

# 磷石膏综合利用现状及其展望



王懿<sup>1</sup>, 顾帼华<sup>1</sup>, 王艳红<sup>1</sup>, 王学文<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083

<sup>2</sup>中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410083

**摘要:** 磷石膏是湿法磷酸工艺的副产物。虽然磷石膏的主要成分是硫酸钙, 但其中还含有多种对环境有害的杂质, 如何有经济效益地综合利用磷石膏, 使其变废为宝, 已经成为一个世界性的难题。湿法磷酸自工业化以来, 人们就一直在研究磷石膏的综合利用, 其中包括磷石膏除杂直接利用及磷石膏溶解转型后再利用。目前, 磷石膏的处理不缺技术, 缺的是磷石膏处理后产生的效益。最近研究发现, 采用化工冶金循环工艺处理磷石膏, 可将其中的硫酸钙完全溶解, 并使其转化成有市场竞争力的钙、硫产品。其中包括高质量二水硫酸钙、轻质碳酸钙及高附加值的石膏晶须, 从而提高磷石膏综合利用的经济效益。这为最终解决磷石膏堆存危害环境安全的卡脖子难题又向前推进了一步。

**关键词:** 磷石膏; 环境污染; 综合利用; 化工冶金循环工艺

**DOI:** 10.57237/j.res.2023.02.002

## Present Situation and Prospect of Comprehensive Utilization of Phosphogypsum

Wang Yi<sup>1</sup>, Gu Guohua<sup>1</sup>, Wang Yanhong<sup>1</sup>, Wang Xuewen<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

<sup>2</sup>School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China

**Abstract:** Phosphogypsum is a by-product of the wet process of phosphoric acid production. Although the main component of phosphogypsum is calcium sulfate, it also contains a variety of impurities harmful to the environment. How to economically and comprehensively utilize phosphogypsum to turn waste into treasure has become a global problem. Since the industrialization of wet process phosphoric acid, people have been studying the comprehensive utilization of phosphogypsum, including the direct utilization of phosphogypsum for impurity removal and the reuse of phosphogypsum after dissolution and transformation. At present, the treatment of phosphogypsum is not short of technology, but the profit of phosphogypsum treatment. Recent research has found that phosphogypsum can be completely dissolved by a chemical and metallurgical cycling process and transformed into calcium and sulfur products with market competitiveness and economic benefits. These include high-quality calcium sulfate dihydrate, light calcium carbonate, and gypsum whiskers with high added value. This is another step forward for the final solution to the problem of phosphogypsum stacking endangers environmental safety.

**Keywords:** Phosphogypsum; Environmental Pollution; Comprehensive Utilization; Chemical and Metallurgical Cycling Process

\*通信作者: 王学文, wxwesu@163.com

## 1 引言

中国既是农业生产的大国[1]，也是磷酸生产的大国。湿法磷酸平均每生产一吨磷酸就会产生 4-5 吨磷石膏。磷酸是磷肥和磷化工的重要原料，目前国内每年新增磷石膏约 1 亿吨，而磷石膏的综合利用率仅有 45% 左右，导致磷石膏大量堆存。磷石膏的堆存不仅占用大量土地，而且对周边环境构成威胁。

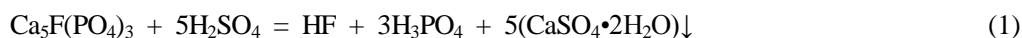
磷石膏是湿法磷酸生产过程的副产物，其主要成分是硫酸钙。湿法磷酸生产是将磷矿石与硫酸反应生成磷酸，副产磷石膏。磷石膏按其生产工艺可分为：半水磷石膏和二水磷石膏。中国湿法磷酸企业产出的磷石膏大部分是二水磷石膏[2]。磷石膏继承了源自磷矿石和生产过程的杂质成分，如  $P_2O_5$ , F,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , 有机质及少量放射性元素等[3]。堆放磷石膏的渗滤液显酸性，其中含有可溶性磷 ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) 和氟 (F)，及重金属等。渗滤液一旦泄漏就会污染土壤和周边水体。如何净化磷石膏并使之有效益的综合利用一直是磷化工行业，乃至国家的关注重点[4]。

现有磷石膏利用主要以石膏建材[5, 6]，水泥添加剂等低技术含量，低附加值路径为主，所得加工产品容易被其他产品替代，市场竞争力弱，且大部分的湿法磷酸企业又位于远离大城市的偏远地区，运输成本高昂。为了促进湿法磷酸工业的可持续发展，国家出

台一系列的配套政策，如《长江“三磷”专项排查整治行动实施方案》。新《环保法》和《环境保护税法》的实施为磷石膏的综合利用提供了法律保障[7-9]。近年来全国各地结合各自的实际情况探索出不少新型的磷石膏处置方法并取得了不错的成效，例如贵州省目前磷石膏处置利用率 $\geq 100\%$ ，这意味着新产生的磷石膏不再累积[7, 10, 11]。然而，贵州磷石膏的处置经验并不具备普适性，磷石膏综合利用新技术的开发还需同行们继续努力。

## 2 磷石膏产生机理

磷酸生产的方法有热法和湿法两种，目前主要以湿法为主，因为湿法的设备投入低，且可以处理低品位磷矿石，其生产成本比热法低 20%~30% [12]。湿法磷酸的生产是先用无机酸（盐酸，硝酸，硫酸）与磷矿粉反应，然后过滤得到磷酸溶液和固体渣。目前，湿法磷酸生产所用的酸主要是硫酸，工艺过程产生的磷石膏有半水磷石膏和二水磷石膏之分[2, 13, 14]。图 1 给出了二水磷石膏的生产工艺过程，其生产基本原理为：



磷矿粉与硫酸反应后，液固分离得磷酸溶液和反应残渣，残渣的主要成分是硫酸钙，其水洗后则成为磷石膏，含稀磷酸的洗水返回磷矿分解工序加以利用，所得磷酸溶液送蒸发浓缩以满足化肥生产等工艺要求。

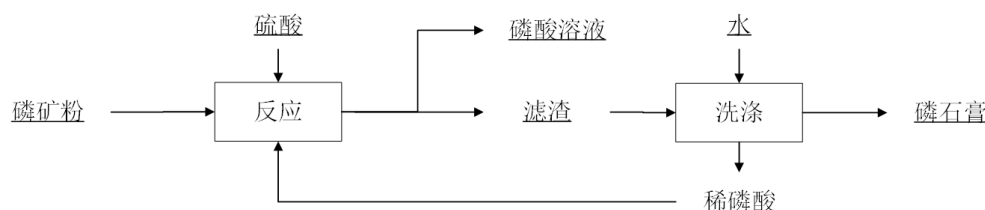


图 1 磷石膏产生的工艺过程

Figure 1 Production process of phosphogypsum

磷石膏因其含有可溶性的磷和氟而显酸性。磷石膏主成分  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  的含量通常为 60%~70%，其余的是石英等其他不溶性残渣，其中包括残余的有机添加剂及重金属化合物。

二水硫酸钙  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  的晶体结构如图 2 所示，其中  $SO_4^{2-}$  呈四面体结构，与  $Ca^{2+}$  构成双层结构，在不同的双层结构之间存在着结晶水。根据核磁共振 NMR

和红外光谱 IR 测定，结晶水中存在两种形态，75% 为结构水，25% 为沸石水。二水硫酸钙失去结构水变成半水硫酸钙  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ，进一步失去沸石水则变为无水硫酸钙。

硫酸钙俗称为石膏，半水石膏有  $\alpha$  型和  $\beta$  型之分。二水石膏在饱和蒸汽压环境下，或在水溶液中脱除结晶水，则转化成  $\alpha$  半水石膏。纯  $\alpha$  半水石膏因形成过程缓

慢温和,  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  交错有序, 其抗折强度在 7~12  $\text{R}_f/\text{MPa}$ , 抗压强度在 25~100  $\text{R}_c/\text{MPa}$  [12]。然而, 磷石膏中不仅含有可溶性的磷, 而且含有  $\text{HPO}_4^{2-}$  取代  $\text{SO}_4^{2-}$  的晶格的共晶磷, 从而导致所得  $\alpha$  半水石膏中存在大量晶体缺陷, 使其物理性能下降, 综合利用受限。如果将二水石膏在空气中直接加热到 110~170  $^\circ\text{C}$  脱水, 脱水后得到的石膏则为  $\beta$  半水石膏。 $\beta$  半水石膏带有大量的裂纹, 结构疏松, 细碎, 比表面积比  $\alpha$  半水石膏大 2~8 倍。因此, 由磷石膏制取的  $\beta$  型半水石膏, 不适合制作需要一定强度的建筑石膏板材等其他型材。总之, 磷石膏必须经过净化除杂后才能加以综合利用[15]。

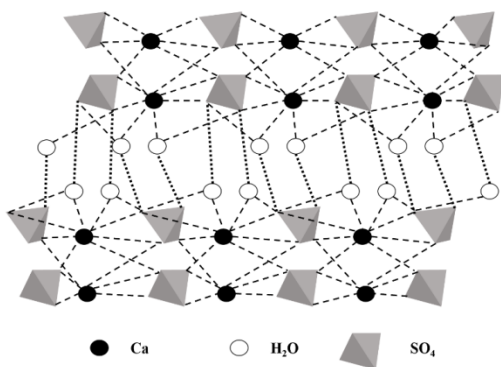


图 2 二水硫酸钙晶体结构

Figure 2 Crystal structure of calcium sulfate dihydrate

### 3 磷石膏综合利用方法及原理

自从湿法磷酸实现工业化以来, 磷石膏综合利用的研究就一直在进行。目前, 磷石膏的处理方法很多, 归纳起来有两大类: 磷石膏除杂后直接利用及溶解转型后再利用。

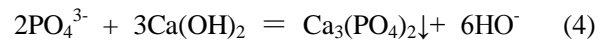
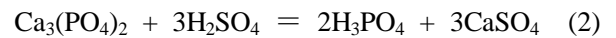
#### 3.1 磷石膏除杂

磷石膏的除杂利用是指工艺过程磷石膏的主要组成部分不发生改变, 直接去除其中的杂质, 以提高磷石膏的纯度和白度。磷石膏除杂的方法主要有: 热处理法、化学法、物理法这三类[16-19]。

热处理法的目的是, 利用高温将磷石膏中的有机质分解, 提高白度, 同时迫使其中残留的氟及氯以氟化氢和氯化氢的形式挥发, 使之不再产生有害的酸性渗滤液。磷石膏热处理的优点是单台设备的处理能力大, 效率高, 其存在的缺陷是, 处理过程设备易腐蚀, 产生的含氟和氯的尾气需专门的工序予以净化。

化学法包括酸浸, 碱中和等方法, 其目的是通过

酸浸或碱中和来降低磷石膏中磷和氟的含量, 其基本原理为:



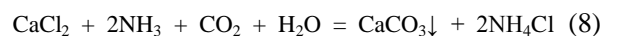
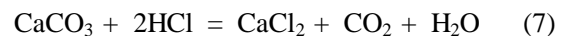
化学法能有效去除磷石膏中可溶性的杂质, 但其产生的废液中含有一定量的磷和氟, 含磷、氟废水的净化又成了新的问题。

物理法是利用磷石膏中硫酸钙与磷矿分解残渣及有机杂质等物理性质的差异, 采用球磨、水洗、浮选等方法使之分离。物理法虽然工艺简单, 处理成本低, 但其处理后的磷石膏杂质去除不彻底。

#### 3.2 磷石膏溶解转型

磷石膏溶解转型利用的特征是用化学试剂先将磷石膏中的硫酸钙分解, 使  $\text{SO}_4^{2-}$  离子及  $\text{Ca}^{2+}$  离子进入溶液, 过滤去除不溶性杂质, 然后再从溶液中对钙和硫分别进行综合利用, 其中钙的综合利用主要是生产轻质碳酸钙, 且轻质碳酸钙的生产又有一步法和两步法之分, 而硫的综合利用也有则是直接从硫酸钙的分解液中结晶分离硫酸铵, 或以硫酸铵溶液为原料生产硫酸钾, 及直接以磷石膏为原料生产硫酸钾。

两步法生产轻质碳酸钙的工艺过程是, 先将水洗过的磷石膏搅拌加入水中, 再加入碳酸铵或通入  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  使其中的硫酸钙转化成碳酸钙,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子进入溶液, 然后固液分离, 转型后液蒸发结晶得到硫酸铵产品, 所得转型渣再用盐酸溶解,  $\text{Ca}^{2+}$  离子进入溶液, 过滤得氯化钙溶液及溶解残渣, 最后往氯化钙溶液中通入  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  沉淀得到轻质碳酸钙产品, 原理如下所示[20, 21]:

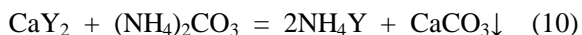
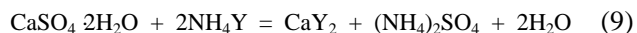


在 25  $^\circ\text{C}$  的温度下,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  的溶度积分别为  $8.1 \times 10^{-9}$  和  $2.9 \times 10^{-5}$ , 两者溶度积相差巨大, 所以反应(6)能顺利进行[22, 23]。

一步法生产轻质碳酸钙是, 先将水洗过的磷石膏搅拌加入氨水中, 并加入  $\text{Ca}^{2+}$  离子的络合剂, 使硫酸钙中的钙和硫全溶进入溶液, 过滤与不溶性杂质分离,



然后再往溶液中加入碳酸铵或通入  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$ , 沉淀析出碳酸钙[24]:

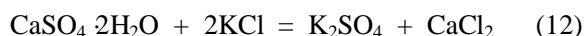


溶液沉钙后再蒸发结晶, 使其中的硫酸铵与络合剂分离回收。一步法生产轻质碳酸钙的关键是选择合适的络合剂, 使反应(9)和(10)都能顺利进行。

以两步法生产轻质碳酸钙过程产生的硫酸铵为原料, 与氯化钾进行复分解结晶硫酸钾的方法被称为硫酸钾生产的两步法。磷石膏两步法生产硫酸钾的工艺过程是, 往磷石膏转型产生的含硫酸铵溶液中加入氯化钾, 利用相同温度下硫酸铵、氯化钾、氯化铵、硫酸钾在溶液中溶解度的差异, 复分解后硫酸钾优先结晶析出:



磷石膏一步法生产硫酸钾则是以磷石膏和氯化钾为原料, 用浓氨作介质, 在低温高压条件下, 使硫酸钙溶解进入溶液, 并在盐析剂的作用下, 转化成硫酸钾晶体和氯化钙溶液:



## 4 磷石膏综合利用现状

### 4.1 磷石膏除杂利用

煅烧是热处理法常用的手段, 江苏一夫科技股份有限公司尝试通过将氯化铵与磷石膏进行混合低温煅烧, 生成低熔点的磷酸盐或者难溶物来降低磷石膏中可溶性磷的质量分数, 同时产生挥发性的氢氟酸和氯化氢[25-27]。贵州磷化与其他建材公司合作采用气流烘干加沸腾煅烧两步法, 将磷石膏经过破碎, 干燥, 沸腾冷却, 磨粉改性等步骤, 加工成为建筑用石膏粉[28]。此外, 贵州喀斯特地区采取用尾矿作为骨架, 磷石膏配合填充胶结的方法, 将尾矿和热处理后的磷石膏结合固化用于填充地下岩溶和采矿遗留的矿洞, 在减轻磷石膏堆存压力的同时也降低了地面塌陷的风险[29]。

磷石膏采用化学法处理很多人都进行过研究[30]。贵州大学的李展等人, 采用石灰中和磷石膏, 将其中的可溶性磷和氟的含量分别降低了 93.27% 和 29.07%。对比实验采用硫酸常温浸出的方法, 将磷石膏中的可溶性磷和氟总量分别降低了 98.95% 和 91.07% [31]。

磷石膏的大体量快速处理常采用物理法。物理法

一般是先将磷石膏进行球磨, 以减小其平均粒径, 增大比表面积, 然后经水洗去除其中可溶性的磷和氟[32]。刘猛等人通过将磷石膏加水搅洗, 将其中的可溶性磷和氟的含量从水洗前的 2.48% 和 0.36% 分别降低至 0.17% 和 0.06%, 取得和显著的效果[33]。水洗后的磷石膏再经浮选可去除其中的有机杂质和泥沙, 提高磷石膏的品位。王进名等人通过使用起泡剂对磷石膏进行反浮选去除磷石膏中的有机杂质和矿泥后, 再通过添加胺类捕收剂正浮选出石膏, 以提高磷石膏的白度和纯度, 降低磷和氟的含量, 这为低成本磷石膏提纯除杂提出了一个非常有意义的方向[34]。

于南树等人在半水-二水石膏法工艺中将磷石膏进行转型, 在加水搅洗的反应槽中加入转晶剂, 再通过控制适当的温度, 时间, pH 值等反应条件, 成功将磷石膏转型为微观结构为六棱柱的  $\alpha$  型石膏。磷石膏经转型不仅能将其中的可溶性磷和氟脱除, 还能将磷石膏中的共晶磷 ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 不溶性磷  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  与石膏晶体分离, 使得磷的回收率得到进一步提高[35]。净化除杂后的磷石膏也可用来替代天然石膏作为水泥缓凝剂, 延缓水泥水化过程, 达到缓凝目的; 磷石膏还可以与纤维材料一起制成石膏板材, 砌块等建筑材料。经净化除杂后的磷石膏也可以作为土壤改良剂, 为土壤补充钙和硫[18]。然而, 现有的磷石膏净化除杂方法普遍存在技术简单, 产品档次低, 经济效益差, 市场竞争力弱, 相关企业的生存空间小, 导致磷石膏除杂利用的成功案例很少。

### 4.2 磷石膏溶解转型利用

用磷石膏作为钙源生产高附加值的轻质碳酸钙, 同时将其中的硫酸根作为硫源生产市场紧缺的硫酸钾, 可以提高其综合利用的经济效益。磷石膏采用两步法得到的轻质碳酸钙, 虽然产品质量很好, 可达到 HG/T 2226-2000《工业沉淀碳酸钙》优级品的质量要求[21], 但工艺过程要消耗大量的盐酸, 且沉钙后还要从溶液中蒸发结晶滞销的氯化铵, 里外里就将轻质碳酸钙产品的利润摊薄了, 从而减小了企业对磷石膏两步法生产轻质碳酸钙技术应用的动力。

磷石膏一步法生产轻质碳酸钙工艺设计很巧妙[36], 在氨性条件下, 用能与钙离子络合的柠檬酸、乳酸等的铵盐作络合剂, 使磷石膏中的硫酸铵溶解进入溶液, 过滤, 然后再往溶液中加入钙离子沉淀剂 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 碳酸钙沉淀后过滤、洗涤、干燥得轻质碳酸钙产品[24]。然而, 轻质碳酸钙颗粒细, 比表面积大,

沉淀物中吸附了大量的络合剂,即使在沉淀过程采用减湿措施[37],轻质碳酸钙夹带络合剂造成的损失减小了产品的利润空间。此外,含有络合剂的轻质碳酸钙的使用领域受限,这些都影响了该技术的推广应用。

用磷石膏两步法生产轻质碳酸钙过程副产的硫酸铵生产硫酸钾,从表面上看,工艺合理,经济可行。然而,该工艺所得合格硫酸钾产品的回收率一般只有~70%,加入甲醇或乙醇作盐析剂,可使硫酸钾产品的回收率提高到达到 80%以上[38-41],但盐析剂的回收利用及防止盐析剂在使用和回收过程对环境造成危害所付出的代价,又抵消了回收得到的硫酸钾产品的大部分经济效益。

磷石膏一步法生产硫酸钾的工艺设计也很精妙,在反应介质(~25%氨水)中若再添加 EDTA 或者乙醇,可使硫酸钾产品的收率提高到 90%以上[42-44]。然而,工艺过程的条件过于苛刻,工业生产的设备难以制造。不能大规模生产,就无法提升经济效益。此外,其副产物氯化钙的销路也成问题,这些都阻碍了该方法的推广应用。

## 5 磷石膏综合利用的研发趋势

目前,磷石膏的综合利用不是没有技术,而是已有技术的应用很难产生经济效益[1]。只有提高经济效益,才能调动使用者的积极性,切实解决磷石膏积压的问题。总体来看,磷石膏采用两步法生产轻质碳酸钙副产硫酸铵或硫酸钾更符合大多磷化企业目前的技术水平和装备条件。前面已经说过,磷石膏两步法生产轻质碳酸钙副产硫酸铵或硫酸钾的工艺未能实现大规模工业生产,

主要是受到盐酸消耗及氯化铵蒸发结晶及其销售的拖累。因此,有理由相信,一旦工艺过程所用盐酸无需外购,且盐酸使用后产生的氯化铵能循环利用,磷石膏采用两步法生产轻质碳酸钙的企业就会扭亏为盈。

本文作者对氯化铵的非蒸发结晶技术及氯化铵分解依次释放 HCl 和  $\text{NH}_3$  工艺进行了研究[45, 46],取得了可喜的进展,且最近又将这些研究成果用于磷石膏的综合利用,形成了图 3 所示的磷石膏的综合利用原则工艺流程。众所周知,图 3 中综合利用原料液 1 直接蒸发结晶可得硫酸铵固体,加入氯化钾能生产出农用硫酸钾化肥。研究发现,将综合利用原料液 1 与综合利用原料液 2 按 S/Ca 等摩尔混合,可沉淀析出硫酸钙,液固分得高质量二水硫酸钙产品及氯化铵溶液。氯化铵溶液再经非蒸发结晶得氯化铵晶体,然后将氯化铵分解依次释放 HCl 和  $\text{NH}_3$ ,收集得到的 HCl 和  $\text{NH}_3$  返回工艺过程循环使用,从而构成磷石膏综合利用的化工冶金循环工艺。化工冶金循环工艺的特征是,工艺过程所用的主要化工原料及水循环利用。如果直接往综合利用原料液 2 中通入二氧化碳和氨气,则可沉淀析出碳酸钙,液固分得轻质碳酸钙产品及氯化铵溶液,产出的氯化铵溶液同样可非蒸发结晶获得氯化铵晶体[47]。此外,如果将所得沉淀碳酸钙滤饼或一次转型渣加入到综合利用原料液 1 中加热搅拌,则可生产出高附加值的石膏晶须[48]。图 4 是实验所得石膏晶须的电镜照片。总之,按图 3 所示的工艺流程处理磷石膏,可根据市场需求生产出一系列的钙、硫产品。

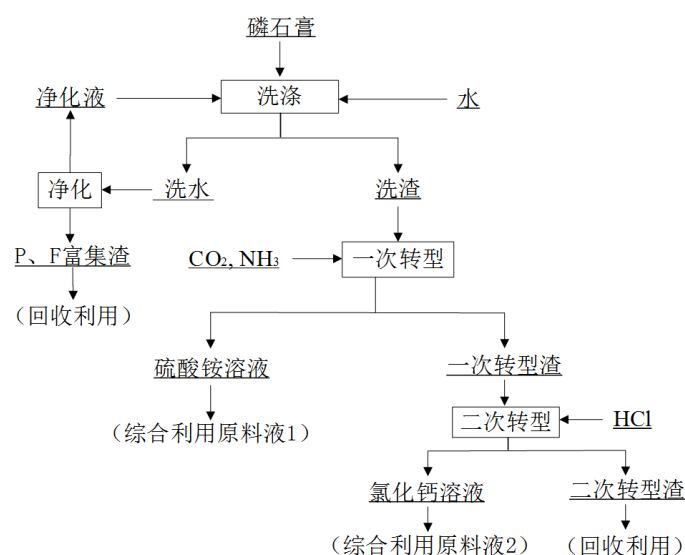


图 1 磷石膏综合利用原则工艺流程

Figure 3 Technological process of comprehensive utilization principle of phosphogypsum

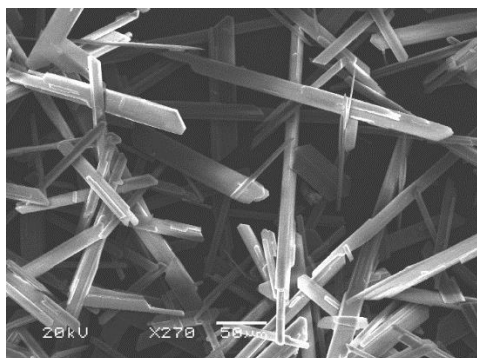


图2 硫酸钙晶须 SEM 照片

Figure 4 SEM photos of calcium sulfate whiskers

表1 磷石膏及其溶解残渣中稀土元素 XRF 分析结果

Table 1 XRF Analysis Results of Rare Earth Elements in phosphogypsum and Its Dissolved Residue

	Y (%)	La (%)	Ce (%)	Pr (%)	Nd (%)	Sm (%)	Gd (%)
磷石膏	0.006	0.109	0.045	0	0.129	0	0
一次转型渣	0.013	0.198	0.347	0	0.177	0.045	0
二次转型渣	0.057	0.976	0.687	0.221	1.001	0.167	0.086

## 6 结论

磷石膏是磷铵、重钙等磷肥产品的主要副产物，产生量大、杂质成分复杂，只有全部加以利用才能彻底化解其堆存危害环境安全的风险。磷石膏的综合利用已有很多方法，但工业应用的案例却非常少，其中经济效益是关键因素。最新研究结果显示，将磷石膏中的硫和钙依次溶出并与杂质分离，然后再对溶出液中的硫和钙进行综合利用，可获得高品质的二水硫酸钙、轻质碳酸钙及石膏晶须等产品，为磷石膏的经济高效、清洁环保综合利用探索了一条可行之路。

## 7 展望

磷石膏的处理务必做到“吃干榨净”，消除二次污染，这既是国家环保的要求，也是磷化工行业长期以来的夙愿。随着磷石膏综合利用技术的突破，磷石膏堆存危害环境安全的卡脖子难题有望很快成为过去，如果能再将磷石膏综合利用的技术移植到磷酸的生产工艺中，则可从源头消除磷石膏的产生，从而使中国由磷酸生产的大国一跃成为磷酸生产的强国。然而，这一目标的实现还需企业的积极配合，及国家政策的大力支持。此外，这一目标一旦实现，可能会导致硫酸的供需市场出现剧烈

此外，磷矿石中常伴有共生的稀土矿。因此，磷石膏中有时也含有少量稀土元素。赵大鹏，巫圣喜等人采用部分酸循环和高温压煮重结晶的方法，将磷石膏中的稀土分离富集。稀土回收率超过 50%，筛分之后的稀土浓度富集 10-20 倍，同时将其中可溶性氟和磷都降至 100ppm 以下，磷石膏的白度也得到大幅提升[49]。本文作者将磷石膏经两次转型后，所得不溶性滤渣的质量约为磷石膏的 1/10，滤渣中的稀土富集了~10 倍。表 1 给出了磷石膏及其转型渣中稀土元素的 XRF 检测结果。二次转型渣再经浮选，稀土元素可望进一步富集，这又为磷矿中稀土资源的回收利用探索了一条新途径。

震荡，相关行业，尤其是副产硫酸的冶炼行业应提前做好预案，以免到时遭受不必要的冲击。

## 参考文献

- [1] 崔荣政, 白海丹, 高永峰, et al. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势 [J]. 无机盐工业, 2022, 54 (04): 1-4.
- [2] 杨文娟, 何宾宾, 朱桂华, et al. 磷矿制湿法磷酸技术综述 [J]. 磷肥与复肥, 2022, 37 (8): 26-8.
- [3] 张文, 田承涛, 翁孝卿, et al. 矿物解离分析系统在磷石膏工艺矿物学研究中的应用 [J]. 矿产综合利用, 2022, (01): 205-10.
- [4] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of environmental management, 2009, 90 (8): 2377-86.
- [5] 刘路珍, 陈德玉, 刘宇浩, et al. 磷石膏预处理及制备建筑石膏的研究 [J]. 非金属矿, 2014, 37 (03): 30-2.
- [6] 王贻远, 王加荣, 刘家祥, et al. 磷石膏制备胶结材和混凝土的研究 [J]. 矿产综合利用, 2014, (05): 70-3.
- [7] 白海丹. 2019 年我国磷石膏利用现状、问题及建议 [J]. 硫酸工业, 2020, (12): 7-10.
- [8] 童玲, 李阳. 磷石膏综合利用——“卡脖子”难题“卡”在哪儿? [J]. 中国农资, 2021, (31): 3.



- [9] 陈良. 湖北省磷石膏综合利用状况及标准体系研究 [J]. 中国标准化, 2021, (07): 87-93.
- [10] 陈惠云. 贵州磷化磷石膏资源化利用现状 [J]. 硫酸工业, 2019, (07): 5-6+10.
- [11] 张婧, 孟醒, 唐永波, et al. 磷石膏杂质处理及综合利用研究进展 [J]. 磷肥与复肥, 2021, 36 (09): 25-8.
- [12] 水中和. 胶凝材料学 [M]. 2 ed.: 武汉理工大学出版社.
- [13] 金士威, 欧阳怡德, 包传平, et al. 磷酸生产技术及其发展方向 [J]. 化工时刊, 2003, 17 (2): 18-20.
- [14] 白锡柱, 曾寿智. 磷酸生产技术开发的进展 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2006, (5): 1-5.
- [15] 石小敏. 磷石膏处理技术及资源化研究进展与展望 [J]. 自然科学, 2016, 4 (3): 243-52.
- [16] 李鉴明, 王国鑫, 周孝义. 磷石膏预处理的工艺选择与关键设备选型 [J]. 磷肥与复肥, 2019, 34 (07): 23-5.
- [17] 宋小霞, 唐绍林, 季强, et al. 磷石膏杂质的处理方法研究 [J]. 中国环保产业, 2018, (10): 68-70.
- [18] 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 (03): 18-21.
- [19] SAADAOU E, GHAZEL N, BEN ROMDHANE C, et al. Phosphogypsum: potential uses and problems—a review [J]. International Journal of Environmental Studies, 2017, 74 (4): 558-67.
- [20] 高林晓, 郭蒙, 甄德帅, et al. 利用磷石膏制备碳酸钙的进展 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37 (05): 1643-8.
- [21] 刘健, 解田, 朱云勤, et al. 磷石膏钙渣制备高品质轻质碳酸钙工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2010, 42 (06): 47-8+60.
- [22] 李岳, 郑晓霞, 王韵芳, et al. 用硝酸磷肥生产中副产的磷石膏制备硫酸铵和碳酸钙 [J]. 应用化工, 2009, 38 (12): 1774-6+9.
- [23] 李娜, 邓跃全, 董发勤, et al. 磷石膏-碳铵-氨水球磨制备硫酸铵和碳酸钙 [J]. 非金属矿, 2013, 36 (01): 55-8.
- [24] 杨保俊, 陈曦, 王百年, et al. 一步相转移-沉淀法制备轻质碳酸钙的沉淀工艺条件研究 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2011, 34 (10): 1551-4.
- [25] 刘荣荣, 侯美顺. 磷石膏低温煅烧过程中盐酸盐对可溶磷氟的影响 [J]. 现代盐化工, 2020, 47 (04): 22-4.
- [26] 王伟, 彭伟军, 田家新, et al. 磷石膏煅烧-酸浸除杂增白实验 [J]. 矿产综合利用: 1-9.
- [27] 邓浩. 热处理过程磷石膏的相变行为和理化性质研究 [D]; 贵州大学, 2020.
- [28] 刘佳, 黄滔, 邱峰, et al. 球磨对磷石膏物理性能的影响; proceedings of the 2011 中国建筑材料联合会石膏建材分会第二届年会暨第六届全国石膏技术交流大会及展览会, 中国宁夏银川, F, 2011 [C].
- [29] 李勇, 韩朝应, 郑凯, et al. 贵州喀斯特地区磷矿充填开采研究 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38 (02): 25-9.
- [30] 张国兴, 童小祥, 储学群, et al. 磷资源的回收利用与磷石膏无害化处理 [Z]. 全国磷肥、硫酸行业第十六届年会论文集. 南昌. 2008: 245-54.
- [31] 李展, 陈江, 张覃, et al. 磷石膏中磷、氟杂质的脱除研究 [J]. 矿物学报, 2020, 40 (05): 639-46.
- [32] 方竹堃. 磷石膏高效水洗净化处理技术 [J]. 云南化工, 2023, 50 (02): 114-6.
- [33] 刘猛, 王庆, 朱晨, et al. 水洗和粉磨预处理前后煅烧磷石膏的性能变化及应用 [J]. 材料导报, 2022, 36 (S1): 267-71.
- [34] 王进明, 董发勤, 王肇嘉, et al. 磷石膏浮选增白净化新工艺研究 [J]. 非金属矿, 2019, 42 (05): 1-5.
- [35] 于南树, 相利学, 刘永秀, et al. 基于 $\alpha$ -石膏法磷酸工艺的磷石膏应用技术 [J]. 磷肥与复肥, 2019, 34 (07): 38-40.
- [36] 杨保俊, 刘磊, 王百年, et al. 一种相转移-碳化法制备轻质碳酸钙的方法, CN103387254A [P/OL]. <https://d.wanfangdata.com.cn/patent/CnJQYXRlbnROZXdT MjAyMjEyMDcSEENOMjAxMzEwMzA2OTk3LjkaCHg0azlhNWw2>.
- [37] 师梦. 磷石膏综合利用工艺的关键技术研究 [D]; 合肥工业大学, 2013.
- [38] 刘忠华, 唐建华, 沈思, et al. 磷石膏两步法制备硫酸钾工艺研究 [J]. 化学工程师, 2015, 29 (02): 60-2.
- [39] 卢芳仪, 刘晓红, 孙日圣, et al. 两步法磷石膏制硫酸钾工艺的改进 [J]. 硫酸工业, 2000, (03): 47-9.
- [40] 黄隐华, 张允湘, 钟本和, et al. 湿法磷酸生产中磷石膏废渣制硫酸钾铵的中间试验研究 [J]. 环境工程, 2003, (02): 44-6+4.
- [41] 张允湘, 钟本和, 林世培, et al. 磷石膏制硫酸钾铵中间试验研究 [J]. 化肥工业, 1999, (04): 24-8+31.
- [42] 胡修权. 富硫酸化工废水室温转化法提取硫酸钾肥的工艺探索 [J]. 化工技术与开发, 2005, (04): 47-8.
- [43] 刘慧君, 易洪彬. 氨法生产硫酸钾的工艺研究 [J]. 中国井矿盐, 2000, (05): 3-5.
- [44] 张茂林, 王永秋, 刘清理, et al. 磷石膏转化法生产硫酸钾的工艺研究 [J]. 淮北煤师院学报(自然科学版), 2002, (02): 32-6.
- [45] 王学文, 孟钰麒, 王懿, et al. 一种含氯固废的综合治理方法 [Z].

- [46] 王学文, 王懿, 孟钰麒, et al. 一种氯化铵分解依次释氯和释氨的方法 [Z]. 2021.
- [47] 王学文, 王懿. 一种工业石膏转型综合利用的方法, CN115321575A [P/OL]. <https://d.wanfangdata.com.cn/patent/ChJQYXRlbnROZXdT MjAyMjEyMDcSEENOMjAyMjExMDc2MjM5LjgaCDZ2c2J1b2xz>.
- [48] 王学文, 王懿. 一种石膏粉末转型生产石膏晶须的方法, CN115286030A [P/OL]. <https://d.wanfangdata.com.cn/patent/ChJQYXRlbnROZXdT MjAyMjEyMDcSEENOMjAyMjExMDc2MjM5LjgaCDZ2c2J1b2xz>.
- [49] 赵大鹏, 巫圣喜, 周亮, et al. 磷石膏中稀土与石膏资源的综合回收; proceedings of the 中国稀土学会 2020 学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会, 中国江西赣州, F, 2020 [C].