

◆减污降碳协同与资源全元素高效利用◆

磷石膏中共晶磷、有机物的测定及脱除研究进展

张威¹, 张欢², 郑建国¹

(1. 河南建筑材料研究设计院有限责任公司, 河南 郑州 450002; 2. 建筑材料工业技术情报研究所, 北京 100024)

[摘要] 可溶磷、可溶氟、共晶磷和有机物等主要杂质使磷石膏不能直接用于生产石膏建材。目前磷石膏预处理可以除去可溶磷、可溶氟, 改善其物理化学性能, 而共晶磷、有机物对磷石膏应用性能及环境的影响等缺乏必要的实验和证据佐证。讨论磷石膏中共晶磷、有机物的测定方法和有效脱除的研究进展, 以期解决磷石膏应用过程中的实际问题, 助力磷化工行业绿色可持续发展。

[关键词] 磷石膏; 共晶磷; 有机物; 脱除; 预处理

[中图分类号] X781 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 02-0095-05

Research progress on determination and removal of eutectic phosphorus and organic matter in phosphogypsum

ZHANG Wei¹, ZHANG Huan², ZHENG Jianguo¹

(1. Henan Building Materials Research and Design Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China;

2. Building Materials Industry Technical Information Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: The main impurities such as soluble phosphorus, soluble fluorine, eutectic phosphorus and organic matter make phosphogypsum can not be directly used in the production of gypsum building materials. At present, phosphogypsum pretreatment can remove soluble phosphorus and soluble fluorine and improve its physical and chemical properties, but there is lack of necessary experiments and evidence on the effects of eutectic phosphorus and organic matter on the application performance and environment. In order to solve the practical problems in the application of phosphogypsum and help the green and sustainable development of phosphorus chemical industry, the research progress on determination and removal of determination method and effective removal are discussed.

Key words: phosphogypsum; eutectic phosphorus; organic matter; removal; pretreatment

0 引言

磷石膏是湿法磷酸生产工艺排放的废渣, 主要成分是硫酸钙, 常含有未分解的磷矿、未洗净的磷酸和氟化合物等。我国磷石膏累计堆存量已超过8亿t, 且每年新增堆存约4 000万t^[1]。磷石膏大量堆存占用土地, 安全和环境问题日益突出, 严重制约磷化工行业的可持续发展, 加快磷石膏资源化利用迫在眉睫。国家多次发文推进大宗固废综合利用, 湖北、云南、贵州等排放相对集中的省份相继发文要求促进磷石膏资源化利用, 倒逼磷化工企业走上绿色转型和综合利用道路。关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见(发改环资[2021] 381号)明确要求拓宽磷石膏利用途径, 继续推广磷石膏在生产水泥和新型建筑材料等领域的利用, 在确保环境安全的前提下, 探索磷石膏在土壤改良、井下充填、路基材料等领域的应用。

《磷石膏综合利用行动方案》(工信部联节〔2024〕58号)提出到2026年磷石膏综合利用率达到65%。贵州磷化(集团)有限责任公司采用磷石膏制备新型建材、磷石膏分解制硫酸联产水泥、磷石膏作高分子填料等方式, 贵州川恒化工股份有限公司开发半水磷石膏改性胶凝材料及充填技术, 湖北兴发化工集团股份有限公司、湖北宜化集团有限责任公司均建设磷石膏无害化处理装置去除有机质, 降低可溶磷、可溶氟, 加强磷石膏的产业化、规模化综合利用。磷化工企业积极拓宽磷石膏利用途径, 探索在不同领域的应用, 开发出具有代表性的磷石膏利用绿色低碳技术, 形成具有示范效应的产

[收稿日期] 2023-12-04; **[修回日期]** 2024-12-02

[作者简介] 张威(1986-), 男, 河南沈丘人, 工程师, 主要从事石膏及新型建筑材料研究。

[基金项目] 河南省科学院基本科研项目(220609098)

业化成套技术, 催生新型磷石膏材料。

作为重要的再生石膏资源, 杂质使磷石膏不能直接用于生产石膏建材^[2-5]。我国中低品位磷矿多, 磷化工企业选矿、湿法生产磷酸、净化预处理工艺与技术手段不尽相同, 因此磷石膏中杂质的品种与含量差异较大。相关学者对磷石膏杂质开展广泛研究^[6-10], 可溶磷、可溶氟、共晶磷和有机物等主要杂质对磷石膏应用性能及生态环境影响较大, 导致综合利用成为卡脖子问题。目前已基本解决可溶磷、可溶氟的影响问题, 预处理可以除去可溶磷、可溶氟, 改善其物理化学性能, 使得更多成熟可行的综合利用方法应用于磷石膏资源。而共晶磷、有机物未得到重视及持续研究, 对其分布规律、迁移方式及可能造成的风险缺乏必要的实验和证据佐证。共晶磷、有机物含量的准确测定, 有助于找到其分布规律及迁移方式。在不断总结生产实践经验、吸收科研成果的基础上, 相关学者提出共晶磷、有机物的测定方法, 有助于快速分析杂质的含量, 提高净化处理的精准性, 避免盲目性, 为优化与评价净化工艺提供数据支撑。笔者对磷石膏中共晶磷、有机物测定和有效脱除方式进行比较分析, 总结可行性、可操作性, 为后续研究提供理论依据, 以期提高磷石膏综合利用率, 助力磷化工行业绿色可持续发展。

1 共晶磷的测定

磷酸氢根代替硫酸根进入硫酸钙晶格形成固体造成的共晶磷, 是磷石膏中仅次于可溶磷的主要有害杂质^[7], 水化时共晶磷从晶格中溶出, 阻碍水化过程、延长凝结时间、降低产品强度, 使溶液pH降低^[11]。共晶磷存在于石膏晶格中, 目前形成机制已有较多研究^[12-13], 但尚无共晶磷测定的统一方法, 难以准确判定其对磷石膏的影响程度, 无法准确评价净化处理的效果。

彭家惠等^[4]将磷石膏充分洗涤以除去可溶磷, 并于40℃下烘干; 称取烘干试样置于pH 4的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液中振荡; 然后加入硝酸钡溶液振荡, 过滤移取滤液, 用磷钼酸铵容量法测定五氧化二磷含量, 即为样品中共晶磷的含量。磷石膏中共晶磷质量分数在0.2%~0.8%, 并测试了共晶磷在不同粒度磷石膏中的含量。

陈红美等^[14]将洗涤除去可溶磷并干燥的磷石膏, 溶于pH 4的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液中, 加硝酸钡沉淀硫酸根离子后过滤, 吸取适量提取液, 提取液中的正磷酸盐根离子在酸性介质中, 与喹钼

柠檬沉淀剂生成磷钼酸喹啉沉淀, 用磷钼酸喹啉重量法测定磷含量。

以上两种方法与JC/T 2073—2011《磷石膏中磷、氟的测定方法》中总磷、可溶性磷的测定相一致, 只是首先去除可溶磷影响, 采用邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液来溶解共晶磷, 测定过滤后的溶液中的共晶磷含量。但邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液并不能完全溶出共晶磷而不影响难溶磷。

张婧等^[15]将预处理后的磷石膏与无机酸溶液混合反应后固液分离。选择相应的酸洗工艺条件, 使得酸洗溶液中的磷来自可溶磷和难溶磷的溶出, 固体中的磷只包括共晶磷。采用酸溶法将磷石膏中的磷完全溶出, 测定磷石膏的总磷含量。通过总磷含量与可溶磷、难溶磷含量的差值, 间接测得共晶磷的含量。但并不能保证固体中的磷完全是共晶磷。

杨莉荣^[16]开展共晶磷分解温度实验, 对磷石膏进行200℃、500℃、800℃煅烧2h, 发现不同厂家磷石膏矿物晶型随温度升高发生转变, 温度为200℃时二水石膏及共晶磷部分转变为半水石膏及硬石膏, 500℃时半水石膏逐步转化为硬石膏, 其中XYFL磷石膏二水石膏+共晶磷还有部分未完全转化为半水石膏; 800℃时二水石膏+共晶磷及半水石膏均完全转化为硬石膏。然后进行XRD衍射物相分析, 研究共晶磷XRD特征峰消失情况。发现煅烧至800℃, 二水石膏(CaSO₄·2H₂O)及共晶磷(CaHPO₄·2H₂O)特征峰消失, 共晶磷(CaHPO₄·2H₂O)全部转变为焦磷酸钙(Ca₂P₂O₇)。

采用化学分析的方法测定共晶磷存在一定的局限性, 结果的准确性和重复性有待于进一步提高。由于缺乏更高效的表征技术, 使得共晶磷含量降低的具体机制研究存在难度。

2 有机物的测定

磷石膏中的有机物主要来源于磷矿石中的腐殖质和伴生的胡敏素类、胡敏酸类、富里酸类等, 以及磷矿浮选工序加入的有机类浮选药剂和湿法磷酸工艺添加的消泡剂、絮凝剂、催化剂等。有机物成分复杂, 以物理吸附形式分布在磷石膏颗粒表面, 降低了磷石膏白度、影响磷石膏制品外观, 妨碍石膏的凝结, 削弱晶体间的结合力, 使硬化体结构疏松、强度降低。有机物的存在也是造成泛黄、长霉的主要因素之一, 制约其在石膏建材方面的应用。国内外均无磷石膏中有机物的分析方法的国家和行业标准。国内外固体材料有机物含量主要采用和借

鉴土壤中有机的检测方法,土壤有机质的重铬酸钾容量法是国家及行业标准采用的主要方法,也是国外在土壤有机质研究领域比较普遍的方法之一。借鉴相关标准,可实现磷石膏中有机质的含量的准确测定。

彭家惠等^[4]利用浮选法分离和富集磷石膏中的有机物,用四氯化碳萃取浮选混合物中的有机物,蒸馏分离四氯化碳。通过色谱-质谱联谱分析与红外吸收光谱分析对有机物定性,通过重量法对有机物定量。磷石膏中有机物为乙二醇甲醚乙酸酯、异硫氰甲烷、3-甲氧基正戊烷、2-乙基-1,3-二氧戊烷。有机物主要以物理吸附形式分布在石膏晶体表面,质量分数为0.1~0.2%。

徐路芸^[17]提出磷石膏中的有机物在通氧灼烧中生成CO₂逸出,用过量的乙醇钾作吸收液将CO₂吸收后,过量的乙醇钾溶液用苯甲酸标准溶液滴定,根据乙醇钾溶液的吸收量和苯甲酸标准滴定溶液的消耗量,计算出磷石膏中有机物的含量(以碳表示),滴定在非水溶液中进行。

陈红美等^[18]用定量的重铬酸钾和硫酸溶液,在加热条件下,使磷石膏中有机物碳氧化,多余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定,根据氧化前后氧化剂消耗量,计算有机碳含量,将有机碳质量分数乘以系数1.724转换为有机物质量分数。

杨新亚等^[19]根据有机碳被氧化前后重铬酸钾离子数量的变化,同时以二氧化硅为添加物做空白试验,计算出有机碳的含量,来表示有机物含量。该方法适用于测定磷石膏、煅烧后的磷石膏及其磷石膏制品中有机物含量。

3 共晶磷、有机物的有效脱除

磷石膏杂质赋存状态复杂,不同地区、时间、批次产生的磷石膏组成也有一定区别。杂质严重制约磷石膏资源化利用,进行必要的预处理方能用于生产新型磷石膏材料。可溶磷、可溶氟主要分布于磷石膏晶体表面,经预处理可实现有效脱除,使其质量分数降低至0.1%以下,符合GB/T 23456—2018《磷石膏》的技术要求。共晶磷存在于晶格中,去除难度大,有机物成分复杂,如何实现新生磷石膏共晶磷、有机物杂质的有效脱除,仍然是重大挑战。

3.1 天然陈化

天然陈化对磷石膏中的可溶磷、可溶氟和共晶磷、有机物等杂质有着良好的除杂效果。在天然陈化过程中,存在着雨水冲刷可溶磷、可溶氟的物理

溶解机制,而且内部会发生特定化学反应。同时,陈化过程会影响磷石膏各粒级的质量分布,增大磷石膏的平均粒径,改变微观形貌和晶型^[20]。共晶磷含量的减小可归因于自身的内部反应,有机物杂质含量降低的具体机制还存在难度。在天然陈化过程中,磷石膏中的有害性杂质会随着雨水渗漏至地下并污染地下水体,从而对周边环境及人类健康产生不利影响^[21]。

3.2 净化预处理

当前主要利用水洗、中和和浮选等方法预处理磷石膏,以获得高质量、性质稳定的磷石膏,使其满足综合利用的相关标准要求^[22-24]。在反复水洗过程中溶解性较好的可溶磷、可溶氟及表面漂浮的有机物得到脱除,由于磷石膏板状晶体以平行四边形和菱形为主,多以星状、放射状聚集或交错生长成一体,不利于间隙液中的可溶性杂质充分排除,多次洗涤才能保证洗涤效率。石灰、电石渣等碱性物质与可溶磷、可溶氟发生中和反应生成难溶性物质并沉淀析出,碱性物质过量会对磷石膏建材强度造成影响,并且无法消除有机质对胶结材料性能的影响。基于杂质表面物理、化学性质的差异,浮选可分离出有机类杂质,也可以通过浮选去除二氧化硅,提高二水硫酸钙的纯度,解决磷石膏品质差、白度低的问题。可溶磷、可溶氟通过预处理即有效脱除,有机物在磷石膏颗粒表面的物理吸附力较弱,水洗、浮选可实现部分去除。另外,表面活性剂可有效降低共晶磷含量,显著改变晶体的形貌。共晶磷一旦进入到石膏晶格中,去除难度大,常规预处理方法无法将其消除。

煅烧法是脱除磷石膏中共晶磷、有机物的有效方法。彭家惠等研究发现在温度为800℃的条件下煅烧制备II-CaSO₄时,共晶磷杂质从晶格中析出,835 cm⁻¹处的特征吸收峰消失,经化学分析测得共晶磷含量为零^[4]。在高温煅烧过程中可将五氧化二磷分解出的气体挥发除去,五氧化二磷可与磷石膏中某些活性物质反应生成稳定性能高、溶解度低的磷酸盐类惰性物质。同时,在高温条件下,微量的有机磷可挥发去除,降低有机物质量,提高磷石膏的性能。煅烧法具有加热速度很快、反应迅速的特点,能耗大、成本高的缺点限制了其广泛的应用。

酸浸法可有效去除磷石膏中的可溶磷、可溶氟等有害杂质,对于净化共晶磷、有机质等也具有一定作用。通常采用的浸取剂如硫酸、草酸和柠檬酸等,其净化机制是在酸性体系中,磷石膏中杂质离

子和酸溶液反应,或是在酸溶液中发生晶体的溶解-结晶过程。李展等^[25]采用酸浸法脱除磷、氟杂质时,加温酸浸(55℃,硫酸用量30%)能有效脱除磷石膏中总磷和总氟,其脱除率分别为98.95%和91.07%,酸浸后磷石膏晶体由菱形块状转变为薄片状。常温酸浸(25℃,硫酸用量50%)总磷与总氟脱除率分别为95.88%和93.13%,酸浸后产物的形貌转变为长柱状,二水石膏脱水转变为半水石膏,共晶磷的特征吸收峰消失。赵红涛等^[26]利用30%硫酸溶液酸洗磷石膏,杂质磷元素质量分数(以P₂O₅计)从原料中的0.79%降至酸洗后的0.02%,降低幅度非常明显。由此说明磷石膏中部分不可溶于水的含磷化合物在硫酸体系中也能发生溶解,这主要是磷石膏中含有的共晶磷以及未分解的磷矿石进一步与硫酸反应,使得杂质磷元素以磷酸的形式进入硫酸体系中。

酸浸法将共晶磷和难溶性、不溶性杂质均从磷石膏释放出来,转化为可溶性物质,再经过滤洗涤后达到深度净化的效果。但该法成本高、适用性低,磷石膏物理性质发生变化,工艺技术仅处于实验室研究阶段,难以规模化推广应用^[27]。

单一的物理或化学预处理方法在实际除杂过程中存在成本高、效率低等问题,难以实现磷石膏深度净化、保证后续产品质量,可采用多种方法组合的方式以实现有效处理。湖北、贵州等省份已建成磷石膏(水洗+正反浮选+中和)净化处理装置,净化磷石膏磷、氟、有机质等杂质和酸性明显下降,白度显著提高。低能、高效、环境友好的预处理工艺技术将是未来磷石膏深度净化发展的方向。

4 结论与展望

磷石膏综合利用具有广阔前景,对提高资源利用效率、改善环境质量、促进经济社会发展全面绿色转型具有重要意义。共晶磷、有机物的测定及有效脱除,是磷石膏高质化利用的前提。现有共晶磷、有机物的测定方法具有较高的还原度和参考性,有助于快速分析杂质含量,优化与评价净化工艺。由于缺乏更高效的表征技术,采用化学分析的方法测定共晶磷、有机物,结果的准确性和重复性有待于进一步提高。常规预处理方法无法有效消除共晶磷,天然陈化和酸浸法适用性较低。煅烧法是脱除共晶磷、有机物的有效方法,但能耗大、成本高的缺点限制其广泛的应用。提升技术经济性,是今后磷石膏预处理需更进一步重点研究的方向。

随着磷化工行业的发展,磷石膏存量问题日益

凸显。磷化工行业利润率较低,建材行业产品同质化严重,相关企业积极性不高,共晶磷、有机物杂质的深入研究缺乏创新动力。磷石膏问题仍是世界性难题,也是制约磷化工产业发展的重大障碍。磷石膏资源综合利用仍有许多技术、政策方面的问题有待解决。应积极实践证明行之有效的测定新方法、预处理新技术,完善处置和利用标准体系,立足磷石膏全生命周期,促进耦合发展,推动协同发展,使磷石膏综合利用向高附加值产品转变。

[参考文献]

- [1] 叶学东. 踔厉奋发勇毅前行坚定不移推进磷石膏利用高质量发展[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(5): 1-3.
YE X D. Energetically exert oneself, brave and steadfast to move forward, unwaveringly promote high quality development of phosphogypsum utilization [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(5): 1-3.
- [2] 李美. 磷石膏品质的影响因素及其建材资源化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
LI M. Study on quality influencing factors of phosphogypsum and its utilization as building materials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [3] 杨敏, 钱觉时, 王智, 等. 杂质对磷石膏应用性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 104-106.
YANG M, QIAN J S, WANG Z, et al. Effect of impurities on the working performance of phosphogypsum [J]. Materials Reports, 2007, 21(6): 104-106.
- [4] 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 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, 2000(6): 31-35.
PENG J H, WAN T Z, TANG L, et al. Composition, morphology and distribution of impurities in phosphogypsum and their effects on properties [J]. China Building Materials Science and Technology, 2000(6): 31-35.
- [5] 庞英, 杨林, 杨敏, 等. 磷石膏中杂质的存在形态及其分布情况研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2009, 26(3): 95-99.
PANG Y, YANG L, YANG M, et al. Study on existing form and distribution of the impurities in phosphogypsum [J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2009, 26(3): 95-99.
- [6] RASHAD M A. Phosphogypsum as a construction material [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 732-743.
- [7] SINGH M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1363-1369.
- [8] 彭家惠, 万体智, 汤玲, 等. 磷石膏中的有机物、共晶磷及其对性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(3): 221-226.
PENG J H, WAN T Z, TANG L, et al. Organic matters and P₂O₅ in crystal lattice and their influence on properties of phosphogypsum [J]. Journal of Building Materials, 2003, 6(3): 221-226.
- [9] 张婧, 孟醒, 唐永波, 等. 磷石膏杂质处理及综合利用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(9): 25-28.
ZHANG J, MENG X, TANG Y B, et al. Research progress of

- phosphogypsum impurity treatment and comprehensive utilization [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(9):25-28.
- [10] 严超,彭秋桂,朱森,等.磷石膏综合利用及除杂方法综述[J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(2):27-33.
- YAN C, PENG Q G, ZHU M, et al. Comprehensive utilization and impurity removal methods of phosphogypsum [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(2):27-33.
- [11] 李美,彭家惠,张欢,等.共晶磷对石膏性能的影响及其作用机理[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2012, 44(3):200-204.
- LI M, PENG J H, ZHANG H, et al. Influence of P_2O_5 in crystal lattice on gypsum properties and Its mechanisms [J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2012, 44(3):200-204.
- [12] SLUIS S V D, WITKAMP G J, ROSMALEN G M V. Crystallization of calcium sulfate in concentrated phosphoric acid[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1986, 79(1-3):620-629.
- [13] JIA R Q, WANG Q, LUO T. Reuse of phosphogypsum as hemihydrate gypsum: The negative effect and content control of H_3PO_4 [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2021, 174: 105830.
- [14] 贵州开磷质量检测中心有限责任公司.磷石膏中共晶磷含量的测定:Q/520122K 003—2020[S].贵阳:[出版者不详],2020. Guizhou Kailin Quality Testing Center Co., Ltd. Determination of eutectic phosphorus in phosphogypsum: Q/520122K 003—2020 [S]. Guiyang: [s.n.], 2020.
- [15] 张婧,孟醒,唐永波,等.一种磷石膏中共晶磷含量的测试方法:CN113607668B[P].2022-12-30.
- ZHANG J, MENG X, TANG Y B, et al. A determination method of eutectic phosphorus in phosphogypsum: CN113607668B [P].2022-12-30.
- [16] 杨莉荣.磷石膏中共晶磷对水泥性能影响探究[J]. *中国水泥*, 2024(4):51-52.
- YANG L R. The influence of phosphogypsum eutectic phosphorus on cement properties[J]. *China Cemen*, 2024(4): 51-52.
- [17] 徐路芸.磷石膏中有机物含量测定方法的研究[J]. *化工管理*, 2016(19):213-214.
- XU L Y. Study on the determination method of organic matter in phosphogypsum[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2016 (19):213-214.
- [18] 贵州开磷质量检测中心有限责任公司.Q/520122K002—2020 磷石膏中有机质含量的测定[S].贵阳:[出版者不详],2020. Guizhou Kailin Quality Testing Center Co., Ltd. Determination of organic content in phosphogypsum: Q/520122K 002—2020 [S]. Guiyang: [s.n.], 2020.
- [19] 中国建筑材料联合会.磷石膏中有机质含量测定方法:T/CB
- BMF 262—2024[S].北京:[出版者不详],2024. China Building Materials Federation. T/CB MF 262—2024 Determination of organic matter content in phosphogypsum [S]. Beijing: [s.n.], 2024.
- [20] 余意,马梦雨,刘颖,等.堆存陈化对磷石膏理化性能的影响研究[J]. *新型建筑材料*, 2024, 51(4):57-62.
- YU Y, MA M Y, LIU Y, et al. Effect of aging on physicochemical properties of phosphogypsum [J]. *New Building Materials*, 2024, 51(4):57-62.
- [21] 杨皓奇,武发德,朱干宇,等.天然陈化对磷石膏理化性质的影响及作用机理研究[J]. *新型建筑材料*, 2023, 50(5):99-105.
- YANG H Q, WU F D, ZHU G Y, et al. The effect and mechanism of natural aging procedure on the physicochemical properties of phosphogypsum [J]. *New Building Materials*, 2023, 50(5):99-105.
- [22] 李恒,郭旭东,钟晋,等.磷石膏杂质及净化研究现状[J]. *磷肥与复肥*, 2022, 37(5):22-26.
- LI H, GUO X D, ZHONG J, et al. Research status of phosphogypsum impurities and purification [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2022, 37(5):22-26.
- [23] 张华丽,贾振林,王潇峰,等.磷石膏资源化利用过程中预处理进展[J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(12):25-29.
- ZHANG H L, JIA Z L, WANG X F, et al. Pretreatment progress of phosphogypsum in the process of resource utilization [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(12):25-29.
- [24] 杜明霞,王进明,董发勤,等.磷石膏资源化利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(3):121-126.
- DU M X, WANG J M, DONG F Q, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum [J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2020, 40(3):121-126.
- [25] 李展,陈江,张覃,等.磷石膏中磷、氟杂质的脱除研究[J]. *矿物学报*, 2020, 40(5):639-646.
- LI Z, CHEN J, ZHANG Q, et al. A study on the removal of phosphorus and fluorine impurities from phosphogypsum [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2020, 40(5):639-646.
- [26] 赵红涛,包炜军,孙振华,等.磷石膏中杂质深度脱除技术[J]. *化工进展*, 2017, 36(4):1240-1246.
- ZHAO H T, BAO W J, SUN Z H, et al. Deep removal of impurities from phosphogypsum [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(4):1240-1246.
- [27] 朱桂华,何宾宾,杨文娟,等.磷石膏净化技术研究进展[J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(4):25-30.
- ZHU G H, HE B B, YANG W J, et al. Research progress of phosphogypsum purification technology [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(4):25-30.