

EBSD-XPS 法分析磷石膏中杂质物相

唐明珠¹, 王志英¹, 王云山^{2*}, 包炜军², 杨刚², 孙勇³

1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130
2. 中国科学院过程工程研究所, 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190
3. 宁波诺丁汉大学浙江省有机废弃物转化及过程强化技术重点实验室, 浙江 宁波 315100

摘要 磷石膏是湿法磷酸过程形成的固体副产物。磷石膏中含有磷、氟、硅等有害杂质组分, 极大影响磷石膏制品的质量和性能, 巨量磷石膏堆存严重威胁生态环境和生命安全。确定磷石膏中杂质物相的赋存状态, 为磷石膏除杂净化和综合利用提供理论指导, 非常重要。以低温干燥后的磷石膏为研究对象, 利用 X 射线荧光光谱(XRF)分析确定磷石膏中杂质元素的组成, 结果表明, 磷石膏中的杂质元素含量较高的有 P, Si, F 和 Al, 含量较低的有 Ba, Fe 和 Mg 等。因二水硫酸钙物相强峰对杂质物相峰有较强遮蔽作用, X 射线衍射光谱(XRD)分析不能确定磷石膏杂质的物相。利用扫描电子显微镜对磷石膏进行电子背散射衍射(EBSD)分析, 根据被检样品衬度的区别探明磷石膏的杂质物相, 利用 X 射线能谱分析(EDS)成分确定杂质物相组成; 利用 X 射线光电子能谱(XPS)对硫酸钙晶体表面以及混合杂质物相作进一步分析。EBSD 分析结果表明, 磷石膏中杂质物相主要包括二氧化硅、氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟磷酸钙、氟化钙、硫酸钡、硫化铁、三氧化二铝等, 此外还有硅、铝、磷、氟等杂质混合组成的复盐物相, 其中二氧化硅、硫酸钡、硫化铁、氟磷酸钙和三氧化二铝为独立赋存物相, 氟硅酸钠和氟硅酸钾的物相则混合分布在硫酸钙晶体之间, 氟化钙杂质与硅、铝、磷、氟杂质复盐物相结合赋存。XPS 分析结果表明, 磷石膏中还存在硅酸钙、氟化铝、氟化镁、硫酸铝、磷酸铝、磷酸钙、磷酸氢钙和磷酸二氢钙等物相, 其中磷酸钙、磷酸氢钙、磷酸二氢钙和氟磷酸钙四种物相的特征峰位分布极为接近。采用 EBSD-XPS 组合分析方法, 不仅确定了磷石膏中杂质的物相, 还阐明了杂质物相与硫酸钙晶体之间的构效关系。该研究为磷石膏杂质物相分析提供新途径, 为磷石膏除杂净化及其综合利用提供坚实的理论依据。

关键词 电子背散射衍射; X 射线光电子能谱; 磷石膏; 杂质

中图分类号: O652.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0136-05

引言

我国磷矿资源储量丰富, 磷肥产量世界第一^[1]。磷酸是磷肥生产的重要原料, 磷石膏是硫酸法湿法磷酸工艺过程中产生的固体副产物, 每生产 1 吨磷酸副产 4—5 吨磷石膏, 由于利用率较低, 磷石膏大量堆存, 我国目前堆存量达 5 亿吨^[2]。磷石膏的成分为二水硫酸钙和少量的磷、氟、硅等杂质^[3], 这些杂质对磷石膏的综合利用具有较大影响, 磷石膏除杂净化是实现磷石膏综合利用的前提^[4]。目前, 对磷石膏的除杂净化已有大量的研究^[5-7], 但针对磷石膏中杂质的赋存状态, 以及杂质物相与硫酸钙物相之间的关系的尚不

充分, 磷石膏中杂质含量较少, 杂质物相繁杂, 常规的分析方法难以实现杂质物相的确定。目前对磷石膏中杂质物相的分析手段比较单一, 主要为 XPS 分析, 有研究采用 XPS 分析磷石膏中微量含氟物相的状态与含量, 李绪等通过 XPS 分析胶磷矿到磷石膏过程铝、硅、镁、氟杂质的变化。由于 XPS 通常只能分析硫酸钙晶体表面的杂质, 不能同时清晰地得到杂质物相与硫酸钙物相的关系, 因此, 有必要对该方法加以改进, 才能明确杂质物相与硫酸钙晶体相之间的关系。

背散射电子是被固体样品中的原子核反弹回来的一部分入射电子, 背散射电子成像的衬度由样品原子序数决定^[8], 通过观察衬度的不同可以区分杂质物相与硫酸钙相, 因此本文将 EBSD 与 XPS 结合分析磷石膏中的杂质物相。

收稿日期: 2020-12-15, 修订日期: 2021-04-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903500), 浙江省重点实验室项目(2020E10018)资助

作者简介: 唐明珠, 1995 年生, 河北工业大学化工学院硕士研究生 e-mail: tangmingzhu0415@163.com

* 通讯作者 e-mail: wangys@ipe.ac.cn

首先对磷石膏进行镶嵌和抛磨处理;再使用扫描电子显微镜的背散射模式,根据背散射衍射图像的衬度不同,区分磷石膏中的不同杂质物相;而后使用 EDS 确定杂质物相的成分;最后结合 XPS 对磷石膏表面杂质的分析,确定磷石膏中杂质物相赋存状态。采用 EBSD 与 XPS 组合分析方法,不仅可以更加明确磷石膏中杂质物相的赋存状态,而且还阐明了杂质物相与硫酸钙晶体之间的构效关系,EBSD-XPS 法为磷石膏中杂质物相分析提供新途径,为磷石膏净化除杂和综合利用提供坚实的理论依据。

1 实验部分

1.1 样品

磷石膏样品为贵州磷化集团硫酸法湿法磷酸工艺产生的固体副产物,首先在 50 °C 干燥箱中烘干至恒备用。再使用环氧树脂和固化剂对干燥后磷石膏样品进行镶嵌处理,并对表面进行抛磨处理,制备样品用于 EBSD 分析。

1.2 仪器与方法

磷石膏元素分析采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰帕纳科公司), AXIOS 型。磷石膏物相结构分析,采用 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司),管电压 40 kV,管电流 40 mA,衍射角 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描时间 5 min。磷石膏样品形

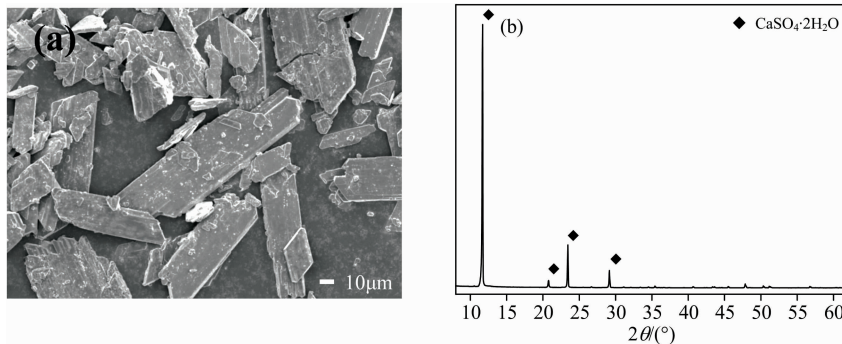


图 1 磷石膏 SEM(a)与 XRD 分析(b)

Fig. 1 Phase (a) and morphology (b) analysis of phosphogypsum

表 1 磷石膏组分分析

Table 1 Content of phosphogypsum

SO ₃	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	BaO	K ₂ O
52.20	40.73	2.54	2.39	0.93	0.50	0.27	0.21	0.16	0.07

2.2 磷石膏的 EBSD-EDS 分析

磷石膏镶嵌抛磨后,通过扫描电子显微镜的背散射模式,观察磷石膏的剖面,通过 EBSD 形成的不同衬度区分杂质物相。使用 EDS 确定物相组成。图 2 为 EBSD-EDS 的分析结果,硅杂质主要以 $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{SiF}_6$ [图 2(a)] 和 SiO_2 [图 2(b)] 两种物相形式赋存,图 2(b)表明 SiO_2 杂质为单独赋存, $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{SiF}_6$ 则与硫酸钙晶体相结合,分布在硫酸钙晶体之间,并将硫酸钙晶体粘合在一起。Ba 与 Fe 杂质分别以 BaSO_4 与 FeS_2 的形式赋存[图 2(c)],其中 FeS_2 为磷矿中的硫铁矿在湿法磷酸过程中沉积到磷石膏中。F 杂质以 CaF_2

貌分析,采用扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社), JSM-7001F 型。磷石膏杂质物相赋存状态分析,采用矿物解离分析仪(MLA, 捷克 FEI 电子光学公司), FEI MLA 250 型,进行电子背散射衍射和 X 射线能谱分析。磷石膏表面杂质分析采用 X 射线光电子能谱(XPS, 美国赛默飞公司), ESCALAB 250Xi 型,激发源为单色化的 $\text{Al K}\alpha$ 源,功率为 200 W,光斑大小为 $500 \mu\text{m}$;使用污染碳 C(1s)峰校正,分析时的基础真空约为 2.0×10^{-9} mbar。

2 结果与讨论

2.1 磷石膏物性特征

对低温干燥后的磷石膏进行 XRF, XRD 和 SEM 分析,以确定其主要物相与所含杂质组分。结果如图 1(a, b)和表 1 所示。图 1(a)结果表明,磷石膏呈菱板状,主要由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成。表 1 结果表明杂质主要为 P, Si, F 和 Al 等,其中三种非金属杂质 P, Si 和 F 含量远高于其他金属杂质。图 1(b)为磷石膏的 XRD 谱图,图中只出现了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 4 个强峰,没有杂质相峰出现,这是因为杂质相含量相比硫酸钙小得多,其特征峰被硫酸钙强峰所遮蔽,因此, XRD 分析不能给出磷石膏中杂质物相的赋存状态。

和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 两种物相形式赋存[图 2(d), (f)],其中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 为未反应的磷矿夹带到磷石膏中, CaF_2 不仅与磷、硅、铝、氟等形成的复盐结合分布[图 2(d)],还附着在磷石膏晶体表面^[9]。图 2(e)显示,铝杂质以 Al_2O_3 物相形式赋存在磷石膏中。

2.3 X 射线光电子能谱分析

电子背散射衍射分析结果表明,硅、磷、氟、铝存在混合复盐物相。为确定该混合复盐物相的赋存状态和含量,选取该四种元素进行 XPS 分析,在 X 射线照射下,内层电子被激发,以光电子的形式发出,通过测量光电子能量的变化从而

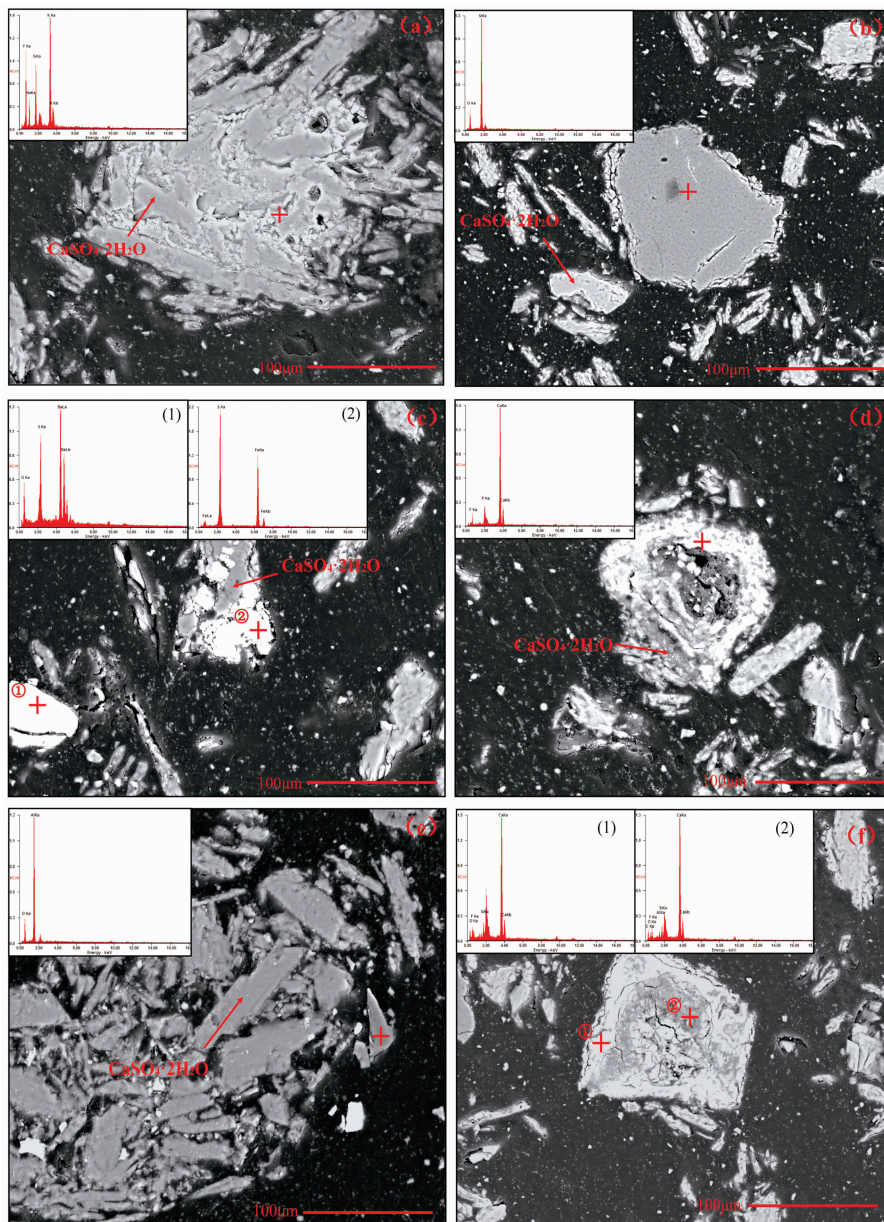


图 2 磷石膏电子背散射衍射分析

(a), (b): 硅杂质; (c): 钡和铁杂质; (d), (f): 氟杂质; (e): 铝杂质

Fig. 2 EBSD analysis of phosphogypsum

(a), (b): Silicon impurity; (c): Barium and iron impurities;

(d), (f): Fluorine impurity; (e): Aluminum impurity

分析杂质物相的存在状态。由于磷石膏中没有镧系元素存在, 所以选取 Si 的 2p 轨道电子峰, 且对于含硅化合物可以忽略自旋裂分的影响^[10]。Al 元素 2s 电子轨道不易出峰, 选取 Al 元素的 2p 峰分析, 磷石膏中没有铝单质的存在, 所以忽略自旋裂分的影响^[11]。P 杂质选取 2p 峰进行分析, 磷石膏中的磷均以磷酸盐的形式存在, 自旋裂分较为接近, 以不对称峰的形式存在^[12]。

前述 EBSD 分析表明, 磷石膏中的硅杂质主要以 SiO_2 和少量 $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{SiF}_6$ 的形式赋存, 对硅元素的 XPS 曲线进

行分峰处理, 拟合得到 4 个特征峰如图 3 所示。103.3 eV 的特征峰为主峰, 确定其为 SiO_2 的特征峰, 见图 3(a); 104.3 和 104.6 eV 两个特征峰较为接近, 呈类似相态, 通过对 NIST 标准结合能位置确定, 分别对应 Na_2SiF_6 和 K_2SiF_6 的特征峰; 特征峰 102.36 eV 为复盐中硅相赋存的特征峰, 通过查询峰位其对应物相为 CaSiO_3 ^[13]。

氟元素的 XPS 曲线分峰为 5 个特征峰[如图 3(b)所示], 其中 686.0, 686.6 和 684.6 eV 三个特征峰分别对应 EBSD 分析得出的物相 Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}/\text{CaF}_2$;

685.4 和 687.8 eV 两个特征峰则分别为 MgF_2 和 AlF_3 [14]。

铝元素 XPS 曲线分峰为 4 个特征峰[如图 3(c)所示], 其中 75.6 eV 为最强峰, 与 Al_2O_3 对应; F 元素的分析表明

Al 杂质与 F 杂质结合, 76.9 eV 特征峰对应为 AlF_3 杂质, 与氟元素结果吻合; 湿法磷酸过程为磷酸和硫酸体系, 74.9 和 74.4 eV 两个特征峰分别对应为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 AlPO_4 。

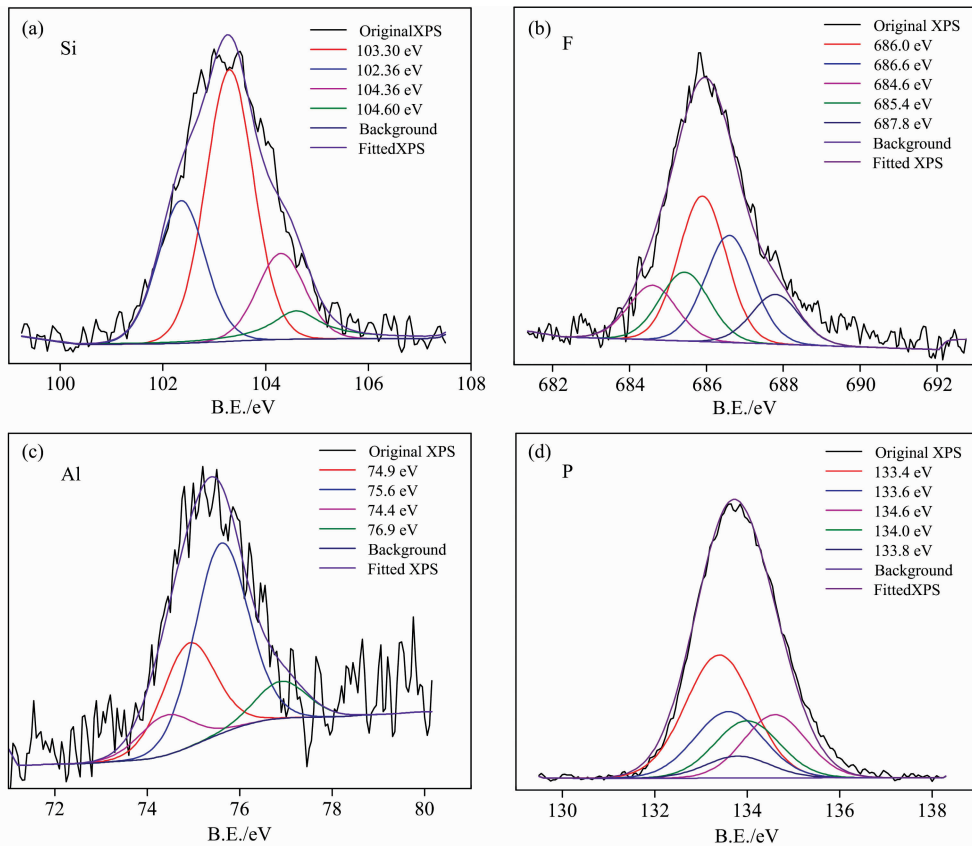


图 3 硅(a), 氟(b), 铝(c), 磷(d)的 XPS 分析

Fig. 3 XPS analysis of Si (a), F (b), Al (c), P (d)

磷元素组成的物相繁杂, 结合铝元素的 XPS 结果[如图 3(c)所示], 可确定磷相杂质有 AlPO_4 相与 134.6 eV 特征峰对应, 氟元素结果表明磷石膏中含有 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; 此外, 结合湿法磷酸过程, 可以确定磷石膏中还有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 物相; 此四种含磷物相的峰位极为接近, 对应 133.4~134 eV 的特征峰。

3 结 论

采用电子背散射衍射与 X 射线光电子能谱相结合的分析方法, 确定了磷石膏中杂质的物相及相互关系, 结论如下:

(1) 电子背散射 (EBSD) 分析表明, 磷石膏中杂质聚集存在的物相有硫酸钡、硫化铁、二氧化硅、氟硅酸钠、氟硅酸

钾、氟磷酸钙、氟化钙、三氧化二铝, 其中硫酸钡、硫化铁和二氧化硅不与二水硫酸钙晶体相结合而单独赋存; 氟硅酸钠和氟硅酸钾的物相彼此混合分布, 且与二水硫酸钙晶体紧密结合, 氟化钙不仅与磷、硅、铝、氟等形成的复盐结合分布, 还附着在磷石膏晶体表面。

(2) X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明, 磷、硅、铝、氟混合分布的杂质物相主要包括硅酸钙、氟化铝、氟化镁、硫酸铝、磷酸铝、以及其他磷酸盐杂质。

(3) 电子背散射与 X 射线光电子能谱 (EBSD-XPS) 组合分析方法既能确定磷石膏中杂质物相, 又能给出杂质物相与二水硫酸钙晶体之间的构效关系。既为磷石膏杂质物相分析提供新途径, 也为磷石膏除杂净化及其综合利用提供坚实的理论依据。

References

- [1] WANG Ai-wen, CHEN De-yu, HUANG Tao(王文文, 陈德玉, 黄滔). Non-Metallic Mines(非金属矿), 2020, 43(4): 84.
- [2] Ma Baoguo, Lu Wenda, Su Ying, et al. Journal of Cleaner Production, 2017, 195: 396.
- [3] Tebogo Mashifana, Freeman Ntuli, Felix Okonta. South African Journal of Chemical Engineering, 2019, 27: 1.

- [4] Alaa M Rashad. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 732.
- [5] Yassine Ennaciri, Lllham Zdah, Hanan EI Alaoui-Belghiti. *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207: 382.
- [6] ZHAO Hong-tao, BAO Wei-jun, SUN Zhen-hua, et al(赵红涛, 包伟军, 孙振华, 等). *Chemical Industry and Engineering Paogress(化工进展)*, 2017, 36(4): 1240.
- [7] Dalia Nizeviciene, Danute Vaiciukyniene, Boguslaw Michalik, et al. *Construction and Building Materials*, 2018, 180: 134.
- [8] GAO Shang, HUANG Meng-shi, WANG Jun-zhao, et al(高 尚, 黄梦诗, 王君兆, 等). *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*, 2020, 28(4): 1.
- [9] Canovas C R, Chapron S, Arrachart G, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 219: 225.
- [10] Bruckner R, Chun H U, Goretzki H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, 42: 49.
- [11] Kallury K M R, Cheung M, Ghaemmaghami V, et al. *Colloids and Surfaces*, 1992, 63: 1.
- [12] Jiang Yunbin, Kideok D Kwon, Wang Shaofeng, et al. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 1.
- [13] Wagner C D, Passoja D E, Hillery H F, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, 21: 993.
- [14] Hess A, Kemnitz E, Lippitz A, et al. *Journal of Catalysis*, 1994, 148: 270.

Characterization of the Impurity Phases in Phosphogypsum by the EBSD-XPS Method

TANG Ming-zhu¹, WANG Zhi-ying¹, WANG Yun-shan^{2*}, BAO Wei-jun², YANG Gang², SUN Yong³

1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Key Laboratory of Carbonaceous Wastes Processing and Process Intensification of Zhejiang Province, The University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China

Abstract Phosphogypsum (PG) is a solid by product generated from the wet phosphoric acid process. A broad spectrum of compositions, including phosphorus, fluorine, silicon, and other hazardous impurities in the PG matrix significantly affect the PG's quality as the end-products, let alone its persistent ecological and environmental impacts caused by the huge quantity of storage and disposal. Therefore, identification of its impurity phases of PG becomes pivotal. Not only it provides the theoretical guidance for the separation processing but it also sheds insightful light on its value-added utilization. Different spectral characterization techniques were deployed to unveil its impurity phases in the PG. The X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) results show that the elements including P, Si, F and Al remain at a relatively higher level, while the elements such as Ba, Fe and Mg are present at the trace level. The X-ray diffraction spectroscopy (XRD) spectrum presents the dominant crystallite gypsum, while the crystal spectrum of other impurities is hardly observed. The electron backscatter diffraction (EBSD) by scanning electron microscope (SEM) results indicate the impurities in the form of silicon dioxide, sodium fluorosilicate, potassium fluorosilicate, calcium fluorophosphate, calcium fluoride, barium sulfate, iron sulfide, and aluminum oxide, etc. These compositions exist as the singular metallic oxides and present in the binary, ternary and multiple metallic oxides complex, making the impurities as a series of the composites in the crystallite PG framework. In order to investigate the surface binding energy of the prepared PG, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was also employed. The results indicate the complexities of the impurities as in the form of calcium silicate, aluminum fluoride, magnesium fluoride, aluminum sulfate, aluminum phosphate, calcium phosphate, calcium hydrogen phosphate and calcium dihydrogen phosphate. In addition, the XPS result also shows the close featured positions, which underpins the characteristic peaks of calcium phosphate, calcium hydrogen phosphate, calcium dihydrogen phosphate and calcium fluorophosphates, indicating their relative similar surface bonding energy. To the best of the author's knowledge, the combined characterization techniques using both EBSD and XPS, have been rarely applied in the elucidation of complex phase of the impurities of PG generated from the phosphoric acid process. The inherent advantages of using this proposed hybrid spectrum technique with an accurate establishment of the structure-activity relationship between the impurity phases and calcium sulfate crystal, the comprehensive constructing impurity phases, will pave a new way for the impurity phase characterization, value-added conversion, and integrated utilization of PG.

Keywords Electron backscatter diffraction; X-ray photoelectron spectroscopy; Phosphogypsum; Impurity