

◆研究开发与生态设计◆

柠檬酸协同表面活性剂去除磷石膏中磷氟杂质

胡强卫^{1,2,3}, 夏举佩^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 云南 昆明 650500;
3. 云南省高校磷化工重点实验室, 云南 昆明 650500)

[摘要] 磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的固体废弃物, 磷石膏中可溶性磷氟限制了磷石膏在建筑行业的应用。通过柠檬酸协同表面活性剂分步去除磷石膏中磷氟杂质, 对柠檬酸浓度、表面活性剂种类及工艺流程进行优化, 采用激光粒度分析仪、zeta电位仪、扫描电镜-能谱仪 (SEM-EDS) 对净化前后磷石膏进行微观表征, 探究磷石膏在柠檬酸净化和表面活性剂净化过程的除杂机制。研究表明: 在柠檬酸质量分数为3%、以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为阳离子表面活性剂时, 磷石膏中磷氟杂质的去除率最高, 可溶磷去除率可达98.00%, 可溶氟去除率可达98.73%, 满足井下填充材料及二水磷石膏露天填充材料渗滤液中对P、F及pH的控制要求。

[关键词] 磷石膏; 可溶性磷氟; 新工艺; 柠檬酸; 表面活性剂

[中图分类号] X781 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0009-10

Citric acid synergizes with surfactants to remove phosphorus and fluorine impurities from phosphogypsum

HU Qiangwei^{1,2,3}, XIA Jupei^{1,2,3}

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Key Laboratory of Energy Conservation and New Materials in Phosphorus Chemical Industry in Yunnan Province, Kunming 650500, China; 3. Key Laboratory of Phosphorus Chemical Industry in Yunnan Universities, Kunming 650500, China)

Abstract: Phosphogypsum is a solid waste produced in the production process of phosphoric acid, the soluble phosphorus and fluorine in phosphogypsum limit the application of phosphogypsum in the construction industry. Citric acid synergizes with surfactant method is used to remove phosphorus and fluorine impurities from phosphogypsum in a step-by-step manner, the dosage of citric acid, the type of surfactant and the process flow are optimized, and the laser particle size analyzer meter, zeta potential meter and SEM-EDS are used to characterize phosphogypsum before and after purification, and the impurity removal mechanisms of phosphogypsum in the process of citric acid purification and surfactant purification are explored. The results show that when the mass fraction of citric acid is 3% and CTAB is used as the cationic surfactant, the removal rate of phosphorus and fluorine impurities in phosphogypsum are the highest, the removal rate of soluble phosphorus can reach 98.00%, and the removal rate of soluble fluorine can reach 98.73%, meeting the requirements for phosphorus, fluorine and pH in leachate of phosphogypsum underground and open air filling materials.

Key words: phosphogypsum; soluble phosphorus and fluorine; new process; citric acid; surfactants

磷石膏是湿法磷酸生产中产生的固体废弃物, 每生产磷酸1 t, 产生磷石膏固体废弃物4~5 t^[1-2]。目前我国每年磷石膏产生量约为7 500万 t, 年利用率约为45%, 累计库存约为8.3亿 t^[3-4]。磷石膏大量堆积造成土地资源的浪费, 同时磷石膏中的磷氟杂质等有害物质随着雨水渗入土壤, 污染地下水源。因此, 有效处理磷石膏对保护生态环境具有重要意义。

磷石膏中磷氟杂质主要以可溶盐和难溶盐的形式存在, 可溶盐对磷石膏制品性能的影响远大于难

溶盐^[5-8]。由于磷石膏中的磷氟杂质影响了其资源化再利用, 因此在工业化生产中常常需要对其进行预处理。预处理可以有效去除磷石膏中大部分可溶性的磷酸盐、F⁻、有机物, 改善石膏制品的性能^[2]。

[收稿日期] 2025-02-07

[作者简介] 胡强卫(1999-), 男, 安徽淮南人, 在读硕士研究生, 研究方向为固体废弃物资源化利用与安全处置。

[通信作者] 夏举佩, 教授, 硕士生导师, 研究方向为固体废弃物资源化利用与安全处置。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(22068019)

常见的预处理工艺包括水洗法、石灰中和法、浮选法、酸浸法等。水洗法对磷石膏中可溶性的磷酸盐、F⁻、有机物有较高去除率^[9]。白有仙等^[10]利用水循环方法去除磷石膏中可溶性的磷酸盐，经过多次水洗后可溶性磷酸盐质量分数降低至0.1%，且能有效回收磷元素。罗栋源等^[11]研究了不同种类吸附材料对磷石膏水洗液中可溶性的磷酸盐、F⁻、有机物的吸附，吸附后水洗液中P、F杂质浓度达到排放要求。水洗法虽然能去除磷石膏中大部分可溶性杂质，但水耗较高，易造成二次污染。石灰中和法：由于磷石膏通常呈强酸性，加入石灰后，可有效调节其pH，并与磷石膏中的可溶性磷酸盐、F⁻反应生成磷酸钙、氟化钙沉淀，降低磷石膏中可溶性磷酸盐、F⁻对石膏制品的影响^[12]。张利珍等^[13]采用石膏调浆-石灰-母液循环处理技术对磷石膏中可溶性的磷酸盐、F⁻进行固化，固化后可溶P、F的脱除率可达74.95%和76.20%；王莹等^[14]在生石灰掺量为8%、陈化时间为24 h的工艺条件下，磷石膏中可溶性磷酸盐去除率接近100%，但F⁻去除率仅为70.45%；RUSCH等^[15]以粉煤灰、石灰固化磷石膏中的可溶性磷酸盐、F⁻，从而提高磷石膏制品的产品性能。石灰中和法工艺较为简单，且无二次污染，但不能消除磷石膏中有机物杂质对磷石膏制品性能的影响。浮选法：将磷石膏与水按一定的比例置于浮选装置中，通过搅拌、静置、过滤，可去除磷石膏混合液体系中的上层有机物。王进明等^[16]通过正反浮选法对磷石膏进行除杂，除杂后磷石膏纯度和白度均有明显提高，同时降低了可溶性磷酸盐、F⁻含量。浮选法中

使用的水可以循环利用，但浮选处理液会对设备造成腐蚀，极大增加了工艺成本。酸浸法：酸溶液与磷石膏中难溶性杂质和晶格中杂质发生反应使其转变为可溶性杂质，酸浸法实现对磷石膏的净化，得到高纯度的磷石膏。MASHIFANAT等^[17]探究了柠檬酸的浓度、搅拌转速、酸浸温度对除杂效果的影响，在最佳工艺条件下，可有效去除磷石膏中磷氟杂质。SINGH^[18]发现柠檬酸会与磷石膏中难溶杂质发生反应使其转化为可溶性的磷氟杂质。目前，针对磷石膏中磷氟杂质的除杂工艺可在一定程度上去除其中的杂质，但关于彻底去除原状磷石膏中磷氟杂质的研究还很少，极大地制约了磷石膏工业化大规模应用。而在一定工艺条件下，表面活性剂也可去除磷石膏中磷氟杂质^[19-20]。因此研究磷石膏净化体系中掺入表面活性剂实现磷氟杂质去除，具有一定的实际意义。

本研究以原状磷石膏为原材料，采用柠檬酸酸洗解决磷氟杂质在磷石膏晶间夹带和构溶性问题，表面活性剂处理解决磷石膏晶体表面磷氟吸附问题。通过激光粒度分析仪、zeta电位仪、SEM-EDS对净化前后磷石膏进行微观表征，探究柠檬酸和表面活性剂对磷石膏中磷氟杂质净化过程的除杂机制、设计一种柠檬酸协同表面活性剂处理磷石膏新工艺，为后续磷石膏资源化再利用提供有力保障。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

磷石膏 (PG)，取自云南某化工股份有限公司，化学成分见表1，X射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析结果如图1所示。

表1 原料磷石膏化学组成

Table 1 Chemical composition of PG

<i>w</i> (CaO)	<i>w</i> (SO ₃)	<i>w</i> (SiO ₂)	<i>w</i> (Fe ₂ O ₃)	<i>w</i> (Al ₂ O ₃)	<i>w</i> (MgO)	<i>w</i> (TiO ₂)	<i>w</i> (总磷)	<i>w</i> (总F)	<i>w</i> (结晶水)
28.82	37.87	12.05	0.38	0.67	0.22	0.07	0.79	0.13	19.00

注:总磷以P₂O₅计,下同。

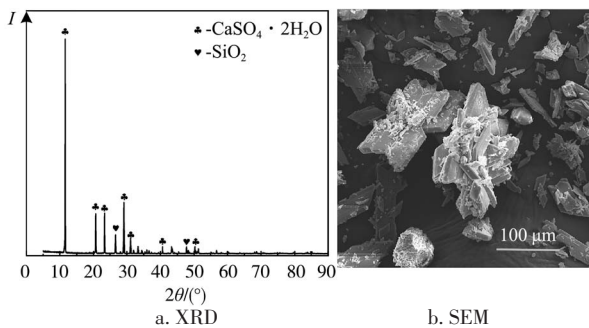


图1 原状磷石膏的表征

Fig. 1 Characterization of undisturbed PG

磷石膏主要成分为CaSO₄·2H₂O。扫描电镜所示原状磷石膏呈不均匀片状结构分布，存在块状堆积物。

化学试剂：柠檬酸 (CA，分析纯)，采购于上海皓鸿生物医药科技有限公司；表面活性剂 (分析纯)，采购于山东科源生化有限公司，主要类型为十二烷基磺酸钠 (SDS)、十二烷基硫酸钠 (AOS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC)、十六聚乙二醇 (PEG)、蔗糖脂肪酸酯 (SE)。

1.2 实验方法及设计方案

在液固质量比为1:1的条件下,称取适量磷石膏与不同浓度的柠檬酸溶液混合加入三颈烧瓶中,设置搅拌转速为300 r/min,在水浴锅中50℃恒温搅拌反应1 h;经抽滤后,用去离子水洗涤3次;最后分析滤饼中可溶性磷(以P₂O₅计)氟含量。本实验由实验 I、实验 II、实验 III 共 16 组小实验组成,具体方案如表 2 所示。其中实验 I (A0~A5) 探究柠檬酸浓度对磷石膏中可溶性磷氟杂质迁移的影响,实验 II (B0~B6) 以实验 I 中最佳条件下处理后的磷石膏为原料探究不同种类表面活性剂对磷石膏晶体表面磷氟杂质迁移规律,实验 III (C1~C3) 将最佳的表面活性剂与柠檬酸进行复配,以期得到较好的协同作用。

表 2 实验设计方案

试验组	编号	添加物	添加物质量分数/%
I	A0	无	0
	A1	柠檬酸	1
	A2	柠檬酸	2
	A3	柠檬酸	3
	A4	柠檬酸	4
	A5	柠檬酸	5
II	B0	柠檬酸	实验 I 中最佳
	B1	十二烷基磺酸钠	0.1
	B2	十二烷基硫酸钠	0.1
	B3	十六烷基三甲基溴化铵	0.1
	B4	十六烷基三甲基氯化铵	0.1
	B5	聚乙二醇	0.1
	B6	蔗糖脂肪酸酯	0.1
III	C1	柠檬酸+表面活性剂 ^①	实验 I、II 中最佳
	C2	柠檬酸→表面活性剂 ^②	实验 I、II 中最佳
	C3	表面活性剂→柠檬酸 ^③	实验 I、II 中最佳

注:①柠檬酸与表面活性剂复配后一步法净化;②先用柠檬酸净化,再用表面活性剂净化;③先用表面活性剂净化,再用柠檬酸净化。

1.3 测试方法

磷、氟含量采用 JC/T 2073—2011 《磷石膏中

磷、氟的测定方法》中磷钒钼黄双波长光度法和氟离子电极电位法测定。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, USA) 对未处理的磷石膏进行分析,光斑大小为 400 μm,工作电压 12 kV,灯丝电流 6 mA;全谱扫描通能为 150 eV,步长 1 eV;窄谱扫描通能为 50 eV,步长 0.1 eV。采用扫描电镜 (SEM, KH-7700, 日本 Hirox 有限公司) 对处理前后磷石膏粉末进行晶体形貌分析。采用 zeta 电位仪 (NanoBrook Omni 型 zeta 电位及粒度分析仪, Brookhaven Instruments Corporation, USA) 对净化前后磷石膏表面电位变化进行测试。采用激光粒度分析仪 (马尔文 3000) 对净化前后磷石膏的粒度分布进行检测。

2 结果与讨论

2.1 磷、氟杂质分析

原状磷石膏中磷杂质主要以可溶磷、共晶磷和难溶磷形式存在,氟杂质以可溶氟和难溶氟形式存在,分析结果如表 3 所示。

表 3 原状磷石膏中磷、氟质量分数

undisturbed PG							%
w(总磷) ^①	w(可溶磷) ^①	w(共晶磷) ^①	w(难溶磷) ^①	w(总氟)	w(可溶氟)	w(难溶氟)	
0.79	0.30	0.32	0.17	0.13	0.079	0.051	

注:①以 P₂O₅ 计,下同。

图 2 为原状磷石膏中磷、氟杂质 XPS 分析结果,其中磷石膏中 P 的 2p 分峰主要可分出 4 个峰,134.8 eV 附近为可溶性的磷酸盐类峰,主要为 H₃PO₄、H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻; 134.1 eV 附近为构溶性盐类的分峰,为 Ca(H₂PO₄)₂; 133.7 eV 附近为共晶磷分峰,主要为 CaHPO₄·2H₂O, 存在于磷石膏晶体内部; 132.8 eV 附近主要为难溶性盐类的分峰^[3,9,21-22],可表示为 Ca₃(PO₄)₂。磷石膏中 F 的 1s 分峰主要可

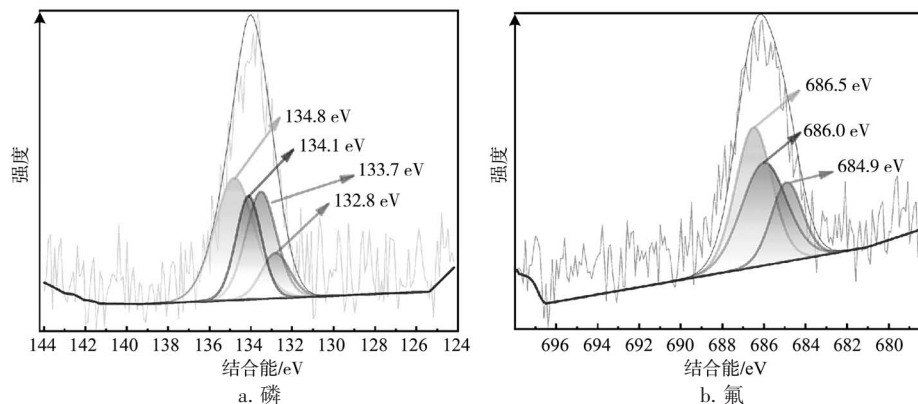


图 2 原状磷石膏中磷、氟的 XPS 分析

Fig. 2 XPS analysis of phosphorus and fluorine in undisturbed PG

分出3个峰, 686.5 eV附近为F⁻的分峰; 686.0 eV附近为Na₂SiF₆、K₂SiF₆的分峰; 684.9 eV附近为CaF₂^[23-24]的分峰。

2.2 柠檬酸对可溶性磷氟去除机制研究

2.2.1 柠檬酸浓度与磷石膏中残余可溶性磷氟关系

磷石膏中磷酸盐杂质可与柠檬酸水溶液生成水溶性磷酸盐, 而氟杂质主要生成水溶性氟化物等。在50℃下, 磷石膏中的可溶性磷氟有较好的溶出效果^[25]。图3为不同柠檬酸水溶液浓度下, 磷石膏残余可溶性磷、氟杂质情况。

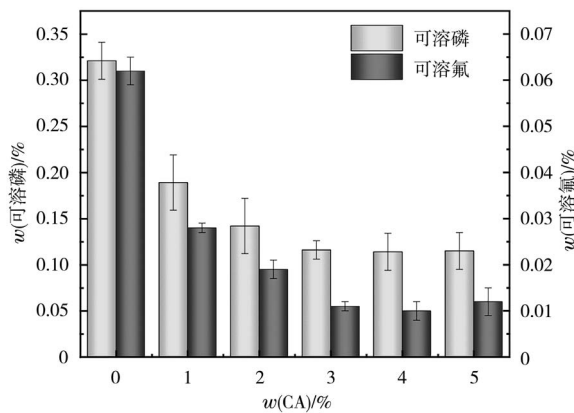


图3 柠檬酸浓度对磷石膏可溶性磷、氟的影响

Fig. 3 Effect of citric acid concentration on content of soluble phosphorus and fluorine in PG

随着掺入柠檬酸浓度增加, 磷石膏中磷氟杂质逐渐转移至处理液中, 且随着掺入柠檬酸浓度增加, 磷石膏中磷氟杂质质量也在逐步减少。出现这一现象的原因为磷氟杂质在处理液的溶解度随着柠檬

酸浓度的增加而增加^[18]。当掺入柠檬酸质量分数为3%时, 磷石膏中的磷氟转移逐渐达到平衡, 磷石膏中w(可溶磷)为0.116%, w(可溶氟)为0.011%。柠檬酸质量分数4%时, 磷石膏中残存w(可溶磷)为0.114%, w(可溶氟)为0.010%, 两者相比, 可溶磷去除率仅提升0.63%, 可溶氟去除率仅变化1.25%, 变化不大。表明当柠檬酸质量分数增加到一定值时, 进一步增加柠檬酸的质量分数不能洗出更多的磷氟杂质, 因此柠檬酸的最佳质量分数为3%。

2.2.2 柠檬酸净化磷石膏微观分析及机制研究

图4为原状磷石膏和在不同柠檬酸浓度下反应后磷石膏的粒度分析结果。原状磷石膏和反应后的磷石膏粒径总体上均集中在10~110μm。但原状磷石膏中有d₁₀为9.24μm, d₅₀为39.17μm, d₉₀为106.48μm; 而经柠檬酸处理后的磷石膏粒径均呈减小趋势, 且随着柠檬酸质量分数增加, 粒径持续减小。这说明磷石膏经柠檬酸处理后出现溶解-析出现象, 重新成核产生了部分小颗粒^[26]。

图5为柠檬酸处理前后的固相SEM-EDS分析结果。由图5可知, 原状磷石膏呈不均匀片状结构分布, 存在块状堆积物, 大量的微小颗粒附着在原状磷石膏晶体表面导致其晶体表面粗糙。经过质量分数3%的柠檬酸处理后的磷石膏中堆积状的磷石膏减少, 微观状态下磷石膏的粒径也有所减小, 与上文结论相印证。柠檬酸处理后的磷石膏呈平行四边形, 磷石膏晶体表面的杂质也有所减少, 但其表面仍有杂质附着。分别对图5a、5b中A点和B点

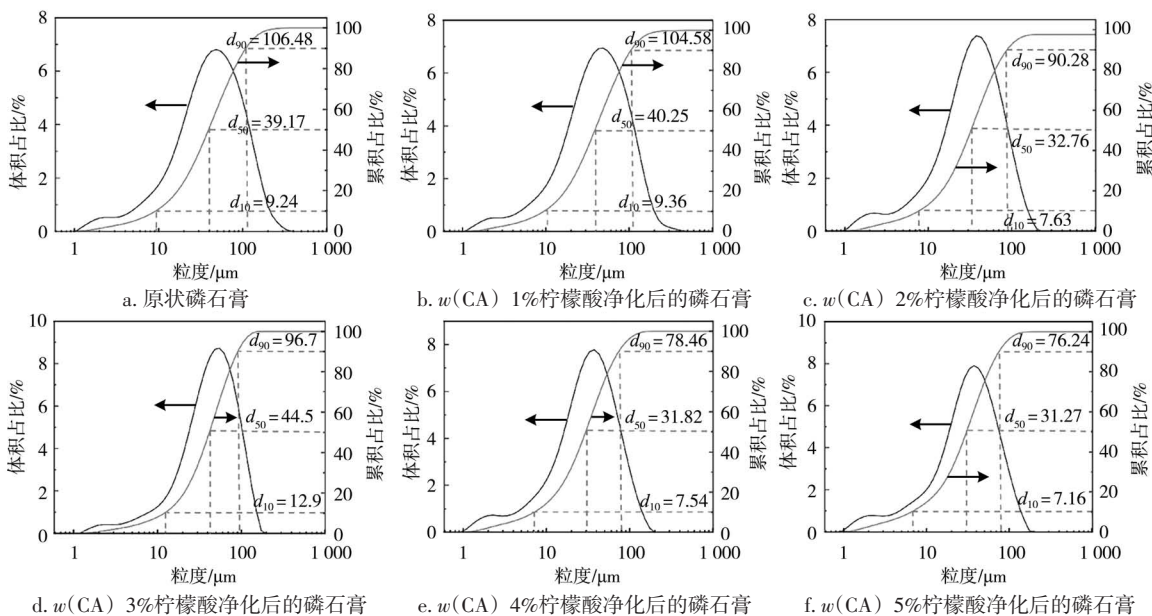


图4 柠檬酸浓度对磷石膏粒度分布的影响

Fig. 4 Effect of citric acid concentration on the particle size distribution of PG

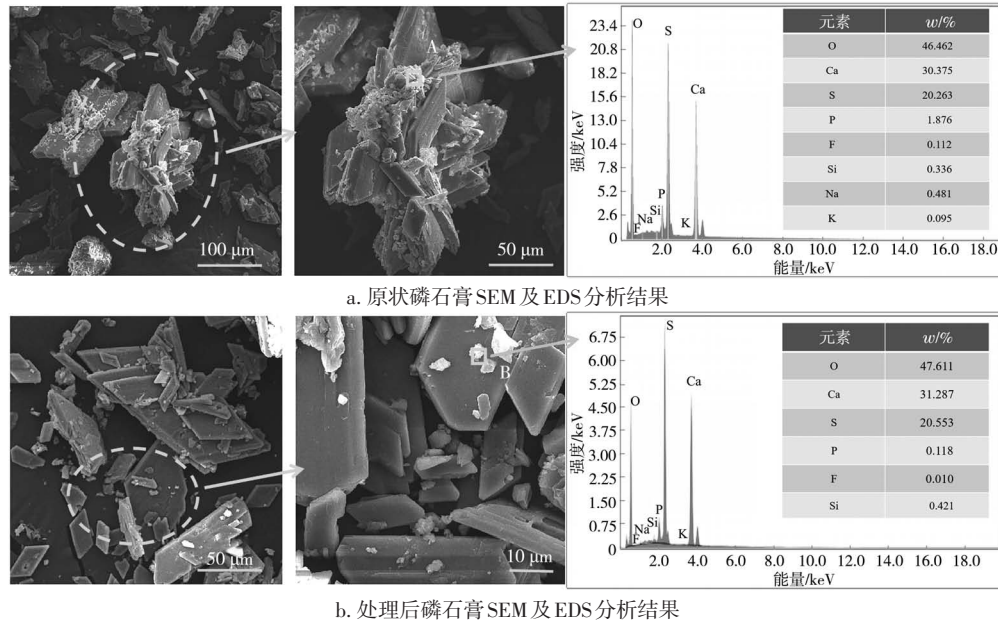


图5 柠檬酸处理前后磷石膏SEM及EDS分析结果

Fig. 5 SEM and EDS results of PG before and after citric acid treatment

进行EDS图谱检测，原状磷石膏中的 $w(P)$ 为1.876%， $w(F)$ 为0.112%，柠檬酸处理后的磷石膏杂质明显降低，其中 $w(P)$ 为0.118%， $w(氟)$ 为0.010%，未除尽的磷氟杂质主要存在于磷石膏晶体表面。研究表明，柠檬酸酸洗可以有效去除磷

石膏中的磷氟杂质，其中洗去的磷氟杂质主要为磷石膏晶体堆砌中和晶体表面的部分杂质。

在柠檬酸处理液中，柠檬酸根、磷酸盐的种类与溶液中的pH有关，图6显示了不同pH下柠檬酸根和磷酸盐种类的分布和比例^[27-28]，柠檬酸质

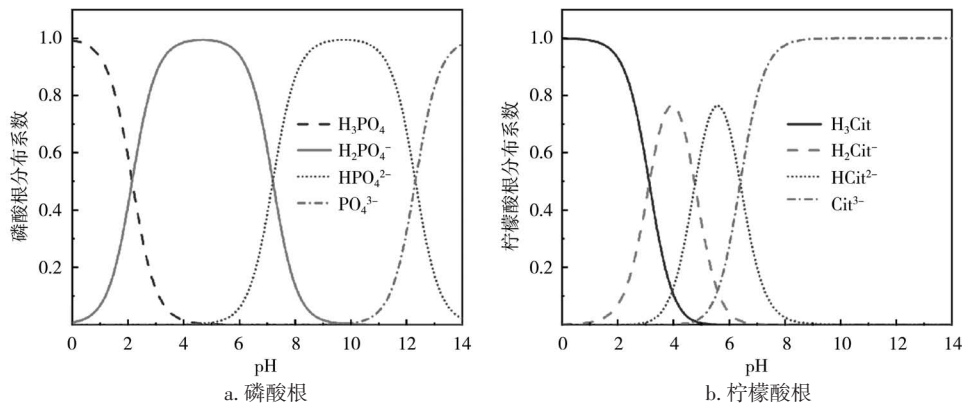


图6 磷酸根离子和柠檬酸根离子各组分的分布系数和pH的关系

Fig. 6 Relationship between pH and distribution coefficient of each component

量分数为1%~5%时，溶液的pH在2~3。磷石膏中磷氟净化过程的机制如图7所示，在柠檬酸处理过程中，磷石膏发生溶解-析出，一方面柠檬酸与磷石膏溶解后释放出的磷酸根分步发生反应，抑制了磷酸根进入硫酸钙晶体中；另一方面，通过柠檬酸处理可以将枸溶磷转化成可溶磷进入处理液中，反应方程式见式(1)至(5)^[18, 29-30]。柠檬酸质量分数增加，在影响矿物溶解度的基础上对石膏物相转化产生复杂的作用，堆积在一起的磷石膏晶体会重新溶解-析出，形成

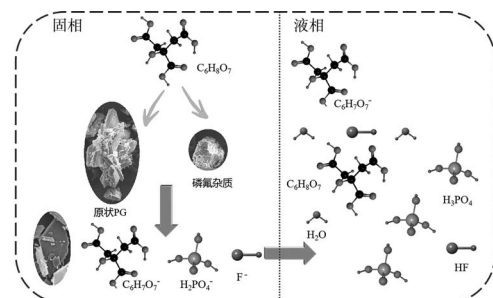
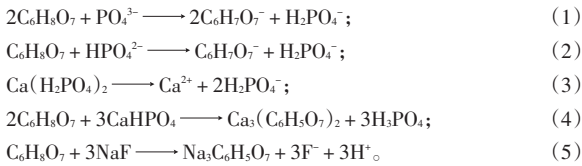


图7 柠檬酸脱除磷石膏中磷氟杂质机制

Fig. 7 Mechanism of removal of phosphorus and fluorine from PG by citric acid

较小的平行四边形的磷石膏晶体，释放出晶体间的磷氟杂质与柠檬酸发生反应，并余留有大量的二水硫酸钙晶体，但晶体上仍有部分磷氟杂质未完全去除。



2.3 表面活性剂对可溶性磷氟去除机制研究

2.3.1 表面活性剂种类对磷石膏晶体表面磷氟去除影响

经过柠檬酸酸洗后的磷石膏，其磷氟杂质得到有效去除，但仍有部分磷氟杂质吸附在磷石膏晶体表面。表面活性剂可以很好地降低晶体表面张力，为了选择一种较好的表面活性剂，在柠檬酸除杂后的磷石膏体系中掺入市面上常见的表面活性剂，以期确认最佳的表面活性剂。采用不同类型表面活性剂对柠檬酸除杂后的磷石膏进行再一次净化后，磷

石膏中残余的可溶性磷氟杂质含量见图8。

柠檬酸洗涤可以有效去除磷石膏中的可溶磷和可溶氟，第二次柠檬酸酸洗后， $w(\text{可溶磷})$ 为0.086%， $w(\text{可溶氟})$ 为0.007%，相较于第一次柠檬酸酸洗，可溶磷、可溶氟去除率仅提升6.25%、5.06%，效果并不明显，磷石膏晶体表面吸附的磷氟未能得到有效去除。添加表面活性剂可有效去除柠檬酸酸洗后磷石膏中的可溶性磷氟杂质，去除效果为阳离子型 > 非离子型 > 阴离子型，阳离子型的CTAB效果最好，处理后磷石膏 $w(\text{可溶磷})$ 为0.006%， $w(\text{可溶氟})$ 为0.001%。因此，在表面活性剂去除磷石膏磷氟杂质过程中，阳离子型的CTAB能够有效去除磷石膏中的磷氟杂质。

表面活性剂处理可以使磷石膏晶体表面吸附的磷氟更加容易洗去，去除效果为阳离子型 > 非离子型 > 阴离子型，阳离子型的表面活性剂效果最好，可能是因其与晶体表面磷氟产生的阴阳离子相互作用。

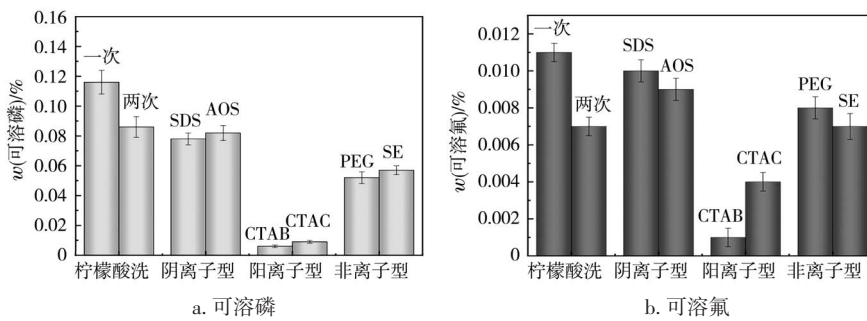


图8 表面活性剂种类对磷石膏中可溶性磷氟的影响

Fig. 8 Effect of surfactant type on soluble phosphorus and fluorine of PG

2.3.2 表面活性剂净化磷石膏微观分析及机制研究

由于磷石膏中含有磷酸盐等杂质，其固体颗粒带有负电荷^[31]。采用zeta电位仪分析原状磷石膏及不同方式净化后磷石膏的电位变化，结果如图9所示。由图9可知，原状磷石膏的电位值为-8.4 mV，这表明磷石膏晶体表面附着大量的阴离子基团。经过酸浸后，磷石膏的电位变化并不太明显，仍然呈负值，表明在酸浸后，去除的磷氟杂质主要为磷石膏中单独物相和晶体间的堆砌，磷石膏晶体表面的磷氟杂质并没有得到有效去除。在酸浸的基础上再对磷石膏进行表面活性剂处理，磷石膏溶解-析出，在析出过程中表面活性剂降低了晶体表面张力，有利于磷石膏晶体表面的磷氟杂质去除，表面活性剂处理后的磷石膏电位值得到大幅度变化，其中以CTAB、CTAC 2种阳离子型表面活性剂效果最为明显，处理后磷石膏表面电位值分别

为+4.5 mV、+4.2 mV。在表面活性剂处理过程中，一方面通过降低晶体表面的张力来去除磷石膏表面的杂质，另一方面通过头基上的电荷类型与晶体表面杂质的静电相互作用去除杂质。

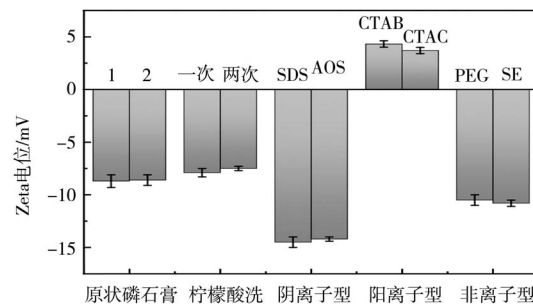


图9 不同表面活性剂种类对磷石膏表面电位的影响

Fig. 9 Effects of different surfactant species on potential of PG

采用SEM-EDS对实验II中B0、B1、B3、B5净化后的磷石膏进行分析，结果如图10所示。二次

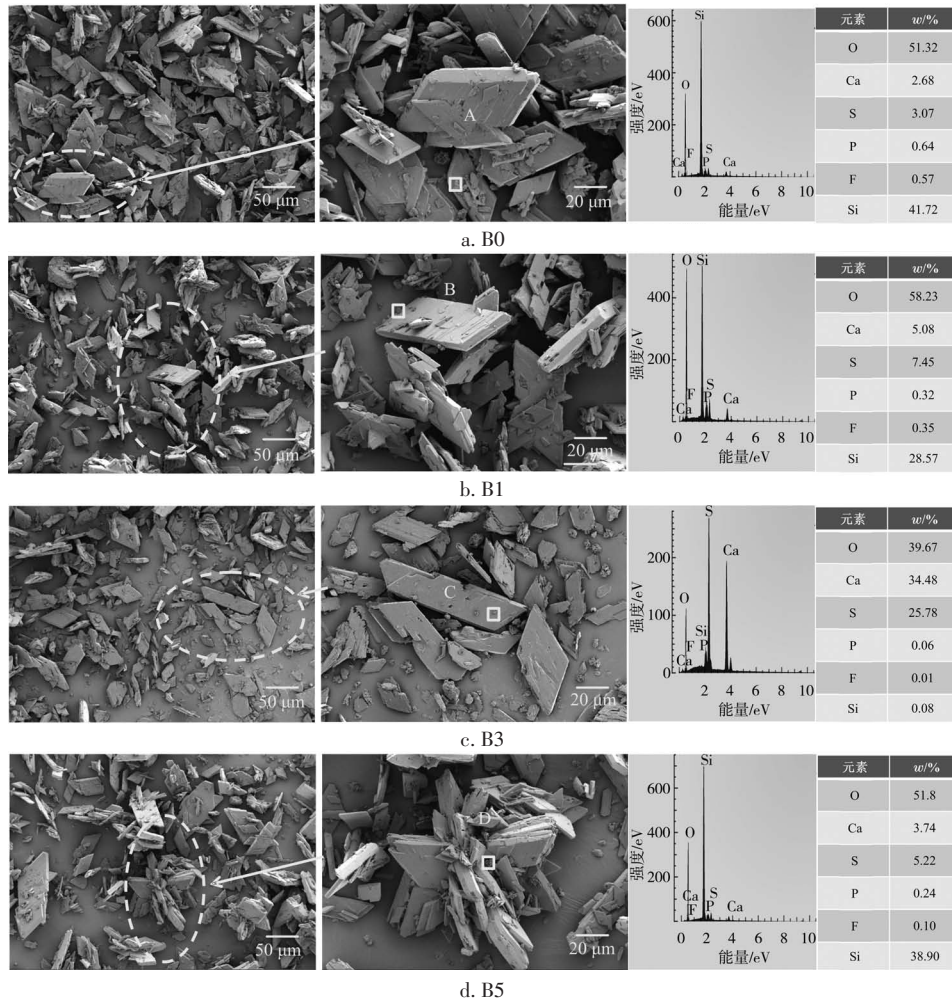


图10 不同表面活性剂处理后磷石膏SEM及EDS分析结果

Fig. 10 SEM and EDS results of PG after treatment with different surfactants

酸浸后磷石膏相较于一次酸浸后磷石膏出现更多的碎片状晶体附着于大块磷石膏晶体表面（见图10a.），晶体表面的杂质仍然存在，未得到有效去除。经过表面活性剂处理后的磷石膏，原先分散均匀的磷石膏晶体出现了团聚现象，其中以非离子型表面活性剂处理后的磷石膏最为明显，阳离子型和阴离子型表面活性剂也出现了少量的团聚现象，微观状态下磷石膏的粒径有所增加。表面活性剂处理后的磷石膏主要呈平行四边形状，晶体出现了不同程度的团聚现象，磷石膏晶体表面的杂质得到了大量去除，其中以阳离子型CTAB效果最为明显。此外分别对图10中的A点、B点、C点和D点分别进行EDS能谱分析，二次酸浸后磷石膏晶体表面上的硅杂质主要为SiO₂，w(P)为0.64%，w(F)为0.57%；经表面活性剂处理后的磷石膏，晶体表面上的杂质得到大幅度去除，其中阳离子型CTAB处理后的磷石膏杂质明显降低，其中w(P)为0.06%，w(F)为0.01%。实验结果表明，表面活性剂处理

可以有效洗去磷石膏晶体表面上的磷氟杂质，阳离子型CTAB效果最为明显。

通过上述研究结果，认为在表面活性剂净化磷石膏过程中，表面活性剂分子对磷石膏中磷氟杂质的去除存在以下几个方面影响，如图11所示。在柠檬酸第一次净化磷石膏后，磷石膏中的磷氟杂质得到有效去除，但其晶体表面的杂质仍然存在，再进行二次柠檬酸净化未得到很好的去除。在第二次净化过程中采用表面活性剂净化，表面活性剂降低了晶体的表面张力，在净化过程中，表面张力降低更易于杂质逃脱晶体的束缚；表面活性剂根据头基的电荷类型，分为阴离子型、阳离子型和非离子型，游离的表面活性剂分子会聚集在一起形成胶束，通过静电相互作用对磷石膏晶体表面的磷氟杂质有一点的相互作用力。在表面活性剂净化过程中，磷氟杂质的去除效果为阳离子型 > 非离子型 > 阴离子型，其中在阳离子型表面活性剂中，因为CTAB的头基电荷相对较多同时具有良好的表面活

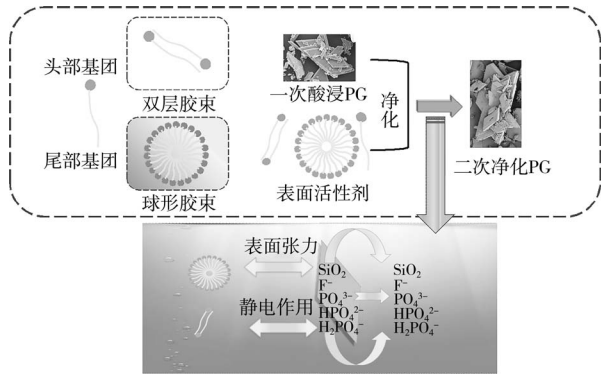


图 11 表面活性剂净化磷石膏中磷氟杂质机制

Fig. 11 Mechanism of surfactant removing phosphorus and fluorine from PG

性和胶束形成能力，去除效果最为明显。CTAB 去除磷石膏晶体表面磷氟杂质的原理是：CTAB 首先吸附在磷石膏晶体表面上，并与磷氟杂质进行络合，通过降低表面张力来改变磷石膏晶体的表面性质，削弱磷氟杂质与磷石膏晶体的分子间范德华力，促进其与晶体表面分离，随着净化过程中溶液环境的流动，磷氟杂质脱离晶体表面并与 CTAB 中的胶束结合，随即一起脱离晶体表面。

2.4 柠檬酸协同表面活性剂净化过程中磷氟变化及微观分析

柠檬酸和表面活性剂均能净化磷石膏中的磷氟杂质，为优化净化工艺步骤，开展柠檬酸复配表面

活性剂一步法净化原状磷石膏（实验 III-C1），及对比柠檬酸协同表面活性剂两步法净化磷石膏的顺序实验（实验 III-C2、C3），对实验 III 中净化后的磷石膏进行可溶性磷氟杂质分析及 SEM-EDS 检测，结果如图 12、13 所示。柠檬酸协同表面活性剂一步法净化，可溶性磷氟杂质去除效果并不明显，远不如柠檬酸一次净化，在一步法净化过程中，柠檬酸和表面活性剂可能发生反应降低了有效成分；在两步法净化过程中，先用柠檬酸净化，再采用表面活性剂净化，可溶性磷氟杂质去除效果最为明显。通过 EDS 图谱可以看出，在一步法净化过程中，磷氟杂质未得到有效去除，其杂质主要存在

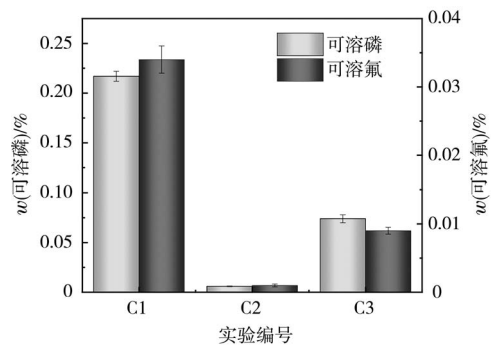


图 12 不同净化工艺流程对磷石膏可溶性磷氟的影响

Fig. 12 Effects of different purification process on content of soluble phosphorus and fluorine in PG

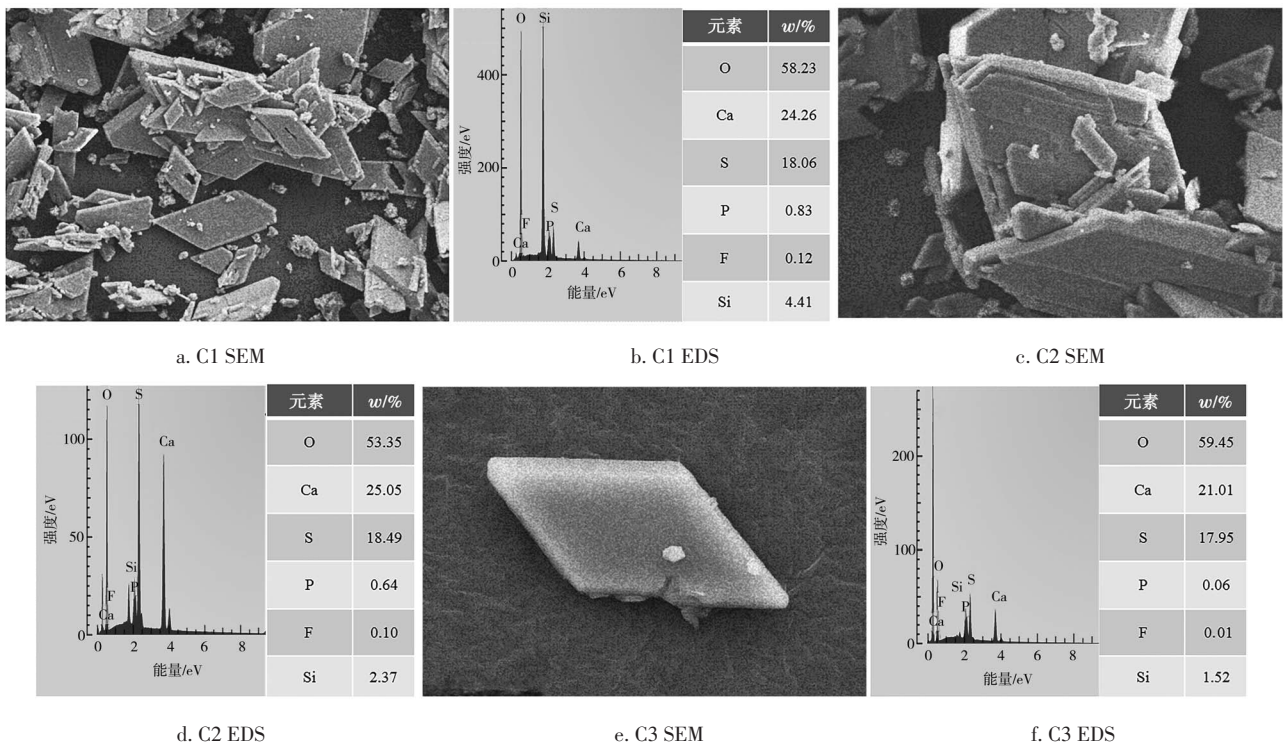


图 13 不同工艺流程下磷石膏 SEM 及 EDS 能谱

Fig. 13 SEM and EDS spectrum of PG under different process flow

于晶体间隙和晶体表面上；两步法净化过程中，先进行表面活性剂净化再进行柠檬酸净化，磷氟杂质在晶体表面和晶体间隙中仍有分布，在表面活性剂净化过程中，可能是磷石膏中磷氟杂质过多，影响了表面活性剂对晶体表面杂质的去除效果。当先采用柠檬酸净化除杂再进行表面活性剂除杂，磷石膏中的磷氟杂质得到有效去除，磷石膏中的 w (可溶磷)由0.30%降低至0.006%； w (可溶氟)由0.079%降低至0.001%。

2.5 净化后磷石膏中可溶性磷氟评价

将不同工艺条件下处理后的磷石膏再次用氧化钙调节pH，采用GB/T 32124—2024《磷石膏处理处置规范》中方法进行评价。对进化后磷石膏进行3次平行实验，取平均值，渗滤液指标如表4所示。未处理状态下的磷石膏中 w (可溶磷)为0.32%， w (可溶氟)为0.08%，其渗滤液中 ρ (P)、 ρ (F)分别为367.25 mg/L、84.75 mg/L，远远超过井下填充材料及二水磷石膏露天填充材料渗滤液控制指标(ρ (磷酸盐)(以P计) ≤ 0.5 mg/L, ρ (氟化物)(以F计) ≤ 10 mg/L, pH 6~9)。对不同工艺条件下净化磷石膏进行评价，在两步法净化过程中，先进行柠檬酸净化再进行表面活性剂CTAB净化后，磷石膏中的可溶性磷氟杂质得到大量去除，渗滤液中 ρ (P)为0.05 mg/L, ρ (F)为0.21 mg/L, pH为6.35，均满足井下填充材料及二水磷石膏露天填充材料渗滤液控制指标要求。

表4 不同工艺条件磷石膏渗滤液指标

Table 4 Index of PG leachate under different process

实验序号	磷石膏固体		渗滤液		pH
	w (可溶磷)/ %	w (可溶氟)/ %	ρ (P)/ (mg·L ⁻¹)	ρ (F)/ (mg·L ⁻¹)	
原样未处理 ^①	0.320	0.080	367.25	84.75	3.76
A0	0.215	0.065	214.18	72.73	6.85
A3	0.116	0.011	74.62	20.75	6.94
B0	0.086	0.007	42.73	15.46	6.44
C1	0.217	0.034	170.15	50.72	6.56
C2	0.006	0.001	0.05	0.21	7.35
C3	0.074	0.009	45.25	14.35	6.65

注:①不同批次磷石膏中磷、氟杂质含量不同,此表仅进行表中数据对比。

3 结论

在磷石膏净化杂质过程中，研究不同柠檬酸浓度、表面活性剂种类及其协同工艺对磷氟杂质迁移的影响，结论如下：

(1) 在柠檬酸净化磷石膏过程中，柠檬酸与磷

氟杂质相发生反应，同时随着柠檬酸质量分数增加，在影响矿物溶解度的基础上对石膏物相转化产生复杂的作用，堆积在一起的磷石膏晶体会重新溶解-重结晶，形成较小的平行四边形状的磷石膏晶体，释放出磷石膏晶体之间的磷氟杂质与柠檬酸发生反应，但晶体表面仍有部分磷氟杂质未完全去除。

(2) 表面活性剂通过表面张力和静电相互作用可以去除磷石膏晶体表面的杂质，其效果为阳离子型 > 非离子型 > 阴离子型，其中以CTAB效果最为明显。

(3) 通过对柠檬酸浓度、表面活性剂种类及协同作用进行优化，确定最佳除杂工艺：先采用3%的柠檬酸对磷石膏中单独磷氟杂质相及晶体间隙中的磷氟杂质进行去除；随后采用阳离子型表面活性剂CTAB净化去除磷石膏晶体表面的磷氟杂质。两步法除杂后，磷石膏中 w (可溶磷)由0.30%降低至0.006%， w (可溶氟)由0.079%降低至0.001%。

(4) 最佳工艺处理后的磷石膏满足井下填充材料及二水磷石膏露天填充材料渗滤液中对P、F、pH控制指标。

[参考文献]

- [1] LI X, LV X F, XIANG L. Review of the State of Impurity Occurrences and Impurity Removal Technology in Phosphogypsum [J]. Materials, 2023, 16(16): 5630.
- [2] 柏光山, 杨林, 曹建新, 等. 磷石膏预处理工艺对硫酸钙晶须性能影响的研究[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(12): 14-17. BAI G S, YANG L, CAO J X, et al. Study on effects of the pretreatment technology of phosphogypsum on performance of calcium sulfate whisker [J]. Industrial Minerals & Processing, 2011, 40(12): 14-17.
- [3] CAO W X, YI W, PENG J H, et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances [J]. Construction and Building Materials, 2022, 318: 126021.
- [4] CAO W X, YI W, PENG J H, et al. Recycling of phosphogypsum to prepare gypsum plaster: Effect of calcination temperature [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 45: 103511.
- [5] LI X B, ZHANG Q. Dehydration behaviour and impurity change of phosphogypsum during calcination [J]. Construction and Building Materials, 2021, 311: 125328.
- [6] XIANG J C, QIU J P, SONG Y Y, et al. Synergistic removal of phosphorus and fluorine impurities in phosphogypsum by enzyme-induced modified microbially induced carbonate precipitation method [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 324: 116300.
- [7] QI H H, MA B G, TAN H B, et al. Influence of fluoride ion on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 46: 103582.

- [8] CHEN Q S, SUN S Y, LIU Y K, et al. Immobilization and leaching characteristics of fluoride from phosphogypsum-based cemented paste backfill [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(9): 1440–1452.
- [9] BELLEFQIH H, BOURGIER V, BILAL E, et al. Effect of HPO_4^{2-} and brushite on gypsum reactivity and implications for utilization of phosphogypsum in plaster production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 451: 142013.
- [10] 白有仙, 庞世花, 朱云勤. 对磷石膏不同处理方法脱磷效果的实验研究[J]. *磷肥与复肥*, 2009, 24(3): 21–22.
BAI Y X, PANG S H, ZHU Y Q. Experimental study on the dephosphorization effects of phosphogypsum by different treatment processes [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2009, 24(3): 21–22.
- [11] 罗栋源, 吴海霞, 杨子杰, 等. 磷石膏水洗液中磷、氟、有机物的去除[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 129–137.
LUO D Y, WU H X, YANG Z J, et al. Removal of Phosphorus, Fluorine and Organic Matter from Phosphogypsum Washing Solution [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 129–137.
- [12] BUMANIS G, ZORICA J, BAJARE D, et al. Effect of water-binder ratio on properties of phosphogypsum binder [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 660(1): 012071.
- [13] 张利珍, 张永兴, 吴照洋, 等. 脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(4): 40–45.
ZHANG L Z, ZHANG Y X, WU Z Y, et al. Experimental study on removal of water-soluble phosphorus and water-soluble fluorine from phosphogypsum [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(4): 40–45.
- [14] 王莹, 王鹏起, 谭丹君, 等. 磷石膏的预处理及在建材中的应用[J]. *建设科技*, 2016(16): 164–166.
- [15] RUSCH K A, GUO T Z, SEALS R K. Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: assessment of the potential for marine applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 93(2): 167–186.
- [16] 王进明, 董发勤, 王肇嘉, 等. 磷石膏浮选增白净化新工艺研究[J]. *非金属矿*, 2019, 42(5): 1–5.
WANG J M, DONG F Q, WANG Z J, et al. Study on a New Technology of Phosphogypsum Whitening and Purification by Flotation [J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(5): 1–5.
- [17] MASHIFANA T, NTULI F, OKONTA F. Leaching kinetics on the removal of phosphorus from waste phosphogypsum by application of shrinking core model [J]. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(1): 1–6.
- [18] SINGH M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(7): 1033–1038.
- [19] ZHU G Y, YANG Y R, HE L, et al. Novel Synergistic Process of Impurities Extraction and Phosphogypsum Crystallization Control in Wet-Process Phosphoric Acid [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(31): 28122–28132.
- [20] SADRI F, KIM R, YANG Z, et al. The effect of calcium sulfate crystallization and the crystal modification on aqueous REE stability in Ca saturated REE–Ca– SO_4 – H_2O systems [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 182: 82–96.
- [21] CAO W X, YI W, PENG J H, et al. Upcycling of phosphogypsum as anhydrite plaster: The positive effect of soluble phosphorus impurities [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 372: 130824.
- [22] LI R, HE W L, DUAN J F, et al. Existing form and distribution of fluorine and phosphorus in phosphate rock acid-insoluble residue [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(5): 7758–7771.
- [23] 唐明珠, 王志英, 王云山, 等. EBSD–XPS法分析磷石膏中杂质物相[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(1): 136–140.
TANG M Z, WANG Z Y, WANG Y S, et al. Characterization of the Impurity Phases in Phosphogypsum by the EBSD–XPS Method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(1): 136–140.
- [24] 李绪, 朱干宇, 宫小康, 等. 胶磷矿中杂质赋存形式及酸解过程变化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(4): 1288–1293.
LI X, ZHU G Y, GONG X K, et al. Occurrence of the Impurities in Phosphorus Rock and the Research of Acidolysis Process [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(4): 1288–1293.
- [25] 杨敏. 磷石膏的溶解度研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(15): 62–63, 72.
YANG M. Study on Solubility of Phosphogypsum [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(15): 62–63, 72.
- [26] 夏桂英, 杨柳春, 袁治洽. 硫酸直接浸出磷石膏中稀土元素的研究[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(1): 107–113.
XIA G Y, YANG L C, YUAN Z Y. Study on direct leaching of rare earth elements from phosphogypsum with sulfuric acid [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(1): 107–113.
- [27] GASSER M S, ISMAIL Z H, ABU ELGOUD E M, et al. Process for lanthanides–Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120762.
- [28] GUAN Q J, ZHOU Y L, YU W J, et al. Efficient removal of impurities from phosphogypsum during preparation of α -hemihydrate gypsum [J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108203.
- [29] ZHOU Y N, SHI Y, ZHU Q Q. Control of Fluoride Pollution in Cemented Phosphogypsum Backfill by Citric Acid Pretreatment [J]. *Materials*, 2023, 16(19): 6493.
- [30] 黄照东, 张德明, 刘一锴, 等. 柠檬酸浸法预处理对磷石膏充填体性能的影响 [J]. *黄金科学技术*, 2020, 28(1): 97–104.
HUANG Z D, ZHANG D M, LIU Y K, et al. Effect of Citric Acid Immersing Pre-treated on the Performance of the Phosphogypsum Cemented Paste Backfill [J]. *Gold Science and Technology*, 2020, 28(1): 97–104.
- [31] CHEN S, CHEN J Z, HE X Y, et al. Micromicelle–mechanical coupling method for high–efficiency phosphorus removal and whiteness improvement of phosphogypsum [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 354: 129220.