

基于钙资源高值化转化的磷矿预处理与 磷石膏源头减排研究

张 娇, 韩 瑜, 卢玉莲, 张富强, 张澜曦, 张 钦

(贵州省化工研究院, 贵州 贵阳 550002)

[摘要] 针对硫酸法湿法磷酸生产中磷石膏堆存量、综合利用率低、环境污染严重及品质低劣等问题, 以磷矿预处理作为技术突破口, 构建“煅烧-铵盐循环浸取-碳化”工艺体系: 通过高温煅烧使磷矿中嵌布的碳酸钙分解为氧化钙, 经铵盐浸取转化为硝酸钙后, 利用二氧化碳碳化制备高附加值优等品轻质碳酸钙。该技术从源头实现磷石膏减排20.00%; 同时, 煅烧与浸取过程可高效分解、脱除影响磷石膏白度及纯度的有机质等杂质, 经硫酸萃取后获得的磷石膏白度达90.00%。

[关键词] 湿法磷酸; 磷石膏; 提质减排; 有机质脱除; 轻质碳酸钙

[中图分类号] TD971 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 12-0028-04

Research on pretreatment of phosphate rock based on high-value utilization of calcium resources and source reduction of phosphogypsum

ZHANG Jiao, HAN Yu, LU Yulian, ZHNAG Fuqiang, ZHANG Lanxi, ZHANG Qin

(Guizhou Chemical Research Institute, Guiyang 550002, China)

Abstract: To address the problems of large stockpiling, low comprehensive utilization rate, severe environmental pollution and inferior quality of phosphogypsum in the production of wet-process phosphoric acid via the sulfuric acid method, focusing on the pretreatment of phosphate rock as a technical breakthrough, a “calcination-ammonium salt leaching-carbonization” process system is developed: Through high-temperature calcination, the embedded calcium carbonate in the phosphate rock is decomposed into calcium oxide, which is then converted into calcium nitrate via ammonium salt leaching. Subsequently, high-value-added premium-grade light weight calcium carbonate is prepared by carbonation with carbon dioxide. This technology achieves a 20.00% reduction in phosphogypsum emissions at the source. Meanwhile, the calcination and leaching processes effectively decompose and remove organic impurities that affect the whiteness and purity of phosphogypsum. After sulfuric acid extraction, the obtained phosphogypsum exhibits a whiteness of 90.00%.

Key words: wet-process phosphoric acid; phosphogypsum; quality enhancement and emission abatement; organic matter removal; light weight calcium carbonate

硫酸法湿法磷酸工艺因技术成熟、产量大、成本低以及对磷矿品位适应性强等优势^[1-2], 至今仍在全球磷酸生产中占主导地位^[3-4]。然而该工艺长期面临着一个严峻的挑战: 每生产磷酸1 t副产磷石膏约4.5 t。据统计, 目前全球磷石膏堆存量已达60亿t, 年新增约2亿t, 是仅次于粉煤灰的第二大工业固体废物。我国作为磷化工产品生产和消费大国, 磷石膏堆存量已逾10亿t, 每年新增约8 000万t^[5]。磷石膏中含可溶磷、可溶氟、有机质等杂质^[6], 堆存不仅占用大量土地、增加处置成本, 而且其渗滤液还可能污染土壤与水资源, 更存在磷石膏堆场溃

坝、垮塌、地陷等风险^[7]。

[收稿日期] 2025-09-09

[作者简介] 张 娇(1991-), 女, 贵州威宁人, 工程师, 从事中低品位磷矿及磷尾矿综合利用研究工作。

[通信作者] 韩 瑜(1990-), 男, 仡佬族, 贵州道真人, 工程师, 长期从事磷化工工艺技术研究及分析工作。

[基金项目] 贵州省科技计划项目“中低品位磷矿及磷尾矿新型选矿创新技术”(黔科合成果[2022]重点004); 贵阳市科技计划项目“中低品位磷矿/磷尾矿热化选磷精矿深加工制备电池用磷酸二氢铵技术研究”(筑科合同[2023]3号); 贵州科学院青年科学基金“热化选磷精矿用于硫酸法萃取磷酸工艺技术研究”(黔科院J字[2024]24号); 贵州科学院青年科学基金“低镁磷精矿湿法制备农用聚磷酸铵的工艺技术研究”(黔科院J字[2023]9号)

磷石膏中的杂质制约其资源化利用。其中，有机质虽含量较低，但通常吸附于磷石膏晶体表面或包裹于晶格之中，不仅会延长石膏材料的凝结时间，而且会显著降低其白度及抗压强度，严重影响其在建材领域的应用价值。磷杂质主要以 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 等形式存在，会阻碍半水或二水石膏的水化过程，导致制品结构疏松、力学性能下降，同时可溶磷的溶出也是引发水体富营养化的潜在风险源。氟元素则可分为难溶氟（如 CaF_2 ）和可溶氟（如 NaF 、 HF ）两类，可溶氟会加速石膏凝结速率，但导致制品强度降低^[8-9]。

为化解磷石膏困境，传统的处理方法包括安全堆存、水洗、浮选等物理法，石灰中和、酸洗等化学法，以及高温煅烧等热法处理。然而，这些方法普遍存在处理成本高、能耗大、易产生二次污染（如废水、废气、废渣）等问题，且多数属于末端治理，未能从源头减少磷石膏的产生量。近年来，随着新能源产业（尤其是锂电产业）的快速崛起，对磷酸铁、磷酸铁锂等产品的需求呈现爆发式增长，进而带动湿法磷酸产能扩张，磷石膏的堆存压力进一步加剧。因此，开发从源头削减磷石膏产生量同时提升其品质的创新型预处理技术，实现磷石膏从“环境负担”向“可用资源”的转化，已成为磷化工行业可持续发展的迫切需求和必然选择。

1 磷矿预处理技术原理

磷矿是湿法磷酸生产的原料，其组成直接决定了磷石膏的产率及品质^[10-11]。我国磷矿资源虽然丰富，但中低品位矿占比较大，且普遍含有碳酸盐（主要为 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ ）和有机质^[12-14]。磷矿中的钙源包括氟磷酸钙和碳酸钙两种^[15-16]，在硫酸法萃取磷酸的过程中，两者均与硫酸反应生成二水硫酸钙，这是磷石膏产生量巨大的根本原因。

本研究提出的技术思路是：在磷矿进入硫酸分解工序之前，通过预处理手段，选择性分离并高值化利用磷矿中的碳酸钙组分，从源头减少与硫酸反应的钙源数量，从而实现磷石膏减排。同时，利用预处理过程去除影响磷石膏品质的有机质和镁杂质。技术核心在于构建一个“煅烧-铵盐浸取-碳化”的协同工艺体系，具体工艺流程见图1。

煅烧阶段：磷矿经高温煅烧（约 950 °C），其中嵌布的碳酸钙、碳酸镁分解为活性氧化钙、氧化镁，并释放出 CO_2 。该过程同时能使有机质发生热解、碳化，从而被有效去除，为后续生产高白度磷石膏奠定基础。

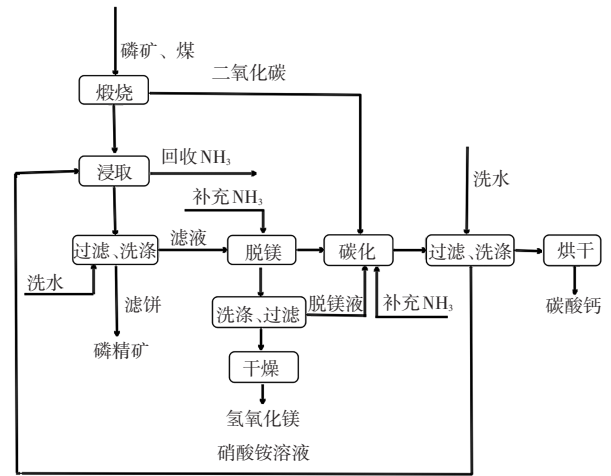


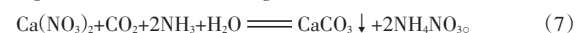
图1 磷矿预处理工艺流程

Fig. 1 Process flow of phosphate rock pretreatment

铵盐浸取阶段：煅烧后的磷矿粉用硝酸铵溶液浸取，通过控制工艺条件使氧化钙、氧化镁选择性地与铵盐反应生成硝酸钙、硝酸镁并进入溶液，从而实现磷矿中嵌布的碳酸钙、碳酸镁与磷矿主体分离。

碳化阶段：将富含硝酸钙、硝酸镁的浸取液脱镁后与煅烧工序收集的 CO_2 气体进行碳化反应，生成高附加值的轻质碳酸钙产品。碳化母液（主要含硝酸铵）则返回浸取工段循环使用，形成闭环工艺。

预处理阶段涉及的化学反应方程式如下：



该技术实现了钙元素的定向转化与高值化利用（磷矿中 $CaCO_3$ 转化为轻质碳酸钙），以及硝酸铵溶液内部循环，极大地降低了原料消耗，减少“三废”排放。

2 磷矿预处理实验

2.1 实验原料、试剂与设备

原料：磷矿，灰色块状，取自贵州省瓮安县贵州盛源新材料股份有限公司。**试剂：**浓硫酸（98.00%）、盐酸（分析纯）、硝酸（分析纯）、硝酸铵溶液（自制）、氨水（分析纯）、三乙醇胺（分析纯）、氯化铵（分析纯）、氢氧化钾（分析纯）、EDTA 标准溶液（0.05 mol/L）、糊精（分析纯）。**设备：**球磨机、粉碎机、搅拌器、电加热板、电子天平（精度 0.01 g）、分析天平（精度 0.000 1 g）、电热炉、马弗炉（控温精度 ± 5 °C）、烘箱（控温精度 ± 2 °C）、

真空过滤泵、瓷坩埚、二氧化碳集气罐。

2.2 实验方法与结果讨论

1) 煅烧工艺

取块状磷矿于100℃烘干至恒质量，冷却后经粉碎、球磨至粒径150 μm (100目)，搅拌均匀备用。取样，检测氧化钙、氧化镁、五氧化二磷含量，检测标准参照GB/T 1871.1—1995、GB/T 1871.4—1995、GB/T 1871.5—2022，结果见表1。

表1 煅烧前磷矿组成

Table 1 Composition of phosphate rock before calcination

$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$
26.78	48.02	6.90

称取100.00 g该磷矿粉置于瓷坩埚中，在马弗炉中于950℃煅烧1 h，冷却后称量、研磨、密封，并进行分析检测，检测结果见表2。

表2 煅烧后磷矿组成

Table 2 Composition of phosphate rock after calcination

$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{烧失量})/\%$
31.65	55.63	7.90	15.30

对比表1和表2的数据可以发现，煅烧后磷矿 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 从26.78%提升至31.65%，这是由于煅烧过程中磷矿中的碳酸钙分解产生二氧化碳气体逸出，导致磷矿总质量减少，而 P_2O_5 的绝对质量基本不变，从而使得其相对含量升高； $w(\text{CaO})$ 从48.02%增加到55.63%，这主要是因为碳酸钙分解生成了氧化钙，增加了钙的活性形态含量； $w(\text{MgO})$ 从6.90%上升至7.90%，与 P_2O_5 类似，也是由于样品总质量减少导致其相对含量升高； $w(\text{烧失量})$ 为15.30%，碳酸钙分解产生的二氧化碳是烧失量的主要来源，这也进一步证明了煅烧工艺能够有效分解磷矿中的碳酸钙。

2) 煅烧后的磷矿浸取工艺

向1 000 mL烧杯中加入552.22 g硝酸铵溶液后，将其置于实验操作台上，以400 r/min转速搅拌，取煅烧后的磷矿共计84.70 g，少量多次加入烧杯中，80~90℃反应1 h后过滤，滤饼用去离子水少量多次洗涤完毕后于100℃烘干，滤液通过加入氨水实现脱镁同时副产氢氧化镁。烘干后滤饼质量为65.40 g，参照国标对滤饼进行分析检测，检测结果见表3。

结合表2和表3的数据进行分析，经硝酸铵溶液浸取后磷矿中 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 从31.65%提升至38.73%，这是因为浸取过程中，煅烧磷矿中的氧化钙、氧化镁（主要来自碳酸钙和碳酸镁分解）与硝酸铵溶液发

表3 浸取后磷矿组成

Table 3 Composition of phosphate rock after leaching

$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$
38.73	52.00	0.79

生反应生成了可溶于水的硝酸钙、硝酸镁，实现碳酸钙、碳酸镁和磷矿主体的分离； $w(\text{CaO})$ 从55.63%降至52.00%， $w(\text{MgO})$ 从7.90%降至0.79%，这一结果表明，通过“煅烧-铵盐浸取”工艺，磷矿中94.00%左右的碳酸钙（通过磷矿中 P_2O_5 含量及钙的总量推算）和90.00%左右的碳酸镁被脱除，不仅大幅度提高了磷矿的品位，为后续湿法磷酸生产提供了优质原料，而且解决了传统湿法工艺中因镁元素超标导致的过滤难、浓缩难的问题，同时从源头减少了磷石膏的产量。

3) 碳化工艺

以脱镁浸取液为原料，加入氨水调节pH后，置于电热板上加热至40~50℃，以400 r/min转速搅拌，缓慢通入二氧化碳，以液面均匀冒泡为宜，持续30 min后停止通入二氧化碳，继续反应1 h过滤、洗涤滤饼并于100℃烘干，滤液循环用于浸取。烘干后的滤饼参照GB/T 19281—2003进行分析检测，结果见表4。从表4可以看出，制备的轻质碳酸钙中 CaCO_3 含量、pH、沉降体积等指标均符合HG/T 2226—2023《工业沉淀碳酸钙》中的优等品要求，可广泛应用于橡胶塑料、造纸、涂料等领域，这表明本技术不仅实现了磷石膏的源头减量，更实现了钙资源的高值化利用。

表4 轻质碳酸钙的组成

Table 4 Composition of light weight calcium carbonate

$w(\text{CaCO}_3)/\%$	pH	105℃挥发物占比/%	$w(\text{盐酸不溶物})/\%$	沉降体积/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
99.05	9.20	0.3	0.005	2.80
$w(\text{Mn})/\%$	$w(\text{Fe})/\%$	白度/%	$w(\text{Cu})/\%$	细度<45 μm 颗粒占比/%
0.000 5	0.005	98	0.07	0.10

3 磷精矿湿法制磷酸实验

1) 以预处理后磷精矿为原料

取预处理后得到的65.40 g磷精矿，研磨、搅拌均匀后备用。向1 000 mL烧杯中加入300.00 g水并置于加热板上加热，以400 r/min转速搅拌，称取浓硫酸70.20 g，先加入7.50 g硫酸，维持物料中 $w(\text{SO}_3)$ 为2.00%，再分批加入磷精矿与剩余硫酸（每次待反应平缓后添加），维持物料反应温度为80℃，反应过程中加水维持液位不变。反应3 h后用循环水真空泵过滤，得磷酸；滤饼反复洗涤至

中性后于100℃烘干，得磷石膏。

2) 对照实验

向1000 mL烧杯中加入440.00 g水后置于加热板上加热，以400 r/min转速搅拌，称取浓硫酸96.75 g和100.00 g未处理的磷矿粉，先向烧杯中少量多次加入硫酸11.00 g，维持物料中 $w(\text{SO}_3)$ 在2.00%左右，再分批加入磷矿与剩余硫酸，控制反应温度为80℃，补充水以维持液位不变，反应3 h后过滤，滤饼反复洗涤至中性后于100℃烘干，得到磷石膏。磷酸和磷石膏指标分别见表5、表6。

表5 磷酸组成

Table 5 Composition of phosphoric acid

原料	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{F})/\%$
预处理后磷精矿	34.16	0.70	0.58	1.58
未处理磷矿	28.17	1.08	0.90	1.69

由表5可知，经过该技术处理的磷精矿，用于硫酸法湿法磷酸生产中，所得磷酸纯度提高，其中杂质含量降低，在后续浓缩过程中，淤渣产生量大幅度降低；并且有机质的去除，使得磷酸的颜色变浅，为直接生产工业级、食品级磷酸盐产品（如三聚磷酸钠、饲料级磷酸钙盐等）提供了原料保障，有效拓展了产品链与附加值。

表6 磷石膏指标

Table 6 Indexes of phosphogypsum

原料	磷石膏		硫酸用量/g
	白度/%	质量/g	
未处理磷矿	62.70	129.00	96.75
预处理后磷精矿	90.00	104.00	70.20

用未预处理的磷矿生产磷酸过程中，反应产生大量黑色泡沫，持续时间长，料浆颜色始终呈灰黑色，烘干后的磷石膏白度仅为62.70%，由此说明，影响磷石膏白度的主要因素是有机质^[8-9]，磷石膏烘干后的质量为129.00 g。以预处理后磷精矿为原料时反应过程中产生的气泡少且持续时间短，随着反应的进行，料浆颜色从灰色逐渐过渡到白色。烘干后的石膏白度达90.00%，表明磷矿预处理的煅烧工段能有效去除有机质。经计算，较未处理的磷矿，经本技术处理过的磷矿用于硫酸法湿法磷酸生产，能从源头减排磷石膏19.37%。

4 结论

(1) 在磷矿预处理过程中，采用高温煅烧工艺可有效去除磷矿中的有机质，从而大幅度提升磷石膏的白度，为其在后续的综合利用奠定了基础。有

助于简化利用工艺，缩短工艺流程，提高产能，减少资金投入，增加磷石膏市场竞争力。

(2) 煅烧耦合铵盐循环浸取可脱除90.00%以上碳酸钙，从源头减少磷石膏产量20.00%左右，同时脱除90.00%左右的碳酸镁，解决湿法工艺中过滤难、浓缩难的问题。

(3) 煅烧产生的二氧化碳可用于制备高附加值轻质碳酸钙（优等品），实现钙资源高效利用，同时减少二氧化碳排放。

(4) 本技术对各类磷矿（包括磷尾矿）适应性强，不仅推动磷化工及相关产业技术升级，而且对电子行业及高端磷系产品市场发展具有重要意义。

[参考文献]

- [1] 景绍慧,李军,李传义,等.湿法磷酸净化工艺研究现状及未来展望[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):31-37.
JING S H, LI J, LI C Y, et al. Research status and future prospects of WPA purification process [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(1): 31-37.
- [2] 钟本和,李军,郭孝东,等.湿法磷酸净化技术研究现状及发展方向[J].无机盐工业,2008,40(2):9-12.
ZHONG B H, LI J, GUO X D, et al. Current research status and development direction of purification technology of wet-process phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(2): 9-12.
- [3] 梅毅,樊蕾,梁雪松,等.热法磷酸与湿法工业磷酸的技术经济分析[J].无机盐工业,2011,43(1):4-7.
MEI Y, FAN L, LIANG X S, et al. Techno-economic analysis on phosphoric acid by furnace process and phosphoric acid by wet process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(1): 4-7.
- [4] 周智武,冷启辉,肖银兵.二水湿法磷酸提升磷收率的优化改造[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(6):50-53.
ZHOU Z W, LENG Q H, XIAO Y B. Optimization and transformation of dihydrate wet-process phosphoric acid to enhance phosphorus yield [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(6): 50-53.
- [5] 邓华,侯硕旻,李中军,等.磷石膏综合利用现状及展望[J].无机盐工业,2024,56(1):1-22.
DENG H, HOU S M, LI Z J, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(1): 1-22.
- [6] GASSER M S, ISMAIL Z H, ABU ELGOUD E M, et al. Alkali treatment-acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum fertilizer: Insight for additional resource of valuable components [J]. BMC Chemistry, 2022, 16(1): 1-10.
- [7] 左伟,杨秀山,张志业.磷石膏净化处理技术研究进展[J].硫酸工业,2025(1):16-22.
ZUO W, YANG X S, ZHANG Z Y. Research progress on purification treatment technology of phosphogypsum [J]. Sulphuric Acid Industry, 2025(1): 16-22.

(下转第43页)