

磷石膏制备硫酸钙晶须的结晶行为

王宝川¹, 彭同江^{1,2}, 郝翊翔¹, 汪丹浩¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 以磷石膏为原料制备硫酸钙晶须, 从固液比、溶剂浓度、溶解温度以及降温速率对晶须影响的4个方面研究了晶须的结晶行为。对磷石膏和晶须进行了分析测试; 利用显微观察及图像分析, 讨论了实验条件对晶须长度、长径比和晶须形貌的影响; 结合结晶学原理讨论了晶须的结晶行为。结果表明, 随固液比的增大, 晶须长度和长径比先降后升; 随溶剂浓度的增大, 晶须的长度和长径比上升; 随溶解温度的增大和降温速率的增加, 晶须的长度和长径比下降。所制备的晶须平均长度为200~400 μm , 平均长径比为25~30。晶须长度和长径比的变化能够反映晶须形貌的变化。晶须的结晶分为晶核的形成和晶须的生长两个阶段, 实验条件通过影响晶核形成的速率、过饱和度以及磷石膏的溶解量对晶须的结晶行为产生影响。

关键词: 磷石膏; 硫酸钙; 晶须; 结晶

中图分类号: P578.7⁺2; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0835-09

Crystallization behavior of preparing calcium sulfate whisker from phosphogypsum

WANG Bao-chuan¹, PENG Tong-jiang^{1,2}, HAO Yi-xiang¹ and WANG Dan-hao¹

(1. MOE Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Analysis and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Calcium sulfate whisker (CSW) was prepared from phosphogypsum. Crystallization behavior of CSW was studied in four aspects of solid-liquid ratio, concentration of solvent, temperature and cooling rate. Phosphogypsum and CSW were tested, and the effects of experimental conditions on length, length-diameter ratio and morphology of CSW were determined by microscopic observation and image analysis. Crystallization behavior was analyzed based on crystallography. Some conclusions have been reached: With the increase of solid-liquid ratio, the length and length-diameter ratio decreased first and then increased; with the increase of the concentration of solvent, the length-diameter ratio increased; with the increase of temperature and cooling rate, the length-diameter decreased. The average length of whisker is between 200 μm and 400 μm , and the average length-diameter ratio is between 25 and 30. The change of length and length-diameter ratio can reflect the change of the morphology of the whiskers. Crystallization behavior of the whiskers is divided into two stages: the formation of crystal nucleus and the growth of the whisker. The experimental conditions affect the crystallization by influencing the nucleation rate, degree of supersaturation and the solution of phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum; calcium sulfate; whisker; crystallization

收稿日期: 2015-09-22; 修订日期: 2015-10-07

基金项目: 四川省大学生创新创业训练计划资助项目(201510619013)

作者简介: 王宝川(1995-), 男, 环境工程专业本科在读学生, E-mail: m18380581296@163.com; 通讯作者: 彭同江(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事固体废物处理与资源化研究, E-mail: tjpeng@swust.edu.cn.

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的固体废弃物。我国磷石膏年排放量超过7 000万吨,累计堆存量已达3亿吨以上。利用磷石膏生产高纯度的硫酸钙晶须,具有重要的环境保护和经济意义。

磷石膏在建材方面可用于生产水泥缓凝剂(杨淑珍等, 2003)、建筑石膏(桂苗苗等, 2000)、免烧砖(周富涛等, 2010)、硫铝盐水泥(宋延寿等, 1999)等;在化工方面可用于制硫酸联产水泥(谢娟, 2012)、硫酸钾(徐敏端等, 1997)、硫酸铵(张兴法等, 2002)等;磷石膏还可用作肥料(Hentati *et al.*, 2015),用于制备吸附材料(Kadirova *et al.*, 2014)及石膏胶凝材料(Degirmenci *et al.*, 2008)等。以建材和化工生产的方式对磷石膏进行利用,存在初期投入大及产品附加值低等问题,而磷石膏用作生产硫酸钙晶须(秦军等, 2008)、硫化钙(胡兆平等, 2009)、硫脲(郑林树等, 2006)等附加值高的产品,则具有更高的经济价值。

硫酸钙晶须包括二水硫酸钙、半水硫酸钙和无水硫酸钙晶须3种,其制备方法主要有水热法(王力等, 2006)和常压酸化法(崔益顺, 2010)等。水热法是通过高温、高压条件下二水硫酸钙的溶解和半水石膏的结晶过程进行制备,而常压酸化法是通过硫酸钙的溶解-析晶过程进行制备。二水硫酸钙、半水硫酸钙晶须经脱水后可制备无水硫酸钙晶须。用于制备硫酸钙晶须的原料可以是天然石膏、脱硫石膏(Miao *et al.*, 2014)、柠檬酸废渣石膏(厉伟光等, 2005)和磷石膏(杨荣华等, 2012)等。

已有许多采用磷石膏制备硫酸钙晶须的报道,但大多采用水热法,虽然相对于常压酸化法更容易控制,并且产物质量更好,但缺陷是制备条件苛刻、能耗较高,因此,水热法在工业生产上不如常压酸化法实用。关于常压酸化法,虽有学者对磷石膏制备硫酸钙晶须的反应温度、料浆分数和搅拌速率等条件进行了讨论(杨荣华等, 2012),但尚未有对制备过程中实验条件对二水硫酸钙晶须的结晶行为影响方面的研究报道。揭示二水硫酸钙晶须的结晶行为,对于利用磷石膏或其他工业石膏制备硫酸钙晶须具有重要的理论和实际意义。

本文通过溶剂作用在开放水体系中通过加热溶解磷石膏中的硫酸钙,过滤后除去不溶杂质,再经降温 and 析晶作用制备纯二水硫酸钙晶须,通过实验研究了固液比、溶剂浓度和降温速率对晶须结晶形态的影响,并结合X射线物相分析、显微形貌分析等手

段,从晶体结晶行为的角度上揭示了制备条件对晶须结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用磷石膏原料采自四川德阳清平磷矿,研磨并过100目筛后备用。实验采用自制溶剂F1001加蒸馏水后对磷石膏进行溶解。

1.2 实验装置

实验装置有HJ-2A数显恒温磁力搅拌器(普林仪器制造有限公司)和SHA-2A冷冻水浴恒温振荡器(摇床)(普天仪器制造有限公司)。

1.3 实验步骤与方案

将不同浓度的F1001水溶液预热至50℃;按一定固液比(磷石膏质量和溶液体积之比)加入经过研磨处理的磷石膏;在磁力搅拌器下搅拌升温至不同温度进行溶解;作用2~3 min后,将滤液趁热过滤,之后在不同条件下降温冷却结晶,并在室温下陈化1 d;过滤出晶体,用蒸馏水洗涤至滤液pH值接近7,在烘箱中60℃下干燥1 d,干燥后即制得二水硫酸钙晶须样品。具体实验方案如表1,其中,A、B、C和D分别为反应容器在空气、二甲基硅油、乙醇及水中自然降温的条件。

1.4 样品表征方法

磷石膏原料采用X射线荧光光谱法(XRF)测定组分,仪器为PANalytical公司Axios型X射线荧光光谱仪,钨靶,管压60 kV,管流100 mA。原料及晶须样品采用X射线衍射法(XRD)进行物相分析,仪器为PANalytical公司X'pert PRO型X射线衍射仪,Cu靶,管压40 kV,管流40 mA,狭缝系统DS 1/2°,SS 0.04 rad, AAS 5.5 mm,扫描范围2 θ 为3°~80°,连续扫描。晶须的形貌分析采用Olympus公司Olympus-BX51型光学显微镜。

2 结果与讨论

2.1 原料的特征分析

2.1.1 成分分析

表2为磷石膏原料的XRF分析结果。从表2可见,磷石膏中的主要化学组分为SO₃和CaO,其次为SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅及Fe₂O₃,还含有少量其他组分。在进行硫酸钙晶须制备时需要除去SiO₂,同时

表 1 实验方案
Table 1 Test scheme

样品编号	固液比/ g·L ⁻¹	溶剂浓度 /%	溶解温度 /℃	降温条件	样品编号	固液比/ g·L ⁻¹	溶剂浓度 /%	溶解温度 /℃	降温条件
A01	25.7	3.4	100	B	B05	34.3	6.8	100	B
A02	28.6	3.4	100	B	B06	34.3	8.2	100	B
A03	31.4	3.4	100	B	B07	34.3	9.6	100	B
A04	34.3	3.4	100	B	C01	45.0	3.4	40	B
A05	37.1	3.4	100	B	C02	45.0	3.4	60	B
A06	40.0	3.4	100	B	C03	45.0	3.4	80	B
A07	42.9	3.4	100	B	C04	45.0	3.4	100	B
B01	34.3	2.8	100	B	D01	40.0	3.4	100	A
B02	34.3	3.4	100	B	D02	40.0	3.4	100	B
B03	34.3	4.0	100	B	D03	40.0	3.4	100	C
B04	34.3	5.4	100	B	D04	40.0	3.4	100	D

表 2 磷石膏的化学组成 w_B/%

Table 2 Chemical compositions of phosphogypsum									
SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SrO	K ₂ O	F	MgO
48.6	39.5	6.02	2.03	1.71	1.2	0.3	0.22	0.18	0.11

要考虑杂质离子 Al³⁺、PO₄⁻ 和 Fe³⁺ 等溶解后对二水硫酸钙晶须的影响。

2.1.2 形貌分析

图 1 为磷石膏原料的显微形貌图。磷石膏原料中呈菱形颗粒存在的是石膏(二水硫酸钙), 粒径为 40~180 μm, 含有较多其他形状的杂质颗粒。

2.1.3 物相分析

图 2 为磷石膏原料及晶须样品 A01 的 XRD 图。可以看出, 磷石膏原料的主要矿物组成为石膏, 特征衍射峰有: $d_{020}=7.6177\text{ \AA}$, $d_{12\bar{1}}=4.2918\text{ \AA}$, $d_{031}=3.8057\text{ \AA}$, $d_{14\bar{1}}=3.0696\text{ \AA}$ 等; 含有少量石英, 特征衍射峰有: $d_{101}=3.3506\text{ \AA}$, $d_{110}=2.4551\text{ \AA}$, $d_{300}=1.4190\text{ \AA}$ 。

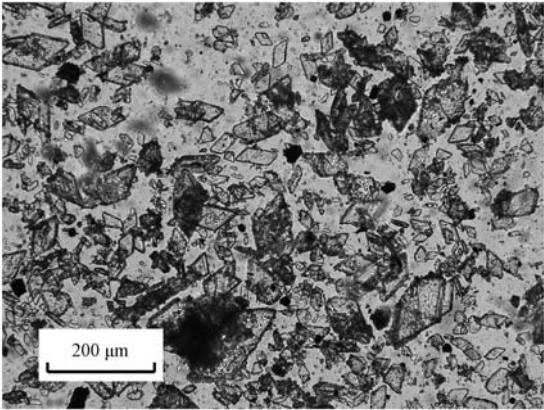


图 1 磷石膏的显微形貌
Fig. 1 Micromorphology of phosphogypsum

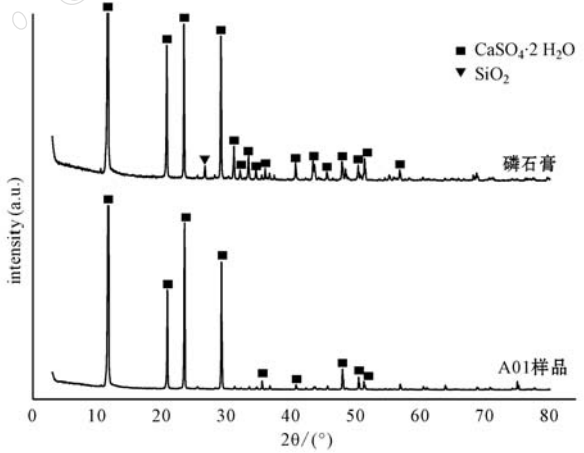


图 2 磷石膏原料及晶须样品 A01 的 XRD 测定结果
Fig. 2 XRD patterns of phosphogypsum and CSW sample A01

2.2 制备条件对二水硫酸钙晶须的影响

2.2.1 固液比

A01 晶须样品 XRD 结果见图 2。由图 2 可知, 晶须的矿物成分为二水硫酸钙, 特征衍射峰有: $d_{020}=7.5497\text{ \AA}$, $d_{12\bar{1}}=4.2670\text{ \AA}$, $d_{031}=3.7883\text{ \AA}$, $d_{14\bar{1}}=3.0573\text{ \AA}$ 。A01 的纯度较高, XRD 分析中未出现石英等杂质峰, 对比标准二水硫酸钙卡片数据, 晶须样品中(020)面衍射峰强度大幅增加, 表明样品出现明显的择优取向。其他晶须样品的 XRD 分析结果与样品 A01 的结果一致。

图3、图4是晶须样品平均长度和平均长径比随固液比的变化曲线及样品A01、A03、A05、A07的显微形貌图。由图3可知,在固液比低于37.1 g/L时,随固液比的增加,晶须的长度和长径比急剧减小,平均长度由600 μm 下降至100 μm ,平均长径比由30下降至7;在固液比高于37.1 g/L时,晶须的长度增加不明显,而长径比有明显增大,由7回升至12.5,这表明其变化主要表现在晶须的直径在增大。

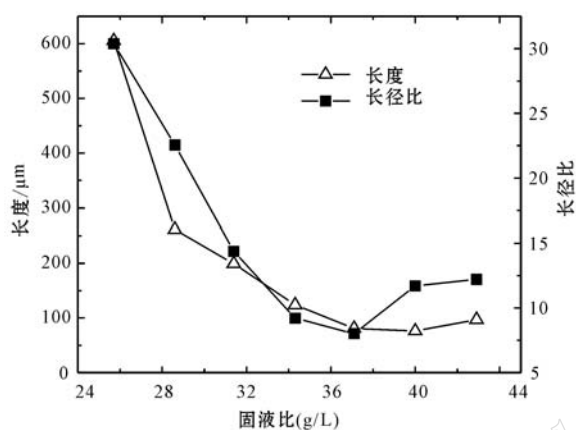


图3 晶须样品的长度和长径比随固液比的变化曲线

Fig. 3 Effect of solid-liquid ratio

由图4可知,在固液比为25.7 g/L时,样品A01的晶须直径均匀,长度大,几乎无短棒状颗粒;而固液比增加至31.4 g/L和37.1 g/L时,样品A03和A05的晶须的长度减小,直径明显变大,晶体的生长均匀性变差;而当固液比增加到42.9 g/L时,样品A07的晶须的长度有所增长,直径减小,但均匀性仍较差。

因此,在较低固液比条件下可以制备长径比大、结晶均匀的二水硫酸钙晶须,增加固液比将导致所制备的晶须长径比减小,结晶均匀性变差。

2.2.2 溶剂浓度

实验中所采用溶剂的浓度主要影响磷石膏在溶液中的溶解量,溶液中溶剂的浓度越高,对磷石膏中二水硫酸钙和杂质溶解量越大。

图5、图6是晶须样品平均长度和平均长径比随溶剂浓度的变化曲线及样品B01、B03、B05、B07的显微形貌图。由图5可知,在溶剂浓度低于6.8%时,随浓度的增加,晶须的长度和长径比缓慢增加,平均长度由75 μm 上升至375 μm ,平均长径比由8.5上升至24;在溶剂浓度由6.8%上升至8.2%时,晶须长度保持不变,而长径比明显增大,由15上

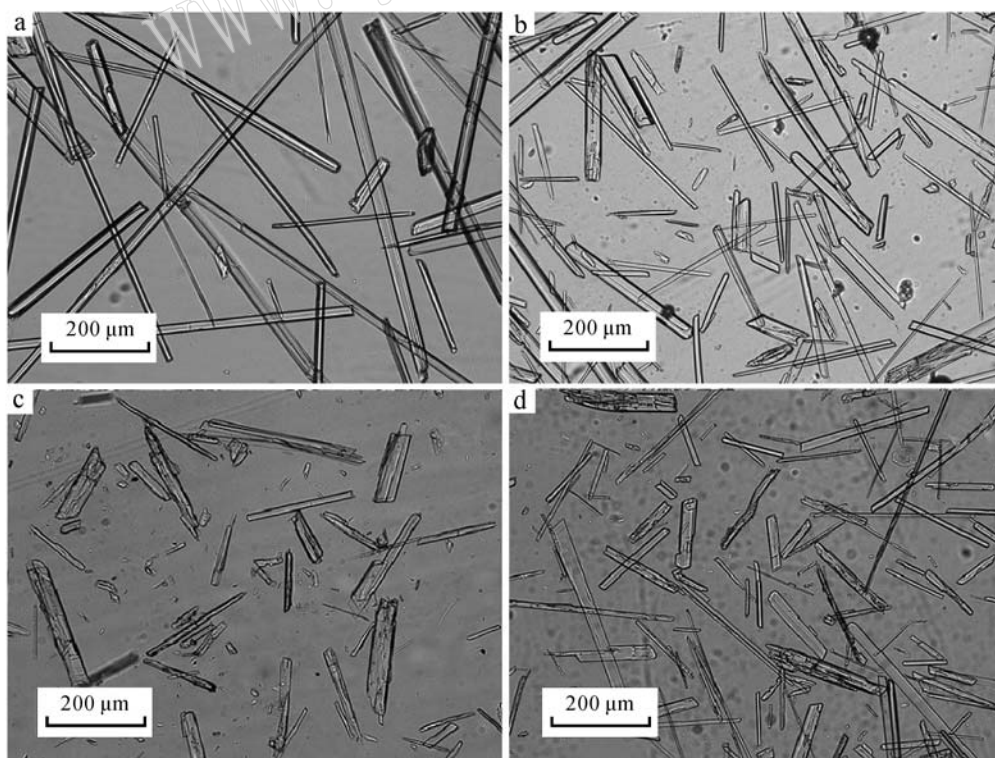


图4 晶须样品A01(a)、A03(b)、A05(c)和A07(d)的显微形貌

Fig. 4 Micromorphology of CSW samples A01(a), A03(b), A05(c) and A07(d)

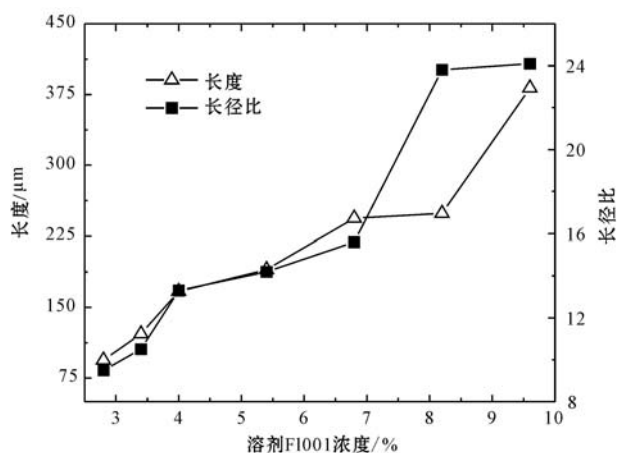


图5 晶须样品的长度和长径比随溶剂浓度的变化曲线
Fig. 5 Effect of the concentration of solvent

升至24,表明晶须直径变小;在溶剂浓度由8.2%上升至9.6%时,晶须长径比变化不明显,而长度明显增大,由230 μm 上升至375 μm 。由图6可以看出,溶剂浓度为2.8%时,样品B01的晶须长度较小,形状不规则,直径较大,短棒状颗粒较多;而溶剂浓度增加至4.0%时,样品B03时晶须的长度增大,直径减小,但生长均匀性仍较差;溶剂浓度增加至6.8%和9.6%时,样品B05和B07的晶须均匀性变好,长径比明显变大。因此,在较高溶剂浓度的溶液中可以制备长径比大、结晶均匀的二水硫酸钙晶须,降低溶剂浓度会导致所制备的晶须长径比减小,结晶形状不规则。

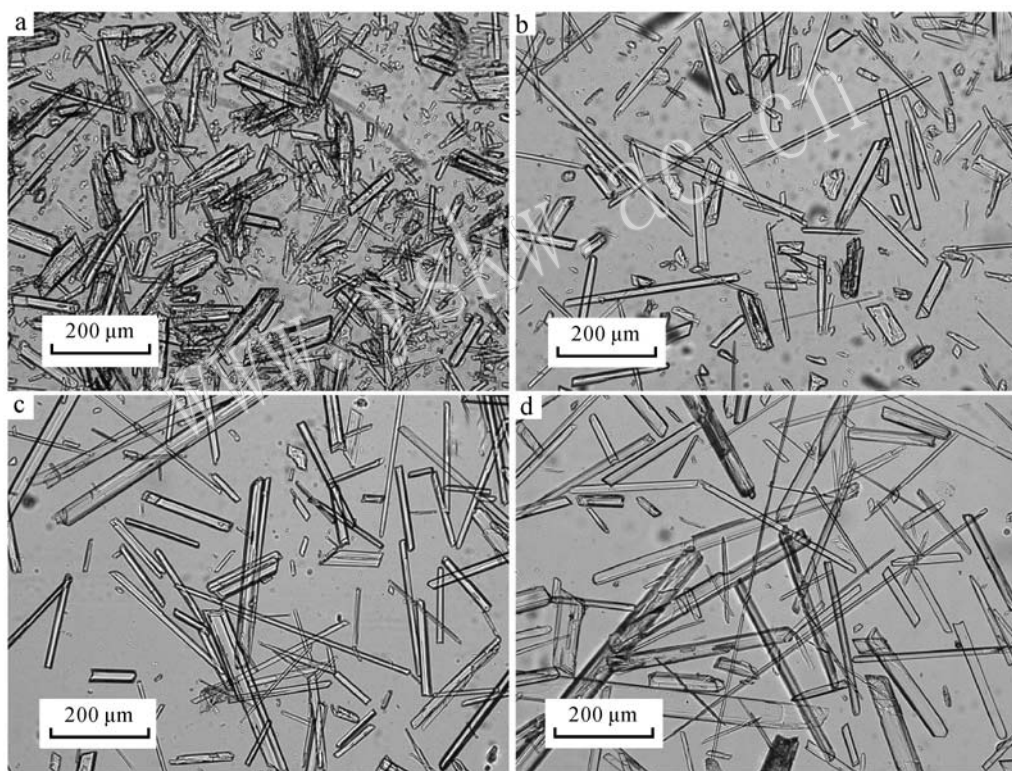


图6 晶须样品B01(a)、B03(b)、B05(c)和B07(d)的显微形貌

Fig. 6 Micromorphology of CSW samples B01(a), B03(b), B05(c) and B07(d)

2.2.3 溶解温度

图7、图8是晶须样品平均长度和平均长径比随溶解温度的变化曲线及样品C01、C02、C03、C04的显微形貌图。

由图7可知,当溶解温度在80℃以下时,随溶解温度的上升,晶须的长度和长径比缓慢下降,平均长度由410 μm 下降至370 μm ,平均长径比由25下降

至19;而在溶解温度提高至100℃时,晶须长度和长径比急剧减小,平均长度由370 μm 下降至225 μm ,平均长径比由19下降至11。由图8可以看出,在溶解温度分别为40、60、80℃时,样品C01、C02和C03的晶须长度大,直径小,均匀性较好;而随反应温度增加至100℃,样品C04的晶须长度减小,直径增大,均匀性变差,并且出现了较多短棒状颗粒。实验

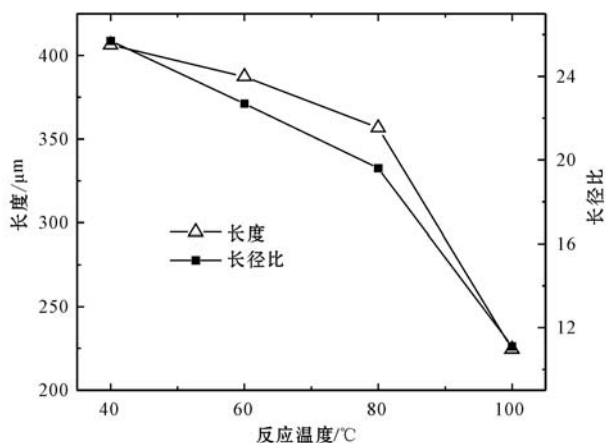


图7 晶须样品的长度和长径比随反应温度的变化曲线

Fig. 7 Effect of temperature

结果表明,在较低的反应温度条件下可以制备长径比大、形状规则的二水硫酸钙晶须,提高溶解温度会导致所制备的晶须直径增大,结晶均匀性变差。

2.2.4 降温速率

磷石膏经过溶解后过滤,将滤液在 A、B、C、D 这 4 个降温条件下进行冷却,滤液温度随时间的变化曲线见图 9。由图 9 可知,从 A 到 D,降温速率逐渐加快;在同一降温条件下,降温速率随时间的增加而降低。表 3、图 10 是在 A、B、C、D 降温条件下制备的晶须的平均长度和长径比及样品 D01、D02、D03、D04 的显微形貌图。由表 3 和图 9 可知,随着降温速率的增加,晶须的长度和长径比急剧减小,A、B 条件下晶须的平均长度分别为 405.6 μm 和 101.7 μm,平

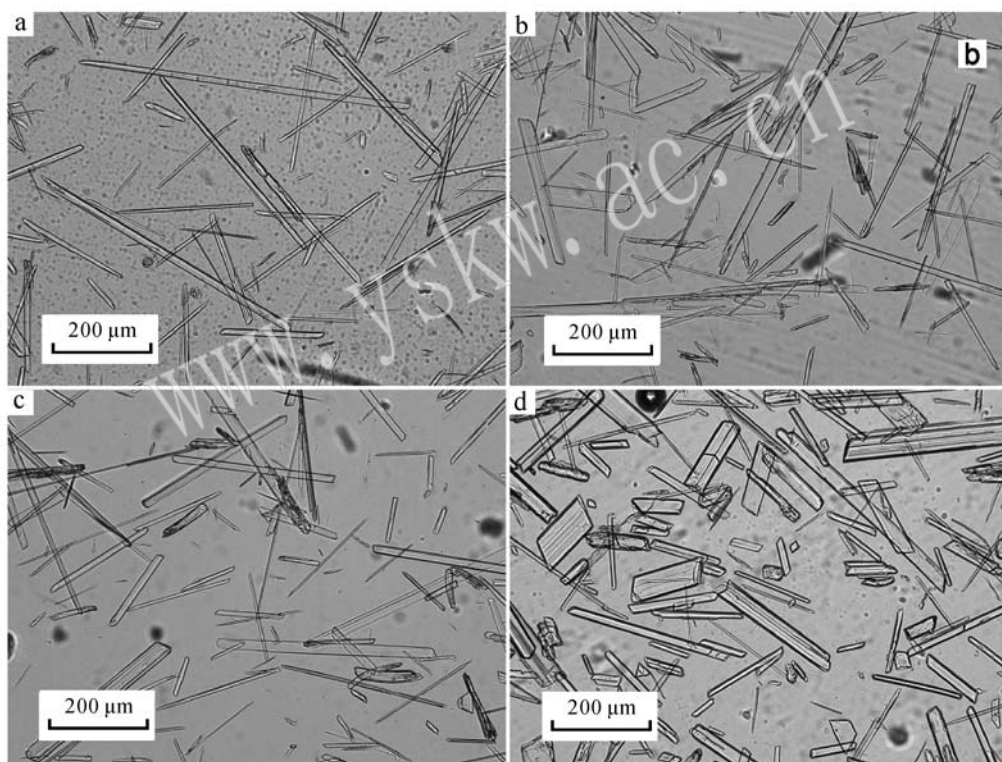


图8 晶须样品 C01(a)、C02(b)、C03(c)和 C04(d)的显微形貌

Fig. 8 Micromorphology of CSW samples C01(a), C02(b), C03(c) and C04(d)

均长径比分别为 23.7 和 13.1。而在 C、D 条件下,难以形成晶须状的晶体。由图 10 可以看出,相对于降温速率为 A 的样品 D01,降温速率为 B 的样品 D02 的晶须长度明显降低,直径有所下降。而降温速率为 C、D 的样品 D03、D04,只存在少量的晶须及规则的短柱状颗粒。这表明缓慢的降温速度有利于晶须的制备。因此,在较低的降温速率条件下可以制备长径比大、结晶均匀的二水硫酸钙晶须,增大降

温速率会导致所制备的晶须长度减小,结晶均匀性变差,甚至难以形成晶须。

2.3 晶须的结晶行为分析

2.3.1 晶须的成核

硫酸钙晶须的结晶分为晶核形成和晶核生长两个阶段。在晶核形成阶段中,主要影响因素是过饱和度,其计算式为: $C = (Q - S) / S$, 式中, C 为溶液的过饱和度, Q 为溶液中溶质的浓度, S 为在同样的

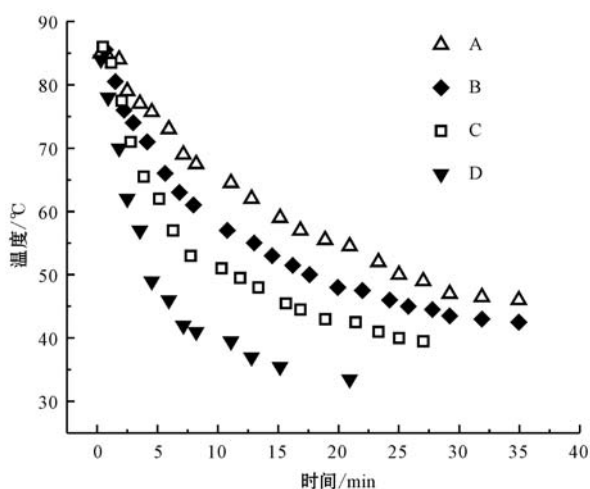


图9 不同降温条件的温度-时间变化曲线
Fig. 9 Temperature variation with time under different cooling conditions

表3 不同降温条件下晶须样品的长度和长径比
Table 3 Length and length-diameter ratio under different cooling conditions

降温条件	平均长度/ μm	平均长径比
A	405.6	23.7
B	101.7	13.1
C	98.5	—
D	95.3	—

温度、气压等条件下溶解平衡时的溶质浓度。

溶液的过饱和度影响成核速度,进而影响晶须的长径比。随温度的降低,溶液达到过饱和,并持续形成晶核,当过饱和度低于一定值时,进入晶核生长阶段。晶核形成过多会使单个晶核生长时所需的硫酸钙不足,对高长度、高长径比晶须的形成不利。

固液比通过影响溶质浓度 Q 来影响过饱和度 C 。随着固液比的增加, C 上升,单位时间内形成的晶核数量增大,因此出现了图3中在固液比低于 37.1 g/L 时、随固液比增加晶须长度和长径比随之下降的现象。

溶剂浓度通过影响平衡时的溶质浓度 S 来影响过饱和度 C 。随着溶剂浓度的增加, S 增加, C 降低,单位时间晶核形成的数目降低,因而晶须长度和长径比随溶剂浓度的上升而增加。

随降温速率的增大,与温度成正比的 S 下降越快,使 C 处于较高水平,单位时间形成的晶核数目增加,晶须的长度和长径比降低。

溶解温度在成核阶段会影响降温速率,相同条件下,降温速率随溶解温度的增加而增加,使单位时间生成的晶核数目增加,从而降低晶须的长度和长径比;同时,溶解温度的增加使得磷石膏溶解量的增

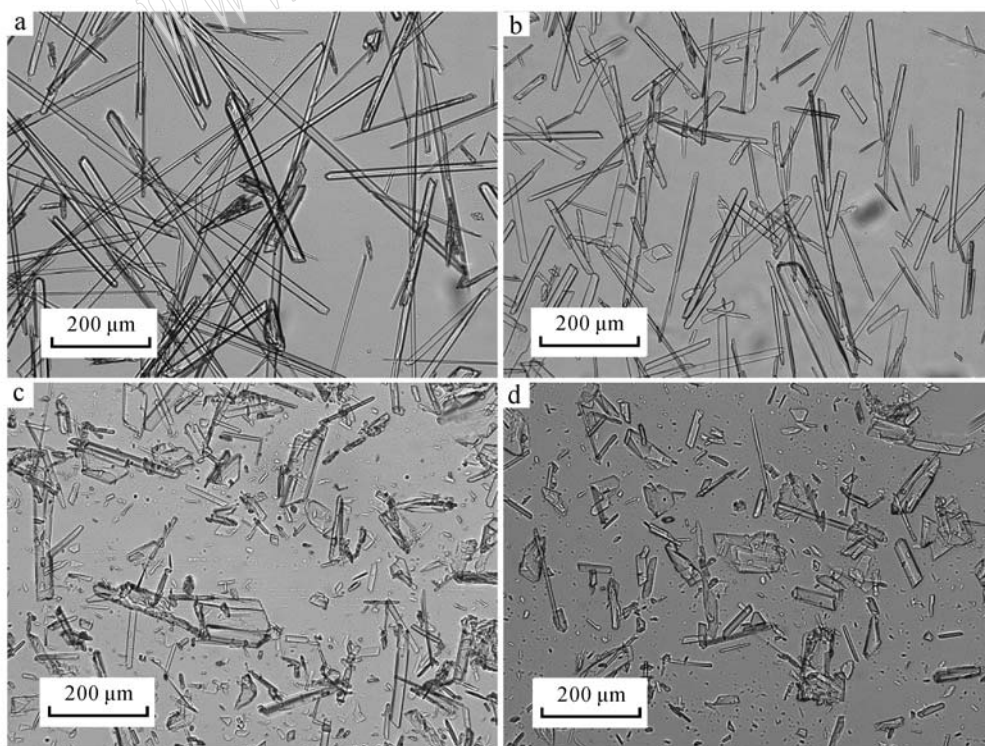


图10 样品 D01(a)、D02(b)、D03(c)和 D04(d)的显微形貌
Fig. 10 Micromorphology of CSW samples D01(a), D02(b), D03(c) and D04(d)

大,因而固液比上升引起晶须的长度和长径比下降。

2.3.2 晶须的生长

晶须的生长阶段是溶液中的硫酸钙在晶核上生长成针状晶体的过程,晶核的数目越多以及硫酸钙溶解量越少,生长出的晶须长度和长径比越小。

随固液比的增加,溶液中硫酸钙的溶解量随之增加,单个晶核生长更完善,晶须的长度和长径比提高;而这种影响与晶核形成阶段中固液比增加导致的晶须长度和长径比的下降相矛盾,两者的竞争使固液比与晶须长度、长径比的关系呈现从负相关到正相关的变化,反映图 3 的趋势。

随溶剂浓度的增加,溶液中的硫酸钙溶解量增加,因而提高了晶须的长度和长径比;结合晶核形成阶段中溶剂浓度增加对晶须长度和长径比增大的有利影响,可以得知,溶剂浓度的增加和晶须的长度、长径比呈正相关,反映图 5 的变化趋势。

随降温速率的增加,溶液的过饱和度增大,晶核的生长占主导地位,晶须生长的硫酸钙剩余量减少,降低了晶须的长度和长径比;而晶核形成阶段中降温速率的增加对晶须生长不利,结合分析可知降温速率的增加与晶须长度和长径比的增大呈负相关,反映表 3 的变化趋势。

随反应温度的增加,晶须生长过程中溶液体系中的能量增加,使硫酸钙更倾向于在各个晶面而非低能面生长,将降低晶须长度和长径比;结合晶核形成阶段反应温度的增加对晶须生长的不利影响,可知反应温度的增加与晶须长度和长径比的增大呈负相关,反映图 7 的变化趋势。

随固液比、溶剂浓度和反应温度的增大,磷石膏中杂质的溶解量也随之增加,一方面,溶解的 Mg^{2+} 利于晶须长径比的提高(Hou *et al.*, 2014),而 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 会降低晶须的长径比(Mao *et al.*, 2014)。根据表 2 磷石膏的化学组成可知,较高的固液比、溶剂浓度和反应温度会使降低晶须长径比的杂质增加,从而降低晶须的长径比。

3 结论

(1) 磷石膏制备二水硫酸钙晶须过程中,随固液比的增加,晶须的长度和长径比先减小后增大;随溶剂浓度的上升、反应温度的下降以及降温速率的减小,晶须的长度和长径比增大;较低固液比、较高溶剂浓度、较低反应温度以及较小的降温速率,有助

于所制得晶须长度和长径比的提高。

(2) 晶须生长分为晶核形成和晶须生长两个阶段,实验条件通过影响体系的过饱和度和硫酸钙的溶解量,进而影响晶核形成的速率及晶须的结晶行为。

References

- Cui Yishun. 2010. Study on preparation of calcium sulfate whisker from phosphogypsum[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 42(9): 49~50 (in Chinese with English abstract).
- Degirmenci N. 2008. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products[J]. *Construction & Building Materials*, 22(8): 1 857~1 862.
- Gui Miaomiao and Cong Gang. 2000. A study on plaster of paris made from phosphogypsum[J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 22(4): 33~36(in Chinese with English abstract).
- Hentati O, Abrantes N, Caetano A L, *et al.* 2015. Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 294: 80~89.
- Hou S, Wang J, Wang X, *et al.* 2014. Effect of Mg^{2+} on hydrothermal formation of α - $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$ whiskers with high aspect ratios[J]. *Langmuir*, 30(32): 9 804~9 810.
- Hu Zhaoping, Zhang Xixing, Pang Shihua, *et al.* 2009. Study on preparation of calcium sulfate with phosphogypsum[J]. *Shandong Chemical Industry*, 38(11): 40~41(in Chinese with English abstract).
- Kadirova Z C, Hojamberdiev M, Hojiyev R, *et al.* 2014. Ion uptake properties of low-cost inorganic sorption materials in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system prepared from phosphogypsum and kaolin[J]. *Journal of Cleaner Production*, 83: 483~490.
- Li Weiguang, Xu Lingling and Dai Jun. 2005. Preparation of calcium sulfate whisker from the residue of citric acid[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 34(2): 323~327(in Chinese with English abstract).
- Mao Xiulong, Song Xingfu, Lu Guimin, *et al.* 2014. Effects of metal Ions on crystal morphology and size of calcium sulfate whiskers in aqueous HCl solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(45): 17 625~17 635.
- Miao M, Feng X, Wang G, *et al.* 2015. Direct transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers: Preparation, simulations, and process analysis[J]. *Particuology*, 19: 53~59.
- Qin Jun, Xie Zhanjin, Yu Jie, *et al.* 2008. Preliminary research on preparation of calcium sulfate whiskers from phosphogypsum[J]. In-

- organic Chemicals Industry, 42(10): 50~53(in Chinese with English abstract).
- Song Yanshou, Lu Lingchao, Hu Jiashan, *et al.* 1999. Study of sintering sulphoaluminate cement using phosphogypsum[J]. Cement, (4): 1~4(in Chinese with English abstract).
- Wang Li, Ma Jihong, Guo Zengwei, *et al.* 2006. Study on the preparation and morphology of calcium sulfate whisker by hydrothermal synthesis method[J]. Materials Science & Technology, 14(6): 626~629(in Chinese with English abstract).
- Xie Juan. 2012. Produce sulphuric acid and cement using phosphogypsum[J]. Light Industrial Science and Technology, (4): 39~40(in Chinese).
- Xu Minduan and Dang Jiexiu. 1997. Experimental study on the production of potassium sulfate using the two step method from phosphorus gypsum and potassium chloride[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, (1): 13~15(in Chinese).
- Yang Ronghua and Song Xigao. 2012. Research on purification of phosphogypsum and preparation of calcium sulfate whisker[J]. Inorganic Chemicals Industry, 44(4): 31~34(in Chinese with English abstract).
- Yang Shuzhen, Song Hantang, Yang Xinya, *et al.* 2003. Modification of phosphogypsum and its application for cement retarder[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 25(1): 23~25(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xinfu, Liu Shouqiang and Chen Min. 2002. On the production of ammonium sulphate and calcium chloride from phosphogypsum[J]. Journal of Hefei University of Technology, 25: 30~31(in Chinese with English abstract).
- Zheng Linshu and Li Guixian. 2006. Phosphogypsum treatment and recycle[J]. Coal Ash, 18(2): 39~39(in Chinese).
- Zhou Futao, Shi Zongli, Chen Xiaoguang, *et al.* 2010. Study on the production of new brick from phosphogypsum[J]. China Concrete and Cement Products, (1): 60~62(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 崔益顺. 2010. 磷石膏制备硫酸钙晶须的研究[J]. 无机盐工业, 42(9): 49~50.
- 桂苗苗, 丛 钢. 2000. 利用磷石膏制造建筑石膏的研究[J]. 重庆建筑大学学报, 22(4): 33~36.
- 胡兆平, 张西兴, 庞世花, 等. 2009. 磷石膏还原制备硫化钙的研究[J]. 山东化工, 38(11): 40~41.
- 厉伟光, 徐玲玲, 戴 俊. 2005. 柠檬酸废渣制备硫酸钙晶须的研究[J]. 人工晶体学报, 34(2): 323~327.
- 秦 军, 谢占金, 于 杰, 等. 2010. 磷石膏制备硫酸钙晶须的初步研究[J]. 无机盐工业, 42(10): 50~53.
- 宋廷寿, 芦令超, 胡佳山, 等. 1999. 用磷石膏烧成硫铝酸盐水泥的研究[J]. 水泥, (4): 1~4.
- 王 力, 马继红, 郭增维, 等. 2006. 水热法制备硫酸钙晶须及其结晶形态的研究[J]. 材料科学与工艺, 14(6): 626~629.
- 谢 娟. 2012. 利用磷石膏制硫酸联产水泥[J]. 轻工科技, (4): 39~40.
- 徐敏端, 党洁修. 1997. 两步法由磷石膏和氯化钾生产硫酸钾的试验研究[J]. 磷肥与复肥, (1): 13~15.
- 杨荣华, 宋锡高. 2012. 磷石膏的净化处理及制备硫酸钙晶须的研究[J]. 无机盐工业, 44(4): 31~34.
- 杨淑珍, 宋汉唐, 杨新亚, 等. 2003. 磷石膏改性及其作水泥缓凝剂研究[J]. 武汉理工大学学报, 25(1): 23~25.
- 张兴法, 刘寿强, 陈 敏. 2002. 用磷石膏制备硫酸铵和氯化钙的研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 25: 30~31.
- 郑林树, 李桂贤. 2006. 磷石膏的处理和回收[J]. 粉煤灰, 18(2): 39~39.
- 周富涛, 石宗利, 陈晓光, 等. 2010. 利用磷石膏生产新型免烧砖的试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, (1): 60~62.