

# 中国磷石膏资源化综合利用研究进展\*

张利珍<sup>1,2,3</sup>, 张永兴<sup>1,2,3</sup>, 张秀峰<sup>1,2,3</sup>, 谭秀民<sup>1,2,3</sup>, 吕子虎<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006; 3. 西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710054)

**摘要:**湿法磷酸工业副产物磷石膏含有可溶磷、氟、各种盐类、重金属及有机物等杂质, 难于利用。巨量磷石膏的堆存, 既侵占大量土地, 又污染周边水、土和大气, 破坏生态环境, 同时严重阻碍磷化工的可持续发展, 亟待开展好并大力推进磷石膏的减量化、资源化利用。介绍了我国磷石膏的产排量及分布, 分析了近几年磷石膏的利用途径、利用量以及利用率, 讨论了磷石膏在水泥、建材、农业及化肥行业等领域的应用研究及产业开发等, 最后展望了磷石膏的资源化综合利用发展方向。

**关键词:**磷石膏; 资源化利用; 水泥缓凝剂; 纸面石膏板; 硫酸铵; 稀土元素

**中图分类号:**X754 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)04-0014-05

**DOI:**10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.003

## Research Progress on Resource Utilization of Phosphogypsum in China

ZHANG Lizhen<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yongxing<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Xiufeng<sup>1,2,3</sup>, TAN Xiumin<sup>1,2,3</sup>, LYU Zihu<sup>1,2,3</sup>

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China; 3. Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Phosphogypsum is a by-product originated from wet-process phosphoric acid, which contains some impurities such as soluble phosphorus, soluble fluorine, some salts, heavy metals and organic compounds, which lead to difficulty to be used. Jillion phosphogypsum accumulated not only occupies land, pollutes the circumjacent atmosphere and water and soil, destroys ecological environment, but also seriously hinders the sustainable development of phosphorus chemical industry. Therefore it is urgently needed to develop and vigorously promote minimization and resource utilization of phosphogypsum. The production, discharge and distribution of phosphogypsum in China were introduced. The utilization ways, utilization quantity and utilization ratio of phosphogypsum in recent years were analyzed. The applied research, resource utilization and industrial development of phosphogypsum in the fields of cement, building materials, agriculture and chemical industry were discussed. The future development direction of resource comprehensive utilization of phosphogypsum were propected.

**Key words:** phosphogypsum; resource utilization; cement retarder; plasterboard; ammonium sulphate; rare-earth element

\* 收稿日期: 2019-03-12

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190590)

作者简介: 张利珍 (1979-), 女, 山西晋中人, 高工, 主要从事矿产资源调查及综合利用研究。

通信作者: 吕子虎 (1980-), 男, 河南信阳人, 高工, Email: lvzihu1980@163.com。

## 引言

磷石膏是湿法生产磷酸工艺产生的副产物,每生产 1 t 磷酸(以  $P_2O_5$  计)副产 4~5 t 磷石膏<sup>[1,2]</sup>,颜色呈灰白色或灰黑色,主要成分是  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,其含量高于天然石膏,但由于含有可溶磷、共晶磷、可溶氟和有机物等许多有害杂质,使得磷石膏不能直接利用。如磷石膏用于生产建材产品时,要满足国家标准 GB/T 23456-2018《磷石膏》中一级或二级指标的要求;磷石膏用于生产水泥缓凝剂时,要符合 NY/T 1060-2006《水泥生产用磷石膏》的规定, $\omega$ (附着水) $\leq 8.0\%$ , $\omega(P_2O_5) \leq 1.5\%$ ;磷石膏用于生产硫酸联产水泥时,一般要求磷石膏中 $\omega(SO_3) \geq 40\%$ 、 $\omega(P_2O_5) < 0.85\%$ 、 $\omega(F) \leq 0.3\%$ 、 $\omega(MgO) < 1.8\%$ 、 $\omega(SiO_2) \leq 9\%$ ;磷石膏用于生产纸面石膏板时,一般要求 $\omega(K_2O + Na_2O) < 0.1\%$ , $pH > 4$ 。

目前,全球的磷石膏堆存量已达 60 亿 t,每年仍然还以 1.5 亿 t 的速度新增。而中国是全球第一大磷肥生产国,也是第一大磷石膏副产国,磷石膏堆存量已经达到 4 亿 t<sup>[3]</sup>,每年仍以大约 5 000 万 t 的速度递增<sup>[4]</sup>。巨量磷石膏的堆存,不仅占用大量耕地面积,而且还会对地下水、土壤、植被和大气环境造成污染,严重制约磷化工企业的健康发展。因此,如何低成本、高值化的规模化利用磷石膏是目前亟待解决的问题,对绿色环保和磷肥行业的可持续发展具有重要的现实意义。

## 1 磷石膏的利用现状

全球磷石膏的堆存量和年产排量巨大,但其开发利用程度却很低,综合利用率尚不及 10%。仅有一些发达国家如日本、韩国和德国的磷石膏利用率相对较高,其中日本因缺乏天然石膏资源,副产的磷石膏量少,磷石膏的利用率接近 100%,60% 用于生产熟石膏粉和石膏建材,30% 用于生产水泥缓凝剂,10% 用于食品、医疗等行业<sup>[3]</sup>;其他一些国家如美国、加拿大、比利时等均采用堆存的方式处理;还有一些国家如摩洛哥、突尼斯、荷兰、英国等主要采用排入海洋的方式处置。

中国的磷石膏主要集中分布在云南、湖北、贵州、四川、安徽五省的磷矿富集区,据 2015 年数据统计,五省的磷石膏产排量占全国产排总量的

87.4%<sup>[5]</sup>。2015-2017 年磷石膏的产排量、利用量以及利用率见图 1。近几年,磷石膏的产排量在逐年减少,利用量与利用率在逐年稳步升高。在 2017 年,磷石膏的产排量降至 7 500 万 t,利用量升至 2 900 万 t,利用率达 38.67%,同比提高约 2 个百分点。但是磷石膏年度产排量与利用量之间的差距依然较大,使得堆存量逐年继续增多,磷石膏治理和利用的压力不断增大。

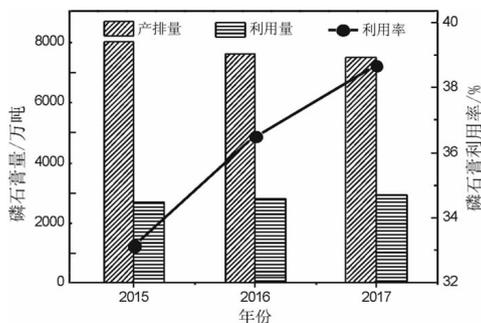


图 1 2015-2017 年中国磷石膏的产排量、利用量以及利用率<sup>[4-6]</sup>

Fig. 1 The production, utilization quantity and utilization ratio of phosphogypsum in China between 2015 and 2017

目前,中国磷石膏的主要利用方向是水泥缓凝剂、外售或外供、石膏板和石膏砌块、筑路或充填、建筑石膏粉等,2017 年在这些领域的消费比例依次是 30%、25%、16%、14%、5%、其它 10%<sup>[4]</sup>,表明磷石膏仍然是以初级化、低值化利用为主,其中制水泥缓凝剂仍是磷石膏利用量最大的利用途径,但由于我国水泥行业产能严重过剩,随着国家淘汰水泥产能、压缩水泥产量措施的逐步落实,作为水泥生产的辅料之一,磷石膏制水泥缓凝剂也必将受到影响。

## 2 磷石膏的资源化利用

### 2.1 水泥行业的利用

#### 2.1.1 水泥缓凝剂

磷石膏替代天然石膏用作水泥缓凝剂是其消纳量最大的领域,在水泥水化过程中,石膏溶解的  $SO_4^{2-}$  与水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙晶体,沉淀覆盖在水泥熟料颗粒表面,减少水泥熟料与水的接触面积,延缓水泥熟料颗粒水化,从而达到缓凝目的。谭明洋<sup>[7]</sup>等采用水洗方法控制磷石膏中总磷、氟含量,再经过电石渣碱中和和蒸养处理制备出水泥凝结时间可控的磷石膏水泥缓凝剂,其应用性能

优异,且水泥后期强度有所增强。王英<sup>[8]</sup>等采用石灰中和磷石膏中的酸性杂质,在适当温度下煅烧制备矿渣水泥缓凝剂,使水泥初凝、终凝时间提前,抗压强度提高,安定性略有改善。据不完全统计,国内投产的磷石膏制水泥缓凝剂项目有安徽铜化集团100万t/a、山东红日阿康40万t/a、江西六国化工20万t/a、陕西江友建材20万t/a、中化重庆涪陵化工20万t/a、湖北祥云海顺昌磷石膏20万t/a、贵阳路发集团20万t/a、四川广益磷化工10万t/a等。

### 2.1.2 制硫酸联产水泥

磷石膏制硫酸联产水泥是将磷石膏中的硫酸钙( $\text{CaSO}_4$ )高温分解,分解生成的 $\text{SO}_2$ 用于生产硫酸, $\text{CaO}$ 用于生产水泥。20世纪90年代山东鲁北集团攻克了磷石膏制硫酸联产水泥的世界性难题,建成年产3万t磷铵、4万t硫酸、6万t水泥的“三、四、六”国家示范工程及工业装置,经过多年的生产实践,磷石膏制硫酸联产水泥技术已趋成熟<sup>[9,10]</sup>。但磷石膏制硫酸联产水泥技术工艺流程长、设备多、能耗高、投资大,且水泥早期强度较差、硫酸系统工艺指标较差,推广应用难度较大。为解决原有磷石膏制硫酸分解温度高、能耗高、烟气 $\text{SO}_2$ 浓度低、对磷石膏质量要求高的难题,王辛龙<sup>[11]</sup>等依托国家“十二五”863计划项目,研发了硫磺低温分解磷石膏制硫酸关键技术与装备,建立自主创新的万吨硫磺低温分解磷石膏制硫酸示范装置,得到磷石膏转化率99%、分解温度为1050℃、窑气 $\varphi(\text{SO}_2)$ 高达12.2%的工艺指标,实现了磷石膏中硫、钙资源的循环利用,推动磷化工行业的可持续发展,具有很强的技术经济优势。中国专利200710066431.8<sup>[12]</sup>公开了一种磷石膏制硫酸过程中降低磷石膏分解温度的方法,用煤做还原剂的前提下,加入复合型催化剂可使磷石膏的分解温度从1000~1200℃降至700~750℃,节能20%~25%,经济效益显著。磷石膏制硫酸联产水泥是一种典型的资源化利用方式和循环经济模式。

## 2.2 建材方面的利用

磷石膏建材资源化利用主要集中在生产石膏粉、石膏板、石膏砌块、石膏砖等石膏制品。其中,纸面石膏板市场需求量最大,它是一种新型建筑装饰轻质板材,具有质轻、隔声、隔热、抗震、收缩率低、强度高、自动微调室内湿度、加工性能强及施工方法简便的优

点。近年来,国内许多企业如安徽铜化集团(1000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、昆明英耀建材(7000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、贵州瓮福集团(3000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、湖北泰山建材(3000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、江西六国化工(2000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、山东奥宝化(3000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、云南云天化(3000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、河南华泰建材(1200万 $\text{m}^2/\text{a}$ )、山东泰山集团(1000万 $\text{m}^2/\text{a}$ )等投产了磷石膏制备纸面石膏板生产线<sup>[3,13]</sup>。

此外,石膏砌块是国际上公认的可持续发展绿色建材产品,在欧洲占内墙总用量的30%以上,它是以预处理磷石膏为主要原料,加入轻集料、填充料等辅助原料经加水搅拌、浇注成型和干燥制成的轻质建筑石膏制品。国内已有企业投产磷石膏砌块生产线,譬如贵州开磷集团投产135万 $\text{m}^2/\text{a}$ 、瓮福集团投产50万 $\text{m}^2/\text{a}$ 、山东奥宝化工投产40万 $\text{m}^2/\text{a}$ 、四川龙蟒新型建材投产50万 $\text{m}^2/\text{a}$ 等。磷石膏生产石膏板材是其建材资源化的主要途径之一。

## 2.3 建设工程基础材料方面的利用

### 2.3.1 用作道路基层材料

在道路工程建设中使用磷石膏,不仅可以缓解环境压力,而且能够降低工程建设成本<sup>[14]</sup>。周富涛等<sup>[15]</sup>采用磷石膏和粉煤灰两种工业废渣,建立了用于路面基层的磷石膏—粉煤灰—水泥—石灰胶凝体系,最佳质量配比为45:50:10:5,水灰比为0.21,性能达到JTJ034-2000标准要求。李俊鹏等<sup>[16]</sup>通过对磷石膏含水率、液塑限和CBR值指标的测定分析,得知磷石膏是一种较好的路基填料;并开展了现场筑路和检测以及长期监测,发现磷石膏作为路基材料,重金属离子和放射性均没有对周边环境造成不良影响。开磷集团已建成60万t/a磷石膏路基稳定层材料的生产装置,每年可消耗磷石膏50万t左右<sup>[3]</sup>。

### 2.3.2 用作充填骨料

磷石膏作为充填骨料重新回填到磷矿山采空区,不仅能够实现磷石膏规模化再利用,而且能够避免采空区引起的山体崩落、地表变形等问题。张小瑞等<sup>[17]</sup>利用磷石膏和黄磷渣粒径极细的特点,制成了流动性能良好的磷石膏膏体;磷石膏膏体充填28d单轴抗压强度为2.15~3.42MPa,满足矿山安全生产要求,并显著降低料浆泌水率。刘小力等<sup>[18]</sup>通过掺和适量水泥和粉煤灰将磷石膏改性作为充填材料,在贵州开磷集团的沙坝矿段进行充填采矿工业

试验,结果表明能够有效保护公路和附近村庄,保证矿山安全高效生产,提高了矿石回收率,经济和环境效益显著。开磷集团以磷石膏作为主要充填骨料,复合黄磷渣胶凝粉作为胶凝材料进行充填采矿,每年可消耗磷石膏和黄磷渣 45 万 t 以上,这项充填采矿技术在 2009 年获得了“国家科技进步二等奖”<sup>[3]</sup>。

## 2.4 农业方面的利用

### 2.4.1 盐碱地改良剂

盐碱地对农作物的危害主要是盐害和碱害,即土壤中的盐碱含量过高影响农作物生长。采用磷石膏改良盐碱地的原理是利用磷石膏中  $\text{Ca}^{2+}$  与土壤中  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  沉淀,同时土壤中吸附的  $\text{Na}^+$  被置换出来,从而降低土壤碱性,减少碳酸盐对农作物的危害。孙昌禹等<sup>[19]</sup>针对河北省滨海泥质盐碱土进行了改良试验,试验区重盐碱地每 667  $\text{m}^2$  施磷石膏 1 500 ~ 2 000 kg 能有效改善土壤物化性质,增加土壤渗透能力,降低土壤 pH 值,提高耕层土壤养分。王建峰等<sup>[20]</sup>研究了不同剂量磷石膏对甘肃玉米盐碱地的改良及玉米生长状况,得出每公顷盐碱地施 6 000 kg 磷石膏改善土壤的效果最好,玉米增产 2.37 倍。桂丕等<sup>[21]</sup>研究了磷石膏、聚丙烯酰胺、园林废弃有机物三者组合改良剂对天津滨海盐碱土的改良效应,讨论了不同配方对土壤 pH 值、容重、电导率、全盐量、阳离子交换量、有效磷及速效钾的改良效果,并确定了盐碱土改良效果最佳配方是磷石膏 3 000  $\text{kg}/\text{hm}^2$ 、聚丙烯酰胺 8  $\text{kg}/\text{hm}^2$ 、废弃有机物 15 000  $\text{kg}/\text{hm}^2$ 。

### 2.4.2 用作硫、钙、硅肥

磷石膏中含有农作物所必需的磷、硫、钙、硅等营养成分,可促进作物生长,改善作物品质,提高作物产量<sup>[22]</sup>。尹元萍等<sup>[23]</sup>在云南开远市典型缺磷赤红壤上施用氮磷钾肥基础上再施磷石膏(15 000  $\text{kg}/\text{hm}^2$ ),能显著提高土壤的供硫、磷、钙、硅能力,提高土壤阳离子交换量,改善甘蔗生物学性状,从而提高了甘蔗的产量。黄宾等<sup>[24]</sup>对喜钙作物花生进行了磷石膏的肥效试验,每公顷施用磷石膏 900 kg (与对照组相比)增产荚果 1 560 kg,增产率 46.06%,增产效果明显。蔡良等<sup>[25]</sup>在施用氮磷肥基础上,每亩施用磷石膏 100 kg,与单独施用氮磷肥相比,土壤中速效磷平均提高 16.2% ~ 22.5%,速

效钾提高 7.3%,有效钙含量增加 8.3% ~ 18.9%,有效硫增加 171.1%,有效改善了土壤提供磷、钙、硫的水平;甘兰鲜叶球产量增加 12.3%,蕃茄果实产量提高了 10.4%,芹菜绿色体产量提高 9.4%,增产显著。

## 2.5 化肥工业方面的利用

### 2.5.1 制硫酸铵

磷石膏制硫酸铵的原理是磷石膏与碳酸铵反应生成硫酸铵,副产碳酸钙,该工艺技术成熟,生产设备通用,工艺条件易于控制,但是生产硫酸铵产品的含氮量低,以单位质量的氮计算,生产费用比尿素和硝酸铵高得多<sup>[26]</sup>。何兵兵等<sup>[27]</sup>对磷石膏制硫酸铵的反应机理与动力学进行了研究,发现磷石膏与碳酸铵的反应是在固液界面上进行的,符合缩芯模型,为磷石膏制硫酸铵的研究及生产提供了理论基础。张天毅等<sup>[28]</sup>采用单因素法和正交试验法研究了磷石膏粒度、物料配比、反应温度和反应时间对磷石膏转化率的影响及影响顺序,在反应温度 65 ~ 70  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 2 ~ 2.5 h、固液比 1.05 : 1、氨过量摩尔分数 20% 的工艺条件下可制得符合国家标准的固体硫酸铵产品;另外,副产的碳酸钙纯度在 96% 以上,白度大于 90%,可以满足轻质碳酸钙的质量要求。瓮福集团在 2011 年 2 月建成全球首套年产 25 万 t 粒状硫酸铵生产装置,于 2012 年投产,年消耗磷石膏 52 万 t,开辟了磷石膏综合利用的新途径,同时也促使集团磷石膏的综合利用率达到 60%<sup>[29,30]</sup>。

### 2.5.2 制备硫酸钾

硫酸钾是一种无氯钾肥,适用于烟草、葡萄、茶树、马铃薯等忌氯喜钾作物的种植。磷石膏制硫酸钾的方法主要有一步法和两步法:一步法是在氨水(浓度  $\geq 36\%$ ) 介质中将氯化钾直接与磷石膏反应制取硫酸钾,该法工艺流程简单,氯化钾转化率高,但是副产的氯化钙难分离,且需要在加压或低温条件下操作,工业上应用困难<sup>[31]</sup>。两步法<sup>[32,33]</sup>是先将磷石膏与碳酸氢铵反应生成硫酸铵和碳酸钙,再将生成的硫酸铵与氯化钾反应生成产品硫酸钾,该法反应条件温和、能耗低、无污染、投资少、产品质量稳定,但是第二步钾的转化率不高。四川大学的刘忠华等<sup>[34]</sup>采用添加有机溶剂的方法改变反应体系的性质促进硫酸钾的析出,通过筛选,添加质量分数为 40% 的丙酮可有效提高钾的转化率至 80% 以上。

何润林<sup>[35]</sup>采用亚熔盐技术,以磷石膏、碳酸铵及氯化钾为主要原料在不需消耗氨的条件下制备硫酸钾和二水氯化钙,实现磷石膏中的钙、硫、硅等资源回收利用,该工艺是最新一代前沿的磷石膏综合利用技术,具有较好的经济效益、社会效益和生态效益,具有广阔的应用前景。

## 2.6 提取伴生稀土元素

磷矿床中常伴生有大量稀土元素,是一种潜在的稀土资源,对其进行综合回收具有极其的重要意义,尤其是面临稀土资源日渐枯竭的状况下。世界磷矿总储量约1 000亿t,伴生稀土约有5 000万t,中国伴生于磷矿的稀土储量位居全球前三,主要分布在贵州、河北和云南等地,其中贵州织金新华磷矿稀土含量0.05%~0.13%、储量144.6万t,河北矾山磷矿稀土含量0.06%,云南安宁、尖山磷矿稀土含量0.022%~0.049%<sup>[36]</sup>。在湿法磷酸生产过程中,约70%的稀土进入磷石膏中。磷石膏中提取稀土的方法主要有沉淀法、结晶法和萃取法,一般先用酸浸出,对浸出液进行中和沉淀或加热浓缩结晶或加热蒸发后再用有机溶剂萃取,最终获得稀土富集物<sup>[37]</sup>。此外,贵州光大能源发展有限公司的杨启山等<sup>[38,39,40]</sup>、殷宪国<sup>[41,42]</sup>分别发明了磷石膏中提取稀土的方法。从磷石膏中提取稀土流程复杂,成本较高,经济效益差,要实现从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的工业化难度依然较大。

## 3 结语

磷石膏资源化利用在生态环境保护和经济成本增大的高压态势下取得了诸如硫磺低温分解磷石膏制硫酸技术、磷石膏制备新型节能绿色建材等一系列科研成果并得到了推广应用,形成了多途径的磷石膏综合利用产业格局。但是,还存在一些技术性难题没有得到解决,譬如:磷石膏清洁无害化预处理技术、大掺用量的共性关键性综合利用技术、节能高效的化学法分解磷石膏技术与装备等<sup>[4,43,44]</sup>,仍然需要国家和企业加大技术研发投入,鼓励相关科研院所、高等院校和企业进行磷石膏基础性研究和应用研究,为磷石膏的资源化利用开辟新途径。

在当前技术经济条件下,迅速消耗掉堆存的磷石膏是不可能的。因此,一方面要加强磷石膏的安全堆存,严格按照安全环保相关的标准执行,确保磷

石膏能够长周期的、无害化的堆存;另一方面根据当地的市场需求,企业采用制备建筑石膏粉、纸面石膏板、水泥缓凝剂、土壤调理剂、路基材料等成熟技术因地制宜地综合利用。此外,国家以及地方相关部门要积极制定、出台、落实磷石膏应用市场的税收优惠政策以及激励性措施,制定磷石膏综合利用产品标准并纳入国家推广使用的建筑材料目录,引导鼓励住建部、公路局等相关部门使用和消费磷石膏综合利用产品,以推动磷石膏的综合利用。

磷石膏的资源化利用符合国家环境保护、资源节约的发展战略,具有重要的社会、经济和环境多重效益,有利于磷化工的可持续发展,对建设节约型社会、发展循环经济具有重要的现实意义。

## 参考文献:

- [1] 李芳,谷海明. 浅析磷肥企业磷石膏堆存与综合利用[J]. 环境科学导刊,2016,35(增):98-99.
- [2] 胡成军. 多途径资源化利用磷石膏[J]. 安徽科技,2015(1):41-43.
- [3] 马高飞,杨培发. 磷石膏综合处理途径分析[J]. 化肥设计,2018,56(3):42-45.
- [4] 叶学东. 2017年我国磷石膏利用现状、形势分析及措施[J]. 硫酸工业,2018(8):1-4.
- [5] 叶学东. “十二五”期间磷石膏利用现状及当前工作重点[J]. 硫酸工业,2017(1):40-43.
- [6] 叶学东. 2016年我国磷石膏利用现状、存在问题及建议[J]. 磷肥与复肥,2017,32(7):1-3.
- [7] 谭明洋,李国龙,于南树,等. 蒸养磷石膏用作水泥缓凝剂的实验研究[J]. 磷肥与复肥,2018,33(1):12-13.
- [8] 王英,汪国庆,王兆兴. 热处理磷石膏用作水泥缓凝剂的实验研究[J]. 磷肥与复肥,2015,13(16):50-52.
- [9] 鲍树涛. 工业副产石膏制硫酸和水泥技术创新[C]//“澄天杯”第三十六届中国硫与硫酸技术年会暨2016年度硫酸/含硫废液再生制酸技术研讨会. 厦门. 2016.
- [10] 龚家竹. 磷石膏硫资源循环利用生产技术[J]. 化肥工业,2017,44(3):11-20.
- [11] 王辛龙,张志业,杨守明,等. 硫磺分解磷石膏制硫酸技术进展及推广应用[J]. 硫酸工业,2018(1):45-49,53.
- [12] 马林转,王锐,宁平,等. 一种磷石膏制硫酸过程中降低磷石膏分解温度的方法:200710066431.8[P]. 2010-05-26.
- [13] 贾兴文,吴洲,马英. 磷石膏建材资源化利用现状[J]. 材料导报,2013,27(12):139-141,146.
- [14] 谭明洋,相利学,李国龙. 磷石膏在道路工程应用的研究现状[J]. 广州化工,2016,44(2):37-38.
- [15] 周富涛,石宗利. 磷石膏路基材料的实验研究[J]. 中国建材科技,2014(4):49-52.
- [16] 李俊鹏,谭维. 磷石膏在公路路基中的应用研究[J]. 低碳世界,2018(11):227-228.
- [17] 张小瑞,赵国彦,李地元,等. 磷石膏膏体充填材料强度优化

参考文献:

[1] 李文军,岳铁兵. 豫西某金钨矿综合利用试验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(3):47-51.

[2] 孟祥松,刘源超. 南某白钨粗精矿加温精选试验研究[J]. 中国钨业,2015,30(4):37-41.

[3] 孙伟,宋韶博. 水玻璃及其在白钨矿浮选中的应用和分析[J]. 中国钨业,2013,28(4):22-25.

[4] 王纪镇,印万忠,李振. 白钨矿与方解石浮选行为的差异及其机理研究[J]. 矿产保护与利用,2016(4):41-46.

[5] 李文军,岳铁兵,吕良. 某重晶石型白钨粗精矿精选提质试

验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(5):44-48.

[6] 毕克俊,方建军. 重晶石浮选药剂研究现状[J]. 矿产保护与利用,2015(4):57-61.

[7] 袁华玮,刘全军. 云南某萤石与重晶石共生矿选矿工艺[J]. 过程工程学报,2015,15(5):807-812.

[8] 钟康年,韩英. 磷灰石与白云石的浮选分离[J]. 有色金属,1994,5(2):31-38.

[9] 孙伟,陈臣,刘令. 某硅钙质胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工,2011(9):1-2.

引用格式: 乔小虎,吕良,岳铁兵,等. 浮选-焙烧磁选工艺回收豫西某金尾矿中的钨[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):88-92.  
 QIAO Xiaohu, LYU Liang, YUE Tiebing, et al. Recovery of tungsten from a gold tailings in western Henan province by flotation-roasting magnetic separation process[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):88-92.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

(上接第18页)

配比试验研究[J]. 矿冶工程,2015,35(4):9-11.

[18] 刘小力,高忠民,唐飞勇. 磷石膏充填采矿技术及经济环境效益评价[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(3):107-110.

[19] 孙昌禹,薛志忠,王文成,等. 磷石膏对滨海盐碱土的改良效果研究[J]. 中国园艺文摘,2012(2):23-24.

[20] 王建峰,马玉洁. 磷石膏土壤改良玉米试验初报[J]. 农业科技与信息,2017(8):81-82.

[21] 桂丕,李化山,田冬,等. 组合改良剂对天津滨海盐碱土的改良效应[J]. 安徽农业科技,2018,46(6):117-120.

[22] 许敬敬,张乃明. 磷石膏的农业利用研究进展[J]. 磷肥与复肥,2017,32(9):34-38.

[23] 尹元萍,舒艺周,董文汉,等. 连续3年施用磷石膏对红壤理化性质的影响[J]. 西南农业学报,2016,29(9):2197-2192.

[24] 黄宾,杜之方,张宜茂,等. 磷石膏在花生作物上的肥效试验总结[J]. 硫磷设计与粉体工程,2000(5):47-48.

[25] 蔡良,王德清,董翔云,等. 磷石膏在几种蔬菜作物上的肥效研究[J]. 磷肥与复肥,1995(2):71-74.

[26] 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.

[27] 何兵兵,胡宏,薛绍秀,等. 磷石膏制硫酸铵的反应机理与动力学实验研究[J]. 化学工程,2017,45(5):68-71,78.

[28] 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(2):31-34.

[29] 汪家铭. 瓮福集团建成磷石膏综合利用制硫酸铵装置[J]. 硫磷设计与粉体工程,2013(1):43.

[30] 周智武,金苏闽. 我国磷石膏综合利用技术进展[J]. 硫酸工业,2013(2):5-7.

[31] 陈代伟,郭亚飞,邓天龙. 硫酸钾生产工艺研究现状[J]. 无机

盐工业,2010,42(4):4-6.

[32] 刘晓红. 磷石膏制硫酸钾中试研究[J]. 环境工程,2004,22(4):76-78.

[33] 邓林. 磷石膏两步转化制备硫酸钾工艺研究[J]. 硫磷设计与粉体工程,2015(4):18-22.

[34] 刘忠华,唐建华,沈思,等. 磷石膏两步法制备硫酸钾工艺研究[J]. 化学工程师,2015,233(2):60-62.

[35] 何润林. 磷石膏制备  $K_2SO_4$  与  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  新工艺研究[J]. 硫酸工业,2018(8):21-24.

[36] 杨松,金会心,王眉龙. 从伴生稀土磷矿中回收稀土的研究进展[J]. 湿法冶金,2015,34(2):92-95.

[37] 郑凯,夏勇,温小英,等. 从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2017(5):93-98.

[38] 杨启山,殷宪国. 从磷石膏浸取液结晶出的硫酸稀土转化为氯化稀土的方法:200810068761.5[P]. 2009-12-09.

[39] 杨启山,殷宪国. 从磷石膏中回收稀土的一种方法:200810068762.X[P]. 2009-12-09.

[40] 杨启山,鲁毅强,曹艳秋,等. 对磷块岩矿综合利用清洁化生产及从中提取稀土的工艺:200710002711.2[P]. 2008-05-28.

[41] 殷宪国. 从磷石膏中提取稀土的方法:200710053196.0[P]. 2009-03-18.

[42] 殷宪国. 氟化物沉淀法从磷石膏浸取液中回收稀土的方法:200710168380.X[P]. 2009-05-27.

[43] 童俊. “十三五”磷石膏处理处置现状及展望[J]. 建材发展导向,2018(16):6-11.

[44] 廖莹. 论磷石膏的综合利用现状及发展方向[J]. 化工设计,2018,28(4):27-29.

引用格式: 张利珍,张永兴,张秀峰,等. 中国磷石膏资源化综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):14-18,92.  
 ZHANG lizhen, ZHANG Yongxing, ZHANG Xiufeng, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum in China[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):14-18,92.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)