

文章编号:1006-7329(2000)05-0074-05

74-78, 84  
16

# 磷石膏预处理工艺研究\*

TQ177.375

彭家惠<sup>1</sup>, 张家新<sup>1</sup>, 万体智<sup>2</sup>, 汤玲<sup>2</sup>, 陈明凤<sup>1</sup>

(1.重庆建筑大学 材料科学与工程系, 重庆 400045; 2.重庆建筑大学测试分析中心, 重庆 400045)

**摘要:**经济、有效的预处理是磷石膏建材资源化的关键。系统研究了水洗、石灰中和、球磨、浮选、筛分以及煅烧等预处理工艺,分析了不同预处理工艺的效果、存在的问题及其可行性。提出了磷石膏建材资源化的预处理原则。磷石膏年利用量超过10万吨,推荐采用水洗工艺,否则拟采用石灰中和球磨工艺。

**关键词:**磷石膏; 预处理; 杂质; 颗粒结构; 资源化

**中图分类号:**TQ177.3+75

**文献标识码:**A

随着我国磷肥行业的高速发展,磷石膏排放量迅猛增加,其年排放量已超过1000万t。磷石膏资源化对于环境保护、节约资源和磷肥行业的可持续发展具有重大的现实意义。

磷石膏建材资源化是实现其有效利用的最主要途径<sup>[1~4]</sup>。但是,磷石膏与天然石膏在组成和结构方面的差异,使其不能代替天然石膏直接用于生产石膏建材<sup>[5,6]</sup>。为此,必须对磷石膏进行预处理,消除有害杂质的影响和改善其颗粒结构。磷石膏预处理一般采用水洗<sup>[7]</sup>、石灰中和<sup>[8]</sup>等工艺。磷石膏颗粒形貌与级配是影响磷石膏胶结材性能的另一方面。根据我们对磷石膏颗粒结构的研究,磷石膏中二水石膏晶体粗大、整齐均匀,多呈六面板状,其颗粒分布高度集中。磷石膏这种颗粒特征使其胶结材流动性差,需水量高,硬化体结构疏松,强度较低。改善磷石膏颗粒形貌与级配是磷石膏预处理的重要内容。

本文系统研究了消除主要有害杂质影响和改善颗粒结构的磷石膏预处理工艺,对比分析不同预处理的技术经济性,提出磷石膏制备建筑石膏的预处理原则,以期指导人们根据磷石膏品质、用途合理地选择预处理工艺。

## 1 原材料与实验方法

### 1.1 原材料

磷石膏为重庆巴南前进化工厂磷酸生产线现场所取,灰白色,比表面积 2 750 cm<sup>2</sup>/g, pH 值 2.5。化学成分、杂质含量随颗粒分布见表 1、表 2,颗粒级配见图 1。

表 1 磷石膏化学成分(%)

原材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	可溶 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	总 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	可溶 F <sup>-</sup>	有机物
PG	3.81	0.62	1.22	31.6	0.20	45.9	16.3	0.86	1.75	0.50	0.12
NG	4.8	1.73	1.35	31.2	1.30	41.1	16.8	-	-	-	-

注:PG 为磷石膏;NG 为天然石膏。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水洗

\* 收稿日期,2000-03-21

基金项目,国家自然科学基金资助项目(磷石膏中杂质影响机理及其资源化研究 59708014)

作者简介,彭家惠(1962-),男,重庆市人,教授,主要从事石膏建材和工业废渣资源化研究。

按3倍水量将自来水加入磷石膏中,搅拌,静置,弃掉水液。洗涤3~4次至洗涤液呈中性。

表2 不同粒度磷石膏的杂质含量(%)

杂质种类	粒度( $\mu\text{m}$ )				
	>300	300~200	200~160	160~80	<80
可溶 $\text{P}_2\text{O}_5$	1.54	0.92	0.83	0.56	0.10
共晶 $\text{P}_2\text{O}_5$	0.12	0.30	0.25	0.32	0.46
总 $\text{P}_2\text{O}_5$	3.20	2.41	2.12	1.67	0.93
可溶 $\text{F}^-$	0.86	0.69	0.61	0.39	0.12
有机物	0.34	0.26	0.13	0.09	0.05

### 1.2.2 石灰中和

将石灰加入游离水含量约15%的磷石膏中,拌匀,陈化24 h。石灰掺量以可溶  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{F}^-$  等当量  $\text{CaO}$  计。

### 1.2.3 粉磨

将磷石膏干燥至游离水小于1%,入球磨机,控制其比表面积为  $3\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^2/\text{g}$ 。

### 1.2.4 浮选

按2倍水量将自来水加入磷石膏中,搅拌,静置,刮掉面层深色的油状悬浮物。重复进行,直到搅拌不出油状悬浮物。

### 1.2.5 筛分

将磷石膏干燥至游离水低于1%,通过筛分去掉  $200\ \mu\text{m}$  以上粗颗粒磷石膏。

### 1.2.6 中和煅烧

将石灰中和磷石膏于  $800\ ^\circ\text{C}$  煅烧2 h。

### 1.2.7 磷石膏煅烧制度与性能测定

将磷石膏置于电热烘箱中,料厚  $2\ \text{cm}$ ,升温速率  $2\sim 3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,煅烧温度  $150\ ^\circ\text{C}$ ,恒温时间2 h。磷石膏胶结材标准稠度、凝结时间、强度测定按照 GB9776—88 进行。

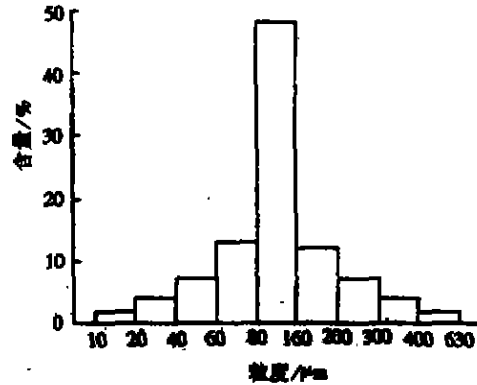


图1 磷石膏颗粒分布直方图

## 2 实验结果

磷石膏预处理后,其杂质含量见表3,预处理对煅烧磷石膏性能的影响见表4。磷石膏与胶结材硬化体显微结构见图2。

表3 预处理前后磷石膏杂质含量(%)

杂质种类	预处理前	水洗	石灰中和	浮选	筛分	中和煅烧
可溶 $\text{P}_2\text{O}_5$	0.86	0	0	0.86	0.49	0
共晶 $\text{P}_2\text{O}_5$	0.30	0.30	0.30	0.30	0.37	0.03
总 $\text{P}_2\text{O}_5$	1.75	0.89	0.89	1.75	1.06	0.89
可溶 $\text{F}^-$	0.50	0	0	0.50	0.37	0
有机物	0.12	0	0.12	0.01	0.08	0

表4 预处理对磷石膏胶结材性能的影响

编号	预处理方式	标准稠度 (%)	凝结时间 (min)		孔隙率 (%)	强度 (MPa)	
			初凝	终凝		抗折	抗压
PG <sub>0</sub>	—	85	15	27	48	1.0	1.7
PG <sub>1</sub>	水洗	90	8	13	45	2.6	4.3
PG <sub>2</sub>	石灰中和	82	11	19	47	1.9	3.7
PG <sub>3</sub>	球磨	66	13	25	38	1.5	2.2
PG <sub>4</sub>	浮选	81	14	25	45	1.5	2.1
PG <sub>5</sub>	筛分	85	14	24	48	1.3	1.9
PG <sub>6</sub>	中和+球磨	65	7	12	36	2.9	5.1
PG <sub>7</sub>	浮选+中和	80	9	13	46	2.2	4.0
PG <sub>8</sub>	中和煅烧	35	151	211	—	5.2	20.5



a. 磷石膏



b. 球磨磷石膏

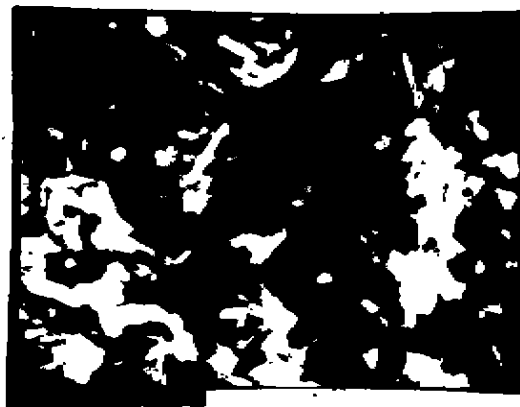
c. PG<sub>0</sub> 硬化体d. PG<sub>6</sub> 硬化体

图2 磷石膏及其胶结材硬化体显微结构

### 3 分析讨论

#### 3.1 水洗预处理

水洗可除去水溶性杂质和有机物。水洗至中性的磷石膏,其可溶磷、氟与有机物含量为零,故水洗工艺可消除共晶磷外的其它有害杂质的影响。控制好煅烧条件可制备性能良好的建筑石膏。在

建筑石膏工业生产线试生产出优等品建筑石膏。水洗法的主要问题是生产线一次投资大,能耗高,水洗后污水排放造成二次污染。一般磷石膏利用要达到10~15万t/a,在经济上才能与天然石膏竞争。显然,水洗工艺不符合我国磷肥厂规模小、分散,国家底子薄、缺乏投资能力这一国情。我国磷石膏建材资源化完全依赖水洗工艺是不现实、不合理的。只有当磷石膏可溶杂质与有机物含量高、波动大,且生产线规模超过10万t/a时,水洗工艺才是一种好的选择。

### 3.2 石灰中和

石灰中和使有害态的可溶磷、氟转化为惰性的难溶盐,从而消除可溶磷、氟对磷石膏胶结材的不利影响,使磷石膏胶结材凝结硬化趋于正常。采用石灰中和预处理工艺,在实验室和中试生产线均制备出合格品建筑石膏。

实验揭示磷石膏胶结材性能对预处理的石灰掺量较敏感,偏离适宜掺量范围使胶结材强度大幅度降低。控制好石灰掺量是石灰中和预处理的关键。石灰掺量按以下方法确定:由可溶 $P_2O_5$ 、 $F^-$ 含量,计算出与之反应的等当量CaO量,再按石灰有效钙含量计算出石灰掺量。此时,磷石膏浆体pH值应在6~8范围。

国内磷石膏品质一般波动较大,采用石灰中和预处理工艺时,必须对磷石膏进行预均化处理。石灰中和工艺简单、投资少,效果显著,是非水洗预处理磷石膏的首选工艺,特别适用于品质较稳定、有机物含量较低的磷石膏。

### 3.3 浮选

浮选可除去磷石膏中有机物,使其胶结材标准稠度有所降低,避免有机物对硬化体二水石膏晶体的削弱作用,增加胶结材强度。但仅采用浮选预处理并不能制备合格的建筑石膏,应与石灰中和等预处理工艺结合。当磷石膏中有机物含量较高,而又采用非水洗预处理工艺时,可进行浮选处理。

### 3.4 筛分

磷、氟、有机物等杂质并不是均匀分布在磷石膏中,不同粒度磷石膏的杂质含量存在显著差异。可溶磷、总磷、氟和有机物含量随磷石膏颗粒度增加而增加。如小于 $80\mu m$ 磷石膏中可溶磷含量仅0.1%, $80\sim 160\mu m$ 中可溶磷含量为0.56%,而大于 $300\mu m$ 的可溶磷高达1.54%。磷石膏中杂质的这种分布使筛分提纯磷石膏成为可能。去掉 $200\mu m$ 以上磷石膏的筛分处理,可溶磷、氟与有机物均显著降低,磷石膏性能得以改善。筛分工艺取决于磷石膏的杂质分布与颗粒级配,只有当杂质分布严重不均,筛分可大幅度降低杂质含量时,该工艺才是好的选择。

### 3.5 煅烧

$800^\circ C$ 煅烧磷石膏中共晶磷转化为惰性的焦磷酸盐,有机物蒸发。经石灰中和、 $800^\circ C$ 煅烧制备的I型无水石膏,其性能与同品位天然石膏制备的无水石膏相当。I型无水石膏胶结材强度与耐水性均优于建筑石膏,是磷石膏有效利用方式之一。由于一般的预处理不能消除共晶磷影响,共晶磷含量较高的磷石膏特别适于该工艺制备I型无水石膏胶结材。

### 3.6 球磨

磷石膏颗粒级配、形貌与天然石膏存在明显差异。磷石膏粒径呈正态分布,颗粒分布高度集中, $80\sim 200\mu m$ 颗粒达60%。磷石膏中二水石膏晶体粗大、均匀,其生长较天然二水石膏晶体规整,多呈板状,长宽比为2:1~3:1。磷石膏这一颗粒特征是磷酸生产过程中,为便于磷酸过滤、洗涤而刻意形成的。这种颗粒结构使其胶结材流动性很差,水膏比高,硬化体物理力学性能变坏。

改善磷石膏颗粒结构与性能是预处理的重要内容。上述预处理是以消除杂质影响为目标,对磷石膏颗粒结构不产生影响。

球磨是改善磷石膏颗粒结构的有效手段。试验结果表明,球磨使磷石膏中二水石膏晶体规则的板状形貌和均匀的尺度遭到破坏,其颗粒形貌呈现柱状、板状、糖粒状等多样化。一般胶结材比表面积增加,其需水量相应增加。但对于磷石膏,球磨增大比表面积后,其需水量大幅降低。显然,这是球磨改善颗粒形貌与级配的结果,这种改善大大增加了磷石膏胶结材的流动性,使其标准稠度水膏

比从 0.85 降至 0.66,硬化体孔隙率高、结构疏松的缺陷得以根本解决。球磨后磷石膏的比表面积为  $3\ 500\sim 4\ 000\text{cm}^2/\text{g}$ ,进一步增加比面积的改性效果不明显。

球磨不能消除杂质的有害影响。因此,球磨应与石灰中和、水洗等预处理结合。实验室与中试生产线采用石灰中和后再球磨预处理工艺制备出优等品建筑石膏。

## 4 结论

1) 就消除有害杂质影响而言,水洗是最有效的方式。但水洗工艺存在一次性投资大、能耗高、污水排放的二次污染等问题。只有当磷石膏年利用量达  $10\sim 15$  万 t 时,该工艺才具备竞争力。

2) 石灰中和可消除可溶磷、氟的影响,经济、实用而有效。有机物含量不高时,石灰中和工艺尤其适用。磷石膏胶结材性能对石灰掺量很敏感,故磷石膏品质应较稳定。在石灰中和预处理前应进行预均化处理。

3) 适度的球磨可有效改善磷石膏的颗粒形貌与级配,增加其胶结材流动性,大幅度降低需水量,从根本上改善硬化体孔隙率高、结构疏松的缺陷。球磨与石灰中和工艺结合,可制备优等品建筑石膏,是非水洗预处理工艺的最好选择。

4) 浮选预处理可除去有机物,从而消除有机物有害作用。当有机物含量较高,而又采用非水洗预处理工艺时,浮选为可供选择的工艺。磷石膏中杂质分布不均使通过筛分降低磷石膏杂质含量成为可能。筛分工艺及其效果取决于杂质随颗粒的分布。

## 参考文献:

- [1] N. Ghafoori, W. F. Chang. Investigation of Phosphate Mining Waste for Construction Materials[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1993, 5(2): 249~264
- [2] V. T. Yilmaz, O. Isildak. Influence of some set accelerating admixtures on the hydration of Portland cement containing phosphogypsum[J]. Advances in Cement Research, 1993, 5(2): 147~150
- [3] M. Singh, G. Mridul. Gypsum - based fiber - reinforced composites, an alternative to timber[J]. Construction and Building Materials[J], 1994, 8(3): 155~160
- [4] G. L. Valenti, R. Cioffi, L. Santore. Influence of Chemical and Physical Properties of Italian Fly Ashes on Reactivity towards Lime, Phosphogypsum and Water[J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(1): 91~102
- [5] M. Singh. An Improved Process for Purification of Phosphogypsum[J]. Construction and Building Materials, 1996, 10(8): 597~600
- [6] R. Lutz. Preparation of phosphate Acid Wastes Gypsum for Further Processing to Make Building Materials[J]. Zement-Kalk-Gips, 1995, (2): 98~102
- [7] H. Olmez, V. T. Yilmaz. Infrared Study on the Refinement of Phosphogypsum for Cements[J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(4): 449~454
- [8] 魏超平. 磷石膏综合利用现状调查与探讨[J]. 新型建筑材料, 1994, (2): 30~33

---

(下转第 94 页)

SULTATION WITH STAFF AND OTHER INTERESTED(DB/OL). <http://www.treasury-project-task-force.gov.uk>

## PFI—Private Finance in Public Works

*REN Bo, LI Shi-rong*

(Research Center of International Construction Economics and Management, Chongqing Jianzhu University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** PFI is one of the novel approaches for the private finance in public works. The initiative aims on encouraging the private sector to undertake infrastructure projects and the provision of services on a project basis, rather than by the traditional means of procurement. PFI has been widely applied in a large number of fields in public works of government. PFI has become one of the government's main instruments for delivering higher quality and more effective public services. Two of the principal tenets of PFI is: the first is to secure value for money for the public sectors and the second to transfer the ongoing risk in the continued delivery of a service away from the public sector to the private sector.

**Key words:** government; public works; private finance initiative

---

(上接第78页)

## Study on the Pretreatment Technology of Phosphogypsum

*PENG Jia-hui<sup>1</sup>, ZHANG Jian-xin<sup>1</sup>, WAN Ti-zhi<sup>2</sup>  
TANG Ling<sup>2</sup>, CHEN Ming-feng<sup>1</sup>*

(1. Department of Material Science and Technology, Chongqing Jianzhu University, 400045, China; 2. Analytical & Instrumentation Center, Chongqing Jianzhu University, 400045, China)

**Abstract:** The economic and effective pretreatment is a key to its recycling into useful building materials. The pretreatment such as washing, neutralizing with quick lime, grinding, floating, screening, calcination etc. have been studied. The effectiveness, problems and feasibility of pretreatment are analyzed. This paper presents the pretreatment principle of phosphogypsum utilization. If the phosphogypsum utilized is more than hundred thousand tones per year, the washing technology is recommended, otherwise, the technology of neutralizing with quick lime and grinding should be chosen.

**Key words:** phosphogypsum; pretreatment; impurity; grained structure; recycle