

◆减污降碳协同与资源全元素高效利用◆

磷石膏的转晶机制研究进展

江君德¹, 杨艳², 胡黔¹, 何喜¹, 夏志臣¹, 项双龙¹, 宋方祥^{2,3}(1. 贵州开磷集团股份有限公司, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州大学 贵州省磷氟资源高效利用协同创新中心, 贵州 贵阳 550025)

[摘要] 磷石膏是湿法磷酸生产时排放的废渣, 含有可溶性磷、氟和碱金属盐等杂质。磷石膏简单堆放和填埋处理会导致耕地占用和环境污染等问题。磷石膏的溶解-再结晶机制一直备受争议, 然而将其转变为不同晶型的石膏并应用于不同领域是目前最有前景和效益的处理方式。综述目前磷石膏转为 α -半水石膏、 β -半水石膏和无水石膏的转晶机制和争议, 分析建立在现有转晶机制基础上普遍采用的磷石膏转晶制备方法进展以及存在的优缺点, 提出下一步有待解决的问题和研究方向。

[关键词] 磷石膏; 转晶机制; 制备方法; 研究进展

[中图分类号] X781 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 09-0060-06

Research progress on crystal transformation mechanism of phosphogypsum

JIANG Junde¹, YANG Yan², HU Qian¹, HE Xi¹, XIA Zhichen¹, XIANG Shuanglong¹, SONG Fangxiang^{2,3}

(1. Guizhou Kailin Group Co., Ltd., Guiyang 550025, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Collaborative Innovation Center of Guizhou Province for Efficient Utilization of Phosphorus and Fluorine Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Phosphogypsum is a waste residue discharged during the wet-process phosphoric acid production and contains impurities such as soluble phosphorus, fluorine and alkali metal salts. Simple stacking and landfill disposal of phosphogypsum will lead to problems such as cultivated land occupation and environmental pollution. The dissolution-recrystallization mechanism of phosphogypsum has always been controversial. However, converting it into different crystal forms of gypsum and applying it to different fields is currently the most promising and effective treatment method. The current crystallization mechanisms and controversies of converting phosphogypsum into α -hemihydrate gypsum, β -hemihydrate gypsum and anhydrous gypsum are reviewed, the commonly used crystal transformation methods of phosphogypsum based on the existing mechanisms are introduced, their existing advantages and disadvantages are discussed, and finally the problems and research directions to be solved in the next step are proposed.

Key words: phosphogypsum; crystal transformation mechanism; preparation method; research progress

0 引言

磷石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 还存在少量的 SiO_2 、 P_2O_5 、 MgO 等杂质。湿法磷酸生产工艺过程是排放磷石膏的主要源头。作为全球磷石膏产出量较大的国家之一, 我国目前的磷石膏堆存量已达到8亿t, 并且每年新增磷石膏产生量达8 000万t左右。我国磷石膏资源丰富, 综合利用率却只有40%~50%。虽然国内外已经开展很多磷石膏资源化利用研究, 但效果都不理想, 难以从根本上解决磷石膏的综合利用问题。磷石膏的资源化再利用过程需要采取一定手段对其进行转晶, 以实现不同途

径的综合利用, 然而磷石膏转为不同晶型石膏产物的转晶机制一直备受争议, 导致磷石膏转晶过程中需要使用大量不同的转晶剂、溶剂, 针对性较差, 资源浪费严重。笔者综述磷石膏转为 α -半水石

[收稿日期] 2024-03-09

[作者简介] 江君德(1978-), 男, 贵州遵义人, 工程师, 从事磷石膏综合利用研究。E-mail: 546730155@qq.com

[通信作者] 宋方祥(1993-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为固废资源化高效利用。E-mail: sfxgzh1902@163.com

[基金项目] 贵州省教育厅自然科学基金项目(黔教技[2022] 001号)

膏、 β -半水石膏和无水石膏的转晶机制和争议,同时介绍基于现有转晶机制普遍采用的磷石膏转晶方法研究进展以及优缺点,提出下一步的研究方向,以期对磷石膏转晶机制研究和大宗磷石膏的规模化综合利用提供参考。

1 磷石膏转不同晶型石膏的转晶机制

1.1 转 α -半水石膏的转晶机制

目前磷石膏转 α -半水石膏的机制仍存在较大的争议,讨论并有争议的3种观点如下:(1)局部反应-溶解再结晶机制^[1];(2)彼列捷尔观点;(3)溶解-再结晶机制^[2]。

第一种观点认为二水石膏转变为 α -半水石膏过程分两步进行,第一步是初始阶段,按照局部反应进行;第二步是成核结晶阶段按照溶解再结晶过程,获得 α -半水石膏^[3]。但是BOBROV等^[4]在上述观点基础上提出单晶二水石膏与多晶二水石膏转变成 α -半水石膏过程的差异性,认为单晶二水石膏转化为半水石膏是拓扑固态反应过程,晶体的 c 轴在此过程中保持不变,而多晶二水石膏是通过石膏溶解、半水石膏成核、宏观晶体生长3个阶段完成向 α -半水石膏的相变。

彼列捷尔观点认为,在蒸压条件下,二水石膏首先脱水生成无水石膏和两个分子水;随后,无水石膏与水分子结合形成致密的 α -半水石膏晶体。但是,这种观点至今尚未得到实验证明。CHRISTENSEN等^[5]研究发现,随着分解温度上升, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解先出现半水石膏,然后出现Ⅲ型无水石膏,最后是Ⅱ型无水石膏,同时在半水石膏衍射峰出现之前并未观察到无水石膏的衍射峰。唐明亮^[6]通过XRD实验分析,发现在二水石膏和半水石膏的相互转变过程中,未观察到其他物相出现,得出与彼列捷尔不一致的结论。

第三种观点认为当二水石膏在饱和水蒸气介质或水溶液中加热时,它会部分溶解在液相中;另一种可能是二水石膏先丧失1.5个结晶水并形成半水石膏雏晶,然后这些雏晶会溶解在水溶液中。在溶解度差^[7]或过饱和度^[8]的驱动下,首先从液相中析出半水石膏晶核,并不断吸附液相中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 或生长基元。随着 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子不断析出,二水硫酸钙将持续溶解,并最终重新结晶为致密的 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。按照这种机制,二水石膏在加热过程中经历了溶解和再结晶的过程,形成了一种新的晶体结构。

然而,尚未有确切研究证明二水石膏是先脱

水成为半水石膏雏晶,还是先溶解然后以半水石膏晶核的形式析出。此外,也存在非经典成核理论^[9-10],即在硫酸钙相沉淀之前存在无定形硫酸钙,而无定形硫酸钙的存在时间较短,在重组后形成硫酸钙相。因此,二水石膏向 α -半水石膏的转化机制还需要进一步通过先进的实验分析手段来证实,而且二水石膏向 α -半水石膏转化过程中也受转晶剂种类、转晶溶剂体系和石膏中杂质的影响。目前来看,由于 α -半水石膏的形成条件为饱和水蒸气或水溶液环境,因此溶解-再结晶机制被普遍接受。

除了有争议的3种 α -半水石膏形成机制外,也有人提出了其他机制。李莹^[11]采用蒸压微晶法,借助先进技术表征,发现二水石膏向半水石膏转化涉及原位拓扑转变和溶解再结晶的协同机制。在拓扑反应中,二水石膏晶轴 a 转变为半水石膏晶轴 c 。根据Hartman-Perdok(哈特曼-珀多克)理论,在没有外部因素作用的情况下,半水石膏晶体首选纤维状沿 c 轴生长。有机转晶剂通过将 Ca^{2+} 与有机酸根离子络合,形成网状结构附着在晶面(204)上,从而延缓该面的生长速率,降低半水石膏晶体的长径比。

1.2 转 β -半水石膏的转晶机制

β -半水石膏是通过在非饱和蒸汽环境下直接加热煅烧而成的。由于本身结构特性的影响, β -半水石膏粉存在强度低等缺点,不能满足建筑石膏粉的质量要求,从而导致对磷石膏转 β -半水石膏的研究较少,转晶机制也未被系统研究。

磷石膏在特定条件下可以转变为 β -半水石膏,其过程涉及结晶相变和水合反应。当磷石膏暴露在特定湿度和温度条件下时,水分被吸收,导致水合反应。这个过程中,石膏分子中的结晶水与石膏晶格结合,磷石膏的晶格结构发生变化,从二水石膏转变为 β -半水石膏,这种相变涉及晶格参数的改变,伴随着晶体的收缩或膨胀。在制备过程中,石膏表面会形成沟壑,这是由于结晶水从内部贯穿逸出所造成的。因此,采用非饱和蒸汽环境和直接加热煅烧的方法可以得到具有特定颗粒形貌和沟壑结构的 β -半水石膏产品。彭卓飞等^[12]采用原料预粉磨+煅烧工艺,通过调整原料的颗粒大小和煅烧温度,成功地提高了石膏的强度,石膏样品强度符合建筑石膏标准要求,有望在建筑材料领域得到广泛应用。

1.3 转无水石膏的转晶机制

磷石膏转无水石膏主要有煅烧法和液相法。煅

烧法制备过程中涉及脱水过程、结构转变过程和晶型转变过程。在加热过程中100~200℃时磷石膏开始逐渐失去其结晶水,随着温度升高,脱水过程加快。随着结晶水的脱除,硫酸钙的晶体结构发生变化,最初形成的是半水硫酸钙,随着温度进一步提高,最终转化为无水硫酸钙。不同的加热条件(如温度和时间)可能会导致不同类型的无水硫酸钙形成,如 α 型或 β 型无水石膏。 α 型通常在低升温速率和高温度下形成,结构更紧密,而 β 型在高升温速率和低温度下形成,结构较松散。

目前液相法制备无水石膏主要遵循的机制仍然是溶解-再结晶。陈前林课题组^[13]在硝酸/硫酸/醇溶剂体系中得到纳米无水硫酸钙,该过程中磷石膏是难溶电解质,在水中溶解度很低, HNO_3 的加入提高了磷石膏溶解度,由于硫酸根离子被消耗,促进了硫酸钙的分解,导致溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度大于 CaSO_4 的过饱和度,就会形成 CaSO_4 晶核。 CaSO_4 的结晶析出同样会促进 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的进一步溶解,如此循环,直至 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体完全转化为 CaSO_4 晶体。杨林课题组^[14]在磷酸/硫酸溶剂体系中制备得到了微米级无水硫酸钙,得到了相同的转晶机制。

然而在不同溶剂体系中的液相转晶过程中,二水石膏溶解过程中的相转变过程,结晶水的失去过程并没有被证明,目前的结论无法判断是否存在二水石膏-半水石膏-无水石膏的转变过程,因为二水石膏是一个逐渐溶解过程,遵循沉淀的溶解平衡规则,溶解过程中存在沉淀逆向生成过程,同时存在复杂的相变过程。

2 不同方法对磷石膏转晶的影响

成核过饱和度是影响不同晶型硫酸钙竞争成核的主要因素,根据经典成核理论,分子体积越小、界面能越小,成核过饱和度越高,越有利于降低晶体成核所需的活化能垒,促进晶体成核和生长^[15]。但由于在常温下 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的溶解度较低,在成核过程中拥有相对较高的成核过饱和度,因此热力学状态更稳定的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体更容易成核生长。非晶格阳离子(Ca^{2+} 之外所有的阳离子),可以有效调节 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体的成核生长。在结晶体系中引入非晶格阳离子会与溶液中自由的 SO_4^{2-} 形成离子对,提高磷石膏溶解度,从而抑制磷石膏结晶。

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的热力学平衡相图如图1所示。由图1可知,溶液温度升高有利

于 α -半水石膏晶体的结晶,在溶液中加入一些转晶剂,如盐介质^[16-19]或者醇类物质(甲醇、乙二醇和丙三醇等)^[20-22],可以有效降低水活度值,有利于晶相的转变。水热法或者常压盐(醇)溶液法本质上都是改变反应溶液中的化学氛围,从而促进磷石膏晶体的转晶。在转化过程中不外加形貌导向剂,转晶后的晶体多为长径比较大,形貌为针状或棒状的均一晶体^[23]。制备形貌和尺寸可控的晶体,必须依赖晶体形貌导向剂。形貌导向剂主要分为以下类型^[24]:无机盐类、有机酸及其盐类、表面活性剂类、大分子类。其中,无机盐类和有机酸(盐)类是目前研究较多且控制效果较好的形貌导向剂。

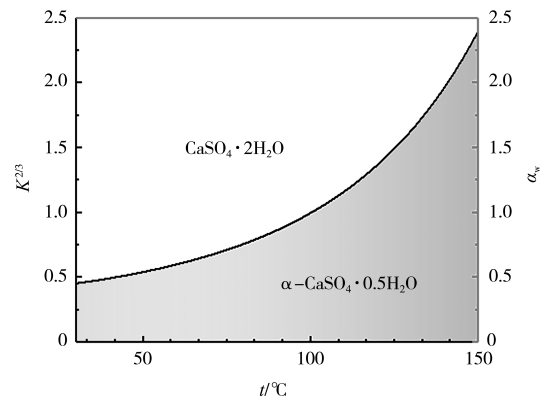


图1 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 热力学平衡相图

Fig. 1 Thermodynamic equilibrium phase diagram of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

2.1 水热法对磷石膏转晶的影响

水热法转晶磷石膏是将磷石膏与水、形貌导向剂按一定浓度配比制成悬浆液后放入水热反应釜中,实现可控形貌晶体的制备^[25],形貌导向剂种类及浓度是影响晶体形貌可控制备的重要因素^[26-27]。虽然水热法中利用晶体形貌导向剂可以制备出形貌和尺寸可控的半水石膏晶体,但制备过程中存在高温高压、制备时间长和实验条件操作灵活性差等弊端^[28-29]。朱杨^[30]以磷石膏为原料,在不同的无机氯盐溶液体系下,采用水热法制备得到硫酸钙短晶。杨敏等^[31]分别用柠檬酸、氨水和石灰对磷石膏进行处理,发现柠檬酸可以有效去除磷石膏中的杂质。陈前林课题组^[13]通过溶剂热法制得100 nm以下的立方体结构无水纳米 CaSO_4 ,并将其应用在高密度聚乙烯(HDPE)中,其复合材料的断裂伸长率和拉伸强度分别比纯HDPE增加31.43%和9.16%,对高分子材料性能影响明显。

2.2 常压盐溶液法对磷石膏转晶的影响

常压盐溶液法转晶磷石膏是将磷石膏与水、晶相转变剂(盐介质)、形貌导向剂按一定浓度配比配制成悬浆液后置于反应容器中,在低于水沸点温度下反应一段时间,实现可控形貌晶体的制备。此过程中影响晶体制备的主要因素是反应温度、反应时间、晶相转变剂(盐介质)种类、形貌导向剂种类、溶液pH和悬浆液配比等^[32]。胡成等^[33]采用常压盐溶液法,探究不同NaCl含量对磷石膏结晶水含量、转晶行为、矿相组成和形貌的影响,结果表明,磷石膏的结晶水含量均随着反应时间的延长逐渐降低,NaCl溶液浓度提高有助于加快磷石膏的脱水转晶效率。李显波等^[34]研究了不同浓度的氯化钠、氯化镁、氯化钙、硝酸钠和硝酸钙5种盐溶液体系对制备 α -半水石膏的影响,结果表明随着氯化钠、硝酸钠和氯化镁盐溶液浓度增加,磷石膏转化为 α -半水石膏晶体的速率加快。ZÜRZ等^[35]在合适浓度的无机盐溶液或稀硫酸溶液中,可以将脱硫石膏转化为 α -半水石膏,通过对比发现产品的性能与蒸压法得到的产品相似。与水热法相比,常压盐溶液法控制反应体系的温度较低,且反应时间较短,具有转晶效率高、晶体形貌均一和操作灵活等特点,但在磷石膏转晶过程中通过引入大量的盐介质来降低水的活度值,盐介质用量一般为悬浆液总质量的5%~30%,加入含氯无机盐会对设备及仪器造成严重腐蚀,不利于生产。

2.3 常压醇溶液法对磷石膏转晶的影响

常压醇溶液法转晶磷石膏是将磷石膏与水、晶相转变剂(醇类物质)、形貌导向剂按一定浓度配比配制成悬浆液后置于常压反应容器中,在低于水沸点的温度下反应一段时间,实现可控形貌晶体的制备。反应温度、反应时间、晶相转变剂种类、溶液pH和液固比是影响转晶生长的主要因素。过多甲醇分子中自由羟基会选择性地吸附在晶体表面,抑制晶体成核与生长,阻滞半水石膏的结晶^[35]。张锐横等^[36-37]采用无氯盐-醇溶液体系,使用硝酸盐代替氯盐减少醇的使用量,探究液固比、温度、醇水配比、硝酸锌掺量、硫酸钾掺量、溶液pH对最终产物形貌的影响,最终得到长柱状晶体。常压醇溶液法相较于水热法,克服了高温高压、高能量密度和可控性差的弊端,其转晶时间大都维持在4~8h,制备出的晶体形貌和尺寸规整均一,制备方法绿色环保。但是,由于转晶过程中引入大量可溶性醇类物质(其用量一般为悬浆液总质量的20%~

60%),可溶性醇类物质如乙二醇和丙三醇中大量的羟基,易与石膏晶体表面活性位点形成氢键,吸附在晶体表面,造成常规的压滤分离困难,即使多次洗涤也难以彻底清除。因此,常压醇溶液法中醇类的高效率分离问题亟须解决。

2.4 酸解法对磷石膏转晶的影响

李展等^[38]使用石灰中和法和酸浸法对磷石膏中的杂质进行脱除处理,研究杂质处理过程中磷石膏微观形貌的变化。结果表明,石灰中和法可以有效去除磷石膏中的可溶磷杂质和可溶氟杂质,但是难以去除共晶磷;而常温酸浸法可以有效去除可溶磷杂质、可溶氟杂质和共晶磷杂质,酸浸后的磷石膏晶体会转变为薄片状。岳文香^[39]使用硝酸法酸解磷矿联产制备 α -半水磷石膏晶须,结果表明,在加入33% H_3PO_4 、39.2% H_2SO_4 和搅拌转速400 r/min的条件下可制得长径比为45的 α -半水磷石膏晶须。将其用硬脂酸进行表面改性后添加在PE(聚乙烯)中,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别提高4.28%、3.41%和3.98%。

3 结语与展望

(1) 磷石膏大规模综合利用的最大障碍是不清晰的转晶机制,导致转晶工艺复杂、摸索成本高。目前,磷石膏在不同条件下的转晶机制研究都是基于溶解-再结晶机制开展的,局限在于无法清晰描述磷石膏转晶过程中新相的生成和原相的转变。

(2) 磷石膏转晶成核机制缺乏系统研究,很大程度上影响了其精细化研究和应用,借助先进的表征技术,比如原位透射电子显微镜观察磷石膏转晶过程中相的变化,深入研究不同类型转晶剂、转晶环境、离子和杂质等对转晶机制、产物形貌、产物晶型的影响;借助冷冻电镜先进技术手段深入获得磷石膏转晶过程的分子或离子的相互作用信息。

(3) 磷石膏的高质化利用需要转晶技术的支撑,开发条件温和、成本低、工艺简单的转晶技术,有助于推动磷石膏的综合利用进程。

(4) 杂质会选择性地吸附在硫酸钙晶体表面,改变晶体表面能,影响晶体不同结晶面的成长速率,进而影响结晶体的形状和大小。优化现有生产工艺,从源头减少磷石膏的排放或者提高副产磷石膏的品质。

(5) 目前磷石膏的利用率仍然很低,拓宽磷石膏的综合利用途径可加速磷石膏的利用,比如高分子材料领域和相变储能材料领域。

(6) 目前,磷石膏的排放量大于利用量,现有

的磷石膏综合利用技术无法实现磷石膏规模化低成本的综合利用,因此,开发无害化堆存技术是很有必要的,也是今后重点研究方向。

[参考文献]

- [1] 陈燕,岳文海,董若兰.石膏建筑材料[M].2版.北京:中国建筑工业出版社,2012:168.
CHEN Y, YUE W H, DONG R L. Gypsum building material [M]. 2 ed. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012: 168.
- [2] YANG L C, GUAN B H, WU Z B. Characterization and precipitation mechanism of α -calcium sulfate hemihydrate growing out of FGD gypsum in salt solution [J]. Science in China (Technological Sciences), 2009, 52(9): 2688–2694.
- [3] 王志,邹爱红,李国忠,等.高强石膏材料研究最新进展[J].新型建筑材料,1999(9):47–48.
WANG Z, ZOU A H, LI G Z, et al. Recent progress in research of high strength gypsum materials [J]. New Building Materials, 1999(9): 47–48.
- [4] BOBROV B S, ROMASHKOV A V, ANDREEVA E P. Mechanism of Formation and Growth of alpha-hemihydrate Crystals[J]. Inorganic Materials, 1987, 23(3): 437–439.
- [5] CHRISTENSEN A N, OLESEN M, CERENIUS Y, et al. Formation and transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system: crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(6): 2124–2132.
- [6] 唐明亮. $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学与制备研究[D].南京:南京工业大学,2010.
TANG M L. Crystallization kinetics and preparation of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2010.
- [7] FU H L, GUAN B H, WU Z B. Transformation pathways from calcium sulfite to α -calcium sulfate hemihydrate in concentrated CaCl_2 solutions [J]. Fuel, 2015, 150: 602–608.
- [8] 牟国栋,马喆生,施倪承.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,2000,20(3):9–13.
MOU G D, MA Z S, SHI N C. Morphological investigations of the bassinites by electronic microscope and their formation mechanism analysis [J]. Mineralogy and Petrology, 2000, 20(3): 9–13.
- [9] WANG Y W, KIM Y Y, CHRISTENSON H K, et al. A new precipitation pathway for calcium sulfate dihydrate (gypsum) via amorphous and hemihydrate intermediates [J]. Chemical Communications, 2012, 48(4): 504–506.
- [10] 贾彩云.石膏利用的结晶学基础—硫酸钙成核与初期生长机理[D].杭州:浙江大学,2021.
JIA C Y. Crystallography of gypsum utilization—mechanism investigation on nucleation and initial growth of calcium sulfate [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [11] 李莹.工业副产石膏蒸压微晶法制备 α 型高强石膏及机理研究[D].北京:北京科技大学,2023.
LI Y. Study on preparation and mechanism of a high-strength gypsum from industrial by-product gypsum by autoclaved microcrystalline method [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [12] 彭卓飞,孟醒,刘成龙.磷石膏制备 β 型半水石膏粉的工艺参数研究[J].硫磷设计与粉体工程,2019(3):13–18.
PENG Z F, MENG X, LIU C L. Study of process parameters for producing β type semi-hydrate gypsum powder from phosphogypsum [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2019(3): 13–18.
- [13] GONG S, LI X L, SONG F X, et al. Preparation and application in HDPE of nano- CaSO_4 from phosphogypsum [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(11): 4511–4520.
- [14] 张桂东.磷石膏煅烧法与液相法制备II型无水石膏的研究[D].贵阳:贵州大学,2023.
ZHANG G D. Preparation of type II anhydrous gypsum by calcination of phosphogypsum and liquid phase method [D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [15] RASHAD M M, MAHMOUD M H H, IBRAHIM I A, et al. Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(1): 372–379.
- [16] HE S L, ODDO J E, TOMSON M B. The nucleation kinetics of calcium sulfate dihydrate in NaCl solutions up to 6 m and 90 °C [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 162(2): 297–303.
- [17] JIA C Y, CHEN Q S, ZHOU X, et al. Trace NaCl and Na_2EDTA mediated synthesis of α -calcium sulfate hemihydrate in glycerol-water solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(34): 9189–9194.
- [18] MAO J W, JIANG G M, CHEN Q S, et al. Influences of citric acid on the metastability of α -calcium sulfate hemihydrate in CaCl_2 solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 443: 265–271.
- [19] WU X Q, WANG K M, XIONG Z Y, et al. Solubility of α -calcium sulfate hemihydrate in Ca-Mg-K chloride salt solution at (353.0 to 371.0) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(1): 48–54.
- [20] CHEN Y R, ZHOU Y L, YANG S Y, et al. Novel bone substitute composed of chitosan and strontium-doped α -calcium sulfate hemihydrate: Fabrication, characterisation and evaluation of biocompatibility [J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 66: 84–91.
- [21] HE H, DONG F Q, HE P, et al. Effect of glycerol on the preparation of phosphogypsum-based $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ whiskers [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(5): 1957–1963.
- [22] ZHAO W P, WU Y M, XU J, et al. Retracted article: Effect of ethylene glycol on hydrothermal formation of calcium sulfate hemihydrate whiskers with high aspect ratios [J]. RSC Advances, 2015, 5(62): 50544–50548.
- [23] SUN H J, TAN D Y, PENG T J, et al. Preparation of calcium sulfate whisker by atmospheric acidification method from flue gas desulfurization gypsum [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 621–626.
- [24] 孙祥斌.基于磷石膏二水硫酸钙制备结构形貌可控半水硫酸钙的研究[D].合肥:合肥工业大学,2020.
SUN X B. Study on preparation of structure and morphology of calcium sulfate hemihydrate based on phosphogypsum calcium sulfate dihydrate [D]. Hefei: Hefei University of Technology,

- 2020.
- [25] 袁致涛,王晓丽,韩跃新,等.水热法合成超细硫酸钙晶须[J].东北大学学报(自然科学版),2008,29(4):573-576.
YUAN Z T, WANG X L, HAN Y X, et al. Preparation of ultrafine calcium sulfate whiskers by hydrothermal synthesis[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2008,29(4):573-576.
- [26] FU L, XIA W, MELLGREN T, et al. Preparation of high percentage α -calcium sulfate hemihydrate via a hydrothermal method [J]. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2016,8(1):36-49.
- [27] WANG X S, ZHOU M, KE X, et al. Synthesis of alpha hemihydrate particles with lithium and carboxylates via the hydrothermal method [J]. Powder Technology, 2017, 317: 293-300.
- [28] HRNČIĆ M K, KRAVANJA G, KNEZ Ž. Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals [J]. Energy, 2016, 116: 1312-1322.
- [29] SHANDILYA M, RAI R, SINGH J. Review: Hydrothermal technology for smart materials [J]. Advances in Applied Ceramics, 2016,115(6):354-376.
- [30] 朱杨.磷石膏基硫酸钙短晶的制备及其在PVC中应用研究[D].武汉:武汉理工大学,2018.
ZHU Y. Preparation of phosphogypsum-based calcium sulfate short whisker and the application research in PVC[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [31] 杨敏,庞英.化学预处理磷石膏用于水泥缓凝剂的研究[J].兰州理工大学学报,2007,33(6):58-60.
YANG M, PANG Y. Investigation of cement retarder made of chemically pretreated phosphogypsum [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2007,33(6):58-60.
- [32] LI X B, ZHANG Q, HOU B, et al. Flotation separation of quartz from colophane using an amine collector and its adsorption mechanisms[J]. Powder Technology, 2017,318:224-229.
- [33] 胡成,刘梦,向玮衡,等.NaCl溶液浓度对磷石膏制备 α -半水石膏转晶行为的影响[J].无机盐工业,2024,56(6):87-93.
HU C, LIU M, XIANG W H, et al. Effect of NaCl solution concentration on the transcrystallization behavior of α -hemihydrate phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024,56(6): 87-93.
- [34] 李显波,叶军建,王贤晨,等.盐介质对磷石膏常压盐溶液法制备 α -半水石膏的影响研究[J].矿产保护与利用,2017(6):79-86.
LI X B, YE J J, WANG X C, et al. Effect of Salt Medium on Preparation of α -hemihydrate from Phosphogypsum Using Salt Solution Method [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6):79-86.
- [35] ZÜRZ A, ODLER I, THIEMANN F, et al. Autoclave-free formation of α -hemihydrate gypsum [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991,74(5):1117-1124.
- [36] 张锐横.醇-非氯盐体系下磷石膏制备高强石膏的基础研究[D].昆明:昆明理工大学,2021.
ZHANG R H. Basic Study on Preparation of high-strength gypsum by phosphogypsum in alcohol-non-chloride system [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [37] 张锐横,郑光亚,魏兴,等.醇-无氯盐体系磷石膏制备 α -半水石膏的研究[J].非金属矿,2021,44(1):16-19.
ZHANG R H, ZHENG G Y, WEI X, et al. Research on the Production of α -Hemihydrate Gypsum from Phosphogypsum of Alcohol-Non-Chlorine Salt System [J]. Non-Metallic Mines, 2021,44(1):16-19.
- [38] 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.
- [39] 岳文香. α -半水磷石膏晶须改性聚乙烯(PE)复合材料的研究[D].贵阳:贵州大学,2017.
YUE W X. Study on polyethylene (PE) composites modified by α -hemihydrate phosphogypsum whisker [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.

(上接第47页)

- 115-125.
- [10] 王倩倩.氨基酸类增效剂对蔬菜生长及土壤微生物的影响[D].银川:宁夏大学,2022.
WANG Q Q. Effects of Amino Acid Synergists on Vegetable Growth and Soil Microorganisms [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [11] 陈东义,华振亮,卿树政.冬小麦施用微蜜“炭吸附聚谷氨酸有机水溶肥”肥料减量技术试验报告[J].河南农业,2017(7):23-24.
CHEN D Y, HUA Z L, QING S Z. Experimental report on fertilizer reduction technology of winter wheat using micro honey “carbon adsorption polyglutamic acid organic water-soluble fertilizer”[J]. Agriculture of Henan, 2017(7):23-24.
- [12] 朱安婷.聚 γ -谷氨酸缓解水稻干旱、高盐和低温胁迫的生理机制[D].武汉:华中农业大学,2011.
ZHU A T. Physiological mechanism of poly γ -glutamic acid on mitigating the drought, salt and cold stress in rice seedlings [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011.
- [13] 张亚平,杨庆锋,杜迎辉. γ -聚谷氨酸在番茄上的应用效果研究[J].中国果菜,2015,35(12):69-70.
ZHANG Y P, YANG Q F, DU Y H. Application Effect Research of γ -polyglutamic Acid on the Tomato [J]. China Fruit & Vegetable, 2015,35(12):69-70.
- [14] 褚群,董春娟,尚庆茂. γ -聚谷氨酸对番茄穴盘育苗基质矿质养分供应及幼苗生长发育的影响[J].植物营养与肥料学报,2016,22(3):855-862.
CHU Q, DONG C J, SHANG Q M. Effects of γ -poly glutamic acid on substrate mineral nutrient supply and growth of tomato plug seedlings[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2016, 22(3):855-862.