

磷石膏还原分解研究现状与生物分解可行性分析

李双骥^{1*}, 谢容生^{2#}

¹宜宾三江新区城乡融合发展局, 四川 宜宾

²云南新世纪环境保护科学研究院, 云南 昆明

收稿日期: 2022年1月14日; 录用日期: 2022年2月16日; 发布日期: 2022年2月23日

摘要

本文系统梳理了磷石膏综合利用途径、还原分解研究现状, 并基于硫酸盐生物还原机理, 梳理了硫酸盐矿物还原分解研究进展, 从微观研究层面和宏观研究层面探讨了磷石膏生物分解技术的可行性。

关键词

磷石膏, 还原分解, 生物分解

Status of Phosphogypsum Reductive Decomposition and Feasibility Analysis of Biodecomposition

Shuangji Li^{1*}, Rongsheng Xie^{2#}

¹Urban Rural Integration Development, Bureau of Sanjiang New Area in Yibin, Yibin Sichuan

²Yunnan New Century Environmental Protection Science Research Institute, Kunming Yunnan

Received: Jan. 14th, 2022; accepted: Feb. 16th, 2022; published: Feb. 23rd, 2022

Abstract

This paper systematically summarizes the ways of comprehensive utilization of phosphogypsum and the research status of reduction and decomposition, summarizes the research progress of re-

*第一作者。

#通讯作者。

duction and decomposition of sulfate minerals based on sulfate bioreduction mechanism, and discusses the feasibility of phosphogypsum biodegradation technology from the micro research level and macro research level.

Keywords

Phosphogypsum, Reductive Decomposition, Biodecomposition

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷石膏是在磷酸生产中用硫酸处理磷矿时产生的固体废渣,其主要成份为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,是一种典型的硫酸盐矿物工业固废。随着我国高浓度磷复肥和磷酸工业的快速发展,磷石膏的产生量也大幅度增加。我国的磷石膏主要集中在云南、湖北、贵州、四川、安徽 5 省,占到全国总量的 82.25%。据中国磷复肥工业协会统计,2016 年,全行业磷石膏产生量为 7600 万吨,同比下降 5%;磷石膏利用量 2770 万吨,同比增长 4.5%;当年综合利用率为 36.5%,同比提高了 3 个百分点。由于资源化利用技术瓶颈,我国磷石膏累计堆存量超过 5 亿吨。

由于磷石膏含有 P_2O_5 、F-以及游离酸等有害物质,如果不加处理任意排放则会造成环境污染;而如果设置堆场,不仅占地多、投资大、堆渣费用高,而且其对堆场的地质条件要求较高,长期堆积还会引起地表水及地下水的污染[1]。从产业的可持续发展以及环境保护的客观要求来看,对产排量巨大的磷石膏进行综合处理与资源化利用,是当前亟待解决的迫切任务。2021 年 03 月 18 日,国家出台《关于十四五大宗固体废弃物综合利用的指导意见》,提出要推动提升磷石膏、赤泥等复杂难用大宗固废净化处理水平,为综合利用创造条件;拓宽磷石膏利用途径,继续推广磷石膏在生产水泥和新型建筑材料等领域的利用。

本课题组在磷石膏堆场内喷淋微生物能有效改善污染物迁移特性,开展了磷石膏微生物分解前期试验探索,证明了磷石膏可利用微生物降解的有效性,但未对其转化过程进行分析,本文通过分析磷石膏综合利用途径,并梳理硫酸盐矿物还原分解研究进展,结合分子生物学方面的理论基础,分析磷石膏生物分解的可行性。

2. 磷石膏的综合利用

就目前现状来看,全世界磷石膏的有效利用率仅为 4.5%左右。日本、德国等发达国家磷石膏利用率相对稍高。以日本为例,由于国内天然石膏资源缺乏,磷石膏利用率达 90%以上,其中 75%左右用于生产熟石膏粉和石膏板。

根据磷石膏的特性,目前规模化的综合利用主要集中在三个方面:一是农业上用于改良土壤;二是作为硫资源生产化工产品;三是用作建筑原材料。1) 磷石膏可以用作土壤改良剂,作为肥料施用对农作物有一定的增产作用;但磷石膏含有的重金属、氟、放射性物质等有害杂质,在一定程度上制约着磷石膏的广泛应用。2) 磷石膏用于制备硫酸铵、硫酸钾、硫磺等化工产品[2] [3] [4],充分利用磷石膏的硫资源,符合循环经济发展的要求,但存在装置流程长、投资大、生产成本高等不足。3) 建材行业是磷石膏

综合利用的重要领域之一, 消耗量大且技术相对较为成熟, 例如: 磷石膏用于制蒸压砖、石膏砌块, 用于充当水泥缓凝剂、矿山填充剂等。磷石膏含水率高, 用作缓凝剂会造成下料仓结块、堵塞等问题; 生产建材制品需要对磷石膏进行预处理和颗粒改性, 工艺复杂、生产成本较高[5]。

磷石膏制硫酸联产水泥是国家鼓励的循环经济工程, 不仅可以大量消纳废弃的磷石膏, 而且能够解决硫酸生产所需硫资源供应紧张的问题, 符合产业可持续发展的战略要求。山东鲁北化工集团最早在利用磷石膏制硫酸联产水泥的技术突破, 并建成“年产 3×10^4 t 磷铵、副产磷石膏制 4×10^4 t 硫酸联产 6×10^4 t 水泥”的国家工业示范装置。目前, 我国共建有 7 套磷石膏制硫酸联产水泥生产线。但就整体运行情况看, 该工艺过程较为复杂、运行成本高、产品不具备明显的市场竞争力, 尤其是磷石膏分解温度太高、烟气中 SO_2 浓度偏低的问题, 严重影响磷石膏制酸的经济效益, 同时也限制了该技术的进一步推广与应用。近些年来, 磷石膏制硫酸联产水泥工艺装备的改进、还原分解过程的深入研究备受关注。

3. 磷石膏还原分解技术研究现状

温度、反应气氛、时间等是影响磷石膏还原分解的主要因素[6], 温度可以改变磷石膏分解速率, 还能影响磷石膏分解产物及过程产物的成分。磷石膏直接分解温度约 1400°C , 分解热高达 858.558 kJ/mol [7]。1915 年, Muller 提出了焦炭还原分解 CaSO_4 的固-固反应机理, 认为还原性焦炭的掺入降低了磷石膏的分解温度, 提高了分解反应的速率, 从而奠定了中空式回转窑和带立筒预热器回转窑分解磷石膏制硫酸联产水泥的生产工艺基础。但也有研究认为, 硫酸钙还原分解属气-固反应机理[8], 碳与硫酸钙反应时, 碳元素先气化生成一氧化碳, 而后一氧化碳气氛下再将硫酸钙还原分解为氧化钙和二氧化硫。硫酸钙还原分解的物化过程较为复杂, 影响因素很多, 迄今为止, 其详细的反应历程尚无明确定论。一些研究结果[9] [10] [11] [12]表明, 磷石膏分解产物及中间产物与反应过程中的还原氛围(PCO/PCO_2)密切相关, 强还原氛围(如: $\text{PCO}/\text{PCO}_2 = 0.35$)条件下, 硫酸钙主要转化为硫化钙; 适度还原氛围(如: $\text{PCO}/\text{PCO}_2 = 0.20$)条件下, 硫酸钙将快速转化为氧化钙, 再缓慢转化为硫化钙。

也有学者认为, 某些外加剂有助于降低磷石膏的还原分解温度, 提高磷石膏的分解效率。Gruncharov 等[13]认为, Fe_2O_3 、 SiO_2 与 Al_2O_3 对磷石膏还原分解动力学过程均存在明显影响。但 Naoto Mihara 等[14]试验研究却得到了截然不同的结果, 当 Fe_2O_3 按 5% 比例添加至废弃石膏中, 其 CaSO_4 分解温度可下降至 950°C , 按同样条件添加 SiO_2 或 Al_2O_3 时, CaSO_4 分解温度仍高达 1150°C 。王成波等[15]采用含 Si、 Al_2O_3 、 MgO 、 NaCl 的固态复合还原剂分解磷石膏, 在 950°C 温度下反应 3 h, 反应几乎完全, 该法降低了磷石膏的分解温度, 但反应时间相对过长。综上可知, 磷石膏的分解温度与还原氛围、添加助剂等因素直接相关, 优良的助剂对磷石膏还原分解过程有较好的促进作用, 但助剂以何种途径改善磷石膏的还原分解, 尚未有详细、深入的研究报道。

磷石膏受本身化学组成、特性的影响, 其资源化利用的各种技术均存在不同程度的问题。尽管国内外已经开展了大量试验研究, 但磷石膏资源化利用方面的推广应用并没有取得突破性的进展。磷石膏传统的处理技术存在能耗高、利用效率低等不足, 工业化应用受到极大的限制。其规模化的综合利用途径主要用于生产建材产品, 需要耗费大量人力物力对其处理与加工, 不仅带来巨大的经济损耗, 对环境的不利影响也往往被忽视。如何对磷石膏进行更好的利用, 环境学研究者们不断地寻求更简单、更经济、更便利且对环境治理有效的方法。可见, 开发新型磷石膏处理工艺技术的需求甚为迫切。

4. 磷石膏生物分解技术的开发

生物-矿物的相互作用是地球表层演化过程中十分重要的地质营力之一, 矿物与微生物时刻进行着活跃的物质能量交换, 微生物就此过程与为自己代谢和矿物作用提供了微观的地球化学环境, 也为矿物

的溶解提供微空间[16]。微生物在生物-矿物相的相互作用过程中, 接触面微生物通过代谢作用产生理化性质独特的微结构和微环境促进矿物的溶解作用[17]。因此, 一些学者将硫酸盐矿物与环境微生物连接到一起, 基于微生物-矿物的交互作用原理, 利用微生物对硫酸盐矿物进行还原代谢的研究开始受到关注。

硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB)是缺氧条件下的重要微生物之一。SRB 可以还原沉积物中的硫酸盐[18][19], 还原过程释放 H_2S 气体, 提高体系 pH 值, 同时硫成分的减少可促进硫酸盐矿物的不断分解。在厌氧条件下, SRB 可以将有机物作为碳源, 硫酸盐矿物作为供体, 溶出的硫酸根逐步被硫酸盐还原菌进行反应, 随着硫酸根被逐步消耗, 溶解性的钙离子逐渐增多, 从而将其还原分解。现有的少量研究报道已经初步证实了微生物还原分解硫酸盐矿物的有效性和可行性, 但对于微生物直接作用分解磷石膏的关键因素是什么、工艺如何调控、还原分解的作用机制等问题尚未有系统阐述, 微生物直接分解磷石膏的技术仍然缺乏基础理论支撑。

4.1. 磷石膏微生物分解研究基础

本课题组采用微生物原位固化修复固体废物中的矿物组分, 开展了前期试验探索, 在磷石膏堆场内喷淋微生物能有效改善污染物迁移特性, 同时对组分硫酸钙有一定的分解效果。以 SBR 为功能微生物对磷石膏进行原位处理, 探索性试验情况见图 1, 添加一定比例的微生物进行间歇性喷淋, 15 d 后磷石膏分解效率达到 12%。



Figure 1. Exploratory test of phosphogypsum biodecomposition
图 1. 磷石膏微生物处理探索性试验

微生物法还原分解磷石膏的有效性已经得到初步验证, 然而现有研究并未查清微生物在磷石膏原位降解体系中的作用机制, 微生物原位降解磷石膏技术体系的功能微生物特性、工艺过程调控等基础理论问题亟待深入探究。

4.2. 硫酸还原菌分解硫酸盐矿物的途径

微生物可通过多种途径促进硫酸盐矿物的分解, 其代谢途径见图 2, 主要包括: 1) 代谢产物 H^+ 与矿物中阳离子发生质子交换作用; 2) 代谢产物络合矿物中的离子; 3) 微生物固定或转化分解产物, 降低其在溶液中的浓度; 4) 微生物通过多种方式实现与矿物间电子的传递, 矿物中的元素被氧化/还原, 并随之释放。由于磷石膏具有一定的溶解能力, SRB 被认为主要通过机制(3)促进磷石膏的分解: SRB 还原硫酸根为硫离子或单质硫, 硫酸根浓度降低, 动力学上磷石膏的分解反应向正向进行[20][21]。

硫酸盐还原反应在不同的环境条件和基质情况下, 均会发生不同的代谢反应, 研究揭示, 硫酸盐还原菌的一般代谢过程分为三个阶段: 分解代谢、电子传递和氧化过程。硫酸盐还原菌将有机物作为碳源进行厌氧分解, 产生少量 ATP 高能电子; 分解过程产生的高能电子可通过硫酸盐还原菌特有的电子传递

链, 逐级传递, 并产生大量的 ATP; 高能电子转移给最终的受体氧化态的硫(SO_4^{2-}), 将其还原成硫离子或单质硫, 消耗 ATP。硫酸盐还原菌的代谢还原过程见图 2, 可见, SRB 可以以硫酸盐为电子受体进行分解, 将硫酸根还原为低价态硫, 从而维持微生物正常的新陈代谢。

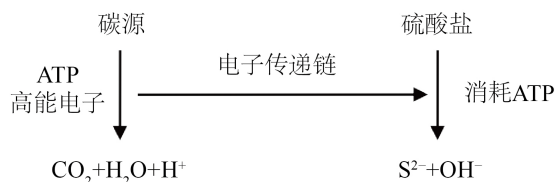


Figure 2. Metabolic process of sulfate reducing bacteria

图 2. 硫酸盐还原菌的代谢过程

4.3. 微生物还原分解硫酸盐矿物研究动态分析

微生物原位分解硫酸盐矿物的生态体系中, 微生物学和地球化学过程相当复杂, 用常规方法深入研究有关微生物和硫酸盐矿物之间的相互作用受到较大限制, 难以从定量的角度阐明其作用机制。要深入研究上述多个微生物化学过程, 必须借助更灵敏、准确的理化先进技术, 发挥学科交叉优势, 才能真正获得具有源头创新和特色的科研成果。

从微观研究层面来说, 随着分子生态学技术发展, 已经出现了荧光原位杂交(FISH)、荧光定量 PCR、克隆文库及宏基因组学等新一代分子生物学研究工具[22] [23] [24]。通过上述研究工具的组合应用, 可以获取包括微生物多样性测定[25]、新的代谢途径发现[26]、基因多样性探索[27]、未培养微生物鉴定[28]以及以群落多样性对应的群落相互作用模式及群落个体与整体与环境因素的互动[29]等。具体到微生物生态修复系统内重金属及有机物代谢方面, 可以查找新的硫酸盐代谢途径及相关功能基因, 深入鉴定系统内功能微生物, 从系统生物学的角度检视微生物及硫酸盐代谢过程。在结合 XRD (X 射线衍射仪), MLA (定量矿物扫描仪)等新一代矿物学分析工具的情况下, 将有可能从生物、物理、化学等多角度深入了解生物降解机制, 查清硫酸盐代谢相关的微生物群落之间的基因的功能互补, 揭示它们的硫转化和产生能量的代谢过程, 对于硫酸盐矿物利用、微生物在地球环境化学及硫化学循环中的作用等方面也具有重要研究意义。

从宏观研究层面来说, 微量热技术已被广泛用于跟踪、研究生物体各个层次, 如生物大分子、细胞器、细胞、组织、生物个体以及生态环境等的活动规律[30]。采用微量热法连续跟踪监测微生物与矿物元素相互作用代谢过程, 可获得很有代表性和典型性的热谱图。这种热谱图包含着微生物在地球化学循环时的许多信息, 剖析这些信息可得到生长速率常数、生长激活能、传代时间等基本参数, 有助于认识矿物去除过程中微生物所起的作用。从微量热法的精确测量中还有可能定量地获得相应于微生物与矿物相互作用的生理生化过程所释放的能值, 如单个细胞的热输出功率和有关过程的热力学函数的变化值 ΔH 、 ΔS 等。这些对微生物的生理生化过程和生物热力学都是很重要的参数。上述研究将可望从细胞和分子水平上揭示微生物在矿物元素迁移转化过程中所起作用的热动力学机理。

5. 结论及展望

本文系统梳理了磷石膏综合利用途径、还原分解研究现状, 受磷石膏传统的处理技术存在能耗高、利用效率低等不足的不利影响, 工业化应用受到极大的限制。目前, 磷石膏资源化利用方面的推广应用并没有取得突破性的进展。

基于前期研究基础, 分析了利用硫酸盐还原菌等微生物对磷石膏进行原位分解转化的可能性, 探讨

了功能微生物在磷石膏生物降解过程中有促进机制, 梳理了微观层面与宏观层面的分子生物学、微量热技术与磷石膏降解存在一定的内在关联, 表明磷石膏生物转化效能的途径及作用机制。未来可通过微生物降解为磷石膏综合处置提供研究思路, 从分子层面阐明磷石膏在微生物作用下失去电子完成生物转化的作用方式和原理, 解释微生物在地球化学循环与硫酸盐矿物相互作用过程中的生命现象和交互作用机制, 对难处理的大宗固体废物生物转化具有重要的科学指导意义。

参考文献

- [1] 林胜楠. 磷石膏中硫资源利用的研究与应用现状[J]. 无机盐工业, 2011, 43(2): 10-13.
- [2] 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.
- [3] 包炜军, 赵红涛, 李会泉, 等. 磷石膏加压碳酸化转化过程中平衡转化率分析[J]. 化工学报, 2017, 68(3): 1155-1162.
- [4] 刘忠华, 唐建华, 沈思, 等. 磷石膏两步法制备硫酸钾工艺研究[J]. 化学工程师, 2015, 29(2): 60-62.
- [5] 徐威, 董兵海, 宋成杰, 等. 磷石膏的改性及其在新型建材中的应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2016(2): 49-53.
- [6] Wheelock, T.D. and Boylan, D.R. (1960) Reductive Decomposition of Gypsum by Carbon Monoxide. *Industrial and Engineering Chemistry*, **52**, 215-218. <https://doi.org/10.1021/ie50603a023>
- [7] 马林转. 循环流化床分解磷石膏及分解气体资源化研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- [8] 周松林, 胡道和, 肖国先. 磷石膏分解反应机理及影响因素浅析[J]. 新世纪水泥导报, 1998, 4(5): 16-18.
- [9] Oh, J.S. and Wheelock, T.D. (1990) Reductive Decomposition of Calcium Sulfate with Carbon Monoxide: Reaction Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29**, 544-550. <https://doi.org/10.1021/ie00100a008>
- [10] 郑绍聪, 宁平, 马丽萍, 等. 不同气氛下磷石膏热分解的反应特性[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 34(3): 580-583.
- [11] 侯永胜, 马林转, 张洁. 高硫煤还原分解磷石膏试验研究[J]. 昆明理工大学学报, 2010, 35(3): 100-103.
- [12] 方祖国, 宁平, 杨月红, 等. 复合还原剂还原分解磷石膏的影响因素[J]. 无机盐工业, 2009, 41(1): 48-50.
- [13] Gruncharov, I., Pelovski, Y., Bechev, G., et al. (1988) Effects of Some Admixtures on the Decomposition of Calcium Sulphate. *Journal of Thermal Analysis*, **33**, 597-602. <https://doi.org/10.1007/BF02138560>
- [14] Mihara, N., Kuchar, D. and Kojima, Y. (2007) Reductive Decomposition of Waste Gypsum with SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ Additives. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **9**, 21-26. <https://doi.org/10.1007/s10163-006-0167-4>
- [15] 王成波, 张志业, 陈欣. 磷石膏生产硫酸联产水泥用新型还原剂的实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(1): 21-23.
- [16] 陆线彩, 陆建军, 朱长见, 等. 微生物矿化成因的铁硫酸盐矿物表面特征初探[J]. 高校地质学报, 2005, 11(2): 194-198.
- [17] Ehrlich, H.L. (1998) Geomicrobiology: Its Significance for Geology. *Earth-Science Reviews*, **45**, 45-60. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(98\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(98)00034-8)
- [18] Masurat, P., Eriksson, S., Pedersen, K., et al. (2010) Evidence of Indigenous Sulphate-Reducing Bacteria in Commercial Wyoming Bentonite MX-80. *Applied Clay Science*, **47**, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.002>
- [19] Portillo, M.C. and Gonzalez, J.M. (2009) Sulfate-Reducing Bacteria Are Common Members of Bacterial Communities in Altamira Cave (Spain). *Science of the Total Environment*, **407**, 1114-1122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.045>
- [20] Peckmann, J., Paul, J. and Thiel, V. (1999) Bacterially Mediated Formation of Diagenetic Aragonite and Native Sulfur in Zechstein Carbonates (Upper Permian, Central Germany). *Sedimentary Geology*, **126**, 205-222. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(99\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00041-X)
- [21] Hammes, F. and Verstraete, W. (2002) Key Roles of pH and Calcium Metabolism in Microbial Carbonate Precipitation. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **1**, 3-7. <https://doi.org/10.1023/A:1015135629155>
- [22] Sand, W. and Gehrke, T. (2006) Extracellular Polymeric Substances Mediate Bioleaching/Biocorrosion via Interfacial Processes Involving Iron(III) Ions and Acidophilic Bacteria. *Research in Microbiology*, **157**, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2005.07.012>
- [23] Harneit, K., Göksel, A., Kock, D., et al. (2006) Adhesion to Metal Sulfide Surfaces by Cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, **83**, 245-254. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.044>

- [24] Upadhyaya, G., Clancy, T.M., Brown, J., *et al.* (2012) Optimization of Arsenic Removal Water Treatment System through Characterization of Terminal Electron Accepting Processes. *Environmental Science & Technology*, **46**, 11702-11709. <https://doi.org/10.1021/es302145q>
- [25] Venter, J.C., *et al.* (2004) Environmental Genome Shotgun Sequencing of the Sargasso Sea. *Science*, **304**, 66-74. <https://doi.org/10.1126/science.1093857>
- [26] Selkov, E., Overbeek, R., *et al.* (2000) Functional Analysis of Gapped Microbial Genomes: Amino Acid Metabolism of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **97**, 3509-3514. <https://doi.org/10.1073/pnas.97.7.3509>
- [27] Morgan, J.L., Darling, A.E. and Eisen, J.A. (2010) Metagenomic Sequencing of an *In Vitro*-Simulated Microbial Community. *PLoS ONE*, **5**, e10209. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0010209>
- [28] Tyson, G.W., Chapman, J., Hugenholtz, P., *et al.* (2004) Community Structure and Metabolism through Reconstruction of Microbial Genomes from the Environment. *Nature*, **428**, 37-43. <https://doi.org/10.1038/nature02340>
- [29] Qin, J.J., Li, R.Q., Raes, J., *et al.* (2010) A Human Gut Microbial Gene Catalogue Established by Metagenomic Sequencing. *Nature*, **464**, 59-65. <https://doi.org/10.1038/nature08821>
- [30] Zhao, X.Q., Wang, R.C., Lu, X.C., *et al.* (2012) Tolerance and Biosorption of Heavy Metals by *Cupriavidus metallidurans* strain XXKD-1 Isolated from a Subsurface Laneway in the Qixiashan Pb-Zn Sulfide Minery in Eastern China. *Geomicrobiology Journal*, **29**, 274-286. <https://doi.org/10.1080/01490451.2011.619637>