

磷化工行业磷氟硅资源协同利用及发展现状

黄琴^{1,2}, 廖秋实^{1,2,3}, 田承涛⁴, 肖林波¹, 孟洋^{1,2}, 刘燕琴^{1,2}, 张芷紫^{1,2}, 王焜^{1,2}, 颜令^{1,2},
鲁邦义^{1,2}, 周玲玲^{1,2}, 刘珍珍^{1,2}

(1. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北枝江 443206; 2. 宜昌市磷资源循环利用重点实验室, 湖北宜昌 443000;
3. 湖北省磷酸及磷酸盐工程技术研究中心, 湖北宜昌 443000; 4. 武汉工程大学, 湖北武汉 430070)

[摘要] 我国磷矿资源丰富, 伴生氟硅资源价值高, 但利用率低, 导致资源浪费和污染。因此, 协同利用伴生资源对磷化工产业至关重要。尽管我国在氟硅化工技术方面取得了一定进展, 但为了提高产业技术水平和资源利用效率, 还需进一步研发新的氟硅化工生产技术, 推广磷石膏综合利用技术, 并优化氟化工产业规划。我国磷化工产业在磷氟硅资源综合利用方面前景广阔, 但需要在技术创新、产业链优化和政策支持等方面持续努力, 以实现磷矿伴生资源的高效利用和产业的绿色可持续发展。

[关键词] 磷化工; 磷氟硅资源; 协同利用; 湿法磷酸; 氟硅酸; 无水氟化氢

[中图分类号] TQ126.3; TQ124.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 07-0022-09

Synergistic utilization and development status of phosphorus, fluorine and silicon resources in phosphorus chemical industry

HUANG Qin^{1,2}, LIAO Qiushi^{1,2,3}, TIAN Chengtao⁴, XIAO Linbo¹, MENG Yang^{1,2}, LIU Yanqin^{1,2}, ZHANG Zhizi^{1,2},
WANG Kun^{1,2}, YAN Ling^{1,2}, LU Bangyi^{1,2}, ZHOU Lingling^{1,2}, LIU Zhenzhen^{1,2}

(1. Hubei Sanning Chemical Co., Ltd., Zhijiang 443206, China; 2. Key Laboratory of Phosphorus Resource Recycling in Yichang, Yinchang 443000, China; 3. Hubei Engineering and Technical Research Center of Phosphoric Acid and Phosphate, Yichang 443000, China; 4. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: China is endowed with abundant phosphorus resources, and the associated fluorine and silicon resources have high value. However, the utilization rate is low, resulting in waste of resources and pollution. Therefore, the synergistic utilization of associated resources is of vital importance for the phosphorus chemical industry. Although China has made certain progress in fluorine and silicon chemical technologies, in order to enhance the industrial technical level and resource utilization efficiency, further research and development of new production technologies for fluorine and silicon chemical industry, promotion of phosphogypsum comprehensive utilization technologies, and optimization of plan for fluorine chemical industry are still needed. The phosphorus chemical industry in China has broad prospects in the comprehensive utilization of phosphorus, fluorine and silicon resources. However, it needs to continuously strive in technological innovation, industrial chain optimization and policy support to achieve efficient utilization of phosphorus-related resources and green and sustainable development of the industry.

Key words: phosphorus chemical industry; phosphorus, fluorine and silicon resources; synergistic utilization; wet-process phosphoric acid; fluorosilicic acid; anhydrous hydrogen fluoride

0 引言

磷化工是国民经济关键产业, 其产品广泛应用于农业、工业、医药等领域, 构建了“磷矿石开采—磷酸加工—终端产品”的复杂产业链。然而, 该产业面临严峻的资源与环境挑战: 全球磷矿分布不均, 我国虽储量位居世界第二^[1], 但富矿稀缺, 中低品位矿占比高, 优质磷矿日益枯竭, 伴生的氟、硅资源长期未被充分开发, 造成极大浪费;

同时, 生产过程中排放的含氟废气、废水, 堆存的磷石膏等固废, 不仅污染水、土、大气, 威胁生态

[收稿日期] 2025-04-25

[作者简介] 黄琴(1996-), 女, 湖北恩施人, 助理工程师, 研究方向为磷化工技术。

[通信作者] 廖秋实(1987-), 男, 湖北松滋人, 高级工程师, 硕士, 研究方向为磷化工技术。

[基金项目] 湖北省重点研发计划项目(2023BCB079)

安全，而且迫使企业承担高额治污成本。

在此背景下，磷、氟、硅资源协同利用成为可持续发展的核心路径。通过技术创新，实现磷化工生产中伴生氟、硅资源的高效回收与利用，不仅可以提高资源利用率，降低生产成本，还能减少污染物排放，实现经济效益与环境效益的双赢。近年来，许多在磷、氟、硅资源协同利用技术方面的研究取得了一定进展，如开发了以磷肥副产氟硅酸为原料生产超纯电子级氢氟酸联产高品质白炭黑的成套新工艺，以及从含氟污水渣制备氟化氢并副产白炭黑的技术等。但整体上，该领域仍存在诸多技术瓶颈和产业发展障碍，需要进一步深入研究和探索。

笔者通过对磷化工发展现状的剖析，以及磷、氟、硅资源各自利用情况的阐述，为磷化工行业的可持续发展提供理论参考，以期推动行业在资源利

用和环境保护方面取得更大突破。

1 磷化工发展现状与资源特征

1.1 磷资源开发与利用瓶颈

我国现探明的磷矿资源储量已超过30亿t，虽在全球排名靠前，但我国磷矿资源分布不均，主要集中于云、贵、川、鄂等省，4省磷矿资源查明储量占全国总量的61.6%^[2]，而磷肥消费区集中在东北和东部地区，便形成了“南磷北运”“西磷东调”^[3]的格局，由此也带来了运输成本高、区域发展不平衡等挑战。由于富矿稀缺，低品位磷矿的采选与加工难度更大、成本更高^[4]；且我国作为农业大国，磷矿年均开采量持续攀升，导致其储量日益减少，磷矿资源愈发稀缺^[5]。目前磷矿资源的利用主要有两种工艺，见表1。两种磷酸生产工艺流程分别见图1、图2。

表1 两种磷酸生产工艺的对比^[6-7]

Table 1 The comparison of two production processes of phosphoric acid

工艺	w(H ₃ PO ₄)/%	成本/(元·t ⁻¹)	吨磷酸固废产出量/t	优点	缺点	适用领域
热法磷酸	≥99	8 000 ~ 10 000	8 ~ 10 (黄磷炉渣为主)	对原料适应性较强,产品纯度高,杂质少,澄清度优异	生产成本高,能耗大,热能利用不充分,固废产出率高	电子级、食品级磷酸
湿法磷酸	约85	5 000 ~ 6 000	4.5 ~ 5.5 (磷石膏为主)	能耗低,适合大规模生产,适配中低品位矿,原料利用率高,磷转化率高	产品杂质多,有废渣处理及环保压力	磷肥、工业级磷酸

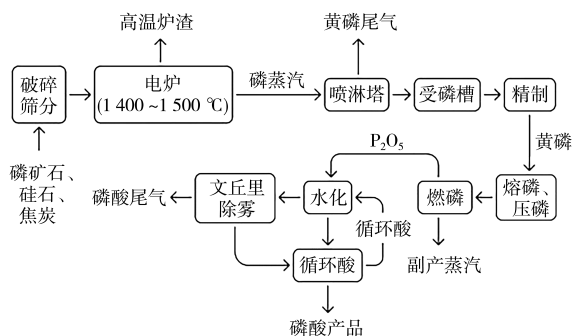


图1 热法磷酸工艺流程

Fig. 1 Production process of thermal phosphoric acid

热法磷酸虽有高纯度的优点，湿法磷酸却以低成本和规模化生产为优势占据了主导地位，在全球

磷酸总产能中占比超85%^[8]，然其副产磷石膏的堆存不仅占用土地资源，还存在重金属污染、酸性废水渗漏等环境风险，如湖北、贵州等磷化工集中区域，磷石膏堆场周边土壤和水体的污染问题较为突出。长期以来，磷石膏的综合利用率较低，如何有效处理和利用磷石膏，已成磷化工行业可持续发展面临的重要挑战之一。

此外，在磷肥使用环节，过量施用造成土壤磷素累积的状况在全球已非常普遍^[9]，我国土壤磷累积也以11%的速度在递增^[10]，导致不同地区土壤有效磷呈现增加趋势^[11]。有调查显示，磷污染中农业磷排放占总排放的67.4%^[12]，这种现象不仅拉低了磷肥利用率，造成磷矿资源浪费，还加剧了水

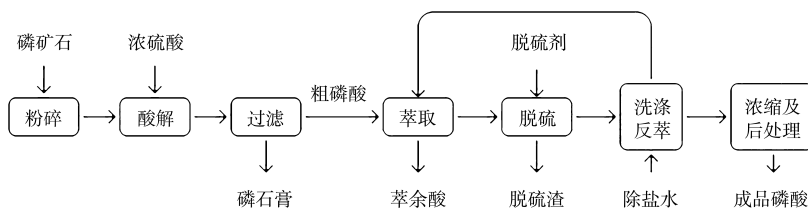


图2 湿法磷酸工艺流程

Fig. 2 Production process of wet-process phosphoric acid

环境污染风险^[13-14]，对生态系统平衡构成威胁。

1.2 我国湿法磷酸产能与市场动态

据统计，目前国内湿法磷酸（以 P_2O_5 计）年产量约1 860万t，且湿法净化磷酸技术发展迅速，如云南云天化股份有限公司（简称云天化）、湖北兴发化工集团股份有限公司通过技术创新提升产能和质量，前者开发高品质工业/食品级磷酸工艺，后者推动电子级磷酸产能扩张。还有一些正在加速落地的新增项目，如湖北宁磷新材料有限公司30万t/a精制磷酸项目（2026年投产）围绕硫、磷原料进行基础生产及深度加工，贵州开磷（集团）有限责任公司40万t/a湿法净化磷酸项目（2025年投运）实现化肥级向工业/食品级转化，湖北宜化集团有限责任公司（简称湖北宜化）20万t/a精制磷酸项目已于2025年实现部分投产。这些新增产能的释放，将进一步优化我国磷酸产业结构，推动磷酸产品向高端化、精细化升级，助力满足新能源、电子等领域高纯度需求，提升国际竞争力。

1.3 氟硅资源伴生特性

磷矿中氟磷灰石与石英、硅酸盐矿物常形成紧密共生体，这种共生关系增加了氟硅分离的难度，但也为协同利用提供了物质基础。从资源源头看，萤石曾是传统且理想的氟源^[15]，然而我国萤石储量（含伴生矿，以 CaF_2 计）虽达1.07亿t，却面临超过60%为低品位伴生矿的困境，伴生矿与其他金属、非金属共生关系复杂，难以高效利用^[16]。而全球磷矿储量740亿t，磷矿 $w(F)$ 通常为3%~4%，伴生氟资源达23.68亿t^[17]，凭借其丰富储量，磷矿伴生氟已成为氟资源的关键新来源^[18-19]。

2 磷氟硅资源协同利用技术路径

2.1 磷资源高效利用与产品升级

2.1.1 精制磷酸工艺

现在已提出的净化磷酸的方法主要有以下几种^[20]。

(1) 溶剂萃取法：利用磷酸与杂质在有机相/水相中的溶解度差异，通过萃取剂分离净化磷酸。此法是比较常用的磷酸净化方法，操作简便、分离效率高、支持连续化自动化生产；但工艺流程较长，部分萃取剂（如MIBK）对原料磷酸品质要求高，存在萃取剂流失及潜在环境污染风险。目前云天化、中化重庆涪陵化工有限公司采用四川大学技术建成的净化磷酸生产线，均已实现正常生产。瓮福（集团）有限责任公司自主研发的湿法磷酸净化技术单级萃取率可达90%以上^[21]。

(2) 结晶法：通过温度调控使磷酸析出半水合物或磷酸盐，经固液分离净化磷酸。这种方法产品纯度高、操作简单、流程短，适用于高浓度磷酸提纯，但对结晶条件（温度、冷却速率等）要求严苛，生产周期长且设备投资大。王保明等^[22]通过干法发汗对半水磷酸进行提纯，在发汗温度为29℃、冷却速率为0.1℃/min、 $w(H_3PO_4)$ 为84%、发汗时间为200min的条件下，磷酸晶体收率达80.91%。

(3) 离子交换法：通过化学结合将湿法磷酸中的阳离子杂质固定在树脂上而达到净化目的。这种方法操作简单、选择性高、对环境友好；但树脂消耗量大、成本高，所得磷酸需进一步浓缩，树脂再生设备投资较大，一般只限于阳离子的脱除^[23]。庄海波等^[24]以Sinco-430阳离子交换树脂为填料脱除磷酸中的锰离子，在进液流量为4 mL/min、溶液初始锰质量浓度为10.22 mg/mL、体系温度为35℃条件下，树脂对锰离子的饱和吸附量为64.76 mg/g，吸附效率为63.55%。

(4) 化学沉淀法：添加沉淀剂使杂质离子（如氟、砷）形成沉淀后过滤去除。该方法操作便捷，可针对性脱除特定杂质；但净化深度有限，可能引入新杂质，微量杂质去除效果不佳，难达电子级标准。张芷紫等^[25]利用硫化钠对磷酸中的砷进行脱除，研究结果显示，在物料比为理论计算值的6倍、反应温度为55℃、反应时间为45min、陈化时间为4h的条件下，可将磷酸中的砷质量分数降至0.264 mg/kg，脱砷率达95.7%。

(5) 膜分离法：借助膜的筛分与选择透过性分离多组分溶液。该方法投资运行费用低、能耗低、净化率高，且通常情况下无需浓缩；但因需较大的膜流通面积，装置稍大。目前行业内如贵州磷化（集团）有限责任公司、湖北宜化等均在开展相关中试研究工作，有望在未来大量运用。王建东等^[26]制备了一种具有高渗透性和优异耐酸性的氢键有机框架聚脲纳滤膜（HOF-HDI膜），用以净化磷酸中的金属离子，结果显示，在 $w(P_2O_5)$ 20%的磷酸溶液中，HOF-HDI膜的渗透通量为0.85 L/(h·m²)，对 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的截留率分别达51.00%、47.99%和46.33%。

上述方法各有优劣，在实际应用中，需根据磷酸的品质要求、生产规模、成本等因素选择合适的净化技术，或者将多种技术联合使用，以达到最佳的净化效果。未来，这些技术的发展方向将主要集中在提高净化效率、降低成本、减少环境污染等

方面。

2.1.2 精细磷酸盐的应用

随着磷化工行业的发展，下游高值化产品的需求呈现出快速增长的趋势，主要应用于以下几个方面。

(1) 新能源储能材料：纳米磷酸铁锂复合材料作为锂离子电池正极材料，凭借高比容量、长循环寿命及纳米结构赋予的快速离子扩散特性，在电子设备与电动汽车电池中实现稳定电化学性能；磷酸钛（铝）锂复合材料则以高嵌入位点密度和结构稳定性，成为新能源汽车电池负极材料的优选，可有效降低充放电过程的容量衰减。殷博等^[27]以成都铁路局兰杰机房为试验场所对磷酸铁锂电池与铅酸蓄电池进行了测试，试验表明，前者在机房占地面积、环境要求、成本及运维管理等方面都优于后者。

(2) 生物医学功能材料：纳米羟基磷灰石复合材料因生物相容性与活性，在骨组织修复、药物缓控释载体及重金属吸附领域展现多维度应用价值；钙磷酸盐材料通过成分与结构改性，适配口腔医学硬组织缺损修复，显著提升生物活性与成骨潜力。王飞等^[28]以纳米羟基磷灰石（nHAP）与聚乳酸（PLA）为原料，制备了PLA/（~10%）nHAP复合材料，研究表明，nHAP的加入增强了复合材料的力学性能，其中PLA/10% nHAP的压缩强度和弯曲强度分别比纯PLA高14%和42%；且改善了其亲水性，能稳定释放 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} ，促进细胞黏附和增殖，并表现出良好的促成骨分化效果。

(3) 高端功能与环保材料：纳米稀土磷酸盐复合材料兼具高发光效率与玻璃改性能力，在照明显示与微晶玻璃领域优化光学与力学性能；磷酸锆复合材料经表面功能化处理，实现医疗食品抗菌与工业废气净化的高效协同；硅铝磷酸盐地质聚合物因优异的耐热性、机械强度及吸附活性，广泛应用于建筑、涂料及废水处理领域。张国华等^[29]探究了改性磷酸锆（MZrP）的加入对聚乳酸（PLA）性能的影响，结果显示，加入MZrP可显著提升PLA的力学性能和热稳定性，优化界面结合能力，改善结晶行为。

(4) 农业利用：利用磷酸盐肥料对脲醛（UF）缓释肥进行改性，可改善其养分释放速率，推动农业可持续发展。席瑶瑶^[30]以小油菜盆栽进行实验，研究了多种磷酸盐改性UF缓控释肥在土壤中的养分释放速率及其对土壤性质和小油菜生长的影响，研究表明，以氮磷质量比为2:1和尿素甲

醛摩尔比为1.4:1.0制备得到的改性肥料（PRP/UF-2/1-1.4/1.0）处理的小油菜产量最高、植株氮磷含量最多、根系发达且粗壮，明显改善了UF中养分的释放速率及土壤的理化性质。

(5) 工业特种材料开发：文献[31]提出了一种磷石膏-磷渣基环保砂浆的制备方法，通过优化配比和掺入黏度调节剂及抑菌剂的方式，提升了材料强度，解决了砂浆发霉的问题，实现工业固废的高值化利用。

这些高值化产品的开发不仅拓宽了磷酸盐的应用领域，还促进了磷化工行业的产业升级和结构调整，展现了磷化工产业链向高附加值、功能化、绿色化的转型方向，通过材料设计与工艺创新，构建了从基础化工到高端应用的技术闭环。但随着环保要求趋严，如何减少磷酸盐在生产和使用过程中的环境污染，实现绿色可持续发展，也是当前精细磷酸盐应用领域亟待解决的问题之一。

2.2 氟硅共提：从含氟废气到高值产品

传统磷化工工艺，尤其是磷肥生产环节，受技术与设备局限，萃取过程中约78%的氟以 SiF_4 和HF气体形式逸散^[32]。如今行业通过设置氟吸收系统等手段，利用水或稀酸溶液喷淋吸收含氟废气，使HF和 SiF_4 与水反应，可生成质量分数10%~20%的 H_2SiF_6 溶液，为后续氟、硅资源利用奠定基础。如湖北三宁化工股份有限公司通过在磷矿浮选阶段增加脱硅工艺、在磷酸生产过程中添加逸氟剂的方式，使氟、硅回收率提升50%以上，大幅提高了氟、硅资源利用效率。有数据显示，每生产湿法磷酸（折纯 P_2O_5 ）1 t，至少副产折纯 H_2SiF_6 约0.05 t^[33]。

以 H_2SiF_6 为核心原料，可通过多种路径对氟、硅资源进行高值化利用。文献[34]公开了一种利用湿法磷酸生产副产 H_2SiF_6 制备无水HF的方法，将低浓度 H_2SiF_6 多次浓缩后，再经纯化即得无水HF产品，其纯度可达99.98%，收率为90.56%，其质量可达GB 7746—2011《工业无水氟化氢》I类标准，工艺流程如图3所示。

张自学等^[35]将NaOH加入 H_2SiF_6 和 Na_2SO_4 反应生成的 Na_2SiF_6 中进行反应，生成的NaF溶液再与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应提纯，制备出 $w(\text{F})$ 为53.10%的冰晶石及 $w(\text{可溶固体})$ 为97.2%的水玻璃产品。何宇珂^[36]以氟硅酸、氨水为原料，利用静态反应器进行连续化反应得到 $w(\text{SiO}_2)$ 为93.95%的白炭黑（比表面积422 m^2/g ，吸油值2.35），以及质量分数为12.64%的 NH_4F ，氟收率达99.24%，硅收率达

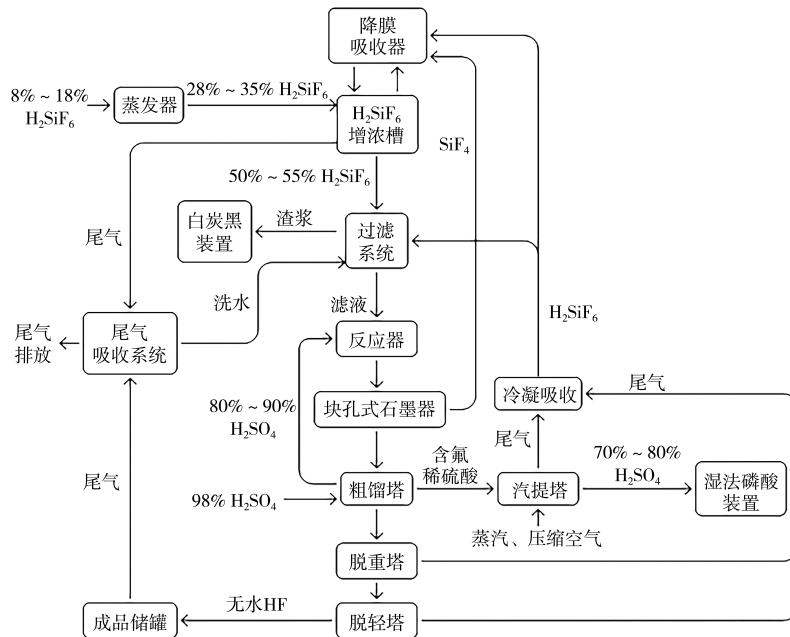


图3 氟硅酸制备无水氟化氢工艺流程

Fig. 3 The production process of preparing anhydrous hydrogen fluoride with fluosilicic acid

95.35%。程立静等^[37]利用 H_2SiF_6 与钾化合物反应生成 K_2SiF_6 ，再经氨解转化为 KHF_2 后低温热解，制得达到国内电子级氢氟酸UP-SS标准的高纯氢氟酸以及HG/T 2829—2008《工业无水氟化钾》标准的氟化钾产品。张小霞^[38]利用电石灰和盐酸生成的 $CaCl_2$ 溶液与 H_2SiF_6 溶液反应，经高温热解、净化等工序后获得高纯 SiF_4 气体，所得 SiF_4 产品质量符合硅烷制备和无水HF制备对原料的要求，副产物 CaF_2 纯度（ $\geq 95\%$ ）满足YB/T 5217—2019《萤石》的要求。

越来越多的研究推动着氟化工高端化及磷化工伴生氟硅资源高效利用与产业升级，这彰显出市场对其低成本、高效率特性的认可与需求。相比于其他昂贵的含氟原料， H_2SiF_6 的利用与联产工艺不仅降低了生产成本，也减少了单独生产每种产品所需的设备投资、能源消耗以及人力成本等，进一步提高了经济效益。但我国在磷化工伴生氟硅资源利用方面存在短板，氟资源利用技术不均、中小企业回收差、浪费多，硅资源技术成本高、产品竞争力弱，亟须挖掘创新协同潜力，以实现技术经济性与环境可持续性的共同提升。

3 废渣废水资源化：构建循环链条

3.1 磷石膏净化工艺

磷石膏净化技术主要分为物理净化技术（水洗、浮选、筛分、磁选、旋风分离）、化学净化技术（酸碱净化）、热处理净化技术、生物净化技术等^[39]，

其中较为常用且经济的方法为浮选法、水洗法。

通过浮选处理，能提高磷石膏的品质，使其得到更广泛的应用。在浮选过程中，利用磷石膏与杂质在物理和化学性质上的差异，通过添加浮选剂，使磷石膏与杂质分离，从而提高磷石膏的纯度。影响磷石膏浮选提纯除杂的因素包括磷石膏的粒度、浮选剂的种类和用量、浮选时间和温度等。王进明等^[40]、韦家斌等^[41]通过正、反浮选，使磷石膏的白度、纯度显著提高，杂质含量降低，水溶性磷、水溶性氟含量达到GB/T 23456—2018《磷石膏》一级品要求。

水洗净化是降低磷石膏水溶性杂质的有效手段，通过与水（或低浓度石灰水）混合、过滤洗涤实现。为克服一次性投资大与二次污染问题，湖北三宁化工股份有限公司采用多级逆流循环水洗工艺，将磷石膏中 w （水溶性 P_2O_5 ）降至0.5%以下，水洗处理后继续用于磷石膏洗涤，如此循环，废渣则进行资源化利用，大幅度提高了磷回收率，减少了资源浪费与环境污染。

3.2 磷石膏综合利用突破

3.2.1 路基材料利用

磷石膏来源广泛，作为路基材料利用可以有效解决其堆放占地和环境污染问题，还可以降低工程成本，提高经济效益，实现资源的循环利用。

(1) 物理力学性能：许多研究通过对磷石膏进行击实试验、无侧限抗压强度试验和加州承载比

(CBR) 试验等, 来评估其作为路基填料的物理力学性能。例如, 孟维正等^[42]对改良磷石膏进行试验后得出, 满足路基强度要求的改良磷石膏最佳配合比为: 半水石膏占风干磷石膏质量10%, 液黏剂占风干磷石膏质量0.5%。

(2) 配比优化: 为提高磷石膏的性能, 常需添加结合料或骨料等添加剂。刘开琼等^[43]采用一种黄磷渣复配的复合改性剂, 研究其与磷石膏混合掺加后用于公路基层的路用性能及可行性。结果表明: 添加复合改性剂能有效固化磷石膏, 磷石膏掺量 $\geq 40\%$ 时用于公路路面基层具有较好可行性, 其混合料后期强度高, 但早期强度增长慢、水敏感性强, 需合理安排工期与防排水设计。

(3) 实际应用效果: 克高果等^[44]通过长期监测试验路的路面平整度、路基沉降、材料耐久性等指标来评估改性磷石膏实际使用效果, 证实改性磷石膏作路基填料可行。彭以舟等^[45]在滨海软土地区, 采用磷石膏、碱渣和废弃轮胎橡胶粉联合固化疏浚淤泥填筑路基, 效果良好。

(4) 挑战: 磷石膏化学成分与特性的差异给材料性能稳定控制带来挑战, 其有害物质溶出问题需合适处理技术与添加剂解决, 推广时还需完善标准规范保障工程质量安全。未来, 随着预处理技术(纳米改性、微生物固化等)和全生命周期评估体系完善, 其在路基材料应用将从低等级道路向高等级公路、市政工程拓展, 有望成为磷化工固废资源化的核心路径。

3.2.2 建材化利用

在建材领域, 磷石膏主要用作水泥缓凝剂、建筑石膏、砂浆材料等^[46]。

(1) 制水泥缓凝剂: 磷石膏中杂质会延长水泥初凝时间、降低早期强度, 但能使后期强度更好。经水洗、中和、煅烧等预处理改性后可用作水泥缓凝剂。我国该途径消纳量占总利用量的32.8%^[47]。文献^[48]提出, 通过控制湿法磷酸工艺, 产出含 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 的双晶态磷石膏, 将其再浆洗涤后造球, 待自然硬化后可获得 w (水溶性 P_2O_5)为0.03%、 w (水溶性氟)为0.01%的球状缓凝剂产品, 此法成球率为97%, 粒径10~20 mm占比可达90%。

(2) 制水泥: 磷石膏可作为原料生产水泥, 与其他物质反应形成水化产物。研究表明磷石膏混凝土满足标准且有成本优势, 磷石膏中的杂质可作矿化剂, 能代替石灰石制备硫铝酸盐水泥等。但随着

“双碳”战略的实行, 水泥行业的产能、产量会受到影响^[49]。

(3) 制墙体材料: 包括石膏板、石膏砖、石膏砌块等。石膏砖和石膏砌块有质轻、隔声、防火等特性, 掺入特定乳液等可提高磷石膏砌块耐水性, 而以乳化石蜡作防水剂对石膏原料的适应性更强^[50]。我国石膏板消纳磷石膏量约占磷石膏总消耗量的11.2%, 石膏砖、石膏砌块消纳磷石膏量占磷石膏总消耗量的4.0%^[47]。

(4) 制砂浆材料: 有抹灰砂浆、自流平砂浆、腻子等。磷石膏基抹灰砂浆可用于建筑内墙等, 其性能受减水剂掺量和水胶比影响; 磷石膏基自流平砂浆是研究热点, 性能满足行业标准; 磷石膏基腻子经改性后满足行业标准。任骏等^[51]对以磷石膏基细轻骨料(PG-LWA)制备的水泥砂浆进行性能研究, 结果显示, 当水胶比为0.5、磷石膏质量分数为70%时, 用PG-LWA全部替代砂子制备的水泥砂浆抗压强度(28 d)达22.1 MPa, 扩展度为213 mm, 终凝时间为300 min。

(5) 制备模盒: 用磷石膏为材料制成磷石膏模盒, 用于现浇混凝土空心楼板结构, 具有轻质、隔热、隔音、经济等优点^[52]。曹文泽等^[53]对空腹板架式与9区格式两类无梁楼盖进行了静力分析研究, 结果表明, 两者都具有材料用量少、楼盖刚度大、受力性能好等特点, 但前者应力分布更合理, 后者施工更方便。

(6) 制备其他建筑材料: 磷石膏可制作多种功能建筑材料, 还可用于喷筑复合墙体, 制备陶瓷墙瓷砖、相变储能材料、建筑装饰品等。张哲睿等^[54]利用改性磷石膏基 α 型高强石膏进行了制备陶瓷模具石膏粉的研究。结果显示, 磷石膏基 α 型高强石膏经7 min粉磨和缓凝剂改性后, 满足陶瓷模具石膏粉一类品标准, 进一步改性后可将吸水率提升至24%以上, 符合二类品要求。

在全球倡导循环经济与“双碳”目标的背景下, 磷石膏作为磷化工产业的大宗固废, 其资源化利用已成为行业可持续发展的关键命题。随着科学技术不断进步及政府政策持续支持, 磷石膏在建筑材料领域的利用将更加广泛, 为磷化工行业实现资源循环、绿色转型与高质量发展提供有力支撑。

3.2.3 联产技术创新

磷石膏与黄磷渣协同制备微晶玻璃是一种创新性的联产技术。黄磷渣的主要成分是 SiO_2 和 CaO , 与磷石膏中的成分具有一定的互补性。刘秀状等^[55]

以自然冷却黄磷炉渣和脱硫石膏为基础原料, 添加一定量的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 通过熔融法成功制得黄磷炉渣微晶玻璃。随着脱硫石膏加入量增加, 基础玻璃的核化、晶化温度逐渐下降, 析晶活化能先减小后增加; 微晶玻璃主晶相为硅灰石(CaSiO_3), 脱硫石膏对其生成先促进后抑制。该研究为黄磷炉渣与脱硫石膏的资源化利用提供理论依据。

3.3 含磷氟废水梯级利用

磷化工行业含磷氟废水主要来源于磷矿浮选过程、磷复肥生产过程、磷石膏的渗滤液以及磷石膏净化过程等, 这些废水的处理与资源化利用是行业的重要课题, 未经处理排放易导致资源浪费及生态环境破坏。目前主要的处理方式有化学沉淀法、生物处理法、吸附法、膜分离法, 分别侧重于不同的处理阶段, 前二者主要用于前端除杂与资源化, 而吸附法和膜技术适用于深度处理, 其中, 膜技术的抗污染材料开发是未来优化重点。

上述方法中化学沉淀法最普遍, 通过添加含金属离子的药剂与杂质反应生成沉淀, 以降低水中的杂质含量。湖北三宁化工股份有限公司通过多段沉淀的方式对含磷氟废水进行分级处理, 处理后的水可返回装置用于磷石膏洗涤等进行资源化利用。而分离出的含磷污泥返回磷酸生产线与磷矿一起消耗利用, 含氟污泥则用于制备无水HF, 目前该无水HF项目正在建设当中, 依据工程规划与进度安排, 预计于2026年4月投产, 构建起3万t/a无水HF的核心生产力, 同时实现1.4万t/a白炭黑的联产规模。

4 总结与展望

在全球资源环境形势严峻的背景下, 磷化工产业处于转型升级关键期, 从“资源依赖型”向“技术驱动型”转变是必然趋势, 磷氟硅协同利用是破解产业困境、推动绿色发展的关键。当前, 磷化工在磷资源利用上成效显著, 磷酸产能增长, 下游产品高值化升级。氟硅资源利用技术创新成果多, 相关高端产品实现产业化, 废水废渣资源化处理技术持续进步, 减少了污染, 推动了资源循环利用。未来, 磷化工行业面临挑战, 需在关键技术领域突破。低品位磷矿高效分选技术、氟硅材料高值化制备技术、磷石膏无害化处置技术的发展, 分别对缓解资源短缺、提升产品附加值、解决固废污染问题意义重大。政策层面, 政府应制定产业政策, 构建支持体系, 强化产学研协作, 加速科技成果转化, 推动绿色工艺标准制定。全行业共同努力构建循环经济体系, 推动磷化工产业向“零废排放、高值利

用”转型, 为可持续发展提供产业支撑。

[参考文献]

- [1] 杨大润, 孙玉翠, 李莹莹, 等. 基于磷尾矿和湿法磷酸淤渣的钙镁颗粒肥料制备[J/OL]. 化工矿物与加工. <https://link.cnki.net/urlid/32.1492.TQ.20250401.1349.002>.
YANG D R, SUN Y C, LI Y Y, et al. Preparation Test of Calcium Magnesium Granular Fertilizer Based on Phosphate Tailings and Wet-Process Phosphoric Acid Sludge [J/OL]. Industrial Minerals & Processing. <https://link.cnki.net/urlid/32.1492.TQ.20250401.1349.002>.
- [2] 张丹仙, 潘礼富, 韩德鑫, 等. 磷矿资源浮选研究现状与战略发展[J]. 化肥设计, 2025, 63(1): 1-10, 31.
ZHANG D X, PAN L F, HAN D X, et al. Research Status and Strategic Development of Phosphate Rock Flotation[J]. Chemical Fertilizer Design, 2025, 63(1): 1-10, 31.
- [3] 张苏江, 夏浩东, 唐文龙, 等. 中国磷矿资源现状分析及可持续发展建议[J]. 中国矿业, 2014, 23(S2): 8-13.
ZHANG S J, XIA H D, TANG W L, et al. Current Status and Sustainable Development of Phosphorite Resources in China [J]. China Mining Magazine, 2014, 23(S2): 8-13.
- [4] 胡清珍. 中低品位磷矿充填开采成本分析及其资源税政策研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
HU Q Z. Cost Analysis and Resource Tax Policy Research on Filling Mining of Medium and Low Grade Phosphate Rock [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2023.
- [5] 沈兵. 探索磷矿资源生态产业与新型肥料创新之路[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(9): 刊首页.
SHEN B. Exploring the Innovative Path for Ecological Industry of Phosphate Rock Resources and New Fertilizers [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(9): Issue of home page.
- [6] 卢文达. 磷石膏制备 α 高强石膏的晶相调控与绿色制造研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
LU W D. Crystal Phase Regulation and Green Manufacturing of Preparation of α High-Strength Gypsum from Phosphogypsum [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [7] 王郎郎, 张韶, 费政富, 等. 黄磷生产中固废处置与资源化利用研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(22): 203-210.
WANG L L, ZHANG S, FEI Z F, et al. Research Progress of Solid Waste Disposal and Resource Utilization in Yellow Phosphorus Production [J]. Materials Reports, 2024, 38(22): 203-210.
- [8] 厉华. 湿法磷酸含氟尾气中氟回收工艺现状与进展[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(4): 67-74.
LI H. Status and progress of fluorine recovery process in WPA production [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(4): 67-74.
- [9] MACDONALD G K, BENNETT E M, POTTER P A, et al. Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(7): 3086-3091.
- [10] MA J C, HE P, XU X P, et al. Temporal and Spatial Changes in Soil Available Phosphorus in China (1990—2012) [J]. Field

- Crops Research, 2016, 192: 13–20.
- [11] 徐明岗, 张文菊, 黄绍敏, 等. 中国土壤肥力演变[M]. 2版. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2015.
- [12] 张淑香, 徐明岗. 土壤磷素演变与高效利用[J]. 中国农业科学, 2019, 52(21): 3828–3829.
- ZHANG S X, XU M G. Change of Soil Phosphorus and Its Efficient Utilization [J]. Scientia Agriculture Sinica, 2019, 52 (21): 3828–3829.
- [13] BAI Z H, LI H G, YANG X Y, et al. The Critical Soil P Levels for Crop Yield, Soil Fertility and Environmental Safety in Different Soil Types [J]. Plant and Soil, 2013, 372(1–2): 27–37.
- [14] TANG X Q, HUANG S L, SCHOLZ M. Comparison of Phosphorus Removal Between Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands with Different Substrates [J]. Water and Environment Journal, 2009, 23(3): 180–188.
- [15] 夏克立. 我国磷肥生产中氟资源的利用及其经济效益[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(4): 64–67, 82.
- XIA K L. Elementary description of fluorine resource in phosphate fertilizer production and its economic benefits [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009, 24(4): 64–67, 82.
- [16] 黄丽娟, 温建, 岳丽琴, 等. 福建某萤石矿选矿试验研究[J]. 福建冶金, 2024, 53(2): 11–14.
- HUANG L J, WEN J, YUE L Q, et al. Beneficiation Experimental Study of a Fluorite Mine in Fujian [J]. Fujian Metallurgy, 2024, 53(2): 11–14.
- [17] 李世江. 氟硅资源综合利用现状及发展趋势[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(3): 1–8.
- LI S J. Current situation and development trend of comprehensive utilization of fluorine and silicon resources [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(3): 1–8.
- [18] 杜璐杉, 李艳平. 磷肥副产氟硅资源综合利用现状及发展思路[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(1): 66–69.
- DU L S, LI Y P. Comprehensive utilization status and development thinking of the by products fluorine and silicon of phosphate fertilizer production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(1): 66–69.
- [19] 冶志超. 磷肥生产中的氟回收分析[J]. 辽宁化工, 2023, 52(4): 573–576.
- YE Z C. Analysis of Fluorine Recovery in Phosphate Fertilizer Production [J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52 (4) : 573–576.
- [20] 冉瑞泉, 金央, 刘辉, 等. 溶剂萃取法净化盐酸法湿法磷酸的研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(7): 18–22.
- RAN R Q, JIN Y, LIU H, et al. Research progress purification of solvent extraction of wet-process phosphoric acid by hydrochloric acid method route [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(7): 18–22.
- [21] 景绍慧, 李军, 李传义, 等. 湿法磷酸净化工艺研究现状及未来展望[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(1): 31–37.
- JING S H, LI J, LI C Y, et al. Research status and future prospects of WPA purification process [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(1): 31–37.
- [22] 王保明, 李军, 贾旭宏, 等. 干法发汗提纯半水磷酸晶体的实验研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2013, 45(1): 192–197.
- WANG B M, LI J, JIA X H, et al. Purification of Phosphoric Acid Hemihydrate Crystal by Dry-sweating [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2013, 45 (1): 192–197.
- [23] 杨跃华, 陈红琼. 湿法磷酸净化技术及其应用[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(6): 11–13.
- YANG Y H, CHEN H Q. Purification technology of WPA and its application [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012, 27 (6): 11–13.
- [24] 庄海波, 杨林, 邓强, 等. 离子交换法脱除磷酸中锰离子的动态吸附研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1): 18–23.
- ZHUANG H B, YANG L, DENG Q, et al. Study on dynamic adsorption of Mn^{2+} from phosphoric acid by ion exchange technology [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(1): 18–23.
- [25] 张芷紫, 廖秋实, 肖林波, 等. 精制磷酸脱砷技术研究[J]. 辽宁化工, 2023, 52(10): 1456–1458, 1463.
- ZHANG Z Z, LIAO Q S, XIAO L B, et al. Study on Dearsenification Technology of Refined Phosphoric Acid [J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(10): 1456–1458, 1463.
- [26] 王建东, 龚建平, 陈建钧, 等. 氢键有机框架架滤膜净化磷酸中金属离子的研究[J/OL]. 无机盐工业. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0662>.
- WANG J D, GONG J P, CHEN J J, et al. Research on hydrogen-bonded organic framework nanofiltration membrane for purification of metal ions in phosphoric acid [J/OL]. Inorganic Chemicals Industry. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0662>.
- [27] 殷博, 李凌志. 磷酸铁锂电池在铁路48 V通信电源中的应用分析[J]. 铁路通信信号工程技术, 2025, 22(4): 64–70.
- YIN B, LI L Z. Application Analysis of Lithium Iron Phosphate Batteries in 48 V Railway Communication Power Supply [J]. Railway Signalling & Communication Engineering, 2025, 22(4): 64–70.
- [28] 王飞, 龙玺, 韩颖超. 聚乳酸/纳米羟基磷灰石复合材料热压成型制备及性能研究[J/OL]. 高分子通报. <https://doi.org/10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.010>.
- WANG F, LONG X, HAN Y C. Hot-press Molding Preparation and Properties of Poly (lactic acid)/Nano-hydroxyapatite Composites [J/OL]. Polymer Bulletin. <https://doi.org/10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.010>.
- [29] 张国华, 司明广, 郭晓聪, 等. 原位聚合改性磷酸钙/聚乳酸复合薄膜的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(4): 124–129.
- ZHANG G H, SI M G, GUO X C, et al. Preparation and properties study of in-situ polymerization modified zirconium phosphate/polylactic acid composite films [J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(4): 124–129.
- [30] 席瑶瑶. 磷酸盐改性尿素醛缓释肥料制备以及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- XI Y Y. Preparation and properties of phosphate-modified urea-formaldehyde slow-release fertilizer [J]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [31] 林喜华, 袁棕, 宋兰兰, 等. 一种磷石膏-磷渣基环保砂浆及其制备方法: CN118791276A[P]. 2024–10–18.
- [32] 陈恩国, 周华波, 钟鸥, 等. 湿法磷酸生产中氟的回收实践[J]. 云南化工, 2025, 52(2): 98–100.
- CHEN E G, ZHOU H B, ZHONG O, et al. Fluorine Recovery

- Method for Wet Process Phosphoric Acid Production[J]. Yunnan Chemical Technology, 2025, 52(2): 98-100.
- [33] 胡四斌, 王志刚, 卢文新, 等. 用于氟硅酸脱氯的电极及制备方法、氟硅酸脱氯的方法: CN118374827A[P]. 2024-07-23.
- [34] 刘长豹, 魏文贤, 钱成洋, 等. 一种利用湿法磷酸产生的氟硅酸制备无水氟化氢的方法: CN118529696A[P]. 2024-08-23.
- [35] 张自学, 王煜, 郑浩, 等. 用氟硅酸制备冰晶石联产水玻璃的新工艺[J]. 磷肥与复肥, 2016, 31(6): 37-40.
ZHANG Z X, WANG Y, ZHENG H, et al. Co-production of cryolite and sodium silicate from fluorosilicic acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(6): 37-40.
- [36] 何宇珂. 氟硅酸氨化制备白炭黑联产氟化铵研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
HE Y K. Research on the preparation of white carbon black and co production of ammonium fluoride by fluorosilicic acid ammonification [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [37] 程立静, 刘海霞, 张小霞. 磷肥副产氟硅酸制备高纯氢氟酸新工艺研究[J]. 河南化工, 2019, 36(8): 29-31.
CHENG L J, LIU H X, ZHANG X X. Study on New Technology of Preparing High Purity Hydrofluoric Acid from By-Product Fluosilicic Acid in Phosphate Fertilizer [J]. Henan Chemical Industry, 2019, 36(8): 29-31.
- [38] 张小霞. 利用氟硅酸与电石灰制备四氟化硅工艺研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(9): 88-91.
ZHANG X X. Study on preparation process of silicon tetrafluoride from fluosilicic acid and electric lime [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(9): 88-91.
- [39] 左伟, 杨秀山, 张志业. 磷石膏净化处理技术研究进展[J]. 硫酸工业, 2025(1): 16-22.
ZUO W, YANG X S, ZHANG Z Y. Research progress on purification treatment technology of phosphogypsum [J]. Sulphuric Acid Industry, 2025(1): 16-22.
- [40] 王进明, 董发勤, 王肇嘉, 等. 磷石膏浮选增白净化新工艺研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(5): 1-5.
WANG J M, DONG F Q, WANG Z J, et al. Study on New Technology of Phosphogypsum Whitening and Purification by Flotation [J]. Non-metallic Mines, 2019, 42(5): 1-5.
- [41] 韦家斌, 吉永海, 陈晓庆, 等. 磷石膏浮选提纯除杂工艺研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(5): 57-60.
WEI J B, JI Y H, CHEN X Q, et al. Study on Purification and Impurity Removal of Phosphogypsum by Flotation [J]. Non-metallic Mines, 2022, 45(5): 57-60.
- [42] 孟维正, 蒋关鲁, 袁德昭, 等. 改良磷石膏的路用性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1): 81-88.
MENG W Z, JIANG G L, YUAN D Z, et al. Road Performance of Modified Phosphogypsum [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1): 81-88.
- [43] 刘开琼, 任翔, 吕正龙, 等. 改性磷石膏材料用于公路路面基层的应用研究[J]. 黑龙江交通科技, 2021, 44(1): 70-71, 73.
- [44] 克高果, 夏正求, 罗辉, 等. 煅烧磷石膏改性磷石膏废料的路用性能[J]. 土木工程与管理学报, 2018, 35(4): 58-64.
KE G G, XIA Z Q, LUO H, et al. Performance of Phosphogypsum Waste Modified by Calcined Phosphogypsum in Highway Engineering [J]. Journal of Civil Engineering and Management, 2018, 35(4): 58-64.
- [45] 彭以舟, 邹胜勇, 陈晓波, 等. 工业废渣联合固化疏浚淤泥填筑路基施工技术[J]. 建筑技术, 2017, 48(3): 332-335.
PENG Y Z, ZOU S Y, CHEN X B, et al. Construction Technology of highway subgrades for solidified dredged sludge with industrial wastes [J]. Architecture Technology, 2017, 48(3): 332-335.
- [46] 周武, 李杨, 冯伟光, 等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(2): 534-542.
ZHOU W, LI Y, FENG W G, et al. Research Progress on Comprehensive Utilization of Phosphogypsum and Its Application in the Field of Building Materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(2): 534-542.
- [47] 黄迪, 宗世荣, 马航, 等. 磷石膏资源化利用技术研究及应用进展[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(5): 17-22.
HUANG D, ZONG S R, MA H, et al. Research and application progress of resource utilization technology of phosphogypsum [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(5): 17-22.
- [48] 汪凤玲, 郑光明, 李防, 等. 一种利用双晶态磷石膏制备自硬性球状水泥缓凝剂的方法: CN116283015B[P]. 2025-01-28.
- [49] 崔荣政, 白海丹, 高永峰, 等. 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(4): 1-4.
CUI R Z, BAI H D, GAO Y F, et al. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum and its development trend of 14th Five-Year Plan [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(4): 1-4.
- [50] 武发德, 张羽飞, 陈红霞, 等. 磷石膏在石膏板中的应用研究[J]. 磷肥与复肥, 2018, 33(10): 35-37, 40.
WU F D, ZHANG Y F, CHEN H X, et al. Research on application of phosphogypsum in plasterboard production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(10): 35-37, 40.
- [51] 任骏, 余永昆, 毛雯婷, 等. 基于磷石膏基细轻骨料的砂浆性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(4): 1420-1427.
REN J, YU Y K, MAO W T, et al. Performance of Mortar Based on Phosphogypsum-Based Fine Lightweight Aggregate [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2025, 44(4): 1420-1427.
- [52] 毛宇文. 两类新型石膏空腔模无梁楼盖的探讨[J]. 黑龙江科技信息, 2016(25): 259.
- [53] 曹文泽, 黄勇. 基于石膏空腔模的两类新型无梁楼盖静力分析研究[J]. 贵州科学, 2016, 34(1): 69-74.
CAO W Z, HUANG Y. Analysis and research on two kinds of new gypsum embedded filler cast-in-place concrete hollow floor [J]. Guizhou Science, 2016, 34(1): 69-74.
- [54] 张哲睿, 唐光宇, 周敏, 等. 磷石膏基 α 型高强石膏制备陶瓷模具石膏研究[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(12): 18-21.
ZHANG Z R, TANG G Y, ZHOU M, et al. Preparation of ceramic mold gypsum from phosphogypsum-based α -type high-strength gypsum [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(12): 18-21.
- [55] 刘秀状, 黄小凤, 马丽萍, 等. 自然冷却黄磷炉渣与脱硫石膏协同制备微晶玻璃[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(1): 101-105.
LIU X Z, HUANG X F, MA L P, et al. Synergistic Preparation of Glass-Ceramics with Natural Cooling Yellow Phosphorus Slag and Desulfurized Gypsum [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2021, 39(1): 101-105.