磷石膏高值化利用途径研究现状

孙晓堃[1]，张　欢[1]，唐　正[1]，黄　晓[2,3]，张华丽[2,3]，马晓娟[4]

（1. 建筑材料工业技术情报研究所，北京　100024；2. 武汉工程大学 化学与环境工程学院，湖北 武汉　430205；
3. 磷矿及其共伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室，湖北 武汉　430205；
4. 建筑材料工业技术监督研究中心，北京　100024）

［**摘　要**］当前，磷石膏在土壤改良、道路工程及充填回填等领域的工程应用正大规模开展，虽显著提升了其综合利用率，但由于产品附加值低，短期内经济性不足，因此探索高附加值、高品质的利用途径对实现磷石膏的可持续利用至关重要。系统分析磷石膏高值化利用途径的研究现状，重点调研利用磷石膏制备α-半水石膏、Ⅱ型无水石膏、石膏晶须、3D打印石膏及土壤调理剂/肥料等关键工艺技术；同时，结合实例剖析相应高值化产品的实际应用现状。最后，展望未来磷石膏高值化利用技术的发展趋势，旨在推动磷石膏向高端化应用领域迈进。

［**关键词**］磷石膏；高值化；研究现状；应用途径

［**中图分类号**］TQ177.3　　［**文献标志码**］A　　［**文章编号**］2097-4566（2026）01-0094-08

Research status of high-value utilization approaches for phosphogypsum

SUN Xiaokun[1], ZHANG Huan[1], TANG Zheng[1], HUANG Xiao[2,3], ZHANG Huali[2,3], MA Xiaojuan[4]

（1. *Institute of Technical Information for Building Materials Industry, Beijing* 100024, *China*; 2. *School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan* 430205, *China*; 3. *State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources, Wuhan* 430205, *China*; 4. *Technical Supervision & Research Center for Building Materials Industry, Beijing* 100024, *China*）

Abstract: At present, the engineering applications of phosphogypsum in soil improvement, road engineering, filling and backfilling and other fields are being carried out on a large scale. Although the comprehensive utilization rate has been significantly improved, due to the low added value of products, the economy is insufficient in the short term. Therefore, exploring high-value and high-quality utilization approaches is crucial to realize the sustainable utilization of phosphogypsum. The research status of high-value utilization approaches of phosphogypsum is analyzed focusing on investigating the key process technologies for preparing α-hemihydrate gypsum, type Ⅱ anhydrous gypsum, gypsum whisker, 3D printing gypsum and soil conditioners/fertilizers from phosphogypsum; At the same time, combined with examples, the practical application status of the corresponding high-value products is analyzed. Finally, the development trend of high-value utilization technology of phosphogypsum in the future is prospected, aiming to promote the phosphogypsum to the high-end application field.

Key words: phosphogypsum; high-value; research status; application approaches

磷石膏是以磷矿石为原料，用硫酸分解磷矿湿法萃取磷酸生产过程中产生的工业废渣。调研结果显示，目前世界磷石膏堆存量已高达60亿t，且每年新增1.5亿t[1]。我国是世界第一磷肥生产国，磷石膏历史堆存量大，根据中国磷复肥工业协会统计，2023年我国磷石膏的产生量约为8 100万t，同比增加5.2%，综合利用量约为4 500万t，同比增加16.0%，综合利用率达到了55.6%，同比增长了5.2%，呈现出良好的应用态势[2]。2021—2023年我国磷肥产量和磷石膏的产生及利用情况见表1。

收稿日期：2025-07-02

作者简介：孙晓堃（1997—　），男，满族，河北承德人，硕士，助理工程师，研究方向为固废及综合利用。

通信作者：张华丽（1982—　），博士，教授，研究方向为磷固废无害化处理及资源化利用。

基金项目：湖北省自然科学基金青年项目（2024AFB448）

表1　2021—2023年我国磷肥产量和磷石膏的产生及利用情况[3]

Table 1　Output of phosphate fertilizers and generation and utilization of phosphogypsum in China form 2021 to 2023

年份	磷肥		磷石膏					
	总产量(P_2O_5)/万t	同比/%	产生量/万t	同比/%	利用量/万t	同比/%	利用率/%	同比/%
2023	1 615.1	6.1	8 100	5.2	4 500	16.0	55.56	5.16
2022	1 522.4	−9.6	7 700	−3.8	3 880	6.3	50.40	4.77
2021	1 684.4		8 000		3 650		45.63	

目前磷石膏综合利用途径以水泥缓凝剂、石膏建材（纸面石膏板、石膏砌块、石膏砖、石膏基自流平、石膏粉等）、筑路、生态修复、矿坑充填等领域为主，但随着对磷石膏认识的不断深化，综合利用技术不断创新，磷石膏在高值化应用领域逐步取得突破和进展，如磷石膏高端建材产品、高分子充填材料、土壤肥料和改良剂等领域也实现了跨界应用。本文详细调研了国内外磷石膏高值化应用途径，阐述了其研究进展，分析了当前磷石膏的主要特性及无害化预处理技术，对无害化改性后的磷石膏制备的高端建材、高分子充填材料等高端领域进行研究和分析，为磷石膏高值化、高质化利用方向提供可参考的技术路线，以积极推动磷石膏“以废为宝”的产业化进程。

1　磷石膏特性及预处理技术

1.1　磷石膏特性

磷石膏一般呈灰色、浅灰白色、黄白色或黑色等，通常以固体粉末状形式存在，呈酸性，其晶体形状有针状体、单分散板状体、多晶核晶体、密实晶体4种形态，以板状晶体为主（如图1所示），粒径分布范围通常在5～150 μm[4]。目前，湿法磷酸生产工艺存在半水法、二水法、半水–二水法、二水–半水法多种技术路线，不同生产工艺会导致磷石膏呈现出二水硫酸钙（$CaSO_4·2H_2O$）、半水硫酸钙（$CaSO_4·1/2H_2O$）等不同的结晶形态[5]。磷石膏化学成分复杂，其主要的成分为CaO和SO_3，还有少量的Al_2O_3、SiO_2、P_2O_5和Fe_2O_3等[6]。从物相组成来看，磷石膏以二水硫酸钙为主要成分，伴有少量的共晶磷（$CaHPO_4·2H_2O$）和SiO_2[7]。另外，部分磷石膏中还伴生有未完全反应的难溶磷（$Ca_3(PO_4)_2$）、氟化物（$CaSiF_6$、CaF_2）、酸不溶物及有机杂质等组分[8]。

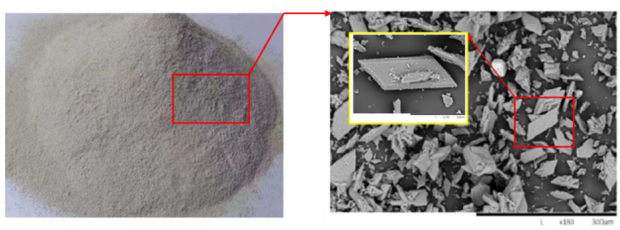


图1　磷石膏外观及晶体形态[4]

Fig. 1　Appearance and crystal morphology of phosphogypsum

1.2　磷石膏危害及预处理技术

未经预处理的磷石膏含有P、F、有机物、重金属、酸不溶物及放射性元素[9]，其长期堆存会导致土壤盐碱化[10]、水体富营养化[11]、土质板结[12]及生态链污染[13]，并通过建材应用等途径产生二次危害[14]。随着《推进磷资源高效高值利用实施方案》等政策文件的出台，明确要求新建磷石膏无害化处理率达100%、综合利用率达65%，进一步推动其从“生态包袱”向“绿色财富”转变。在预处理技术方面，传统物理、化学、热处理及生物法存在共晶磷等杂质去除不彻底的局限（见表2）。当前研究通过多技术耦合实现突破，李兵等[15]采用硫酸溶解–有机溶剂萃取联用工艺获得纯度≥99%、白度≥90%的无水硫酸钙；李展等[16]通过55 ℃酸浸去除98.95%总磷和91.07%总氟；ZHANG等[17]引入TDBAC表面活性剂实现石英高效浮选；方官涛等[18]采用氯化铵辅助煅烧使磷石膏白度从26.8%提升至87.12%；代典等[19]开发浮选–酸浸–煅烧多级工艺使硅、铁去除率分别达70%和89%，白度超95%；赵红涛等[20]在酸浸中引入磷酸三丁酯增效剂，产物无水硫酸钙纯度超99%，白度达92%。这些创新方法通过工艺协同、添加剂优化等手段，显著提升了杂质脱除率和能效，为磷石膏高

表2　磷石膏常用除杂方法对比[21-23]

Table 2　Comparison of commonly used impurity removal methods for phosphogypsum

方法	除杂方式	去除对象	缺点
物理法	水洗、浮选、球磨+筛分、陈化	可溶性杂质、有机质、重金属	工艺复杂，一次投资成本高，无法去除共晶磷，易造成二次污染
化学法	石灰中和、酸浸	微溶、难溶杂质	不同地区、批次磷石膏需要预均化处理，成本高
热处理	闪烧	有机物、HF、共晶磷	能耗高、可溶性杂质去除有限，酸性杂质会对设备腐蚀
生物法	硫细菌氧化还原	硫酸根离子	利用率低、反应过程复杂

值化利用奠定了原料基础。

2 磷石膏高值化利用途径

2.1 高端建材产品

α-半水石膏是二水硫酸钙在饱和水蒸气介质或液态水溶液中，在一定温度、压力或转晶剂条件下得到的以α型半水硫酸钙为主要晶体形态的粉状胶凝材料[24]。近年来，用磷石膏制备高附加值高强石膏粉（α-半水石膏）的研究和应用炙手可热，这不仅解决了环保问题和提高了应用价值，还为建材、医疗、工业等领域提供了优质原料。

陈勇等[25]研究了预处理技术对磷石膏制备α-半水石膏的影响，发现通过碱处理的方式，能够获得短柱状的α-半水石膏晶体，但碱性过高会对α-半水石膏水化后的力学性能有所影响；王禄嵩[26]以磷石膏为原料，采用常压盐溶液法，通过控制复配溶液中盐介质的比例，降低反应物中Na杂质的含量，从而进一步提高α-半水石膏硬化体的力学性能，并抑制了硬化体泛霜现象；FENG等[27]研究了丁二酸对α-半水石膏晶体的影响，认为丁二酸通过改变α-半水石膏晶体的比表面能，抑制了晶体c轴方向的生长；冯焱等[28]采用微波辅助法制备α-半水石膏，发现在保持反应时间为90 min的条件下，丁二酸添加量0.02%时转化率最高（96%），过量则降低；在100 ℃、2%丁二酸条件下可获得短柱状晶体（长径比1.5）；MI等[29]研究了马来酸对α-半水石膏晶体生长行为的调控机制，结果表明，马来酸分子中的羧酸基团能够与α-半水石膏晶体（111）晶面上的钙离子（Ca^{2+}）发生特异性络合作用，这种选择性吸附显著改变了α-半水石膏晶体（111）晶面的表面自由能，从而有效抑制了该晶面的生长速率。

我国α型高强石膏主要应用在陶瓷模具、精密铸造模具、GRG（玻璃纤维增强石膏）构件及平板、工艺美术品、齿科及医用等产品和领域[30]。随着生活水平不断提高，人们对于居住环境要求逐渐提升，当前，石膏基自流平砂浆、石膏板、石膏砌块等建材产品也逐步开始使用高强石膏粉，α-半水石膏作为其主要原料具有十分广阔的应用场景。张哲睿等[31]以磷石膏基α型高强石膏为原料，经粉磨7 min以及添加质量分数0.05%的石膏缓凝剂改性制得的陶瓷模具石膏粉各项指标能够达到一类品要求；再经添加质量分数0.06%的羟丙基甲基纤维素醚对其进行增稠改性，可将产品吸水率优化至24%以上，达到陶瓷模具石膏粉二类品指标要求。葛真[32]通过调研发现以高强石膏粉制备的GRG材料具有良好的吸声效果，能够减少加工时长，通常表现为40 min可以脱模，4 h之内可以完全干燥，安装方便简洁，拼接处不留缝隙，造型美观，适用于大剧院、写字楼、音乐厅等空间设计中，目前在多个城市的大剧院中应用良好；张振环等[33]以磷石膏基α-半水石膏为主要原料，通过掺加一定比例的水、缓凝剂、乳胶粉、减水剂、保水剂和消泡剂，制备出了2 h抗折强度为4.8 MPa、抗压强度为13.6 MPa，绝干抗折强度为9.4 MPa、抗压强度为36.5 MPa的石膏基自流平砂浆。中盐安徽红四方新型建材科技有限公司建设了高强石膏砌块生产线，石膏砌块年产量56万m^3，每年可综合利用磷石膏140万t[34]。云南磷化集团有限公司建设了一条20万t/a α型高强石膏生产线，拥有年产石膏砂浆140万t、石膏条板360万m^2、石膏砌块35万m^2、石膏自流平砂浆20万t的能力[35]。

2.2 高分子充填材料

磷石膏经高温煅烧或化学处理后完全脱水的产物为Ⅱ型无水石膏（又称硬石膏），属于不溶性无水硫酸钙，与半水石膏相比，其晶体结构更稳定，水化活性较低，需通过激发剂活化才能发挥胶凝性能。研究发现，经激发后的Ⅱ型无水石膏水化后，强度明显高于普通建筑石膏产制品，具有强度高、耐磨性好、耐水性好等优点[36]。毕强[37]探究磷Ⅱ型无水石膏最佳制备工艺，并对其进行激发改性。发现最优制备工艺条件为煅烧温度800 ℃、煅烧时间2 h、比表面积560.8 m^2/kg。此工艺条件下制备的Ⅱ型无水石膏w($CaSO_4$)为70.51%，3 d和28 d抗压强度分别为15.42、28.24 MPa，并且在硫酸盐激发剂中掺量为2.0%的钾明矾的激发效果最佳。顿磊等[38]较深入地研究探索了硫酸盐类、非硫酸盐类、复合激发剂及激发剂掺量对Ⅱ型无水石膏胶凝活性的激发效果，研究表明硫酸盐类（如K_2SO_4、Na_2SO_4，最佳掺量1%）对Ⅱ型无水石膏的激发效果最优，能显著提升水化率和强度；非硫酸盐中草酸钠（掺量2%）效果较好；复合激发剂需优化配比，不同激发剂对强度影响差异显著。王锦涛[4]研究发现，在无激发剂时，500 ℃煅烧得到的Ⅱ型无水石膏力学性能最好，28 d抗折强度、抗压强度分别为4.29、18.89 MPa；在添加1%Na_2SO_4+10%石灰复合激发剂后，750 ℃煅烧得到的Ⅱ型无水石膏强度最高，28 d抗压强度达到24.8 MPa。

无水石膏因其良好的热稳定性、化学稳定性和

高机械强度，经超声改性、有机改性及聚合物接枝改性等技术手段可制备高分子充填材料，用以替代一定量的碳酸钙用于聚合材料（一次性制品、管材、膜袋、包装箱等）的填料[39]。LIU等[40]将磷石膏在600 ℃煅烧4 h制得无水石膏，经NaOH活化及KH570/TCA–L38/SA表面改性后作为PP（聚丙烯）填料。改性后复合材料力学性能显著提升，其中SA改性效果最佳，拉伸、弯曲、冲击强度分别提高12.56%、7.15%和16.40%，表现出良好的综合力学性能。SUN等[41]将磷石膏在500 ℃煅烧2 h制得无水石膏，经2%硬脂酸钙改性后与PP/HDPE复合，改性后材料热稳定性提高且质量轻，其中含30%无水石膏的HDPE复合材料杨氏模量提升46%，拉伸强度提高7%，含15%无水石膏的PP复合材料冲击强度显著增加66%。目前，磷石膏制备Ⅱ型无水石膏已从实验室研究迈向工业化应用，并在塑料领域展现出良好的经济与环境效益。湖北一夫金楚新材料有限公司建设了10万t/aⅡ型无水石膏示范项目，产品用于塑料填充和自流平砂浆，自投产以来订单量已达5万t，预计年产值将达6 000万元；贵州磷化（集团）有限责任公司利用30万t/a无水石膏生产线，将磷石膏经高温煅烧、研磨及活化改性后制成包装箱材料，成功替代传统碳酸钙填料。该产品具有优异耐水性、耐磨性及装饰性，已出口澳大利亚布里斯班、墨尔本等地，累计交付12万个包装箱（9个集装箱），实现了磷石膏在包装材料领域的创新应用，为磷石膏资源化提供了商业化示范[42]。

2.3　硫酸钙晶须

磷石膏经水热法、常压酸化法、常压盐溶液法、蒸压法等技术手段制备硫酸钙晶须是实现磷石膏高值化利用的途径之一。硫酸钙晶须是一种纤维状或针状单晶体，通常可分为二水硫酸钙晶须、半水硫酸钙晶须、无水硫酸钙晶须，其具有强度高、杂质含量低、热稳定性好、耐腐蚀性强、无毒无害等优点[43]。用磷石膏替代天然石膏制备硫酸钙晶须可以避免开采对环境的破坏以及降低成本，具有显著的经济和社会效益。吴开振等[44]采用盐酸热析法提纯磷石膏并制备二水硫酸钙晶须，结合分子动力学模拟揭示了晶须生长机制，在80 ℃、1.5 h、4 mol/L盐酸的优化条件下，二水硫酸钙质量分数由82.50%提升至99.80%，杂质P_2O_5、SiO_2质量分数分别降至0.03%、0.02%，氟几乎完全去除，成功制得高长径比晶须产品。江山竹等[45]认为磷石膏制备二水硫酸钙晶须的最佳工艺参数为反应温度80 ℃、盐酸浓度2.5 mol/L，并发现pH是影响溶剂溶解能力的关键因素，通过pH调控可实现盐酸溶液的循环利用。杨红艳等[46]创新性地采用晶种诱导法优化磷石膏制备半水硫酸钙晶须的工艺。通过单因素实验确定最佳条件为1% $CaSO_4·2H_2O$晶种、V(丙三醇)/V(水）=1、5%磷石膏，在此条件下制得的晶须平均直径0.65 μm，长径比达62.15，较未加晶种样品提升60%，且尺寸均一性显著改善，晶种有效调控了晶体生长取向，实现了常压下高长径比晶须的可控制备。张典[47]采用蒸压法制备半水硫酸钙晶须，研究了蒸压时间、pH值、不同杂质磷石膏、有无转晶剂等条件的影响，认为最佳制备工艺为蒸压时间3 h、蒸压温度150 ℃、平均粒径0.30 mm和水固比5∶1，在此实验条件下制得的半水硫酸钙晶须的平均长度为42.2 μm，平均长径比为34.32，并且不同羧基转晶剂吸附在半水硫酸钙晶须沿c轴方向晶面的作用与羧基数量具有正相关性。

目前硫酸钙晶须在复合材料中的应用主要包括作为中等强度的填充剂（补强增韧陶瓷复合材料）；改善石膏板性能、用作造纸原料、作为塑料和橡胶的增强剂或功能性填料、用于摩擦材料、涂料和油漆的生产等[43]。李钰珂[48]采用0.1%磷酸制备的改性晶须（硬脂酸钠处理）作为造纸填料，在50%替代率下，所得纸张抗张指数达20.25 N·m/g，最大应力为9.85 MPa，虽较天然石膏分别降低18.26 N·m/g和8.69 MPa，但仍展现出良好的增强效果。罗晓婉[49]将表面改性磷石膏晶须与SBS（苯乙烯–丁二烯–苯乙烯嵌段共聚物）复配用于沥青改性。通过没食子酸—二乙烯三胺共沉积法对晶须进行表面处理，显著改善了无机晶须与有机沥青的界面相容性。6%掺量的改性晶须/SBS复合沥青性能最优，复数模量、车辙因子等高温流变指标显著提升，相位角降低，使沥青混合料的高温抗变形能力明显增强。改性晶须复合体系较未改性样品表现出更优异的蠕变恢复性能和温度稳定性。单春燕等[50]采用超声改性磷石膏晶须（PGW）并通过熔融共混制备PGW/PP复合材料，结果表明超声处理使PGW粒径减小51.4%，长度和直径分别降低73.4%和33.3%，显著提升了PGW诱导PP的β晶异相成核能力，β晶占比增加45.5%，复合材料冲击强度大幅度提高，超声改性在不改变PGW化学组成的前提下通过物理结构调控有效改善了复合材料

性能。

2.4 3D打印石膏

3D打印石膏具有精度高、成本低、易着色、表面细腻、安全环保等优势，在建筑、医疗、艺术、工业等多个领域展现出广泛的应用前景。浆体3D打印工艺适用于多种建筑材料，将磷石膏制备成适用于浆体3D打印工艺的磷石膏基3D打印材料，能够开拓磷石膏高值化利用途径，拓宽建筑3D打印胶凝材料的可选择范围。邓涛[51]通过蒸汽动能磨制备微纳米半水石膏粉体，优化了磷石膏制备高强石膏的工艺，结果表明，添加5%微纳米半水石膏可显著降低硬化体孔隙率，抑制喉道延伸，使3D打印试件结构更致密、成型更精确，性能优于市售石膏产品。黄彦敏等[52]研究了缓凝剂和增塑剂对磷石膏3D打印材料的作用机制，发现蛋白类缓凝剂可有效延长流动度稳定期（优于多聚磷酸盐），0.02%掺量下配合0.60% HPMC（羟丙基甲基纤维素）可使打印构件体积变形率降至0.09%。HPMC能显著提高浆体表观黏度和屈服应力，改善打印适应性，但会轻微降低最终强度；SOLAMAN[53]通过实验验证了在半水石膏中预混少量二水石膏可促进成核并加速水化，该原理适用于3D打印工艺。研究同时测试了不同配比的石膏–硅砂复合材料，证实该改性方法能有效优化打印材料的凝结特性和力学性能，为石膏基3D打印材料开发提供了新思路。肖世玉等[54]研究了微硅粉及缓凝剂对磷石膏基3D打印材料性能的影响，测试结果显示4%微硅粉掺量可优化材料可挤出性（流动度176 mm，高度保留率88.7%）并保持较高强度，GR200缓凝剂（掺量0.15%～0.20%）在延长可打印时间（较200 P、SG12X石膏缓凝剂延长50%以上）的同时强度损失最小（<5%），是最佳缓凝剂选择，其配合比设计很好地实现了打印性能与力学性能的平衡。王章琼等[55]通过多因素试验揭示了磷石膏基水泥胶凝材料3D打印性能的关键影响因素，发现生石灰主要影响早期抗折强度发展（3 d强度提升35%），而磷石膏和水泥分别影响后期抗压强度（28 d强度差异达42%）及流动度(跳桌流动度变化范围165～210 mm)，优化配合比可实现凝结时间（初凝时间60～90 min）、挤出率（>95%）与建造率（>85%）的平衡，其中水泥掺量对一次性打印长度影响最大（R^2=0.87）。马发仁等[56]采用石膏基料、黏结剂、促凝剂、分散剂及其他粉末助剂等研制了一种3D打印用石膏粉料，得出了最佳的改性工艺及工艺配比，并在工艺品和铸造工艺中进行了试用，打印效果良好。

2.5 土壤肥料

磷石膏含有丰富的钙、硫及少量磷、硅、铁等中微量元素，通过中和处理、复合造粒等工艺可转化为改良型土壤肥料，如硫酸铵、硫酸钾、硅钙钾镁肥、复合肥料等[57]，能够增加土壤中的有利养分、调节土壤酸碱度以及增加土壤的渗透性。磷石膏通过肥料高值化利用可有效缓解堆存带来的环境压力，减少土地占用和地下水污染风险，符合“无废城市”建设理念。目前利用磷石膏制硫酸铵的工艺技术比较成熟，且操作条件温和，易于反应进行，其原理是利用磷石膏与碳酸铵反应生成硫酸铵，副产碳酸钙[58]。解田等[59]对磷石膏复分解制硫酸铵的工艺进行了研究，确定最佳条件为反应时间100 min、温度45℃、转速150 r/min、$n(CO_3^{2-})/n(SO_4^{2-})$=1.15、液固质量比2.9、加料速度36 g/min，该工艺下SO_4^{2-}转化率达98.98%。张天毅等[60]研究了磷石膏粒度、物料配比、反应温度和反应时间对磷石膏制硫酸铵联产碳酸钙工艺转化率的影响，确定最佳参数为磷石膏粒度80目（180 μm）、m(磷石膏)∶m(碳酸铵)=550∶270、反应温度65～70 ℃、时间2.5～3.0 h。在此条件下磷石膏转化率>96%，所得碳酸钙产品白度>90%。硫酸钾是一种重要的无氯钾肥，目前磷石膏制硫酸钾可以分为一步法和两步法。ABU–EISHAH等[61]研究了磷石膏与氯化钾制备硫酸钾的新工艺，在常温常压下，采用氨水–异丙醇混合溶液（33% NH_3+7%异丙醇），控制m(氨水)/m(磷石膏)=4.32时，硫酸钾产率可达97.2%。硅钙钾镁肥是一种缓释型多功能肥料，能在弱酸性环境中持续释放钾、钙、镁及硅等营养元素，兼具改良碱性土壤的功效[62]。陆定会[63]利用磷石膏与钾长石在氮气气氛中煅烧制备硅钙钾镁肥，确定最佳工艺条件为1 150 ℃煅烧25 min，m(焦炭)/m(磷石膏)=0.07，m(钾长石)/m(磷石膏)=0.43，此时磷石膏分解率达99.4%，有效成分含量符合肥料标准；添加剂筛选证实Al_2O_3、SiO_2、K_2CO_3均可使磷石膏分解率>99%。早在2012年，中石化南京工程公司与四川大学承担了国家科技支撑计划《低浓度尾气二氧化碳矿化磷石膏制硫酸铵和碳酸钙技术》，实现CO_2减排与固废处理。2015年该技术升级为工业示范装置，成功联产硫基复合肥，形成“碳减排–固废利用–肥料生产”的绿色循环模式，为磷化工行业低碳转型提供示范。贵州、

云南等磷矿产区已建立规模化生产线，金正大生态工程集团股份有限公司在贵州瓮安建成全球最大磷石膏制硫酸联产水泥/肥料装置，年消纳磷石膏60万t，该技术产生的硅钙钾镁肥，用于酸性土壤改良，减少石灰石开采，CO_2排放降低30.9%。通过开发磷石膏-生物炭等新型复合肥料，将进一步拓展其在生态农业中的应用空间，以推动绿色固废和农业双重发展。

3　结语

磷石膏高值化利用是推动磷化工行业绿色转型和长效发展的关键路径。近年来，磷石膏的综合利用已由传统建材、路基应用拓展至新材料、化工、环保和农业等多个领域之中。当前，磷石膏高值化利用途径主要有：（1）通过蒸压法或者化学转化法制备α-半水石膏，广泛应用在建筑、铸造、医用等领域，用于制备陶瓷模具、GRG、石膏模具、工艺美术品、齿科石膏等产品；（2）利用高温煅烧、常压酸化、加压水热法制备Ⅱ型无水石膏，进一步通过有机改性可制备高分子充填材料，可替代碳酸钙用于管材、膜袋、包装箱等制品；（3）提纯制备硫酸钙晶须用于塑料、橡胶增强填料，或通过改性提升其在沥青、造纸等领域的相容性；（4）磷石膏制备3D打印胶凝材料较传统的胶凝材料具有显著的优势，应用范围广泛；（5）磷石膏通过复分解反应生产硫酸铵、硫酸钾等化肥，低温分解回收硫资源联产碳酸钙以及制备硅钙钾镁肥，可用于提升土壤中缺乏的营养价值，改良酸性土壤等。

尽管工艺技术进步显著，磷石膏高值化利用仍面临杂质干扰、能耗偏高及市场接受度不足等挑战。未来，磷石膏高值化发展方向更应该聚焦于工艺优化、产品升级以及加强政策驱动等。如：（1）开发低温节能的转化技术，加强杂质协同固化；（2）进一步拓展高品质、高附加值的产品研发和应用，提升产品研发到应用的转化效率；（3）以国家政策为导向，强化行业统一标准制度的制定和执行，实现产业化统一发展。

［参考文献］

［1］ 邢安安，苗俊艳，刘欣雨，等.磷石膏应用现状和热点趋势的文献计量学分析[J].应用化工，2025，54(2)：506-515，526.
XING A A，MIAO J Y，LIU X Y，et al. Bibliometric analysis of the application status and hot trends of phosphogypsum [J]. Applied Chemical Industry，2025，54(2)：506-515，526.

［2］ 崔荣政，王臣，修学峰.2023年我国磷石膏综合利用情况及产业发展现状分析[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(11)：1-6.
CUI R Z，WANG C，XIU X F. Analysis on comprehensive utilization and industrial development status of phosphogypsum in China in 2023 [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(11)：1-6.

［3］ 胡敏.我国磷化工产业发展现状及趋势[J].生态产业科学与磷氟工程，2025，40(1)：1-7.
HU M. Development status and trends of phosphorus chemical industry in China [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2025，40(1)：1-7.

［4］ 王锦涛.磷石膏制备Ⅱ型无水石膏及应用研究[D].绵阳：西南科技大学，2023.

［5］ 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.

［6］ SUN T，LI W M，XU F，et al. A new eco-friendly concrete made of high content phosphogypsum based aggregates and binder：Mechanical properties and environmental benefits [J].Journal of Cleaner Production，2023，400：136555.

［7］ 赵玲.磷石膏中磷氟赋存状态及无害化处理研究[D].南昌：江西农业大学，2024.

［8］ XINGN J C，QIU J P，SONG Y Y，et al. Synergistic removal of phosphorus and fluorine impurities in phosphogypsum by enzyme-induced modified microbially induced carbonate precipitation method [J]. Journal of Environmental Management，2022，324：116300.

［9］ 李冰雁，李晨，游晨，等.磷石膏堆场区域水环境中主要污染物分布特征及其风险评价[J].化工环保，2024，44(2)：279-285.
LI B Y，LI C，YOU C，et al. Distribution characteristics and risk assessment of main pollutants in regional water environment of phosphogypsum yard [J]. Environmental Protection of Chemical Industry，2024，44(2)：279-285.

［10］ WANG K Y，ONODERA S，SAITO M，et al. Assessment of long-term phosphorus budget changes influenced by anthropogenic factors in a coastal catchment of Osaka Bay [J]. Science of the Total Environment，2022，843：156833.

［11］ LV X F，XIANG L. The generation process，impurity removal and high-value utilization of phosphogypsum material [J]. Nanomaterials，2022，12(17)：3021.

［12］ OUIKHALFAN M，LAKBITA O，DELHALI A，et al. Toward net-zero emission fertilizers industry：greenhouse gas emission analyses and decarbonization solutions [J]. Energy & Fuels，2022，36(8)：4198-4223.

［13］ 桑安，曹俊雅，张莉昕，等.磷石膏固废资源化利用技术及应用前景[J].现代化工，2025，45(1)：34-41.
SANG A，CAO J Y，ZHANG L X，et al. Phosphogypsum solid waste reutilization technology and application prospects [J]. Modern Chemical Industry，2025，45(1)：34-41.

［14］ 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.

[15] 李兵,包炜军,郑义文,等.磷石膏净化预处理技术[J].磷肥与复肥,2018,33(3):28-31.
LI B, BAO W J, ZHENG Y W, et al. Pretreatment technology for phosphogypsum purification[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018,33(3):28-31.

[16] 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.

[17] ZHANG H, CHAI W C, CAO Y J. Flotation separation of quartz from gypsum using benzyl quaternary ammonium salt as collector [J]. Applied Surface Science, 2022, 576(PB): 151834.

[18] 方官涛,敖先权,刘境,等.磷石膏煅烧过程中添加剂对其杂质和白度影响[J].非金属矿,2019,42(4):10-12.
FANG G T, AO X Q, LIU J, et al. Effect of Additives on Impurities and Whiteness of Phosphogypsum during Calcination [J]. Non-Metallic Mines, 2019,42(4):10-12.

[19] 代典,余学军,潘志权.浮选-化学法联用处理磷石膏制备高纯石膏[J].非金属矿,2020,43(1):44-48.
DAI D, YU X J, PAN Z Q. Flotation-Chemical Method for Treating High-Purity Gypsum with Phosphogypsum[J]. Non-Metallic Mines, 2020,43(1):44-48.

[20] 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.

[21] 宋小霞,唐绍林,季强,等.磷石膏杂质的处理方法研究[J].中国环保产业,2018(10):68-70.
SONG X X, TANG S L, JI Q, et al. Research Progress on Treatment of Phosphogypsum Gypsum Impurities[J]. China Environmental Protection Industry, 2018(10):68-70.

[22] WU F, REN Y, QU G, et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2022,313:114957.

[23] 邓浩.热处理过程磷石膏的相变行为和理化性质研究[D].贵阳:贵州大学,2020.

[24] 陈星宇,林志伟,郭荣鑫,等.以磷石膏为原料在反相微乳液体系中制备α型半水石膏及晶体调控[J].硅酸盐通报,2020,39(11):3542-3548.
CHEN X Y, LIN Z W, GUO R X, et al. Preparation of α-Hemihydrate Gypsum and Crystal Regulation with Phosphogypsum as Raw Material in Reverse Microemulsion System[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(11):3542-3548.

[25] 陈勇,张欢,李楠,等.预处理对磷石膏制备α-半水石膏的影响[J].广州化工,2024,52(19):65-67.
CHEN Y, ZHANG H, LI N, et al. Effect of Pretreatment on Preparation of α-Hemihydrate Gypsum from Phosphogypsum[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024,52(19):65-67.

[26] 王禄嵩.钠盐对磷石膏物相重构的影响及控制研究[D].贵阳:贵州大学,2024.

[27] FENG Y, GUO R X, LIN Z W. Effect of aluminum sulfate and succinic acid on the growth law of α-calcium sulfate hemihydrate under microwave irradiation[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021:6630638.

[28] 冯焱,张绍奇,林志伟,等.微波辐照下丁二酸对磷石膏制备半水石膏的影响[J].硅酸盐通报,2020,39(11):3535-3541,3556.
FENG Y, ZHANG S Q, LIN Z W, et al. Effect of Succinic Acid on Preparation of Hemihydrate Gypsum from Phosphogypsum under Microwave Irradiation[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020,39(11):3535-3541,3556.

[29] MI Y, CHEN D Y, HE Y L, et al. Morphology-controlled preparation of α-calcium sulfate hemihydrate from phosphogypsum by semi-liquid method[J]. Crystal Research and Technology, 2018,53(1):1700162.

[30] 张若青,李盛龙,宋昌辉,等.磷石膏制备高强α-半水石膏及高值化利用研究进展[J].化学与生物工程,2024,41(8):1-8.
ZHANG R Q, LI S L, SONG C H, et al. Research Progress in Preparation and High-Value Utilization of High-Strength α-Hemihydrate Gypsum from Phosphogypsum[J]. Chemistry & Bioengineering, 2024,41(8):1-8.

[31] 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.

[32] 葛真.GRG材料在大剧院建筑中的应用[J].中国建材科技,2019,28(4):22-23.
GE Z. Application of GRG materials in grand theater building[J]. China Building Materials Science & Technology, 2019,28(4):22-23.

[33] 张振环,马航,万邦隆,等.磷石膏基α-高强半水石膏制备自流平材料[J].磷肥与复肥,2021,36(7):25-26.
ZHANG Z H, MA H, WAN B L, et al. Preparation of self Leveling material with phosphogypsum based α-high strength hemihydrate gypsum[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021,36(7):25-26.

[34] 佚名:中盐安徽红四方新型建材科技有限公司蒸压α型高强石膏砌块生产线投产[J].新型建筑材料,2015,42(10):33.

[35] 罗大鹏,雍毅,侯江,等.磷石膏基α-半水石膏的制备及其在绿色建材中的应用[J].磷肥与复肥,2020,35(11):32-36.
LUO D P, YONG Y, HOU J, et al. Preparation on α-hemihydrate gypsum from phosphogypsum and its application in green building materials[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020,35(11):32-36.

[36] 刘德智,陈青果,李楷文,等.磷石膏制备Ⅱ型无水石膏工艺研究[J].化工矿物与加工,2023,52(4):56-62.
LIU D Z, CHEN Q G, LI K W, et al. Study on preparation of Type Ⅱ anhydrous from Phosphogypsum[J]. Industrial Minerals & Processing, 2023,52(4):56-62.

[37] 毕强.磷Ⅱ型无水石膏(AⅡ)制备、活性激发及应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.

[38] 顿磊,李静,蔡云香,等.激发剂种类及掺量对Ⅱ型无水石膏活性的影响[J].河南科学,2024,42(5):646-652.
DUN L, LI J, CAI Y X, et al. Effect of Activator Type and

Dosage on Activity of Type-Ⅱ Anhydrous Gypsum[J]. Henan Science, 2024,42(5):646-652.

[39] 张杰,邹洪涛,毛海立,等.磷石膏改性及其在高分子材料中的应用[J].武汉工程大学学报,2017,39(6):611-615.
ZHANG J, ZOU H T, MAO H L, et al. Modification of Phosphogypsum and Its Application in Polymer Materials[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 611-615.

[40] LIU H, NIE C, LI H, et al. Hydrophobically modified phosphogypsum and its application in polypropylene composites [J]. Construction and Building Materials, 2022,347:128500.

[41] SUN M, SUN Q, ZHANG J, et al. Modified phosphogypsum used as reinforcing material in composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2023,42(3-4):85-94.

[42] 张弘弢,张警.看磷石膏"七十二变"[N].贵州日报,2023-12-15(001).

[43] 何响,阳勇.磷石膏制备硫酸钙晶须的研究现状[J].磷肥与复肥,2023,38(5):29-32.
HE X, YANG Y. Research status of preparation calcium sulfate whisker from phosphogypsum[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023,38(5):29-32.

[44] 吴开振,李瑞,李育彪,等.磷石膏常压制备二水硫酸钙晶须机理研究[J].硅酸盐通报,2024,43(12):4461-4470.
WU K Z, LI R, LI Y B, et al. Mechanism of Preparing Calcium Sulfate Dihydrate Whisker from Phosphogypsum under Atmospheric[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(12):4461-4470.

[45] 江山竹,宋雅琪,李中军,等.磷石膏制备硫酸钙晶须及溶剂循环利用研究[J].磷肥与复肥,2024,39(3):10-12.
JIANG S Z, SONG Y Q, LI Z J, et al. Study on preparation of calcium sulfate whisker from phosphogypsum and solvent recycling[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2024, 39(3): 10-12.

[46] 杨红艳,欧阳俊瑶,夏蝶,等.添加$CaSO_4·2H_2O$为晶种制备磷石膏半水硫酸钙晶须[J].人工晶体学报,2022,51(2):309-315.
YANG H Y, OUYANG J Y, XIA D, et al. Preparation of Hemihydrate Calcium Sulfate Whisker with Phosphogypsum by Adding $CaSO_4·2H_2O$ as Crystal Seed[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2022,51(2):309-315.

[47] 张典.磷石膏蒸压法制备半水硫酸钙晶须研究[D].宜昌:三峡大学,2021.

[48] 李钰珂.高长径比石膏晶须制备及其造纸性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2024.

[49] 罗晓婉.酚-胺共沉积磷石膏晶须/SBS复合改性沥青及混合料高温性能研究[D].南宁:广西大学,2024.

[50] 单春燕,张凯,龙丽娟,等.超声改性磷石膏晶须对PP复合材料结构与性能影响[J].塑料工业,2021,49(6):39-44.
SHAN C Y, ZHANG K, LONG L J, et al. Effect of Ultrasonic Modified Phosphogypsum Whisker on the Structure and Properties of PP Composites[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(6):39-44.

[51] 邓涛.磷石膏制备微纳米高强石膏及其3D打印性能研究[D].绵阳:西南科技大学,2021.

[52] 黄彦敏,毛岩鹏,王旭江,等.高强石膏3D打印浆体材料的制备与性能研究[J].硅酸盐通报,2021,40(6):1979-1986,1996.
HUANG Y M, MAO Y P, WANG X J, et al. Preparation and Properties of a-Hemihydrate Gypsum 3D Printing Slurry Materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(6): 1979-1986,1996.

[53] SOLAMAN B. Pre-Moisturized b-hemihydrate for 3D printed molds[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015(10): 1102-1112.

[54] 肖世玉,彭丙杰,黄小川,等.磷石膏基3D打印材料制备及性能研究[J].新型建筑材料,2024,51(2):73-77.
XIAO S Y, PENG B J, HUANG X C, et al. Preparation and properties of phosphogypsum 3D printing materials[J]. New Building Materials, 2024,51(2):73-77.

[55] 王章琼,徐晓雅,苏亮亮,等.磷石膏基水泥胶凝3D打印材料的制备及性能研究[J].混凝土,2025(1):168-172.
WANG Z Q, XU X Y, SU L L, et al. Preparation and properties of phosphogypsum based cement cementitious 3D Printing Materials[J]. Concrete, 2025(1):168-172.

[56] 马发仁,李天才,王敏,等.3D打印用石膏粉料的研究与应用[J].铸造设备与工艺,2023(6):45-47,51.
MA F R, LI T C, WANG M, et al. Research and Application of Gypsum Powder for 3D Printing[J]. Foundry Equipment and Technology, 2023(6):45-47,51.

[57] WU F H, REN Y C, QU G, et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2022,313:114957.

[58] 吴雨龙.磷石膏化工利用的工艺分析[J].化工技术与开发,2012,41(6):41-44.
WU Y L. Process Analysis for Chemical Utilizing of Phosphogypsum [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2012,41(6):41-44.

[59] 解田,刘佳,李白玉,等.磷石膏复分解制硫酸铵的工艺研究[J].硫磷设计与粉体工程,2009(4):4-8,51.
XIE T, LIU J, LI B Y, et al. Technical Study of Preparation of Ammonium Sulfate through Double Decomposition of Phosphogypsum[J]. Sulfur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2009(4):4-8,51.

[60] 张天毅,胡宏,何兵兵,等.磷石膏制硫酸铵与副产碳酸钙工艺研究[J].化工矿物与加工,2017,46(2):31-34.
ZHANG T Y, HU H, HE B B, et al. On process study for producing ammonium sulfate from phosphogypsum and its by product calcium carbonate[J]. Industrial Minerals & Processing, 2017,46(2):31-34.

[61] ABU-EISHAH S I, BANI-KANANEH A A, ALLAWZI M A. K_2SO_4 production via the double decomposition reaction of KCl and phosphogypsum[J]. Chemical Engineering Journal, 2000,76 (3):197-207.

[62] 姚华龙,孟昭颂.磷石膏制酸联产硅钙钾镁肥技术的生产实践[J].硫酸工业,2018(1):41-44.
YAO H L, MENG Z S. Production practice of sulphuric acid production from phosphogypsum cogeneration calcium silicon potassium magnesium fertilizer technology[J]. Sulphuric Acid Industry, 2018(1):41-44.

[63] 陆定会.磷石膏制备硅钙钾镁肥的反应特性研究[D].贵阳:贵州大学,2020.