湿法磷酸生产工艺对比及其副产磷石膏资源化利用现状

操　能[1]，杨　哲[1]，左义兵[2]，段华波[1]，师　雄[3]，杨家宽[1,4]

（1. 华中科技大学 环境科学与工程学院 长江流域多介质污染协同控制湖北省重点实验室，湖北 武汉　430074；2. 华中科技大学 土木与水利工程学院，湖北 武汉　430074；3. 中国长江三峡集团有限公司 长江经济带生态环境国家工程研究中心，湖北 武汉 430014；4. 固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室，湖北 武汉　430074）

［摘　要］梳理我国磷矿资源的空间分布、成因类型、品位特征及杂质赋存规律，分析磷矿特性对硫酸法湿法磷酸工艺及磷石膏品质的影响，重点对比分析湿法磷酸工艺的流程（包括二水法、半水法、半水–二水法、二水–半水法）优缺点及磷石膏的形成机制，并简要介绍磷石膏的源头减量与综合利用技术，为磷石膏的源头减量和高值资源化利用提供一定参考。

［关键词］磷资源；湿法磷酸；生产工艺；磷石膏；资源化利用

［中图分类号］TQ126.3+5；X781　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097–4566（2025）12–0082–09

Comparative analysis of wet-process phosphoric acid production processes and current status of phosphogypsum resource utilization

CAO Neng[1], YANG Zhe[1], ZUO Yibing[2], DUAN Huabo[1], SHI Xiong[3], YANG Jiakuan[1,4]

（1. *Hubei Key Laboratory of Multi-media Pollution Cooperative Control in Yangtze Basin, School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan* 430074, *China*; 2. *School of Civil and Hydraulic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan* 430074, *China*; 3. *National Engineering Research Center of Eco-Environment in the Yangze River Economic Belt, China Three Gorges Co., Ltd., Wuhan* 430014, *China*; 4. *Hubei Provincial Engineering Laboratory for Solid Waste Treatment, Disposal and Recycling, Wuhan* 430074, *China*）

Abstract: The spatial distribution of phosphorus ore resources, genesis type, grade characteristics and impurity accumulation law in China is sorted out, the influence of phosphorus ore ingredients on the WPA process with sulfuric acid method and phosphogypsum quality are elucidated, and the comparative analysis of advantages and disadvantages in WPA production process (including dihydrate method, hemihydrate method, hemihydrate-dihydrate method, dihydrate-hemihydrate method) and phosphogypsum formation mechanism are carried out, the key technology of phosphogypsum source reduction and utilization is explored, providing a certain reference for the source reduction and high-value resource utilization of phosphogypsum.

Key words: phosphorus resources; wet-process phosphoric acid (WPA); production process; phosphogypsum; resource utilization

0　引言

湿法磷酸工艺是指通过酸性溶液浸出磷矿中磷素的过程，是磷资源形态转化的重要环节[1]。目前，采用湿法工艺的磷酸产量占总产量的85%以上[2–3]。而根据使用的酸源种类，该工艺主要分为硫酸法、盐酸法和硝酸法，其中硫酸法应用范围最广。硫酸法根据其副产物磷石膏[4]（$CaSO_4 \cdot xH_2O$，$x=0$、0.5、2）所带的结晶水的数量分为二水法、半水法、半水–二水法和二水–半水法。二水法是最为基础且高效的工艺，该工艺生产的磷酸占世界磷酸总产量的80%左右[5]。

硫酸法湿法磷酸全流程工艺可分为磷矿的预处理阶段、磷矿酸解阶段和磷石膏沉淀阶段[6]。磷矿的预处理包括研磨和浮选，将磷矿石转化为高品位磷矿浆料[7]；酸解阶段是指通过酸与矿浆充分反应，浸出其中的磷素；沉淀阶段是通过外加硫酸与

［收稿日期］2025–07–03

［作者简介］操　能（2000–），男，湖北武汉人，在读硕士研究生，研究方向为湿法磷酸工艺与磷石膏资源化。

［通信作者］杨家宽（1973–），男，湖北鄂州人，教授，研究方向为固废处理与资源化。

［基金项目］国家重点研发计划项目（2023YFC3207402）；中国长江三峡集团科研项目（202403033）

溶液中的钙元素反应形成难溶性硫酸钙沉淀并过滤，从而有效去除浆液中的钙元素，滤液为成品磷酸，沉淀物磷石膏是目前制约磷化工产业可持续发展的重要瓶颈问题。

本文综述了磷矿特性，并对硫酸法湿法磷酸工艺进行对比，总结了磷石膏的综合利用技术，为相关学者和磷化工从业人员提供参考。

1　磷矿特性对湿法磷酸工艺及副产磷石膏的影响

1.1　我国磷矿资源分布与特性

磷矿资源是重要的不可再生资源，是生产磷肥、饲料和工业磷酸盐的原材料，对我国农业、医疗和工业等领域具有极其重要的作用。2023年我国已探明的磷矿储量为34.4亿t，开采量约1.05亿t[8]。其中储量最高的几个省份分别为云南、湖北、四川和贵州。

磷矿石按成因可分为岩浆岩型磷灰石、沉积变质岩型磷灰石、沉积岩型磷灰石[9]。其中沉积岩型磷灰石占我国磷矿石总储量的70%[10]，岩浆岩型磷灰石和沉积变质岩型磷灰石只占总量的30%左右，品位也较低，但更易选矿[11]，具体见表1。

表1　我国磷矿资源分布及矿石主要成分[11-13]

Table 1　Distribution and composition of phosphate ore in China

磷矿类型	分布区域	典型矿床	矿石成分
沉积岩型磷灰石	贵州、湖北、云南、四川	开阳、荆襄、昆阳、马边、什邡	主要矿物为胶磷矿、碳氟磷灰石，$w(P_2O_5)$ 8%～35%，中低品位为主；典型杂质特征为高SiO_2、CaO，含F、有机质，伴生U、REEs（稀土）（昆阳）、Al_2O_3、Fe_2O_3（什邡）
岩浆岩型磷灰石	华北北部、辽宁、山西、内蒙古、新疆	矾山、白云鄂博、马营、施家堡	主要矿物为磷灰石，$w(P_2O_5)$ 3%～38%，贫富差异大；典型杂质为伴生Fe、Ti、V、Nb、REEs（白云鄂博），MgO通常较低
变质岩型磷灰石	华北北部、吉林省与黑龙江省交界处、华北东南缘	海州、招兵沟、鸡西麻山	主要矿物为磷灰石，$w(P_2O_5)$ 2%～16%，普遍低品位，典型杂质为绿泥石、透辉石、石墨；含Ga、Mn

1.2　磷矿主要选矿工艺

我国磷矿资源品位普遍较低[14]，工业实践表明，在磷矿品位（$w(P_2O_5)$）高于27.5%时湿法磷酸工艺具有适用性，因此大量低品位磷矿难以有效利用。通过选矿工艺能提升磷矿的品位，主流工艺包括浮选、煅烧、重介质选矿等[15]。

浮选是指根据矿物表面的性质，加入浮选药剂，在液–气–固三相作用下对矿物进行分选的技术[16]。疏水性颗粒聚集在泡沫上被带走，亲水性颗粒留在溶液中，从而实现不同矿物的分离[17-18]。磷矿中的主要杂质为石英（SiO_2）和白云石（$CaMg(CO_3)_2$），可以分别通过正浮选[19-20]和反浮选[21-22]的方式去除，对于富硅和富镁磷矿，浮选成为最主流的选矿方式。

煅烧工艺[23]的基本原理是磷矿中的白云石在850 ℃以上煅烧后转化为CaO和MgO，在水中水化为$Ca(OH)_2$和$Mg(OH)_2$，通过过滤去除钙、镁离子。然而磷矿中的SiO_2难以通过该方法去除，此外高温条件不仅会消耗大量能源，还会破坏矿物晶格，降低酸解效率，因此未被大量推广。

重介质选矿是利用矿物的相对密度不同，将矿物在介质中分离的工艺，适用于矿物分散性好、粒径较小、被选矿和杂质矿相对密度差距较大的矿物。由于磷矿中磷灰石与其伴生矿物的密度差异较小，重介质选矿面临选矿不完全的难题。

1.3　磷矿特性对湿法磷酸工艺及磷石膏品质的影响

1.3.1　磷矿特性对硫酸法湿法磷酸工艺的影响

磷矿特性会对湿法磷酸生产过程产生影响。从杂质含量的角度，镁离子的存在会降低石膏结晶速率和溶解度，使石膏难以过滤。磷矿中$w(MgO)$每提高0.1%，每吨磷酸需多消耗硫酸18 kg[24]。ABDELOUAHHAB等[25]在对矿石的性能预测中发现，磷矿中杂质产生的反应热达到总反应热的32%，杂质所消耗的硫酸占到了总硫酸的33%。从磷矿类型的角度，沉积岩型磷灰石因多孔结构和细粒径分布，反应活性较大，但碳酸盐和硅酸盐含量较高，会增加硫酸的消耗；变质岩型磷灰石属重结晶岩石，晶体较为粗大且致密，不利于磷矿酸解反应，需要更高的温度和更长的反应时间；岩浆岩型磷灰石成分复杂，伴生物更多，对于湿法磷酸工艺的适应性需具体根据矿物组分决定。

1.3.2　磷矿特性对磷石膏品质的影响

磷矿中的杂质组分直接影响了磷石膏中的杂质赋存情况，同时也影响了磷石膏的晶体特性[26]。ZHANG等[27]在制备半水石膏时发现，HF、Al^{3+}和H_2SiF_6均会降低半水石膏的长径比，使形貌转化为短柱状；WANG等[28]在开展两步湿法磷酸工艺时发现，Fe^{3+}会使α半水石膏端面变成六边形，晶体较长，加入Mg^{2+}时，晶体表面变得更粗糙且有裂痕，SiF_6^{2-}也会阻碍α半水石膏的一维生长，降低其长径

比，同时也会阻碍二水石膏向半水石膏的脱水转化。低长径比有利于石膏过滤，也会显著增强其力学性质。磷矿中的杂质进入磷石膏时也会带来净化工艺复杂、洗涤水量增加的问题，最终会污染环境，危害人体健康。

2　湿法磷酸生产工艺比较

2.1　湿法磷酸生产工艺基本原理

湿法磷酸生产工艺指的是利用酸性溶液将磷矿中的磷素提取出来，再通过沉淀、萃取、浓缩等工艺得到较为纯净的磷酸的过程。根据酸的种类，湿法磷酸工艺可分为盐酸法、硝酸法和硫酸法等[29]。化学反应方程式见式（1）：

$$10H^+ + Ca_5(PO_4)_3F \longrightarrow 5Ca^{2+} + 3H_3PO_4 + HF\uparrow。 \quad (1)$$

反应过程中H^+由加入的酸液提供，酸解液中含有大量的Ca^{2+}。对于盐酸法和硝酸法，酸解液中还含有Cl^-或NO_3^-，除杂工艺主要为膜法或萃取法，工艺中产生的固体主要为含SiO_2的酸不溶物，因此不产生磷石膏。硫酸法由于SO_4^{2-}会与Ca^{2+}结合共沉淀，因此酸解液中几乎没有Ca^{2+}存在，相应的硫酸法会产生大量磷石膏。目前湿法磷酸生产多采用硫酸法工艺，下面将详细介绍不同硫酸法工艺的流程、反应机制、产生磷石膏的机制和磷石膏的特性。

2.2　二水法

二水法是最为传统的湿法磷酸工艺，通过硫酸将磷矿酸解，并以二水硫酸钙的形式将Ca^{2+}沉淀出来，化学反应方程式见式（2）[30]：

$$5H_2SO_4 + Ca_5(PO_4)_3F + 10H_2O \longrightarrow 5CaSO_4\cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF\uparrow。 \quad (2)$$

硫酸酸解磷矿产生的Ca^{2+}形成沉淀附着在未反应的磷矿表面，阻碍酸解反应的进行。因此将该反应拆分为两个单元：磷矿酸解单元和磷石膏沉淀单元，即通过磷酸返酸与磷矿浆反应，得到富含Ca^{2+}和其他金属元素的磷酸盐浆液，该浆液进入沉淀池中与新加入的硫酸发生反应，生成$CaSO_4\cdot 2H_2O$沉淀，以除去溶液中的钙元素，经过过滤后的滤液即为成品稀磷酸。分步化学反应方程式见式（3）、式（4）。

$$7H_3PO_4 + Ca_5(PO_4)_3F \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF\uparrow； \quad (3)$$

$$H_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O + 2H_3PO_4。 \quad (4)$$

传统的二水法湿法磷酸工艺流程见图1。

二水法的优点在于其工艺流程简单，对低品位磷矿具有较高的适应性，反应温度低（70～80 ℃），氟的逸出率低（2%～3%），且能从溶液中沉淀出$CaSO_4\cdot 2H_2O$，通过过滤实现固液分离。缺点在于磷的回收率较低（94%左右），且会产生大量的磷石膏难以处理[29]。二水法磷回收率较低，主要由以下几个原因造成[31]：①反应时间较短，部分磷矿酸解不完全；②$H_2PO_4^-$和HPO_4^{2-}进入$CaSO_4\cdot 2H_2O$晶体的晶格中，减少了磷素的回收；③磷石膏洗涤过程不完全导致磷酸附着在磷石膏表面和晶体的空隙中。

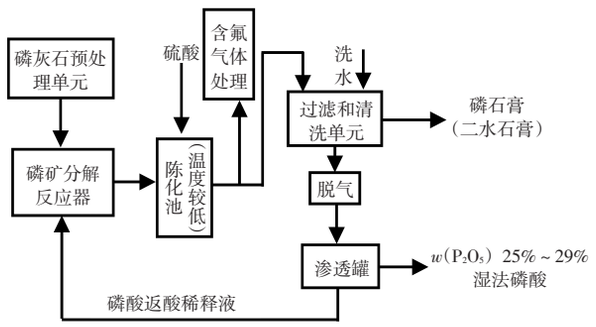

图1　二水法湿法磷酸工艺流程

Fig. 1　Production process of WPA by dihydrate method

二水法磷石膏为片状晶体，由于其水化活性差，缺乏再结晶驱动力，因此不具备胶凝性能，不能直接作为建筑胶凝材料。

2.3　半水法

半水法与二水法类似，结晶槽中更高的温度会直接产生α半水石膏，半水法得到的稀磷酸浓度也更高（$w(P_2O_5)$约40%）。但由于没有重结晶流程，P_2O_5回收率较低，仅92%左右[32]。半水法湿法磷酸工艺流程见图2。

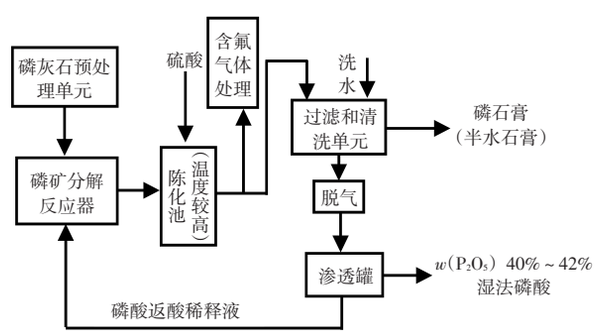

图2　半水法湿法磷酸工艺流程

Fig. 2　Production process of WPA by hemihydrate method

Prayon公司开发了一套半水装置[33]，并通过专门设计的闪蒸冷却器进行冷却，从而限制结垢。使用公司研发的搅拌器，在使用寿命、维护和反应效率方面达到了市场最佳水平。该工艺生产的磷酸$w(P_2O_5)$为40%～42%，P_2O_5回收率为92%～94%。

半水法石膏属于介稳晶体，形成过程操作难度较大，容易形成细微的颗粒，磷矿中的各种金属杂质会直接影响半水石膏晶型生长，因此相较于二

水–半水法，半水法生产的α半水石膏晶型结构更加杂乱，损伤较多，力学性能无法保障。此外由于没有经过溶解–结晶步骤，半水石膏中的磷氟更高，难以作为建筑石膏材料。

2.4　半水–二水法

半水–二水法是指在较高温度下优先生成半水硫酸钙晶体（$CaSO_4·0.5H_2O$），再通过水化和重结晶生成二水石膏，将晶格中的磷释放出来，从而提升P_2O_5回收率，同时使磷石膏更纯净。半水–二水湿法磷酸工艺流程如图3所示。

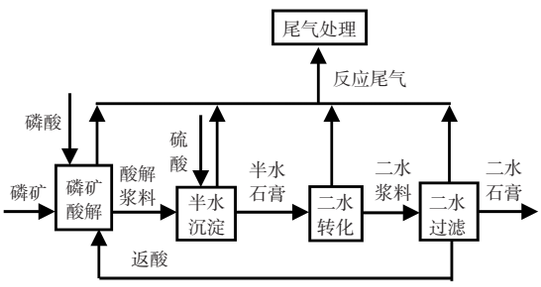

图3　半水–二水法湿法磷酸工艺流程

Fig. 3　Production process of WPA by hemihydrate-dihydrate method

半水–二水法的流程主要包括半水反应、半水过滤、二水转化、二水过滤4个部分[30]。该工艺能产生较高浓度的磷酸（$w(P_2O_5)>40\%$），磷回收率>98%[34]。在半水反应阶段温度较高，Ca^{2+}与SO_4^{2-}结合会直接形成α半水磷石膏，而在二水段温度较低，半水石膏溶解重结晶形成二水磷石膏，该过程中会释放出$CaSO_4·0.5H_2O$晶格中的$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}和PO_4^{3-}，从而提升磷回收率。HUO等[35]揭示了半水–二水转化和磷损失最小化的机制，水化温度升高、硫酸和磷酸含量减少均会加速半水石膏向二水石膏的转化。此外较低的饱和度下会得到较小长径比的板状二水石膏，更容易过滤的同时磷更难以被包裹，磷损失更低。Prayon公司开发的半水–二水工艺采用的是浓酸工艺，产品磷酸$w(P_2O_5)$可达到40%～45%，P_2O_5回收率可达到98%～99%[33]。

目前半水–二水法的核心问题是，溶液中溶解了大量氟硅酸钠和氟硅酸钾。当浆液通过管道由半水反应段向二水反应段运输的过程中温度降低，氟硅酸盐晶体析出，形成垢块堵塞管道，因此需要频繁停机维护，极大地增加了运维成本。

半水–二水法的副产物也是二水石膏，但由于存在重结晶流程，磷石膏中的共晶磷含量会有所降低，而工艺流程的延长也促进了磷矿石的完全酸解，因此相较而言，半水–二水法生成的磷石膏纯净度有所提升。

2.5　二水–半水法

与半水–二水法相反，二水–半水法是先在较低温度下（75～80 ℃）下酸解磷矿并形成二水石膏，然后在较高温度（90～95 ℃）下脱水形成α型半水石膏。温度升高时有利于氟硅酸盐溶解度的提升，这种设计可以较好地缓解浆液运输过程中堵塞的问题，形成的半水石膏可以作为建材被资源化利用。二水–半水法湿法磷酸工艺流程如图4所示。

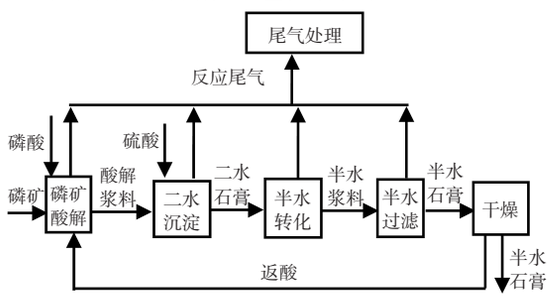

图4　二水–半水法湿法磷酸工艺流程

Fig. 4　Production process of WPA by dihydrate-hemihydrate method

Prayon公司建设了2套二水–半水装置，分别采用Central-Prayon[36]工艺和DA-HF[37]工艺，二者的区别是，Central-Prayon工艺建设有两套过滤系统，产生的二水石膏会在外加硫酸的条件下转化为半水石膏，成品酸回收率更高；DA-HF工艺仅建设有一套过滤系统，二水石膏向半水石膏的转化是在成品磷酸中完成的，其优势是减少了一套过滤系统的建设成本。Central-Prayon工艺磷酸$w(P_2O_5)$为32%～34%，P_2O_5回收率为98%～99%；DA-HF工艺磷酸$w(P_2O_5)$为32%～34%，P_2O_5回收率为97%。GRZMIL等[38]发现在二水石膏中加入约20%的半水石膏作为晶种，可在较温和的条件下实现二水石膏向半水石膏的转化，该条件为（90 ± 2）℃，$w(H_2SO_4)$ 4% ± 1%，磷酸$w(P_2O_5)$为27% ± 1%。

二水–半水法产生的α-半水石膏通常为针状或短柱状，而非二水石膏的片状。由于其结晶水不饱和，具有较高的水化活性，加水后会迅速析出错综交联的二水石膏，力学性质优异，因此可以作为高强建筑石膏粉。且经过溶解–结晶过程后，石膏中的磷含量相对较低，污染性降低。该工艺面临的问题是，工艺中产生的α-半水石膏往往带有自由水，如不迅速干燥，会在短时间内水化形成坚硬的石膏块，失去了其原本的作用。

2.6　小结

各种湿法磷酸工艺优劣势对比见表2。

表 2 各种湿法磷酸工艺优劣势对比

Table 2 Comparison of advantages and disadvantages of various processes for WPA processes

工艺名称	优势	劣势	磷石膏特性	P_2O_5回收率/%
盐酸法	反应条件温和，常温常压下即可发生反应，磷酸产品浓度高	对$CaCl_2$的萃取困难，氯离子会腐蚀设备，$CaCl_2$产物的用途有限	无磷石膏产生	> 99
硝酸法	产物中的硝酸盐可作为肥料，几乎不产生废弃物	工艺流程复杂，硝酸药剂昂贵，成本较高	无磷石膏产生	> 95
硫酸法（二水法）	对磷矿适应性强，工艺简单，运行维护成本低廉	磷酸产品浓度和回收率偏低，会产生污染环境的磷石膏	$CaSO_4·2H_2O$，片状晶体，无胶凝性能，杂质含量较高，污染性较强	94 ~ 95
硫酸法（半水法）	磷酸产品的浓度较高，石膏产品可资源化利用	磷酸产品回收率较低，工艺操作难度较大	α-$CaSO_4·0.5H_2O$为针状或短柱状晶体，晶体有大量缺陷，杂质多，无法直接应用于建材领域	92 ~ 94
硫酸法（半水–二水法）	磷酸产品回收率和浓度均较高	连接管道中会产生垢块，需要长期维护	$CaSO_4·2H_2O$片状晶体，杂质含量相对较低，污染性弱	98 ~ 99
硫酸法（二水–半水法）	产生的半水石膏可以作为建筑材料售卖，创造额外收入，并减少磷石膏的产生，减轻环境风险	半水反应阶段的条件控制非常苛刻，生产的石膏若干燥不及时，极易水合结块	α-$CaSO_4·0.5H_2O$为针状或柱状晶体，晶体完整，杂质含量较低，但需迅速干燥，否则容易结块	97 ~ 99

3 磷石膏的源头减量与综合利用技术

传统湿法磷酸工艺每生产 1 t 磷酸能产生约 5 t 的磷石膏[39]，磷石膏中含有可溶性磷、氟、重金属、有机质和放射性物质[40-42]。这些磷石膏大多只进行简单的水洗处理就被排放到堆场，在雨水的浸泡下会严重污染土壤和地下水。目前国内的磷石膏的堆存量已经超过 8 亿 t，且每年新增近 8 000 万 t[43]，新增磷石膏的综合利用率约为 50%[44]。2010—2023 年我国磷石膏产生和利用情况见图 5。预计 2024 年我国磷石膏产量为 8 521 万 t，利用量为 5 175 万 t，综合利用率约为 60.7%[45]。国内磷石膏组分复杂，杂质含量高，污染性强，部分磷石膏的化学组分见表 3。

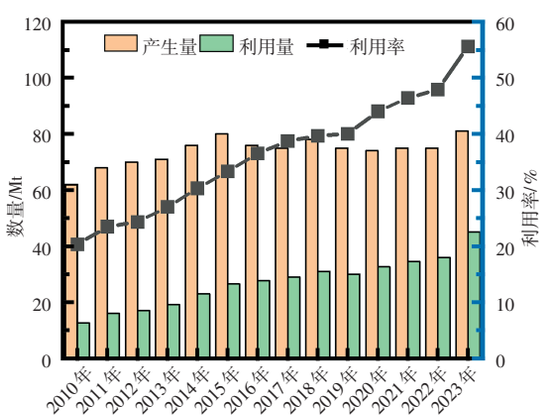

图 5 2010—2023 年我国磷石膏产生和利用情况

Fig. 5 Phosphogypsum generation and utilization in China in 2010—2023

表 3 国内部分磷石膏化学组成

Table 3 Chemical composition of some phosphogypsum in China

项目	$w(SO_3)$/%	$w(CaO)$/%	$w(SiO_2)$/%	$w(P_2O_5)$/%	$w(F)$/%	$w(Al_2O_3)$/%	$w(Fe_2O_3)$/%	参考文献
1	32.20	28.63	17.06	0.70	0.52	0.24	0.21	[46]
2	51.95	35.39	8.42	1.51	0.42	0.52	0.54	[47]
3	53.79	34.80	7.84	0.97		0.90	0.68	[48]
4	52.20	40.73	2.54	2.39	0.93	0.50	0.21	[49]
5	45.06	30.99	5.43	0.66		0.56	0.25	[50]
6	49.03	39.47	3.68	1.78	0.06	2.59	1.95	[51]
平均值	47.37	35.00	7.50	1.34	0.48	0.89	0.64	

3.1 磷石膏的源头减量技术

磷石膏的源头减量即改善湿法磷酸工艺，从而削减磷石膏的产生量。首先是增加硝酸法、盐酸法在现有工艺中的比例；其次是优化硫酸法工艺，生产高强度α-半水石膏，如推广二水–半水工艺和蒸压转晶工艺[52]；最后是尽可能提升磷的回收率，即提高磷矿的利用效率，从而减小磷石膏的产生量。例如采取多次酸解–结晶技术、磷石膏高效洗涤技术等。

3.2 磷石膏综合利用技术

磷石膏无害化处理是其综合利用的前提，而磷石膏的综合利用技术总体分为生产建材、大宗消纳和生产高值化新兴产品三大类。

3.2.1 磷石膏无害化处理

目前主流的磷石膏无害化处理方法是水洗和浮选。水洗的成本较低，且能够显著降低磷石膏中的

可溶性磷、氟和金属盐离子，并提升石膏的白度[53]；洗涤水量是控制工艺水平衡的关键，且产生废液处理量大。浮选法可去除磷石膏中的可溶性杂质[54]、有机物和细微矿泥[51]，相较于水洗法除杂效果更优，但对浮选设备有较高要求[55]。此外，化学中和法、酸浸法与闪烧法也是常见的磷石膏无害化处理方法，但由于高成本和高能耗[56-57]，目前在工业中的应用并不常见。

3.2.2　磷石膏生产建材

磷石膏生产建材是目前最普遍的综合利用方式，建材产品主要为水泥缓凝剂和建筑石膏粉。磷石膏作为水泥缓凝剂时，延长了水泥的凝结时间，而力学强度几乎没有影响[58]。二水磷石膏作为建筑石膏粉的方式是煅烧形成具有胶凝性能的β型半水石膏，二水-半水法生成的α型半水石膏可直接用作建筑石膏粉。目前常见的石膏建材有石膏砌块[59]、石膏板材[60]、抹灰石膏[61]、石膏自流平[62]、石膏腻子[63]等。

磷石膏生产建材的问题在于杂质影响了力学性质，需对其处理后方可利用。

3.2.3　磷石膏大宗消纳

磷石膏的大宗消纳的主要目的是大规模减少其堆存量，主要包括矿坑填充[64]、生态修复、路基材料[65]、土壤改良等[66]。由于直接与自然生态环境接触，因此更适用于污染性更低的磷石膏。贵州川恒化工股份有限公司[67]采用半水磷石膏对某矿坑进行填充，整体性更好，填充强度大于0.5 MPa，满足0.3 MPa的设计要求。昆明某企业[68]使用磷石膏添加改性助剂并干堆14 d，经检测为第Ⅰ类一般工业固体废物后进行矿山填充。磷石膏被土工布和防渗膜严格包裹，并覆土进行生态修复，最终修复了约100万m^2的区域。

磷石膏大宗消纳所面临的问题是，填充材料和基质材料需要有足够的力学强度，且污染性应受到严格控制，相关的技术和政策均需要得到完善。

3.2.4　磷石膏高值化新兴产品

除了建材化和大宗消纳之外，也有部分研究进行磷石膏高值化利用。例如，王梦瑜等[69]提出了一种将磷石膏和CO_2转化为纳米级$CaCO_3$的方法，每生产纳米级$CaCO_3$ 1 t可消耗磷石膏2.07 t。WU等[70]探索了磷石膏制硫酸联产水泥的可能性，通过将石膏与Al_2O_3、SiO_2共同加热得到的水泥的抗压强度满足GB/T 20472—2006标准要求，释放的SO_2浓度符合硫酸生产的要求。LIAO等[71]将交联聚乙烯（XLPE）与磷石膏共研磨，加热制成复合材料，表现出更好的拉伸强度、延展性和冲击韧性。

磷石膏的高值化产品给磷石膏的综合利用提供了全新的思路，但由于其开发成本高、消纳量较少，现阶段难以被推广。随着研究的深入和相关成果转化落地，这些路径有望得到大规模运用。

不同综合利用途径所适用的磷石膏特性如表4所示。

表4　不同综合利用途径所适用的磷石膏特性

Table 4　Characteristics of phosphogypsum suitable for different comprehensive utilization pathways

综合利用方式	适用的磷石膏特性	原因
水泥缓凝剂	低磷、氟含量	磷、氟会降低水泥强度
建筑石膏粉	低污染物，高强度，最好是α半水石膏	需满足《建筑石膏》（GB/T 9776—2022）标准，具备一定力学强度
生态修复与土壤改良	低磷、氟、重金属	防止污染土壤和地下水
矿坑填充	低污染物，高强度	需保证填充强度，并防止泄漏污染
路基材料	低污染物，高强度，需处于防水层下	防止污染环境，道路损坏和水化导致的结构性破损

4　总结与展望

湿法磷酸工艺中，如何提升磷矿中磷的提取率同时实现磷石膏的源头减量，提升综合利用率是行业面临的突出难题。本文梳理了我国磷矿的分布与特性，阐明了磷矿特性对湿法磷酸工艺和磷石膏特性的影响规律，并分析了湿法磷酸工艺以及磷石膏的形成机制，探讨了磷石膏源头减量的关键技术。

未来研究将着重于湿法磷酸工艺与磷石膏减量化、资源化的协同改进；突破磷石膏大规模应用中环境风险控制难题；拓展伴生资源的回收和高值化利用途径，最终实现磷石膏的减量化、资源化和无害化目标。

［参考文献］

［1］ 李会泉，张文娟，贺雷，等. 磷资源清洁高效利用技术前沿分析与耦合法湿法磷酸新工艺概述[J]. 生态产业科学与磷氟工程，2024，39(6)：28-32.
LI H Q，ZHANG W J，HE L，et al. Analysis of the frontiers in clean and efficient utilization technology of phosphorus resources and overview of the new coupling process of WPA [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(6)：28-32.

［2］ FOROUZESH M，FATEHIFAR E，KHOSHBOUY R，et al. Experimental investigation of iron removal from wet phosphoric acid through chemical precipitation process [J]. Chemical Engineering Research and Design，2023，189：308-318.

［3］ 姚远，井红权，尹玉婷，等. “双碳”背景下热法黄磷生产技术研究现状及建议[J]. 化工进展，2024，43(4)：2104-2116.

YAO Y, JING H Q, YIN Y T, et al. Research status and suggestions of yellow phosphorus production technology by thermal processing under peak carbon dioxide emission and carbon neutrality[J].Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(4): 2104-2116.

[4] 张峻,解维闵,董雄波,等. 磷石膏材料化综合利用研究进展[J]. 材料导报,2023,37(16): 167-178.
ZHANG J, XIE W M, DONG X B, et al. Research Progress on Comprehensive Utilization of Phosphogypsum for Materials: a Review[J]. Materials Reports, 2023, 37(16): 167-178.

[5] 宁培栋. 净化湿法磷酸的生产与应用[J]. 磷肥与复肥, 1997(1): 41-45.
NING P D.Production and application of purified wet process phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 1997(1): 41-45.

[6] GUERRERO J L, PÉREZ-MORENO S M, MOSQUEDA F, et al. Radiological and physico-chemical characterization of materials from phosphoric acid production plant to assess the workers radiological risks[J]. Chemosphere, 2020, 253: 126682.

[7] WANG D Z.Flotation Reagents: Applied Surface Chemistry on Minerals Flotation and Energy Resources Beneficiation: Volume 1: Functional Principle[M].Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.

[8] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告2024[M]. 北京:地质出版社,2024.

[9] WU F H, ZHAO C Y, QU G F, et al. A critical review of the typical by-product clean ecology links in the Chinese phosphorus chemical industry in China: Production technologies, fates and future directions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 106685.

[10] 马一嘉,武俊杰,倪天阳. 我国磷矿资源的开发利用现状及进展[J]. 矿冶,2018,27(2): 53-56.
MA Y J, WU J J, NI T Y. Current Situation and Development of The Exploitation and Utilization of Phosphate Ore Resources in China[J].Mining & Metallurgy, 2018, 27(2): 53-56.

[11] 夏学惠,袁俊宏,杜家海,等. 中国沉积磷矿床分布特征及资源潜力[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(2): 6-11.
XIA X H, YUAN J H, DU J H, et al. Distribution characteristics and resource potential of sedimentary phosphatite deposits in China [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(2): 6-11.

[12] 姜振宁,朱越琪,张杨,等.中国磷矿资源供需形势分析及对策建议[J].地质论评,2025,71(5):1733-1740.
JIANG Z N, ZHU Y Q, ZHANG Y, et al. Supply and demand situation analysis and countermeasures of phosphate resources in China[J].Geological Review, 2025, 71(5): 1733-1740.

[13] 刘博威,王相力,刘丛强.沉积型磷块岩的形成过程及其控制因素[J].矿物岩石地球化学通报,2025,44(2):378-399.
LIU B W, WANG X L, LIU C Q. Formation process and controlling factors of sedimentary phosphorite deposit [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2025, 44(2):378-399.

[14] 文焱炳,张钦,顾春光,等.中低品位磷矿前处理技术的研究进展[J]. 无机盐工业,2016,48(7):7-9.
WEN Y B, ZHANG Q, GU C G, et al. Research progress on pretreatment technology of medium-and low-grade phosphate rock [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(7): 7-9.

[15] ZAFAR Z I, ANWAR M M, PRITCHARD D W. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1996, 46(2): 135-151.

[16] 全国职业培训教学工作指导委员会煤炭专业委员会. 浮选[M]. 北京:煤炭工业出版社,2004.

[17] ALSAFASFEH A, ALAGHA L, AL-HANAKTAH A. The Effect of Methyl Isobutyl Carbinol "MIBC" on the Froth Stability and Flotation Performance of Low-Grade Phosphate Ore[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2024, 41(1): 353-361.

[18] DERHY M, TAHA Y, HAKKOU R, et al. Review of the Main Factors Affecting the Flotation of Phosphate Ores[J]. Minerals, 2020, 10(12): 1109.

[19] 韩会丽,姚金,操斌,等.连云港某含氟磷灰石浮选提纯试验研究[J].金属矿山,2019(2):115-120.
HAN H L, YAO J, CAO B, et al. Research on Flotation Purification of Fluorinated Apatite from Lianyungang[J]. Metal Mine, 2019(2):115-120.

[20] 罗阳,李洪强,陆泽通,等.湖北某高镁磷尾矿正浮选回收镁试验研究[J].广东化工,2024,51(14):29-32.
LUO Y, LI H Q, LU Z T, et al. Experimental Study on Direct Flotation Recovery of Magnesium from High-Magnesium Phosphate Tailing[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(14):29-32.

[21] 王鸿雨,付艳红,何东升,等.胶磷矿双反浮选研究进展[J].有色金属(选矿部分),2025(5):13-24.
WANG H Y, FU Y H, HE D S, et al. Research Progress on Double Reverse Flotation of Phosphate Ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(5):13-24.

[22] 吴川.新型阴离子捕收剂SX-6在某高镁型胶磷矿反浮选试验中的应用[J].四川有色金属,2025(1):18-21.
WU C. Application of New Anionic Collector SX-6 in Reverse Flotation Test of a Certain High-magnesium Colloidal Phosphate Rock[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2025(1):18-21.

[23] WATTI A, ALNJJAR M, HAMMAL A. Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: S637-S642.

[24] 杨建中.湿法磷酸企业应对磷矿贫化的技术措施[J].磷肥与复肥,2007,22(4):24-25.
YANG J Z. Technical measures to cope with dilution of phosphate deposit for WPA enterprises [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2007, 22(4):24-25.

[25] ABDELOUAHHAB M, MANAR S, BENHIDA R. Prediction and study of the industrial performances of phosphate rock before valorization to phosphoric acid [J]. Chemical Papers, 2024, 78(4): 2247-2262.

[26] ABDELOUAHHAB M, MANAR S, BENHIDA R. Optimization and evaluation of the effect of impurities on phosphoric acid process performance using design of experiments[J]. Results in Engineering, 2022, 15: 100501.

[27] ZHANG Y Y, YANG L, LIU X T, et al. Effect of HF, H_2SiF_6, and Al^{3+} ions on the crystal growth process and morphology of α-type hemihydrate calcium sulfate in phosphoric acid solution [J].

Journal of Crystal Growth,2023,603: 127000.

[28] WANG B Q, YANG L, CAO J X. The Influence of Impurities on the Dehydration and Conversion Process of Calcium Sulfate Dihydrate to α-Calcium Sulfate Hemihydrate in the Two-Step Wet-Process Phosphoric Acid Production [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2021,9(43): 14365-14374.

[29] 杨文娟,何宾宾,朱桂华,等. 磷矿制湿法磷酸技术综述[J]. 磷肥与复肥,2022,37(8): 26-28.
YANG W J, HE B B, ZHU G H, et al. Review on the technology of wet-process phosphoric acid from phosphate rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2022,37(8): 26-28.

[30] 朱干宇,孟子衡,李会泉,等. 磷资源高效利用制备磷酸技术现状探讨[J]. 磷肥与复肥,2023,38(7): 24-30,35.
ZHU G Y, MENG Z H, LI H Q, et al. Current status of phosphoric acid preparation technology for efficient utilization of phosphorus resources [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(7): 24-30,35.

[31] 许秀成,侯翠红. 地球磷资源流与肥料跨界融合[M]. 北京:化学工业出版社,2020.

[32] 梁万达,廖莉.新一代半水法流程湿法磷酸工艺[J].磷肥与复肥,2022,37(1):26-29.
LIANG W D, LIAO L. A new generation of hemihydrate wet-process phosphoric acid process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2022,37(1):26-29.

[33] PRAYON Company. Hemi-Dihydrate [EB/OL]. [2025-03-17]. https://www.prayon.com/en/processes/hemi-dihydrate/.

[34] 匡国明. 二水法磷酸改半水-二水法或二水-半水法工艺路线探讨[J]. 磷肥与复肥,2019,34(2): 28-29.
KUANG G M. Discussing on phosphoric acid process route of dihydrate process transformed into semihydrate-dihydrate process or dihydrate-semihydrate process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2019,34(2): 28-29.

[35] HUO X, GUO L, LIU R, et al. Revealing Mechanism of Hemihydrate-Dihydrate Phosphogypsum Transformation and Minimizing Phosphorus Loss in Wet Process Phosphoric Acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(50): 21590-21598.

[36] PRAYON Company. Central-Prayon [EB/OL]. [2025-03-17]. https://www.prayon.com/en/processes/central-prayon/.

[37] PRAYON Company. DA-HF [EB/OL]. [2025-03-17]. https://www.prayon.com/en/processes/da-hf/.

[38] GRZMIL B, KIC B, ŻUREK O, et al. Studies on the transformation of calcium sulphate dihydrate to hemihydrate in the wet process phosphoric acid production [J]. Polish Journal of Chemical Technology,2012,14(2): 80-87.

[39] CHEN L, YANG L, CAO J X. Utilization of phosphogypsum to synthesize α-hemihydrate gypsum in H_3PO_4 - H_2O solution [J]. Construction and Building Materials,2023,368: 130453.

[40] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management,2009,90(8): 2377-2386.

[41] RUTHERFORD P M, DUDAS M J, SAMEK R A. Environmental impacts of phosphogypsum[J]. Science of the Total Environment, 1994,149(1-2): 1-38.

[42] LUTHER S M, DUDAS M J, RUTHERFORD P M. Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum [J]. Water, Air, & Soil Pollution,1993,69(3-4): 277-290.

[43] 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.

[44] 郑泽民,杨国镇,彭贤清,等. 磷石膏基充填材料的制备及其性能研究[J]. 生态产业科学与磷氟工程,2024,39(7): 27-32.
ZHENG Z M, YANG G Z, PENG X Q, et al. Study on preparation and performance of phosphogypsum based filling materials [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(7): 27-32.

[45] 姜国庆,刘帅杰,段利中,等.磷石膏无害化处理及其在生态修复中的应用进展[J].云南化工,2025,52(4):17-20,30.
JIANG G Q, LIU S J, DUAN L Z, et al. Harmless Treatment of Phosphogypsum and Application in Ecological Restoration [J]. Yunnan Chemical Technology,2025,52(4):17-20,30.

[46] 李国鹏.磷石膏综合利用技术难点探讨[J].硫酸工业,2019(10):20-21,27.
LI G P. Discussion on technical difficulties of comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(10):20-21,27.

[47] 李绪,朱干宇,宫小康,等.胶磷矿中杂质赋存形式及酸解过程变化[J].光谱学与光谱分析,2019,39(4):1288-1293.
LI X, ZHU G Y, GONG X K, et al. Occurrence of the Impurities in Phosphorus Rock and the Research of Acidolysis Process [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2019,39(4):1288-1293.

[48] 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.

[49] 唐明珠,王志英,王云山,等. EBSD-XPS法分析磷石膏中杂质物相[J]. 光谱学与光谱分析,2022,42(1): 136-140.
TANG M Z, WANG Z Y, WANG Y S, et al. Characterization of the Impurity Phases in Phosphogypsum by the EBSD-XPS Method [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2022,42(1): 136-140.

[50] 张文,田承涛,翁孝卿,等. 矿物解离分析系统在磷石膏工艺矿物学研究中的应用[J]. 矿产综合利用,2022(1): 205-210.
ZHANG W, TIAN C T, WENG X Q, et al. Research on the Process Mineralogy of Phosphogypsum Using Mineral Liberation Analysis System[J]. Mineral Resources,2022(1): 205-210.

[51] 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.

[52] 薛绍秀,晏波,阮运春,等. 一种工业副产磷石膏制备超高强α半水石膏的方法:CN114956624B[P]. 2022-11-22.

[53] 刘猛,王庆,朱晨,等. 水洗和粉磨预处理前后煅烧磷石膏的性能变化及应用[J]. 材料导报,2022,36(S1): 267-271.
LIU M, WANG Q, ZHU C, et al. Performance Change and Application of Calcined Phosphogypsum Before and After

Washing and Grinding Pretreatment[J]. Materials Reports,2022,36(S1): 267-271.

[54] 史皓东,曾彦琦,任浏祎,等. 磷石膏共反浮选脱色提质工艺及机理研究[J]. 非金属矿,2024,47(2): 97-102.
SHI H D,ZENG Y Q,REN L Y,et al. Decolorization and Quality Improvement Process of Phosphogypsum by Co-reverse Flotation and its Mechanism [J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47 (2): 97-102.

[55] 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.

[56] 赵建国,张应虎,李崇贵,等.国内磷石膏煅烧技术评析[J].云南化工,2013,40(1):20-23.
ZHAO J G, ZHANG Y H, LI C G, et al. Domestic Phosphogypsum Calcined Technical Analysis [J]. Yunnan Chemical Technology,2013,40(1):20-23.

[57] 鲁敏,赵露露,柯军.磷石膏无害化技术及制备高附加产品研究进展[J].能源与环境,2025(4):105-107,134.
LU M, ZHAO L L, KE J. Research progress on harmless treatment technology of phosphogypsum and preparation of high value-added products [J]. Energy and Environment, 2025 (4): 105-107,134.

[58] 单俊鸿,宋旸,周明凯,等. 改性磷石膏作水泥缓凝剂的研究[J]. 新型建筑材料,2024,51(1): 119-123.
SHAN J H,SONG Y,ZHOU M K,et al. Study on modification of phosphogypsum as cement retarder[J]. New Building Materials, 2024,51(1): 119-123.

[59] WU J H, XU T, CHU H Q, et al. Study on Synergistic Effect of Xanthan Gum and Sodium Methylsiliconate on Mechanical Strength and Water Stability of Phosphogypsum Road-Based Materials[J]. Materials,2023,16(20): 6766.

[60] 王天新,王顺花,石宗利.磷石膏、脱硫石膏和氟石膏制备高强耐水石膏基复合轻质墙材[J].墙材革新与建筑节能,2008(12):38-40.
WANG T X, WANG S H, SHI Z L. Preparation of high-strength water-resistant gypsum-based composite lightweight wall materials from phosphogypsum, desulfurization gypsum and fluorogypsum[J]. Wall Materials Innovation & Energy Saving in Buildings,2008(12):38-40.

[61] 王思骅,汤骐,王锦,等.磷石膏抹灰技术在实际工程中的应用及效益分析[J].四川水泥,2025(2):16-18.
WANG S H, TANG Q, WANG J, et al. Application and benefit analysis of phosphogypsum plastering technology in actual projects[J]. Sichuan Cement,2025(2):16-18.

[62] 王前进,阮运春,颜鹏,等.磷石膏基半水石膏制备无砂自流平砂浆研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(5):94-100.
WANG Q J, RUAN Y C, YAN P, et al. Study on sand free self-leveling mortar preparation from phosphogypsum based hemihydrate gypsum [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(5):94-100.

[63] 杜勇,彭家惠,江丽珍,等.建筑磷石膏腻子的配制及性能[J].新型建筑材料,2011,38(7):48-51.
DU Y, PENG J H, JIANG L Z, et al. Preparation for putty of phosphogypsum and its performance[J]. New Building Materials, 2011,38(7):48-51.

[64] 汪巧玲.磷石膏在矿坑生态修复中的应用研究[J].绿色科技,2025,27(12):159-164,192.
WANG Q L. Research on the Application of Phosphogypsum in Ecological Restoration of Mines[J]. Journal of Green Science and Technology,2025,27(12):159-164,192.

[65] 杨洪全,刘正雄,孙贵礼,等.路基用改性磷石膏复合材料性能研究[J].粉煤灰综合利用,2025,39(4):46-50.
YANG H Q,LIU Z X,SUN G L,et al. Research on Performance of Modified Phosphogypsum Composite Materials for Roadbed [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization,2025,39(4):46-50.

[66] 杨悦舒,杨磊,杨奇,等.粉煤灰协同磷石膏对砂性植被混凝土理化性质与植物生长的影响研究[J/OL]. 材料导报. https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250925.0935.002.
YANG Y S, YANG L, YANG Q, et al. Effects of fly ash and phosphogypsum on physical and chemical properties and plant growth of sandy vegetation concrete [J/OL]. Materials Reports. https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250925.0935.002.

[67] 李剑秋,李子军,王佳才,等. 半水磷石膏充填材料在某露天采坑充填治理中的应用[J]. 现代矿业,2021,37(9): 250-255.
LI J Q, LI Z J, WANG J C, et al. Application of Hemihydrate Phosphogypsum Filling Material in Filling Treatment of an Open-pit Mine[J]. Modern Mining,2021,37(9): 250-255.

[68] 昆明市西山区人民政府.昆明市生态环境局西山分局关于海口工业园区(街道)云龙磷矿矿区修复治理项目环境影响报告表批复的公告[EB/OL]. (2022-01-10)[2025-03-17]. http://www.kmxs.gov.cn/c/2022-01-10/5713067.shtml.

[69] 王梦瑜,涂新悦,王百年,等. 以磷石膏为原料的CO_2矿化技术[J]. 中国水泥,2024(5): 46-49.
WANG M Y, TU X Y, WANG B N, et al. CO_2 mineralization technology using phosphogypsum as raw material [J]. China Cement,2024(5): 46-49.

[70] WU S, YAO Y G, YAO X L, et al. Co-preparation of calcium sulfoaluminate cement and sulfuric acid through mass utilization of industrial by-product gypsum [J]. Journal of Cleaner Production,2020,265: 121801.

[71] LIAO Y, TAN Q Y, YANG S Q, et al. High Value Recycle of Waste Cross-Linking Polyethylene with the Contribution of Phosphogypsum to Prepare Composites [J]. Waste and Biomass Valorization,2023,14(11): 3909-3921.