文章编号:1674-2869(2025)03-0245-05

磷石膏化学成分分析及周边土壤磷含量的测定

胡 巍,张 娟*
武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:磷石膏(PG)是湿法磷酸生产过程中产生的一种工业固体废弃物。为深入了解PG的特性及其对环境的影响,选取湖北兴发化工集团股份有限公司和湖北鄂中生态工程股份有限公司湿法磷酸工艺中产生的PG及堆存1 a的PG、堆场附近(距堆场距离不同)的土壤样品为分析对象,研究不同来源PG的形貌结构、化学成分含量和PG对周边土壤的影响。采用扫描电子显微镜、能量色散光谱、X射线衍射仪和激光粒度仪对PG的微观形貌和物相组成进行了分析,并且测定了PG中各化学成分的含量以及堆场周边土壤中磷的含量。研究结果表明,PG主要含有磷、氟和有机物等杂质。此外,不同产地的PG的形貌结构和组成成分含量存在微小差异。堆存1 a的PG的$\omega(P_2O_5)$和ω(可溶性磷)分别为1.51%和0.47%,新产生的PG的$\omega(P_2O_5)$和ω(可溶性磷)分别为8.52%和5.29%,堆存后的PG中的磷含量有所减少,磷可能迁移至周边环境;距离堆场0、100、200 m的土壤中总磷含量分别为1 060.0、140.0、83.5 mg/kg,表明距离堆存场地越近,土壤中的总磷含量越高。

关键词:磷石膏;分布;化学组成;土壤
中图分类号:TQ016 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202403003

Analysis of chemical composition of phosphogypsum and determination of phosphorus content in surrounding soil

HU Wei, *ZHANG Juan**
School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Phosphogypsum (PG) is an industrial solid waste generated during the wet-process phosphoric acid production. In order to further investigate the characteristics of PG and its impact on the environment, PG produced in the wet phosphoric acid production process from Hubei Xingfa Chemical Group Co., Ltd., and Hubei Ezhong Ecological Engineering Co., Ltd., and PG stockpiled for one year and soil samples near the storage yard (with different distances from the PG storage yard) were selected as the analytical targets. The morphology and the contents of chemical compositions of PG from different sources, as well as the impacts of PG on the surrounding soil were investigated. The morphology and phase composition of PG were analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer, X-ray diffractometer and laser particle size analyzer, and the content of each chemical composition in PG and the content of phosphorus in the soil around the PG stockyard were determined. The results indicated that PG primarily contains impurities including phosphorus, fluorine and organic compounds, and there are minor differences in morphology and the contents of chemical compositions of PG from different origins. The $\omega(P_2O_5)$ and ω(soluble phosphorus) of PG stored for 1 year are 1.51% and 0.47%, respectively, while the $\omega(P_2O_5)$ and ω(soluble phosphorus) of

收稿日期:2024-03-05
基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3902702);湖北省自然科学基金(2022CFB267)
作者简介:胡 巍,硕士研究生。Email:1251741136@qq.com
***通信作者**:张 娟,博士,教授。Email:zhang_juan@wit.edu.cn
引文格式:胡巍,张娟. 磷石膏化学成分分析及周边土壤磷含量的测定[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(3):245-249.

freshly produced PG are 8.52% and 5.29%, respectively, indicating that the phosphorus content of PG after storage has decreased, which may have migrated to the surrounding environment. The total phosphorus content in the soil at distances of 0, 100, and 200 m from the storage site were 1 060.0, 140.0 and 83.5 mg/kg, respectively, indicating that the closer to the storage site, the higher the content of total phosphorus in soil.
Keywords: phosphogypsum; distribution; chemical composition; soil

硫酸湿法生产磷酸过程中,有副产物磷石膏(phosphogypsum,PG)生成;每生产1 t磷酸,伴随产出4~6 t的PG[1]。在PG堆存过程中,由于降水的冲刷淋洗作用以及沉降挤压作用,会导致堆存的PG和降水一起形成了大量的PG渗滤液[2]。PG渗滤液中含有的磷、氟等可溶性杂质,可通过多种作用机制渗透至土壤、水体和大气环境中[3],造成环境污染[5-6]。因此,如何合理地资源化利用PG,已经成为目前研究亟待解决的关键问题[7]。然而,PG的组成复杂,含有多种杂质成分,而杂质存在会对PG的性能产生一定的影响,导致PG的利用率较低[8-10]。因此,实现PG资源化利用的关键在于确定PG中杂质的种类和形态[11]。分析PG的形貌特征及其杂质的化学成分,是PG实际应用的前提条件。

本文研究了不同来源PG的形貌特征及化学成分含量差异,并对堆场附近(距堆场距离不同)的土壤样品的磷含量进行了测定,科学评估了PG资源化利用的可行性及其堆存过程中对环境产生的影响[12-13]。

1 实验部分

1.1 原 料

选用湖北不同产地的PG作为实验原料,PG_1(湖北鄂中生态股份有限公司)、PG_2(湖北兴发化工集团股份有限公司)、PG_3(湖北兴发化工集团股份有限公司,堆存1 a)。PG_1的pH值为3.76,呈灰黑色;PG_2的pH值为2.92,呈灰黑色;PG_3的pH值为2.86,色泽灰白。

实验选用3种土壤:土壤(I)距离PG堆场0 m;土壤(II)距离PG堆场100 m;土壤(III)距离PG堆场200 m。

1.2 样品前处理

PG样品处理:将3种PG在45~50 ℃下烘干,研磨,过孔径为0.15 mm方孔筛。

土壤样品处理:将采集好的土壤置于风干盘中,摊成2~3 cm的薄层,拣出碎石、沙砾、植物残体,风干,研磨,过孔径为0.15 mm方孔筛,备用。

1.3 方 法

依据《石膏化学分析方法》(GB/T 5484—2012)精确测定PG的化学组成。

采用磷钼蓝分光光度法测定PG中水溶性P_2O_5的含量;采用干燥差减法测定PG中结晶水的含量;采用离子选择性电极法测定PG中氟离子的含量;采用乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid,EDTA)滴定法测定PG中Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、MgO的含量(c_{EDTA}=0.015 mol/L)。

依据《土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法》(HJ 632—2011),采用碱性熔融技术结合钼锑抗分光光度法测定土壤总磷含量;依据《土壤 有效磷的测定 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法》(HJ 704—2014),采用碳酸氢钠溶液浸取后结合钼锑抗分光光度法测定土壤中有效磷含量[14]。依据《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011),测定土壤中的干物质含量。

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)(美国,Quanta FEG 250)表征PG的微观形貌,并运用能量色散光谱(energy dispersive spectroscopy,EDS)(英国,Oxford XMax50)分析PG中元素组成及含量;采用X射线衍射仪(X-ray diffractometer,XRD)(Bruker D8 Advance A25)分析PG的相组成特征;采用激光粒度仪(laser particle size,LPA)(英国,马尔文,Mastersizer 2000)分析PG的粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 PG相组成分析

PG_1、PG_2和PG_3的XRD图如图1(a)所示,3种PG的主要物相是二水硫酸钙($CaSO_4·2H_2O$),三者特征峰的位置一致,主要出现在11.6°、20.5°、23.4°和29.5°处,分别对应于(020)、(021)、(040)和(041)晶面的衍射。

2.2 PG粒径分布

PG粒径分布如图1(b)所示。从图1(b)中可以看出,它们的平均粒径存在显著差异:PG_3的平均粒径最大,为113.012 μm;PG_1的平均粒径次之,

为74.705 μm；PG_2的平均粒径最小，为55.045 μm。这可能是由于磷酸生产过程中工艺参数控制的差异，导致PG颗粒粒径分布存在显著不同。此外，PG长时间的堆积及外部环境因素导致PG颗粒发生团聚，使PG_3平均粒径显著增大，远超新副产PG_1和PG_2。这种聚结现象会使PG的水膏比增加，从而导致PG硬化体物理力学性能下降，影响其资源化利用。针对该问题，可通过细磨与筛分技术优化颗粒粒径分布，降低PG的水膏比，同时增强硬化体物理力学性能[15-16]。

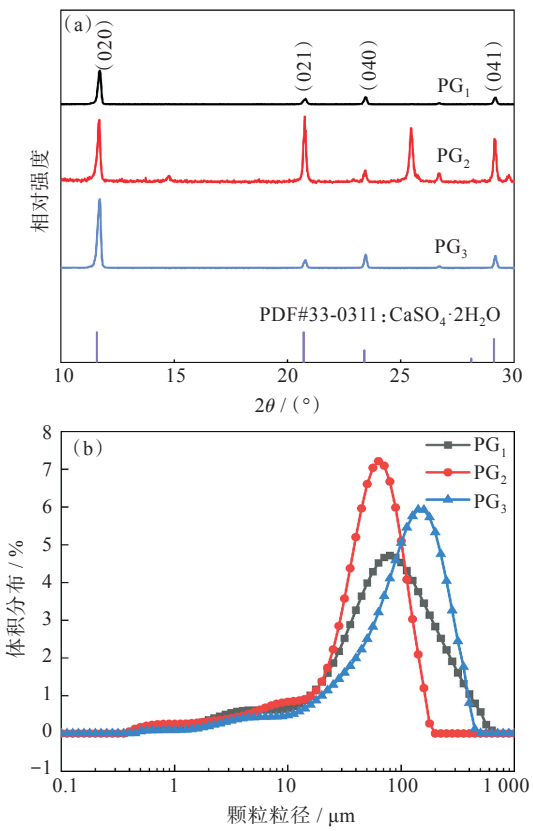

图1　PG_1、PG_2和PG_3的XRD图(a)与粒径分布图(b)

Fig. 1　XRD patterns (a) and particle size distribution (b) of PG_1, PG_2 and PG_3

2.3　PG的SEM-EDS分析

PG的SEM图如图2(a-c)所示。PG的微观形貌以典型的板状、块状和片状为主[17]。3种PG样品多呈板状结构，其中PG_1和PG_3样品晶粒形状较为规整。

PG的EDS谱图如图2(d)所示，3种PG样品中均含有C、O、Al、Si、P、S、Ca。这与表1中磷石膏化学成分分析结果一致。对比分析图2和表1，PG颗粒形貌越规则，杂质含量越低，表明PG的晶体形貌结构与其杂质含量息息相关。因此，对PG进行适当的预处理和筛选，并依据杂质含量进行分级，能够有效匹配相应工艺需求，从而优化各类磷石膏制品的品质。

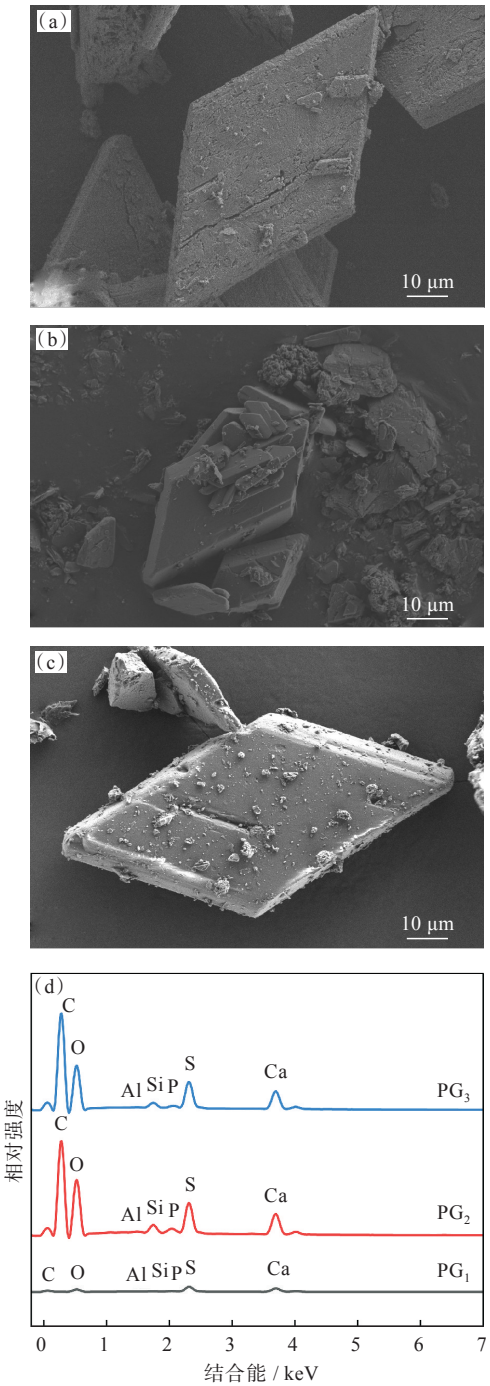

图2　PG的SEM图(a,b,c)和EDS图(d)

Fig. 2　SEM images (a, b, c) and EDS spectra (d) of PG

2.4　PG的化学组成

本研究对3种不同来源的PG样品进行了化学组成成分分析，结果列于表1中。从表1可以看出PG_2样品中的氧化钙含量高于PG_1和PG_3样品，这可能是由于所选的磷矿石中CaO含量过高所致。PG_1和PG_2样品中，磷和氟杂质的含量相对较高，这可能是因为不同企业在磷酸生产过程中的工艺控制水平不同[18]。而经过长期堆存的PG_3样品，

表1 PG的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of phosphogypsum %

原料	$\omega(Al_2O_3)$	$\omega(Fe_2O_3)$	ω(CaO)	ω(MgO)	ω(F)	$\omega(P_2O_5)$	ω(结晶水)	ω(可溶性磷)
PG_1	0.09	2.20	52.4	9.79	0.07	6.53	18.38	0.57
PG_2	0.28	1.03	61.9	15.8	0.66	8.52	19.47	5.29
PG_3	0.28	1.47	58.8	0.74	0.04	1.51	19.32	0.47

由于外界环境的影响,杂质可能发生迁移,导致杂质含量降低,呈现出较浅的灰白色外观,而PG_1和PG_2样品的外观呈现为灰黑色。

通过上述分析可知,虽然这3种PG均来源于二水物法湿法磷酸生产过程,但由于所选用的矿产资源不同以及在生产过程中的工艺控制水平存在差异,导致了这些PG样品中所含杂质含量不同。

2.5 3种土壤总磷和有效磷含量的测定

磷是农作物所需的一种必须营养素[19]。土壤总磷是指包括无机磷和有机磷两大类在内的土壤中各种形态磷素的总和。有机磷指含有C—P键的有机化合物。无机磷是以无机化合物的形式存在的磷,包括正磷酸盐、偏磷酸盐、次磷酸盐等。中国土壤总磷含量一般为440~850 mg/kg,最高可达1 800 mg/kg,最低为170 mg/kg。土壤中磷的形态非常复杂,全磷包括了土壤中各种形态磷素的总和。其中作为生物可利用性指标的有效磷,是指能直接参与植被生长的磷类,亦称速效磷。此类有效磷还包括水溶性磷与部分易转换状态磷,涵盖了少量微溶无机磷及可迅速转化的有机磷,它们通过一系列转化过程方能被植物所摄取[20]。有效磷是比总磷更重要的指标,因为只有有效磷才能被植物吸收利用,对植物生长发育起重要作用[21-22]。

利用式(1)计算土壤中的干物质含量:

$$\omega_d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中:m_0为带盖容器的质量;m_1为加入土壤样品后带盖容器和土壤的总质量;m_2为烘干至恒重后带盖容器和烘干土壤的总质量。经测定,土壤(I)、土壤(II)和土壤(III)的干物质含量分别为(95.70±0.42)%、(96.30±0.20)%和(96.80±0.16)%。

研究中,根据HJ 632—2011标准绘制总磷的校准曲线(y=0.010 5x+0.091 9),根据式(2)计算土壤中总磷的含量;再根据HJ 704—2014标准绘制有效磷的校准曲线(y=0.366x+0.048),根据式(3)计算土壤中有效磷的含量。

$$\omega_T = \frac{[(A - A_0) - a] \times V_1}{b \times m \times \omega_d \times V_2} \quad (2)$$

式(2)中:ω_T为土壤中总磷的含量,mg/kg;A为试样的吸光度值;A_0为空白实验的吸光度值;a为校准曲线的截距;V_1为试样定容体积,mL;b为校准曲线的斜率;m为试样质量,g;V_2为试样体积,mL;ω_d为土壤的干物质含量(质量分数),%。

$$\omega_A = \frac{[(A - A_0) - a] \times V_2 \times 50}{b \times m \times \omega_d \times V_3} \quad (3)$$

式(3)中:ω_A为土壤中有效磷的含量,mg/kg;A为试样的吸光度值;A_0为空白实验的吸光度值;a为校准曲线的截距;V_2为试样体积,50 mL;50为显色时定容体积,mL;b为校准曲线的斜率;m为试样质量,2.5 g;V_3为吸取试样体积,mL;ω_d为土壤的干物质含量(质量分数),%。

土壤中总磷和有效磷的含量如表2所示。由表2可知,PG中的磷会迁移至周边土壤中,距离堆存场地越近,土壤中总磷和有效磷含量越高。堆积的PG容易受到风蚀和水蚀等影响,其中的硫酸盐离子开始溶解并通过降水或水体渗漏进入土壤中。当渗滤液中磷、氟等元素含量过高时,会严重危害周边土壤。土壤中过高的磷元素含量会对植物根系生长造成影响,导致植物出现吸收障碍、生长减缓或干旱等问题。高浓度的磷还会减少植物对其他必需元素和微量元素的吸收,从而引发营养失衡,进而影响植物的健康成长。土壤中的磷易被雨水或灌溉水冲刷到附近的水体中,形成水体富营养化,并可能引发藻类过度繁殖和产生难闻气味。过量的磷还可能造成水中生物死亡,影响水质,对人类健康造成威胁。因此通过分析PG堆存附近土壤中的磷含量,为研究PG中磷杂质迁移转化规律提供了技术支撑,也为环境治理奠定了理论基础。

表2 土壤总磷和有效磷含量

Tab. 2 The content of total phosphorus and available phosphorus in soil

原料	总磷含量/(mg/kg)	有效磷含量/(mg/kg)
土壤(I)	1 060.0±26.5	114.8±5.2
土壤(II)	140.0±8.6	21.6±2.4
土壤(III)	83.5±6.8	27.0±2.6

3　结　论

（1）磷和氟是PG的主要杂质成分，磷主要以可溶磷、共晶磷及难溶磷3种形态存在。

（2）杂质含量对PG的形貌结构具有一定的影响，形貌规整的PG的杂质含量较低。因此，可对PG进行预处理，降低杂质含量，提高PG制品的利用率。也可采用筛分法，根据杂质含量进行分级，将其应用于不同的领域，以达到最大利用度。

（3）距离PG堆场越近的土壤，其磷含量越高。堆积的PG容易出现风蚀、水蚀等现象，其中的磷和硫酸盐溶解并通过降水或水体渗漏进入土壤中，对环境和生态系统造成严重影响。因此，研究废弃PG的资源化利用对环境治理具有重要意义。

参考文献

[1] AWAD S，ESSAM M，BOUKHRISS A，et al. Properties，purification，and applications of phosphogypsum：a comprehensive review towards circular economy [J]. Materials Circular Economy，2024，6：9.

[2] 别琳琳，张莉，周晓华，等. 湖北某磷石膏堆场渗滤液产生量的预测分析[J]. 武汉工程大学学报，2022，44（2）：180-185.

[3] 蔡保德，李金娟，郭兴强，等. 多种介质修复磷石膏堆场渗滤液污染岩溶地下水[J]. 贵州大学学报（自然科学版），2019，36（2）：118-124.

[4] 董万强，邓祥意，张秋桐，等. 氧化钙对磷石膏中可溶磷和可溶氟固化性能的影响[J]. 武汉工程大学学报，2023，45（6）：620-627.

[5] 仲星颖，杨建华，董毓，等. 某磷石膏堆场岩溶渗漏及乌江污染影响分析[J]. 地下水，2012，34（1）：91-93.

[6] 张科正，陈舟，陈长生，等. 岩溶区某磷石膏堆场地下水渗流与污染物运移数值模拟[J]. 中国煤炭地质，2018，30（5）：46-52.

[7] 黄绪泉，赵小蓉，唐次来，等. 磷石膏基胶结材固结磷尾矿性能及浸出特征[J]. 环境工程学报，2016，10（10）：5957-5963.

[8] 徐长忠，於金浩，李义连. 磷石膏的预处理和综合利用研究进展[J]. 安全与环境工程，2024，31（1）：260-270.

[9] 周武，李杨，冯伟光，等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报，2024，43（2）：534-542.

[10] 郭志翔，王琴，张秋臣，等. 氟化物对石膏基胶凝材料结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报，2023，42（9）：3248-3257.

[11] 张华丽，贾振林，王潇峰，等. 磷石膏资源化利用过程中预处理进展[J]. 磷肥与复肥，2023，38（12）：25-29.

[12] 许金辉，邵龙义，侯海海，等. 磷石膏综合利用背景下的环境影响研究现状[J]. 矿业科学学报，2023，8（1）：115-126.

[13] 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（3）：18-21.

[14] 姜如愿，王菊葵，安玉民，等. 校园土壤养分含量的测定和评价[J]. 安徽农业科学，2013，41（36）：14173-14174.

[15] 彭家惠，万体智，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，2000（6）：31-35.

[16] ZHONG Z W，CHEN Y Q，ZHAO H H，et al. Effect of foaming agent on physical and mechanical properties of foamed phosphogupsum [J]. Journal of Materials in Civil Engineering，2024，36（3）：04023611.

[17] 龚圆缘，罗丹，吴福飞，等. 不同细度和煅烧温度下磷石膏的基本性能及砂浆强度研究[J]. 中国测试，2023，49（10）：172-179.

[18] 庞英，杨林，杨敏，等. 磷石膏中杂质的存在形态及其分布情况研究[J]. 贵州大学学报（自然科学版），2009，26（3）：95-99.

[19] JIN Y W，ZHANG N Y，CHEN Y H，et al. Quantitative evaluation of the crop yield，soil-available phosphorus，and total phosphorus leaching caused by phosphorus fertilization：a meta-analysis [J]. Agronomy，2023，13（9）：2436.

[20] 张华国. 西藏青稞粮食主产区土壤养分状况分析评价研究[J]. 肥料与健康，2020，47（1）：17-20，71.

[21] SARFRAZ R，NADEEM F，YANG W H，et al. Evaluation of biochar and inorganic fertilizer on soil available phosphorus and bacterial community dynamics in acidic paddy soils for different incubation temperatures [J]. Agronomy，2024，14（1）：26.

[22] WANG F C，FANG X M，WANG G G，et al. Effects of nutrient addition on foliar phosphorus fractions and their resorption in different-aged leaves of Chinese fir in subtropical China [J]. Plant and Soil，2019，443：41-54.

本文编辑：苗　变