成光电仪器有限公司)检测样品的白度。

2　结果与讨论

2.1　漂白浸出温度

在液固比 5∶1、$Ca(ClO)_2$ 用量 5.0 %(磷石膏质量的 5.0 %)、浸出时间 2.0 h 条件下,研究漂白浸出温度对磷石膏白度的影响,试验结果如图 3 所示。

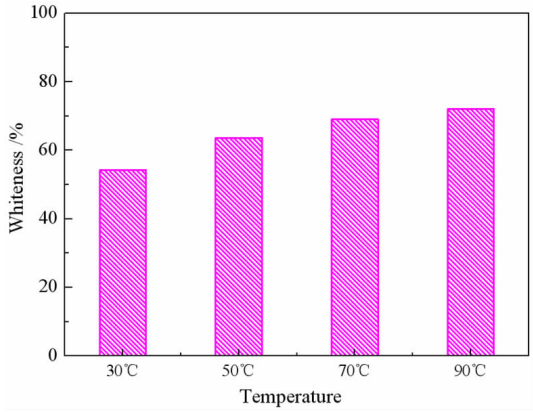

图 3　浸出温度对磷石膏白度的影响

Fig. 3　Effect of leaching temperature on the whiteness of phosphogypsum

由图 3 可知,随着浸出温度的升高,磷石膏白度也逐渐提高。这主要是因为漂白浸出温度越高,溶液中离子热运动越快,离子交换能力越强,氧化剂对有机质和黄铁矿等浸出漂白速率越快,磷石膏产物白度也越高。考虑到增白效果及进一步升温需要消耗较多的能量,选择浸出温度为 90 ℃,此时产物的白度为 72.0%。

2.2 漂白液固比

液固比是影响漂白效果的关键因素之一。在浸出温度为 90 ℃、$Ca(ClO)_2$ 用量为 5.0%、浸出时间 2.0 h 条件下,研究液固比对磷石膏白度的影响,试验结果如图 4 所示。

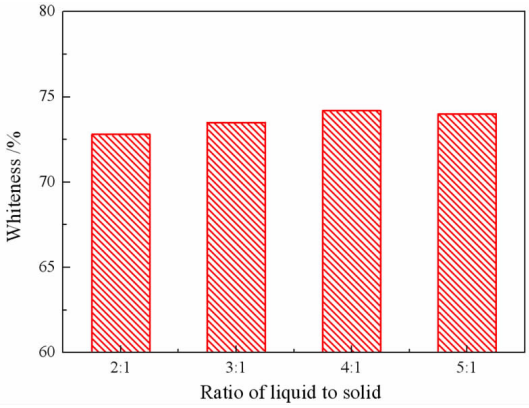

图 4 液固比对磷石膏白度的影响

Fig. 4 Effect of the liquid – solid ratio on the whiteness of phosphogypsum

由图 4 可知,当液固比由 2∶1 增大到 4∶1 时,磷石膏的白度逐渐升高;液固比超过 4∶1 后,磷石膏的白度略有降低。其原因主要是液固比较小时,即悬浆液浓度较大,导致漂白浸出体系流动性变差,不易搅拌,浸出液与磷石膏接触不充分,一定程度上降低了增白效果;当液固比较大时,即悬浆液浓度较小,水用量增大,会造成浸出液浪费,徒增成本[9]。综合考虑后选择液固比为 4∶1,此时产物的白度由 51.5% 增加到了 74.2%,增白效果显著。

2.3 次氯酸钙用量

在浸出温度 90 ℃、液固比 4∶1、浸出时间 2.0 h 条件下,研究次氯酸钙用量对磷石膏白度的影响,试验结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着次氯酸钙用量的增加,磷石膏的白度呈先升高后降低的趋势。当次氯酸钙用量为 3% 时,磷石膏的白度达到最大值,73.9%。对氧化漂白机理进行分析可知,次氯酸钙氧化剂在水介质中将处于还原状态的黄铁矿氧化成可溶于水的亚铁离子($2FeS_2 + 7Ca(ClO)_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 7Ca^{2+} + 4SO_4^{2-} + 14Cl^- + 4H^+$),同时将深色有机质氧化成能被水洗去的无色氧化物,从而达到除杂增白的效果[10]。若次氯酸钙用量过高,则剩余的次氯酸钙再次将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},致使漂白后的磷石膏返黄严重,导致白度降低。考虑到漂白增白效果及成本因素,选择次氯酸钙质量分数为 3%。

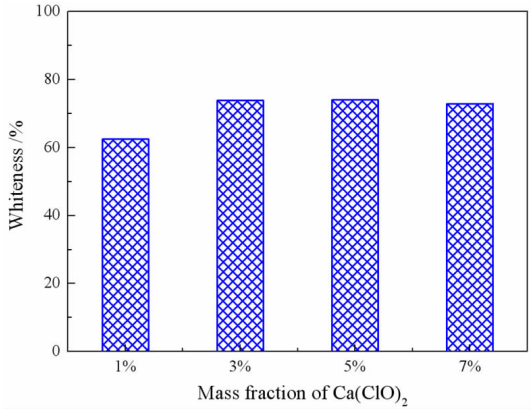

图 5 次氯酸钙质量分数对磷石膏白度的影响

Fig. 5 Effect of the dosage of $Ca(ClO)_2$ on the whiteness of phosphogypsum

2.4 浸出时间

在浸出温度 90 ℃、液固比 4∶1、$Ca(ClO)_2$ 用量为 3% 的条件下,研究浸出时间对磷石膏白度的影响,试验结果如图 6 所示。

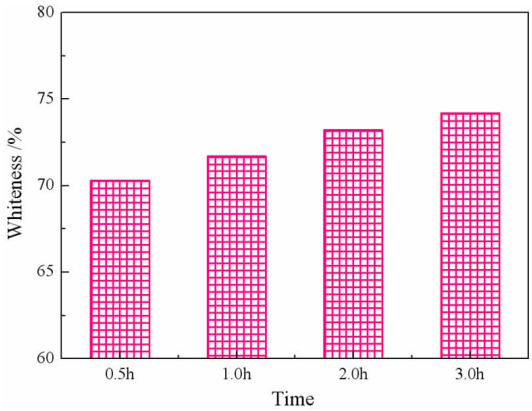

图 6 浸出时间对磷石膏白度的影响

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

由图 6 知,随着浸出时间的延长,磷石膏的白度缓慢增加。随着浸出时间的延长,磷石膏中有机质和黄铁矿等杂质与 $Ca(ClO)_2$ 已逐步反应完全,反应速率逐渐降低。考虑到增白效果及能耗,选择浸出时间为 3.0 h。

2.5 漂白—煅烧试验研究

通过单因素条件试验得到的磷石膏漂白浸出工艺参数为:浸出温度 90 ℃、液固比 4∶1、$Ca(ClO)_2$ 用量 3%、浸出时间 3.0 h。在此条件下进行三次重复性试验,分别将漂白磷石膏再在 600 ℃ 下恒温煅烧 120 min,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,三次重复性试验得到的漂白磷石膏的平均白度为 74.5%,说明根据单因素条件试验选择的工艺参数较佳。然而,磷石膏经过漂白处理后的白度仍无法满足建筑石膏和 PVC/PE 填料要求。

因此,采用煅烧法进一步去除漂白磷石膏中残留的有机质和胶质等。分别将三组经过漂白后的磷石膏在 600 ℃下恒温煅烧 120 min 后,其平均白度由 74.5% 增加到了 86.1%,增白效果显著。漂白磷石膏经过高温煅烧处理,能高效地将其中残留的有机质、胶质和小分子有机物等分解成无色气体,从而大幅度提高其白度。漂白—煅烧磷石膏产物达到了粉刷石膏(《建筑石膏》(GB/T 9776—2008))和 PVC/PE 填料要求。

表 2　白度重复性验证试验结果　　/%

Table 2　Results of the repeatability verification experiments

Number	1	2	3	Average
漂白后磷石膏	74.3	74.6	74.5	74.5
漂白 - 煅烧后磷石膏	85.7	86.3	86.2	86.1

2.6　增白磷石膏分析

采用 X 射线衍射仪对漂白—煅烧磷石膏的物相进行分析,结果如图 7 所示。由图 7 可知,漂白—煅烧磷石膏的主要成分是 $CaSO_4$,主要是因为在煅烧过程中 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 失去结合水,变成了 $CaSO_4$。

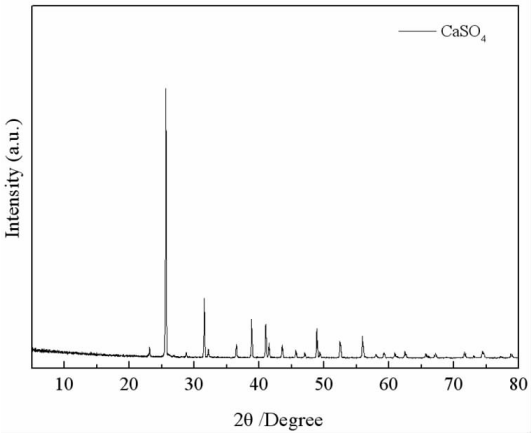

图 7　漂白—煅烧后磷石膏的 XRD 图谱

Fig. 7　XRD patterns of phosphogypsumafter bleaching and calcination

采用数码相机和扫描电子显微镜(SEM)对漂白—煅烧磷石膏进行分析,结果如图 8 所示。由图 8a 可知,磷石膏经过漂白—煅烧处理之后,白度显著提高,满足建材原料和 PVC 填料要求。图 8b 显示漂白—煅烧磷石膏呈不规则的片状结构,片径大小不一。此外,磷石膏表面光滑,说明大部分有色物质及杂质已经被完全去除。

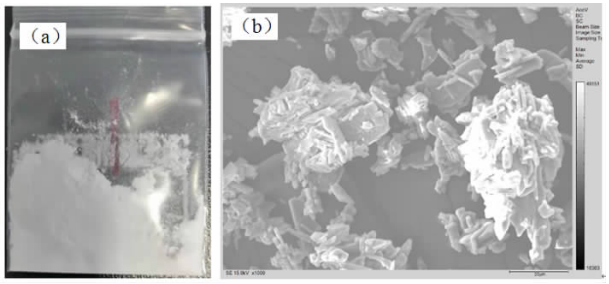

图 8　漂白—煅烧后磷石膏的数码照片(a)和 SEM 图(b)

Fig. 8　Digital photograph (a) andSEM images(b) of phosphogypsumafter bleaching and calcination

3　结论

本文采用漂白—煅烧工艺对磷石膏进行除杂增白,通过单因素条件试验发现,在浸出温度 90 ℃、液固比 4∶1、$Ca(ClO)_2$ 用量为 3.0 %、浸出时间 3.0 h 条件下,磷石膏的白度由 51.5% 增加到了 74.5%,将漂白后的磷石膏在 600 ℃下恒温煅烧 120 min,煅烧磷石膏的白度提高到了 86.1%,增白效果显著。采用 XRD 和 SEM 对煅烧磷石膏的物相及形貌进行分析发现,煅烧磷石膏主要成分是 $CaSO_4$,并呈表面光滑、大小不一的不规则片状结构。

参考文献:

[1] 孔霞,罗康碧,李沪萍,等. 硫酸酸浸法除磷石膏中杂质氟的研究[J]. 化学工程,2012,40(8):65 - 68.

[2] 白海丹. 2019 年我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. 硫酸工业,2020(12):7 - 10.

[3] 黄照昊,罗康碧,李沪萍. 磷石膏中杂质种类及除杂方法研究综述[J]. 硅酸盐通报,2016,35(5):1504 - 1508.

[4] 杜明霞,王进明,董发勤,等. 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.

[5] 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.

[6] 王晓龙. 废渣磷石膏在建材生产中的应用解析[J]. 建材发展导向,2020,18(24):92 - 93.

[7] 贺晓燕,吕飞,贺光照. 我国工业固体废弃物磷石膏预处理及综合利用[J]. 资源节约与环保,2021(3):114 - 115.

[8] 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.

[9] 石玉臣,张恩普,张骄,等. 刚果(金)某难处理氧化铜钴矿硫酸浸出试验研究[J]. 有色金属工程,2021,11(5):45 - 51.

[10] 梁芳敏. 慈竹化机浆过氧化氢漂白机理及提高漂白白度新型漂白体系[D];北京:中国林业科学研究院,2019.

Study on Whitening of Phosphogypsum via Bleaching and Calcination

TIAN Jiaxin, PENG Weijun, MIAO Yiheng, CAO Yijun

School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Phosphogypsum have has become the important factor that restricts the sustainable development of phosphorous chemical industry. Removal impurity and whitening of phosphogypsum is the only way to realize its large – scale utilization in building materials and fillers. In this paper, the phosphogypsum after flotation was treated by bleaching and calcination. Under the conditions of leaching temperature of 90 ℃, liquid – solid ratio of 4 : 1, $Ca(ClO)_2$ dosage of 3.0% and leaching time of 3.0 h, the whiteness of bleached phosphogypsum increased from 51.5% to 74.5%. Furthermore, the whiteness of the whitened phosphogypsum significantly reached 86.1% after calcining at 600 ℃ for 120 min, which met the requirements of gypsum plaster and PVC filler. The main component of phosphogypsum after calcination was $CaSO_4$, which was an irregular sheet structure with smooth surface and different sizes. This study has an important guiding significance for the large – scale comprehensive utilization of phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum; $Ca(ClO)_2$; bleaching; calcination; whitening

引用格式:田家新,彭伟军,苗毅恒,曹亦俊. 磷石膏漂白—煅烧增白工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):76 – 80.

Tian JX, Peng WJ, Miao YH, and Cao YJ. Study on whitening of phosphogypsum via bleaching and calcination[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 76 – 80.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn