doi：10. 3969/j. issn. 1005-7854. 2022. 05. 013

磷石膏治理重金属废水的研究进展

陈家灵[1]　谢海云[1,2]　张 培[1]　晋艳玲[1]　曾 鹏[1]　高利坤[1]　曹广祝[1]
（1. 昆明理工大学 国土资源工程学院，昆明 650093；
2. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室，昆明 650093）

摘　要：磷石膏是磷化工行业排放的工业固体废物，其产量大、综合利用率低，导致大量磷石膏露天堆存，生态风险高，资源浪费严重。磷石膏因其独特的理化性质可吸附重金属离子，在环境治理领域具有广阔的应用前景。但未经处理的磷石膏吸附性能较弱，采用高温煅烧、微波诱导、碱化改性和表面改性等方法可显著提高磷石膏对重金属离子的吸附能力。此外，以磷石膏为原料制备的硫酸钙晶须和羟基磷灰石是合适的重金属离子吸附剂。综述了磷石膏资源化利用面临的困难和磷石膏吸附水中重金属离子的研究现状，分析了磷石膏在重金属废水治理领域的应用前景和亟需解决的问题。

关键词：磷石膏；改性；重金属离子；吸附；以废治废
中图分类号：X705；X52　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-7854(2022)05-0080-08

Research progress on the treatment of heavy metal wastewater by phosphogypsum

CEHN Jia-ling[1]　XIE Hai-yun[1,2]　ZHANG Pei[1]　JIN Yan-ling[1]　ZENG Peng[1]
GAO Li-kun[1]　CAO Guang-zhu[1]
(1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, China)

Abstract: Phosphogypsum is an industrial solid waste discharged by the phosphorus chemical industry, which has a large output and low comprehensive utilization rate. A large number of phosphogypsum was stored in the open, which leads to high ecological risks and serious waste of resources. Phosphogypsum has a broad application prospect in the field of environmental treatment due to its unique physicochemical properties, which can adsorb heavy metal ions. However, the adsorption performance of untreated phosphogypsum is weak, and the adsorption capacity of phosphogypsum on heavy metal ions is significantly improved by high temperature calcination, microwave induction, alkalinization modification and surface modification. In addition, calcium sulfate whiskers and hydroxyapatite prepared from phosphogypsum are suitable heavy metal ion adsorbents. In this paper, the dilemma of phosphorus gypsum resource utilization and the research status of phosphogypsum for adsorption of heavy metal ions in water were mainly reviewed, and the application prospects and urgent problems of phosphorgypsum in the field of treatment of heavy metal wastewater were analyzed.

Key words: phosphogypsum; modification; heavy metals ions; adsorption; treating waste with another waste

磷石膏(PG)是磷化工产业排放的工业固体废物，年均排放量约为 8 000 万 t，大部分采用露天堆存的方式处理。目前全国磷石膏堆存量超 6 亿 t[1]，侵占了大量的土地资源。磷石膏的主要成分为

收稿日期：2022-06-29
第一作者：陈家灵，硕士研究生，研究方向为矿物加工。
E-mail：18370988632@163. com
通信作者：谢海云，博士，教授；E-mail：xie-haiyun@163. com

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$，含有少量磷、氟、有机质等杂质，其酸性浸出液会污染堆场周边的土壤和水体[2]。磷石膏是重要的工业副产品石膏资源，但目前我国磷石膏还处于初级利用阶段，尚未形成大规模、高附加值的资源化利用途径，综合利用率不足45%，资源浪费严重。《“十四五”原材料工业发展规划》指出，在全国推广实施磷石膏“以渣定产”的管控措施，推进磷石膏资源化利用[3]。《推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展》和《开展大宗固体废弃物综合利用示范》明确提出到2025年实现磷石膏的综合利用率达到75%的总体目标[4]，鼓励磷石膏综合利用产业集群发展。

随着工业的高速发展，来自矿业、石油化工、陶瓷、电镀、造纸等行业排放的重金属离子(主要包括 Cu^{2+}、Pd^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{6+} 等)造成的水体重金属污染严重危害了生态环境和人类健康[5]。目前，吸附法是治理水体重金属污染最有效、应用最广泛的方法[6]。研究表明，磷石膏因其在结晶过程中晶体互相交错堆积，形成大量细小的不规则孔隙[7]，且含有大量能与重金属离子生成难溶磷酸盐沉淀的磷酸基团[8]，可作为重金属离子的吸附剂，在重金属污染废水治理领域展现出良好的应用前景。研究磷石膏在重金属污染废水治理领域的应用，实现“以废治废”，具有重大的经济价值和社会意义。

1 磷石膏的危害及资源化利用面临的问题

磷石膏是湿法磷酸生产过程中的副产品，每生产1 t磷酸约有5 t的磷石膏产出[9]。磷石膏一般为直径5～50 μm的粉状颗粒，并含有大量可溶的有害杂质，露天堆放的磷石膏在风蚀、雨淋的长期作用下会严重污染堆场及附近地区的大气、土壤和水体[10]。2006年，国家环保总局把磷石膏登记为一类危险固体废弃物，并列为重点防治对象。

磷石膏作为一种工业副产品石膏，是重要的石膏资源，其 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含量约为80%，可应用于水泥、化工、建材等行业[11]。磷石膏的性质不同于天然石膏，其含有的多种有害杂质会严重影响产品的性能[12](表1)，因此磷石膏在资源化利用前都需要进行预处理除杂。磷石膏的预处理工艺包括水洗净化、浮选、高温煅烧、石灰中和、球磨筛分和陈化处理等，由于磷石膏杂质成分复杂，针对不同的杂质需要选择不同的预处理工艺，如通过水洗、浮选、石灰中和等工艺可以去除磷石膏中的可溶性杂质和大部分有机质，高温煅烧可去除磷杂质和有机质[13]，因此要通过多种预处理工艺组合处理才能实现磷石膏的有效除杂。

表1 磷石膏中的杂质及其危害[11]

Table 1 Impurities in phosphogypsum and their hazards[11]

杂质种类	存在形式	溶解性	危害
磷类	PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$、H_3PO_4	可溶	阻碍磷石膏水化进程导致产品强度下降
	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	共晶	
	未分解的磷灰石、磷酸盐络合物	难溶	
氟类	F^-	可溶	水化产物晶体粗化导致产品强度下降
	$NaAlF_6$、$CaSiF_6$、CaF_2	难溶	
有机质	磷矿中的有机杂质、选矿残留药剂	难溶	呈絮状覆盖在晶体表面导致产品强度下降
其他	Na^+、K^+	可溶	Na^+、K^+ 在干燥的石膏制品表面析晶影响产品质量，放射性元素会影响环境
	石英、放射性元素	难溶	

磷石膏所含杂质成分复杂多变，其预处理工艺普遍复杂、成本高，磷石膏资源化利用的经济价值远不如天然石膏，这是磷石膏综合利用率低的主要原因。因此，降低磷石膏的预处理成本和开发高附加值的磷石膏应用途径是提高其综合利用率的关键。近年来，磷石膏在重金属污染废水治理领域展现出良好的应用前景，引起了学者们的广泛关注。

2 磷石膏吸附废水中重金属离子的研究现状

目前，治理重金属污染废水应用最广泛的方法是吸附法，通常采用活性炭作为吸附剂[6]。一般来说，如果吸附剂需要很少的加工，功能丰富，或者是工业的副产品或废料，则可以认为其制备成本较低。磷石膏作为工业副石膏，且对重金属离子有一

定的吸附能力，是一种低成本的吸附剂。但磷石膏的吸附量小且不适宜处理酸性废水等问题极大地限制了其在废水处理领域推广应用。目前，通过对磷石膏进行改性或以磷石膏为原料制备成新型吸附材料等方法有望将其开发成具有商业价值的吸附剂。磷石膏吸附剂工业化应用的关键是设计出经济、高效、稳定的生产工艺，其大致的技术路线如图 1 所示。

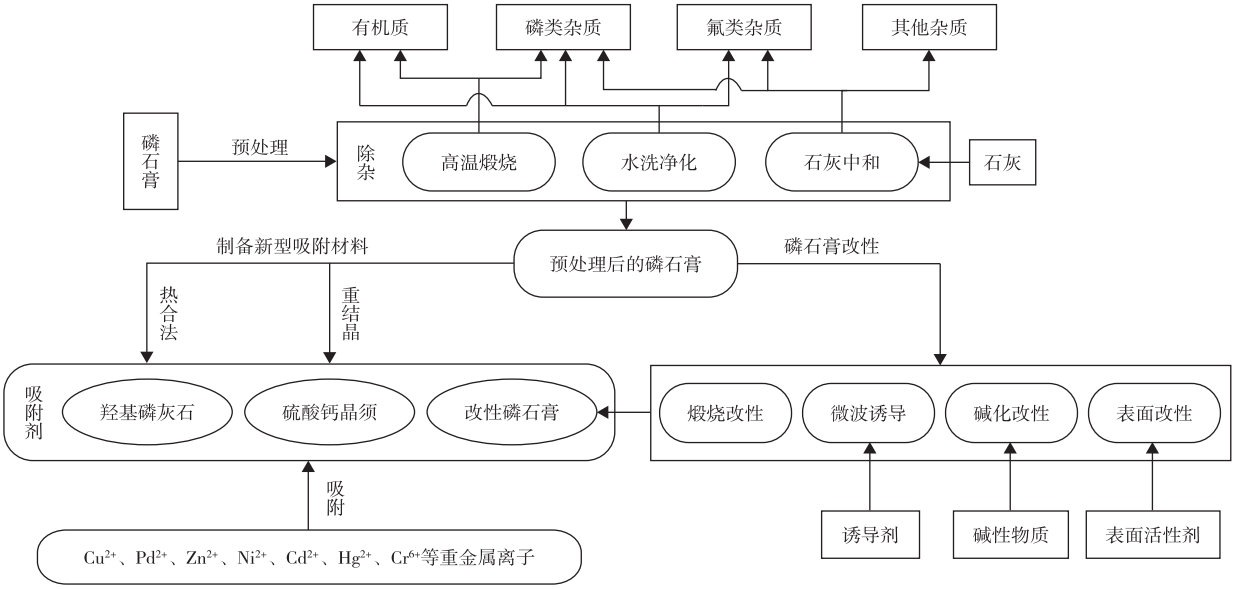

图 1　磷石膏治理重金属污染废水的技术路线图

Fig. 1　Technical roadmap for the treatment of heavy metal contaminated wastewater by phosphogypsum

2.1　物理改性磷石膏对重金属离子的吸附

2.1.1　煅烧改性磷石膏

高温煅烧可将磷石膏中的结合水和部分杂质挥发，从而形成细小的孔洞，增加其比表面积。MESCI 等[14]将磷石膏进行煅烧改性后用于处理含铜废水，结果显示煅烧后的磷石膏是合适的 Cu^{2+} 吸附剂，其对 Cu^{2+} 去除率为 78.34%。对磷石膏煅烧改性耗能较高、经济性低，在设计实际生产工艺时可以与磷石膏预处理除杂工艺相结合。

2.1.2　微波改性磷石膏

微波诱导可以使磷石膏表面发生龟裂并形成孔隙，增强其吸附能力[15]。舒郭涛[16]用微波改性的磷石膏吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}，磷石膏对 Pb^{2+}、Zn^{2+} 的最大吸附剂量分别为 8.0、6.1 mg/g，去除率达到了 94%、82%，吸附效果较好。杨月红等[15]对微波改性的磷石膏的吸附性能进行研究，其结果显示改性磷石膏对 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 3.934、3.994、2.627、3.319 mg/g，吸附过程是液膜扩散和粒子内扩散共同作用的结果。可以看出，经物理改性的磷石膏，其吸附性能提高有限，只适用于处理低浓度的重金属离子废水。

2.2　化学改性磷石膏对重金属离子的吸附

用碱性物质对磷石膏进行改性后，其碱性表面可以促使重金属离子生成沉淀，对重金属离子的吸附性能有较大的提高。BALKAYA 等[17]用 NaOH 对磷石膏进行处理，然后用于含 Zn^{2+} 废水的吸附试验，结果显示磷石膏与 Zn^{2+} 在一定的条件下结合成 CaO-Zn(OH)，其对 Zn^{2+} 的最大吸附量达到了 4.96 mg/g。CESUR 等[18]用石灰乳对磷石膏改性后进行 Zn^{2+} 的吸附实验，结果显示，改性磷石膏对 Zn^{2+} 的吸附可在 40 min 内达到平衡，最大吸附量为 2.57 mg/g。BALKAYA 等[19]研究了石灰乳预处理磷石膏对 Cd^{2+} 的吸附情况，磷石膏在 pH 值为 9.5 和 11.5 时对 Cd^{2+} 的吸附量最大，可达 131.58 mg/g。综上，通过碱化改性的磷石膏是一种有效的重金属离子吸附剂，其碱性表面可以促使重金属离子生成沉淀从而实现对重金属离子的去除。

表面改性是将表面活性剂附载到吸附材料表面，引入大量的活性吸附位点，从而极大地提高吸附材料对某些特定重金属离子的吸附能力。铁锰氧化物对 Pb^{2+} 具有很强的吸附能力，且结合牢固不易解吸，用铁锰氧化物对磷石膏进行表面改性可显

著增强其对 Pb^{2+} 的吸附能力，最大吸附量较未改性磷石膏增加了 103.1%[20]。石磊[21]用十六烷基三甲基溴化铵对磷石膏进行表面改性后用来处理含铬废水，结果显示废水中铬酸根阴离子通过静电作用吸附于磷石膏表面，最大吸附量为 16.32 mg/g。

赵丽娜[22]研究了用十二烷基磺酸钠改性后磷石膏对重金属离子的吸附能力，结果显示其对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附效果最好，其他重金属离子的吸附量相对较低，但仍高于未改性磷石膏。这是由于被化学吸附在磷石膏表面的阴离子基团能与重金属离子发生静电吸附。此外，使用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液处理后可使吸附的重金属离子解吸。经表面改性后，磷石膏表面附着的活性基团能极大地增强磷石膏对特定重金属离子的吸附能力，且可通过解吸实现循环使用，有较大的应用价值。

2.3 以磷石膏为原料制备的吸附材料对重金属离子的吸附

2.3.1 硫酸钙晶须

硫酸钙晶须是无水硫酸钙的纤维状单晶体，具有粒径小、比表面积大的特点，其吸附性能要优于磷石膏[23]，对重金属离子的吸附主要为物理吸附。杨双春等[24]研究了硫酸钙晶须吸附重金属离子的能力，硫酸钙晶须对 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 几乎没有吸附能力，而对 Pb^{2+} 的吸附效果较好，在 pH 值为 8.0 时对 Pb^{2+} 的吸附率为 77.89%。邱学剑[23]将磷石膏制备成硫酸钙晶须，用于重金属离子的吸附实验，结果显示所制硫酸钙晶须能有效吸附溶液中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+}，对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为 66.02 mg/g 和 39.93 mg/g，且去除率均在 90%以上。硫酸钙晶须作为吸附剂，其吸附能力和再生性较好，最佳 pH 值要低于磷石膏，但能有效吸附的重金属离子较少，应用价值有限，可以考虑对其进行表面改性。

2.3.2 羟基磷灰石

羟基磷灰石可以通过物理吸附和离子交换来吸附水体中的重金属离子[25]。BAILLIEZ 等[26]研究了合成羟基磷灰石从水溶液中去除 Pb^{2+} 的能力，其最大吸附量为 320 mg/g。制备羟基磷灰石最常用的方法是水热合成法，其较高的制备成本限制了其在废水处理中的应用，为了降低羟基磷灰石的生产成本，研究人员试图开发低成本的钙源来替代昂贵的试剂，以磷石膏为原料能有效降低羟基磷灰的制备成本[27]。

近年来，纳米颗粒由于具有比表面积大、活性位点数量多等特点，在吸附污染物方面受到越来越多的关注[28]。MOUSA 等[29]使用磷石膏制备纳米羟基磷灰石，其粒径范围为 50～57 nm，吸附实验结果显示其对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 769.2 mg/g，吸附能力强。MOBASHERPOUR 等[30]研究了纳米羟基磷灰石对 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+} 的吸附行为，结果显示最大吸附量分别为 1 000.00、142.86、40.00 mg/g。综上所述，将磷石膏制备成纳米羟基磷灰石能显著提高对 Pb^{2+} 的吸附能力，但对其他重金属离子的吸附能力提升不明显，主要原因是除静电吸附和表面络合外，Pb^{2+} 能在其表面生成 $Pb_3(PO_4)_2$ 沉淀。

2.4 磷石膏对重金属离子的吸附机理

如图 2 所示，磷石膏对重金属离子的去除主要是通过吸附、沉淀和离子交换实现。在高 pH 值环境中，磷石膏表面带负电[31]，重金属阳离子可静电吸附于磷石膏表面，此外也可能以羟基络合物的形式在磷石膏表面发生沉淀。而在低 pH 值环境中，磷石膏表面带正电，会排斥重金属阳离子，此时主要吸附机理为离子交换，即重金属离子与磷石膏表面的可交换阳离子（Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+} 等）发生交换，但需要注意的是，此时溶液中的 H^{+} 浓度较高，会与重金属离子竞争磷石膏的表面位置[32]。当 pH 值升高时，H^{+} 的竞争效应减弱，且磷石膏表面电性负移，带正电的金属离子连接自由结合位点，此时重金属离子的羟基络合物也会开始参与沉淀，吸附剂表面的金属吸收率增加。而随着 pH 值的继续升高，重金属离子会在溶液中形成氢氧化物沉淀，这些氢氧化物很难沉淀到颗粒周围的孔隙或空间中，在动力学上，吸附比沉淀更快[33]。因此，磷石膏对重金属离子的吸附效率会随 pH 值的升高而提高，在达到一定值后开始减小，一般是在弱碱性时的吸附量最大，大量的实验都验证了这一结果。

在酸性条件时，磷石膏对重金属离子的吸附机理主要为物理吸附和离子交换，磷石膏对 Cd^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 的吸附量大小为 $Cd^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}$，这一结果可以用电荷密度或离子半径的影响来解释：电荷密度越低、原子半径越大的重金属离子越容易吸附于磷石膏表面[34]。实际的重金属废水多为酸性，仅通过物理吸附和离子交换，磷石膏对重金属离子的吸附效果有限，因此需通过对其改性以提高吸附能力。煅烧改性和微波改性均可增加磷石膏的比表面积，提高其物理吸附能力，

碱化改性则可促进重金属离子在磷石膏表面沉淀。目前，最有效的改性手段为表面改性，在磷石膏表面引入新官能团可增加大量的活性位点，此外，改性后的磷石膏表面电性负移，磷石膏表面在酸性环境中带负电，如经十二烷基磺酸钠改性能显著降低磷石膏的表面电性，在 pH 值为 6 时吸附效果最佳[35]。因此，探索出合适的表面活性剂和改性手段以提高磷石膏在酸性环境中对重金属离子的吸附能力是将磷石膏吸附剂应用于治理实际废水的关键。

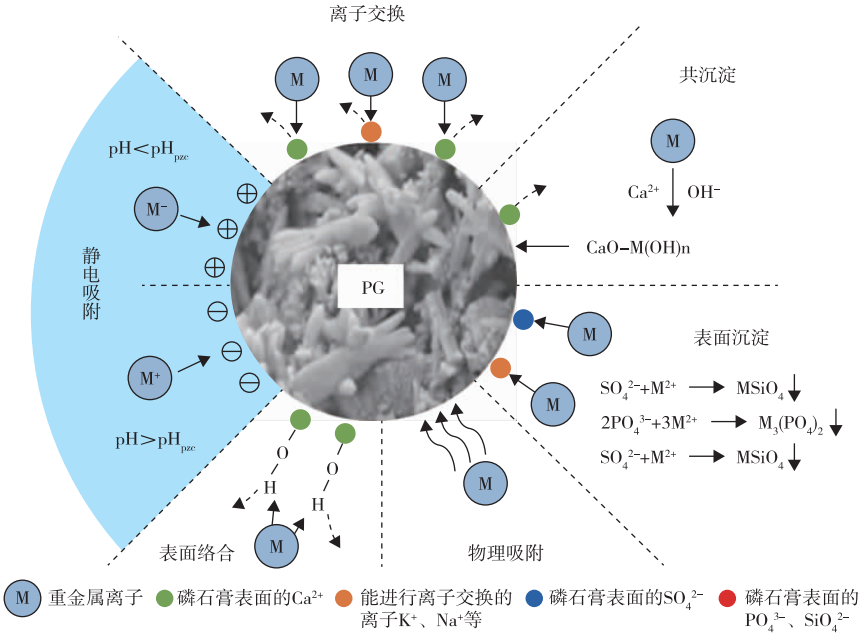

图 2　磷石膏吸附重金属离子的吸附机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of phosphogypsum adsorption of heavy metal ions

3　磷石膏吸附重金属离子存在的问题

1)缺乏竞争吸附的系统研究

目前，磷石膏吸附重金属离子的研究中处理的重金属废水多为模拟废水，体系较为单一，缺乏竞争吸附对磷石膏吸附重金属离子影响的系统研究。在磷石膏的单一吸附体系中，初始溶液 pH 值、吸附温度、溶液中的金属离子浓度、吸附剂用量等是直接影响磷石膏吸附效果的因素。但在实际重金属废水中，废水组分复杂，有多种离子和有机物共存[36]。磷石膏对不同重金属离子的吸附优先级不同，吸附优先级高的重金属离子会抢占磷石膏的吸附位点，从而影响对其他重金属离子的吸附。此外，废水中普遍存在的有机物中的羧基、酚基和醇基等基团会与水中的重金属离子和吸附剂表面的官能团相互作用，从而影响吸附剂对重金属离子的吸附[37]。因此要将磷石膏应用于实际重金属废水的处理，应加强竞争吸附和有机物影响磷石膏吸附重金属离子的研究。

2)磷石膏吸附剂的适用性较差

磷石膏通过改性或制备新型吸附材料能显著提高其对一种或几种重金属的吸附量，可以有效治理组分简单的重金属废水。而实际重金属废水中的重金属离子种类、含量差异性大，使得处理不同的重金属废水需使用不同的磷石膏吸附剂，磷石膏吸附剂的适用性不足，极大得阻碍了其工业化应用。不同的改性磷石膏能有效吸附不同的重金属离子，尤其是表面改性，通过更换表面活性剂能实现对不同重金属离子的高效吸附。所以，理论上可使用多种磷石膏吸附材料协同处理重金属污染废水，能有效提高其适用性，但缺乏协同效应的研究，尚不能有效指导实践。

3)易造成二次污染

磷石膏吸附剂在吸附重金属离子后会成为新的污染物，这是由于吸附在磷石膏表面的重金属离子易解吸，对环境造成二次污染。而目前研究的磷石膏基吸附剂多为粉末态，处理重金属废水后难以完全回收，残留在水体的磷石膏吸附剂极易污染环境，因此需加强磷石膏吸附材料制备工艺的研究，加强其可回收性。此外，还应加强磷石膏吸附剂无

害化处理的研究，如提高其可再生性以便循环使用或将其直接制备成建材，在防止对环境造成二次污染的同时还能提高磷石膏的综合利用率。

4 结语与展望

1)磷石膏作为工业副产品石膏，可以作为吸附剂用于治理重金属污染废水，具有极大的利用价值，能够达到“以废治废”的目的，为磷石膏的综合利用开辟了新途径。

2)未经处理的磷石膏对重金属离子的吸附量较小，通过对磷石膏进行改性或以磷石膏为原料制备新型吸附剂，能有效改善其吸附性能，且改性方法不同，其能吸附的重金属离子不同，磷石膏经过改性后具有发展为廉价、高效的重金属离子吸附剂的潜力。

3)研究磷石膏在重金属污染废水治理领域的应用，对提高资源利用效率、改善环境质量、促进经济发展全面绿色转型具有重要意义。目前的研究表明磷石膏吸附剂可以实现对实验室模拟废水的治理，下一步的研究工作应围绕实际废水的治理来开展，以期实现工业化应用。

参考文献

[1] 杨再银. 扎实推进磷石膏综合利用 加快修复长江生态环境[J]. 磷肥与复肥，2021，36(9)：4.
YANG Z Y. Promoting comperehensive utilization of phosphogypsum to accelerate ecological restoration of Yangtze river [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2021，36(9)：4.

[2] TAYIBI H，CHOURA M，LÓPEZ F，et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management，2009，90(8)：2377-2386.

[3] 高卫民，冉景，朱巧红. 我国磷石膏资源化利用政策解读及研究进展刍议 [J/OL]. 化工矿物与加工：1-8 [2022-04-30]. http：//kns. cnki. net/kcms/detail/32. 1492. TQ. 20220328. 1806. 002. html.
GAO W M，RAN J，ZHU Q H. Policy interpretation and research progress of resource utilization of phosphogypsum in China [J/OL]. Industrial Minerals & Processing：1-8[2022-04-30]. http：//kns. cnki. net/kcms/detail/32. 1492. TQ. 20220328. 1806.002. html.

[4] 李纯，薛鹏丽，张文静，等. 我国磷石膏处置现状及绿色发展对策[J]. 化工环保，2021，41(1)：102-106.
LI C，XUE P L，ZHANG W J，et al. Disposal status of phosphogypsum in China and countermeasures for green development [J]. Environmental Protection of Chemical Industry，2021，41(1)：102-106.

[5] AHMED M，AHMARUZZAMAN M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions[J]. Journal of Water Process Engineering，2016，10：39-47.

[6] MARTIN D，JORDI R，GUILLAUME B，et al. Chemically modified cellulose filter paper for heavy metal remediation in water [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2017，5(2)：1965-1973.

[7] 赵仪华，林志刚. 磷石膏一些基本性质的研究[J]. 土壤通报，1991(2)：76-78.
ZHAO Y H，LIN Z G. The study of some basic properties of phosphogypsum[J]. Chinese Journal of Soil Science，1991(2)：76-78.

[8] SYCZEWSKI M，BORKOWSKI A，GĄSIŃSKI A，et al. Phosphogypsum and clay mineral/phosphogypsum ceramic composites as useful adsorbents for uranium uptake [J/OL]. Applied Geochemistry，2020，123：104793. https：//doi. org/10. 1016/j. apgeochem. 2020. 104793.

[9] MOUSA S，HANNA A. Synthesis of nano-crystalline hydroxyapatite and ammonium sulfate from phosphogypsum waste[J]. Materials Research Bulletin，2013，48(2)：823-828.

[10] BATTISTONI P，CARNIANI E，FRATESI V，et al. Chemical-Physical Pretreatment of Phosphogypsum Leachate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2006，45(9)：3237-3242.

[11] 李铭，梁欢，随婕斐，等. 我国磷石膏资源化利用进展及前景展望[J]. 磷肥与复肥，2020，35(7)：30-36.
LI M，LIANG H，SUI J F，et al. Progress and prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2020，35(7)：30-36.

[12] 顾青山，林喜华，赵士豪，等. 不同预处理工艺对磷石膏性能的影响[J]. 无机盐工业，2022，54(4)：17-23.
GU Q S，LIN X H，ZHAO S H，et al. Effects of different pretreatment processes on properties of phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry，2022，54(4)：17-23.

[13] 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.
ZHANG L Z，ZHANG Y X，WANG Z Y，et al. Experimental study on the removal of water-soluble phosphorus and water-soluble fluoride from phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry，2022，54(4)：40-45.

[14] MESCI B，TURAN N，OZGONENEL O. Investigation of the possibility of copper removal from industrial leachate by raw and calcined phosphogypsum：D-Optimal and Taguchi designs[J]. Clean-Soil，Air，Water，2012，40(8)：850-855.

[15] 杨月红，舒郭涛，宁平. 微波场诱导改性磷石膏吸附 Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学与热力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2013，44(5)：2157-2164.
YANG Y H，SHU G T，NING P. Kinetics and thermodynamics of Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption onto microwave-preconditioned phosphogypsum [J]. Journal of Central South University (Science and Technology)，2013，44(5)：2157-2164.

[16] 舒郭涛. Pb^{2+}、Zn^{2+} 在微波诱导磷石膏上的吸附机制及墙体材料制备试验研究 [D]. 昆明：昆明理工大学，2012.
SHU G T. Research of adsorption mechanism about Pb(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) on the microwave-preconditioned phosphogypsum and experiment of produced wall materials [D]. Kunming：Kunming University of Science and Technology，2012.

[17] BALKAYA N，CESUR H. Zinc adsorption kinetics by phosphogypsum-A preliminary study[J]. Journal of Scientific and Industrial Research，2008，67：254-256.

[18] CESUR H，BALKAYA N. Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum[J]. Chemical Engineering Journal，2007，131(1)：203-208.

[19] BALKAYA N，CESUR H. Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum [J]. Chemical Engineering Journal，2008，140 (1)：247-254.

[20] 杨灿，黄升谋. 改性磷石膏对 Pb(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 湖北文理学院学报，2021，42(2)：21-27.
YANG C，HUA S M. Study on the adsorption properties of modified phosphogypsum on Pb(Ⅱ)[J]. Journal of Hubei University of Arts and Science，2021，42(2)：21-27.

[21] 石磊. CTMAB 改性磷石膏对水中 Cr(Ⅵ)的吸附及其机理研究 [D]. 昆明：昆明理工大学，2015.
SHI L. Research mechanism of Cr(Ⅵ)adsorption from aqueous solution by CTMAB-Modified phosphogypsum[D]. Kunming：Kunming University of Science and Technology，2015.

[22] 赵丽娜. 改性磷石膏对水中重金属离子吸附研究 [D]. 贵阳：贵州大学，2020.
ZHAO L N. Adsorption of heavy metal ions in water by phosphogypsum modified [D]. Guiyang：Guizhou University，2020.

[23] 邱学剑. 磷石膏晶须对污水中磷和重金属离子的吸附效应研究 [D]. 贵阳：贵州大学，2015.
QIU X J. Study on adsorption effect of phosphogypsum whisker on phosphorus and heavy metal ions in wastewater [D]. Guiyang：Guizhou University，2015.

[24] 杨双春，刘玲，张洪林. 硫酸钙晶须对镉镍铅离子的吸附性能[J]. 水处理技术，2005(10)：13-15.
YANG S C，LIU L，ZHANG H L. Absorption of calcium sulfate whisker to Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) ions[J]. Technology of Water Treatment，2005(10)：13-15.

[25] PHAM M D，TRAN N，NZIHOU A，et al. Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb^{2+} ions from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal，2013，232：128-138.

[26] BAILLIEZ S，NZIHOU A，BÈCHE E，et al. Removal of lead(Pb) by hydroxyapatite sorbent[J]. Process Safety and Environmental Protection，2004，82(2)：175-180.

[27] MOUSA S，HANNA A. Synthesis of nano-crystalline hydroxyapatite and ammonium sulfate from phosphogypsum waste[J]. Materials Research Bulletin，2013，48(2)：823-828.

[28] HUTAPEA S，ELVENY M，AMIN M，et al. Adsorption of thallium from wastewater using disparate nano-based materials：A systematic review [J/OL]. Arabian Journal of Chemistry，2021，14 (10)：103382. https：//doi. org/10. 1016/j. arabjc. 2021. 103382.

[29] MOUSA S，AMMAR N，IBRAHIM H. Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste [J]. Journal of Saudi Chemical Society，2016，20(3)：357-365.

[30] MOBASHERPOUR I，SALAHI E，PAZOUKI M. Comparative of the removal of Pb^{2+}，Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous

solutions: Adsorption isotherm study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2012, 5(4): 439-446.

[31] AMINE E S, HICHAM N, LAHCEN E H. Adsorptivity and selectivity of heavy metals Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), and Zn(Ⅱ) toward phosphogypsum[J]. Desalination and water treatment, 2020, 197: 291-299.

[32] DOYURUM S, ÇELIK A. Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) removal from aqueous solutions by olive cake[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(1): 22-28.

[33] 刘帆，张荣斌，王飞，等. 鸟粪石-沸石复合材料对水中镉的吸附性能研究[J]. 环境科学学报，2019，39(9)：2988-2996.
LIU F, ZHANG R B, WANG F, et al. Adsorption of cadmium onto struvite-zeolite composite in aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(9): 2988-2996.

[34] ES-SAID A, NAFAI H, LAMZOUGUI G, et al. Comparative adsorption studies of cadmium ions on phosphogypsum and natural clay [J/OL]. Scientific African., 2021, 13: e00960. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00960.

[35] ZHAO L N, ZHANG Q, LI X B, et al. Adsorption of Cu(Ⅱ) by phosphogypsum modified with sodium dodecyl benzene sulfonate [J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121808. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121808.

[36] 冯江涛，王桢钰，闫炫冶，等. 吸附去除水体重金属离子的影响因素研究进展[J]. 西安交通大学学报，2022，56(2)：1-16.
FENG J T, WANG Z Y, YAN X Y, et al. A research on factors influencing heavy metal ion removal by adsorption from water[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 56(2): 1-16.

[37] GOH K H, LIM T T. Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1): 401-408.

（编辑：王爱平）

（上接第 48 页）

CAO Y D, CHENG J Z, LIU Z Q, et al. Experimental research on complex activation-desulfurization flotation of an inner mongolia high sulfur-contained magnetite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(6): 54-57, 62.

[12] 李子豪，庄故章，谢海云，等. 云南西定铁矿可选性试验研究[J]. 矿冶，2021，30(2)：50-56.
LI Z H, ZHUANG G Z, XIE H Y, et al. Experimental study on washability of Xiding iron mine in Yunnan Province [J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(2): 50-56.

[13] 龚明辉，汪勇，高起方，等. 云南某金矿氰化尾渣中铁回收工艺改进试验研究[J]. 矿冶，2019，28(2)：87-92.
GONG M H, WANG Y, GAO Q F, et al. Experimental study on improvement of iron recovery process in cyanide tailings of a gold mine in Yunnan[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(2): 87-92.

[14] 朱敏聪，朱申红，李京芳. 从低品位铁尾矿中磁选回收铁的试验研究[J]. 矿冶，2008，17(2)：27-30.
ZHU M C, ZHU S H, LI J F. Test study on reclaiming iron by magnetic separation from low grade iron ore tailing[J]. Mining and Metallurgy, 2008, 17(2): 27-30.

[15] 张惠芬，曾剑武. 高梯度磁选微细粒赤铁矿尾矿的棒介质筛选[J]. 矿冶，2017，26(1)：16-18.
ZHANG H F, ZENG J W. Investigative determination of rod matrix in pulsating high gradient magnetic separation of ultrafine hematite tailings[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(1): 16-18.

（编辑：汪东芳）