

磷、氟杂质对建筑石膏性能的影响研究

宋金宝^{1,2}, 梅毅^{1,2}, 夏举佩^{1,2}, 周琼波^{2,3}, 何宾宾^{1,2,3}, 聂云祥^{1,2*}

(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.云南磷化集团有限公司, 云南昆明 650500)

摘要:以磷石膏应用为研究目标,通过向天然石膏中添加磷酸、氟硅酸、氢氟酸、磷酸氢钙,研究水溶磷、水溶氟、共晶磷对石膏砌块物理力学性能的影响。结果表明,水溶磷、共晶磷对石膏砌块凝结时间均有缓凝作用,力学性能随添加量增加而降低;共晶磷的影响小于水溶磷;水溶氟缩短了砌块凝结时间,降低了力学性能;水溶磷、水溶氟的共同作用对砌块具有促凝功能,在水溶磷、水溶氟总质量分数为0.15%时,石膏砌块力学性能出现最大值;随着水溶磷、水溶氟质量分数的增加,抗折抗压呈现断崖式下降。在含有0.2%共晶磷的石膏中加入水溶磷、水溶氟时,由于水化过程中共晶磷部分转化为水溶磷,导致凝结时间延长,力学性能下降。

关键词:水溶磷;水溶氟;共晶磷;石膏;力学性能;

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0137-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.026

Study on influence of phosphorus and fluorine impurities on properties of building-purpose gypsum

SONG Jin-bao^{1,2}, MEI Yi^{1,2}, XIA Ju-pei^{1,2}, ZHOU Qiong-bo^{2,3}, HE Bin-bin^{1,2,3}, NIE Yun-xiang^{1,2*}

(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.Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650500, China)

Abstract: Taking the application of phosphogypsum as study objective, the impact of water-soluble phosphorus, water-soluble fluorine, and eutectic phosphorus on the physical and mechanical properties of gypsum blocks is studied through incorporating phosphoric acid, fluorosilicic acid, hydrofluoric acid, and calcium hydrogen phosphate, respectively into natural gypsum. The findings reveal that both water-soluble phosphorus and eutectic phosphorus slow the setting time of gypsum blocks, and weaken mechanical properties with increasing dosages. The impact of eutectic phosphorus is less pronounced than that of water-soluble phosphorus. Water-soluble fluorine reduces both the setting time and mechanical properties of the blocks. The combined effect of water-soluble phosphorus and water-soluble fluorine accelerates the setting process of gypsum blocks. The optimal mechanical properties of gypsum blocks are achieved when the combined mass fraction of water-soluble phosphorus and fluorine is at 0.15%. As the mass fraction of water-soluble phosphorus and fluorine increases, there is a precipitous decline in both flexural and compressive strength. As water-soluble phosphorus and fluorine are added into gypsum containing 0.2% eutectic phosphorus, which results in a prolonged setting time and diminished mechanical properties because part of eutectic phosphorus converts to water-soluble phosphorus during the hydration process.

Key words: water-soluble phosphorus; water-soluble fluorine; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; gypsum; mechanical performance

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的固体废弃物,每生产1 t磷酸(以100% P_2O_5 计)产生5 t磷石膏,全球每年磷石膏产生量达2亿 t,但综合利用率仅25%。我国是全球最大的湿法磷酸生产国,每年磷石膏以7 000万 t左右的速度持续增长,迄今,磷石膏堆存量已超过9亿 t^[1],主要集中在长江水系沿线,不仅占用了大量的土地,而且对环境造成了一定影响,制约了我国湿法磷酸的生产与发展。磷石膏虽然是一种废弃物,但也是一种资源,而建筑材料是其重要的应用方向^[2]。然而,与天然石膏、脱硫石

膏相比,磷石膏中的磷、氟杂质影响石膏建材的力学性能,制约了磷石膏在建材领域的应用。

磷石膏中的磷分为水溶磷、共晶磷和不溶磷,氟分为水溶性和不溶性。水溶磷质量分数与水溶氟质量分数成正比关系^[3]。研究表明,少量的不溶磷、不溶氟对石膏硬化体的力学性能几乎没有影响^[4,7-8],其影响来源于水溶磷、水溶氟。许多学者开展了不同形态 P_2O_5 、F 对石膏硬化体的影响。郑海宇^[4]研究了 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 H_3PO_4 对磷石膏硬化体的影响,得出水溶磷杂质表

收稿日期:2024-01-29;修回日期:2024-07-24

基金项目:云南省重大科技项目(202202AG050001)

作者简介:宋金宝(1995-),男,硕士生,研究方向为磷石膏净化机理研究,1606867550@qq.com;聂云祥(1993-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为磷化工节能减排,通讯联系人,YunxiangNie@126.com。

现出缓凝效果,石膏的力学性能变差,溶解度越高的杂质对石膏水化过程的作用效果越明显。李美等^[5-6]在建筑石膏中分别掺入 H_3PO_4 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$ 和 Na_2HPO_4 三种不同形态的可溶性 P_2O_5 ,结果表明,随可溶性 P_2O_5 的增加,凝结时间延长,强度下降,影响程度为 $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$;研究还得出共晶磷在二水石膏煅烧成建筑石膏的过程中未发生变化,但在水化时会从晶格中释放出来并转变为可溶磷 HPO_4^{2-} 溶解在浆体中。薛峻峰^[7]以 H_3PO_4 掺杂天然石膏得出了另外的结论, H_3PO_4 缩短了石膏硬化体的初终凝时间,掺量低于 1.5% 的 H_3PO_4 样品的 2 h 抗压强度没有明显下降,绝干抗压强度随 H_3PO_4 质量分数的增加而显著下降。所有研究者都得出随着水溶氟的增加,凝结时间缩短,强度下降的结论。郑海宇^[4]研究了 CaF_2 、 NaF 、 Na_2SiF_6 和 Na_3AlF_6 对石膏硬化体的影响,得出溶解度越高的杂质对石膏水化过程的作用效果越明显。薛峻峰^[7]研究得出,添加 0.5% NaF 对石膏硬化体的 2 h 抗压强度保持不变,绝干抗压强度增加,而随着掺量的增加,性能快速下降。郭志翔^[8]研究得出 3 种氟杂质的促凝效果 $\text{NaF} > \text{Na}_3\text{AlF}_6 > \text{Na}_2\text{SiF}_6$ 。上述研究都是基于大掺量开展的实验研究,而随着磷矿浮选、湿法磷酸生产技术的提高,一般磷石膏中总磷(以 P_2O_5 计)质量分数为 0.6%~1.2%,水溶磷质量分数为 0.15%~0.4%,共晶磷质量分数为 0.1%~0.35%,总氟质量分数为 0.4%~1.2%,水溶氟质量分数为 0.1%~0.3%,且水溶氟以 HF 、 H_2SiF_6 形态存在^[8];通过石灰中和、水洗、浮选 3 种磷石膏净化方法,水溶磷、水溶氟可降至 0.087%、0.018%^[9]。目前,针对新鲜磷石膏的低水溶磷、水溶氟,且水溶氟以 HF 、 H_2SiF_6 形态存在,水溶磷、水溶氟、共晶磷对磷石膏硬化体的共同作用尚缺乏系统研究。

基于湿法磷酸的磷石膏实际杂质质量分数,笔者通过在天然石膏中添加水溶磷、水溶氟和共晶磷模拟磷石膏,以石膏砌块性能评价为载体,研究单因素、多因素对石膏硬化体的影响,获得磷、氟杂质质量分数对石膏砌块性能影响规律。

1 实验原料与制备

1.1 原料

天然二水石膏,济南南德旺实力有限公司生产。通过能量色散 X 射线衍射仪(XRF)分析可知,天然二水石膏中各元素质量分数为:CaO 为 44.65%、 SO_3 为 55%、 SiO_2 为 0.18%、 Al_2O_3 为 0.08%,折合

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 95.95%;主要物相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

本实验添加的水溶磷为分析纯磷酸,水溶氟为分析纯氟化氢、氟硅酸的混合物,共晶磷采用分析纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制备。磷以 P_2O_5 计,氟以单质 F 计。

1.2 实验样品制备

天然半水石膏的制备:将二水石膏放置于高温烘箱中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温, $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下恒温 10 h,陈化 3 d 后粉磨至 200 目(0.075 mm)待用。

含共晶磷的半水石膏的制备:按配比称取一定质量的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 200 g $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,分别倒入 400 mL 烧杯中,加入 300 mL 稀盐酸、400 g 工业水均匀混合,用盐酸调节 pH 至 2.5,充分洗涤石膏至 pH 至中性,置于 45°C 烘箱干燥 12 h 脱去游离水,然后按天然半水石膏制备方法得到含共晶磷的半水石膏原料,分析原料中的共晶磷质量分数为 0.99%,总磷质量分数为 1%。

石膏砌块的制备:按标准稠度用水量与半水石膏混合,搅拌 30 s,然后迅速转移到 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 模具中成型,放置于温度为 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下凝结 0.5 h 后成型拆模,并计时养护至 2 h 取样,测定 2 h 抗折抗压强度;剩下的石膏试件在 45°C 下烘干至质量恒定,测定绝干抗折抗压强度。

含水溶磷、水溶氟的石膏砌块的制备:按实验设计的一定质量比,将磷酸、氟化氢、氟硅酸水溶液分别与适量水和半水石膏均匀混合,测其标准稠度用水量后,再按石膏砌块制备方法获得含水溶磷、水溶氟的石膏砌块。

含共晶磷的石膏砌块的制备:按实验设计将含共晶磷的半水石膏与天然半水石膏预混合后,与标准稠度用水量搅拌,再按石膏砌块制备方法获得含共晶磷的石膏砌块。

1.3 测试分析方法

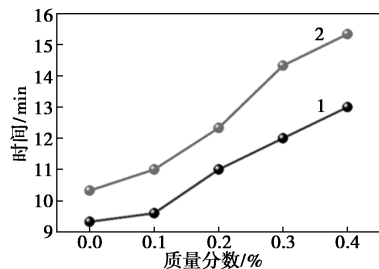
根据 GB/T 9776—2008《建筑石膏》测定水化 2 h 抗折抗压、绝干抗折抗压强度;根据 GB/T 17669.4—1999《建筑石膏力学性能的测定》分析标准稠度用水量、凝结时间;根据 JC/T 2073—2011《磷石膏中磷、氟的测定方法》分析总磷、水溶磷、总氟和水溶氟;根据贵州开磷质量检测中心有限责任公司企业标准 Q/520122K 003—2020 分析共晶磷;利用离子色谱法分析 SiF_6^{2-} ;利用 Hitachi(日立)扫描电镜(SEM)检测砌块晶体形貌;利用傅里叶红外光谱仪(Perkin-Elmer Spectrum GX 型)分析检测特

征峰并证明共晶磷的存在。

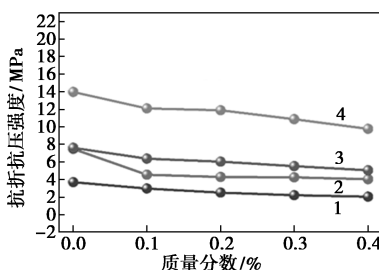
2 结果与讨论

2.1 水溶磷对建筑石膏力学性能的影响

在天然半水石膏中添加 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% P_2O_5 的磷酸,探究不同水溶磷质量分数对石膏砌块凝结时间和 2 h、绝干抗折抗压的影响,结果如图 1 所示。



1—初凝;2—终凝
(a) 凝结时间



1—2 h 抗折强度;2—绝干抗折强度;3—2 h 抗压强度;
4—绝干抗压强度
(b) 抗折抗压

图 1 水溶磷质量分数对建筑石膏物理力学性能的影响

由图 1 可知,水溶磷添加质量分数与建筑石膏凝结时间呈正相关,纯天然石膏砌块初、终凝时间分别为 9.33、10.83 min,而添加 0.4% P_2O_5 后,初、终凝时间分别延长至 12.33、15.33 min,具有明显的缓凝作用;水溶磷添加质量分数与 2 h、绝干强度呈负相关,添加 0.4% P_2O_5 的砌块与纯天然石膏砌块相比,2 h 抗折抗压强度分别下降了 44.6%、33.4%;绝干抗折抗压强度分别下降了 46.2%、29.9%。这是因磷硫属同族元素,磷酸根与硫酸根离子半径均接近 0.3 nm,当磷酸加入到天然半水石膏中,加入的磷酸根降低了硫酸钙溶解度,使二水硫酸钙析晶过饱和度降低,从而延缓石膏水化和结晶,增加初终凝时间^[10-12]。

不同添加质量分数 P_2O_5 石膏样品的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着磷质量分数的递增,晶体减小,晶体完整性变差,晶体间孔隙增多,

导致砌块力学性能降低。

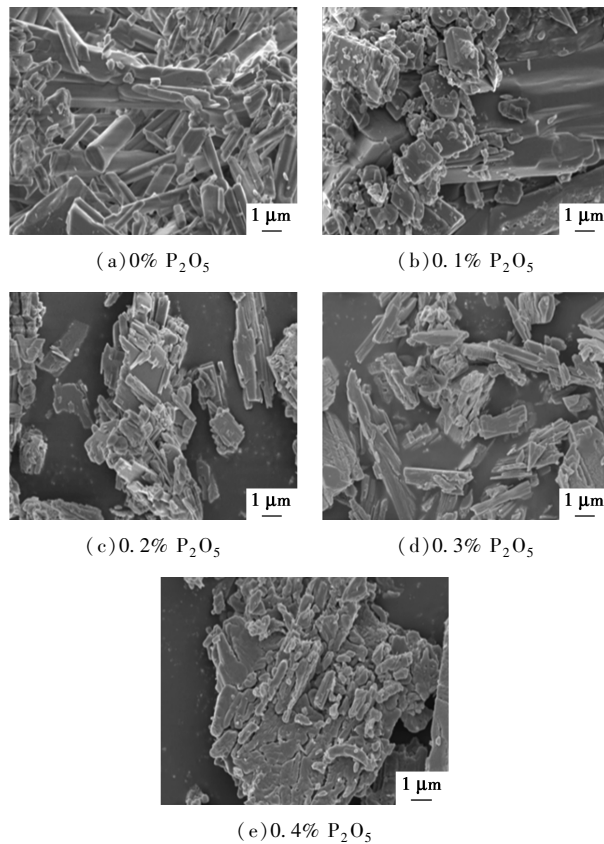
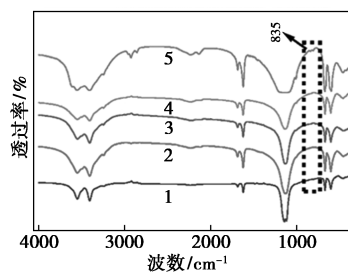


图 2 不同添加质量分数 P_2O_5 石膏样品的 SEM 图

不同添加质量分数的 P_2O_5 砌块试件红外谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,添加 0.4% P_2O_5 砌块石膏在 835 cm^{-1} 出现共晶磷特征峰^[13],进一步的化学分析表明砌块中共晶磷质量分数为 0.2%,说明水溶磷在半水石膏向二水石膏转化过程中,50%的水溶磷转化为共晶磷,共晶磷的生成延缓了半水石膏向二水石膏结晶的转化,阻碍了二水石膏的成长。



1—0% P_2O_5 ;2—0.1% P_2O_5 ;3—0.2% P_2O_5 ;
4—0.3% P_2O_5 ;5—0.4% P_2O_5

图 3 不同添加质量分数的 P_2O_5 砌块试件红外谱图

砌块石膏晶体表面的元素分布如图 4 所示。从图 4 中可以看出,Ca、S、O 元素分布强度与石膏结晶

分布高度一致,而 P 呈均匀分布,说明水溶磷分布于整个砌块表面。

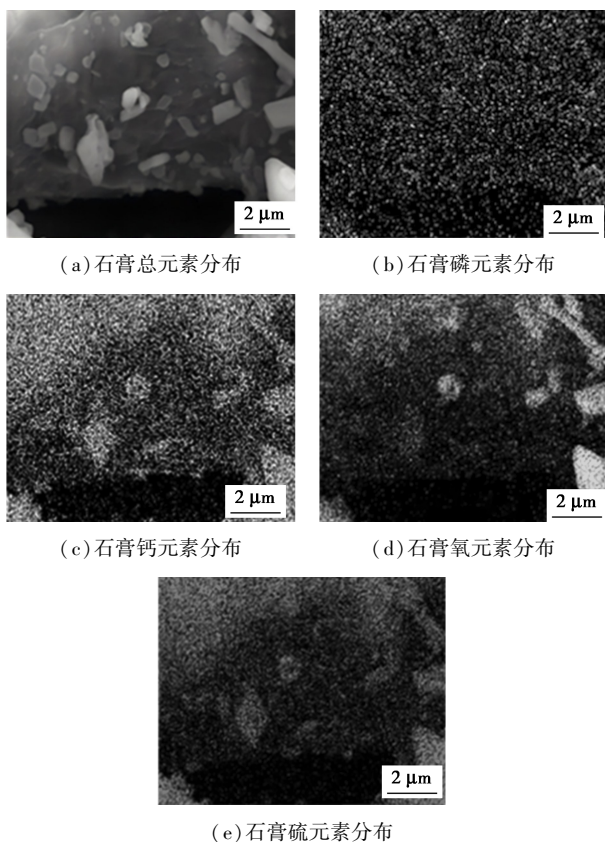
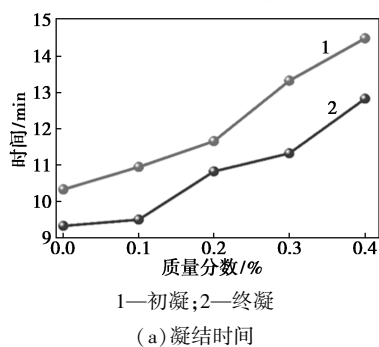


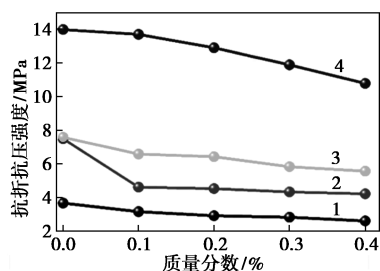
图 4 添加 0.4% P₂O₅ 石膏晶体表面元素分布

2.2 共晶磷对建筑石膏性能影响

不同共晶磷质量分数对建筑石膏凝结时间、抗折抗压的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,共晶磷添加质量分数与建筑石膏凝结时间呈正相关,与 2 h、绝干强度物理性能影响呈负相关。当添加质量分数为 0.4% 时,初、终凝时间分别为 12.83、14.50 min;与纯天然石膏相比,2 h 抗折抗压强度分别下降了 28.4%、43.5%;绝干抗折抗压强度分别下降了 26.3%、22.7%。与添加相同水溶磷相比,共晶磷对天然建筑石膏粉的凝结时间、力学性能均小于水溶磷的影响。添加 0.4% P₂O₅ 共晶磷时,成型的石膏砌块共晶磷下降至 0.25%,说明添加的部分共



1—初凝;2—终凝
(a) 凝结时间



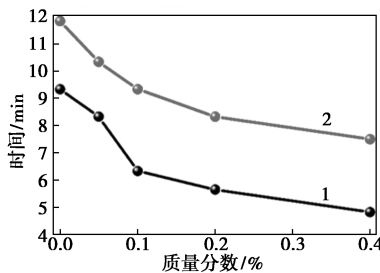
1—2 h 抗折强度;2—绝干抗折强度;3—2 h 抗压强度;
4—绝干抗压强度
(b) 抗折抗压

图 5 共晶磷质量分数对建筑石膏物理力学性能的影响

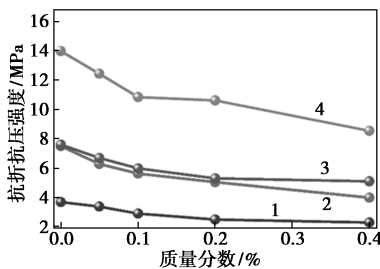
晶磷在半水石膏水化过程中从石膏晶格里释放出 PO₄³⁻, PO₄³⁻ 与体系中 Ca²⁺ 结合生成 Ca₃(PO₄)₂ 覆盖在半水石膏表面,延缓了石膏的凝结时间,导致力学性能降低^[14-15]。

2.3 水溶氟对建筑石膏性能影响

在标准稠度用水量下,不同水溶氟质量分数对石膏砌块凝结时间和 2 h、绝干抗折抗压的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,氟质量分数对建筑石膏凝结时间和 2 h、绝干强度物理性能影响均呈负相关,与磷对凝结时间的影响相比,出现了相反的作用。当体系中加入水溶氟后,提高了硫酸钙溶解度, Ca²⁺ 会与氟离子结合,生成溶解度更低的氟化钙,并



1—初凝;2—终凝
(a) 凝结时间



1—2 h 抗折强度;2—绝干抗折强度;3—2 h 抗压强度;
4—绝干抗压强度
(b) 抗折抗压

图 6 水溶氟质量分数对建筑石膏物理力学性能的影响

成为二水石膏的晶核促进二水石膏析晶,导致凝结时间减少^[16-18]。

不同氟添加质量分数样品的 SEM 图如图 7 所示。

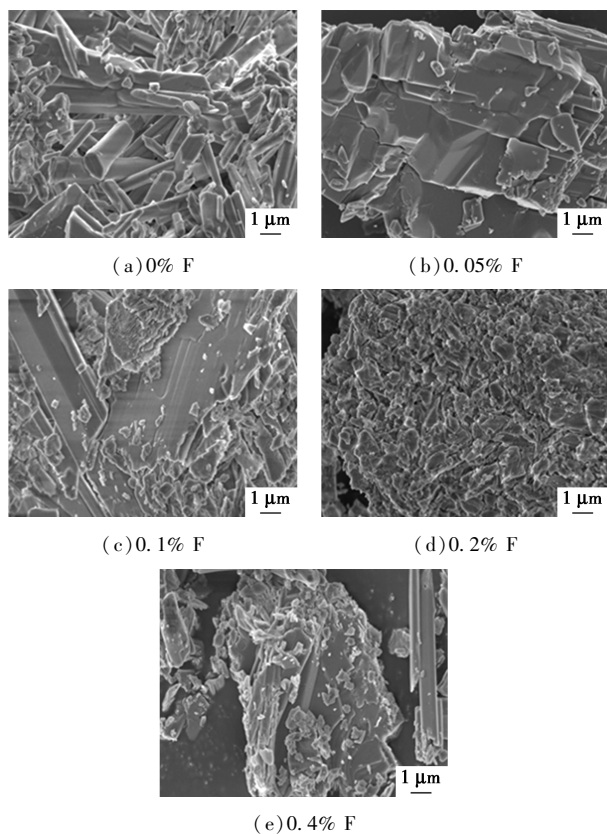


图 7 不同氟添加质量分数样品的 SEM 图

从图 7 中可以看出,随着氟质量分数的递增,二水石膏结晶变小,晶体缺陷增大,完整性变差,导致砌块力学性能降低。

2.4 水溶性磷、氟协同对建筑石膏性能的影响

在天然半水石膏中添加水溶性磷、水溶性氟(HF:P₂O₅ 比例为 1:1),探究不同添加量在标准稠度用水量下,对石膏砌块凝结时间和 2 h、绝干抗折抗压的影响,实验配比如表 1 所示。

表 1 磷、氟添加量配比表

组分	质量分数/%						
	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅	0	0.030	0.060	0.10	0.2	0.30	0.4
F	0	0.016	0.032	0.05	0.1	0.15	0.2
Total	0	0.046	0.092	0.15	0.3	0.45	0.6

由图 8 可知,磷、氟含量共同作用对建筑石膏凝结时间和 2 h、绝干强度物理性能均有影响,随着水溶性磷、水溶性氟总添加量从 0 增加至 0.6%,石膏砌块的初凝时间从 9.33 min 减少至 4.50 min,终凝时间

从 10.33 min 减少至 6.16 min。初、终凝时间整体呈减少趋势,说明氟的促凝强于磷的缓凝作用,而力学性能则呈现先上升后下降的变化。当水溶性磷、水溶性氟总添加量为 0.15% 时,2 h 抗折抗压强度分别为 3.15 MPa、6.06 MPa,绝干抗折抗压强度分别为 5.25 MPa、16.38 MPa。当总水溶性磷、水溶性氟总添加量小于 0.15% 时,力学性能随水溶性磷、水溶性氟总添加量的增加缓慢上升;当总磷、氟添加量大于 0.15% 时,随着添加量的增加而降低。图 9 呈现了不同磷、氟添加量石膏砌块的 SEM 结果,随着磷、氟

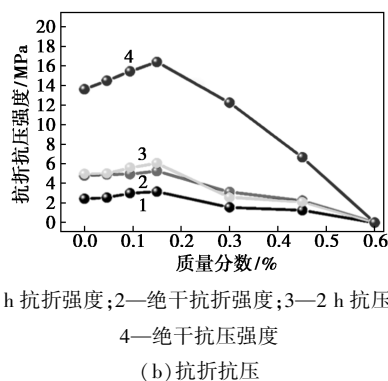
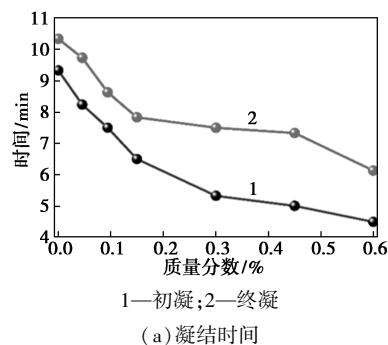
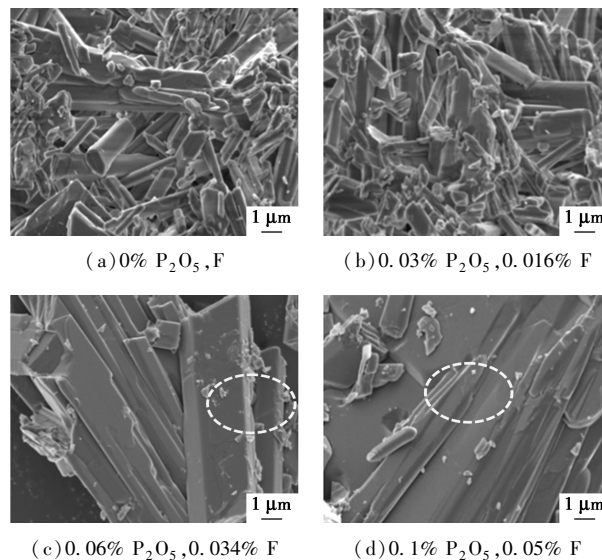


图 8 水溶性磷、氟共同作用对建筑石膏物理力学性能的影响



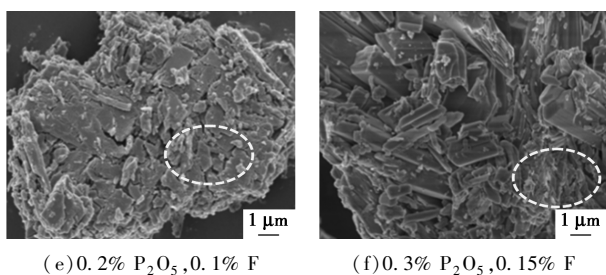


图 9 不同磷、氟添加量样品的 SEM

添加量的增加,石膏试件由棒状向板状转变,部分细晶减少,当总磷、氟添加量大于 0.15% 后,细晶增多,板状晶体减少且碎化,导致试件力学性能降低。

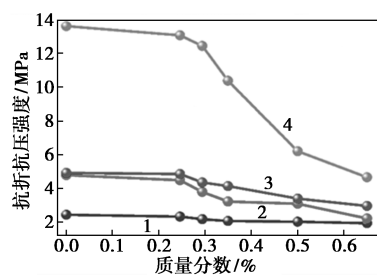
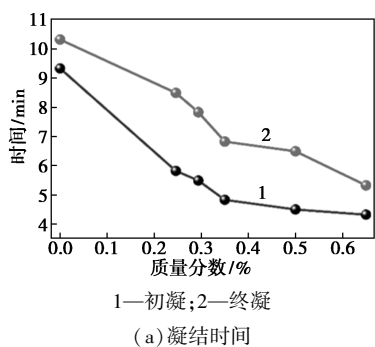
2.5 水溶磷、共晶磷、水溶氟协同对建筑石膏性能的影响

在半水石膏中固定 0.2% 共晶磷,研究不同质量分数的水溶磷、水溶氟 (HF:H₂SiF₆ 的质量比为 1:1) 在标准稠度用水量下,对石膏砌块的凝结时间和 2 h、绝干抗折抗压的影响如图 10 所示,磷、氟添加质量分数配比如表 2 所示。

表 2 磷、氟添加质量分数配比表

组分	添加质量分数/%					
	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	0	0.230	0.260	0.30	0.4	0.50
F	0	0.016	0.032	0.05	0.1	0.15
Total	0	0.246	0.292	0.35	0.5	0.65

从图 10 中可以看出,固定共晶磷质量分数为 0.2%,随着水溶磷、水溶氟总添加质量分数从 0 增加至 0.65%,石膏砌块的初凝时间从 9.33 min 减少至 4.33 min,终凝时间从 10.33 min 减少至 5.33 min;随着水溶磷、水溶氟总添加量从 0 增加至 0.4%,2 h 抗折抗压强度分别从 2.45、4.94 MPa 下降至 2.05、3.41 MPa,绝干抗折抗压强度分别从 4.80、13.61 MPa 下降至 3.10、6.22 MPa。与 2.4 节相比,共晶磷的加入,抵消了少量水溶磷、水溶氟掺入提升石膏砌块力学性能的效果,石膏砌块力学性能降低。



1—2 h 抗折强度;2—绝干抗折强度;3—2 h 抗压强度;4—绝干抗压强度
(b) 抗折抗压

图 10 水溶磷、共晶磷、氟共同作用对建筑石膏物理力学性能的影响

不同磷、氟添加质量分数砌块的 SEM 表征结果如图 11 所示。

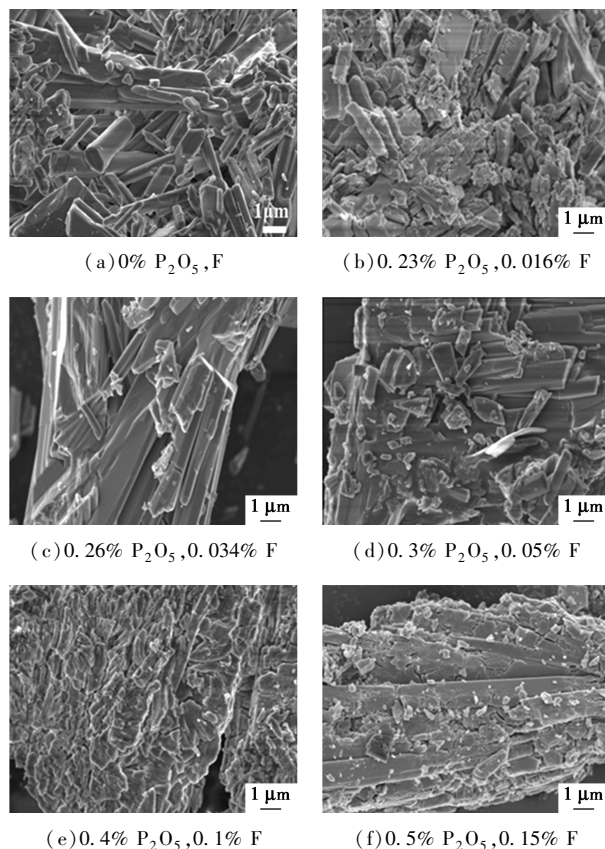


图 11 不同磷、氟添加质量分数样品的 SEM

从图 11 中可以看出,在共晶磷质量分数为 0.2% 时,随着水溶磷、水溶氟的递增,石膏试件由棒状向长径比较小、碎化的板状晶体转变,导致石膏砌块力学性能下降。

3 结论

(1) 单一水溶磷、共晶磷使石膏砌块的初、终凝时间延长,随着添加质量分数的增加而增加,但力学

性能逐步下降;在相同的 P_2O_5 添加质量分数下,水溶磷比共晶磷的影响更加显著。

(2)水溶氟使石膏砌块的初、终凝时间缩短,力学性能下降,且随添加质量分数的增加而增加。

(3)石膏中存在水溶磷、水溶氟时,氟的作用大于磷,表现为石膏砌块的初、终凝时间随添加质量分数的增加而缩短;添加水溶磷、水溶氟总添加质量分数小于 0.15% [$w(P_2O_5) \leq 0.1\%$, $w(F) \leq 0.05\%$] 时,随添加质量分数的增加,石膏砌块力学性能提高,但超过该值后,力学性能显著下降,特别是绝干抗压强度呈断崖式下降。

(4)水溶性磷、氟、共晶磷杂质同时存在时,由于水化过程中部分共晶磷转化为水溶磷,随着水溶磷、水溶氟总添加质量分数的增加,石膏砌块初、终凝时间缩短,力学性能下降。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 周云刚,何宾宾.我国磷石膏综合利用现状与建议[J].磷肥与复肥,2023,38(5):11-16.
- [3] 庞英,杨林,杨敏,等.磷石膏中杂质的存在形态及其分布情况研究[J].贵州大学学报(自然科学版),2009,26(3):95-99.
- [4] 郑海宇.磷石膏中杂质对磷石膏基胶凝材料性能的影响研究[D].北京:北京建筑大学,2022:68-87.
- [5] 李美.磷石膏品质的影响因素及其建材资源化研究[D].重庆:重庆大学,2012:31-46.
- [6] 李美,彭家惠,张欢,等.共晶磷对石膏性能的影响及其作用机理[J].四川大学学报(工程科学版),2012,44(3):200-204.
- [7] 薛峻峰.含磷氟杂质的建筑石膏水化性能和功能性砂浆制备[D].北京:清华大学,2022:22-40.
- [8] 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.
- [9] 张利珍,张永兴,吴照洋,等.脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J].无机盐工业,2022,54(4):40-45.
- [10] Chen X, Gao J, Zhao Y. Investigation on the hydration of hemihydrate phosphogypsum after post treatment[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 116864-116864.
- [11] Hua H Q, Dong J T, Bao G M, et al. Influence of H_3PO_4 and $H_2PO_4^-$ on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes[J]. Construction and Building Materials, 2023, 394: 132062.
- [12] Xin X, Jing W L, Qing K M, et al. Reuse of by-product gypsum with solid wastes-derived sulfoaluminate cement modification for the preparation of self-leveling mortar and influence mechanism of H_3PO_4 [J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134298.
- [13] Singh M. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster [J]. Construction and Building Materials, 2004, 19(6): 480-486.
- [14] Jian W Z, Xiao W, Biao J, et al. Effect of soluble P_2O_5 form on the hydration and hardening of hemihydrate phosphogypsum [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 2022: 1212649.
- [15] Tao S, Xian G X, Gao S O, et al. Utilization of waterglass coatings to improve the carbonization resistance of excess-sulphate phosphogypsum slag plastering mortar [J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133644.
- [16] Wen X C, Wei Y, Jia H P, et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum; Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances [J]. Construction and Building Materials, 2022, 318: 126021.
- [17] Hua H Q, Bao G M, Hong B T, et al. Influence of fluoride ion on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 46: 103582.
- [18] Rui Q J, Yu F F, Qiang W, et al. Role of NaF on the performances of β -hemihydrate gypsum plaster [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 55: 104725. ■
- [15] Centrone A, Yang Y, Speakman S, et al. Growth of metal-organic frameworks on polymer surfaces [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 15687-15691.
- [16] Veleirinho B, Rei M F, J A. Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber [J]. Mats J Polym Sci Part B Polym Phys, 2008, 46: 460-471.
- [17] Tamizifar M, Sun G. Control of surface radical graft polymerization on polyester fibers by using Hansen solubility parameters as a measurement of the affinity of chemicals to materials [J]. RSC Adv, 2017, 7: 13299-13303.
- [18] Tamizifar M, Sun G. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers via controlled radical graft polymerization [J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135: 45990.
- [19] Wu L, Yao Z, Zhen Y, et al. In situ growth of a stable metal-organic framework (MOF) on flexible fabric via a layer-by-layer strategy for versatile applications [J]. ACS Nano, 2022, 16: 14779-14791.
- [20] Chen Z, Hay J N, Jenkins M J, FT-IR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization [J]. Eur Polym J, 2012, 48: 1586-1610. ■

(上接第 136 页)

- [10] Beg S, Rahman M, Jain A, et al. Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications [J]. Drug Discovery Today, 2017, 22(4): 625-637.
- [11] Dong Q, Tulugan K. Research on thermal conductivity of electrospun polyacrylonitrile-multi-walled carbon nanotubes composite carbon nanofiber papers [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(10): 7095-7099.
- [12] Laity P, Glover P, Hay J. Composition and phase changes observed by magnetic resonance imaging during non-solvent induced coagulation of cellulose [J]. Polymer, 2002, 43: 5827-5837.
- [13] Zhang L, Chen H, Bai X, et al. Fabrication of 2D metal-organic framework nanosheet@ fiber composites by spray technique [J]. Chem Commun, 2019, 55: 8293-8296.
- [14] Lee D T, Zhao J, Oldham C J, et al. UiO-66- NH_2 metal-organic framework (MOF) nucleation on TiO_2 , ZnO , and Al_2O_3 atomic layer deposition-treated polymer fibers; Role of metal oxide on MOF growth and catalytic hydrolysis of chemical warfare agent simulants [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 44847-44855.