

可溶钙盐固定磷石膏中氟磷效果研究

汪凤玲¹ 董江峰^{2,3} 黄绪泉^{2,3,4*} 王再骞^{3,4} 孙正华³

1. 宜都兴发化工有限公司; 2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学)
3. 三峡大学水利与环境学院; 4. 固体废物处置与资源化利用宜昌市重点实验室

摘要: 磷石膏中磷氟杂质影响磷石膏的大规模资源化利用。本文采用可溶钙盐氯化钙(CaCl₂)和碳酸氢钙(Ca(HCO₃)₂)处理磷石膏并通过毒性稳定化率判断固定效率。试验发现CaCl₂、Ca(HCO₃)₂可以有效固定磷石膏中游离磷及氟离子,其中Ca(HCO₃)₂对游离磷及氟离子固定率均高于70%,且浸出液pH6~8为中性,综合效率最优。可溶钙盐材料与磷石膏中的PO₄³⁻和F⁻反应生成难溶性的磷酸钙等沉淀,从而减少可溶性杂质的危害。

关键词: 磷石膏; 可溶钙盐; 可溶磷; 可溶氟; 固定

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2023.04.125

引言

“十四五”以来国家大力推行磷石膏等固废资源化利用^[1]。磷石膏中的污染物以磷和氟为主,主要包含可溶性磷化合物、可溶性氟化合物、不溶性磷和氟、共晶磷等^[2],可溶杂质在磷石膏资源化利用中会影响磷石膏制品质量^[3]。

目前化学净化磷石膏方式主要包括石灰中和法及酸处理法^[4]。石灰中和法可以固定磷石膏中杂质^[5],但是由于石灰微溶于水,投加的石灰只有一小部分参与反应,其过程相对缓慢。柠檬酸处理法是将柠檬酸与磷石膏以适当的比例混合,柠檬酸可将磷石膏中的磷、氟等杂质转化为柠檬酸盐、铝酸盐及铁酸盐,再利用水洗法将这些物质去除^[6],工艺复杂且增加水处理成本。

本研究采用可溶钙盐CaCl₂与Ca(HCO₃)₂稳定化磷石膏中的可溶性磷和氟并调节溶液pH,研究其不同掺量对于磷石膏中氟磷固定效果,为磷石膏的无害化处理提供一种新方法。

一、材料与方法

(一) 试验材料

磷石膏取自湖北宜昌某磷石膏堆场,外观深灰色,pH4±0.2,总磷浓度为6mg/L,氟离子浓度为54mg/L。主要化学组成如表1所示,X射线衍射(XRD)如图1,磷石膏的主要矿相组成为二水硫酸钙(CaSO₄·2H₂O)。

表1 磷石膏主要化学成分/%

CaO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	MgO	Loss
38.78	28.25	9.2	0.39	1.08	0.96	0.44	0.04	20.60

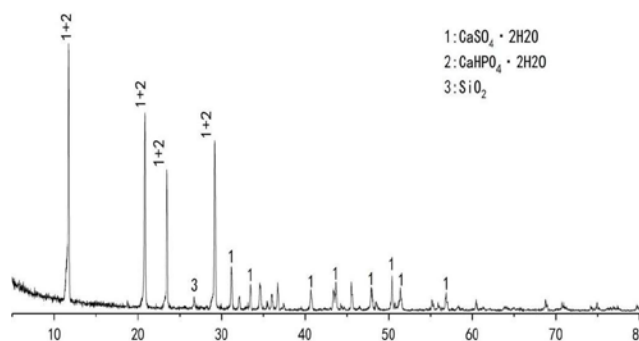


图1 磷石膏XRD图

外加剂: 氯化钙(CaCl₂)、碳酸氢钙(Ca(HCO₃)₂), 均为分析纯。

(二) 试验方法

1. 氟磷固定试验

取一定质量的磷石膏于聚乙烯瓶中,按照磷石膏质量的0.3%~5%加入不同的可溶钙盐,于恒温振荡器中保持25℃,以110r/min的速度振荡8h,静置16h后取上清液测试磷、氟浓度和pH。可溶性杂质稳定化率(R)按公式1计算:

$$R = \frac{w - w_1}{w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W—可溶性杂质固定前浓度(mg/L); W₁—可溶性杂质固定后浓度(mg/L)

2. 浸出毒性检测

浸出液参考《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893-89)和《土壤 水溶性氟化物和总氟化物的测定离子电极法》(HJ 873-2017)进行总磷、水

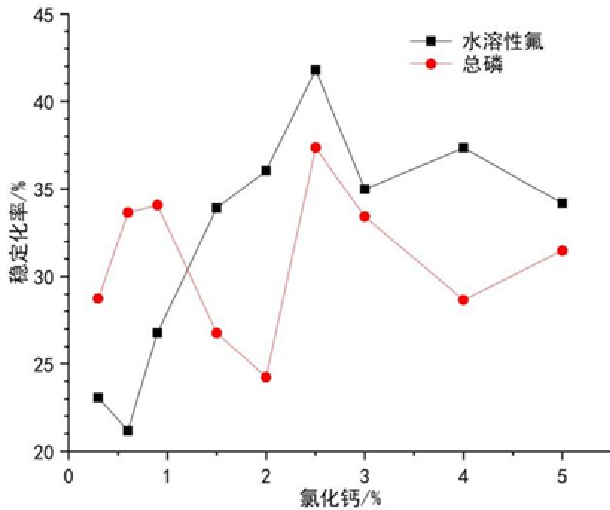


图2 CaCl₂对磷石膏中的磷、氟及pH影响

关。在酸性条件下,当CaCl₂的掺入量为0.3%时,总磷稳定化率达到28.73%,随着掺入量进一步增加,CaCl₂的质量浓度不断增大使得反应向生产沉淀的方向进行,生成的沉淀量增加,可溶性磷稳定化率提高。当掺入量为2.5%时总磷稳定化率达到最高值37.35%,继续增大掺入量使得总磷稳定化率降低。水溶性氟稳定化率与CaCl₂的添加量有关,随着CaCl₂掺量的增加呈现先增加后降低趋势。在CaCl₂掺量为2.5%时水溶性氟稳定化率达到最高值41.80%,而当掺量大于2.5%时水溶性氟稳定化率开始降低。可能原因是形成的沉淀覆盖在二水石膏晶体表面,随着反应的进行更多的沉淀晶体将二水石膏晶体包裹,阻隔了晶体间的可溶性杂质的溶解,从而使杂质的稳定化率降低。从pH变化图看出CaCl₂掺量大于1.5%时,溶液pH值开始大幅降低,由pH=4.72降低到pH=3.80。CaCl₂掺量为2.5%时pH值为3.81,掺量大于3%时,pH值开始升高。

可以看出磷石膏经CaCl₂稳定化后出现了Ca₃(PO₄)₂和CaF₂衍射峰。磷石膏中含有残余的磷和氟化物杂质,这些可溶性的杂质溶于水后就会产生PO₄³⁻和F⁻,CaCl₂溶于水后产生Ca²⁺,Ca²⁺与PO₄³⁻生成了不溶性的Ca₃(PO₄)₂

溶性氟浓度的检测。

二、结果与讨论

(一) CaCl₂对磷氟固定影响

从图2中可以看出总磷稳定化率与CaCl₂的掺入量有

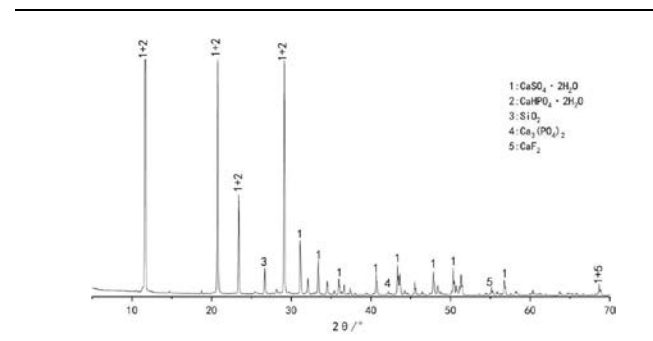
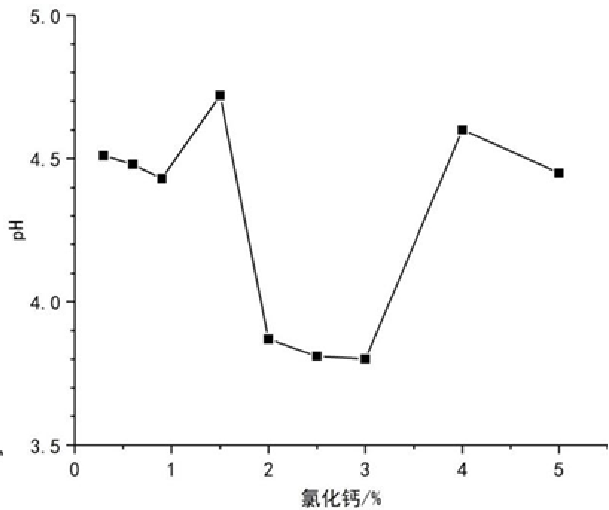


图3 磷石膏经CaCl₂处理后XRD图

2,与F⁻生成不溶性CaF₂。

(二) Ca(HCO₃)₂对磷氟固定影响

图4中可以看出Ca(HCO₃)₂对于磷石膏中含磷杂质的去除效果较好,总磷的稳定化率均在70%以上。随着Ca(HCO₃)₂掺入量的增加,总磷的稳定化率呈现上升趋势,在掺量为2.5%时总磷稳定化率达到最高值87.55%。Ca(HCO₃)₂对水溶性氟稳定化率总体呈现下降趋势,在掺入量为2%时,水溶性氟的稳定化率达到最大值74.57%。总磷和氟稳定化率呈现相反的趋势这是因为溶液中F⁻和PO₄³⁻对Ca²⁺产生竞争,造成总磷稳定化率上升时,氟稳定化率下降。从pH变化图中可以看出加入Ca(HCO₃)₂能够有效调节溶液的酸碱度,pH值均大于在

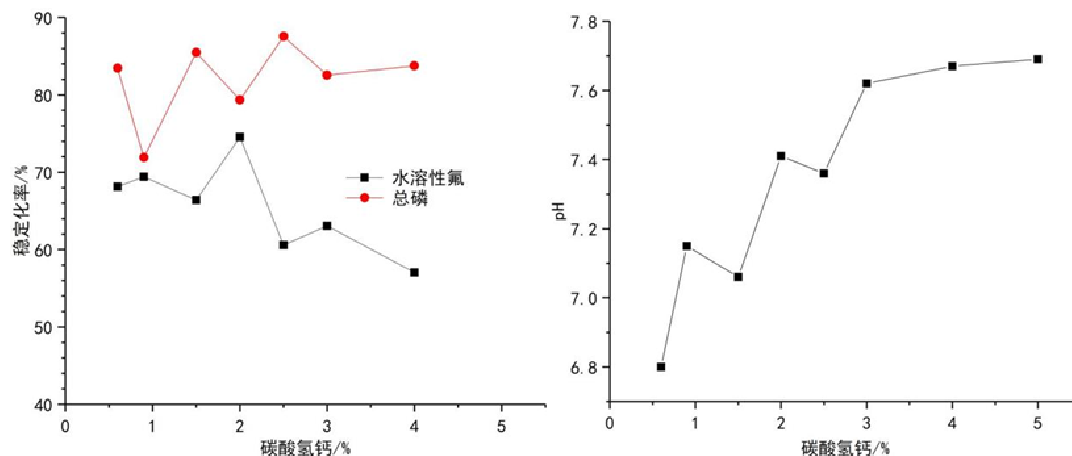


图4 Ca (HCO₃)₂对磷石膏中的磷、氟及pH影响

6.8。随着Ca (HCO₃)₂掺入量的增加浸出液的pH呈现上升趋势，最终稳定在7.7左右。

等沉淀，从而减少可溶性杂质的危害。

参考文献

[1] 吴浩, 韩超南, 汤昱. 我国磷石膏资源化利用研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43 (03): 18-21.

[2] 李展, 陈江, 张覃, 等. 磷石膏中磷、氟杂质的脱除研究[J]. 矿物学报, 2020, 40 (05): 639-646.

[3] 杨敏, 钱觉时, 王智, 等. 杂质对磷石膏应用性能的影响[J]. 材料导报, 2007 (06): 104-106.

[4] 严超, 彭秋桂, 朱森, 等. 磷石膏综合利用及除杂方法综述[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38 (02): 27-33.

[5] 巴太斌, 徐亚中, 卢文运, 等. 石灰中和预处理磷石膏试验研究[J]. 新型建筑材料, 2018, 45 (02): 96-99+102.

[6] Eliwa A A, Mubark A E, Abdelfattah N A, et al. Maximizing the exploitation of phosphogypsum wastes using soaking technique with citric acid, recovering rare-earth and residual phosphate contents[J]. Journal of Central South University, 2022, 29 (12): 3896-3911.

作者简介: 汪凤玲 (1987-), 女, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 从事磷化工废渣处置和资源化工作。

通讯作者: 黄绪泉, 男, 博士, 副教授。

基金项目: 三峡库区生态环境教育部工程研究中心开放基金课题 (KF2022-11)

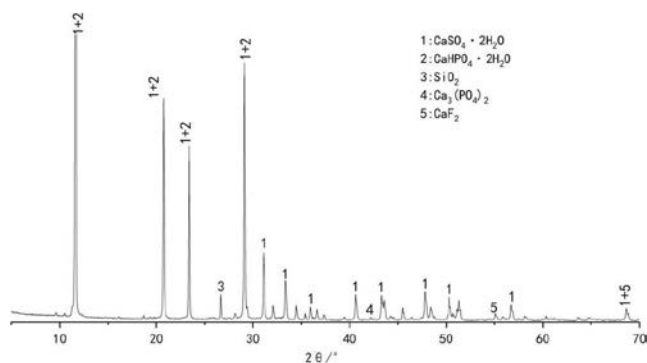


图5 磷石膏经Ca (HCO₃)₂处理后的XRD图

从图5可以看出磷石膏经Ca (HCO₃)₂稳定化后出现了Ca₃ (PO₄)₂和CaF₂衍射峰，主要物相成分是二水石膏、透磷钙石 (CaHPO₄ · 2H₂O)、磷酸钙 (Ca₃ (PO₄)₂)、石英 (SiO₂) 和萤石 (CaF₂)。Ca (HCO₃)₂溶于水产生Ca²⁺，与磷石膏溶解产生的PO₄³⁻和F⁻生成了不溶性的Ca₃ (PO₄)₂和CaF₂沉淀，从而降低磷石膏的污染物浸出浓度。

三、结论

CaCl₂与Ca (HCO₃)₂都能固定磷石膏中可溶氟磷，其中Ca (HCO₃)₂对游离磷及氟离子固定效果较好。Ca (HCO₃)₂掺入量为2%时，水溶性氟的稳定化率达到最大值74.57%；各掺量下对可溶磷固定率在80%左右，且处理后浸出液呈中性。可溶钙盐可以有效固定磷石膏中游离磷及氟离子主要是因为与磷石膏中的PO₄³⁻和F⁻发生反应生成难溶性的磷酸钙 (Ca₃ (PO₄)₂)、萤石 (CaF₂)