

doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2025.05.005

磷石膏浮选净化工艺研究进展

曾彦琦^{1,2,3}, 楼思迪^{1,2,3}, 任浏祎^{1,2,3}, 杨思原^{1,2,3}, 包申旭^{1,2,3},
汪少华⁴, 李维峰⁴, 王良杰⁴

1. 武汉理工大学 关键非金属矿产资源绿色利用教育部重点实验室, 武汉 430070;
2. 武汉理工大学 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 武汉 430070;
3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070;
4. 新洋丰农业科技股份有限公司, 湖北 荆门 438000)

摘要: 磷石膏是湿法磷酸产生的固体废弃物, 每生产1 t磷酸, 就会产生5 t磷石膏, 现全球磷石膏堆积量已超过60亿t, 我国磷石膏堆积量已超过8亿t, 每年新增磷石膏8 000万t, 但利用率不足40%。磷石膏的大量堆积不仅造成一系列如侵占土地、水土污染等环境问题, 而且严重浪费矿产资源。磷石膏的主要成分为二水硫酸钙, 可代替天然石膏制备水泥缓凝剂、建筑材料等, 但磷石膏中的SiO₂、有机质、可溶性盐等杂质会降低水泥制品的性能, 严重限制了磷石膏的资源化利用。利用水洗、煅烧、浮选、酸碱中和等多种方法可除去磷石膏中有害杂质, 目前, 通常采用浮选工艺净化处理磷石膏。主要介绍了磷石膏资源化利用中的正浮选法、反浮选法、正反联合浮选法、其他联合浮选法, 并指出各种浮选方法的优劣, 并阐述了磷石膏浮选过程中存在的浮选药剂种类单一且价格昂贵、浮选流程复杂、浮选后废水难处理等问题, 提出了磷石膏浮选净化工艺解决思路, 如开发新型低廉、绿色、无害浮选药剂, 引入新型智能化、自动化浮选设备, 加强对浮选废水的无害化处理, 避免对环境造成二次污染等, 为磷石膏资源化利用提出一些合理化建议, 持续推动磷石膏无害化、资源化利用, 为实现“双碳”目标和可持续发展要求提供新思路。

关键词: 磷石膏; SiO₂; 硫酸钙; 浮选; 资源化利用; 水泥

中图分类号: TD97 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-9492(2025)05-0043-11

Review on Flotation Methods in the Resource Utilization of Phosphogypsum

ZENG Yanqi^{1,2,3}, LOU Sidi^{1,2,3}, REN Liuyi^{1,2,3}, YANG Siyuan^{1,2,3}, BAO Shenxu^{1,2,3},
WANG Shaohua⁴, LI Weifeng⁴, WANG Liangjie⁴

1. Key Laboratory of Green Processing of Non-metallic Mineral Resources of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
4. Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd., Jingmen 438000, Hubei, China)

Abstract: Phosphogypsum (PG), a major industrial byproduct derived from the wet-process phosphoric acid production, represents one of the most pressing solid waste challenges in the global chemical industry, with an estimated 5 to 6 tons of PG generated per ton of phosphoric acid manufactured, depending on the phosphate rock quality and process efficiency. The worldwide accumulation of PG has now surpassed a staggering 6 billion metric tons, with China contributing significantly to this figure, accounting for over 0.8 billion tons of stockpiled PG and an alarming annual increment of approximately 80 million tons, of which less than 40% is currently being recycled or repurposed, leaving the majority to be disposed of in landfills or open-air stockpiles. This enormous

收稿日期: 2024-07-15

基金项目: 湖北省科技重大专项项目(2022ACA004-5); 荆门市重大科技攻关揭榜挂帅项目(0231h0228)

作者简介: 曾彦琦(2004—), 女, 湖北襄阳人, 本科生, 主要从事复杂矿物分选研究。

通信作者: 任浏祎(1983—), 女, 河南周口人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事复杂矿物分选研究。

accumulation poses multifaceted environmental threats, including but not limited to the occupation of vast tracts of arable land, the leaching of toxic heavy metals (such as cadmium, lead, and arsenic) and radioactive elements (like radium-226) into groundwater systems, the acidification of surrounding soils due to residual phosphoric and sulfuric acids, and the emission of fugitive dust containing fine particulate matter that deteriorates air quality and endangers respiratory health in nearby communities. Beyond these environmental hazards, the underutilization of PG constitutes a tremendous waste of valuable mineral resources, as its primary component—dihydrate calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)—possesses chemical and physical properties that make it theoretically suitable for substituting natural gypsum in numerous industrial applications, particularly as a cement retarder to control setting times in concrete production, as a raw material for plasterboard and other construction materials, and as a soil amendment to improve saline-alkali lands. However, the practical utilization of PG in these applications is severely hindered by the presence of detrimental impurities, including free silica (SiO_2) which increases abrasiveness, residual organic matter from the flotation reagents used in phosphate ore beneficiation that compromises product stability, soluble phosphorus and fluorine compounds that retard cement hydration, and various metal impurities that affect the color and durability of final products. To address these quality limitations, extensive research has been devoted to developing effective PG purification technologies, with current industrial practices predominantly relying on a combination of physical, chemical, and thermal treatment methods, among which water washing serves as a preliminary step to remove water-soluble impurities, calcination at controlled temperatures (typically 120–160 °C for hemihydrate production or 600–900 °C for anhydrite) decomposes organic matter and crystallizes calcium sulfate, while flotation separation—currently the most widely adopted method—effectively separates impurities based on differences in surface hydrophobicity. The flotation processes for PG purification can be categorized into several configurations, including direct (or positive) flotation where calcium sulfate is floated away from silicate gangue minerals using anionic collectors like fatty acids or sulfonates, reverse flotation where impurities are floated while calcium sulfate remains in the tailings using cationic collectors such as amines, and more sophisticated combined flotation processes that integrate multiple stages to achieve higher purity levels. Despite these technological options, current PG flotation operations face several persistent challenges, including the limited availability and high cost of specialized flotation reagents (particularly those capable of selective impurity removal without excessive calcium sulfate loss), the complexity of process control requiring precise adjustment of parameters such as pulp density (typically maintained at 25%–35% solids), pH (often controlled between 2.5–4.5 for optimal selectivity), reagent dosage, and flotation time, the generation of difficult-to-treat wastewater containing residual reagents and dissolved impurities that necessitates expensive treatment before discharge or reuse, and the relatively high energy consumption of the overall process which diminishes its economic viability compared to natural gypsum mining. Furthermore, the variability in PG composition depending on the source phosphate rock and production process conditions adds another layer of complexity, requiring customized treatment approaches for different PG streams and limiting the development of universal solutions. To overcome these barriers and enhance the economic attractiveness of PG recycling, ongoing research focuses on several innovative directions, including the molecular design of novel flotation reagents with higher selectivity and lower environmental impact (such as modified polysaccharides or bio-based surfactants), the integration of advanced process control systems incorporating real-time monitoring sensors and machine learning algorithms to optimize flotation parameters dynamically, the development of hybrid processes combining flotation with other purification techniques (like magnetic separation for iron removal or leaching for phosphorus reduction), and the implementation of zero-liquid-discharge systems to recycle process water and recover valuable byproducts from wastewater streams. These technological advancements, coupled with supportive policy measures such as stricter regulations on PG disposal, financial incentives for recycling operations, and standardization of recycled PG products, are expected to significantly improve the economic feasibility and environmental sustainability of large-scale PG utilization, ultimately transforming this problematic waste into a

valuable secondary resource that contributes to circular economy objectives while alleviating the environmental burdens associated with conventional PG stockpiling practices. The successful implementation of these solutions would not only address immediate waste management challenges in the phosphate industry but also create new value chains in construction materials manufacturing, provide alternative raw materials to conserve natural gypsum resources, and contribute to broader sustainability goals including reduced carbon emissions (as PG recycling avoids the energy-intensive mining and processing of natural gypsum) and minimized land degradation, thereby aligning with global initiatives such as the United Nations Sustainable Development Goals (particularly SDG 12 on responsible consumption and production) and national strategies like China's "dual-carbon" targets for peak carbon emissions and carbon neutrality. This comprehensive approach to PG valorization exemplifies the potential of industrial symbiosis and green chemistry principles in transforming linear production systems into circular economies where waste streams become feedstock for new productive applications, demonstrating how technological innovation, when properly supported by policy frameworks and market mechanisms, can turn environmental liabilities into economic assets while advancing the transition toward more sustainable industrial practices worldwide.

Key words: phosphogypsum; SiO₂; calcium sulfate; flotation; resource utilization; cement

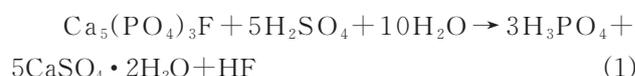
磷石膏是工业生产磷酸的副产物,其主要成分是硫酸钙(CaSO₄·2H₂O)^[1]。据统计,每生产1 t磷酸就会产生5 t磷石膏^[2]。目前,全球每年新增磷石膏约2亿t,累积堆积越60亿t^[3]。我国作为磷酸生产大国,每年新增磷石膏超过8 000万t^[4],已累积堆存量超过8亿t^[5],但我国磷石膏利用率不到40%^[6]。磷石膏的大量堆积不仅占用土地,其中的酸性物质也会随着雨水进入土壤、水流中^[7],造成环境污染,除此之外,磷石膏粉末也会污染空气^[8],危害人体健康。磷石膏可代替天然石膏制备水泥缓凝剂,磷石膏中SO₄²⁻与水化硫铝酸钙反应产生水化硫铝酸盐钙晶体,晶体在水泥颗粒表面附着,会延缓熟料水化,达到延缓凝结作用^[9],相较于天然石膏成本更低,是磷石膏资源化利用中的一种主要途径,但磷石膏中有机物、SiO₂、可溶性氟、磷等杂质会造成结构疏松,影响水泥制品的性能,限制其在水泥行业的应用^[10]。所以,在利用磷石膏制备水泥缓凝剂前需进行改性处理,如陈汉昭等^[11]将磷石膏经过温度为60℃、液固比为3:1、搅拌时间为15 min、洗涤3次的处理后,添加0.5%生石灰陈化5 d再蒸养作为水泥缓凝剂。何绍坤^[12]在硫酸介质中采用两步转晶去除磷石膏中磷酸盐杂质,再将转晶后的磷石膏制成水泥缓凝剂。高效去除磷石膏中的杂质,提升其品质和性能,进一步促进磷石膏在水泥缓凝、石膏板制作等领域的利用,这对磷石膏的资源化利用有重大意义

1 磷石膏组成及净化除杂原理

1.1 磷石膏组成及用途

磷石膏是用硫酸作用于磷矿生产磷酸的副产

物,其反应方程式^[13]见式(1),磷石膏主要由硫酸钙(CaSO₄·2H₂O)组成^[14],除此之外,还包括SiO₂、磷类杂质(H₃PO₄、Ca₃(PO₄)₂、FePO₄·2H₂O、HPO₄²⁻、CaHPO₄·2H₂O、H₂PO₄⁻、Ca(H₂PO₄)₂·H₂O、可溶性氟盐(NaF、Na₂SiF₆、Na₃AlF₆、Na₃FeF₆和CaF₂)、有机质、重金属等多种杂质^[15]。因为有机杂质的存在,磷石膏大多呈现灰黑色或褐色,密度为2.0~2.3 g/cm³^[13]。



磷石膏通常用作土壤改良剂,其中含有的酸性物质可以提高土壤pH,解决土壤盐碱化问题,此外磷石膏中的Ca、P、S和Na等物质,满足植物生长所需的营养物质,可以改善土壤结构^[16]、增加土壤肥力、提高作物产量,除去杂质后的磷石膏可用于石膏建材、路基材料、制硫酸联产水泥等多个领域^[17]。磷石膏经除杂净化处理后,在通过转晶可制备β-半水石膏、无水Ⅱ型石膏和α-半水石膏建材粉体材料;磷石膏经预处理后去除其中的可溶性P₂O₅,净化后的磷石膏可用于制备硫酸联产水泥;磷石膏中的主要成分硫酸钙可制成硫酸钙晶须,因为硫酸钙晶须的高强度、高韧性等优点,可广泛用于涂料、橡胶等领域^[18]。

1.2 磷石膏浮选净化原理

磷石膏中有机杂质来源于磷矿中的有机物和磷酸生产过程中浮选药剂的残留^[19],有机杂质的存在会使磷石膏标准稠度需水量增大,硫酸钙晶体结合不紧密,降低磷石膏强度^[20],并且有机质会使磷石膏呈现灰黑色或褐色,严重影响磷石膏在建材方面的应用^[21]; SiO₂主要以石英形式存在于磷石膏中,对磷石

膏热分解工艺影响较大^[22],抑制磷石膏在水泥生产方面的应用。为满足磷石膏在建工建材方面的应用要求^[23](白度达到90%以上,粒度小于2 μm的颗粒达到90%以上),除去磷石膏中的有机质和二氧化硅已经成为迫切需求。

浮选法是一种常用的选矿方法,通过改变目的矿物与脉石矿物表面的物理化学性质进而实现分离。对磷石膏进行浮选除杂,主要去除其中的二氧化硅和有机质^[24]。对磷石膏中的二氧化硅,通过添加相关浮选药剂,使二氧化硅表面疏水性增强,更易与气泡黏附上浮,从而实现与磷石膏的脱离。如史皓东等^[25]采用十四烷基三甲基氯化铵作为捕收剂,十四烷基三甲基氯化铵通过物理吸附和氢键吸附形式黏附于石英表面,提高石英的可浮性,再利用MIBC作为起泡剂产生稳定气泡,使石英黏附于气泡上浮,实现磷石膏与石英的分离,使得二氧化硅脱除率达到78.57%。此外,利用有机质的疏水性,对磷石膏矿浆使用浮选设备,将浮于矿浆表面的有机质刮去,可实现磷石膏中有机质的脱除^[26]。磷石膏浮选净化原理如图1所示。

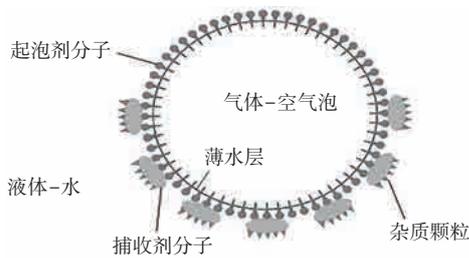


图1 磷石膏浮选原理图^[22]

Fig.1 Schematic diagram of phosphogypsum flotation^[22]

2 磷石膏浮选工艺

2.1 正浮选工艺

正浮选是磷石膏常用浮选工艺,通过加入捕收剂,提高其中硫酸钙等有用成分的表面疏水性,附着在气泡上,随着气泡上浮至矿浆表面,达到有用矿物与脉石矿物分离的目的。卢烁十等^[27]研究发现,石膏中的Ca—O键不易断裂,Ca²⁺暴露很少,因此石膏表面电负性大,在阳离子捕收剂十二胺浮选体系中有极好的可浮性,所以对于磷石膏进行正浮选纯化时,可采用阳离子捕收剂强化对硫酸钙的捕收效果,提高磷石膏浮选后精矿品位。

朱鹏程等^[28]在pH=1.5~2.5的条件下,采用捕收剂H2-Z对磷石膏进行“一粗一精一扫”正浮选操作,在此条件下,硫酸钙与石英可浮性差异较大,浮

选获得SiO₂含量1.63%、石膏品位为97.12%的精制磷石膏,相较于原矿,SiO₂含量降低10.96%。

通过正浮选工艺处理后的磷石膏,可用于生产纸面石膏板、石膏砌块等建筑材料,这些产品具有良好的防火、隔音、隔热等性能,在建筑行业中得到广泛应用。然而,正浮选工艺也存在一些局限性,如对细粒级杂质的去除效果相对较差,且浮选药剂用量较大,导致生产成本较高。同时,正浮选工艺的流程相对复杂,对操作条件的控制要求较为严格,增加了生产管理难度。

2.2 反浮选工艺

反浮选法是采用适合的捕收剂,改变磷石膏中杂质表面的性质,使其更易吸附于气泡上,从而上浮到矿浆表面,实现与硫酸钙的分离。相较于正浮选工艺,反浮选具有低温效果好、药剂用量少、工艺流程简单等优点^[29],近年来,磷石膏反浮选除杂工艺受到人们的广泛关注。

陈远志等^[30]采用硫酸耦合硅烷偶联剂对磷石膏中硅类和有机质进行吸附聚集,使得磷石膏白度由65.19%提高到91.91%,增白除杂效果显著。张佳妮等^[31]采用废机油对磷石膏中硅质和有机质进行去除,当矿浆浓度为20%,废机油用量为40 g/t,pH为2.0时,可使磷石膏品位提升至97.54%,白度提高到63.43%。陈小红等^[32]采用新型苄基季铵盐共反浮选药剂(PG-1)除杂净化磷石膏,得到有机质质量分数为0.03%、SiO₂质量分数为2.47%、可溶性氟质量分数为0.039%、CaSO₄·2H₂O质量分数为93.52%的磷石膏精矿。

邓伏礼等^[33]在矿浆pH为3.5、CM(含功能基团有机铵类)用量为250 g/t时,可将磷石膏中二氧化硅质量分数由7.6%降到1.89%。赵梦燕等^[34]以十八烷基三甲基氯化铵(1831)为脱硅剂,对磷石膏中石英、有机质等杂质的脱除,在178 μm筛分、脱色剂TC-3用量为600 g/t、1831用量为100 g/t、转速为1 800 r/min的工艺条件下,可获得CaSO₄·2H₂O质量分数为94.543%、白度为58.07%的磷石膏精矿,并发现1831通过氢键作用在石英表面形成选择性吸附,继而显著增强了石英的疏水性和可浮性。

反浮选工艺具有独特的优势,一方面,它可以直接浮选脱除磷石膏中的有机质、硅类及微细粒矿泥,提升磷石膏品质;另一方面,反浮选工艺操作相对而言更为简单,工艺成本更低,且其药剂制度相对灵活,可以根据所选杂质的种类,选择合适的捕收剂和调整剂,以达到最佳的浮选效果。但反浮选工艺也存在一

些不足之处,如磷石膏中杂质种类多,而反浮选工艺对于其中的有机质和硅类去除效果好,但无法脱除磷石膏中共晶磷;部分反浮选药剂的稳定性和分散性较差,在矿浆中容易出现团聚现象,影响浮选效果。同时,反浮选工艺对矿浆的pH值等条件较为敏感,需要严格控制操作条件,以确保浮选过程的稳定性和可靠性。

2.3 正反浮选联合工艺

正反浮选联合工艺是将正浮选与反浮选相结合,先使用反浮选去除磷石膏中大部分杂质,再对除杂后的磷石膏进行正浮选提高品位,可以得到高纯度的磷石膏。

赖婧怡等^[35-36]采用不同种类表面活性剂组合的复配药剂对磷石膏进行除杂提质处理,采用“一反一正三精”的浮选工艺,最终获得产率80.59%、精矿白度60.80%、石膏纯度99.32%的磷石膏精矿,达到企业要求。刘成龙等^[37]采用反浮选脱色—粗两精正浮选脱硅流程,脱色药剂TC用量为500 g/t,正浮选粗选硫酸用量4 000 g/t,正浮选粗选捕收剂603用量200 g/t,精选I、II分别添加硫酸1 000 g/t,磷石膏品位从85%提升到97.23%,远高于磷石膏国标一级($\geq 90\%$)标准;磷石膏白度从12.69%提高到68.73%。国亚非^[38]对湖北磷石膏进行反浮选脱色,脱色后的粗石膏进行正浮选提质,最终得到磷石膏的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量提升到了95.27%,白度提升到了75.82%。

王进明等^[39]先采用反浮选去除磷石膏中大量有机物,再通过正浮选浮出石膏,使磷石膏白度从31.3%提高到58%,石膏中总磷百分含量(P_2O_5)从1.78%降低到0.92%, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到96.5%。沈维云等^[40]先对磷石膏进行反浮选脱碳处理,再利用磷石膏中残留的起泡剂,另外添加硫酸和WS-1(复配阳离子捕收剂,主要成分是十二胺)正浮选回收石膏,得到纯度99.12%、白度81%的精矿。

正反浮选联合工艺可以在去除杂质的同时,优化磷石膏的颗粒结构,使其更具市场竞争力。然而,正反浮选联合工艺也存在一些缺点,如工艺流程相对较长,设备投资较大,生产过程中的能耗和药剂消耗也相对较高。

2.4 其他联合除杂工艺

除了上述的单一浮选工艺,对磷石膏多采用多种选矿方式联合的除杂方法,如王忠红等^[41]对磷石膏进行湿式球磨和反浮选试验,当磨矿时间为10 min时,获得白度73.89%、 SiO_2 含量为1.81%、可溶性 P_2O_5 含量为0.069%、可溶性 F^- 含量为0.032%、有

机质含量为0.012%的精矿。

郑金宝^[42]通过反浮选的方法除去磷石膏表面的有机质和矿泥等杂质,再通过正浮选除去磷石膏中夹杂的磷钙石和硅酸盐等大颗粒物质,提高磷石膏品位浮选后通过水洗工艺去除磷石膏中的可溶磷、可溶氟,再通过酸浸工艺,去除磷石膏中的共晶磷以及有色金属物质,提高磷石膏白度。对于湖北某地的磷石膏,采用反-正浮选—水洗—酸浸工艺,反浮选采用LM药剂(有机季铵盐类药剂),用量为100 g/t,正浮选采用十二胺药剂,用量为150 g/t,浮选阶段,矿浆浓度为35%,矿浆搅拌时间3 min,药剂混合时间3 min,浮选后的精矿在25℃、水洗固液比1:2时,水洗60 min后再进行酸浸,酸浸条件为酸浸温度75℃,酸浸硫酸浓度20%,酸浸固液比1:3,反应时间1.5 h,经上述处理后,可获得品位达到98.82%,白度达到81.04%的磷石膏精矿^[43]。

郭泽等^[44]采用先浮选后煅烧的方式处理磷石膏,最终得到石膏产品,石膏产品在 β -半水石膏含量和力学性能方面均优于磷石膏原样,满足GB/T 9776—2022《建筑石膏》3级品要求,可以用于建筑石膏行业,为磷石膏资源化利用提供新思路。王伟晨^[45]采用多种方法联合对磷石膏进行预处理,磷石膏总磷含量降至0.15%,总氟含量降至0.07%;可溶性磷含量低至0.069%,氟含量低至0.055%,优于GB/T 23456—2018《磷石膏》中用于石膏建材时一级磷石膏的要求,且制备的 α -高强石膏达到JC/T 2038—2010《 α 型高强石膏》中 $\alpha 25$ 的要求。

刘超等^[46]采用浮选—常压盐溶液转晶法处理磷石膏,将其制备成 α -半水石膏。在磷石膏中加入由烃类、醇类、模数为2~3的水玻璃复配的浮选药剂,浮选处理后在加入无水硫酸钠进行转晶,磷石膏转晶矿浆中加入丁二酸作为转晶剂,制得强度满足JC/T 2038—2010《 α 型高强石膏》规定的 $\alpha 30$ 等级的高强石膏。

将水洗法、煅烧法、球磨法等多种选矿方法与浮选法相结合,可有效去除磷石膏中的杂质,提高白度,对磷石膏的强度等性质也会有大幅度提升,但存在工艺复杂、操作困难、能耗高、设备成本高等问题。

3 磷石膏浮选问题及解决思路

3.1 磷石膏浮选存在的问题

3.1.1 捕收剂种类单一、价格昂贵

对于磷石膏浮选使用捕收药剂主要包括脂肪酸类捕收剂和胺类捕收剂,脂肪酸类捕收剂包括油酸、油酸钠等,利用油酸根离子与硫酸钙表面形成化学

键,使其对硫酸钙有较强的捕收效果,但选择性差,易捕收其他杂质,导致精矿中杂质含量高;胺类捕收剂中的氨基($-NH_2$)能够在磷石膏中石英等杂质表面的活性位点发生静电吸附或化学吸附^[47],使其疏水性增加,适用于磷石膏反浮选中,胺类捕收剂选择性好,但在水中溶解度较低,需要经过特殊处理或增加助溶剂来提高溶解度。

除了上述两种磷石膏常用捕收剂,混合捕收剂的使用也越来越受到人们的关注,混合型捕收剂在对目的矿物进行选择的同时,抑制其他物质,达到更高效浮选的目的,如邹凯等^[48]采用十二胺和煤油作为捕收剂,水玻璃为抑制剂,硫酸和氢氧化钠为浮选矿浆pH值调整剂,2#油(松醇油)为起泡剂制成的混合捕收剂,在煤油用量为60 g/t、十二胺用量为200 g/t、水玻璃用量为400 g/t,矿浆pH值为3.0,2#油用量为40 g/t的条件下,对磷石膏进行浮选,浮选精矿二水石膏纯度为98.03%,精矿中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 F^- 等杂质的平均质量分数分别为0.34%、0.13%和0.06%,达到GB/T 23456—2018一级品要求,磷石膏提纯效果明显。针对不同的矿浆条件,需要不同的混合捕收剂,但混合型捕收剂的制备需耗费大量时间和人力,也需要大量试验来验证其效果。

新型捕收剂的研发与应用也成为当前热点之一,根据要浮选矿物性质的不同,针对性地设计研发选矿药剂,可使浮选效率提高,如郭永杰等^[49]采用自制捕收剂YPN-2对磷石膏进行反浮选,为提高浮选效果,在反浮选前采用预先分级,针对筛后产物进行一粗一扫反浮选,得到的磷石膏精矿 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 纯度为97.85%, SiO_2 质量分数为0.32%,大部分的有机质,可溶性氟、磷也被脱除,其品质远超GB/T 23456—2018《磷石膏》一级品指标要求,精矿白度为81.20%,较原矿提升32.75%,磷石膏除杂效果明显。

新型捕收剂的研发不仅需要考虑被选矿物表面的官能团和活性位点,还需要考虑杂质矿物的表面特性,根据两者之间的区别,确定捕收剂的官能团种类,再利用量子化学计算、计算机辅助分子设计和同分异构原理等多种理论^[50],搭建分子模型,开发设计新型捕收剂,操作难度巨大,且开放研究新型捕收剂的成本高昂。

3.1.2 浮选流程复杂

为提高浮选效果,现在多使用多级浮选,多级浮选可根据不同阶段矿浆的不同性质,调整浮选药剂比例,更好地去除杂质,并且多级浮选减少了矿浆循环次数,节约成本。如顾云翔等^[51]采用三段反浮选工

艺对磷石膏进行处理,用硫酸和氢氧化钠在3 min内调整pH值,加入LSG-1作为捕收剂,在2 000 r/min转速反应3 min,加入起泡剂MIBC反应3 min,刮泡10 min,充气量 $0.05 m^3/h$,处理后的精矿纯度为93.61%、白度65.19%、 SiO_2 含量1.87%,达到GB/T 23456—2018《磷石膏》一级品标准,试验流程如图2所示。

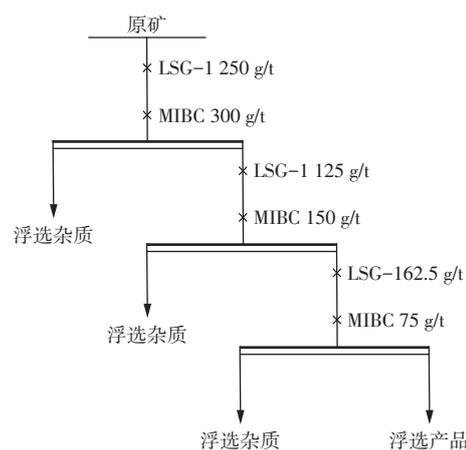


图2 磷石膏三段反浮选流程^[51]

Fig. 2 Three-stage reverse flotation process of phosphogypsum^[51]

韦家斌等^[52]使用乳化剂OP-10作为反浮选捕收剂选取有机质,在使用自制捕收剂CQR-3分选石膏,反浮选和正浮选各自闭路循环6次,循环水用于各自下一次浮选流程中打浆,得到的精矿白度达到55%以上,较原矿提升35%,石膏纯度达到95%以上,而水溶性 P_2O_5 的质量分数低于0.07%,水溶性 F^- 的含量低于0.01%,浮选流程如图3所示。

多级浮选相较于单次浮选,可根据矿浆中杂质的含量变化及时控制所需浮选药剂用量,可更彻底去除磷石膏中的杂质,但随着浮选次数增加,消耗的浮选药剂更多,浮选用水大量增加,增加了磷石膏除杂成本,此外,多次浮选操作复杂,消耗大量时间成本和人力资源,除杂效率低,除杂流程冗长,随着浮选次数的增加,磷石膏中二水硫酸钙也会随着浮选废水流失,造成资源浪费。

3.1.3 浮选废水难处理

磷石膏浮选后产生的废水中含有大量氟、磷杂质及颗粒物质,如果不经有效处理排放,会造成水体富营养化,破坏水体生态系统,可若对浮选后废水进行净化处理,成本大大提高;若直接回流至浮选系统,废水中的悬浮物颗粒、残留的浮选药剂会对选矿指标产生不利影响,限制磷石膏使用。而陆泽通等^[53]利用

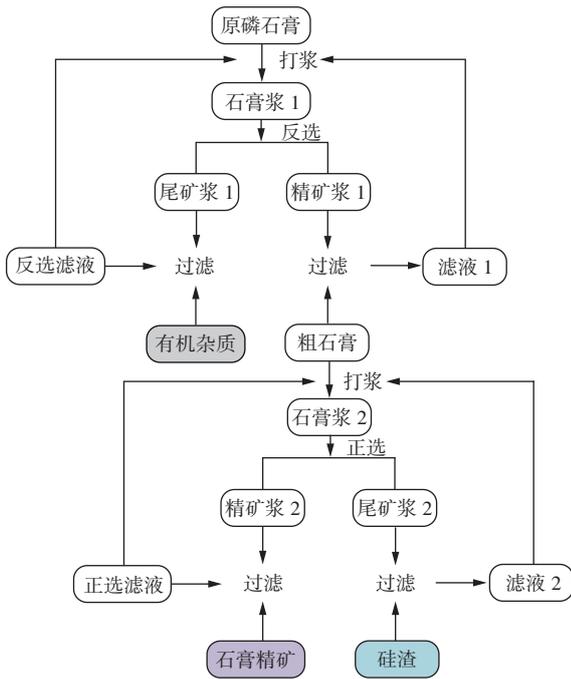


图 3 磷石膏反选浮选六次循环示意图^[52]

Fig. 3 Schematic diagram of six-cycle reverse-direct flotation of phosphogypsum^[52]

无机絮凝剂 CaO 和有机絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)联合对磷石膏反浮选废水进行沉降处理, 沉降 8.5 min 时出水率达 51.96%, 处理后上清液浊度为 15 NTU, 处理后的水再返回浮选系统, 有效去除了磷石膏浮选后废水中的颗粒物, 也节省了磷石膏的浮选用水量。但这种方法也增加了磷石膏浮选后废水处理的成本, 制约了磷石膏的除杂利用。

将磷石膏浮选后的废水直接回收利用, 不仅节省了废水处理的成本, 也解决了废水带来的环境问题, 如张鑫等^[54]将磷石膏废水作为抑制剂用于磷酸反浮选中, 利用废水中的磷酸根离子在磷矿表面定位

吸附, 阻止捕收剂对磷矿物的吸附, 当磷石膏废水添加比例为 2.0% 时, 浮选精矿 P_2O_5 品位为 29.95%, MgO 含量为 1.18%, 尾矿 P_2O_5 品位为 12.65%, 说明磷石膏废水可代替磷矿反浮选中磷酸的使用, 这是对磷石膏废水利用的一大措施。但总体而言, 对磷石膏浮选后废水处理的研究很少, 无法对磷石膏浮选后废水进行有效清洁的处理, 这一问题进一步制约了磷石膏浮选净化发展, 限制了磷石膏的资源化利用。

3.2 磷石膏浮选问题解决思路

为提高磷石膏的浮选效果, 促进磷石膏的资源化利用, 必须解决上述问题。设计研发新型低廉捕收药剂, 高效选择地捕收目的矿物, 同时尽量降低药剂成本, 减少对环境的危害, 如朱森等^[55]采用自主设计的一种季铵盐类浮选药剂 LSG-3, 并对磷石膏进行共反浮选同步去除其中的 SiO_2 和有机质, 在自然 pH 值 2.5、LSG-3 用量为 300 g/t、矿浆质量分数为 30% 的条件下, 使 SiO_2 含量(质量分数, 下同)由 6.490% 降至 1.963%, 有机质含量由 0.720% 降至 0.047%。与传统反浮选脱硅药剂(胺类捕收剂)相比, 新型捕收剂 LSG-3 与矿物作用力强, 浮选效果好, 且溶解度高, pH 使用范围更广。

设计合理浮选流程, 减少冗杂繁琐操作, 并通过改进浮选装置或引进新型传感设备, 实时监测调控矿浆条件, 科学管理, 保证浮选效率, 减少人工成本, 同时减少废水废渣的排放, 如徐韦洪等^[56]采用旋流-静态微泡浮选柱进行浮选操作, 为了提高磷石膏净化效果, 对磷石膏先进行两段反浮选去除其中黑色杂质(主要是黑色有机质和矿泥), 再采用两段正浮选纯化磷石膏, 最终得到的精矿品位 $w(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ 均不低于 97%, $w(SiO_2)$ 均不大于 0.8%。磷石膏两次反浮选两次正浮选操作流程如图 4 所示。

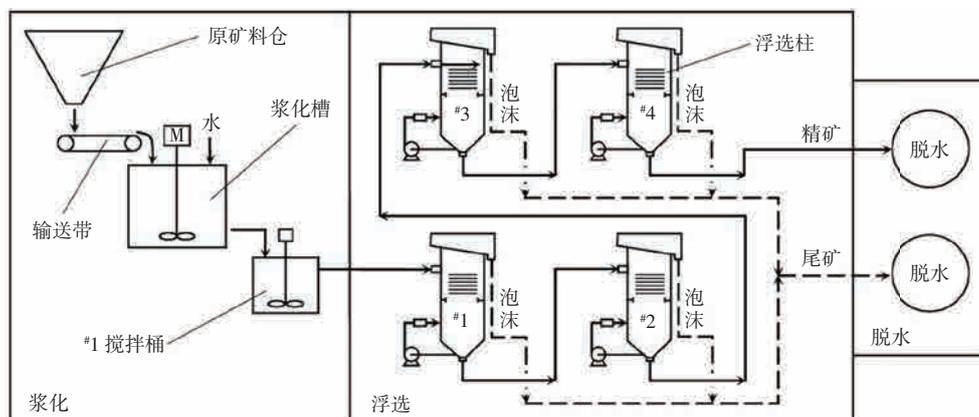


图 4 旋流-静态微泡浮选柱浮选净化磷石膏装置^[56]

Fig. 4 Hydrocyclone-static microbubble flotation column system for phosphogypsum purification^[56]

加强对磷石膏浮选后废水无害化处理的研究,通过废水循环使用、培养新型微生物、沉淀吸附等方法,除去废水中过量磷、氟杂质,使废水达标排放。如SUN等^[57]采用强化生物除磷(EBPR)工艺除去污水中的磷,在EBPR反应器中富集聚磷菌,使除磷效率达到95.9%。金玉等^[58]将沉淀法、混凝法和吸附法相结合,利用组合工艺处理含氟废水,先使用沉淀法(一级反应区)进行初步处理,然后通过混凝法(二级反应区)进一步降低 F^- 浓度,最后采用吸附法(三级反应区)使 F^- 浓度达到排放标准,最终将含氟废水 F^- 浓度从4 000 mg/L降到5 mg/L,达到排放标准。

4 结论

1) 磷石膏作为一种大宗废弃物,占用土地、污染环境,但随着人们对于绿色、环保、资源利用的日益重视,磷石膏经净化处理可用于农业、建材等领域。但磷石膏浮选净化工艺仍面临着众多问题:正浮选工艺浮选药剂需求大,除杂成本高并且无法除去磷石膏中细粒级杂质;反浮选工艺对操作pH要求严格,浮选药剂稳定性和分散性差;正反联合浮选工艺流程长,所需药剂种类复杂;其他浮选联合工艺需要多种设备,能耗高,除杂成本高,此外,浮选废水难以处理、浮选药剂单一等挑战也制约着磷石膏的进一步利用。

2) 为促进磷石膏资源化利用,未来需加强对新型浮选药剂的研发,在更高效除去磷石膏中多种杂质的同时降低药剂成本,减少药剂对于环境的污染;设计合理浮选流程,采用新型浮选设备,引进智能化设备实现对磷石膏浮选过程的精准控制,提高浮选效率并降低人工成本;采用多种处理方法加强对磷石膏浮选废水的研究,如:循环利用浮选废水以降低用水成本、利用新型微生物处理废水、沉淀吸附等多种工艺混合,除去其中大量磷、氟杂质,使废水达标排放,避免浮选废水的二次污染。

3) 对磷石膏进行浮选净化处理,要采用更清洁、绿色、高效的方式,为废弃资源的综合化利用提供可持续发展途径。

参考文献

- [1] FANG J, GE Y Y, CHEN Z J, et al. Flotation purification of waste high-silica phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115824. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115824.
- [2] 江丽, 郭永杰, 李海兵, 等. 磷石膏除杂增白研究进展[J]. *磷肥与复肥*, 2022, 37(9): 30-33.
JIANG Li, GUO Yongjie, LI Haibing, et al. Research progress on impurity removal and whitening of phosphogypsum [J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2022, 37(9): 30-33.
- [3] 欧志兵, 杨文娟, 何宾宾. 国内外磷石膏综合利用现状[J]. *云南化工*, 2021, 48(11): 6-9.
OU Zhibing, YANG Wenjuan, HE Binbin. The general introduction of phosphogypsum comprehensive utilization technology in China[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2021, 48(11): 6-9.
- [4] 张瞿天, 梁处芳, 阮耀阳, 等. 磷石膏无害化与资源化研究现状[J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2025, 40(1): 84-90.
ZHANG Qutian, LIANG Chufang, RUAN Yaoyang, et al. Research status of phosphogypsum harmless and resource utilization[J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2025, 40(1): 84-90.
- [5] 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 Rongzheng, BAI Haidan, GAO Yongfeng, 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.
- [6] 许金辉, 邵龙义, 侯海海, 等. 磷石膏综合利用背景下的环境影响研究现状[J]. *矿业科学学报*, 2023, 8(1): 115-126.
XU Jinhui, SHAO Longyi, HOU Haihai, et al. Review of environmental impact of comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 8(1): 115-126.
- [7] HOSSEINPOOR M, YAHIA A, KHAYAT H K. Modeling of flow performance of self-consolidating concrete using Dam Break Theory and computational fluid dynamics[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 102: 14-27.
- [8] HUSEIN M D A, HUSEIN M A I, BANIHANI K A. Slope stability analysis for the phosphogypsum stockpiles: a case study for the sustainable management of the phosphogypsum stacks in Aqaba Jordan [J]. *Sustainability*, 2022, 14(23): 15763. DOI: 10.3390/su142315763.
- [9] 杜明霞. 磷石膏浮选净化资源化理论与工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022.
DU Mingxia. Study on the theory and technology of phosphogypsum flotation purification and resource recovery[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [10] 李宏毅. 磷石膏在建筑材料领域的应用研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2024, 53(10): 46-52.
LI Hongyi. Research progress on the application of phosphogypsum in the field of building materials [J].

- Industrial Minerals & Processing, 2024, 53(10): 46-52.
- [11] 陈汉昭, 宋金宝, 夏举佩, 等. 净化磷石膏做水泥缓凝剂研究[J]. 非金属矿, 2024, 47(6): 14-18.
CHEN Hanzhao, SONG Jinbao, XIA Jupei, et al. Research on the preparation of cement retarder by purifying phosphogypsum[J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47(6): 14-18.
- [12] 何绍坤. 磷石膏预处理改性用作水泥缓凝剂的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
HE Shaokun. Research on pretreatment and modification of phosphogypsum as cement retarder[D]. Guiyang: Guizhou University, 2024.
- [13] 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(5): 639-646.
LI Zhan, CHEN Jiang, ZHANG Qin, et al. A study on the removal of phosphorus and fluoride impurities from phosphogypsum[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2020(5): 639-646.
- [14] 杨凡, 王子豪, 何涛, 等. 工业副产石膏规模化利用的新趋势和途径[J]. 硫酸工业, 2024(5): 1-4, 10.
YANG Fan, WANG Zihao, HE Tao, et al. New trends and approaches for the large-scale utilization of industrial by-product gypsum[J]. Sulfuric Acid Industry, 2024(5): 1-4, 10.
- [15] 卢维宏, 王要芳, 刘娟, 等. 磷石膏无害化改性及其在农田土壤改良中的应用研究进展[J]. 土壤, 2023, 55(4): 699-707.
LU Weihong, WANG Yaofang, LIU Juan, et al. Phosphogypsum(PG) harmless modification and its application in farmland soil improvement: a review research[J]. Soils, 2023, 55(4): 699-707.
- [16] 杨应伦, 夏举佩. 磷石膏原位稳定污染物研究[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(12): 9-13, 36.
YANG Yinglun, XIA Jupei. In situ stabilization of contaminants in phosphogypsum[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2023, 38(12): 9-13, 36.
- [17] 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.
ZHAO Ling. The research of phosphofluorine occurrence state in phosphogypsum and harmless treatment[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2024.
- [18] 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 An, CAO Junya, ZHANG Lixin, et al. Phosphogypsum solid waste reutilization technology and application prospects[J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(1): 34-41.
- [19] 唐明珠. 磷石膏杂质组分赋存及净化研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
TANG Mingzhu. Study on the impurity composition and purification of phosphogypsum[D]. Tianjing: Hebei University of Technology, 2021.
- [20] 朱志伟, 何东升, 陈飞, 等. 磷石膏预处理与综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 19-25.
ZHU Zhiwei, HE Dongsheng, CHEN Fei, et al. Research progress on pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 19-25.
- [21] 李恒, 郭旭东, 钟晋, 等. 磷石膏杂质及净化研究现状[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(5): 22-26.
LI Heng, GUO Xudong, ZHONG Jin, et al. Research status of phosphogypsum impurities and purification[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2022, 37(5): 22-26.
- [22] 朱鹏程, 王国栋, 曾波. 磷石膏浮选脱硅试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(6): 39-42.
ZHU Pengcheng, WANG Guodong, ZENG Bo. Experimental study on phosphogypsum desilication by flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(6): 39-42.
- [23] 赵彦钊. “双90”煅烧煤系高岭土的应用与研究[J]. 中国陶瓷, 2006(7): 3-4, 21.
ZHAO Yanzhao. Application and research on “double 90” calcined coal-series kaolin in China[J]. China Ceramics, 2006(7): 3-4, 21.
- [24] 李江丽, 郭永杰, 李海兵, 等. 磷石膏除杂增白研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(9): 30-33.
LI Jiangli, GUO Yongjie, LI Haibing, et al. Research progress on impurity removal and whitening of phosphogypsum[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2022, 37(9): 30-33.
- [25] 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 Haodong, ZENG Yanqi, REN Liuyi, 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.
- [26] 马林转, 宁平, 杨月红, 等. 磷石膏预处理工艺综述[J]. 磷肥与复肥, 2007(3): 62-63.
MA Linzhuan, NING Ping, YANG Yuehong, et al. Review on the technology of phosphogypsum pretreatment[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2007(3): 62-63.
- [27] 卢烁十, 孙传尧. 几种硫酸盐矿物可浮性的晶体化学研究[J]. 金属矿山, 2008, 37(5): 49-52.
LU Shuoshi, SUN Chuanyao. Study on crystal chemistry of floatability of several sulfate minerals[J]. Metal Mine, 2008, 37(5): 49-52.
- [28] 朱鹏程, 曾波, 王国栋. H₂-Z捕收剂正浮选石膏性能研

- 究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(1): 54-56, 60.
- ZHU Pengcheng, ZENG Bo, WANG Guodong. Performance of collector H2-Z in direct flotation of gypsum[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(1): 54-56, 60.
- [29] 张华, 李海兵, 赵凤婷, 等. 胶磷矿反浮选脱硅捕收剂选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(7): 35-37.
- ZHANG Hua, LI Haibing, ZHAO Fengting, et al. Beneficiation study on a desilication collector in reverse flotation of colophonite ore[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(7): 35-37.
- [30] 陈远志, 李瑞, 李育彪, 等. 硫酸耦合硅烷偶联剂除杂增白浮选后磷石膏研究[J/OL]. 无机盐工业, 1-10 [2024-04-17]. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0461>.
- CHEN Yuanzhi, LI Rui, LI Yubiao, et al. Study on removing impurity and whitening phosphogypsum after flotation by sulfuric acid coupling silane coupling agent[J/OL]. Inorganic Chemicals Industry, 1-10 [2024-04-17]. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0461>.
- [31] 张佳妮, 周富佳, 张昱, 等. 废机油在磷石膏浮选除杂中的应用研究[J/OL]. 绿色矿冶, 1-15 [2024-04-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/10.1873.TF.20241111.1701.002.html>.
- ZHANG Jiani, ZHOU Fujia, ZHANG Yu, et al. Research on the application of waste oil in the flotation of phosphogypsum[J/OL]. Sustainable Mining and Metallurgy, 1-15 [2024-04-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/10.1873.TF.20241111.1701.002.html>.
- [32] 陈小红, 余意, 朱森, 等. 磷石膏共反浮选除杂增白工艺研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 86-94.
- CHEN Xiaohong, YU Yi, ZHU Miao, et al. Study on co-reverse flotation process of phosphogypsum for impurity removal and whitening[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(10): 86-94.
- [33] 邓伏礼, 夏志祥, 龙秉文, 等. 磷石膏反浮选提纯工艺研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(5): 115-120.
- DENG Fuli, XIA Zhixiang, LONG Bingwen, et al. Study on purification process of phosphogypsum by reverse flotation[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(5): 115-120.
- [34] 赵梦燕, 陈俊武, 汪逊, 等. 十八烷基三甲基氯化铵反浮选提纯磷石膏及石英脱杂机理研究[J]. 无机盐工业, 2025, 57(4): 111-117, 127.
- ZHAO Mengyan, CHEN Junwu, WANG Xun, et al. Study on purification of phosphogypsum by reverse flotation of octadecyl trimethyl ammonium chloride and its removal mechanism of quartz[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2025, 57(4): 111-117, 127.
- [35] 赖婧怡. 磷石膏浮选提纯工艺技术研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2023.
- LAI Jingyi. Study on flotation purification process technology of phosphogypsum[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2023.
- [36] 赖婧怡, 魏以和. 基于餐饮废油的磷矿捕收剂性能试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(5): 162-167.
- LAI Jingyi, WEI Yihe. Experimental study on the performance of phosphate rock collector based on waste cooking oil[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2023(5): 162-167.
- [37] 刘成龙, 陆泽通, 毛雨轩, 等. 高硅磷石膏浮选脱色提纯试验研究[J]. 云南化工, 2023, 50(8): 59-63.
- LIU Chenglong, LU Zetong, MAO Yuxuan, et al. Experimental study on purification of high-silicon phosphogypsum by flotation[J]. Yunnan Chemical Technology, 2023, 50(8): 59-63.
- [38] 国亚非. 基于浮选-酸浸工艺磷石膏脱色提质研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2023.
- GUO Yafei. Decolorization and extraction of phosphorus gypsum based on flotation acid leaching process[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2023.
- [39] 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 Jinming, DONG Faqin, WANG Zhaojia, et al. Study on new technology of phosphogypsum whitening and purification by flotation[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(5): 1-5.
- [40] 沈维云, 郑光明, 孙桦林, 等. 磷石膏提纯增白实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(2): 5-6, 28.
- SHEN Weiyun, ZHENG Guangming, SUN Hualin, et al. Experimental study on purification and whitening of phosphogypsum[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2022, 37(2): 5-6, 28.
- [41] 王忠红, 李育彪, 韩厚胜, 等. 湖北某磷石膏工艺矿物学分析及提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2023, 46(6): 57-60.
- WANG Zhonghong, LI Yubiao, HAN Housheng, et al. Mineralogical analyses and purification of phosphogypsum in Hubei province[J]. Non-Metallic Mines, 2023, 46(6): 57-60.
- [42] 郑金宝. 磷石膏的净化及提纯工艺技术研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2024.
- ZHENG Jinbao. Research on Purification and Purification Technology of Phosphogypsum[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2024.
- [43] 夏志祥. 磷石膏除杂增白净化工艺技术研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2023.
- XIA Zhixiang. Study on purification technology of phosphogypsum for impurity removal and whitening[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2023.
- [44] 郭泽, 张鹏飞, 杨帆, 等. 磷石膏焙烧法制备 β -半水石膏[J]. 无机盐工业, 2023, 55(10): 106-113.

- GUO Ze, ZHANG Pengfei, YANG Fan, et al. Preparation of β -hemihydrate gypsum by phosphogypsum roasting[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(10): 106-113.
- [45] 王祎晨. 磷石膏中有害物质的处理及 α -高强石膏的制备[D]. 北京:北方工业大学, 2024.
WANG Yichen. Removal of harmful substances in phosphogypsum and the preparation of α -high-strength gypsum[D]. Beijing: North China University of Technology, 2024.
- [46] 刘超, 范垂钢, 刘润国, 等. 磷石膏浮选-常压盐溶液转晶制备 α -半水石膏[J]. 无机盐工业, 2023, 55(11): 107-114.
LIU Chao, FAN Chuigang, LIU Runguo, et al. Preparation of α -hemihydrate gypsum from phosphogypsum by flotation and atmospheric transcrystallization in solution[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(11): 107-114.
- [47] 赖婧怡, 李炜民, 孙桦林, 等. 磷石膏浮选脱色提纯工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(7): 85-92.
LAI Jingyi, LI Weimin, SUN Hualin, et al. Experimental study on decolorization and purification process of phosphogypsum by flotation[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2024(7): 85-92.
- [48] 邹凯, 肖军辉, 鲁涛, 等. 磷石膏预处理-浮选强化分离提纯新工艺[J]. 非金属矿, 2022, 45(6): 70-73, 79.
ZOU Kai, XIAO Junhui, LU Tao, et al. New technology for separation and purification of phosphogypsum by pretreatment-flotation[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(6): 70-73, 79.
- [49] 郭永杰, 李江丽, 范培强, 等. 云南某磷石膏分级浮选脱硅新工艺试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(4): 53-56.
GUO Yongjie, LI Jiangli, FAN Peiqiang, et al. Experimental study on a new process of classification flotation desilication of phosphogypsum in Yunnan[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(4): 53-56.
- [50] 贾云, 钟宏, 王帅, 等. 捕收剂的分子设计与绿色合成[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 456-466.
JIA Yun, ZHONG Hong, WANG Shuai, et al. Molecular design and green synthesis of collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(2): 456-466.
- [51] 顾雲翔, 李育彪, 韩厚胜, 等. 磷石膏浮选提纯增白工艺研究[J/OL]. 矿产综合利用, 1-8 [2024-08-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20240802.1145.004.html>.
GU Yunxiang, LI Yubiao, HAN Housheng, et al. Study on flotation purification and whitening of phosphogypsum process[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1-8 [2024-08-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20240802.1145.004.html>.
- [52] 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 Jiabin, JI Yonghai, CHEN Xiaoqing, et al. Study on purification and impurity removal of phosphogypsum by flotation[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(5): 57-60.
- [53] 陆泽通, 童福元, 毛雨轩, 等. 磷石膏浮选废水高效沉降与回用研究[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(11): 46-52.
LU Zetong, TONG Fuyuan, MAO Yuxuan, et al. Study on efficient sedimentation and reuse of effluent from reverse flotation of phosphogypsum[J]. Industrial Minerals & Processing, 2023, 52(11): 46-52.
- [54] 张鑫, 孙堃. 磷石膏库废水利用于磷矿反浮选的试验研究[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(10): 114-115, 132.
ZHANG Xin, SUN Kun. Experimental study on reverse flotation of phosphate rock using waste water from phosphogypsum reservoir[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2022, 48(10): 114-115, 132.
- [55] 朱森, 余意, 陈小红, 等. 共反浮选法同步脱除磷石膏中的硅和有机质[J]. 非金属矿, 2024, 47(5): 19-23.
ZHU Miao, YU Yi, CHEN Xiaohong, et al. Simultaneous removal of silicon and organic matter from phosphogypsum by co-reverse flotation[J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47(5): 19-23.
- [56] 徐韦洪, 张燕, 毛兰梅. 旋流-静态微泡浮选法磷石膏提质净化中试研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2024(3): 19-22, 57.
XU Weihong, ZHANG Yan, MAO Lanmei. Sulphur phosphorus & bulk materials handling related engineering[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2024(3): 19-22, 57.
- [57] SUN T T, DU R, DAN Q P, et al. Rapidly achieving partial nitrification of municipal wastewater in enhanced biological phosphorus removal(EBPR) reactor: Effect of heterotrophs proliferation and microbial interactions[J]. Bioresource Technology, 2021, 340: 125712. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125712.
- [58] 金玉, 张晓臣, 任滨侨, 等. 含氟废水处理工艺研究[J]. 化学工程师, 2025, 39(1): 43-46.
JIN Yu, ZHANG Xiaochen, REN Binqiao, et al. Research on treatment technology for fluoride-containing wastewater[J]. Chemical Engineer, 2025, 39(1): 43-46.