

磷石膏氨法协同固碳工艺技术研究进展

郭国清¹, 卢文新¹, 黄子睿², 张志国¹, 张华丽², 王潇峰²

(1. 中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223; 2. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205)

[摘要] 在“十四五”时期大宗固废综合利用与“双碳”目标背景下, 磷石膏的资源化处理与化工企业二氧化碳的排放成为了相关部门关注的重点。磷石膏氨法协同固碳工艺以磷石膏、二氧化碳、氨水等为原料制备产物碳酸钙与硫酸铵, 在实现磷石膏资源化利用的同时进行固碳处理, 达到了“以废治废”的目的。介绍近年来磷石膏氨法协同固碳工艺技术的进展, 包括杂质影响、预处理、主反应条件、产物开发方面; 并在此基础上对该工艺未来的发展进行了展望。

[关键词] 磷石膏; 固碳; 资源化; 进展

[中图分类号] X789

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2025) 04-0095-05

Progress on carbon sequestration technology of phosphogypsum with ammonia process

GUO Guoqing¹, LU Wenxin¹, HUANG Zirui², ZHANG Zhiguo¹, ZHANG Huali², WANG Xiaofeng²

(1. Wuhuan Engineering Co., Ltd., Wuhan 430223, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Under the background of comprehensive utilization of bulk solid waste and “dual carbon” in the “14th Five-Year Plan” period, the resource treatment of phosphogypsum and carbon dioxide emission of chemical enterprises have become the focus of attention of relevant departments. Carbon sequestration technology of phosphogypsum with ammonia process uses phosphogypsum, carbon dioxide and ammonia water as raw materials to prepare calcium carbonate and ammonium sulfate, and achieves the purpose of “treat waste with waste” by carbon sequestration treatment while realizing the resource utilization of phosphogypsum. The research progress of phosphogypsum ammonia process carbon sequestration technology in recent years is introduced, including impurity influence, pretreatment, main reaction conditions, product development; And on this basis, the future development of this process is prospected.

Key words: phosphogypsum; carbon sequestration; recycling; process

0 引言

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的一种工业副产石膏。2023年我国磷石膏年产量约81 Mt, 资源化利用率55.6%^[1], 磷石膏的主要处理方式仍以堆存为主。面对日渐肿大的磷石膏问题, 相关部门出台了一系列的政策、法规鼓励企业等对磷石膏进行无害化处理, 拓展磷石膏资源化利用途径, 研发生产高附加值且绿色环保的产品。

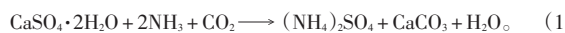
“十四五”时期是碳达峰的关键期、窗口期, 碳达峰、碳中和“1+N”政策体系构建的实施, 促使企业向绿色发展转型^[2-3]。在“双碳”目标下, 企业在通过引进清洁型技术装备和技术创新等方式向低碳化模式转型的同时, 亦可通过二氧化碳回收利用为自身松绑, 创新发展前景广阔。

磷石膏氨法协同固碳工艺是化工产业中对磷石

膏资源化利用的一种有效途径, 也是一种基于碳中和背景下化工行业可持续发展的路径探析, 达到了“以废治废”的目的。

1 研究进展

磷石膏氨法协同固碳工艺是以预处理后的磷石膏、氨水、二氧化碳为原料进行反应, 得到产物硫酸铵与碳酸钙, 其反应原理见式(1):



该反应为一个放热的复分解反应。

1.1 杂质影响

天然碳酸钙晶体成核可分为两个步骤: 一次成

[收稿日期] 2024-07-03; **[修回日期]** 2025-03-20

[作者简介] 郭国清(1967-), 男, 湖北武穴人, 正高级工程师, 研究方向为化学工艺与工程。

[通信作者] 张华丽(1982-), 女, 博士, 教授, 研究方向为固废资源化。

核和二次成核。一次成核是自发形成的，而二次成核是由于存在的杂质或者晶种诱发引起。磷石膏中含有氟化物、磷酸盐、金属离子等杂质（见图1），这些杂质不仅影响磷石膏氨法协同固碳工艺的

反应效率，还会对生成的碳酸钙产物的晶体结构、形貌和纯度产生显著影响。

相关学者就磷石膏中杂质对氨法协同固碳反应的影响展开了大量研究，主要研究结果如下。

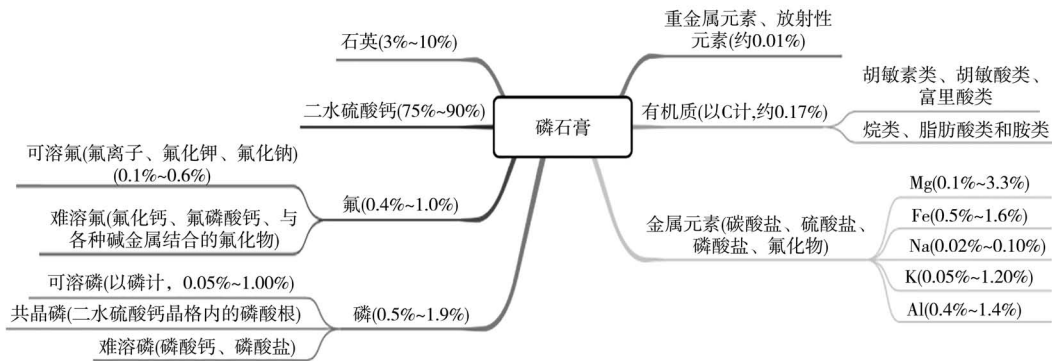


图1 磷石膏中各组分含量及主要存在形式

Fig. 1 Content and main forms of each component in phosphogypsum

1.1.1 磷酸盐的影响

鲁厚芳等^[4]使用天然石膏作为原料，通过添加不同量的水溶性P₂O₅进行实验，研究表明：不含水溶性P₂O₅的体系中，石膏碳酸铵转化反应速率较快，硫酸根转化率随时间延长而提高，滤液体积增加，滤饼较薄、较干，过滤容易。而含有水溶性P₂O₅时，硫酸根转化率降低，滤饼开裂，水含量增加，滤液体积减小，洗涤困难。XRD结果显示，水溶性P₂O₅的存在降低了碳酸钙由球霏石型向方解石型转变的速率，且随着P₂O₅含量的增加，方解石型碳酸钙的比例减小，直至完全不出现方解石型碳酸钙。

彭雨惠^[5]的研究结果显示：磷石膏中存在的磷酸盐杂质会与氨水中的OH⁻反应，从而降低碳酸根离子浓度，进而使得硫酸钙溶解出的钙离子与碳酸根的结合困难，降低硫酸钙的转化率。并且由SEM表征可以看出磷酸根杂质会吸附在碳酸钙表面，产物发生明显的聚集现象，促进碳酸钙向球霏石型转变。

1.1.2 氟化物的影响

鲁厚芳等^[6]使用天然石膏作为原料，通过添加不同量的F⁻进行实验，研究表明：随着F⁻含量的增加，硫酸根的转化率先增加后减少，当w(F⁻)为0.50%时，硫酸根转化率达到最大值，XRD结果显示F⁻能促进碳酸钙从球霏石型向方解石型的转变。

丁光月等^[7]的研究显示：当加入杂质F⁻的质量分数小于1%时，F⁻促进了硫酸根的转化；但当

F⁻质量分数进一步增加时，硫酸根的转化率反而会降低；由SEM表征结果可以看出，F⁻会破坏产物碳酸钙的晶体形貌，使碳酸钙晶体颗粒变为细碎的无定形混合物。

1.1.3 金属离子的影响

阮思雨^[8]使用天然石膏作为原料，通过添加不同量的氯化镁与氧化铁进行实验，研究表明：镁离子杂质的加入会降低硫酸根转化率与碳酸钙纯度，在镁离子含量较低时，碳酸钙为方解石型与球霏石型共存，随着镁离子浓度进一步增加，XRD结果显示产物碳酸钙中的方解石型衍射峰强度逐渐降低，这表明镁离子会诱导产物向球霏石型转变。铁离子杂质对硫酸根转化率的影响与镁离子相似，但在碳酸钙晶体形貌方面，XRD结果显示铁离子浓度增加会使得产物向文石型发展，形成细密的棒状或针状的碳酸钙颗粒。

1.2 预处理

由1.1节可知，磷石膏中杂质是影响氨法协同固碳反应的一个不利因素，磷石膏预处理目的即在磷石膏资源化利用之前去除其中的杂质，磷石膏预处理工艺是提高磷石膏资源化利用效率、降低杂质影响的关键环节。通过对磷石膏进行预处理，可以有效去除其中的杂质，改善其物理化学性质，从而提升后续转化过程的效率和产品质量。

按照除杂方式的不同可分为物理法、化学法、热处理法、生物法，各种除杂方法的对比如表1所示。

在磷石膏氨法协同固碳工艺中，对磷石膏预处

表1 磷石膏常用除杂方法对比^[9-12]

Table 1 Comparison of common impurity removal methods of phosphogypsum

方法	除杂方式	去除对象	缺点
物理法	水洗、浮选、球磨+筛分、陈化	可溶性杂质、有机质、重金属	工艺复杂,生产线一次投资成本高,无法去除共晶磷,易造成二次污染
化学法	石灰中和、酸浸	微溶、难溶杂质	不同地区、批次磷石膏需要预均化处理,成本高
热处理法	闪烧	有机物、HF、共晶磷	能耗高,可溶性杂质去除有限,酸性杂质会腐蚀设备
生物法	硫细菌氧化还原	硫酸根离子	利用率低,反应过程复杂

理采取的比较常见的方法是物理法中的水洗与化学法中的酸浸处理。采用物理法可以去除磷石膏中的可溶性杂质、有机质以及一些重金属,以便于后续磷石膏中的CaSO₄·2H₂O更好地与氨水、二氧化碳反应。

1.3 主反应

1.3.1 影响因素

一些学者采用单因素实验或正交实验的方法探究了反应过程中的影响因素与适宜条件,结果如表2所示。

表2 反应过程中影响因素分析^[13-16]

Table 2 Analysis of influencing factors in reaction process

影响因素	适宜条件	结果分析
反应时间	≥1.5 h	反应开始由于硫酸钙、碳酸钙溶度积差异,转化速率较快;1.5 h后硫酸钙转化率高,反应基本完成
反应温度	30 ~ 50 °C	温度上升会增加反应速率和扩散速率,但温度持续上升会导致氨水挥发严重,反应速率降低
氮碳摩尔比	≤1.15	过量的氨会加重循环系统负担,降低氨的利用率
氮硫摩尔比	≤2.25	过量的氨会加重循环系统负担,降低氨的利用率
通碳速率	120 ~ 160 mL/min	通碳速率的提高会增加液相中CO ₂ 浓度,120 mL/min条件下硫酸钙转化率同比增加最大
氨水加入批次	3	氨水分批加入,有助于溶液更快吸收CO ₂ ,更快达到饱和
磷石膏粒径	0.1 mm	小粒径增大了磷石膏表面积,增大了固液接触面积,有利于气液传质

值得注意的是,表2中不同实验使用不同的实验装置,如三颈烧瓶反应器、反应釜、三相流化床反应器,因此适宜条件有所差异。在适宜条件下,硫酸钙的转化率均可达到95%以上。

除此之外,一些学者对于该反应的影响因素及反应机制,进行了更加深入的探究。

吴林等^[17]采用种群平衡模型和物料衡算相结合的方法探究氨浓度对石膏溶解速率的影响,构建了溶解速率模型。该研究表明氨浓度的增加会降低石膏溶解速率,但随着反应进行抑制作用会减弱,且随着氨浓度增大,氨浓度增加对石膏溶解的抑制作用也会减弱。

李季等^[18]基于反应性颗粒对气液传质的影响,建立了磷石膏强化氨法中增强因子的一维模型,并实验验证了增强因子与颗粒固含量、搅拌转速的关系,最后得到了颗粒固含量和溶解速率是影响增强因子的关键因素的结论。

1.3.2 工业化建议

一些学者通过研究对该反应的工业化发展提出了建议。

MSILA等^[19]对改进的Merseburg工艺进行研究,得出硫酸铵沉淀的适宜条件:在过滤碳酸钙后,用稀硫酸将硫酸铵母液酸化至pH为3.5,并将

反应器内温度提高到353 K。最终得到了与市售等级相当的硫酸铵产品与方解石型碳酸钙,证明了该工艺的经济与技术可行性。

ZHAO等^[20]采用提高CO₂分压的方法提高碳化过程速率,减少反应所需时间。实验表明CO₂分压为0.4 MPa时,转化率仅为30%,当CO₂分压增加到1.2 MPa时,在不到5 min内即可达到最大碳化转化率。但提高压力会增加工业成本,因此建议以0.8 MPa的CO₂分压强化碳化过程比较适宜。

BAO等^[21]探究了在高温和加压条件下原料种类对碳化过程的影响,并采用了Aspenplus流程模拟软件对影响因素进行了深入分析,提出了在高温高压下应提高氨水初始浓度及氮硫比,并将碳化过程与降压闪蒸过程衔接以回收氨与CO₂,降低硫酸铵生产成本的建议。优化条件为强化碳化压力0.6 MPa、闪蒸压力0.1 MPa、氨吸收液温度38 °C、氨过量比1.05、CO₂过量比1.024、水与石膏质量比0.94,在此条件下可获得最高的碳化转化率,碳化转化率、氨利用率、强化碳化温度分别为99.9%、95.2%和138.5 °C,可实现快速碳化反应。

张红星等^[22]采用废氨水代替分析纯氨水进行碳化实验,并对最佳反应条件进行了探究,废氨水w(NH₃)为5.36%,在最佳条件下100 g的磷石

膏可固定 23.60 g 二氧化碳。采用磷石膏、废氨水为原料,不仅可以高效矿化 CO₂,减少温室气体的排放,同时为废氨水的资源化利用提供了新的思路和可行的参考路线。

1.4 产物开发

磷石膏氨法协同固碳工艺的主要产物有碳酸钙与硫酸铵,在该工艺的基础上可以增加后续工艺对产物进行进一步开发,以获得更高附加值或应用范围更加广泛的产品。

1.4.1 硫酸铵方向

在产物硫酸铵方面,学者们对硫酸铵晶体的提纯及硫酸铵母液的开发展开了研究,以提高硫酸铵产品的附加值。

KANDIL 等^[23]在磷石膏处理前用硫酸除杂,在优化条件为硫酸溶液浓度为 8 mol/L、料液比为 1/4、pH 7、添加过量碳酸铵、搅拌转速为 150 r/min、接触时间为 4.0 h、温度为 55 °C 下进行碳化反应,最终可得到纯度为 95% 的硫酸铵产品。

李琴等^[24]采用盐酸酸浸的方法先去除磷石膏中可溶物杂质,再加入碳酸氢氨和氨水发生复分解反应,生成碳酸钙和硫酸铵溶液,反应后将生成的碳酸钙纯化为氯化钙溶液,再与产物硫酸铵反应制备精制硫酸钙,提高了硫酸钙的纯度与白度。胡玉婷等^[25]用水热法将上述精制硫酸钙制备成硫酸钙晶须,其纯度与白度可分别达到 99.5% 和 99.3%,平均长径比为 125.84。生成的 CO₂ 回收利用,洗涤水循环使用,可以减少对环境的污染和水资源浪费。

王艳梅等^[26]利用改进的硫酸铵分解法,在氨法的基础上,将产物硫酸铵分段分解,利用分解的二氧化硫气体氧化制备硫酸。控制反应条件为反应时间 1 h、氧化铁和硫酸铵摩尔比 1,在反应温度分别为 420 °C 和 700 °C 可避免不利副反应的发生。氨气回收率可达到 86.57%,三氧化硫回收率可达到 93.75%。并将生成的 NH₃ 通入水中,同时通入 CO₂,生成 (NH₄)₂CO₃ 溶液,固碳的同时,作为磷石膏复分解反应的原料循环利用。

1.4.2 碳酸钙方向

在产物碳酸钙方面,学者们主要对碳酸钙的晶型与形貌控制展开了研究,以求获得更高的产品附加值。

CHEN 等^[27]在反应中加入 NaCl,探究了不同工艺条件下碳酸钙晶型与形貌的差异。当氨用量为 5 mL 时,得到的产物碳酸钙为球霏石型和方解石

型,占比分别为 20.18% 和 79.82%,随着氨含量降低,部分球霏石型转化为方解石型。当 CO₂ 流速为 50 mL/min 时,得到的产物为单一方解石型,当其提升至 80 mL/min 时,方解石型向球霏石型转变。当反应温度为 30 °C 时,得到的碳酸化产物为方解石型和球霏石型,分别占 62.35% 和 37.65%。随着反应温度升高,方解石的含量逐渐降低。当反应时间为 30 min 时,所得产物的主要晶相为钒矾。随着反应时间延长,球霏石型和方解石型的衍射峰分别逐渐减弱和增强。当反应时间为 150 min 时,制得由菱形组成的不规则球形方解石型碳酸钙。

丁文金等^[28]以氯化铵和氨水为助溶剂,通过对工艺条件的控制可以控制产物碳酸钙的晶型为球霏石型或球霏石型与方解石型的混合物。在温度 30 °C、反应时间 60 min、氨水添加量 20 mL、二氧化碳流速 150 mL/min 时可得到球霏石型碳酸钙,在温度升高、二氧化碳流速降低、氨水添加量降低时,球霏石型碳酸钙会向方解石型转变。在文献中系统讨论了不同工艺条件对磷石膏中 Ca²⁺ 提取效果的影响、氨水强化 Ca²⁺ 提取液来矿化 CO₂ 制备碳酸钙的影响以及对碳酸钙产物品型与形貌的影响,为磷石膏的高值化利用、高纯碳酸钙的制备与 CO₂ 的固化提供了新的思路与见解。

赵红涛等^[29]通过高效除杂方法去除磷石膏中氟离子等杂质得到净化石膏,再在加压条件下矿化固定 CO₂。除杂后的磷石膏碳酸化后所得到的碳酸钙产品的颗粒更小且表面更加光滑,纯度从 86.5% 增至 99.1%,白度从 47.8% 增至 91.7%。碳酸钙的晶型由方解石型转化为文石型,提升了碳酸钙产品的附加值,且产品用途更加广泛,从而提升固废磷石膏矿化捕集 CO₂ 技术的经济效益和应用前景,促进磷石膏固碳技术的发展和运用。

2 展望

以磷石膏为固碳材料制备硫酸铵与副产碳酸钙产品技术可行,但至今仍未大规模投入生产。国内大多数研究仍处于实验室阶段,想要实现大规模的量产可以从以下几个方面入手。

(1) 化工行业与设备制造行业应紧密联系,理想工艺条件应与工程设备的实际相结合。

(2) 开发联合工艺,在磷化工内部或与其他化工行业联合实现多种产品的闭环生产,以提高工艺的经济效益。

(3) 开发产物,对于产物碳酸钙可以向更加高端的产品如纳米级碳酸钙方向,对于产物硫酸铵应在

提纯方面有更加深入的研究。

[参考文献]

- [1] 崔荣政,王臣,修学峰.2023年我国磷石膏综合利用情况及产业发展现状分析[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(11):1-6.
CUI R Z, WANG C, XIU X F. Analysis of comprehensive utilization and industrial development status of phosphogypsum in China in 2023 [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39 (11):1-6.
- [2] 张成龙,余珍风.中国“双碳”标准化建设发展状况与对策分析[J].生态经济,2023,39(5):53-58.
ZHANG C L, YU Z F. Analysis on the Development Situation and Countermeasures of China's "Double Carbon" Standardization Construction[J]. Ecological Economy, 2023, 39(5):53-58.
- [3] 卢美伶,程蕾.论“双碳”背景下碳排放价格的形成机制[J].决策与信息,2023(5):59-65.
LU M L, CHEN L. Discussion on the Formation Mechanism of Carbon Emission Price under the Background of "Double Carbon"[J]. Decision & Information, 2023(5):59-65.
- [4] 鲁厚芳,梁斌,周成,等.水溶性 P_2O_5 对石膏碳酸铵转化过程影响的研究[J].高校化学工程学报,2004(3):385-388.
LU H F, LIANG B, ZHOU C, et al. Study on the Effect of Water-soluble P_2O_5 on the Conversion Process of Gypsum to Ammonium Sulfate [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004 (3): 385-388.
- [5] 彭雨惠.磷石膏氨法捕集 CO_2 制备碳酸钙机理研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
PENG Y H. Mechanism of CO_2 Capture from Phosphogypsum by Ammonia Method for the Preparation of Calcium Carbonate [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [6] 鲁厚芳,钟本和,梁斌,等.氟、铁、镁杂质对石膏碳酸铵转化过程的影响[J].高校化学工程学报,2002(1):97-100.
LU H F, ZHONG B H, LIANG B, et al. The Effects of F^- , Fe^{3+} and Mg^{2+} on the Conversion of Gypsum to Ammonium Sulfate by Using Ammonium Carbonate Aqueous Solution [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002 (1) : 97-100.
- [7] 丁光月,李岳,樊彩梅,等.杂质对磷石膏与碳酸铵反应及产物碳酸钙结晶的影响[J].太原理工大学学报,2011,42(6):593-597.
DING G Y, LI Y, FAN C M, et al. Effect of Impurities on Conversion of Gypsum and Crystallization of Calcium Carbonate [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2011, 42 (6): 593-597.
- [8] 阮思雨.磷石膏制备高纯纳米碳酸钙及结晶动力学研究[D].杭州:浙江大学,2023.
RUAN S Y. Study on the Preparation of High-Purity Nano-Calcium Carbonate from Phosphogypsum and Crystallization Kinetics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [9] 侯婷婷,江晓敏,郑传阳,等.工业副产物磷石膏制半水硫酸钙晶须的研究[J].南昌大学学报(工科版),2015,37(3):215-220,251.
HOU T T, JIANG X M, ZHENG C Y, et al. Study on preparation of calcium sulfate hemihydrate whisker using industrial by-product phosphogypsum [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2015, 37 (3) : 215-220,251.
- [10] 沈维云,郑光明,孙桦林,等.磷石膏提纯增白实验研究[J].磷肥与复肥,2022,37(2):5-6,28.
SHEN W Y, ZHENG G M, SUN H L, et al. Experimental study on purification and whitening of phosphogypsum [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(2): 5-6,28.
- [11] BOUNAGA A, ALSANEA A, LYAMLOULI K, et al. Microbial transformations by sulfur bacteria can recover value from phosphogypsum: A global problem and a possible solution [J]. Biotechnology Advances, 2022, 57: 107949.
- [12] 李箫,王莹,万惠文,等.磷石膏制建筑石膏的试验研究[J].武汉理工大学学报,2015,37(12):40-46.
LI X, WANG Y, WAN H W, et al. Experimental Study on the Gypsum Preparation by the Phosphogypsum [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2015, 37(12): 40-46.
- [13] 谢龙贵,马丽萍,张伟,等.石膏类工业固废固碳技术研究进展[J].磷肥与复肥,2022,37(1):32-35.
XIE L G, MA L P, ZHANG W, et al. Research progress of carbon sequestration technology of industrial solid waste gypsum [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(1): 32-35.
- [14] 潘志权,余露,张汉平,等.磷石膏制备硫酸铵的工艺[J].武汉工程大学学报,2013,35(4):7-10.
PAN Z Q, YU L, ZHANG H P, et al. Process for preparation of ammonium sulfate from phosphogypsum [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(4):7-10.
- [15] 朱鹏程,彭操,苟苹,等.脱硅磷石膏制备硫酸铵和碳酸钙的研究[J].化工矿物与加工,2017,46(6):14-17,24.
ZHU P C, PENG C, GOU P, et al. Preparation of ammonium sulfate and calcium carbonate with desilicon phosphogypsum [J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(6):14-17,24.
- [16] 张天毅,胡宏,何兵兵,等.磷石膏制硫酸铵与副产碳酸钙工艺研究[J].化工矿物与加工,2017,46(2):31-34.
ZHANG T Y, HU H, HE B B, et al. Study on process for producing ammonium sulfate from phosphogypsum and its byproduct calcium carbonate [J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(2):31-34.
- [17] 吴林,李季,朱家骅,等.磷石膏-氨-水固碳反应体系氨浓度对石膏颗粒溶解速率的影响[J].化工学报,2020,71(8):3575-3584.
WU L, LI J, ZHU J H, et al. Effect of ammonia concentration on dissolution rate of gypsum particles in phosphogypsum-ammonia-water reaction system for carbon sequestration [J]. CIESC Journal, 2020, 71(8):3575-3584.
- [18] 李季,周加贝,朱家骅,等.磷石膏强化氨法 CO_2 捕集机理与模型[J].化工学报,2015(8):3218-3224.
LI J, ZHOU J B, ZHU J H, et al. Mechanism and model of ammonia-based carbon dioxide trapping enhanced by gypsum particles [J]. CIESC Journal, 2015(8):3218-3224.

(下转第118页)