

Overview and Prospect of Disposal and Resource Technology of Phosphogypsum

Xiaomin Shi

Guizhou Province Geological Mineral Resources Development Company, Ltd., Guiyang Guizhou
Email: minxiaoshi107@163.com

Received: Jul. 4th, 2016; accepted: Jul. 24th, 2016; published: Jul. 27th, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

With the increase of phosphogypsum storage quantity, environmental security problems are increasingly prominent by phosphogypsum. Because phosphogypsum contains different kinds of impurities which affect the phosphogypsum product performance, and its' comprehensive utilization is low in the world, that makes the disposal of phosphogypsum become the research hotpots and difficulties in the field of the phosphorus gypsum industry and environmental protection. Processing status of phosphogypsum at home and abroad is introduced. Different kinds of impurities in phosphogypsum and effects of phosphogypsum product performance are summarized. The disadvantage and advantage of the pretreatment technology of phosphogypsum are discussed. Application status of phosphogypsum in building materials, industrial, agricultural is introduced and summarized. Finally, research ideas and direction of the resource technology of utilizing phosphogypsum are put forward.

Keywords

Phosphogypsum, Impurities, Pretreatment, Building Materials, Industrial, Agricultural

磷石膏处理技术及资源化研究进展与展望

石小敏

贵州省地质矿产资源开发股份有限公司, 贵州 贵阳
Email: minxiaoshi107@163.com

收稿日期: 2016年7月4日; 录用日期: 2016年7月24日; 发布日期: 2016年7月27日

摘要

随着磷石膏堆存数量增加,磷石膏所带来的环境安全问题日益突出。由于磷石膏杂质种类多且对磷石膏产品性能影响较大,世界范围内磷石膏的综合利用率低,使其处理处置成为磷石膏产业和环保领域的研究热点和难点。本文概述了国内外磷石膏处理现状,总结了磷石膏中杂质的种类及对相关磷石膏产品性能的影响,并分析了各种磷石膏预处理方法的优缺点,综述了磷石膏在建材、工业、农业方面的应用现状,展望了磷石膏资源化利用的研究思路与方向。

关键词

磷石膏, 杂质, 预处理, 建材, 工业, 农业

1. 引言

目前,磷石膏已经成为排放量最大、利用率最低的化工副产石膏[1],对环境造成了较大危害,且随着建设绿色矿山和提高资源综合利用的提出,各企业和研究者在对磷石膏的治理和综合利用方面进行了积极的探索。论文对磷石膏处理现状、磷石膏中杂质的种类及其对磷石膏产品性能的影响、磷石膏预处理、磷石膏综合利用四个方面进行综述与分析,并在最后为磷石膏的发展方向提出建议。

2. 国内外磷石膏处理现状

国内目前许多地处山区的企业和大型磷肥企业,由于磷石膏产生量巨大,磷石膏综合利用产品的市场容量有限,短期内还无法做到对磷石膏全部利用,只能采用露天堆放处理。国内小型企业大多采用干法排渣,平地堆放的办法[2]。大型磷肥企业采用湿法排渣,在山谷筑坝堆放,建管道收集回水做循环使用。

世界主要磷肥生产国美国、俄罗斯、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦等国家采用堆存处理的办法。其中美国主要采用湿法排渣,在平地建渣场堆放,设回水收集回收管道,磷石膏渣场的设计、建设有国家统一标准,但与危险废物的渣场相比,设计、建设要求要低很多。俄罗斯、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦等国采用干法排渣,在平地建渣场堆放,不设回水收集回收系统。而另外一些磷肥生产大国摩洛哥、突尼斯、约旦、埃及等则直接将磷石膏渣排入大海。对磷石膏开展综合利用的国家主要为磷石膏产量小、土地资源少、经济较发达的国家,如日本、英国、法国、芬兰等国家。以日本为例,由于日本国内缺乏天然石膏资源,磷石膏有效利用率达到90%以上,其中的75%左右用于生产熟石膏粉和石膏板[3]。

3. 磷石膏杂质种类及其对磷石膏产品的影响

磷石膏的综合利用已经日益受到各个国家的重视,采取经济有效的处理方式消除杂质,是磷石膏资源化的关键问题之一。国内外针对磷石膏所含杂质的种类、分布、存在形态及其对产品性能的影响规律已经有了较为成熟的研究和认识,杂质的种类和含量主要与原料磷矿石的杂质含量和磷酸的生产工艺有关。

3.1. 磷石膏杂质的种类

磷石膏中所含的杂质按溶解性不同分为可溶性和不溶性两种[4]。可溶性杂质主要为水溶性 P_2O_5 ,溶解度较低的氟化物和硫酸盐。不溶性杂质从总体上分两大类:一种是在磷矿里本身含有,而且在磷矿酸

解时，其本身含有不反应的硅砂、未反应的矿物和有机质；另一种是磷矿酸解时与硫酸钙共同反应结晶形成的磷酸二钙，溶性磷酸盐、氟化物等。

根据杂质的影响，可把磷石膏中的杂质分为以下四类[5]：磷类杂质、氟类杂质、有机物类杂质和其他杂质。

3.2. 各类杂质对磷石膏产品性能的影响

3.2.1. 磷类杂质对磷石膏性能的影响

磷是磷石膏中的主要杂质，以可溶磷、共晶磷和难溶磷三种形式存在。可溶磷由磷酸引入，主要以 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 三种形式存在，它们会使熟石膏用于建筑物时对结构材料有腐蚀性或者对制石膏预制件的模型、设备产生腐蚀，还延长石膏的凝结时间[6]；共晶磷是由于 HPO_4^{2-} 同晶取代部分 SO_4^{2-} 进入硫酸钙晶格而形成的，与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 近似的磷酸盐晶体，它们的主要影响也是减慢石膏的凝固速度，降低石膏硬化体的强度[7]；难溶 P_2O_5 存在于少量未反应的磷灰石粉中，作为惰性填料几乎无不良影响[8]。

3.2.2. 氟类杂质对磷石膏性能的影响

磷石膏中的氟来源于磷矿石，磷矿石经硫酸分解时，磷矿石中的氟有 20%~40% 夹杂在磷石膏中，以可溶氟 NaF 和难溶氟 CaF_2 、 Na_2SiF_6 两种形式存在[9]。

3.2.3. 有机物杂质对磷石膏性能的影响

磷石膏中的有机杂质为乙二醇甲醚乙酸酯、异硫氰甲烷、3-甲氧基正戊烷、2-乙基-1,3-二氧戊烷[10]。这些有机杂质分布在二水石膏晶体表面，它们的含量随磷石膏颗粒度的增加而增加，共晶磷含量随磷石膏颗粒度的减小而增加，有机物使磷石膏胶结材需水量增加，削弱了二水石膏晶体间的接合，使硬化体结构疏松，强度降低。浮选、水洗和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧可消除有机物的影响。

3.2.4. 其他杂质对磷石膏性能的影响

由于多数磷矿中还含有少量的放射性元素，磷矿酸解制酸时铀化合物溶解在酸中的比例较高，但是铀的自然衰变物镭以硫酸镭的形态与硫酸钙一起沉淀，镭像氡等一样有放射性。镭-226、钍-232、钾-40 等放射性元素会释放出 γ 射线，镭-226 和钍-232 衰变中也会放出放射性气体氡[11]，这些放射性物质一旦超出标准将对人体产生危害。

4. 磷石膏预处理技术

磷石膏中的杂质会使其性能劣化，不能直接利用，利用前需对磷石膏预处理除去杂质，目前预处理方法有物理法、化学法、热处理(闪烧法)等方法，其中物理法有水洗法、浮选法、球磨法，筛分法、陈化法等。

4.1. 磷石膏的水洗净化处理方法

磷石膏的净化处理主要是采用温水洗涤，将磷石膏放在化浆池中进行漂洗，然后在过滤器中进一步淋洗，并在真空状态下机械脱水。利用磷石膏的各种技术都包含磷石膏水洗分离和中和游离酸的处理过程。其净化关键点有二个：一是经过水洗必须获得性能稳定且杂质含量符合建材行业要求的二水石膏；二是解决水洗过程中所造成的二次污染。影响磷石膏水洗的因素很多，包括用水量、洗涤温度、搅拌时间等。

白有仙等[12]人研究了用水洗磷石膏除杂的工艺条件。实验表明，最佳的水洗工艺条件是，室温，液固体积质量比 3 mL/g ，洗涤 3 次。此工艺路线不仅做到了水可以循环使用，而且经过 3 次洗涤，磷石膏

中 P_2O_5 的质量分数小于 0.1%，洗涤效率达到 96.68%，该工艺还回收了 P_2O_5 。

4.2. 筛分处理技术

筛分处理是基于磷、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的原理。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。

Manjit Singh [13] 等人研究了用湿筛旋流对磷石膏进行除杂，其工艺是在湿筛法的基础上，使用水力搅拌器，使磷石膏通 $300\ \mu\text{m}$ 的筛子。实验表明，粒度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 的磷石膏都被溶解，所含的有机物、氟化物以及晶格中的磷酸盐也先后被冲洗，此工艺使磷石膏得到净化。

4.3. 浮选

浮选是利用水洗时，有机物上浮水面的特性，通过浮选设备，将浮在水面上的有机物除去的方法。实质上是属于湿法预处理，浮选前将水和磷石膏以合适的比例输入到浮选设备，然后搅拌、静置、除去液体表面的悬浮物质。该方法可以除去有机物和部分可溶性杂质，但对可溶性杂质的去除效果不如水洗，而且浮选设备容易遭受腐蚀。其优点在于有机质的分离程度高，石膏的回收率高。

文书明 [14] 以云南磷石膏为原料，用浮选法对磷石膏进行除杂实验研究。实验表明，此法较好除去了水溶性的 P_2O_5 和 F^- ，并且 SiO_2 的脱除率达到 80%，同时还脱除了油质和有机物杂质，更好地优化了磷石膏。

4.4. 球磨

一般磷石膏的球磨工艺，是将磷石膏输入球磨机球磨，控制其比表面积为 $3500\sim 4000\ \text{cm}^2/\text{g}$ 。采用球磨处理可以改善磷石膏的颗粒形貌和级配，经过球磨的磷石膏颗粒变小，如果用作胶结材料，可以增加流动性，大幅度降低标准稠度的用水量，降低硬化体的空隙率，减少缺陷，从而提高抗折抗弯强度。由于杂质的存在，磷石膏的凝结时间仍然很长，而且强度的提高也有限，所以球磨法一般不单独使用，而是和其他方法配合使用，但是配合使用将使工艺更加复杂，而且投资量增大。

4.5. 石灰中和改性法

属于化学法，磷石膏中可溶性 P_2O_5 对其应用性能的影响比较显著，石灰中和法可以使磷石膏中的残留磷酸转化为惰性物质。通常所说的磷石膏的改性，实质上大部分都是加入了碱性改性材料(通常采用石灰)和其他一些改善性能的物质。石灰和可溶性 P_2O_5 、 F^- 发生反应生成惰性物质，可消除可溶磷和氟的危害。石灰改性处理工艺较为简单，成本也相对低廉。

杨敏 [15] 等人采用了不同浓度石灰溶液、氨水和柠檬酸溶液预处理磷石膏。实验表明，将处理过的磷石膏掺入水泥做缓凝剂时，以用柠檬酸去除杂质后的磷石膏制得的缓凝剂效果较好。石灰溶液中和法虽是经常推荐的使用方法，但与柠檬酸溶液预处理法相比，石灰中和磷石膏作缓凝剂的效果并不理想。

白有仙 [16] 等人为了得到较高品质的磷石膏，研究了用硫酸浸取磷石膏的反应条件。实验表明，在硫酸质量分数为 35%，反应温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 液固体积质量比为 $3\ \text{mL/g}$ ，反应时间为 4.5 h 的条件下，磷石膏中的酸不溶 P_2O_5 的质量分数能够降低到 0.01% 以下。

4.6. 闪烧法

利用 P_2O_5 在高温($200\sim 400\ ^\circ\text{C}$)状态下分解成气体或部分转变成惰性的、稳定的难溶性磷酸盐类化合物的特点，从而将其对产品性能的危害降低到最小，使有害物质通过高温分解或转变成惰性物质。少量有机磷经过高温转变成气体排出，无机磷在高温状态下与钙结合成为惰性的焦磷酸钙，从而消除了有机磷

和无机磷等杂质对石膏性能的危害，同时还保证了二水硫酸钙的正常脱水反应。整个工艺流程流畅、简化，不需要水洗，避免了水污染问题。不过煅烧过程中会产生少量酸性有害气体。“闪烧法”是目前新出现的一种工艺，其二次污染小，但目前处理量较小。

段庆奎[17]等人对磷石膏采用了闪烧法，通过高温煅烧，把磷石膏中有机磷和无机磷以及磷酸等有害的成分去掉或者变成了无害成分，这项工艺在除杂方面取得了成功，并申请了专利。胡旭东等人采用微波加热处理方式净化磷石膏。实验结果表明，微波可以煅烧磷石膏中的游离水、有机物等杂质，使之很快除去。该工艺比传统的热处理方式节省能源，是一种新型的无污染的热处理方式。

磷石膏的预处理方式有很多种，但主要是从以上几种原理的基础上发展起来的。如采用水洗 + 石灰中和、石灰中和 + 球磨、石灰中和 + 浮选、石灰中和 + 煅烧、浮选 + 球磨等，应根据具体应用情况和实际要求选用具体的处理方式。

5. 磷石膏国内外利用现状

5.1. 磷石膏在建材上应用现状

5.1.1. 制备硫酸钙晶须

杨荣华[18]利用廉价的碳酸氢铵和氨水及工业副产盐酸，对磷石膏进行净化处理，去除杂质提纯得到硫酸钙，副产氯化铵并回收二氧化碳。以磷石膏提纯得到的硫酸钙为原料，采用水热法制备硫酸钙晶须，提升磷石膏的利用价值。

5.1.2. 生产 α 和 β -半水石膏

磷石膏制备建筑石膏的生产过程通常分两步[19]：1) 脱除磷石膏中的杂质(主要是磷、氟、有机物)；2) 磷石膏热脱水得到以半水硫酸钙为主要成分的熟石膏粉。

在制备石膏的基础上，磷石膏可以制备出纸面石膏板、纤维石膏板、麦草石膏板、石膏隔墙板、粉刷石膏、无水石膏胶结料。但总体而言，这些方面消耗磷石膏的量相对较少。

5.1.3. 磷石膏用作水泥缓凝剂

国内外进行了大量的研究，认为磷石膏中磷、氟、有机质等杂质会影响水泥的物理性能，其中磷、氟的影响最大，可使水泥的初凝时间后延，强度下降，故在使用磷石膏作为水泥缓凝剂前应对其进行适当改性。

目前，日本采用的水泥缓凝剂有 75% 来自磷石膏，其对磷石膏质量的要求为：可溶性 P_2O_5 质量分数不大于 0.3%、可溶性氟化物质量分数不大于 0.05%、压制成粒径为 10~30 mm 球状颗粒[20]。处理后的磷石膏可按水量的 4%~6% (质量分数) 加入水泥中，起到水泥缓凝剂的作用。

5.1.4. 用作水泥矿化剂

水泥生料中掺入含硫、氟、磷等成份的矿物，可以促进生料中碳酸钙的分解，使熟料形成过程中液相提前出现，降低烧成温度和液相粘度，促进液相结晶，有利于固相及液相反应，从而生成有利于熟料矿物的过渡相。如南京钟山水泥厂采用磷石膏代替天然石膏配以萤石作复合矿化剂，在 2.5 m × 10 m 机立窑上进行生产，实践表明，在工艺条件大致相同的情况下[21]，用磷石膏作矿化剂同以前用天然石膏作矿化剂相比较，立窑台时产量提高 0.8~1.2 t/h，最高月份立窑熟料产量达 9.16 t/h，游离 CaO 下降 1.0%~1.5%，熟料强度高达 56.8 MPa。

5.1.5. 低碱型硫铝酸盐水泥

磷石膏低碱度水泥是以石灰石、矾土和磷石膏为原料在立窑中烧制的硫铝酸盐水泥熟料，熟料的主

要矿物为无水硫铝酸钙(约为 65%左右)和硅酸三钙(约为 25%左右)。根据实验室和工厂生产试验表明[22], 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, 用该水泥制造的玻璃纤维增强水泥制品具有重量轻、强度高、韧性好、耐水、耐火、可锯、可钉、不翘曲、不变形等优点。

5.1.6. 生产快硬高强胶结材料

原苏联提出用强度 30~50 MPa 高强耐水明矾石—磷石膏胶结料和强度 50~70 MPa 以上的水硬性明矾石—矿渣磷石膏胶结料代替水泥。这两种胶结料 90%~95%是由磷石膏和矿渣组成的。明矾石用量总共为胶结料重量的 5%~10%。为了制得快硬高强胶结材料, 对阿利尼特岩和磷石膏进行煅烧。阿利尼特岩烧至明矾石络合物分散为明矾、碱金属硫酸盐、活性氧化铝及其他, 而磷石膏烧至含水硫酸钙变为硬石膏。如制建筑胶材料, 采用磷石膏—矿渣—氧化钙体系作为胶结料配方, 且采用 50%磷石膏、40%矿渣、10%水泥, 外掺 2%生石灰、1.5%早强剂溶入拌合水后一起用搅拌机搅拌, 然后浇注振动成型[23]。通过调节胶结料与沙的比例, 可以制备出不同力学性能的胶沙制品。

5.2. 磷石膏在工业上应用现状

磷石膏在工业上的应用主要体现在四个方面: 磷石膏制备硫酸联产水泥、制备硫酸铵联产碳酸钙, 制备硫酸钾联产氯化铵, 制备硫酸联产土壤调理剂(改良剂); 其中制备硫酸联产水泥技术工艺成熟, 但考虑到经济是否合理问题一直制约该工艺的发展; 随着硝酸铵和尿素生产的发展以及副产硫酸铵数量的增加, 使得磷石膏制硫酸铵的生产逐渐减少, 世界范围内只存在少数的生产线在生产; 世界上对磷石膏生产硫酸钾和硫基 NPK 复合肥的研究较多, 但工业化的极少; 制备硫酸联产土壤调理剂(改良剂)是最近报道出来的。

5.2.1. 制备硫酸联产土壤调理剂(改良剂)

云南昆明隆青化工有限公司在 6 年多的试验研究中发现: 窑外分解技术的独创性和亮点有 2 项技术成果对磷石膏制酸联产土壤调理剂、水泥起到关键作用[24]。其一, 作为窑外分解装置的竖罐是获得高浓度窑气的基础, 成功添加矿化剂则是节能降耗和达到经济可行性、提高磷石膏综合利用效益的重要手段; 其二, 使磷石膏利用率达到 100%, 不需添加天然石膏或硫磺。

5.2.2. 制备硫酸联产水泥

磷石膏制备硫酸联产水泥工艺已经比较成熟, 但经济条件的限制, 大多生产线已经关闭, 只有鲁北集团坚持下来。通过技术创新改造, 21 世纪初鲁北集团将装置规模发展到 300 kt/a 磷酸、400 kt/a 硫酸联产 600 kt/a 水泥。

2009 年重庆三圣特种建材以天然石膏和磷石膏为原料的 150 kt/a 硫酸联产 200 kt/a 水泥装置投产, 重庆三圣特种建材二期 300 kt/a 硫酸联产 450 kt/a 水泥装置也在开工建设[25]。以重庆三圣特种建材为代表的石膏制酸新工艺在原料预均化、生料装备及均化、石膏煅烧、石膏窑内衬、窑气除尘、水泥粉磨等方面都有重大技术创新。

王辛龙[26]等人提出硫磺分解磷石膏制酸新途径, 可降低磷石膏分解温度、提高烟气中二氧化硫含量, 和扩展磷石膏中钙资源利用范围, 能够降低目前磷石膏制酸过程成本, 是磷石膏制酸技术未来的发展趋势, 产业化后有望在未来磷石膏利用上形成大量消纳和规模化利用。

5.2.3. 制备硫酸铵联产碳酸钙

世界曾有多套以磷石膏为原料生产硫酸铵的装置, 但随着硝酸铵和尿素生产的发展以及副产硫酸铵数量的增加, 磷石膏制硫酸铵的生产逐渐减少, 目前以磷石膏为原料的硫酸铵装置仅在印度、印尼和中

国 4 套。磷石膏制硫酸铵联产碳酸钙包括磷石膏预处理、碳酸铵溶液制备、石膏与碳酸铵反应、碳酸钙的过滤洗涤、硫酸铵溶液的浓缩结晶、分离干燥等工序。

贵州瓮福集团一期 250 kt/a 磷石膏制硫酸铵装置的投产运行,为我国磷石膏资源化利用提供一条新的思路[27]。虽然由于受硫酸铵市场价格波动的影响,磷石膏制硫酸铵的经济性可能不如磷石膏制建材或磷石膏制酸联产水泥,但该工艺流程短、设备少,并且从环境效益来说,该工艺可以大量消耗废二氧化碳气体和磷石膏,仍然不失为一种好的磷石膏处理方法。今后随着技术改进优化,硫酸铵的生产成本将会降低,并且通过减排二氧化碳获得的收益可以部分弥补其经济性不足。

5.2.4. 制备硫酸钾联产氯化铵

世界上对磷石膏生产硫酸钾和硫基 NPK 复合肥的研究较多,但工业化的极少。目前只有德国 CHEMIEALGENBA USTASSFURTAG 公司建成两步法的 200kt/a 磷石膏制硫酸钾装置。该装置由氨吸收、石灰石煅烧、碳化、石膏转化、硫酸钾结晶干燥、石膏沉淀、蒸馏等工序组成,国内一些工艺探索大多处于小试或中试阶段。

磷石膏制硫酸钾两步法工艺的第一步就是磷石膏制硫酸铵,该工艺已在贵州瓮福集团实现工业化生产,技术上已经成熟;第二步是将硫酸铵母液与氯化钾进行复分解反应[28]。这一步要控制好反应温度、反应时间、硫酸铵初始浓度、配料比、最佳转化点和结晶点等关键参数,还有待进一步摸索优化。

此外,中国石化南京工程有限公司、贵州瓮福集团等单位都在积极开展磷石膏沸腾态或悬浮态分解制硫酸联产氧化钙或水泥的技术研究;南化集团研究院也提出磷石膏制硫酸联产电石的技术路线,但这些技术大多处于试验或半工业化状态,尚未实现工业化应用。

5.3. 磷石膏在农业上应用现状

5.3.1. 磷石膏在农业生产中的应用

(1) 磷石膏在植物栽培中的应用

佐治亚大学 Dr. Malcolm Sumner 研究表明[29],施用磷石膏可以提高一些田间作物的产量,这是由于磷石膏能够有效降低酸性土壤中铝对作物的毒害且能供给作物更多的钙和硫。Dr. Greg Mullin 采用磷石膏为硫肥种植小麦,研究表明[30],磷石膏用量 59 kg/hm² 时可以显著提高小麦的品质和产量。在巴西, Pavan 等人比较了分别施用磷石膏、石灰、氯化钙、氧化镁对苹果树生长的影响,研究表明[31],在铝含量较高的土壤中,磷石膏施用深度 60 cm 时,磷石膏和石灰的施用能够显著提高苹果的尺寸和产量,这反映了磷石膏能够促进根的生长,从而使水分能够充分供应果树促进其生长。

(2) 磷石膏作家禽饲料

磷石膏可作为提供钙和硫的矿物质添加剂被加入到家禽饲料中, Gorecki H. 等人[32]在蛋鸡饲料中添加 1%和 3%的磷石膏作为矿物质添加剂,持续 16 周后检测鸡蛋质量、鸡蛋、鸡肉、肝脏和骨骼中的氟含量,并与饲料中不添加磷石膏的空白处理组相比较。试验结果均在食品安全标准允许的范围内,得出磷石膏可以作为蛋鸡饲料中的矿物质添加剂的结论。按照添加量 1%计算,20 万只鸡每年可消耗 100 t 磷石膏。

(3) 磷石膏降低肥料中氨的挥发

Kiehl J. C. 等[33]在鸡粪和牛粪中加入不同比例的磷石膏,在堆肥后的第 7, 14, 21, 28 天和 35 天对氨气挥发情况进行检测,研究发现随着磷石膏加入量的增加,堆肥过程中氨挥发量显著减少,结果表明磷石膏能够有效降低堆肥过程中氨的损失磷石损失。

(4) 磷石膏降低堆肥过程中温室气体排放量

Hao Xi-Ying 等人[34]研究了在堆肥过程中加入磷石膏对堆肥产生温室气体的影响。研究表明,磷石

膏能够显著提高熟肥的电导率，显著降低其 pH。堆肥全碳，全氮和无机氮不受磷石膏加入量的影响，在堆肥过程中总碳中有 40%~54% 溢出，其中大多数以 CO_2 的形式排出， CH_4 消耗小于 14%。而加入磷石膏能够显著降低 CH_4 溢出，且能显著降低总硫含量。

5.3.2. 磷石膏在土壤改良剂中的应用

(1) 酸性土壤的修复

Carvalho M.C.S. 等[35]用酸性红土盆栽玉米，磷石膏作土壤改良剂，研究发现，磷石膏能够显著降低土壤的酸度，这是由于磷石膏能够中和酸性土壤中的 Al^{3+} ，生成了 AlSO_4^{+} ， AlF^{2+} ， AlF^+ 和 AlF^- 等稳定的化合物，所以能够改良酸性土壤，降低土壤中铝的污染。

(2) 降低土地重金属污染

Compbell C.G. 等[36]用磷石膏处理酸性土方，考察重金属的迁移常数和吸附机制，研究表明磷石膏能显著降低金属的浸出量，重金属的迁移速率随着调节剂磷石膏的加入而降低，降低土壤受金属污染的程度

5.3.3. 生物降解和安全使用磷石膏

磷石膏作为硫源培养硫酸盐降解菌是生物降解磷石膏研究的新方向。Dorota Wolicka 等[37]从受石油污染的土壤中分离出厌氧型硫酸盐降解菌，并扩大培养。研究表明经硫酸盐细菌降解的磷石膏能转化成碳酸钙，可作为肥料施用。

磷石膏作为磷肥工业的副产物，其中富含植物生长所必须的 P, Mg, S, Fe, Si 等元素和土壤改良所需要的 Ca^{2+} , SO_4^{2-} ，目前已经确定磷石膏能够促进植物生长，提高植物的产量和品质。在酸性土壤中施用磷石膏能降低铝对作物的毒害，增强土壤品质；磷石膏还有延缓土壤退化，降低重金属污染的作用；通过微生物技术降解磷石膏已经取得了新的突破，这就启发了人们通过生物学手段来提高磷石膏利用率。

6. 结论与建议

(1) 查阅资料发现，磷石膏的利用实际上是解决磷石膏预处理除杂问题，因此围绕除杂问题出现了一系列的除杂方法，我们可以转变观点，寻求一些能够直接应用而杂质对其应用性能又较小影响的应用体系，或者最好能从积极的一面将杂质的影响正面化，这样有可能在磷石膏的某种相的某些应用体系中，杂质的一些影响效应甚至能够加以利用，则磷石膏的应用竞争力可以得到大幅度的提高。

(2) 针对某一地区的磷石膏有必要对其杂质进行详尽的分析，是否能呈现出规律性的思路，针对这些杂质，联系磷石膏应用产品，重点寻求哪些产品可以利用磷石膏中的杂质，或者将杂质的影响最小化。总之是从利用杂质角度出发，寻找磷灰石的出路，而不是确定了磷石膏的出路，再去想如何除杂问题，毕竟磷石膏预处理除杂问题是被证明复杂不经济的。

(3) 随着微生物技术的发展，可以利用微生物降解技术来解决磷石膏资源利用问题。

(4) 密切关注磷石膏及磷石膏产品市场报告的同时，需要政府和市场引导，促使某个或多个企业开展实施市场需求量大或者附加值高的资源化技术项目，加快磷石膏处理处置及资源化技术的产学研一体化脚步。

参考文献 (References)

- [1] 杨兆娟, 向兰. 磷石膏综合利用现状评述[J]. 无机盐工业, 2007, 39(1): 8-10.
- [2] 纪罗军, 陈强. 我国磷石膏资源化利用现状及发展前景综述[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2006, 12(5): 5-9.
- [3] 李光明, 李霞, 贾磊, 等. 国内外磷石膏处理和处置[J]. 无机盐工业, 2012, 41(10): 11-13.

- [4] 徐爱叶, 李沪萍, 罗康碧. 磷石膏杂质及除杂方法研究综述[J]. 化工科技, 2010, 18(6): 59-64.
- [5] 杨敏, 钱觉时, 王智. 杂质对磷石膏应用性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 104-106.
- [6] 彭家惠, 李建锡, 汤玲, 等. 磷石膏中杂质组成/形态, 分布及其对性能的影响[J]. 中国建材科技, 2014, 12(6): 31-35.
- [7] 丁萌, 李建锡, 李兵兵, 等. 磷石膏杂质及预处理对半水石膏性能的研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 4017-4020.
- [8] 资泽城, 马丽萍, 马俊, 等. 杂质对磷石膏在还原气氛下分解反应的影响[J]. 材料导报, 2014, 28(23): 368-371.
- [9] 孙霞, 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.
- [10] 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 磷石膏中的有机物, 共晶磷对其性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(3): 221-227.
- [11] 庞英, 杨林, 杨敏, 等. 磷石膏中杂质的存在及其分布情况研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2009, 26(3): 95-98.
- [12] 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, 36(1): 34-36.
- [13] Singh, M., Garg, M., Verma, C.L., et al. (1996) An Improved Process for the Purification of Phosphogypsum. *Construction and Building Materials*, **10**, 597-600. [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(96\)00019-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(96)00019-0)
- [14] 文书明. 磷石膏浮选脱硅试验研究[J]. 有色金属, 2000, 52(4): 153-158.
- [15] 杨敏, 庞英. 化学预处理磷石膏用于水泥缓凝剂的研究[J]. 兰州理工大学学报, 2007, 33(6): 58-60.
- [16] 白有仙, 詹骏, 朱云勤. 高品质磷石膏处理工艺研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(5): 45-47.
- [17] 段庆奎, 王立明. 闪烧法—磷石膏的无害化处理新工艺[J]. 宁夏石油化工, 2004, 23(3): 13-16.
- [18] 杨荣华, 宋锡高. 磷石膏的净化处理及制备硫酸钙晶须的研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(4): 31-34.
- [19] Singh, M. and Garg, M. (2007) Durability of Cementing Binders Based on Fly Ash and Other Wastes. *Construction and Building Materials*, **21**, 2012-2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.032>
- [20] 潘群雄, 张长森, 徐凤广, 等. 煅烧磷石膏作水泥缓凝剂和增强剂[J]. 新世纪水泥导报, 2003, 12(5): 40-44.
- [21] 杨斌, 李沪萍, 罗康碧. 磷石膏综合利用的现状[J]. 化工科技, 2005, 13(2): 61-65.
- [22] 胡振玉, 王健, 张先, 等. 磷石膏的综合利用[J]. 中国矿山工程, 2004, 33(4): 41-44.
- [23] 钟本和, 张志业, 王辛龙, 等. 化学法处理磷石膏的新途径[J]. 无机盐工业, 2011, 43(9): 1-4.
- [24] 孙立志. 中国磷石膏资源化利用的展望与思考[J]. 硫酸工业, 2016(1): 55-58.
- [25] 王兰兰, 陆田玉, 杨本宏. 固体废弃物磷石膏制备新材料研究进展[J]. 安徽农业通报, 2015, 21(12): 83-86.
- [26] 王辛龙, 张志业, 杨秀山, 等. 我国磷石膏利用新途径的分析[J]. 现代化工, 2011, 31(5): 1-5.
- [27] 廖若博, 徐晓燕, 纪罗军, 等. 我国磷石膏资源化应用的现状及前景[J]. 硫酸工业, 2012(3): 1-7.
- [28] 张万福, 利用磷石膏制硫酸铵的工程化分析[J]. 化学工程, 2009, 37(11): 75-78.
- [29] Mullins, G.L. and Mitchell, C.C. (1989) Use of Phosphogypsum to Increase Yield and Quality of Annual Forages. Florida Institute of Phosphate Research, 1-49.
- [30] 王晓岑, 李淑芹, 许景钢. 农业应用磷石膏前景展望[J]. 中国农业通报, 2010, 26(4): 287-294.
- [31] Pavan, M.A., Bingham, F.T. and Peryea, F.J. (1987) Influence of Calcium and Magnesium Salts on Acid Soil Chemistry and Calcium Nutrition of Apple. *Soil Science Society of America Journal*, **51**, 1526-1530. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1987.03615995005100060022x>
- [32] Gorecki, H., Chojnacka, K., Dobrzanski, Z., Kołacz, R., Górecka, H. and Trziszka, T. (2006) The Effect of Phosphogypsum as the Mineral Feed Additive on Fluorine Content in Eggs and Tissues of Laying Hens. *Animal Feed Science and Technology*, **128**, 84-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.10.001>
- [33] Prochnow, L.I., Kiehl, J.C., Posmel, F.S. and Corrente, J.E. (1995) Controlling Ammonia Losses during Manure Composting with the Addition of Phosphogypsum and Simple Superphosphate. *Scientia Agricola*, **52**, 346-349. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90161995000200024>
- [34] Hao, X., Larney, F.J., Chang, C., Travis, G.R., Nichol, C.K. and Bremer, E. (2005) The Effect of Phosphogypsum on Greenhouse Gas Emissions during Cattle Manure Composting. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 774-781. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2004.0388>
- [35] Cochrane, B.H.W., Reichert, J.M., Eltz, F.L.F. and Norton, L.D. (2005) Controlling Soilerosion and Run off with Polyacrylamide and Phosphogypsum on Subtropical Soil. *American Society of Agricultural Engineers*, **48**, 149-154.

<http://dx.doi.org/10.13031/2013.17958>

- [36] Compbell, C.G., Garrido, F., Illera, V. and García-González, M.T. (2006) Transport of Cd, Cu and Pb in an Acid Soil Amended with Phosphogypsum, Sugar foam and Phosphoric Rock. *Applied Geochemistry*, **21**, 1030-1043.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.02.023>
- [37] Wolicka, D. and Borkowski, A. (2009) Phosphogypsum Biotransformation in Cultures of Sulphate Reducing Bacteria in Whey. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **63**, 322-327.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.09.011>

Hans 汉斯

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>