

半水磷石膏的矿物学特征

杨 林^{1,2}, 曹建新², 刘亚明²

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 讨论了半水磷石膏的化学组成、矿物组成、热性能、微观形貌以及胶凝性能。结果表明: 半水磷石膏中主要化学组成为 CaO 和 SO₃, 其总量达到 70%, 含有少量的结晶水和 P₂O₅; 半水磷石膏中含有放射性元素, 但未超过 GB/T6566-2010《建筑材料放射性核素限量》的限值; 半水磷石膏矿物组成主要是 α 型的烧石膏相, 但其放热峰面积小, 主要以不同取向的硫酸钙晶体的聚晶形式存在, 胶凝性能差, 烘干强度仅为 0.38 MPa。半水磷石膏与二水石膏制备的 α 型半水石膏在微观形貌上存在较大差异, 将其直接应用于建筑材料还有待于进一步研究。

关键词: 半水磷石膏; 矿物学特征; 胶凝性能; 建筑石膏

中图分类号: P579; P578.7⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0827-08

Mineralogical characteristics of hemi-hydrate phosphogypsum

YANG Lin^{1,2}, CAO Jian-xin² and LIU Ya-ming²

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this paper, chemical composition, mineral composition, thermal properties, microstructure and binding characteristics of hemi-hydrate phosphogypsum were studied. The results showed that the chemical composition of hemi-hydrate phosphogypsum mainly consists of CaO and SO₃ (up to 70% by mass), with a small amount of crystal water and P₂O₅. The hemi-hydrate phosphogypsum has radioactive elements, which meet the requirement of GB/T6566-2010 Limit of radionuclides in building materials. Mineral composition of hemi-hydrate phosphogypsum is mainly bassanite, whose exothermic peak is weak. Hemi-hydrate phosphogypsum is almost in aggregation made of irregularly oriented calcium sulfate crystals, and its binding characteristics are poor, with dry strength being 0.38 MPa. There exists difference between hemi-hydrate phosphogypsum and bassanite prepared by gypsum as raw material, and hence the direct application of hemi-hydrate phosphogypsum to building materials needs further study.

Key words: hemi-hydrate phosphogypsum; mineralogical characteristics; binding characteristics; calcined gypsum

贵州省拥有丰富的磷矿资源, 全省磷矿累计查明资源量约为 23 亿多吨(王秋菊等, 2011), 为贵州成为我国重要的磷肥生产基地奠定了基础。磷石膏是湿法磷酸生产过程中主要的废弃物, 每生产 1 t

P₂O₅ 约排放 5 t 磷石膏。中国每年排放磷石膏约 5×10^7 t, 堆存量已超过 2×10^8 t(叶学东, 2011)。目前磷石膏的利用率只有 20% 左右(舒艺周, 2013)。大量磷石膏废渣占用大片土地, 严重污染环境, 危害

收稿日期: 2014-12-23; 修订日期: 2015-09-17

基金项目: 黔科合 LH 字[2014]7618; 黔科合重大专项字[2011]6023

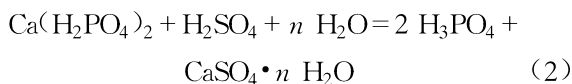
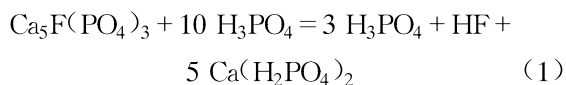
作者简介: 杨 林(1977-), 男, 副教授, 硕士生导师, 在读博士生, 从事应用矿物学研究, E-mail: ce.lyang@gzu.edu.cn; 通讯作者: 曹建新(1956-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jxciao@gzu.edu.cn。

人类健康,开展磷石膏资源化利用显得尤为重要。

根据湿法磷酸工艺的不同,可以将磷石膏分为二水磷石膏(马春磊等,2013)、半水磷石膏(John, 2009)以及无水磷石膏(吴佩芝,2000)。由于无水磷石膏颗粒细小,过滤困难,未能实现工业化。二水物法生产的磷酸浓度低,对设备要求低,所以我国在建厂初期大量引入二水法湿法磷酸工艺。由于排放的二水磷石膏含磷、氟及有机物等杂质,在使用性能上远不及天然石膏,致使二水磷石膏资源化利用困难。通常需要将二水磷石膏经过水洗、石灰中和、球磨等预处理后,才能替代天然石膏在建筑等领域的使用(彭家惠等,2000a),这增大了磷石膏资源化利用的经济成本。半水法湿法磷酸副产的半水磷石膏是一种熟石膏矿物,可用作石膏建筑材料(Zeonas *et al.*, 2005),不仅可以减小磷石膏预处理成本,而且可以从湿法磷酸生产工艺的源头解决磷石膏资源化利用途径,具有巨大的应用价值。然而,半水磷石膏是一种人工合成矿物,其矿物学特征受到湿法磷酸生产工艺参数等因素的影响。为了更好地合理开发利用半水磷石膏人工矿物资源,非常有必要对其矿物学特征及性能进行深入仔细的研究。

1 半水磷石膏的产生过程

半水磷石膏是用浓硫酸分解磷矿石制取磷酸后排放的滤渣,其产生的过程是:在分解槽中,稀磷酸与磷矿石反应生成磷酸二氢钙后,再用浓硫酸与磷酸二氢钙反应生成磷酸及磷石膏,化学反应式见式(1)~(2):



当反应式(2)中 $n = 2.0$ 为二水法湿法磷酸工艺, $n = 0.5$ 为半水法湿法磷酸工艺, $n = 0$ 为无水法湿法磷酸工艺。由于半水硫酸钙形成时所需的晶格能最小,在通常情况下硫酸钙将首先以半水硫酸钙形式结晶析出,而后根据分解过程所处的条件不同,转化为该条件下的稳定态硫酸钙结晶形式。图 1 为硫酸钙结晶与磷酸浓度及温度的关系。由图 1 可见,80℃ 以上,磷酸浓度超过 33%,就可以进入半水法湿法磷酸流程的控制区。因此,在半水法湿法磷

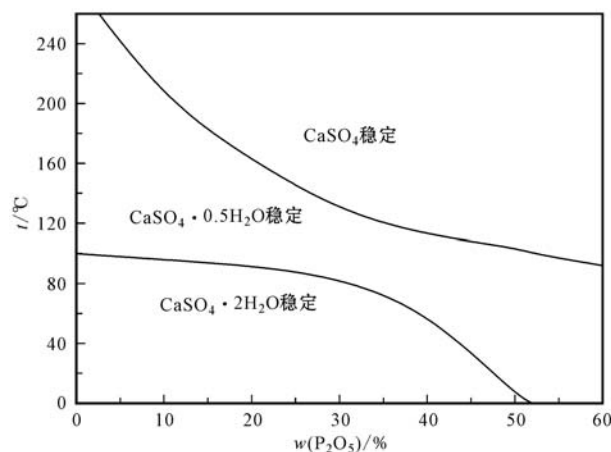


图 1 CaSO_4 结晶与磷酸浓度及温度的关系(吴佩芝,1987)

Fig. 1 The relationship between CaSO_4 crystallinity and phosphoric acid concentration and temperature (after Wu Peizhi, 1987)

酸生产工艺中,控制反应温度 90~100℃,磷酸浓度 36%~45%,即可形成稳定的半水硫酸钙晶相。

2 半水磷石膏的化学成分

2.1 常量化学组成

贵州半水磷石膏主要产地为贵州川恒化工有限公司,其化学成分分析结果见表 1。结合国内其他半水磷石膏化学成分数据(吴佩芝,1987;倪双林等,2014),半水磷石膏化学组成特征概述如下:

(1) 主要组成元素为 Ca 和 S。CaO + SO_3 总量达到 80% 左右,其中二水-半水法制备的半水磷石膏 Ca 和 S 含量较低。这是由于二步法湿法磷酸工艺不同半水法(一步)所致。半水磷石膏中含有一定量的结晶水,其含量在 4.0%~8.5% 之间,偏离烧石膏理论所含结晶水 6.21%(Horst *et al.*, 2011)。这是由于半水磷石膏与浓磷酸分离洗涤过程中,部分半水磷石膏与水反应生成了二水硫酸钙晶体,使得半水磷石膏的结晶水往往高于烧石膏的理论值。然而,采用二步法制备半水磷石膏时,二水磷石膏在浓磷酸中脱水形成了少量的无水石膏,造成了半水磷石膏结晶水含量低于理论值。

(2) 其次,半水磷石膏中含有一些酸不溶物(SiO_2),含量均小于 9%,其中贵州酸不溶物最小。这与湿法磷酸所采用的原料磷矿石的种类不同有关。

(3) 半水磷石膏含有少量的非水溶性 P_2O_5 及水溶性 P_2O_5 。非水溶性 P_2O_5 及水溶性 P_2O_5 是评价湿法磷酸萃取率的一个关键性指标,其含量越大,萃取率越低,经济性越差。通常,湿法磷酸生产企业都会严格监控磷石膏中 P_2O_5 的含量。然而,即使少量的水溶性 P_2O_5 都将对半水磷石膏资源化利用产生较大的危害。这是由于水溶性 P_2O_5 将延缓半水磷石膏水硬化化的速度,使得石膏制品的力学强度降低。虽然二步法制备的半水磷石膏中非水溶性及水溶性 P_2O_5 含量最低,其它杂质含量少,品质较高,但是二步法湿法磷酸工艺存在工艺流程长、维护成本高等技术缺点(霍云飞等,2013)。

表 1 半水磷石膏常量化学组成
Table 1 Constant chemical composition of hemi-hydrate phosphogypsum

化学组成	贵州	文献(倪双林等,2014) ^①	文献(吴佩芝,1987)	文献(吴佩芝,1987)
非水溶性 P_2O_5	0.98	0.11	1.93	2.08
水溶性 P_2O_5	0.56	0.083	0.89	1.04
F	0.27	0.08	0.51	0.72
SO_3	47.85	37.51	46.47	46.56
CaO	34.62	31.77	34.12	34.17
MgO	0.12	0.02	0.03	微
Fe_2O_3	0.04	0.03	0.30	0.28
Al_2O_3	0.40	0.05	0.36	0.46
SiO_2	5.10	—	—	—
酸不溶物	6.98	—	8.15	8.79
结晶水	8.12	4.83	7.06	6.60

①—半水磷石膏由二水-半水法制得。

2.2 微量元素

采用型号为 X2 的 ICP-MS 分析测试贵州半水磷石膏微量元素,结果见表 2。表 2 表明,半水磷石膏中含有痕量的 Cd、Pb、Cr、As、B、Cu 和 Ni,均未超出 GB4284-84《农用污泥中污染物控制标准》(中华人民共和国城乡建设环境保护部,1984)中对金属元素的限值。半水磷石膏还含有 Se、Sr、Ag、Ce 等一些地球上稀有元素。

半水磷石膏中含有 Th 等放射性元素。Th 经过中子轰击,可得²³³U,因此它也是潜在的核燃料。由于放射性元素对人体器官产生严重的损害,因此,国家对用于建筑材料的原料中放射性核素进行了限量。采用型号 BH1324F 型多通道 γ 能谱仪,参照 GB/T6566-2010《建筑材料放射性核素限量》(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2010)的方法对半水磷石膏样品的放射性比活度进行测定,检测结果见表 3。从表 3 可知,半水磷石膏放射性符合建筑主体材料的技术要求,可将半水磷石膏应用于建筑材料中。

3 半水磷石膏的矿物组成

矿物组成是评价半水磷石膏应用前景的主要指标之一。将半水磷石膏样品研磨并过 100 目(筛

表 2 半水磷石膏微量元素
Table 2 Trace elements of hemi-hydrate phosphogypsum

元素	Be	Na	K	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
含量	0.18	337.21	336.96	1.84	39.30	109.63	5.49	3.37	0.83	6.20
元素	Cu	Zn	As	Se	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Sn
含量	7.49	—	56.42	0.37	432.84	27.07	20.81	0.78	0.08	1.49
元素	Sb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
含量	0.61	213.15	10.43	16.23	2.41	12.55	2.73	0.58	3.53	0.29
元素	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Tl	Pb	Th	
含量	3.08	0.45	1.78	0.0034	0.91	—	0.01	4.18	1.10	

表 3 半水磷石膏放射性比活度检测结果

Table 3 Results of radioactivity of hemi-hydrate phosphogypsum

项目	放射性比活度/ $Bq \cdot kg^{-1}$			外照射 指数 I_r	内照射 指数 I_{Ra}
	²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K		
贵州半水磷石膏	42.15	48.59	19.04	0.2	0.3
建筑主体材料技术要求	—	—	—	≤1.0	≤1.0
结论				合格	合格

孔直径为 125 μm)筛,用荷兰 PANalytical 型 X 射线衍射仪($CuK\alpha$)进行物相分析,结果见图 2 及表 4。从图 2 可见,半水磷石膏的衍射峰图谱分别与烧石膏(01-081-1849)、石膏(01-070-0982)以及石英(03-065-0466)的衍射峰相匹配。从表 4 可见,半水磷石膏中所含烧石膏相为单斜晶系,空间群 I_2 ,含量约为 89%;石膏相为单斜晶系,空间群 $I2/a$,含量约为 9%;石英为六方晶系,空间群 $P321$,含量约为 2%。

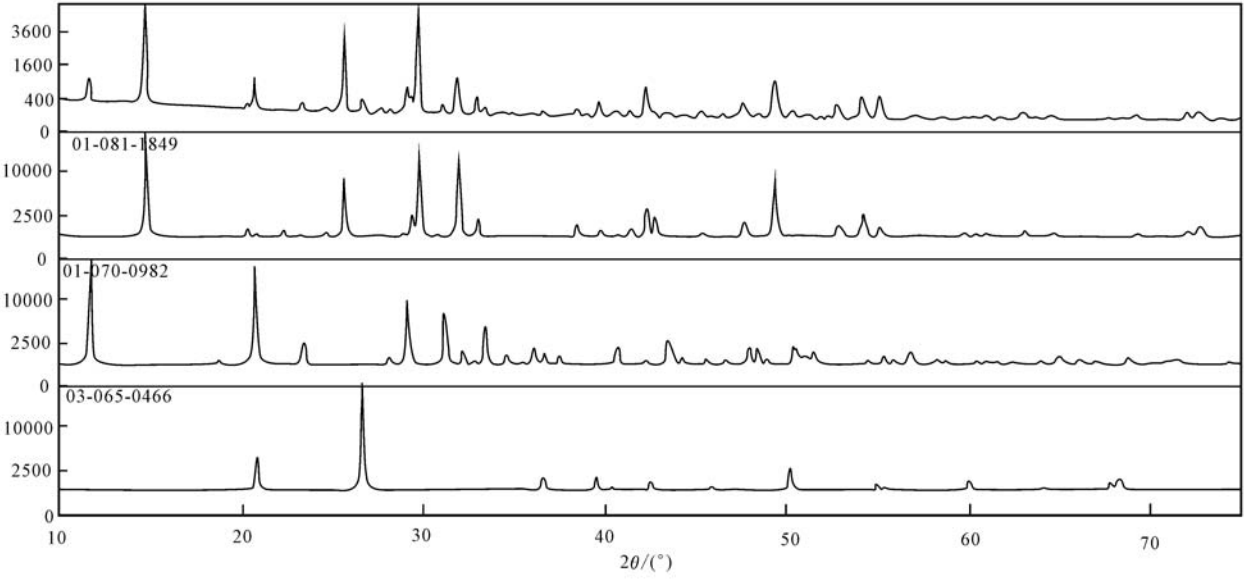


图 2 半水磷石膏 XRD 分析
Fig. 2 XRD analyses of hemi-hydrates phosphogypsum

表 4 半水磷石膏的物相检索结果
Table 4 Analytical results of mineralogical phase of hemihydrates phosphogypsum

序号	化学式	矿物相	PDF 卡片号	晶系	空间群	半定量含量/%
1	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	烧石膏	01-081-1849	单斜	<i>I</i> 2	89
2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	01-070-0982	单斜	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	9
3	SiO_2	石英	03-065-0466	六方	<i>P</i> 3221	2

这表明,半水磷石膏的主晶相以烧石膏为主。烧石膏广泛应用于生产建筑装饰材料制品,占石膏用量的 90% 以上。可见半水磷石膏有着广阔的应用前景。

4 半水磷石膏的热性能分析

虽然半水磷石膏中含有大量的烧石膏相,但是,烧石膏的结构特征与其工艺性能有着密切的关系。根据石膏脱水环境的不同,烧石膏可分为 α 型及 β 型两种半水硫酸钙(梁天仁,1982),即石膏在饱和和蒸汽压下加热脱水和石膏在盐溶液中加热脱水生成 α 型半水硫酸钙,石膏在干燥环境下加热脱水生成 β 型半水硫酸钙。这两种半水石膏的差热曲线却差异较大(袁润章,1996)(图 3)。 α 半水石膏的差热曲线为在 200℃ 之前有一个较大的吸热谷,其系半水石膏脱水形成可溶性硬石膏,在 230℃ 左右有一个放热峰,此系可溶性硬石膏向不溶性硬石膏转变。 β 型半水

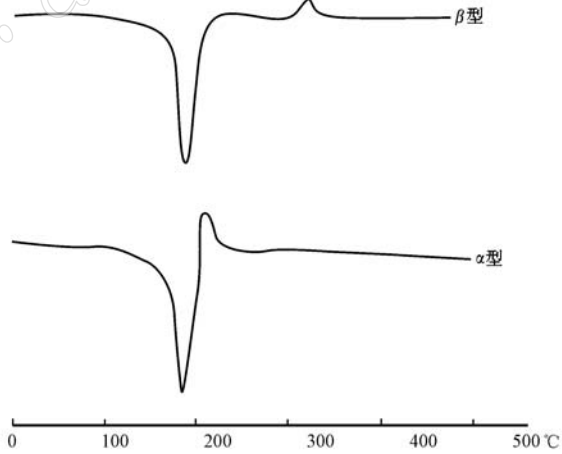


图 3 α 型及 β 型两种半水硫酸钙的差热曲线
Fig. 3 Differential thermal curves of α - and β -hemi-hydrated calcium sulfate

石膏的差热曲线除了 200℃ 之前的热效应与 α 型半水石膏相同外,其由可溶性硬石膏向不溶性硬石膏转变的放热峰的温度提高到 370℃(牟国栋等,2000)。

用 NETZSCH STA 449C 热分析仪测量半水磷石膏的差示扫描量热及热重分析曲线,测试温度范围 35~800℃,升温速率为 10℃/min, N_2 保护。半水磷石膏的热性能分析结果见图 4。由图 4 可知,半水磷石膏样品在 159.8℃ 左右有 1 个吸热峰,并伴随着 1 个较大的失重,质量减少 8.18%。在 206.8℃

左右有 1 个平缓的放热峰。这与图 3 中 α 型半水石膏形成尖锐的放热峰还是存在一定的差异。热分析方法实际上是测定物质变化过程中的能量变化。物质结晶程度的不同,其内能不同,在热分析过程中所产生的热效应的大小及温度不同,当物质结晶存在较多缺陷时,内能较高,在热分析过程中所产生温度将提前,热效应减小。根据这一分析理论及半水磷石膏的热性能分析结果可知,半水磷石膏中所含有的烧石膏相属于 α 型,但 α 型半水硫酸钙存在较大晶体结构缺陷,内能较高。

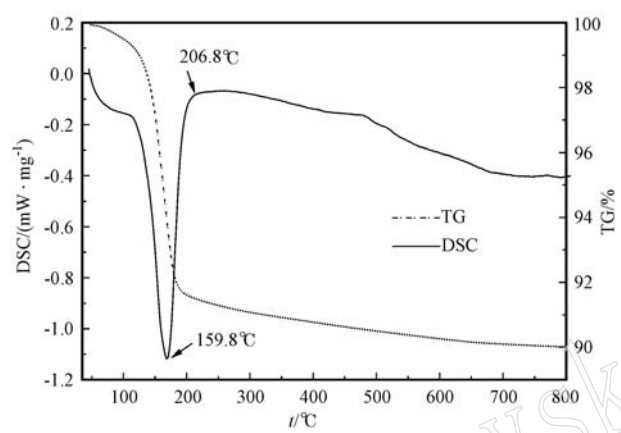


图 4 半水磷石膏的 DSC/TG 曲线
Fig. 4 DSC/TG curve of hemi-hydrates phosphogypsum

表 5 为两种石膏胶凝材料对石膏矿物成分的要求。由表 5 可见,建筑石膏对 β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 的含量进行了限制,要求其含量不能低于 60.0%,而 α 型高强石膏对 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 的含量仅做了定性规定。若不考虑烧石膏的晶型,半水磷石膏中烧石膏相的含量约 89%(表 4),完全可以用作建筑石膏使用。从烧石膏的晶型上进行区分,半水磷石膏中烧石膏相属于 α 型,在矿物组成上也能满足 α 型高强石膏的要求,若能将半水磷石膏用作 α 型高强石膏使用,其应用领域和经济价值都将超过建筑石膏,应用前景十分可观。

表 5 石膏胶凝材料对石膏矿物组成的要求
Table 5 Requirements of mineral composition of gypsum about gypsum plaster

名称	$w_B/\%$		
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
建筑石膏 (GB/T9776-2008)	—	≤ 60.0	—
α 型高强石膏 (JC/T2038-2010)	—	—	主要成分

5 半水磷石膏的形貌分析

将半水磷石膏经喷金处理后在德国蔡司 SIGMA 型电子扫描显微镜(SEM)下进行了显微形貌观察,并结合 EDS 能谱分析研究了杂质与石膏晶体的位置关系,结果见图 5 及图 6。

由图 5a 可见,半水磷石膏结晶形态以片状晶体相互聚集成“球状”晶形为主,这是由于半水硫酸钙结晶过程是在高浓度磷酸溶液中进行的,由于磷酸溶液过于黏稠,生长基元 Ca^{2+} 难以扩散,主要集中在氟磷灰石颗粒周围,并形成富 Ca^{2+} 区域,当遇到 SO_4^{2-} 时,则在氟磷灰石周围形成半水硫酸钙晶核,继续加入 SO_4^{2-} 后, Ca^{2+} 不断地被消耗生成新的半水硫酸钙,并在半水硫酸钙晶核上长大形成了“球状”的聚晶形态。这种“球状”聚晶的晶形有利于浓稠的磷酸液体与半水磷石膏实现快速的固液分离。从图 5b 可见,“球状”晶形是由许多不同取向的片状晶体构成,这与二水石膏水热法制备的六方短柱状 α 型半水硫酸钙晶体具有较大的差异(岳文海等, 1996)。从图 5c 中可以发现有许多细小的六方柱状及六方片状 α 型半水硫酸钙晶体粘附在薄片状晶体的表面上。从图 5d 可见,半水磷石膏中存在具有平行四边形片状的二水硫酸钙晶体(俞政一, 2007)。这表明,半水法湿法磷酸工艺条件以及氟磷灰石物性特征等因素对半水磷石膏中 α 型半水硫酸钙的晶形有着较大的影响。不同晶形的 α 型半水硫酸钙晶体在应用性能上存在较大的差异,如长针状 α 型半水硫酸钙制成的石膏制品力学强度低,而短柱状晶形制成的石膏制品力学强度高(姜洪义等, 2006)。因此,有必要深入研究半水法湿法磷酸工艺条件对半水磷石膏微观形貌的影响。

从图 6 能谱分析结果可见,半水磷石膏的表面出现 Ca、S、O、P、C 元素的衍射峰,这表明磷及有机物分布于半水磷石膏晶体的表面。当半水磷石膏用作建筑石膏胶凝材料时,分布于石膏晶体表面的磷与石膏中溶解出的 Ca^{2+} 生成难溶性沉淀 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 这些沉淀将覆盖在石膏晶体表面,从而阻碍石膏晶体的溶解,使半水磷石膏的凝结时间延长,水化反应程度减慢,生成的二水硫酸钙晶体量较少,硬化体的强度较低(彭家惠等, 2001)。有机物将削弱水化产物晶体间的结合力,影响半水磷石膏硬化体的强度,因此,减少半水磷石膏中磷及有机物的含量有利于

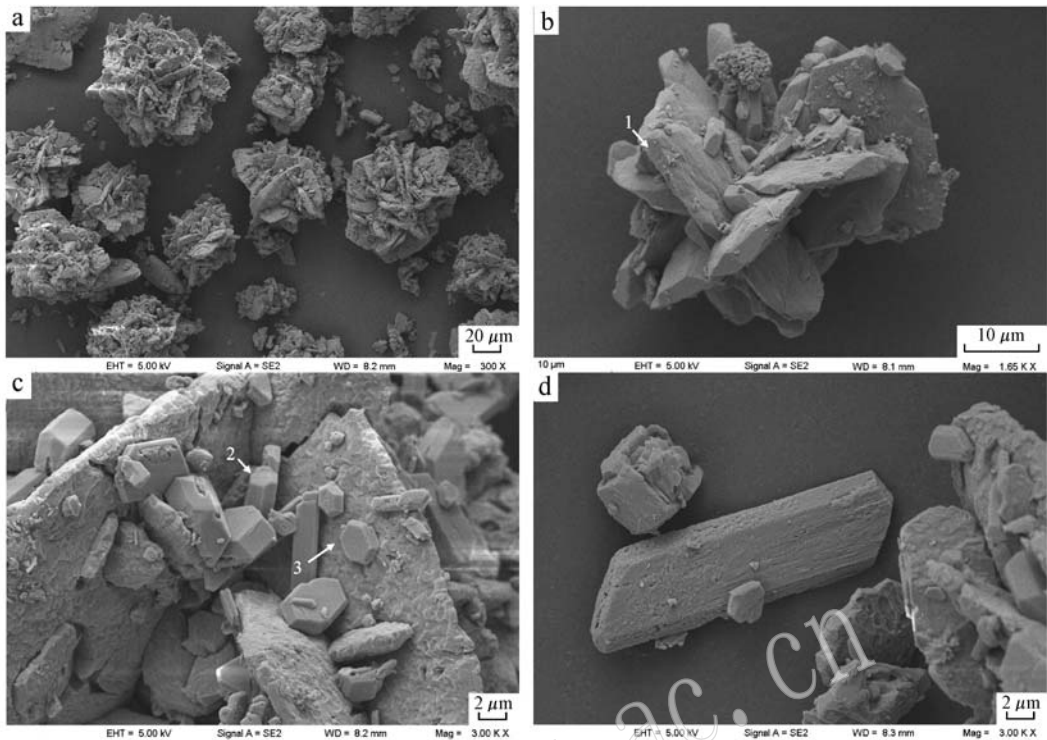


图 5 半水磷石膏 SEM 图

Fig. 5 SEM image of hemi-hydrates phosphogypsum

均粒径为 $79.26\text{ }\mu\text{m}$ 。相比较于天然石膏,半水磷石膏具有颗粒细小的特点,用于制备建筑石膏时可以省去破碎预处理,且半水磷石膏颗粒呈“球状”,有利于提高建筑石膏浆体的流动性。

7 半水磷石膏胶凝性能

将半水磷石膏于 60°C 下烘干至恒重,并参照

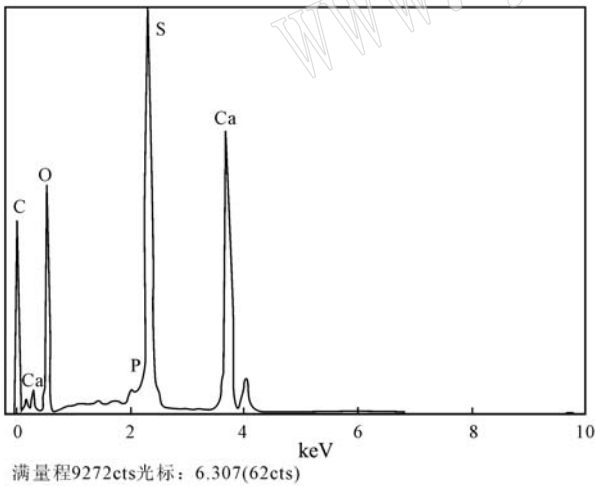


图 6 1 点 EDS 图

Fig. 6 EDS image of 1 point

增强其水硬化体的强度(彭家惠等,2000b)。

6 半水磷石膏的粒径分布

从图 7 中可见,半水磷石膏的粒径呈正态分布,主要集中在 $45\sim80\text{ }\mu\text{m}$,颗粒百分数占 40% 左右,平

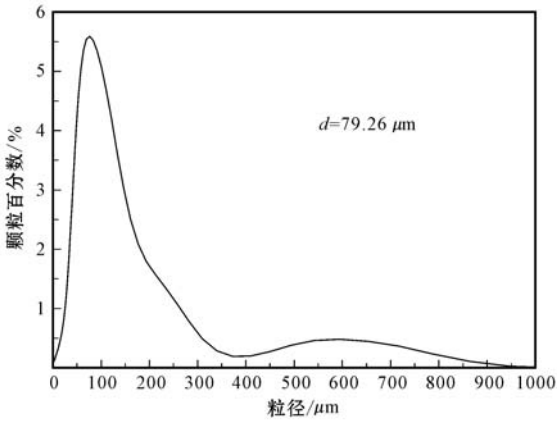


图 7 半水磷石膏粒径分布

Fig. 7 Distribution of particle size of hemi-hydrates phosphogypsum

JC/T 2038-2010《α 型高强石膏》测定半水磷石膏样品的凝结时间及强度性能,结果见表 6。

表 6 半水磷石膏的胶凝性能
Table 6 Binding characteristics of hemi-hydrate phosphogypsum

石膏比	凝结时间/min		2 h 抗折强度 /MPa	烘干抗压强度 /MPa
	初凝	终凝		
0.45	—	—	—	0.38

由表 6 可见,半水磷石膏基本上没有胶凝性能,烘干抗压强度仅为 0.38 MPa。这是由于半水磷石膏中烧石膏相在较短的时间内没有与水发生水化反应生成新晶相二水石膏,半水磷石膏浆体烘干后,颗粒之间就只能依靠物理键范德华力相连接,硬化体强度较低。至于烧石膏相没有快速水化的原因,可能是由于半水磷石膏中烧石膏相的结晶形貌与六方短柱状的 α 型烧石膏存在较大的差异,从而出现了水化速度较慢的现象。因此,要更好地利用半水磷石膏这一人工矿物资源,还需要进一步探究半水法湿法磷酸工艺过程与半水磷石膏形成过程的关系。

8 结论

(1) 半水磷石膏在化学组成上主要是以 CaO、SO₃ 和结晶水为主,含有少量的 P、F、有机物。半水磷石膏的矿物组成中主要含有烧石膏和少量的石膏、石英。

(2) 半水磷石膏的放射性水平符合建筑主体材料的技术要求,可应用于建筑材料中。

(3) 半水磷石膏结晶形态是以不同取向的片状晶体相互聚集成“球状”的晶形,这种特有的“球状”聚晶有利于实现半水磷石膏与浓稠的磷酸液体快速分离。半水磷石膏水化硬化速度较慢,烘干抗压强度仅为 0.38 MPa,因此,半水磷石膏未经任何处理直接用作建筑石膏粉使用技术还有待于进一步研究。

References

GB/T 6566-2010, Limits of Radionuclides in Building Materials[S]. 2010. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
GB/T9776-2008, Calcined Gypsum[S]. 2008. Beijing: China Standard Press (in Chinese).
GB4284-84, Contrlo Standards for Pollutants in Sludges from Agricultur-

al Use[S]. 1984. Beijing: China Standard Press (in Chinese).
Horst S, Iris P and Daniela F. 2011. Water channel structure of bassanite at high air humidity: crystal structure of CaSO₄•0.625 H₂O[J]. Structural Science, B67: 467~475.
Huo Yunfei and Chen Jun. 2013. Comparison of application of dihydrate method, hemihydrate method, hemihydrates and dihydrate recrystallization method for WPA production[J]. Phosphate & compound fertilizer, 28(4): 32~36(in Chinese).
JC/T2038-2010, α-High Strength Gypsum Plaster[S]. 2010. Beijing: Building Materials Industry Press(in Chinese).
Jiang Hongyi and Cao Yu. 2006. Preparation of super high strength gypsum and research on factors affecting its performance[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 28(4): 35~37(in Chinese).
John W. 2009. Energy conservation advantages of the wet-process phosphoric acid production[J]. Chemical Fertilizer Design, 47(4): 57~59(in Chinese).
Liang Tianren. 1982. Study on the series of mineral phase of gypsum plaster[J]. Shanghai Geology, (2): 17~18(in Chinese).
Ma Chunlei, Jin Yang and Li Jun. 2013. Study on the transformation of dehydrate phosphogypsum into hemihydrate phosphogypsum[J]. Chemical Engineer, (1): 52~54(in Chinese).
Mou Guodong, Ma Zhesheng and Shi Nicheng. 2000. Morphological investigations of the bassinites bu electronic microscope by electronic microscope and the IR formation mechanism analysis[J]. Journal Mineral Petrol., 20(3): 9~13(in Chinese).
Ni Shuanglin, Chen Honglai and Cha Zuotong. 2014. Pilot study on dehydrate-hemihydrate process for WPA production with Haikou phosphate rock as raw material[J]. Yunnan Chemical Technology, 41(1): 11~14(in Chinese).
Peng Jiahui, Wang Tizhi, Tang Ling, et al. 2000b. Composition, morphology, distribution and its effect on properties of phosphorus gypsum[J]. China Building Materials Science & Technology, (6): 31~35(in Chinese).
Peng Jiahui, Zhang Jiabin, Wan Tizhi, et al. 2000a. Study on the pretreatment technology of phosphogypsum[J]. Journal of Chongqing Jianshu University, 22(5): 74~78(in Chinese).
Peng Jiahui, Zhang Jianxin, Peng Zhihui, et al. 2001. Study on the grading, microstructure and property of phosphogypsum[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 23(1): 6~11(in Chinese).
Shu Yizhou. 2013. Existing resource utilization patterns of phosphogypsum in China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 28(1):

- 73~75(in Chinese).
- Wang Qiuju, Deng Keyong, Chen Lingling, *et al.* 2011. Utilization and development condition of phosphate resource and its suggestions of guizhou province[J]. *Guizhou Geology*, 28(3): 215~218(in Chinese).
- Wu Peizhi. 1987. *Phosphoric Acid by Wet Process*[M]. Chemical Industry Press, 41, 203(in Chinese).
- Wu Peizhi. 2000. Phosphoric acid at century's turn[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 15(3): 5~9(in Chinese).
- Ye Xuedong. 2011. Present status, problems and suggestions of phosphogypsum utilization in China[J]. *Phosphate & compound Fertilizer*, 26(1): 5~7(in Chinese).
- Yu Zhengyi. 2007. Phosphogypsum crystallization characteristic and phosphorite property[J]. *SP & Bmhrelated Engineering*, (3): 1~7(in Chinese).
- Yuan Runzhang. 1996. *Cementitious Materials Science*[M]. Wuhan University of Technology Press(in Chinese).
- Yue Wenhai and Wang Zhi. 1996. Investigation on the mechanism of crystal shape modifying agent of α -hemihydrate[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 18(2): 1~4(in Chinese).
- Zeonas V, Dalia N, Violeta L, *et al.* 2005. Influence of the technological parameters on the structure and properties of hemi-hydrate phosphogypsum.[J]. *Ceramics-Silikaty*, 49(2): 120~125.
- 霍云飞, 陈俊. 2013. 二水物法、半水物法、半水和二水物再结晶法湿法磷酸工艺的应用比较[J]. *磷肥与复肥*, 28(4): 32~36.
- 姜洪义, 曹宇. 2006. 高强石膏的制备及性能影响因素研究[J]. *武汉理工大学学报*, 28(4): 35~37.
- John W. 2009. 半水法湿法磷酸工艺技术的节能优点[J]. *化肥设计*, 47(4): 57~59.
- 梁天仁. 1982. 石膏硬石膏系列矿物相的研究[J]. *上海地质*, (2): 17~18.
- 马春磊, 金央, 李军, 等. 2013. 二水磷石膏转化为半水石膏的工艺研究[J]. *化学工程师*, (1): 52~54.
- 牟国栋, 马生, 施倪承. 2000. 两种半水石膏形态特征电子显微镜研究及其形成机理的探讨[J]. *矿物岩石*, 20(3): 9~13.
- 倪双林, 陈洪来, 查坐统. 2014. 海口磷矿二水-半水法萃取磷酸试验[J]. *云南化工*, 41(1): 11~14.
- 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 2000b. 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*, (6): 31~35.
- 彭家惠, 张家新, 万体智, 等. 2000a. 磷石膏预处理工艺研究[J]. *重庆建筑大学学报*, 22(5): 74~78.
- 彭家惠, 张建新, 彭志辉, 等. 2001. 磷石膏颗粒级配、结构与性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 23(1): 6~11.
- 舒艺周. 2013. 我国磷石膏现有资源化利用方式[J]. *磷肥与复肥*, 28(1): 73~75.
- 王秋菊, 邓克勇, 陈玲玲, 等. 2011. 贵州省磷矿资源开发利用现状及建议[J]. *贵州地质*, 28(3): 215~218.
- 吴佩芝. 1987. *湿法磷酸*[M]. 化工工业出版社, 41, 203.
- 吴佩芝. 2000. 世纪之交话磷酸[J]. *磷肥与复肥*, 15(3): 5~9.
- 叶学东. 2011. 我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. *磷肥与复肥*, 26(1): 5~7.
- 俞政一. 2007. 磷石膏结晶特征与磷矿物性状[J]. *硫磷设计与粉体工程*, (3): 1~7.
- 袁润章. 1996. *胶凝材料学*[M]. 武汉理工大学出版社.
- 岳文海, 王志. 1996. α 半水石膏晶形转化剂作用机理的探讨[J]. *武汉理工大学学报*, 18(2): 1~4.

附中文参考文献

- GB/T 6566-2010, 建筑材料放射性核素限量[S]. 2010. 北京: 中国标准出版社.
- GB/T 9776-2008, 建筑石膏[S]. 2008. 北京: 中国标准出版社.
- GB 4284-84, 农用污泥中污染物控制标准[S]. 1984. 北京: 中国标准出版社.
- JC/T 2038-2010, α 型高强石膏[S]. 2010 北京: 建材工业出版社.