

磷石膏复合胶凝材料的制备及 胶结过程研究

魏兴^{1,2,3}, 郑光亚^{1,2,3}, 何宣志^{1,2,3}, 张志远^{1,2,3}, 张云开^{1,2,3}, 夏举佩^{1,2,3*}

(1.昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500;
2.云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 云南 昆明 650500;
3.云南省高校磷化工重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要:为了促进磷石膏资源化利用,以磷石膏、无水石膏、钢渣和P·II 52.5水泥为原材料,通过复配方法制备磷石膏复合(PSGW)胶凝材料并对其水化胶结过程进行研究。结果表明,当磷石膏质量分数为35%、无水石膏质量分数为5%、钢渣质量分数为10%、P·II 52.5水泥质量分数为50%时,制备出的PSGW胶凝材料3 d抗折强度为4.9 MPa、抗压强度为35.3 MPa;28 d抗折强度为6.9 MPa、抗压强度为51.5 MPa,软化系数为0.88,满足P·O42.5 R等级要求。通过对PSGW胶凝材料进行XRD、FT-IR和SEM表征分析发现,该体系水化产物主要为棒状钙矾石、板状水化硅酸钙、氢氧化钙和重结晶的二水硫酸钙。

关键词:磷石膏;胶凝材料;软化系数;水化机理

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0101-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.021

Preparation and cementation process of phosphogypsum composite cementing material

WEI Xing^{1,2,3}, ZHENG Guang-ya^{1,2,3}, HE Xuan-zhi^{1,2,3}, ZHANG Zhi-yuan^{1,2,3},
ZHANG Yun-kai^{1,2,3}, XIA Ju-pei^{1,2,3*}

(1.Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;
2.Yunnan Provincial Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus
Materials, Kunming 650500, China; 3.The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical
Engineering of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

Abstract:In order to promote the utilization of phosphogypsum, phosphogypsum composite cementing material (PGSM) is prepared through complex formulation method using phosphogypsum, anhydrous gypsum, steel slag and P·II 52.5 cement as raw materials, and its hydration and cementitious process is studied. Experimental results show that PSGW cementing material is prepared reasonably when the contents of phosphogypsum, anhydrous gypsum, steel slag and P·II 52.5 cement is 35%, 5%, 10% and 50%, respectively. The flexural strength and compressive strength of the material in 3 d is 4.87 MPa and 35.26 MPa, respectively, and the flexural strength and compressive strength in 28 d is 6.92 MPa and 51.51 MPa, respectively, and its softening coefficient is 0.88, which meet the requirement of P·O 42.5 R grade. Through the characterization of PSGW cementing materials by XRD, FT-IR and SEM, the hydration products of the system include mainly clonite ettringite, plate hydrated calcium silicate, calcium hydroxide and recrystallized calcium sulfate dihydrate.

Key words:phosphogypsum; cementing material; softening coefficient; hydration mechanism

磷化工厂产生大量的工业废料,排放量较大的磷化工废料是磷石膏。磷石膏是湿法制取磷酸时产生的工业副产品,每生产1 t磷酸产生约5 t磷石膏^[1-3]。磷石膏主要化学成分为CaSO₄·2H₂O,与脱硫石膏、天然石膏相比,含有可溶性磷、可溶性氟、有机物和少量重金属等杂质^[4-5]。中国的磷石膏年产量超过2 000万t,目前,我国的磷石膏储量已经

超过3亿t,在用的磷石膏堆场近100个,磷石膏储量逐年递增^[6-11]。全世界磷石膏中大约15%作为生产建筑产品和水泥缓凝剂被回收利用(少量用于农业),而其余的85%为未经任何处理就丢弃^[12-13]。磷石膏大量堆放占据相当大的土地面积,并且由于化学和放射性污染而造成严重的环境破坏^[14]。

磷石膏污染问题已经成为国际生态问题,拓展

收稿日期:2020-10-22;修回日期:2021-07-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21566018)

作者简介:魏兴(1993-),男,硕士研究生,研究方向为固体废弃物共生资源利用,1639306725@qq.com;夏举佩(1966-),男,学士,教授,研究方向为固体废弃物共生资源利用,通讯联系人,xjp6661@163.com。

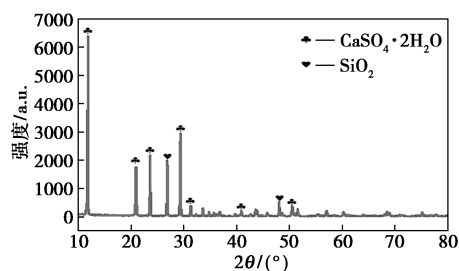
磷石膏利用新途径势在必行^[15-16]。磷石膏中的杂质成分影响石膏产品的品质,直接使用存在耐水性差、强度低、具有腐蚀性等特点,大大限制了其广泛应用^[17]。马懿星等^[18]将磷石膏高温煅烧预处理再与粉煤灰、石灰、普通硅酸盐水泥混合制备石膏复合胶凝材料研究其耐水性,结果显示煅烧处理可以有效提高耐水性,但是无法达到水硬性材料要求;LAM 等^[19]采用磷石膏、高炉矿渣、水泥和生石灰制备超硫酸盐水泥,该水泥 3 d 抗压强度小于 10 MPa;徐岳等^[10]在高温条件下对磷石膏、粉煤灰、矿渣和活性炭的混合物进行煅烧制备一种水硬性石膏胶凝材料;Liu 等^[20]将磷石膏与矿渣等活性掺料结合制备磷石膏基水泥,该材料水化速率小、早期强度低。

针对上述问题,笔者采用磷石膏复配钢渣和水泥,掺入少量无水石膏改性制备石膏复合胶凝材料,可以替代水泥作用于特定工程应用,同时借助 XRD、FT-IR、SEM 等对制备的胶凝材料水化胶结过程进行表征。

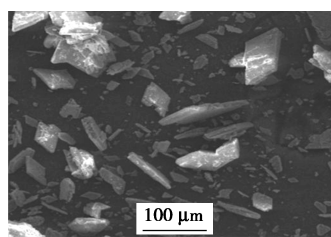
1 实验

1.1 实验材料

磷石膏,云南禄丰天宝动物营养科技有限公司生产,经湿法制酸工艺而成,其 pH 为 3.44。磷石膏 XRD 衍射图及 SEM 电镜照片如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,磷石膏中主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 。由图 1(b)中可以看出,磷石膏的晶体形态主要为薄片状和菱柱状,在板块表面附着有颗粒存在,



(a) X 衍射射线图



(b) 扫描电镜图

图 1 磷石膏 X 衍射射线图及扫描电镜图

间隙间存在絮状类小块,这些是磷石膏中存在的一些杂质^[2]。

将磷石膏在 45℃ 条件下烘干至恒重去除附着水,粉磨通过 100 目方孔筛;磷石膏经马弗炉 800℃ 恒温煅烧 2 h 形成无水石膏,磷石膏和无水石膏均根据标准 GB/T 5484—2012 中所述的分析方法测定其化学成分。P·II 52.5 水泥来自云南某水泥厂,利用水泥勃氏比表面积测定仪测定的比表面积为 625 m²/kg;钢渣取自昆明钢铁控股有限公司,烘箱中 105℃ 干燥去除水分,加入 0.5% 三乙醇胺,经球磨机球磨至比表面积为 567 m²/kg, P·II 52.5 水泥和钢渣均根据 GB/T 176—2008 中所述的分析方法分析化学成分,结果如表 1 所示。

表 1 磷石膏、水泥、钢渣化学成分 w/%

原料	CaO	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
磷石膏	27.08	34.78	24.53	0.10	0.61	2.42	0.37
无水石膏	28.79	37.64	25.35	0.13	0.67	3.01	0.44
P·II 52.5 水泥	39.04	2.22	17.08	0.89	18.07	7.11	8.43
钢渣	32.48	6.05	10.84	3.48	27.31	2.81	5.79

1.2 磷石膏复合胶凝材料的制备

1.2.1 磷石膏替代部分水泥制备胶凝材料

首先用磷石膏替代部分 P·II 52.5 水泥制备胶凝材料,记作 PS。磷石膏质量分数从 0、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 替代部分水泥,根据 GB/T 1346—2011 和 GB/T 17671—1999 中所述的方法制备试件。依据软化系数满足大于 0.85 的条件下最大化利用磷石膏,确定磷石膏和水泥掺量。

1.2.2 钢渣替代水泥制备胶凝材料

根据 1.2.1 部分 PS 中磷石膏和水泥掺量占比,固定磷石膏掺量,用钢渣替代部分水泥制备胶凝材料,记作 PSG。钢渣质量分数从 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、40%、50%、60% 替代水泥,制备方法同上,根据强度指标,最终确定出磷石膏、钢渣和水泥的适宜配比。

1.2.3 无水石膏替代磷石膏制备胶凝材料

根据 1.2.2 部分 PSG 中磷石膏、钢渣和水泥的质量分数,固定钢渣与水泥质量分数,用无水石膏替代部分磷石膏制备胶凝材料,记作 PSGW。无水石膏质量分数从 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、40% 替代磷石膏,制备方法同上,根据强度指标,最终确定出磷石膏、无水石膏、钢渣和水泥的配比。

1.3 微观表征分析

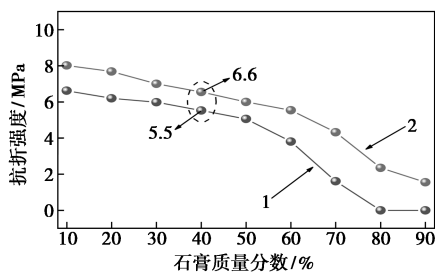
利用 D/max-3B 型 X 射线衍射仪对不同养护期的净浆试样进行物相组成分析,扫描范围为 5~65°;利用 VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪对不同养护期的净浆试样化学键振动峰进行分析,采用溴化钾压片法制备样品,扫描范围 500~4 000 cm⁻¹;利用 JSM-7200F 型电子显微镜观察不同养护期的净浆试样的微观形貌。

2 试验结果与讨论

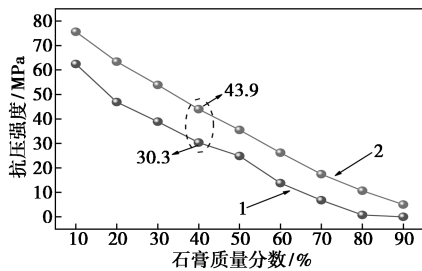
2.1 各替代物质量分数对胶凝材料物理力学性能的影响

2.1.1 磷石膏质量分数对 PS 的影响

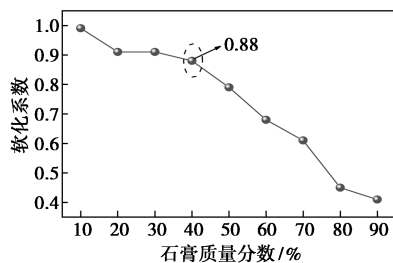
磷石膏替代部分水泥对 PS 力学性能、软化系数的影响如图 2 所示,实验条件见 1.2.1。



(a) 对抗折强度的影响



(b) 对抗压强度的影响



(c) 对软化系数的影响

1—3 d; 2—28 d

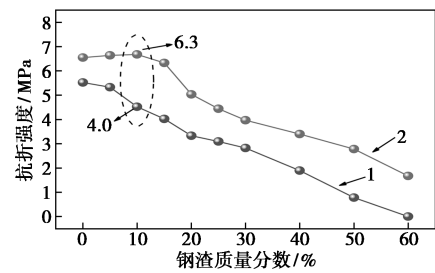
图 2 磷石膏质量分数对 PS 的影响

从图 2(a)、图 2(b)中可以看出,随着磷石膏质量分数的增大,强度呈下降趋势,当质量分数大于 50%时,抗折强度、抗压强度急剧下降,并出现泌水

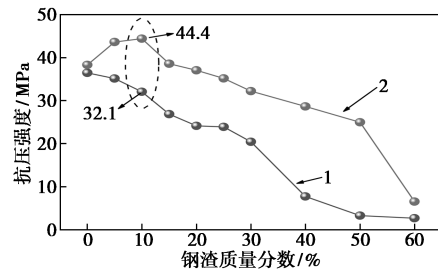
现象,且质量分数越大泌水越严重。从图 2(c)中可以看出,磷石膏质量分数为 40%时软化系数为 0.88,软化系数大于 0.85 时属于水硬性材料,磷石膏质量分数超过 40%时软化系数急剧下降且低于 0.85,确定磷石膏适宜质量为总物料质量的 40%。

2.1.2 钢渣质量分数对 PSG 的影响

钢渣质量分数对 PSG 力学性能的影响如图 3 所示,其实验条件见 1.2.2。从图 3 中可以看出,利用钢渣替代部分水泥掺入后养护至 3 d 抗折强度、抗压强度均出现下降,28 d 时随着钢渣质量分数的增加,强度出现先增加后降低的趋势,原因主要是钢渣中 C₃S、C₂S 相比 C₃S 活性较低,早期水化速率小、水化周期较长。由于钢渣中还含有大量 f-MgO 和 f-CaO,制备材料时带来的安定性问题,因此,选择钢渣质量为总物料质量的 10%较为适宜。



(a) 对抗折强度的影响



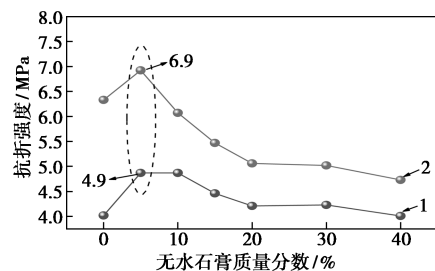
(b) 对抗压强度的影响

1—3 d; 2—28 d

图 3 钢渣质量分数对 PSG 的影响

2.1.3 无水石膏质量分数对 PSGW 的影响

无水石膏质量分数对 PSGW 力学性能的影响如图 4 所示,其实验条件见 1.2.3。



(a) 对抗折强度的影响

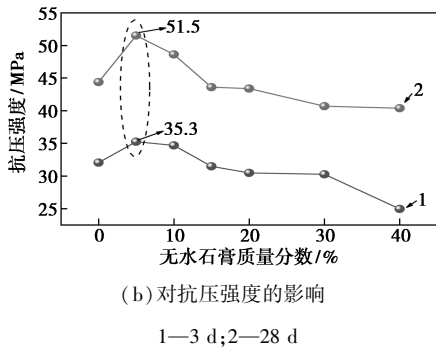


图 4 无水石膏质量分数对 PSGW 的影响

从图 4 中可以看出,用无水石膏替代部分磷石膏对 PSG 进行改性,当无水石膏质量分数为 5% 时,试件的力学性能最好,养护 3 d 和 28 d 抗折强度分别提升 21.1% 和 9.3%; 养护 3 d 和 28 d 抗压强度分别提升 10.0% 和 16.1%, 弥补了添加钢渣造成的早期强度损失。磷石膏经煅烧后有效去除石膏中有机质,石膏粒径变小,改变了胶凝材料水化后微孔结构,使得有害孔减少^[20]。另外,由于石膏经几次脱水,使得晶体结构发生转变、性能更稳定,使得 PSGW 总水化热降低,延长水化期,生成更多水化产物^[21]。无水石膏质量分数过高时,又将导致标准稠度用水量增大,造成强度下降,因此无水石膏适宜质量为总物料质量的 5%。由单因素实验可知,制备 PSGW 的工艺条件为: $m(\text{磷石膏}) : m(\text{无水石膏}) : m(\text{钢渣}) : m(\text{P} \cdot \text{II} 52.5 \text{ 水泥}) = 35 : 5 : 10 : 50$ 。

2.2 PSGW 胶结过程研究

2.2.1 PSGW 试件物理力学性能

PSGW 试件物理力学性能如表 2、图 5 所示,其实验条件见 1.2.3。由表 2 中可以看出,PSGW 的力

表 2 PSGW 试件各龄期强度 MPa

3 d		7 d		14 d		28 d	
抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
4.9	35.3	5.3	42.5	6.2	46.7	6.9	51.5

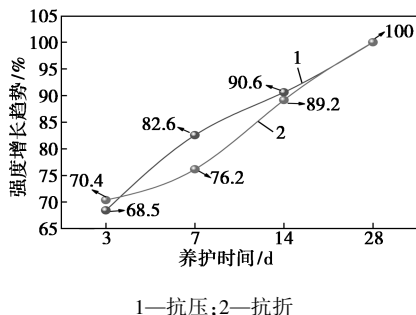


图 5 PSGW 试件物理力学性能

学性能达到 P·O42.5 R 要求。由图 5 中可以看出,以 28 d 强度作为强度最终基准,3 d 抗压强度趋势达到 68.5%,抗折达到 70.4%; 7 d 抗压强度趋势达到 82.6%,抗折达到 76.2%; 14 d 抗压强度趋势达到 90.6%,抗折达到 89.2%。

2.2.2 PSGW 试件 XRD 分析

养护 3、7、14 d 和 28 d 的试件的 XRD 图如图 6 所示。

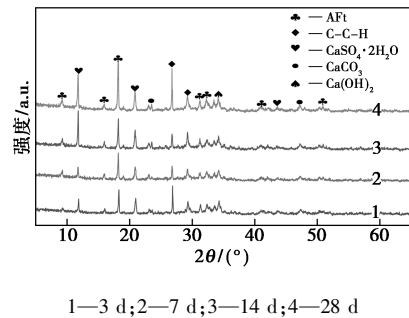


图 6 不同养护期 PSGW 试件 XRD 图谱

从图 6 中可以看出,硬化浆体组成主要是 AFt、C-S-H、碳酸钙、氢氧化钙和二水硫酸钙。试件养护至 3 d 时已经产生了大量的钙矾石与水化硅酸钙,致使 3 d 时抗压强度达到 35.26 MPa,随着养护周期的延长,(026) 和 (018) 衍射峰峰强度都增强,钙矾石和水化硅酸钙的生成量变大,力学性能上展现出强度增强^[2]。在此体系中,磷石膏含量过剩,只有一部分磷石膏与活性物质参与了水化反应形成钙矾石等水硬性材料;另一部作为硫酸盐激发剂,剩余部分未参与反应,以二水硫酸钙的形式存在。CaSO₄·2H₂O 的 (012) 衍射峰峰强度随着养护时间延长逐渐增强,这是因为未参与反应的硫酸钙在过饱和体系中存在溶解再结晶、晶核长大的过程,形成另一种晶体结构的二水硫酸钙,导致峰强度增强。

2.2.3 PSGW 试件 FT-IR 分析

不同养护期 PSGW 试件 FT-IR 图谱如图 7 所示。

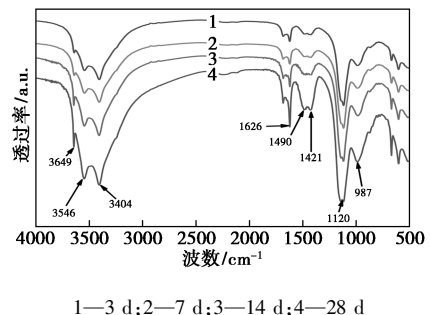


图 7 不同养护期 PSGW 试件 FT-IR 图谱

由图 7 可以看出,在波数分别为 3 649、3 546、3 404、1 626、1 490、1 421、1 120 cm^{-1} 和 987 cm^{-1} 处出现谱峰带。3 649 cm^{-1} 处出现的谱峰是胶凝材料水化产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 O—H 伸缩振动引起;在 3 546、3 404 cm^{-1} 和 1 626 cm^{-1} 处产生的吸收带是由水分子的 O—H 键导致;1 490、1 421 cm^{-1} 处谱峰是浆体水化产生氢氧化钙与二氧化碳发生反应生成碳酸盐的吸收带;1 120 cm^{-1} 为硫酸铝盐中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 离子不对称伸缩振动峰;987 cm^{-1} 为 Si—O 吸收振动峰。通过以上综合分析可知,该胶凝材料随着养护时间的延长,主要水化产物钙矾石、氢氧化钙和水化硅酸钙产生量越来越多,所表现出的振动峰强度增强^[22]。

2.2.4 PSGW 试件 SEM 分析

试件养护 3、7、14 d 和 28 d 时的扫描电镜图如图 8 所示。结合 XRD 分析,从图 8(a)和图 8(b)中可以观察到,胶凝材料养护到 3 d,水化微观形貌主要为薄板状水化硅酸钙和针状、细棒状的钙矾石相互嵌接形成骨架,该阶段结构致密性不完整,相互交叉连接之间存在孔隙。从图 8(c)和图 8(d)中可以看出,随着水化时间的延长,养护至 7 d 时针状、细棒状的钙矾石变成粗棒状,板状的水化硅酸钙变得更加厚实,两者交错连接孔隙变少。从图 8(e)和图 8(f)中可以看出,水化到 14 d 时,随着水化硅酸钙及钙矾石生成量的增多,越来越多的孔隙被填充,结构越加致密。由图 8(g)和图 8(h)中可以看出,28 d 时整个结构形成一个完整大板块,表面光滑并未看见附着粒,未反应的磷石膏被水化产物包裹在内部^[23]。

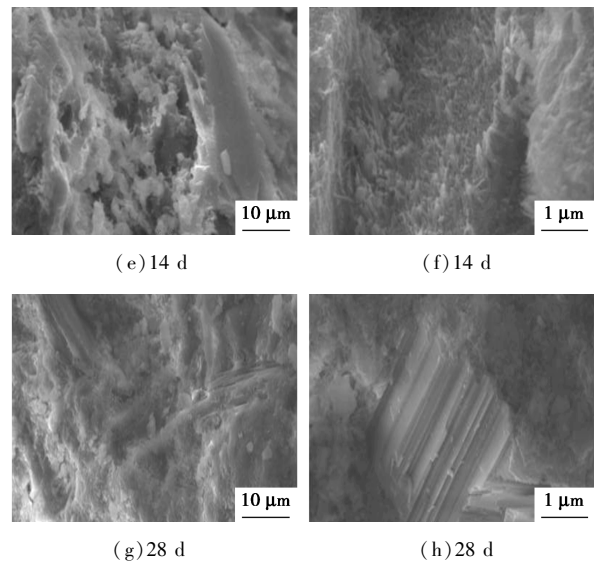
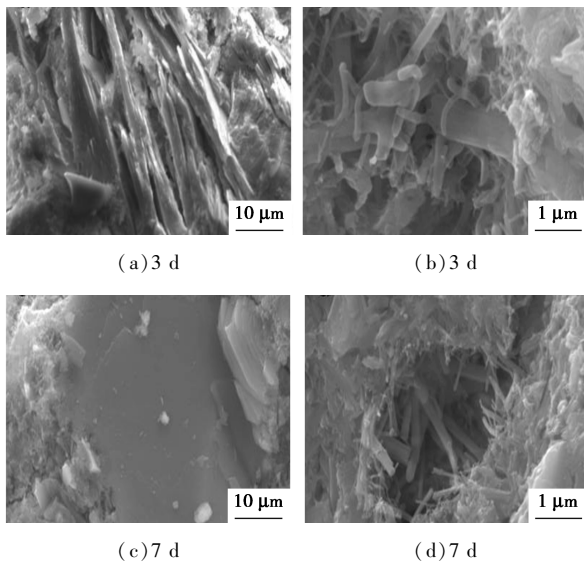
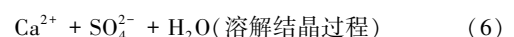
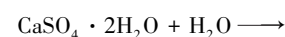
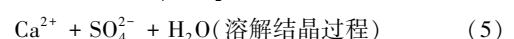
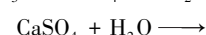
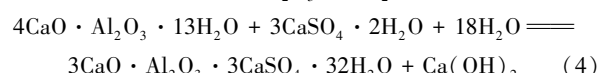
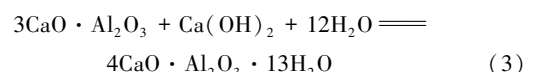
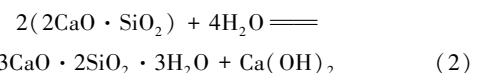
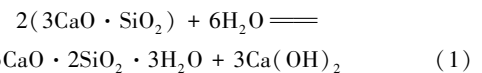


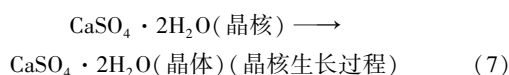
图 8 不同养护期 PSGW 试件 SEM 图谱

2.3 胶凝材料水化机理探讨

根据 XRD、FT-IR 和 SEM 分析可知,磷石膏复合胶凝材料的水化产物主要为钙矾石、水化硅酸钙、二水硫酸钙和氢氧化钙,水化过程如下:

胶凝材料中存在 2 种类型的硅酸三钙和硅酸二钙,一类来自于水泥中,该类反应活性较好,很容易在早期与水发生水化反应生成水化硅酸钙胶体和氢氧化钙;另一类来自于钢渣中,此类反应活性较差,主要在后期发生反应^[24]。胶凝材料中还存在铝酸三钙,铝酸三钙原本很容易与水发生反应生成水化铝酸钙,但在该体系中掺入钢渣和过量磷石膏,氧化钙和磷石膏的存在使得该反应不易进行,铝酸钙与磷石膏和氢氧化钙在水介质下发生水化反应,生成钙矾石。在此体系中,未反应完的石膏发生溶解,溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度增大,打破液相中反应平衡,促使 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生再次结晶,晶体生长。推测水化过程中发生的反应方程式为^[2,24]:





3 结论

(1) 磷石膏与钢渣、P·II 52.5 水泥复配,经无水石膏改性制备胶凝材料,优化的胶凝材料质量比为 $m(\text{磷石膏}) : m(\text{无水石膏}) : m(\text{钢渣}) : m(\text{P} \cdot \text{II} 52.5 \text{ 水泥}) = 35 : 5 : 10 : 50$,制备出的胶凝材料的力学性能满足 P·O42.5 R 要求,软化系数为 0.88。

(2) 在石膏过饱和体系中 CaSO_4 与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生溶解、再结晶、晶核生长等过程。

(3) 通过微观分析得出,磷石膏复合胶凝材料的主要水化产物为水化硫铝酸钙、水化硅酸钙、氢氧化钙和未反应的二水硫酸钙。水化早期产物主要为针状钙矾石和块状水化硅酸钙,水化后期二者相互嵌接形成致密板块。

参考文献

- [1] Huang Yun, Lin Zongshou. Effect of sodium hydroxide on the properties of phosphogypsum based cement [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 25(2): 342-345.
- [2] 王貽远, 柳倩, 刘家祥, 等. 磷石膏水泥复合胶凝材料的水化机理 [J]. 矿产综合利用, 2015, (4): 63-69.
- [3] Huang Yongbo, Qian Junshi, Liang Jiao, et al. Characterization and calorimetric study of early-age hydration behaviors of synthetic ye'elimite doped with the impurities in phosphogypsum [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 123(2): 1545-1553.
- [4] 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.
- [5] 孟令佳, 吉忠海, 陈津. 工业副产石膏热分解脱硫的研究进展 [J]. 化工进展, 2017, 36(2): 235-242.
- [6] 何玉鑫, 华苏东, 姚晓, 等. 磷石膏-矿渣基胶凝材料的制备及其性能研究 [J]. 无机盐工业, 2012, 44(10): 21-23.
- [7] 曹宝栋. 磷石膏基复合胶凝材料强度的影响因素研究 [J]. 新型建筑材料, 2018, 45(3): 23-26.
- [8] 夏举佩, 阳超琴, 苏毅. 磷石膏基复合胶凝材料的制备 [J]. 云南化工, 2005, 32(1): 21-23.
- [9] Ding Sha, Shui Zhonghe, Chen Wei, et al. Properties of supersulfated phosphogypsumslag cement (SSC) concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 29(1): 109-113.
- [10] Xu Yue, Li Jianxi, Kan Lili. Investigation on a new hydraulic cementitious binder made from phosphogypsum [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1(4): 1923-1928.
- [11] 郑光亚, 夏举佩, 韩跃伟, 等. 缓凝剂对磷石膏基建筑石膏性能的影响 [J]. 非金属矿, 2019, 42(5): 79-81.
- [12] Hanan Tayibi A, Mohamed Choura H, Felix A Lopez, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377-2386.
- [13] Ma Liping, Ning Ping, Zheng Shaocong, et al. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(8): 3597-3602.
- [14] Hua Sudong, Wang Kejing, Yao Xiao. Developing highperformance phosphogypsum-based cementitious materials for oil-well cementing through a step-by-step optimization method [J]. Cement & Concrete Composites, 2016, 72(3): 299-308.
- [15] 何玉龙, 陈德玉, 王舒州, 等. 磷石膏基胶凝材料的试验研究 [J]. 非金属矿, 2015, 38(4): 19-22.
- [16] Hua Sudong, Wang Kejing, Yao Xiao, et al. Effects of fibers on mechanical properties and freeze-thaw resistance of phosphogypsum-slag based cementitious materials [J]. Construction & Building Materials, 2016, 121: 290-299.
- [17] Huang Yongbo, Qian Junshi, Liang Jiao, et al. Characterization and calorimetric study of early-age hydration behaviors of synthetic ye'elimite doped with the impurities in phosphogypsum [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 123(2): 1545-1553.
- [18] 马懿星, 高渝棕, 叶楠, 等. 高掺量磷石膏基复合胶凝材料耐水性性能研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(3): 29-33.
- [19] Nguyen Ngoc Lam. A study on super-sulfated cement using Dinh Vu phosphogypsum [J]. Iop Conference, 2018, 143(1): 12-16.
- [20] Liu Shuhua, Wang Lu, Yu Baoying. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement [J]. Construction and Building Materials, 2019, 243(30): 9-16.
- [21] Wang Shuilian, Xin Xian. Analysis of sugarcane planting mechanization factors and its interactive effects [J]. China Agricultural University Journal of Social Sciences Edition, 2017, 34(1): 83-93.
- [22] 江虹. 红外分析在水泥化学中的应用 [J]. 贵州化工, 2001, 26(4): 30-31.
- [23] 杨荣辉. 水中和磷石膏-矿渣体系水化过程与水化产物研究 [J]. 建材世界, 2016, 37(1): 33-36.
- [24] 白冷, 彭家惠, 张建新, 等. 天然硬石膏水化硬化研究 [J]. 非金属矿, 2008, 31(4): 1-3. ■