

# 生物炭对磷石膏中磷的固化作用

敖翔,徐冠立,李珍,柏涵

(成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 磷石膏中的磷在雨水淋滤作用下浸出, 将污染堆场附近水体。本研究采用生物炭固化磷石膏中的磷, 以减少其对周围水体的污染。主要通过模拟固化实验和对照浸出实验, 分析生物炭用量、反应时间和温度、初始 pH 值对固化效果的影响, 通过 XRD、SEM-EDS 分析固化后的生成物。实验结果显示, 在生物炭用量为 25 mg 时, 单位固化量达到最大值 13.20 mg/g; 在反应温度  $T=293\text{ K}$ 、初始  $\text{pH}=7$  条件下, 反应平衡时间 72 h 时浸出液的磷平衡浓度  $C_e=1.40\text{ mg/L}$ ; 温度提升有助于提高生物炭的固化效果, 当  $T=308\text{ K}$  时, 浸出液的磷平衡浓度  $C_e=0.167\text{ mg/L}$ ; 碱性条件有利于固化反应持续进行, 在  $\text{pH}=11$  条件下, 浸出液的磷平衡浓度  $C_e=0.153\text{ mg/L}$ 。实验结果表明生物炭对磷石膏中的磷具有明显的固化效果。磷石膏中的二水硫酸钙溶解后,  $\text{Ca}^{2+}$  与表面带负电的生物炭结合, 在生物炭显微结构的凹陷处, 化学吸附溶液中的磷酸根生成了絮状、团簇状的羟基磷灰石(HAP)沉淀, 从而使浸出磷得到有效控制。

**关键词:** 磷石膏; 生物炭; 固化; 羟基磷灰石

中图分类号: P578.7<sup>2</sup>; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)01-0100-09

## Stabilization of phosphorus in phosphogypsum by biochar

AO Xiang, XU Guan-li, LI Zhen and BAI Han

(College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** The phosphorus in phosphogypsum leaches out under the eluviation of rainwater and will pollute the waters near the storage site. In this study, biochar was used to solidify the phosphorus in phosphogypsum to reduce its impact on the surrounding waters. The experiment mainly included simulating solidification experiment and leaching out experiment, analyzed the effects of biochar dosage, reaction time and temperature, initial pH value on solidification effect. The products after solidification were analyzed by XRD and SEM-EDS. The results showed that the biochar had an obvious solidification effect on phosphorus in phosphogypsum, the maximum solidifying capacity per unit reached 13.20 mg/g; under the condition of  $T=293\text{ K}$  and initial  $\text{pH}=7$ , the reaction equilibrium time was 72 h, and the equilibrium phosphorus concentration of the leaching solution  $C_e=1.40\text{ mg/L}$ ; the temperature increase was helpful to improve the solidifying effect of biochar, when the reaction temperature  $T=308\text{ K}$ , the equilibrium phosphorus concentration of the leaching solution  $C_e=0.167\text{ mg/L}$ ; the alkaline condition was conducive to the continuous solidification reaction, under the condition of  $\text{pH}=11$ , the equilibrium phosphorus concentration of the leaching solution  $C_e=0.153\text{ mg/L}$ . The  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in phosphogypsum was dissolved,  $\text{Ca}^{2+}$  was combined with the surface of biochar which is electronegative, chemical adsorbing phosphate radical in the solution, formed flocculent, clustered hydroxyapatite(HAP), the leaching phosphorus can be effectively controlled.

收稿日期: 2023-05-16; 接受日期: 2023-09-18; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2023NSFSC0291)

作者简介: 敖翔(1999- ), 男, 硕士研究生, 主要从事环境矿物学研究, E-mail: 861378098@qq.com; 通讯作者: 徐冠立(1983- ), 男, 副教授, 主要从事环境矿物学、成因与应用矿物学研究, E-mail: guanine.xu@gmail.com。

**Key words:** phosphogypsum; biochar; solidification; hydroxyapatite

**Fund support:** Natural Science Foundation of Sichuan Province(2023NSFSC0291)

磷石膏是湿法制备磷酸过程中的副产物,其主要成分为二水硫酸钙,还含有0.5%~1.5%的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(彭家惠等,2000)。在雨水的淋滤作用下,磷石膏中的磷浸出,会造成堆场附近的水体富营养化进而污染土壤(张柱,2019)。

磷石膏中的磷一般是作为杂质被去除的。在工业上,一般采用水洗法、酸洗法、煅烧法和中和法等方法去除磷石膏中的磷(Wang et al., 2020)。其中,水洗法和酸洗法是以水或酸为洗剂对磷石膏进行清洗,将磷石膏中的磷洗脱在洗液中(李展等,2020;张利珍等,2022),这种方法对洗液的消耗大,且存在洗液处理困难、易造成二次污染的问题。煅烧法则是在高温下对磷石膏进行煅烧,脱出磷石膏中的有机磷,将共晶磷转化为惰性焦磷酸盐物质(邓浩,2020),该方法能耗和成本较高。中和法是通过向磷石膏中引入碱性改性材料(通常为石灰),与可溶磷发生反应生成惰性物质消除可溶磷的危害(Kaziliunas et al., 2006; Chen et al., 2022),这种方法也需要额外添加碱性改性材料,且存在环境风险。

生物炭是在缺氧的条件下高温裂解农业废弃物获得的碳化产物(Guo et al., 2020),具有高比表面积和丰富的官能团,生产成本低(Sohi et al., 2010),已广泛应用于水中各种污染物的处理(Mohan et al., 2014)。生物炭表面以负电荷为主,对磷酸根离子的吸附能力有限(Nardis et al., 2022),但经钙盐改性后,其吸附效率有显著提高(Wu et al., 2022)。

磷石膏中富含二水硫酸钙,Ca<sup>2+</sup>可在生物炭表面与磷生成难溶的磷酸钙,从而固化磷石膏的磷。相较传统除磷方法,生物炭除磷无需添加其他改性材料,可充分利用磷石膏成分,降低洗液的处理难度,且施用成本低廉。本实验利用生物炭固化磷石膏中磷,以改善磷石膏堆场附近水体环境,促进磷化工的可持续性发展。

## 1 实验原料与方法

### 1.1 试剂与原料

磷石膏取自四川德阳龙麟工业园磷石膏堆场,呈灰白色,粉末状,主要化学组成为SO<sub>3</sub>(49.69%)、CaO(35.02%)、SiO<sub>2</sub>(6.61%)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.66%)、其他

氧化物(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)含量(0.86%)、灼失量(6.13%)、有机质(0.99%)以及Cu、Pb等重金属元素(0.02%),化学成分总量99.98%。

将采回的磷石膏样品充分混合,50℃烘干粉磨至过200目筛后备用。稻草秸秆采集于四川某地农田。实验所用试剂均为分析纯,主要包括氢氧化钠、抗坏血酸、六水合钼酸铵、酒石酸锑钾、硫酸钙-二水,实验用水为去离子水。

分析测试均在成都理工大学地球科学学院完成,主要分析仪器有电子天平(JD300-3)、X射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE)、扫描电子显微镜(SEM, Noval Nano SEM 450)、紫外分光光度计(UV-2700i)、pH计(PHS-3Cb)。X射线衍射仪型号为D8 ADVANCE,CuK $\alpha$ 辐照,扫描速度0.2°/s。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 生物炭的制备

将稻草秸秆用去离子水清洗后烘干,剪切成长5~8 cm小段,在管式炉中,以0.5 L/min通入氮气,在10℃/min速率下升温至700℃保温1 h,然后自然冷却至室温。通过研磨和筛分得到粒径为35~100目的生物炭。制得的生物炭主要用于磷石膏的固化实验和XRD、SEM-EDS分析。

#### 1.2.2 生物炭固化磷实验

磷石膏、生物炭、去离子水置于100 mL锥形瓶中,在恒温水浴振荡器中,以160 r/min转速振荡,反应结束后,在5 000 r/min下离心5 min,用0.45 μm有机尼龙滤膜过滤上清液,取2 mL滤液,用去离子水稀释至20 mL,使用紫外分光光度计在660 nm波长下用四水合钼酸铵分光光度法测定溶液中的磷浓度(Murphy and Riley, 1962)。所有实验重复3次,结果取平均值并保留3位有效数字。

加入5 mL左右的去离子水将剩余的固体反应产物倒出,在50℃下烘干6 h后进行XRD、SEM-EDS分析。

#### 1.2.3 生物炭用量对磷的浸出影响

将100 mg磷石膏、50 mL去离子水置于100 mL锥形瓶中,温度为293 K,反应时间为72 h,在锥形瓶中分别加入0.01、0.02、0.025、0.050和0.1 g的生物炭,测量在不同生物炭用量下浸出磷的平衡浓度C<sub>e</sub>。所有实验重复3次,结果取平均值并保留3位

有效数字。根据式(1)计算单位质量生物炭对磷的固化量,用于评价生物炭用量对磷的固化效率。

$$w = (C_i - C_e)V/m \quad (1)$$

式中, $w$ 是达到平衡时生物炭的单位固化量( $\text{mg/g}$ ), $C_i$ 和 $C_e$ 分别为反应初始和平衡时溶液中的磷浓度( $\text{mg/L}$ ), $V$ 为溶液体积( $\text{L}$ ), $m$ 为生物炭用量( $\text{g}$ )。根据实验结果选择固化效率最高的生物炭用量进行后续实验。

#### 1.2.4 时间对磷的浸出影响

将100 mg磷石膏、50 mL去离子水、0.025 g生物炭,在温度为293 K,反应时间为0.2、0.5、1、2、4、8、12、24、48、56、72和96 h时,分析该溶液中浸出磷浓度 $C_t$ ( $\text{mg/L}$ )。所有实验重复3次,并进行不含生物炭的空白实验作为对照组,结果取平均值保留3位有效数字。

#### 1.2.5 温度对磷的浸出影响

将100 mg磷石膏、50 mL去离子水、0.025 g生物炭,在反应时间为72 h的条件下,调整水浴温度,探究固化反应在温度分别为288、293、298、303和308 K条件下浸出磷平衡浓度 $C_e$ 的变化。所有实验重复3次,并进行不含生物炭的空白实验作为对照组,结果取平均值保留3位有效数字。

#### 1.2.6 初始pH值对磷的浸出影响

将100 mg磷石膏、50 mL去离子水、0.025 g生物炭,在温度为293 K,反应时间为72 h的条件下,分别用0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液对反应初始pH值进行调整,探讨固化反应在初始pH值分别为3.5、5.7、9、11环境中浸出磷平衡浓度 $C_e$ 的变化。所

有实验重复3次,并进行不含生物炭的空白实验作为对照组,结果取平均值保留3位有效数字。

## 2 实验结果

### 2.1 生物炭用量对磷的浸出影响

随着生物炭用量的增加,浸出平衡浓度 $C_e$ 逐渐降低,当生物炭用量大于0.025 g时,溶液中浸出磷的浓度趋于恒定(表1)。

表1 不同生物炭用量下磷固化量( $w$ )的变化

Table 1 Changes of  $w$  under different biochar addition

生物炭用量 $m/\text{g}$	0	0.01	0.02	0.025	0.05	0.1
平衡浓度 $C_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	7.84	5.99	4.45	1.24	1.21	1.03
单位固化量 $w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	-	9.25	8.48	13.20	6.63	3.41

当不含生物炭时,0.1 g磷石膏在293 K水中反应72 h后,水体中磷平衡浓度 $C_e$ 为7.84 mg/L。在生物炭加入量为0.025 g时,固化效率最高,单位固化量达到13.20 mg/g(表1)。故后续实验中生物炭加入量均采用0.025 g。

### 2.2 时间对磷的浸出影响

在293 K温度水中反应,含生物炭的磷石膏中浸出磷总量增加呈现先急后缓的趋势,72 h后浸出磷浓度达到平衡,此时 $C_t = 1.40 \text{ mg/L}$ ;相同条件下不加生物炭的实验组 $C_t = 7.84 \text{ mg/L}$ ,浸出量明显减少(图1a、1b)。因此后续实验反应平衡时间均设为72 h。

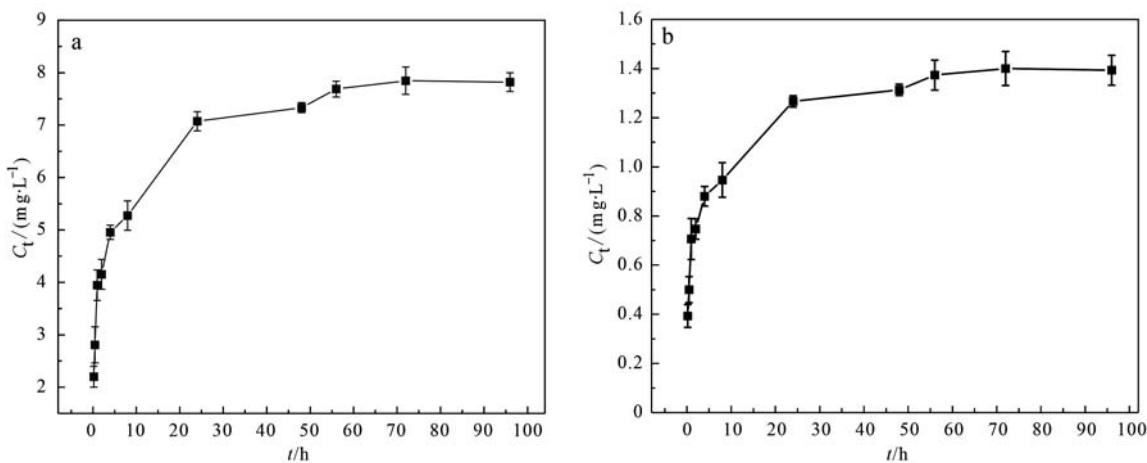


图1 磷石膏(a)和加入生物炭后磷石膏(b)浸出磷浓度随时间变化图

Fig. 1 Changes of  $C_t$  leaching from phosphogypsum (a) and after addition of biochar (b) varying with time

### 2.3 温度对磷的浸出影响

含生物炭的磷石膏中浸出磷平衡浓度是随着温度升高逐渐下降的。当  $T=308\text{ K}$  时, 浸出磷浓度  $C_e=0.167\text{ mg/L}$ , 相同温度下不含生物炭的实验组  $C_e=9.81\text{ mg/L}$ (图 2a、2b)。

### 2.4 初始 pH 值对磷的浸出影响

含生物炭的实验组在酸性条件下浸出磷平衡浓

度  $C_e$  增加, 在碱性条件下浸出磷平衡浓度  $C_e$  明显下降。在酸性条件下, 反应的最终 pH 值有所上升; 在碱性条件下最终 pH 值有所降低, 除初始 pH 值为 11 的实验组略微降低外, 其他实验组的最终 pH 值都向中性靠近。在初始 pH 值为 11 时, 浸出磷浓度  $C_e=0.153\text{ mg/L}$ , 相同条件下不加生物炭的实验组  $C_e=0.316\text{ mg/L}$ (图 3a、3b)。

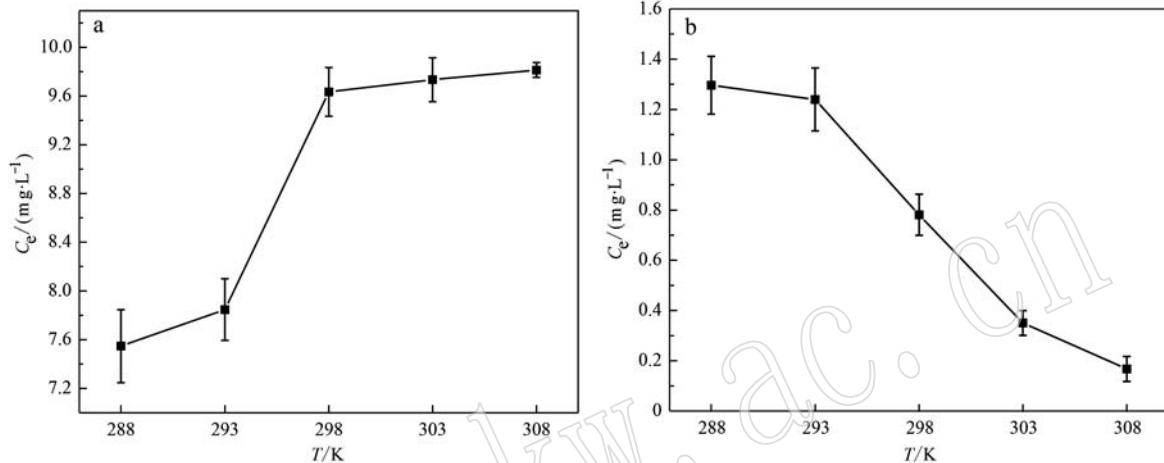


图 2 磷石膏(a)和加入生物炭后磷石膏(b)浸出磷浓度受温度影响变化图

Fig. 2 Effect of temperature on  $C_e$  in phosphogypsum (a) and after the addition of biochar (b)

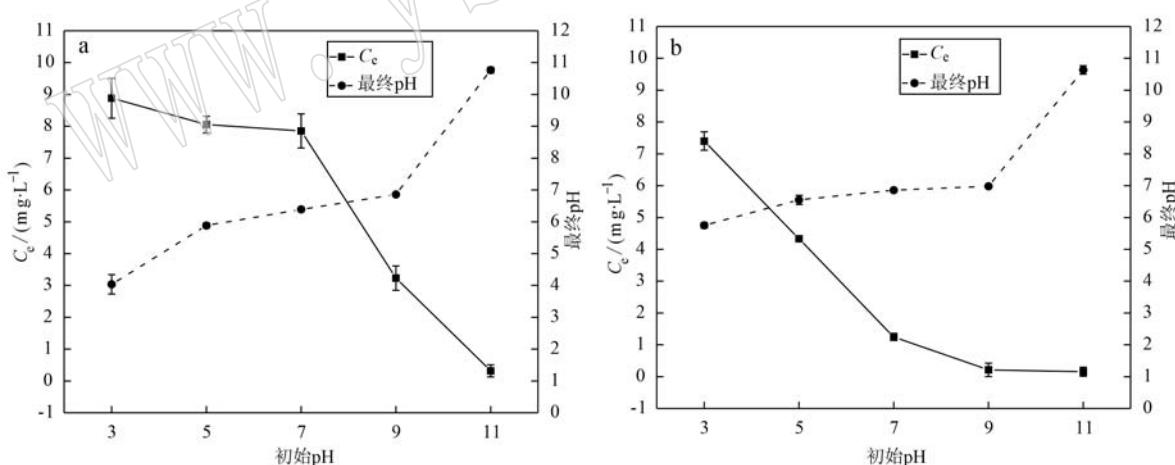


图 3 磷石膏(a)和加入生物炭后磷石膏(b)浸出磷浓度受初始 pH 影响变化图

Fig. 3 Effect of initial pH on  $C_e$  and pH change in phosphogypsum (a) and after the addition of biochar (b)

## 3 讨论

### 3.1 磷的浸出机制

磷的浸出与其在磷石膏中存在的具体形态有很大的关系。磷石膏中磷主要以可溶磷、难溶磷、共晶磷形式存在, 各形态的磷合称为总磷。其中可溶磷

可分为弱吸附态的磷和有机磷, 弱吸附态的磷主要以  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  形式存在, 它们是磷石膏表面颗粒吸附的磷酸盐组分, 是最先释放到水体中的磷; 有机磷是易被矿化降解的活性可溶磷, 主要以磷酸酯、磷脂、核酸等为主(刘军等, 2017)。难溶磷主要以未分解的磷矿石为主, 其矿物相主要是氟磷灰石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 。共晶磷主要是由于  $\text{HPO}_4^{2-}$  将部

分  $\text{SO}_4^{2-}$  以同晶替代的方式,进入硫酸晶格形成透钙磷石  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,这部分磷较少(杨耿等,2018)。

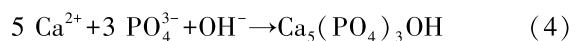
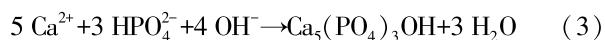
在反应的前 24 h,被吸附在磷石膏表面的磷快速浸出到水体中,随时间变化的浸出磷浓度  $C_t$  迅速增加;在 24~72 h 间,由于水体的 pH 值受磷浸出影响而降低,导致难溶磷部分溶解,使浸出量缓慢增加,最终在 72 h 达到浸出平衡。

当水温上升到 308 K 时,浸出磷平衡浓度  $C_e$  有所上升,这可能是因为磷浸出后使水体呈弱酸性,同时高温加快了磷在水体中的溶解和扩散,提高了体系的离子活性,促进了离子交换反应(谢燕华等,2020),使部分难溶磷溶解,  $C_e$  有所上升。而在低温下,体系的离子活性降低,磷的溶解减缓,  $C_e$  有所下降。

在酸性水体中,浸出磷平衡浓度  $C_e$  有所上升,这可能是因为 HCl 与氟磷灰石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  反应,使其进一步溶解,反应式如下(王维,2021):



磷石膏中的磷浸出后,在水体中以磷酸根( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ )形式存在(Zhang et al., 2019),与在碱性环境中水体中游离的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  反应最终生成了磷酸钙盐沉淀,使  $C_e$  降低。其反应原理如下所示(刘雁,2022):



磷石膏中浸出到水体中的磷主要构成以可溶的弱吸附态磷和有机磷为主。高温和酸性水体条件会使难溶磷和共晶磷分解,使其中的磷浸出。

### 3.2 生物炭对磷的固化机理

采用 XRD 对生物炭和磷石膏原料进行的分析结果显示,生物炭中存在明显的漫散峰,该非晶态相的衍射峰是由石墨平面的堆叠基质组成的,表明形成了无定形的石墨微晶(Zhang et al., 2018),还存在  $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCO}_3$ (图 4a)。磷石膏中的主要矿物相为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$ (图 4b)。

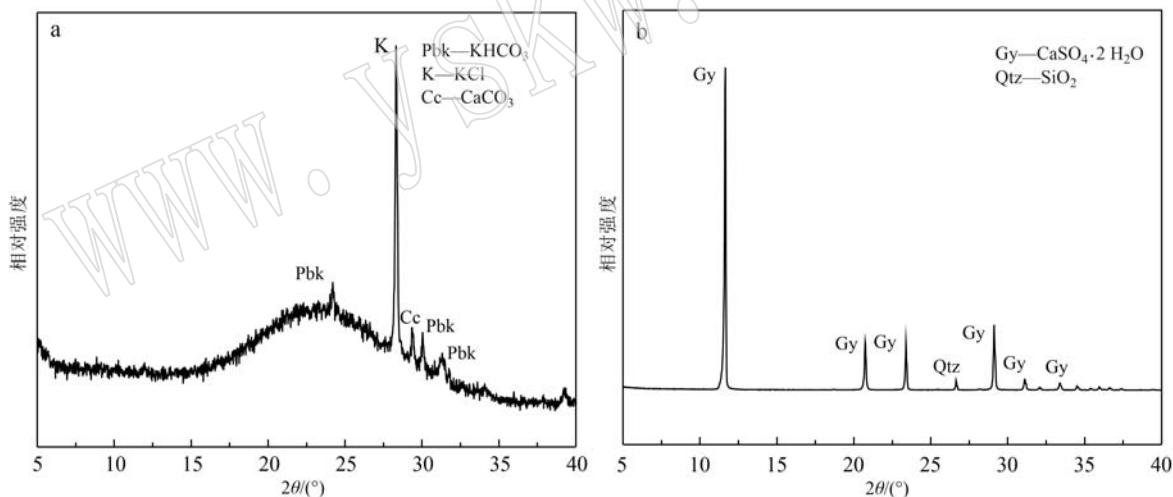


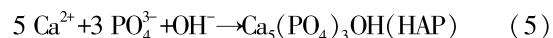
图 4 生物炭(a)和磷石膏(b)XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of biochar (a) and phosphogypsum (b)

对 1.2.3 中反应时间为 72 h 实验组反应产物进行 XRD、SEM-EDS 分析,发现反应后生物炭和磷石膏反应产物中  $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{KCl}$  的衍射峰因溶解而消失,主要矿物相为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  和新生成的羟基磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (HAP)。将磷石膏替换为石膏,其他实验条件相同的基础上,对比生物炭和石膏反应产物,主要矿物相为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$ (图 5)。

通过 SEM 观察发现,生物炭保留了明显的生物结构(图 6a、6b),在与磷石膏反应后,其表面显微结

构的凹陷处出现明显的絮状、团簇状沉淀(图 6c、6d)。通过 EDS 分析其主要成分为 O、Si、Ca 和 P(图 7b),其 Ca : P(原子比)为 1.22。在该钙磷比下,生成的磷酸钙盐沉淀正从无定形磷酸钙(ACP)向羟基磷灰石(HAP)熟化转变(Wang and Nancollas, 2008),推测该絮状、团簇状沉淀为羟基磷灰石(HAP),反应如式(5)所示(刘雁,2022):



在考察时间对浸出磷浓度  $C_t$  的影响时,加入生

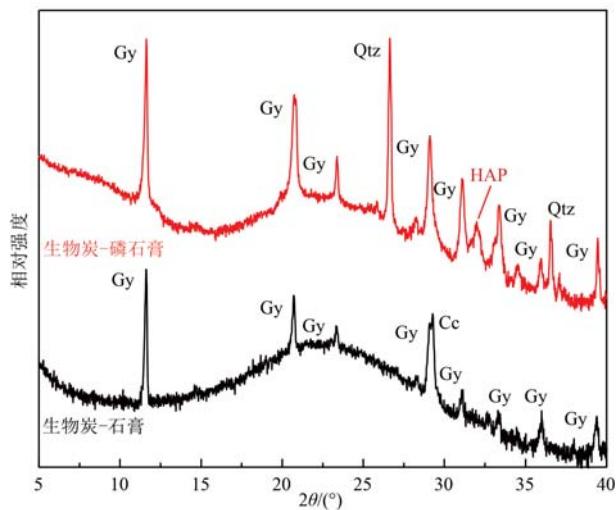


Fig. 5 XRD patterns of reaction residue in biochar-phosphogypsum and biochar-gypsum  
Gy— $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; Qtz— $\text{SiO}_2$ ; HAP— $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ;  
Cc— $\text{CaCO}_3$

物炭的实验组与磷石膏对照组的增长趋势相似。这可能是因为,生物炭对磷石膏中磷的固化效果受磷浸出速度和二水硫酸钙溶解速度的影响。磷石膏中的磷随着时间浸出到水体中,二水硫酸钙也逐渐溶解,游离在水体中的  $\text{Ca}^{2+}$  更容易与带负电的生物炭相结合,在生物炭微观结构的凹陷处  $\text{Ca}$  与  $\text{P}$  的离子簇更容易局部过饱和,形成稳定的不定形磷酸钙(ACP),而后随着反应的进行逐渐生长熟化为 HAP(李猛, 2019)。但是由于水体中的  $\text{Ca}^{2+}$  含量较低,最后并未形成完整的 HAP 结晶,而是形成了絮状、团簇状沉淀(Ding et al., 2014)。

温度升高会使  $C_e$  降低,这是因为高温环境有利于反应物的聚合(周珍旭等, 2014),促进分子间的交联,减小 HAP 的临界形核率,提高其生长速率(Markovic et al., 2004)。同时,温度升高会促使溶液中的有机磷酸盐和聚磷酸盐转化为正磷酸盐,正磷酸盐与  $\text{Ca}^{2+}$  的结合性更好,有利于 HAP 的生长熟

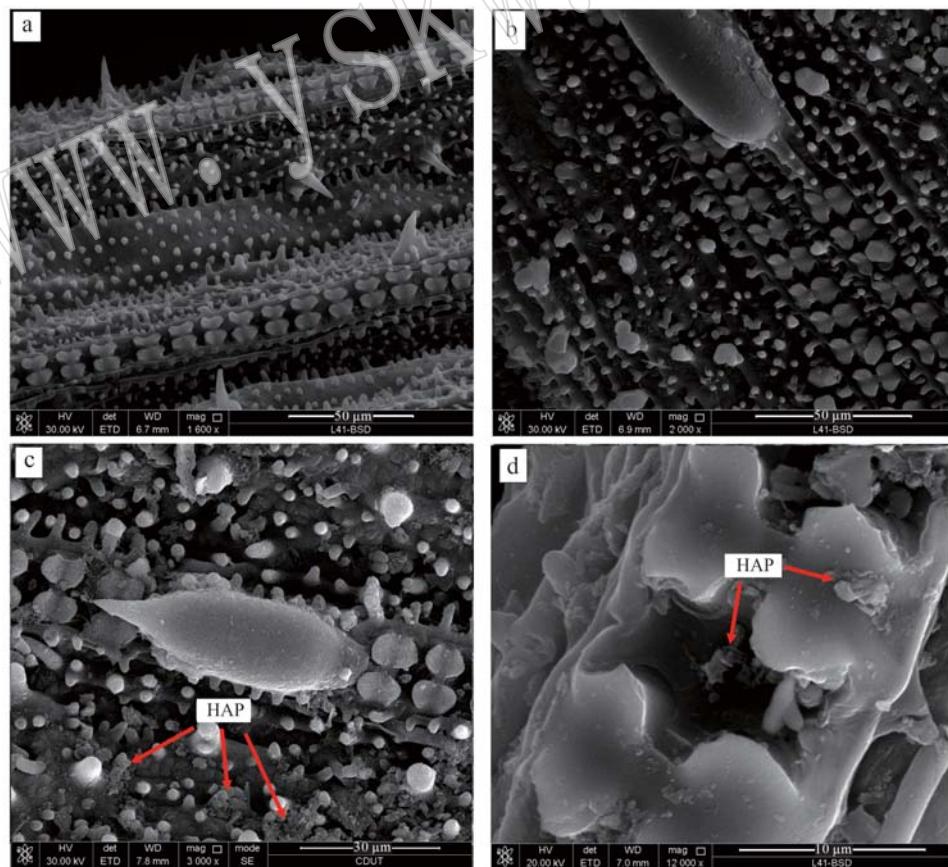


图 6 生物炭(a,b)和生物炭-磷石膏反应产物(c,d)的 SEM 图  
Fig. 6 SEM images of biochar(a, b) and biochar-phosphogypsum system reaction residue(c, d)

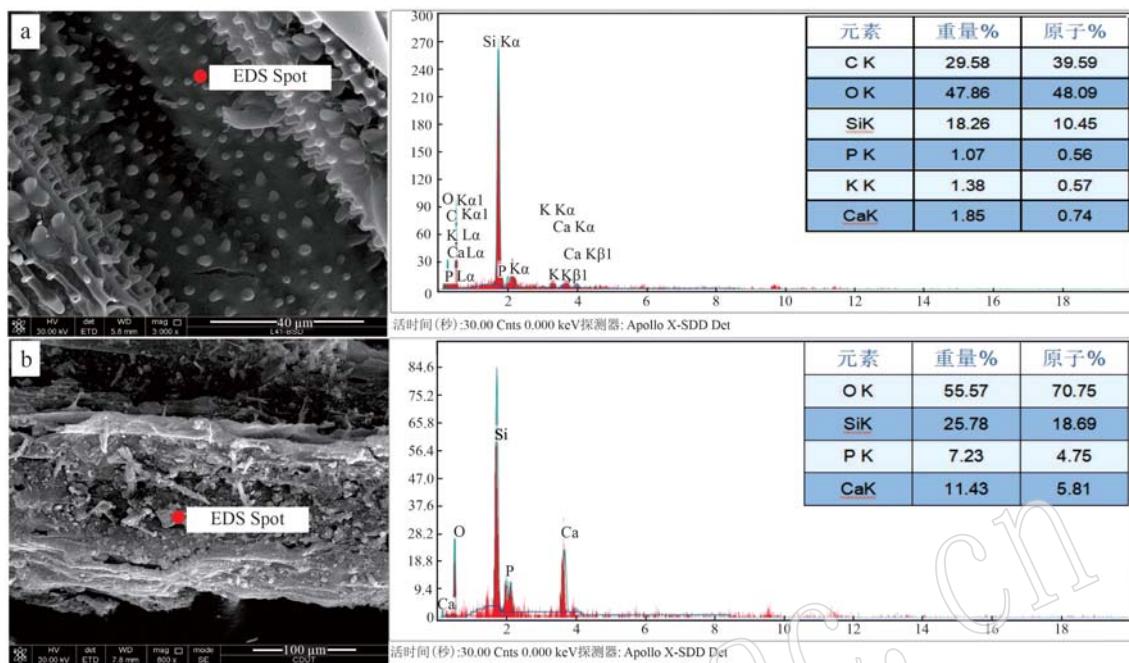


图7 生物炭(a)和生物炭-石膏反应产物(b)的EDS分析结果

Fig. 7 EDS results of biochar (a) and biochar-phosphogypsum system reaction residue (b)

化(Huang and Tang, 2016)。

在酸性条件下,生物炭表面的羟基质子化( $-OH^+$ ),虽然表面质子化后的官能团通过静电吸引吸附磷酸盐的能力增强,但是不利于钙离子与磷酸盐反应生成HAP,故此不利于生物炭对磷酸盐的固化(Jia et al., 2020)。此时,生物炭对磷的固化作用主要以物理吸附为主(Eduah et al., 2020),固化的效果不佳。而在中性、碱性环境中, $C_e$ 随着初始pH值逐渐升高而降低。在碱性的环境下生物炭表面去质子化( $-O^-$ )表面带有更多的负电荷(Wang et al., 2018),增强了对二水硫酸钙电离出的游离态 $Ca^{2+}$ 的静电引力, $Ca^{2+}$ 被生物炭表面的羟基吸引附着在其表面(孙华等, 2014),与水中的磷酸根发生反应,生成了HAP沉淀,即生物炭与溶解的 $Ca^{2+}$ 相结合对水中的磷产生了化学吸附作用(图8)。碱性环境能为反应提供充足的 $OH^-$ ,让HAP的结晶熟化过程能够持续进行(张迎盈, 2015),进一步固化浸出到水体中的磷。

## 4 结论

(1) 生物炭对磷石膏浸出到水体中的磷具有固化作用。生物炭用量为0.025 g时,达到最大固化效

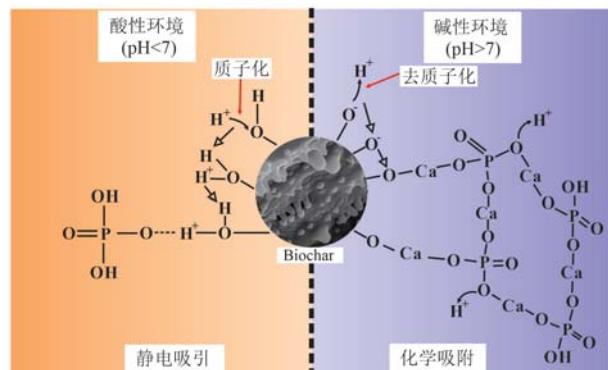


图8 生物炭对磷的固化机理图

Fig. 8 Mechanism of phosphorus solidifying by biochar

率, $w = 13.2 \text{ mg/g}$ ;含生物炭的实验组在 $t = 72 \text{ h}, T = 293 \text{ K}, pH = 7$ 条件下,达到浸出平衡,此时浸出磷平衡浓度 $C_e = 1.40 \text{ mg/L}$ ;在相同实验条件下,不添加生物炭的对照组,浸出磷平衡浓度 $C_e = 7.84 \text{ mg/L}$ 。

(2) 提高反应温度和初始pH值有利于生物炭固化磷石膏浸出到水体中的磷。在 $t = 72 \text{ h}, T = 308 \text{ K}, pH = 7$ 条件下,浸出磷平衡浓度 $C_e = 0.167 \text{ mg/L}$ ,相同实验条件下,对照组 $C_e = 9.81 \text{ mg/L}$ ;在 $t = 72 \text{ h}, T = 293 \text{ K}, pH = 11$ 条件下,浸出磷平衡浓度 $C_e = 0.153 \text{ mg/L}$ ,相同实验条件下,对照组 $C_e = 0.317 \text{ mg/L}$ 。

(3) 磷石膏中的二水硫酸钙溶解,游离在水中

的 $\text{Ca}^{2+}$ 与表面带负电的生物炭结合,对水体中的磷酸根产生了化学吸附作用,在生物炭显微结构的凹陷处生成了絮状、团簇状的羟基磷灰石(HAP)沉淀。

## References

- Chen X M, Wang Q Y, Ding Y, et al. 2022. Influence mechanism of alkaline environment on the hydration of hemihydrate phosphogypsum: A comparative study of various alkali[J]. Construction and Building Materials, 353: 129070.
- Deng Hao. 2020. Study on Phase Transformation Behavior and Physical and Chemical Properties of Phosphogypsum During Heat Treatment [D]. Guizhou University (in Chinese with English abstract).
- Ding H C, Pan H H, Xu X R, et al. 2014. Toward a Detailed Understanding of Magnesium Ions on Hydroxyapatite Crystallization Inhibition[J]. Crystal Growth & Design, 14(2): 763~769.
- Eduah J O, Nartey E K, Abekoe M K, et al. 2020. Mechanism of orthophosphate ( $\text{PO}_4^3-$ -P) adsorption onto different biochars[J]. Environmental Technology & Innovation, 17: 100572.
- Guo X X, Liu H T, Zhang J. 2020. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review[J]. Waste Management, 102: 884~899.
- Huang R X and Tang Y Z. 2016. Evolution of phosphorus complexation and mineralogy during (hydro) thermal treatments of activated and anaerobically digested sludge: Insights from sequential extraction and P K-edge XANES[J]. Water Research, 100: 439~447.
- Jia Z Y, Zeng W, Xu H H, et al. 2020. Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar[J]. Process Safety and Environmental Protection, 140: 221~232.
- Kaziliunas A, Leskeviciene V, Vektaris B, et al. 2006. The study of neutralization of the dihydrate phosphogypsum impurities[J]. Ceramics-Silikaty, 50(3): 178~184.
- Li Meng. 2019. Kinetics and Mechanism of Nucleation and Surface Growth of Calcium Orthophosphate [D]. Huazhong Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- Li Zhan, Chen Jiang, Zhang Qin, et al. 2020. Study on the removal of phosphorus and fluorine impurities from phosphogypsum[J]. Acta Mineralogica Sinica, 40(5): 639~646 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jun, Zang Jiaye, Ran Xiangbin, et al. 2017. Speciation of phosphorus in sediments and its environmental significance in the low oxygen area of the Yangtze Estuary[J]. Environmental Science, 38(8): 3 243~3 253 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yan. 2022. Study on Occurrence State, Migration Rule and Harmless Treatment of Phosphorus and Fluorine in Phosphogypsum[D]. Wuhan Institute of Technology (in Chinese with English abstract).
- Markovic M, Fowler B O and Tung M S. 2004. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 109(6): 553~568.
- Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent —A critical review[J]. Bioresource Technology, 160: 191~202.
- Murphy J and Riley J P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters[J]. Analytica Chimica Acta, 27: 31~36.
- Nardis B O, Franca J R, Carneiro J, et al. 2022. Production of engineered-biochar under different pyrolysis conditions for phosphorus removal from aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 816: 151559.
- Peng Jiahui, Wan Tizhi, Tang Ling, et al. 2000. Composition, morphology and distribution of impurities in phosphogypsum and their effects on properties[J]. China Building Materials Science and Technology, (6): 31~35 (in Chinese with English abstract).
- Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. 2010. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil[M]. SPARKS D L, 47~82.
- Sun Hua, Zheng Hong, Ma Hongwen, et al. 2014. Experimental study on phosphorus recovery from wastewater by calcium silicate seed method[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(6): 1 151~1 156 (in Chinese with English abstract).
- Wang J, Dong F, Wang Z, et al. 2020. A novel method for purification of phosphogypsum[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 56(5): 975~983.
- Wang L and Nancollas G H. 2008. Calcium orthophosphates: Crystallization and dissolution[J]. Chemical Reviews, 108(11): 4 628~4 669.
- Wang S D, Kong L J, Long J Y, et al. 2018. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies[J]. Chemosphere, 195: 666~672.
- Wang Wei. 2021. Study on Immobilization/Stabilization of Phosphogypsum by Copper Tailings[D]. South Central University for Nationalities, 75 (in Chinese).
- Wu F, Ren Y, Qu G, et al. 2022. Utilization path of bulk industrial sol-

id waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 313: 114957.

Xie Yanhua, Han Xuewei, Wang Bo, et al. 2020. Phosphorus and fluoride leaching mechanism of typical new and old phosphogypsum from Sichuan[J]. Journal of Applied Chemical Engineering, 49(10): 2 455~2 459 (in Chinese with English abstract).

Yang Geng, Qin Yanwen, Ma Yingqun, et al. 2018. Phosphorus morphology composition and potential release characteristics of phosphogypsum in Tuojiang River Basin[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering and Technology, 8(6): 610~616 (in Chinese with English abstract).

Zhang K K, Sun P, Faye M, et al. 2018. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation [J]. Carbon, 130: 730~740.

Zhang Lizhen, Zhang Yongxing, Wu Zhaoyang, et al. 2022. Experimental study on the removal of water-soluble phosphorus and water-soluble fluorine from phosphogypsum[J]. Inorganic Salts Industry, 54(4): 40~45 (in Chinese).

Zhang Yingying. 2015. Synthesis and Mechanism of Hydroxyapatite by Acid-Base Neutralization[D]. Southeast University (in Chinese with English abstract).

Zhang Zhu. 2019. Study on the Curing and Moisture Content Control of Fluorine and Soluble Phosphorus in Phosphogypsum[D]. Chongqing University (in Chinese with English abstract).

Zhang Z, Yan L, Yu H, et al. 2019. Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies[J]. Bioresource Technology, 284: 65~71.

Zhou Zhenxu, Qian Gongming, Li Dao, et al. 2014. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydroxyapatite on  $\text{Fe}^{3+}$  in aqueous solution [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(6): 1 157~1 160 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 邓 浩. 2020. 热处理过程磷石膏的相变行为和理化性质研究[D]. 贵州大学.
- 李 猛. 2019. 正磷酸钙成核与表面生长动力学及机制[D]. 华中农业大学.
- 李 展, 陈 江, 张 翠, 等. 2020. 磷石膏中磷、氟杂质的脱除研究 [J]. 矿物学报, 40(5): 639~646.
- 刘 军, 藏家业, 冉祥滨, 等. 2017. 长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义[J]. 环境科学, 38(8): 3 243~3 253.
- 刘 雁. 2022. 磷石膏中磷、氟的赋存状态、迁移规律及无害化处理研究[D]. 武汉工程大学.
- 彭家惠, 万体智, 汤 玲, 等. 2000. 磷石膏中杂质组成、形态、分布及其对性能的影响[J]. 中国建材科技, (6): 31~35.
- 孙 华, 郑 红, 马鸿文, 等. 2014. 硅酸钙晶种法回收污水中磷的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 33(6): 1 151~1 156.
- 王 维. 2021. 铜尾渣对磷石膏的固定/稳定化处理研究[D]. 中南民族大学, 75.
- 谢燕华, 韩学威, 王 波, 等. 2020. 四川典型新旧磷石膏磷、氟浸出机制[J]. 应用化工, 49(10): 2 455~2 459.
- 杨 耿, 秦延文, 马迎群, 等. 2018. 沱江流域磷石膏的磷形态组成及潜在释放特征[J]. 环境工程技术学报, 8(6): 610~616.
- 张利珍, 张永兴, 吴照洋, 等. 2022. 脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J]. 无机盐工业, 54(4): 40~45.
- 张迎盈. 2015. 羟基磷灰石的酸碱中和法合成与机理研究[D]. 东南大学.
- 张 柱. 2019. 磷石膏中氟和可溶性磷固化及含水率控制方法研究 [D]. 重庆大学.
- 周珍旭, 钱功明, 李 道, 等. 2014. 羟基磷灰石对水溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的吸附力学及热力学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 33(6): 1 157~1 160.