

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2015.04.016



无水石膏 A III 对 β 半水石膏性能的影响及作用机理

郑绍聪¹, 余强¹, 宁平², 马金波², 田林¹, 郑远利³

(1. 云南冶金集团股份有限公司技术中心, 昆明 650031; 2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 655011;
3. 云南冶金科技(美国)有限公司, 昆明 650031)

摘要:以磷石膏为原料生产 β 半水石膏粉, 研究了可溶性无水 A III 对半水石膏粉的影响, 采用常规分析方法、TG-DSC、XRD 和扫描电镜等方法对磷石膏原料, β 半水石膏粉和石膏产品进行分析和表征。差热分析结果表明: 磷石膏低温脱水出现两个 DSC 吸热峰, 峰值仅相差 6 °C 并存在重叠现象, 说明脱水反应分两步进行, 发生了不同反应, 熟石膏粉中存在不同相混合物。半水石膏粉煅烧最佳工艺: 焙烧温度在 170 ± 5 °C 内, 焙烧时间 2 h, 熟石膏新粉结晶水含量约 3.0%, 通过陈化, 控制结晶水含量 4.8% ~ 5.2%, 有利于提高熟石膏粉质量。半水石膏水化热效应结果表明: A III 活性高, 水化速度快, 导致添加减水剂时几乎未见减水增强效果, 说明 A III 影响熟石膏粉质量。陈化粉添加减水剂能提高石膏制品强度, 聚羧酸系 HC 掺量 0.7% 时, 绝干强度达到 15.0 MPa, 强度提高近 64.84%; 萘系 FDN 掺量 0.7% 时, 绝干强度达到 14.8 MPa, 强度提高近 62.64%; 木质素减水剂掺量 0.7% 时, 绝干强度达到 13.9 MPa, 强度提高近 52.75%。

关键词:磷石膏; 无水石膏 A III; β -半水石膏; 减水剂; 机理

中图分类号:X705 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2015)04-0118-07

Effects and mechanism of anhydrite A III on the performance of β -hemihydrate gypsum

Zheng Shaocong¹, Yu Qiang¹, Ning Ping², Ma Jinbo², Tian Lin¹, Zheng Yuanli³

(1. Technology Center of Yunnan Metallurgy Group Co. Ltd., Kunming 650031, P. R. China;
2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China; 3. Cymco Technologies LLC, Kunming 650031, P. R. China.)

Abstract: The β -hemihydrate gypsum was prepared from phosphogypsum and the effects of the soluble anhydrous A III were investigated. The Conventional analytical methods, TG-DSC, XRD and SEM were used to analyze and characterize the β -hemihydrate gypsum and their products. The thermal analysis results showed that two endothermic peaks in the phosphogypsum dehydration reaction, and those two peaks overlapped partly. The difference between the two peaks was only 6 °C, which indicated that the dehydration reaction included two steps of different reactions and the β -hemihydrate gypsum existed as mixed phase structure. The optimal conditions for β -

收稿日期: 2015-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51404123)

作者简介: 郑绍聪(1981-), 男, 博士, 主要从事工业固废资源化研究, (E-mail) zhshcong2008@sina.com.

Received: 2015-03-25

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51404123)

Author brief: Zheng Shaocong (1981-), PhD, main research interest: recycling application study on industry solid waste, (E-mail) zhshcong2008@sina.com.

hemihydrate gypsum calcinations were $170 \pm 5^\circ\text{C}$ for 2 hours. The content of the crystal water in β -hemihydrate gypsum was about 3.0%. The properties of the gypsum powder could be improved if the content of the crystal water content changed in range of 4.8~5.2% through aging process. The highly activity and fast hydration rate of AⅢ offset the effect of the water reducing agents during the hydration of β -hemihydrate gypsum indication that AⅢ affects the performance of β -hemihydrate gypsum. The addition of water reducing agents could improve the strength of gypsum products. When 0.7% HC polycarboxylate was added, the strength of β -hemihydrate gypsum can reached to 15.0 MPa, nearly an increase of 64.84%. When 0.7% superplasticizer-FDN was added, the strength reached to 14.8 MPa, nearly an increase of 62.64%, and when 0.7% lignin was added, the strength increased nearly by 52.75% to 13.9 MPa.

Key words: phosphogypsum; Anhydrite AⅢ; β -hemihydrate gypsum; water reducing agent; mechanism

磷石膏是磷酸生产过程中产生的工业副产品,主要成分有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DH), 质量分数大于 80%, 是一种优质石膏资源。由于磷石膏中含有一定量的 SiO_2 、F、P 和有机质等杂质^[1-2], 影响了磷石膏的综合利用。国内磷石膏年产排量约 7 000 万吨以上, 而资源化利用率不到 10%^[3]。现存的磷石膏处理方式主要以堆存处理, 占用了大量的土地, 而且造成了环境污染^[4]。

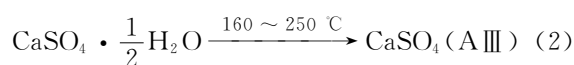
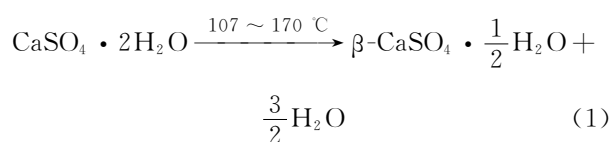
科研工作者对磷石膏的资源化利用开展了大量的研究工作^[5], 取得了一些科研成果和产业化业绩, 形成了磷石膏生产硫酸联产水泥技术、磷建筑石膏粉、石膏板、空心石膏砌块等成熟技术, 由于磷石膏独特理化性质, 导致现有生产工艺存在操作不稳定、产品质量差和成本高等缺点, 在市场上缺乏竞争优势, 进而导致磷石膏推广应用受阻。现在关于磷石膏的高效、低成本、低能耗利用研究仍是磷石膏工业化应用的研究热点^[6-8]。本项目组曾开展磷石膏热分解研究^[9-11], 发现高能耗磷石膏热解制酸存在经济效益不理想缺点, 不利于大规模磷石膏的应用, 所以, 开发石膏墙板低成本、高附加值利用关键技术的研发具有重要的理论价值和现实意义。

以磷石膏为主要原料, 通过差热分析方法, 结合生产工艺生产 β 半水石膏, 采用常规分析、XRD、扫描电镜等方法对 β 半水石膏进行相分析, 证实半水石膏生产过程中会产生大量的无水石膏 AⅢ, 通过自制测温装置验证 AⅢ 存在, 通过半水石膏粉陈化改性和添加外加剂等方法消除或降低 AⅢ 对石膏制品影响, 从而达到高效、低成本、低能耗利用磷石膏的目的。

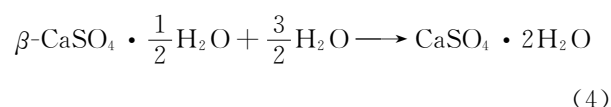
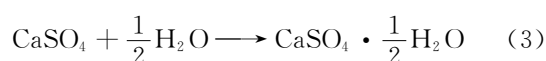
1 反应机理

β 半水石膏粉又称熟石膏, 是一种以 $\text{CaSO}_4 \cdot$

$1/2\text{H}_2\text{O}$ (HH) 为主要成分的粉状胶结料, 一般由天然石膏或工业副产石膏(磷石膏、脱硫石膏等)在破碎磨细或预处理后经过低温煅烧制得, 其脱水反应为



β 半水石膏粉与适量水混合后, 随着水化的进行, 二水石膏生成量不断增加, 石膏浆体变稠, 颗粒间的摩擦力和粘结力增加, 晶体颗粒也逐渐长大、连生和互相交错(见图 5), 使浆体强度不断增长, 水化反应如下:



2 实验部分

2.1 实验仪器

实验仪器: Simultaneous Thermal Analyzers (STA) 449c Jupiter 同步热分析仪(德国); KM9106 综合烟气分析仪, 英国 KANE 公司; X 射线衍射仪 (FEI 公司); 日本 JSM-6301F 型扫描电镜; SHR-650D 水泥水化热测定仪; E-201-9 型 PH 计; WHY-300 压力试验机(上海华龙), PHILIPS-HR2096 搅拌机; 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂); 水泥快速试模。

2.2 实验原料及试剂

磷石膏, 取自云天化集团三环化工有限责任公司, 二水硫酸钙含量大于 85%; 无水乙醇; 奈系减水

剂(FDN);聚羧酸减水剂(HC);木质素。

2.3 半水石膏性能测定

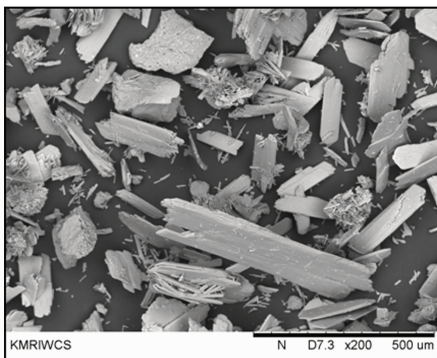
石膏三相分析参照中华人民共和国国家标准 G/B 5484-2012《石膏化学分析方法》;石膏标准稠度、凝结时间、强度等性能测定参照中华人民共和国国家标准 G/B 17669.3-1999《建筑石膏力学性能》测定。

表 1 磷石膏的化学组成

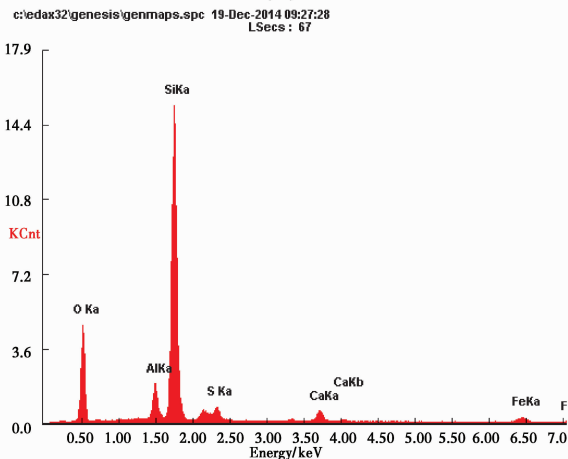
Table 1 Chemical Components of phosphogypsum

| CaO | SO ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | F | H ₂ O |
|-------|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|
| 30.34 | 41.38 | 10.92 | 0.24 | 0.65 | 0.20 | 0.80 | 0.31 | 15.00 |

采用扫描电镜和 EDS 观察磷石膏中二水硫酸钙晶体结构,结果见图 1。结果表明,磷石膏组成总体上分为 3 部分:大颗粒片状石膏,晶形完整,表面平整,厚板状,粒度大小介于~500 μ m;细颗粒,晶形不规则,具有平整表面和光滑边缘,粒度大多小于 5 μ m;石英颗粒(图 1b)晶体形貌与片状石膏形貌完全不同,吸附于石膏晶体表面或介于石膏晶体之间,类似胶结状不规则晶体。



(a)



(b)

图 1 磷石膏 SEM 和 EDS 图谱

Fig. 1 The SEM and EDS of phosphogypsum

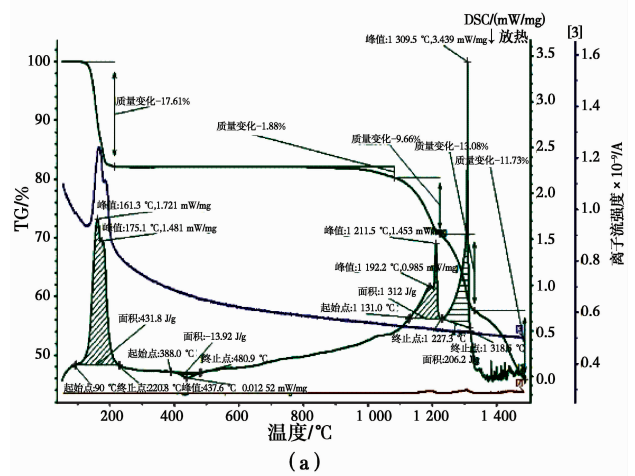
3 结果与讨论

3.1 磷石膏表征

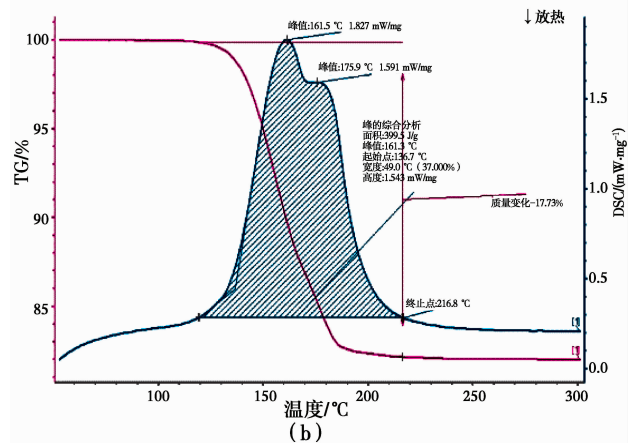
磷石膏,主要成分是二水硫酸钙,质量分数大于 85%,附着水含量小于 12%,结晶水含量 15%~18%,含有少量二氧化硅、磷、氟、有机质和酸不溶物,其化学成份见表 1。

3.2 磷石膏热分析

在同步热分析仪上进行磷石膏差热分析,以指导磷石膏生产半水石膏粉。设置升温速率 10 $^{\circ}$ C/min,温度范围 50~1 500 $^{\circ}$ C,结果见图 2 所示。



(a)



(b)

图 2 磷石膏 TG-DSC 热分析图

Fig. 2 TG-DSC curves of phosphogypsum decomposition

由图 2(a)可知,样品失重反应主要发生在两个

温度范围内;第1阶段在90~225℃范围,TG失重曲线与DSC的峰面积相一致,DSC出现两个峰值,可能原因是磷石膏脱水发生反应式(1)和(2),生成半水石膏和AⅢ;第2阶段在130~1500℃范围内,TG失重曲线和DSC的第2个峰相对应,可能原因是磷石膏发生热分解生成CaO和SO₂,用烟气分析仪对分解烟气实施检测,发现一定浓度SO₂气体,证实磷石膏热分解反应发生。放大磷石膏脱水差热分析图谱,如图2(b)所示。磷石膏脱水生产半水石膏过程中,在161.5℃出现石膏脱水生成半水石膏DSC吸热峰值,可能发生反应式(1);在175.9℃出现另一个DSC吸热峰值,可能存在半水石膏继续脱水生成AⅢ,发生反应式(2)。差热分析结果说明,磷石膏两步脱水出现两次DSC吸热峰,且温差较小并存在重叠现象,说明磷石膏生产β半水石膏过程中可能存在大量的AⅢ而影响熟石膏质量。

3.3 温度对半水石膏力学性能影响

以差热分析结果为依据,考察煅烧温度对半水石膏力学性能的影响,在恒温2h条件下,于不同温度下制备半水石膏粉,并对其进行了相分析和力学性能测试,结果见表2和表3。

表2 不同焙烧温度下的石膏相组成

Table 2 Phase composition of hemihydrate gypsum at different baked temperature

| 焙烧温度/℃ | 相组成/% | | |
|--------|-------|------|------|
| | DH | HH | AⅢ |
| 190 | 0 | 20.6 | 64.3 |
| 180 | 1.3 | 42.1 | 38.6 |
| 170 | 5.6 | 75.4 | 1.5 |
| 160 | 12.8 | 70.6 | 0 |
| 150 | 32.3 | 42.7 | 0 |

由表2和表3可知,随着煅烧温度升高,半水石膏粉的抗折强度和抗压强度,都是先增大后减小。当煅烧温度小于150℃时,石膏粉的抗折强度和抗压强度较低,未能达到合格品的要求,可能原因是磷石膏欠烧,熟石膏粉中还存在未烧透二水石膏,与表2中石膏相分析结果一致;随着焙烧温度的增大,抗折和抗压强度也增大,当温度大于180℃时,抗折强度和抗压强度均达到国家标准。温度继续升高到190℃时,抗折强度和抗压强度又降低,可能原因是石膏粉中存在大量AⅢ。另外,磷石膏的初凝时间和终凝时间随着煅烧温度的升高变化不大,基本都

能满足国家标准。

半水石膏新粉,结晶水含量约3.0%(半水石膏结晶水理论值6.21%),可以通过陈化改性(陈化粉),陈化后,可溶性无水石膏AⅢ转变为半水石膏,从而提高熟石膏粉质量,陈化粉改性时间与空气湿度相关,实验中通过测定结晶水含量控制熟石膏粉陈化条件,一般控制结晶水含量4.8%~5.2%较好。

表3 煅烧温度对石膏强度影响

Table 3 The influence of baked on strength of hemihydrate gypsum

| 编号 | 焙烧温度/℃ | 石膏比 | 初凝时间/min | 终凝时间/min | 2 h 抗 | 2 h 抗 |
|----|--------|------|----------|----------|---------------------|---------------------|
| | | | | | 折强度 | 压强度 |
| | | | | | R _f /MPa | R _c /MPa |
| 1 | 190 | 0.78 | 4'30" | 7 | 2.0 | 4.3 |
| 2 | 180 | 0.76 | 4'50" | 8 | 2.5 | 5.0 |
| 3 | 170 | 0.75 | 4'50" | 8 | 2.6 | 5.0 |
| 4 | 160 | 0.72 | 5' | 9 | 1.5 | 3.4 |
| 5 | 150 | 0.70 | 5' | 9 | 1.1 | 2.3 |

3.4 煅烧时间对β半水石膏力学性能影响

磷石膏煅烧生产半水石膏工艺中温度和煅烧时间对半水石膏粉质量影响较大,根据煅烧温度实验,选择煅烧温度170℃,考察不同煅烧时间对半水石膏粉性能的影响,结果见表4。

表4 不同煅烧时间半水石膏的相组成

Table 4 Phase composition of hemihydrate gypsum at different baked time

| 焙烧时间/h | 相组成/% | | |
|--------|-------|-------|------|
| | DH | HH | AⅢ |
| 1.0 | 26.49 | 55.08 | 0.38 |
| 1.5 | 8.16 | 71.65 | 2.84 |
| 2.0 | 1.57 | 75.24 | 4.36 |
| 2.5 | 0.15 | 72.65 | 8.12 |

结果表明,煅烧时间小于2.0h时,石膏欠烧,残留二水石膏较多;煅烧时间为2.5h时,石膏过烧,部分生成AⅢ,这部分石膏与半水石膏的水化速度不一样,可能影响石膏的力学性能。取不同煅烧时间熟石膏粉进行力学性能测试,如图3所示,结果表明:当焙烧时间达到2h时,石膏制品绝干强度达到9.6MPa,随着焙烧时间增加,绝干强度增加不明显。

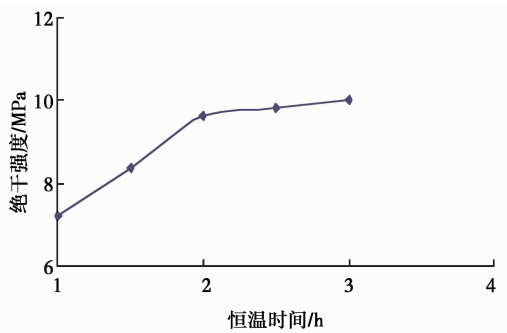


图 3 恒温时间对石膏力学性能影响
Fig. 3 The influence of baked time on strength of hemihydrate gypsum

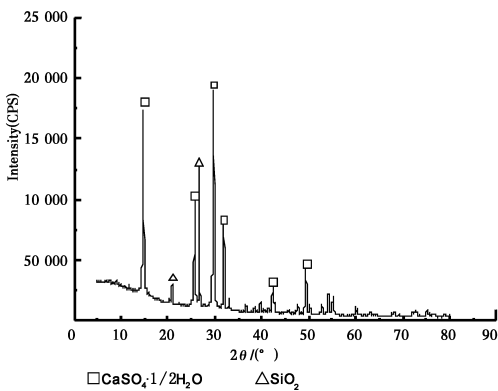


图 4 半水石膏 XRD 分析
Fig. 4 The XRD pattern of hemihydrate gypsum

图 4 是半水石膏 XRD 图,结果表明,熟石膏粉主要以半水石膏和 SiO₂ 为主,几乎未见磷、氟和金属氧化物,可能原因是 XRD 半定量分析未能检测到低含量的磷、氟和金属氧化物。

3.5 减水剂对半水石膏性能影响

磷石膏制半水石膏粉需要通过陈化改性提高石膏粉质量,标准稠度按国家标准 GB/T 17669.4—1999 测试,结果见表 5。

表 5 水粉比确定

Table 5 The ratio of water-powder

| 样品名称 | 粉/g | 水/mL | 减水剂/g | 浆直径/mm | 浆体 pH |
|------|-----|------|----------|--------|-------|
| 新粉 | 300 | 250 | 无 | 18 | 2.5 |
| 新粉 | 300 | 250 | FDN-0.3% | 19 | 2.5 |
| 新粉 | 300 | 250 | HC-0.3% | 19 | 2.5 |
| 陈化粉 | 300 | 210 | 无 | 18 | 4.0 |
| 陈化粉 | 300 | 210 | FDN-0.3% | 25 | 4.0 |
| 陈化粉 | 300 | 210 | HC-0.3% | 25 | 4.0 |

表 5 结果表明:熟石膏新粉标准稠度 0.83,陈化粉标准稠度 0.70,熟石膏粉陈化后有利于降低水

用量,降低干燥能耗,提高石膏制品质量。

减水剂对半水石膏粉影响,结果表明:熟石膏新粉添加减水剂时,几乎没有减水效果;陈化粉添加减水剂时,当减水剂添加量 0.3% 时,浆体直径增加 7 cm,增加了 38.8%。同时测定石膏浆体 pH,结果表明:熟石膏新粉浆体 pH 约为 2.5,呈现强酸性;陈化粉浆体 pH 约 4.0。说明陈化粉有利于降低石膏比,改善工作环境并提高石膏产品质量。

加入减水剂可显著改善建筑石膏的力学性能,强度的提高是拌和用水量减少的结果。以陈化改性半水石膏粉为原料,添加减水剂提高石膏制品质量,其增强作用的效果与减水率效果基本一致,依次为 HC 聚羧酸减水剂 ≥ FDN ≥ 木质素,其结果见表 6 和图 5。

表 6 减水剂对石膏产品绝干强度的影响

Table 6 Influence of super plasticizers on gypsum

| 掺量/% | FDN/MPa | | HC/MPa | | 木质素/MPa | |
|------|---------|------|--------|------|---------|------|
| | 抗折 | 抗压 | 抗折 | 抗压 | 抗折 | 抗压 |
| 0.0 | 4.2 | 9.1 | 4.2 | 9.1 | 4.2 | 9.1 |
| 0.1 | 4.5 | 12.2 | 4.8 | 13.2 | 4.4 | 11.6 |
| 0.3 | 4.8 | 13.8 | 5.0 | 14.0 | 4.7 | 12.9 |
| 0.5 | 5.0 | 14.2 | 5.2 | 14.6 | 4.8 | 13.5 |
| 0.7 | 5.2 | 14.8 | 5.5 | 15.0 | 5.0 | 13.9 |
| 1.0 | 5.2 | 14.9 | 5.6 | 15.2 | 5.1 | 14.0 |

从表 6 中可以看出,半水石膏强度随着减水剂掺量的增加而升高,当掺量达到 0.7% 左右,强度接近最大值。半水石膏空白绝干强度为 9.1 MPa,HC 聚羧酸减水剂掺量 0.7% 时,绝干强度达到 15.0 MPa,强度提高近 64.84%; FDN 减水剂掺量 0.7% 时,绝干强度达到 14.8 MPa,强度提高近 62.64%; 木质素减水剂掺量 0.7% 时,绝干强度达到 13.9 MPa,强度提高近 52.75%。

石膏制品 SEM 结果见图 5,添加减水剂后,石

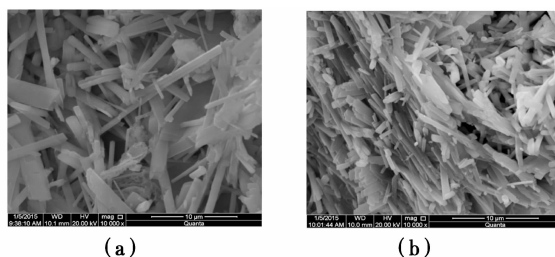


图 5 减水剂对磷石膏 SEM 形貌影响
Fig. 5 Scanning electron micrographs of phosphogypsum with HC water reducing

膏晶体更细更均匀,晶体之间搭接更为密实,晶体之间的空隙相应变小,从而提高石膏制品质量。

3.6 AⅢ对半水石膏性能影响及作用机理

为了研究可溶性无水石膏 AⅢ对半水石膏的影响,采用水泥水化热测定仪测试半水石膏新粉和陈化粉水化过程中热效应,结果见图 6。

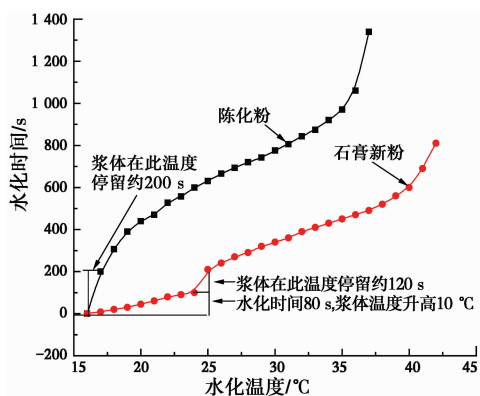


图 6 半水石膏水化温升曲线

Fig. 6 The time-temperature curves of hemihydrate gypsum hydration reaction

如图 6 所示,熟石膏新粉水化反应和温度变化分两段进行。在前 90 s 内反应非常快,浆体从室温 15 °C 升高到 28 °C;随后浆体温度恒定近 120 s;随后反应继续进行,每 30 s 升高 1 °C,直到石膏水化完全;相反,陈化粉与水接触 200 s 内,浆体温度几乎没有变化,随后随着反应进行,每 40 s 升高 1 °C,直到石膏水化完全。结果表明,陈化粉水化温升成线性关系,说明水化反应单一;新粉水化温升分两阶段,说明水化过程较复杂,至少发生不同反应,可能原因是新粉中存在大量可溶性无水石膏 AⅢ。AⅢ活性高,水化速度快,发生了反应(3),导致粉与水接触 90 s 内,温度急骤升高,验证了所生产半水石膏粉中存在 AⅢ,说明磷石膏差热分析结果和石膏水化机理相符。

根据磷石膏脱水 TG-DSC 热分析图 2(b),磷石膏脱水起始温度 136.7 °C,终点温度 216.8 °C,在 161.5 °C 和 175.9 °C 分别出现了 DSC 吸热峰值,说明磷石膏脱水可能发生了不同反应(1)和(2);另外,磷石膏两步脱水吸热峰相差 6 °C,DSC 吸热峰存在重叠现象,说明熟石膏粉生产中存在不同相石膏混合物,石膏相分析表 2 和表 4 验证了石膏粉中存在不同相混合物。

实验中发现熟石膏新粉添加减水剂时几乎没有减水效果,见表 5。通过测试熟石膏粉水化热效应,

结果表明,陈化粉中 AⅢ含量少,减水增强效果明显;熟石膏新粉中存在大量的 AⅢ,活性高,水化速度快,减水剂还未分散,二水石膏晶核已经开始生长,导致减水剂失效。

4 结论

半水石膏胶凝材料是一种新型的绿色环保材料。以磷石膏为原料,依据半水石膏生产和水化原理,通过差热分析,半水石膏水化热效应等实验分析磷石膏制熟石膏粉中 AⅢ来源,测定和对熟石膏性能的影响及作用机理,在磷石膏生产建材产业化研究过程中得出以下结论:

1) 磷石膏煅烧制半水石膏粉理论和差热分析结果表明:磷石膏低温脱水分两步进行,生成半水石膏和 AⅢ;磷石膏脱水出现两个 DSC 吸热峰,且仅相差 6 °C,并存在重叠现象。相分析结果与差热分析结果说明熟石膏粉中存在不同相混合物。

2) 半水石膏粉煅烧最佳工艺:焙烧温度在 170 ±5 °C 内,焙烧时间 2 h,熟石膏新粉结晶水含量约 3.0%;通过陈化,控制结晶水含量 4.8%~5.2%,有利于提高熟石膏粉质量。

3) 半水石膏水化热效应结果表明:新粉水化温升分两阶段,结果证实 AⅢ活性高,水化速度快,导致粉与水接触 90 s 内,温度急骤升高;添加减水剂时,减水剂还未分散,石膏晶体已经生长,引起减水剂失效。

4) 活性高、水化速度快的 AⅢ对降低了熟石膏质量,其消除方法是通过陈化使得 AⅢ转变为半水石膏,控制指标是测试熟石膏粉结晶水含量,增加石膏砌块和石膏板强度,有利于磷石膏生产石膏建材推广应用。

参考文献:

- [1] 李美,彭家惠,张欢,等. 共晶磷对石膏性能的影响及作用机理[J]. 四川大学学报:工程科学版, 2012, 44(3): 200-204.
Li M, Peng J h, Zhang H. Influence of P_2O_5 in crystal lattice on gypsum properties and its mechanisms [J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2012, 44(3): 200-204. (in Chinese)
- [2] 杨建森,杨荣,赵冰,等. 复合助剂改性建筑石膏的性能及其水化研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(2): 309-313.
Yang J S, Yang R, Zhao B. Properties of calcined

- gypsum modified by composite admixture and its hydration [J]. *Journal of Building materials*, 2014, 17 (2):309-313. (in Chinese)
- [3] 石宗利, 应俊, 高章韵. 添加剂对石膏基复合胶凝材料的作用[J]. *湖南大学学报*, 2010, 37(7):56-60.
Shi Z L, Ying J, Gao Z Y. Impact of activation additives on gypsum-based cementing composite [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2010, 37(7):56-60. (in Chinese)
- [4] 彭家惠, 张建新, 陈明凤. 石膏减水剂作用机理研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(11):1031-1036.
Peng J H, Zhang J X, Chen M F. Mechanism of water reducing agents for building gypsum [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(11):1031-1036. (in Chinese)
- [5] 彭家惠, 瞿金东, 张建新. FDN 减水剂对建筑石膏水化和硬化体结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2007, 10(1):14-19.
Peng J H, Qu J D, Zhang J X. Influence of FDN superplasticizer on the hydration process and microstructure of hardened building gypsum paste [J]. *Journal of Building Materials*, 2007, 10(1):14-19. (in Chinese)
- [6] Magallanes R X, Escalante-García J I, Gorokhovskiy A. Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid [J]. *Construction and Building Materials*. 2009, 23, 1298-1305.
- [7] Wang Y W, Fiona C M. Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 22055-22062.
- [8] Mandilaras I, Stamatidou M, Katsourinis D. Experimental thermal characterization of a mediterranean residential building with PCM gypsum board walls [J]. *Building and Environment*, 2013, 61, 93-103.
- [9] Ma L P, Niu X K, Hou J. Reaction mechanism and influence factors analysis for calcium sulfide generation in the process of phosphogypsum decomposition [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 526, 163-168.
- [10] Zheng S C, Ning P, Ma L P. Reductive decomposition of phosphogypsum with high-sulfur-concentration coal to SO₂ in an inert atmosphere [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89, 2736-2741.
- [11] Ma L P, Ning P, Zheng S C. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction [J]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2010, 49, 3597-3602.

(编辑 胡玲)