



中华人民共和国国家标准

GB/T 23456—2009

磷 石 膏

Phosphogypsum

2009-03-28 发布

2010-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准附录 A 为规范性附录。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国轻质与装饰装修建筑材料标准化技术委员会(SAC/TC 195)归口。

本标准负责起草单位:河南建筑材料研究设计院有限责任公司、泰安市产品质量监督检验所、云南云天化国际化工股份有限公司、瓮福(集团)有限责任公司。

本标准参加起草单位:湖北新洋丰肥业有限公司、江苏瑞和化肥有限公司、武汉理工大学、美巢集团股份公司、秦皇岛华瀛磷酸有限公司、四川宏达股份有限公司、湖北宜化肥业有限公司。

本标准主要起草人:郑建国、王德伦、袁运法、李英翔、沈有林、杨新亚、张应虎、姜庆泉、刘永川、郭圣涛、叶俊华、朱佳明、杨瑜、解艳俊、蒲中云、虞云峰。

本标准为首次发布。

磷 石 膏

1 范围

本标准规定了磷石膏的分类和标记、要求、试验方法、检验规则及包装、标志、运输和贮存。

本标准适用于以磷矿石为原料,湿法制取磷酸时所得的,主要成分为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的磷石膏。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 5484—2000 石膏化学分析方法

GB 6566 建筑材料放射性核素限量

GB/T 6682 分析实验用水规格和试验方法

3 分类和标记

3.1 分类

按二水硫酸钙的含量分为一级、二级、三级三个级别。

3.2 标记

按产品名称、级别及标准编号的顺序标记。

示例:级别为一级的磷石膏标记如下:磷石膏 一级 GB/T 23456—2009

4 要求

4.1 基本要求

磷石膏的基本要求应符合表1的规定。

表 1 基本要求

项 目	指 标		
	一级	二级	三级
附着水(H ₂ O)质量分数/%	≤25		
二水硫酸钙(CaSO ₄ ·2H ₂ O)质量分数/%	≥85	≥75	≥65
水溶性五氧化二磷*(P ₂ O ₅)质量分数/%	≤0.80		
水溶性氟*(F)质量分数/ %	≤0.50		
a 用作石膏建材时应测试该项目。			

4.2 放射性核素限量

放射性核素限量应符合 GB 6566 的要求。

5 试验方法

5.1 附着水的测定

按 GB/T 5484—2000 第 7 章测定附着水。但烘干条件为:在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱内烘干,首次

烘干时间为 2 h。

5.2 二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的测定

采用测定结晶水含量换算确定二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量的方法进行。

5.2.1 结晶水含量测定

5.2.1.1 分析步骤

称取约 1 g 除去附着水的干基试样(m_1),精确至 0.000 1 g,放入已烘干至恒量的带磨口塞的称量瓶中,在 $(230 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中加热 1 h(加热过程中称量瓶应敞开盖),用坩埚钳将称量瓶取出,盖上磨口塞(但不应盖得太紧),放入干燥器中冷却至室温。将磨口塞紧密盖好、称量。再将称量瓶敞开盖放入恒温干燥箱中,在同样温度下加热 30 min,如此反复加热、冷却、称量,直至恒量 m_2 。

5.2.1.2 结果计算

结晶水含量按式(1)计算,计算结果精确至 0.01%。

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

H ——结晶水含量(质量分数),%;

m_1 ——加热前干基试料质量,单位为克(g);

m_2 ——加热后试料质量,单位为克(g)。

5.2.1.3 允许差

同一试验室允许差为 0.15%;不同试验室允许差为 0.20%。

5.2.2 二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量计算

二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量按式(2)计算,计算结果精确至 0.01%。

$$G = 4.7785 \times H \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

G ——二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量(质量分数),%;

4.778 5——以结晶水含量换算为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量的系数;

H ——结晶水含量(质量分数),%。

5.3 水溶性五氧化二磷(P_2O_5)及水溶性氟(F)的测定

按附录 A 进行测定。

5.4 放射性核素限量的测定

按 GB 6566 规定的方法测定。

6 检验规则

6.1 检验分类

产品检验分出厂检验与型式检验。

6.1.1 出厂检验

产品出厂前应进行出厂检验。出厂检验项目为 4.1 中的项目。

6.1.2 型式检验

型式检验项目为 4.1、4.2 中的项目。有下列情况之一时,应进行型式检验。

- 原材料、工艺、设备有较大改变时;
- 产品停产半年以上恢复生产时;
- 正常生产满一年时。

6.2 批量和抽样

6.2.1 批量

对于年产量小于 90 万 t 的生产厂,以不超过 3 000 t 产品为一批;对于年产量等于或大于 90 万 t 的

生产厂,以不超过 5 000 t 产品为一批。产品不足一批时以一批计。

6.2.2 抽样

从堆场抽样时,应将外层去除约 150 mm~200 mm,然后从 20 个以上不同部位抽取试样共约 10 kg,混合后用四分法进行缩分至 2 kg,密封并防止水分挥发,以供检验用。

6.3 判定

抽取做试验的试样分为三等份,以其中一份试样按第 5 章进行试验。检验结果若均符合第 4 章相应的要求时,则判为该批产品合格。若有一项以上指标不符合要求,即判该批产品不合格。若只有一项指标不合格,则可用其他两份试样对不合格指标进行重新检验。重新检验结果,若两份试样均合格,则判该批产品合格;如仍有一份试样不合格,则判该批产品不合格。

7 包装、标志、运输和贮存

7.1 包装

磷石膏一般采用散装供应。

7.2 标志

磷石膏出厂应附有产品检验合格证。合格证上应标明标记、生产厂名、厂址、批量编号、出厂日期。

7.3 运输

磷石膏在运输时不得与其他材料混装,运输工具应保持清洁,以免混入杂质。

7.4 贮存

磷石膏在露天贮存时,宜对堆放场地进行必要的防渗等技术处理。

附录 A
(规范性附录)

磷石膏中水溶性五氧化二磷(P_2O_5)、水溶性氟(F)的测定

A.1 范围

本附录规定了磷石膏中水溶性五氧化二磷(P_2O_5)、水溶性氟(F)的测定方法。

A.2 仪器设备

- A.2.1 天平:不应低于四级,感量为 0.000 1 g。
- A.2.2 分光光度计:可在 400 nm~700 nm 范围内测定溶液的吸光度,附有 10 mm 比色皿。
- A.2.3 离子计或酸度计:附有氟离子选择性电极及饱和氯化钾甘汞电极。
- A.2.4 磁力搅拌器:附有调速装置和塑料外壳的搅拌子。
- A.2.5 恒温干燥箱:量程为室温~300 °C,精度 ± 1 °C,附温度自动控制器。
- A.2.6 玻璃砂芯坩埚:4 号,滤板孔径(5~15) μm ,容积 30 mL。

A.3 试剂和材料

分析过程中用水应符合 GB/T 6682 要求;所用试剂应为分析纯或优级纯试剂;用于配制标准溶液的试剂,应为优级纯试剂或基准试剂。

在分析中,所用酸,凡未注浓度者均指市售的浓酸。用体积比表示试剂稀释程度,例如:硝酸(1+5)表示:1 份体积的浓硝酸与 5 份体积的水相混合。

A.4 制样

从 5.1 测定附着水取样的磨口瓶中称取 5 g 试料(m_3),精确 0.000 1 g,放入研钵中,加水 50 mL,在研钵中研磨 15 min,将研磨后的试料全部转移至 250 mL 容量瓶中定容,静置 30 min 后,用中速定性滤纸进行干过滤,此溶液为 A 溶液,用于水溶性磷与水溶性氟的测定。当测定水溶性五氧化二磷的时间与测定附着水的时间间隔超过三天时,需重新进行附着水的测定。

A.5 水溶性五氧化二磷(P_2O_5)的测定

A.5.1 重量法

A.5.1.1 原理

在酸性介质中,正磷酸根与喹钼柠酮沉淀剂反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀,通过沉淀量换算出五氧化二磷(P_2O_5)的含量。

A.5.1.2 喹钼柠酮沉淀剂

溶液 a——称取 70 g 钼酸钠于 400 mL 烧杯中,用 100 mL 水溶解;

溶液 b——称取 60 g 柠檬酸于 1 000 mL 烧杯中,用 100 mL 水溶解,加入 85 mL 硝酸;

溶液 c——将溶液 a 加到溶液 b 中,混匀;

溶液 d——将 35 mL 硝酸和 100 mL 水在 400 mL 烧杯中混匀,加 5 mL 喹啉;

溶液 e——将溶液 d 加到溶液 c 中,混匀。静置 24 h,用玻璃砂芯坩埚或滤纸过滤,在滤液中加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL。

将该沉淀剂置于暗处,避光避热。

A.5.1.3 测试步骤

A.5.1.3.1 准确移取 50 mL 试料溶液 A, 置于 300 mL 烧杯中, 加入 10 mL (1+1) 硝酸溶液, 用水稀释至 100 mL。

A.5.1.3.2 盖上表面皿, 于电炉上加热至沸, 取下, 用少量水冲洗表面皿和杯壁。在不断搅拌下, 加入 30 mL 喹钼柠酮沉淀剂(A.5.1.2), 继续温和地加热微沸 1 min。取下烧杯, 冷却过程中搅拌 3~4 次, 静置沉降。

A.5.1.3.3 用预先在 $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内干燥至恒重的玻璃砂芯坩埚(m_4)抽滤。先将上层清液滤完, 然后以倾泻法洗涤沉淀 1~2 次(每次用水约 25 mL), 将沉淀全部转移至坩埚中, 再用水洗涤 5~6 次。将坩埚底部的水分用滤纸吸干后, 置于 $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内, 干燥至恒重(45 min 以上), 置于干燥器中冷却 30 min, 称量(m_5)。空白试验除不加试料溶液 A 外, 其余方法同上。

注: 分析完毕后, 坩埚中沉淀先用水冲洗, 再用 1+1 氨水溶液洗涤(氨水溶液可以保留再用)。

A.5.1.4 结果计算

五氧化二磷(P_2O_5)含量(X_1)以质量分数(%)表示, 按式(A.1)计算:

$$X_1 = \frac{[(m_5 - m_4) - (m_7 - m_6)] \times 0.032\,07}{m_3(1 - X) \times 50/250} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

m_3 ——试料质量, 单位为克(g);

m_4 ——坩埚的质量, 单位为克(g);

m_5 ——磷钼酸喹啉沉淀和坩埚的质量, 单位为克(g);

m_6 ——空白样坩埚的质量, 单位为克(g);

m_7 ——空白样沉淀和坩埚的质量, 单位为克(g);

X ——同一样品所测附着水含量(质量分数), %;

0.032 07——磷钼酸喹啉摩尔质量换算为五氧化二磷(P_2O_5)质量的系数。

测定的试验次数规定为两次。用两次试验平均值表示测定结果。计算结果精确至 0.01%。

A.5.1.5 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05%, 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%。

A.5.2 磷钼钒黄双波长光度法

A.5.2.1 显色剂

称取 7.8 g 分析纯偏钒酸铵于 640 mL (1+1) 硝酸溶液中, 用水稀释至 1 000 mL; 再称取 102.6 g 分析纯钼酸铵于水中溶解后稀释至 1 000 mL, 然后等体积混合均匀。

A.5.2.2 五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液

准确称取于 $(105 \sim 110)^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的优级纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 1.917 5 g 于 1 000 mL 容量瓶中, 加入适量的水溶解并加入浓硝酸(2~3) mL, 混匀, 再加水稀释至刻度, 混匀, 此溶液含五氧化二磷(P_2O_5) 1.0 mg/mL。

A.5.2.3 标准曲线的绘制

用移液管移取 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、10 mL 的五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液(A.5.2.2), 分别置于 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL (1+1) 硝酸及 40 mL 水, 摇匀, 加入 15 mL 显色剂(A.5.2.1), 用水稀释至刻度(相当于每 100 mL 溶液中含五氧化二磷(P_2O_5) 1.0 mg、2.0 mg、3.0 mg、5.0 mg、10.0 mg), 空白试验除不加五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液(A.5.2.2)外, 其余同上。用分光光度计, 10 mm 比色皿, 在波长 480 nm、500 nm 分别进行测定, 读取吸光度, 精确至 0.001, 计算两次吸光度差 ΔA_i 。以五氧化二磷(P_2O_5)含量为横坐标, ΔA_i 为纵坐标, 绘制标准曲线, 或者将测定数据输入计算机回归处理, 得吸光度差 ΔA_i 回归方程。

A.5.2.4 测定步骤

用移液管准确吸取 50.00 mL 试料溶液 A 于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL(1+1)硝酸及 20 mL 水,摇匀,加入 15 mL 显色剂,用水稀释至刻度。空白试验除不加试料外,其余同上。用分光光度计,10 mm 比色皿,在波长 480 nm、500 nm 分别进行测定,读取吸光度,精确至 0.001。用两次吸光度差 ΔA ,在标准曲线上查得或由回归方程计算出五氧化二磷(P_2O_5)的量 c_1 ,单位为毫克(mg)。

A.5.2.5 结果计算

五氧化二磷(P_2O_5)含量(X_2)以质量分数(%)表示,按式(A.2)计算:

$$X_2 = \frac{c_1 \times 10^{-3}}{m_3(1-X) \times 50/(250)} \times 100 = 0.5 \times \frac{c_1}{m_3(1-X)} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

c_1 ——从曲线上查得或回归计算的五氧化二磷的量,单位为毫克(mg);

m_3 ——试料质量,单位为克(g);

X ——同一样品所测游离水含量(质量分数),%。

测定的试验次数规定为两次。用两次试验平均值表示测定结果。计算结果精确至 0.01%。

A.5.2.6 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05%,在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%。

A.6 水溶性氟(F)的测定

A.6.1 原理

在离子强度配位缓冲溶液的存在下,以氟离子选择性电极作指示电极,饱和氯化钾甘汞电极作参比电极,用离子计或酸度计测量含氟溶液的电极电位。

A.6.2 试剂

A.6.2.1 盐酸:1+1。

A.6.2.2 硝酸:1+5。

A.6.2.3 氢氧化钠溶液(200 g/L):将 200 g 氢氧化钠溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于聚乙烯塑料瓶内。

A.6.2.4 溴甲酚绿指示剂溶液(1 g/L):将 0.1 g 溴甲酚绿溶于 20 mL 无水乙醇中,用水稀释至 100 mL。

A.6.2.5 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(pH5.5~6.0):称取 24 g 柠檬酸、270 g 柠檬酸三钠溶于水中,并稀释至 1 000 mL,混匀。

A.6.2.6 氟(F^-)标准溶液 1.0 mg/mL

准确称取 1.105 g 预先在 120 °C 干燥至恒重的优级纯氟化钠,精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后移入 500 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀,贮存于聚乙烯塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 1.0 mg 氟。

A.6.2.7 氟(F^-)标准溶液 0.1 mg/mL

吸取 1.0 mg/mL 氟标准溶液(A.6.2.6)25 mL,置于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀,贮存于聚乙烯塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.1 mg 氟。

A.6.3 工作曲线的绘制

准确量取 1.0、2.0、3.0、5.0 mL 氟标准溶液(A.6.2.7)分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入盐酸溶液 1 mL(A.6.2.1),加入五滴柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(A.6.2.5)和二滴溴甲酚绿指示剂溶液(A.6.2.4),用氢氧化钠溶液(A.6.2.3)中和至溶液呈蓝色,再用硝酸溶液(A.6.2.2)调节溶液恰呈黄色,加入 20 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液,用水稀释至刻度(相当于 50 mL 中含氟 0.1、0.2、0.3、

0.5 mg), 摇匀, 倾入干燥的 50 mL 烧杯中。插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极, 打开磁力搅拌器恒速搅拌 2 min, 停搅 30 s, 测量平衡时电位值, 以电位值(mV)为纵坐标, 相应的 50 mL 溶液中含氟量(mg)的对数为横坐标绘制工作曲线, 计算回归方程。

A. 6. 4 测定步骤

A. 6. 4. 1 准确移取 10 mL A 溶液(A. 4)于 50 mL 容量瓶中, 加入五滴柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(A. 6. 2. 5)和二滴溴甲酚绿指示剂溶液(A. 6. 2. 4), 用氢氧化钠溶液(A. 6. 2. 3)中和至溶液呈蓝色, 再用硝酸溶液(A. 6. 2. 2)调节溶液恰呈黄色, 加入 20 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 倾入干燥的 50 mL 烧杯中。

A. 6. 4. 2 插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极, 打开磁力搅拌器恒速搅拌 2 min, 停搅 30 s, 测量平衡时电位值, 在工作曲线上查出或由回归方程计算出氟量 c_2 , 单位为毫克(mg)。

A. 6. 4. 3 结果计算

氟(F)的含量(X_3)以质量分数(%)表示, 按公式(A. 3)计算:

$$X_3 = \frac{c_2 \times 10^{-3}}{m_3(1-X) \times \frac{10}{250}} \times 100 = 2.5 \times \frac{c_2}{m_3(1-X)} \quad \dots\dots\dots (A. 3)$$

式中:

c_2 ——从工作曲线上查得的或回归曲线上计算出的氟(F)量, 单位为毫克(mg);

m_3 ——试料的质量, 单位为克(g);

X ——同一样品所测游离水含量(质量分数), %。

测定的试验次数规定为两次。用两次试验平均值表示测定结果。计算结果精确至 0.01%。

A. 6. 5 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05%, 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%。