

磷石膏与冶金污酸石膏渣处理处置研究进展

张申奥¹⁾, 王勇伟¹⁾, 王利珏¹⁾, 韩俊伟¹⁾✉

1) 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083

✉ 通信作者, E-mail: hanjunwei@csu.edu.cn

摘 要 磷石膏与冶金污酸石膏渣分别是磷肥生产和污酸中和产生的以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的固体废物。加快对二者的综合利用对于资源回收和环境保护至关重要。目前, 磷石膏在建筑、化工和农业领域具有广泛的应用, 但大规模消纳仍面临挑战。而污酸石膏渣因含有砷、镉、铅等毒害元素而处理困难, 消纳的重点为固化/稳定化处置。本文首次构建了磷石膏与污酸石膏渣的对比框架, 综述了两类石膏渣的综合利用现状, 深入探讨了不同产品体系中的资源化利用机理及其所含重金属等污染物的固定机制, 并对未来发展提出了建议与展望。未来应着力研发高效低成本稳定磷石膏中可溶性磷、氟的技术, 扩大磷石膏的高值化利用规模, 开发制备石膏晶须、合成新型化学原料等新领域; 污酸石膏渣应重点开发有价金属元素回收技术, 实现产业化应用。加强探索污酸石膏渣与其他固废的协同利用技术, 响应国家“以废治废”的发展方向。对石膏渣固化体展开长效性研究, 防止“反溶”等问题的发生。同时, 优化高效络合剂与沉淀剂的应用, 通过酸性污水处理过程调控, 从源头减少石膏渣产量及其污染物含量。

关键词 磷石膏; 污酸石膏渣; 酸性废水; 无害化; 资源化

分类号 TD952

Research progress on comprehensive utilization of phosphogypsum and metallurgical acidic gypsum residue

ZHANG Shen-ao¹⁾, WANG Yong-wei¹⁾, WANG Li-jue¹⁾, HAN Jun-wei¹⁾ ✉

1) School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

✉ Corresponding author, E-mail: hanjunwei@csu.edu.cn

ABSTRACT With the acceleration of industrialization, the production of various industrial by-products of gypsum residues is increasing year by year. China, as a large agricultural country and a large non-ferrous metal smelting country, produces a large amount of solid waste with $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the main component in both phosphate fertilizer production and dirty acid neutralization. These gypsum residues occupy a large amount of land resources, and there are heavy metal leakage, the release of toxic gases and other safety hazards, accelerating the comprehensive utilization of these two types of gypsum residues is not only highly in line with the strategic layout of the construction of the “Waste-Free City” and the goal of the “Double Carbon”, but also significant for the resource recycling and ecological environmental protection. At present, phosphogypsum has a wide range of

投稿日期: 2025-01-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52174269; 52374293); 湖南省青年科技人才项目 (2022RC1123)

通信作者: 韩俊伟, 教授, 博士; 电话: +86-13875815330; E-mail: hanjunwei@csu.edu.cn

applications in the fields of construction, chemical industry and agriculture, and is widely used in the preparation of cement retarders, quicklime, road base materials, soil conditioners and so on. However, its comprehensive utilization rate is only about 40%, and there is still a large amount of phosphogypsum stockpiles. It is crucial to expand the market demand for phosphogypsum applications, and the key lies in the efficient removal of phosphogypsum impurities. Acidic wastewater neutralization gypsum residue, on the other hand, is difficult to handle due to the presence of toxic elements such as arsenic, cadmium, lead, etc., and is now mainly disposed of by recovery of valuable metals and solidification/stabilization. However, due to the complex composition and low content of its valuable metals, the economic benefits of recovery are insufficient and it is difficult to realize industrialization. This paper constructs a comparative framework between phosphogypsum and acidic wastewater neutralization gypsum residue for the first time, systematically combs through the current situation of utilization and disposal of the two, and deeply explores the mechanism of resource utilization in different product systems and the fixation mechanism of heavy metals and other pollutants contained therein, and puts forward suggestions and prospects on this basis. For phosphogypsum, efforts should be made to research and develop highly efficient and low-cost technologies to stabilize soluble phosphorus and fluorine in phosphogypsum to ensure that its leachate meets the requirements for surface water class V and above, and at the same time to explore the development of emerging fields such as gypsum whisker preparation and synthesis of new chemical raw materials, so as to expand the scale of high-value utilization of phosphogypsum and to realize large-scale phosphogypsum elimination. For tainted acid gypsum residues, the future development trend is proposed: 1) continue to develop green and efficient valuable metal element recovery technology, and achieve large-scale industrial application; 2) strengthen the exploration of synergistic use technology between tainted acid gypsum residues and other solid wastes, and synergistically treat gypsum slag with other solid wastes, and then combine with other methods such as flotation to achieve the resourceful use, 3) optimize the application of efficient complexing and precipitating agents to reduce gypsum production and its pollutant content at source through acidic wastewater treatment process regulation, 4) increase attention to the study of the longevity of gypsum slag curing body, to prevent the occurrence of “anti-solution” and other problems.

KEY WORDS Phosphogypsum; Neutralization gypsum residue; Acidic wastewater; Harmlessness; Resource utilization

投稿日期: 2025-01-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52174269; 52374293); 湖南省青年科技人才项目 (2022RC1123)

通信作者: 韩俊伟, 教授, 博士; 电话: +86-13875815330; E-mail: hanjunwei@csu.edu.cn

随着工业化进程的加快，各种工业副产品石膏渣生产量逐年提高，包括烟气脱硫石膏、磷石膏、钛石膏、污酸中和石膏等^[1-2]。其中，磷石膏作为磷肥产业的主要固废，当前堆存量已超过 5 亿吨，年新增 7000-8000 万吨，综合利用率却仅为 40%^[3]。同时，作为有色金属的冶炼大国，我国铜、铅、锌冶炼厂年均产生的污酸中和石膏(以下简称“污酸石膏渣”)也达到了 180 万吨，历年堆存量超过千万吨^[4]。这些石膏渣占用大量土地资源，而且存在着重金属外泄、释放有毒气体等安全隐患，已然构成了我国工业固废管理的重点难题^[5]。

近年来，随着《“无废城市”建设试点工作方案》的出台及“双碳”（碳达峰、碳中和）目标的战略部署，我国固体废物治理体系正从“末端填埋”向“减量化、资源化、无害化”的全链条发展模式转变，为磷石膏与污酸石膏渣的治理提供了明确的政策指引^[6-7]。基于固体废物处理的碳减排测算结果表明，“无废城市”建设中应遵循“源头减量优先、再者循环利用”的原则，在开拓高值化利用技术的同时推动规模化消纳，并结合“以废治废”的理念打造跨行业固废循环产业链，助力工业固废领域实现“无废化”与“低碳化”^[8]。

我国磷石膏主要集中分布在云南、湖北、贵州、四川、安徽等省份^[9]。表 1 列出了不同地区磷石膏的主要成分，其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占比 80%-90%^[10]。尽管磷石膏成分复杂，杂质含量较高，仍具备替代天然石膏的潜力，不仅可缓解天然石膏资源的短缺^[11-12]，更可通过“以废代材”降低传统建材生产的碳排放，契合“双碳”目标下的低碳转型需求。目前，磷石膏在建筑、化工和农业等领域已有广泛研究，但大规模消纳仍面临挑战^[13]。与此相比，冶炼行业产生的污酸石膏渣因含有高迁移性的砷、镉、铅等毒害元素，给环境带来了严峻的污染问题^[14]。表 2 显示，铅锌冶炼厂的石膏渣中铅、镉含量普遍较高，铜冶炼厂的石膏渣中含有较多砷和氟，其中砷的浸出毒性远超标准值（表 3）。污酸石膏渣的高毒性决定了其治理需优先满足“无害化”要求，其次再探索资源化利用的可能。

尽管磷石膏和污酸石膏渣已有诸多研究，但现有综述大多关注其自身在各领域的应用，而对其中资源化利用的机理机制以及不同产品中重金属等污染物的控制缺乏总结。本文首次构建了磷石膏与污酸石膏渣的对比框架，详细对比了两类石膏渣的组成与性质。基于近年来国内外最新的研究成果，全面阐述了两者的综合利用现状，分析了各自处置与利用技术的优缺点，并深入探讨了不同产品体系中的资源化利用机理及其所含重金属等污染物的固定机制，弥补了现有综述的空白。最后，本文对未来发展提出了建议与展望，为磷石膏和污酸石膏渣的高效利用提供了参考。

表 1 各省份磷石膏的主要成分 (%)

Table 1 Main components of phosphogypsum in provinces (wt/%)

Component	SO ₃	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
Hubei Yichang ^[15]	49.47	35.48	7.28	2.54	1.83	0.81	0.16	0.61	0.68
Yunnan ^[16]	48.71	35.10	13.13	1.13	0.33	0.81	0.20	0.18	0.13
Hubei Yihua ^[17]	40.87	30.22	6.55	0.67	0.97	0.30	0.02	0.23	0.11
Yunnan Anning ^[18]	36.42	28.19	12.03	0.92	0.32	0.74	-	0.14	0.05
Guizhou Wongfu	49.77	41.29	5.99	0.94	0.86	0.67	0.02	0.13	0.07

[19]

表 2 污酸石膏渣中各元素含量 (%)

Table 2 Content of each element in heavy metal gypsum sludge (wt/%)

Element	Ca	S	As	Zn	Cd	Pb	Cu	Hg	Cr	F	Cl
A copper smelter ^[20]	26.0	24.6	3.36	0.17	0.22	0.099	0.069	0.0008	0.0007	-	-
A copper smelter ^[21]	28.35	12.31	8.56	0.97	0.04	0.09	0.24	0.03	-	4.45	1.21
A zinc smelter ^[4]	17.89	14.13	0.09	12.78	0.29	0.39	0.13	-	-	0.49	0.12

A lead-zinc smelter ^[4]	18.0	12.45	0.10	19.9	0.73	0.95	0.10	0.01	-	0.85	0.05
A lead-zinc smelter ^[4]	22.8	8.0	0.10	5.80	0.30	0.20	0.05	0.01	-	-	-

表 3 污酸石膏渣中金属元素浸出毒性 (mg/L)

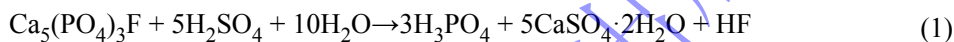
Table 3 Leaching toxicity of metal elements in effluent acid gypsum sludge (mg/L)

Element	As	Cd	Cu	Pb	Zn
A copper smelter ^[20]	1488.66	22.98	0.10	0.14	49.67
A copper smelter ^[21]	1097.5	<1	<100	<5	<100
Leaching toxicity criteria	5	1	100	5	100

1 磷石膏与污酸石膏渣的来源与性质分析

1.1 磷石膏的形成与性质

磷是农作物生长发育不可或缺的营养元素^[22]。中国作为农业大国，每年对磷肥的需求量达到了 850 万吨/年。如图(1)所示，磷石膏是磷肥工业在磷酸生产过程中产生的固体废物。每生产 1 吨磷酸会有将近 4.5-5 吨的磷石膏产生，这一过程的化学反应原理如式(1)^[23-25]。



磷石膏的化学成分与天然石膏相似，主要由大量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成，其游离水含量高达 15-20%，且酸性特征显著，工业排放的磷石膏 pH 值普遍在 3 左右。该固废中除主成分外，还含有磷、氟、有机化合物及少量的镉、铅等重金属元素，具体杂质种类、存在形式及环境危害详见表 4 所示^[26-27]。值得注意的是，其重金属含量一般低于土壤丰度值，溶出物满足地下水及地表水Ⅲ类以上要求，因此主要污染物为可溶性磷、氟。通过水洗、酸洗、中和等现有技术仅可将其转化为 I 类固废。我国长江流域磷矿资源丰富，储量占全国总量的 80%以上，湿法磷酸企业的磷石膏库多沿江河沿岸布局^[28]。若处理不当，磷石膏经雨水冲刷、淋溶产生的渗滤液会对长江水体以及周边土壤构成严重污染威胁^[29]。随着《中华人民共和国长江保护法》的落实，国家对长江流域“三磷”（磷矿、磷肥、磷石膏）整治力度持续加大，湿法磷酸企业负担越来越重。此外，根据《环境保护法》，中国自 2018 年起对固体废物征税，许多西南地区开始实行“以渣定产”的政策^[30]。磷石膏高效回收已经成为影响磷肥企业的瓶颈问题，做好磷石膏的综合利用是磷肥化工产业可持续发展的关键^[31]。

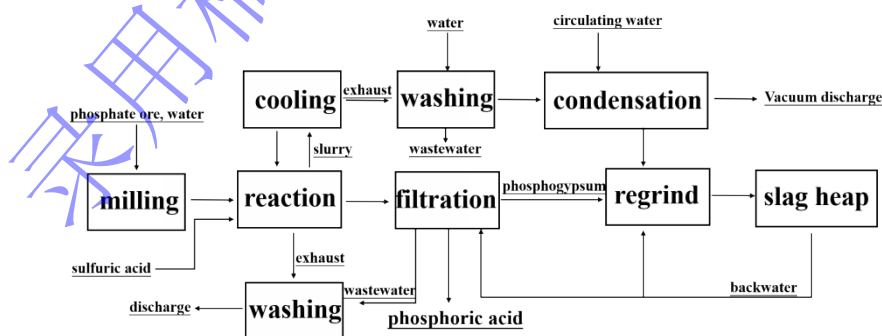


图 1 磷石膏产生过程^[32]

Fig. 1 Phosphogypsum generation process^[32]

表 4 磷石膏中主要杂质种类、存在形式及危害

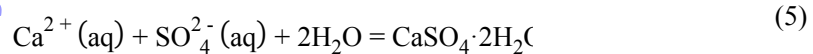
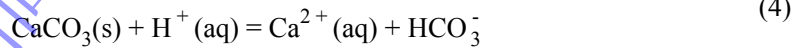
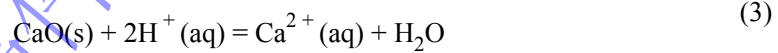
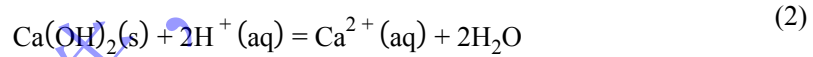
Table 4 Main impurity types, existence forms and hazards in phosphogypsum

Impurity type	forms of existence	safety hazard
---------------	--------------------	---------------

P	H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, etc.	Eutrophication of water bodies, deterioration of water quality, etc.
F	NaF 、 CaF_2 、 CaSiF_6 , etc.	Passes through the food chain into humans and animals, causing bone lesions, etc.
organic compound	Humic acid and organic pharmaceutical residues, etc.	Reduce gypsum whiteness, compressive strength, etc.
heavy metals	Pb、As、Hg、Cd、Cr, etc.	Pollute the environment

1.2 污酸石膏渣的形成与性质

作为有色金属的冶炼大国，我国的有色金属产能已持续多年位居世界首位^[33-34]。在自然界，有色金属多以硫化物的形式存在，冶炼过程中硫元素被氧化生成 SO_2/SO_3 等含硫烟气。烟气在制酸前经洗涤，其中夹带的铅、镉、铬和锌等重金属及砷、氟、氯等非金属元素与 SO_2/SO_3 共同进入溶液，形成含重金属的酸性废水（即污酸）^[35]。目前，污酸的处置方法主要包括化学沉淀法、吹脱浓缩法、絮凝沉积法、离子交换法、膜过滤法等^[36-37]。化学沉淀法凭借着成本低、重金属去除率高、操作简单等优点，成为污酸处理的主流工艺，其中包括石灰中和法、硫化-中和法、石灰-铁盐法、氧化-中和法等^[4,38-40]。在污酸中和过程中，会产生大量的中和石膏渣，即“污酸石膏渣”，产生过程如式(2)-(5)所示。据文献报道，年产 10 万吨金属的铜冶炼厂和铅锌冶炼厂配套的石灰中和工艺将分别产出 1 万吨和 0.78 万吨的石膏渣^[4]。由于原料、污酸处理工艺及有色金属产品不同，石膏渣成分也存在较大差异。图 2 展示了不同污酸处理工艺的优缺点及其石膏渣中污染物的存在形式。一般而言，污酸石膏渣中硫酸钙含量通常在 80%以上，但其中往往含有不稳定的砷酸盐、亚砷酸盐及其重金属化合物，属于危险废弃物。在酸雨天气下，渣中的有毒成分很容易迁移到地下水中，需进行妥善处理^[41]。针对于不同冶炼厂产生的石膏渣，由于冶炼金属及污酸处理工艺的差异，其处理方式有所不同。对于有价金属含量高的石膏渣回收价值较高，而有毒元素含量高的石膏渣，则需要进行无害化处置。



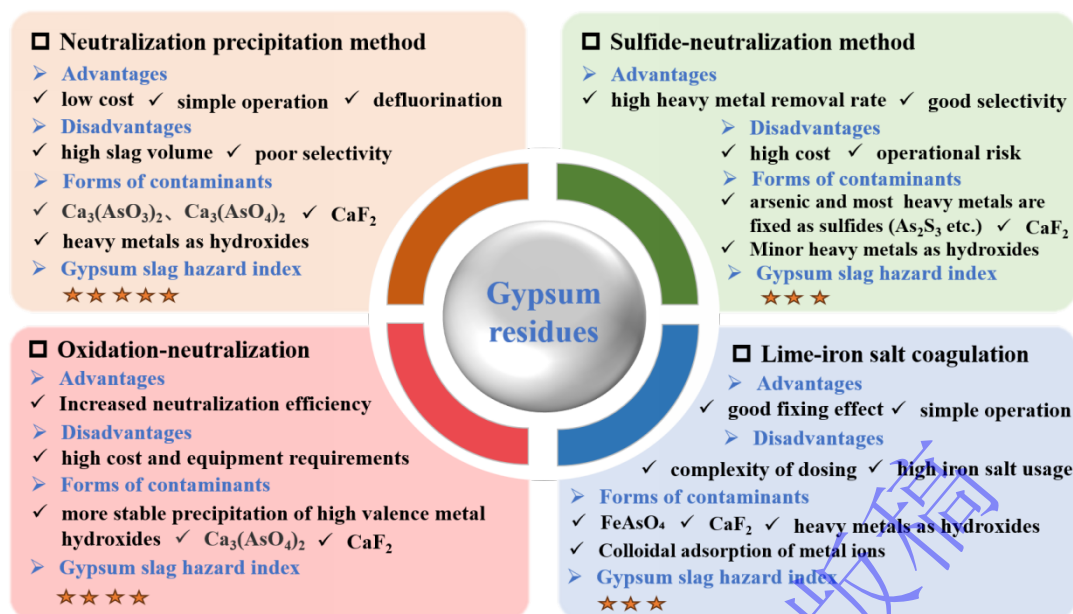


图2 不同污酸处理工艺的优缺点及其石膏渣中特征污染物的存在形式

Fig. 2 Advantages and disadvantages of different pollutant acid treatment processes and the presence of characteristic pollutants in their gypsum residues

2 磷石膏的资源化利用

磷石膏因其化学性质与天然石膏相似，在建筑行业可替代天然石膏用作水泥缓凝剂、路基材料、填充材料等。目前，磷石膏消耗量的 71% 左右被应用于建材领域。此外，其中丰富的 Ca 和 S 也常作为钙源和硫源，用于化工行业生产化学原料。同时，因 Ca、P、S、Na 等是农作物生长所必需的元素，磷石膏还作为肥料添加剂被用于农业领域。

2.1 建材领域的综合利用

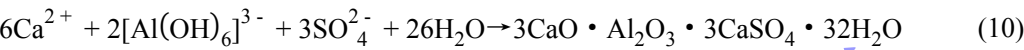
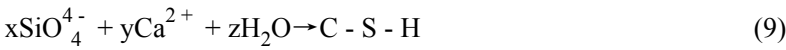
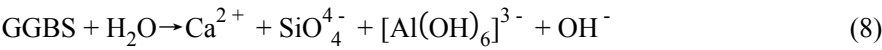
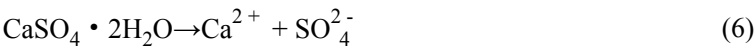
2.1.1 凝胶材料

磷石膏复合其他固废制备凝胶材料是资源化利用工业副产物的有效途径。通过利用磷石膏中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ，与矿渣、水泥和石灰石等在碱性环境下发生反应，生成具有强胶结作用的 C-S-H、C-A-H 以及 C-A-S-H，从而赋予材料良好的凝胶性能，在脱水固化后能够大幅提高材料的强度^[42]。

Zhu 等^[43]以钢渣 (SS)、磷石膏 (PG) 和矿渣 (GGBS) 为原料制备凝胶材料。整个水化过程分为早期和后期两个阶段 (图 3b)，SS、PG、GGBS 的水化反应如式(6)-(8)。早期阶段，体系碱度较低，难以断裂 GGBS 中大量的 Al-O-Si 键。此时 PG 溶解释放的 Ca^{2+} 可与 SS 溶解释放的 SiO_4^{4-} 结合生成 C-S-H 凝胶 (式 8)。随着 C-S-H 的形成和 OH^- 的积累，体系碱度逐步提升，促使 GGBS 中的 Al-O-Si 键断裂，铝相溶解后与 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 反应生成钙矾石 (式 10)，从而提高材料早期强度。后期阶段，随着 GGBS 的持续溶解，C-S-H 不断生成，而钙矾石基本不再形成，体系最终形成致密的微观结构。掺入超细矿渣

(UFS) 后，其颗粒可填充 SS、PG 和 GGBS 之间的孔隙，促进孔隙中水化产物的形成，增强材料后期强度。在最佳配比下，材料 28 d 的抗压强度达 44.9 MPa。Xu 等^[44]探讨了利用铁尾矿和磷石膏作为胶凝材料的潜力，原理如图 3 (a) 所示。在碱性 (NaOH) 条件下，铁尾矿中的硅铝相溶解，与磷石膏溶解产生的 Ca^{2+} 结合，形成含钠的 C-(N)-A-S-H 凝胶。当磷石膏用量 7% 时，总孔隙率从 24.56% 降低到 18.39%，材料变得更密集 (图 3c)，抗压

强度增大约 4.2 倍。



目前，还有许多研究已将磷石膏与其他固废材料配合使用，成功制备出高性能凝胶材料，具体见表 5 所示。磷石膏-固废复合凝胶不仅实现了工业废料的资源化利用，还可以节约自然资源，具有较高的环保效益和经济效益。

表 5 其他文献中凝胶材料的最佳配比

Table 5 Optimal ratios of gel materials in other literature

Material	UCS/Mpa	Ref.
m(PG):m(copper smelting slag):m(CaO):m(NaOH)=20:4:1:1	28d 21.3	[45]
m(PG): m(red mud): m(Fly ash):m(CaO) :m(cement)=46.9: 26.5 : 4.1: 12.2 : 10.2	14d 19.0	[46]
m(PG):m(CaSO ₄):m(SS):m(cement)=35:5:10:50	28d 51.5	[47]
m(PG):m(GGBS):m(SS):m(CaCO ₃)=45:35:1:1	28d 39.1	[48]
m(PG):m(GGBS):m(Mn slag)=20:30:50, 12% cement addition	28d 27.1	[49]
m(PG):m(Phosphor Slag):m(Cement Clinker) =20:72:8	28d 43.0	[50]
m(PG):m(GGBS):m(CaO):m(NaOH):m(Glauber's salt)=32.42: 58.3: 4.48: 2.5: 2.35	28d 12.7	[51]

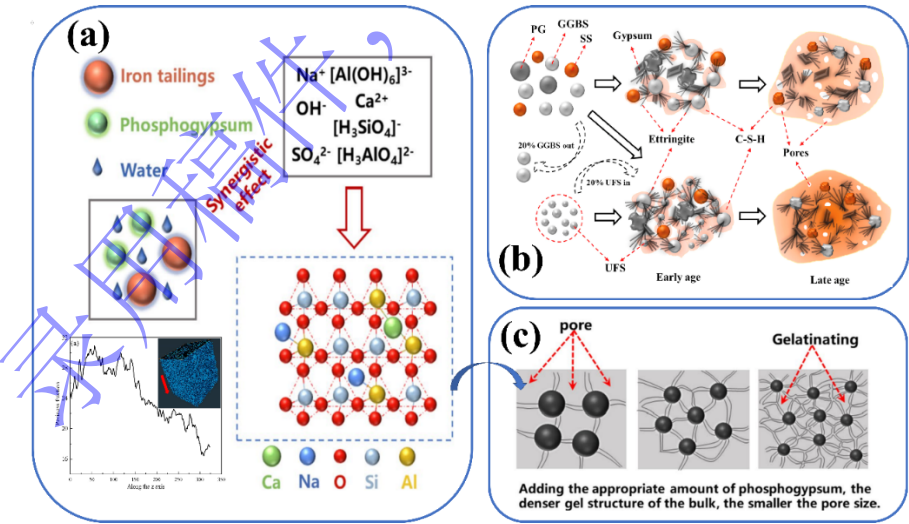


图 3 (a) 铁尾矿和磷石膏用作胶凝材料的微观机制图^[44]; (b)SS-PG-GGBS-UFS 膏体水化过程^[43]; (c)孔隙结构变化

Fig.3 (a) Microscopic mechanism of iron tailings and phosphogypsum as cementitious materials^[44]; (b) Hydration process of SS-PG-GGBS-UFS paste^[43]; (c) Pore structure evolution

2.1.2 路基材料

常用的水泥稳定土、沥青混合料和红黏土等路基材料易收缩产生裂纹，且耐水性较差

[52]。研究表明, 钙矾石的形成可引起微膨胀效应, 有助于减缓收缩, 改善抗裂性能。磷石膏不仅提供 SO_4^{2-} 促进钙矾石生成, 还能提高材料的抗压和抗剪强度。因此, 掺入磷石膏已成为提升路基材料力学性能的重要手段。

韦煜[53]在水泥熟料和粉煤灰组成的路基材料中掺入 15% 的磷石膏发现, 溶解产生的 SO_4^{2-} 不仅促进了钙矾石晶体生成, 还会与其他物质发生水化反应形成针状的凝胶物, 阻碍离子和水分的流通, 提高凝结时间。况祖平等[54]研究了磷石膏掺入水泥砂浆制备路基材料的基本性能, 结果表明, 当磷石膏掺量为 0~2.8% 时, 水泥砂浆的抗压强度有所提高, 超过这一范围后, 强度反而下降。为实现磷石膏在路基材料中的大规模应用, 肖心[55]以磷石膏为主要原料, 利用固废基硫铝系高活性材料(SHAM)为改性剂, 与电石渣、矿粉等掺合料混合, 材料的 7 d 无侧限抗压强度最高可达 6.02 MPa。李夏等[56]在 92% 磷石膏、8% 水泥、0.4% 固化剂的配比下制成的路基材料, 28 d 抗压强度达 5.3 MPa, 满足一级公路的基层建设的要求。将磷石膏应用于路基材料有助于实现其大规模资源化利用, 降低公路建设成本, 符合绿色高质量发展的理念。

2.1.3 填充材料

由于磷石膏颗粒细小, 具备良好的填充性能, 能够有效填充孔隙, 提高混合材料的密实度, 从而改善整体力学性能。因此, 磷石膏被广泛应用于矿山充填、矿井隧道回填等工程领域[57]。

Wang 等[58]将磷石膏与粉煤灰、脱硫灰、生石灰和硅灰混合, 制备了物理性能符合中国技术规范的填充材料, 最佳配比为: 磷石膏 65%、粉煤灰 20%、脱硫灰 6%、生石灰 6%、硅灰 3%, 实现了磷石膏、粉煤灰等工业固废综合利用的产业化。Zhou 等[59]以磷石膏为底料, 研究了电石渣掺量对磷石膏充填材料工作性能、力学性能及微观结构的影响。在电石渣掺量为 10% 时, 材料的耐水性、峰值应力和弹性模量均达到最佳值。Ou 等[60]研究了在沥青混合料中磷石膏替代传统石灰石填料的可行性。研究发现, 磷石膏在不同温度下会生成不同的结晶相。与石灰石填料相比, 磷石膏可改善沥青的高温性能, 降低沥青的疲劳寿命, 并随着预处理温度的升高而更为显著。但在实际工程应用前, 还需对混合料的低温性能、微观结构、耐久性等方面进一步考察。

2.1.4 水泥缓凝剂

水泥中的铝酸三钙 (C_3A) 遇水会水化, 发生不可逆的固化反应, 造成凝结硬化[61]。石膏溶解产生的 SO_4^{2-} 会与 C_3A 发生反应, 生成多硫型水化硫铝酸钙 (AF_t , 钙矾石), 附着在熟料颗粒表面, 减少水泥熟料与水的接触面积, 从而延缓水化过程[62]。磷石膏的成分与天然石膏相似, 可代替天然石膏用作水泥缓凝剂。然而, 磷石膏中的可溶性磷和氟会与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应, 生成磷酸钙和氟化钙沉淀, 覆盖水泥颗粒, 进一步限制水泥水化, 导致性能下降。因此, 磷石膏需在使用前进行改性处理[63]。

常用的磷石膏改性方法包括水洗、煅烧、碱性物质中和等。单俊鸿等[64]在液固比为 4 和水洗时间为 25 min 的条件下, 磷石膏中 87.65% 的磷和 46.40% 的氟能够被有效去除。Liu 等[65]深入研究了煅烧处理对磷石膏改性的作用机制。研究发现, 在煅烧过程中, 可溶性磷杂质转化为 CaP_2O_7 而固定, 且其固化效果随煅烧温度升高和时间延长而增强, 同时少量有机磷和氟化氢 (HF) 可通过挥发作用脱除。此外, 为规避氟化物挥发导致的二次污染, 煅烧工艺常与石灰中和法联用。柳学忠等[66-69]则分别利用石灰石、电石渣、氧化钙、粉煤灰对磷石膏进行改性, 磷石膏中可溶性磷和氟被转化为难溶物质而固定, 改性后的磷石膏可加快水泥早期的水化速率, 增加水泥早期强度, 缩短凝结时间, 达到天然石膏的缓凝效果。因此, 磷石膏用作水泥缓凝剂的关键在于杂质高效低成本的稳定固化。

2.1.5 石膏砌块

近年来, 许多研究用磷石膏制备石膏砌块, 其原理基于磷石膏的水化反应特性, 通过

合理配比水、添加剂或其他工业废料，在适宜的养护条件下，制得性能优异的石膏砌块。磷石膏砌块具有轻质、防火、保温隔热等优点，在建筑墙体领域具有广阔的应用前景。

张明涛等^[70]研究了甲基硅酸盐类防水剂对磷石膏砌块性能的影响。结果表明，防水剂可在石膏晶体表面形成聚硅氧烷防水膜，显著提高砌块的耐水性。但该膜也抑制了石膏晶体的正常生长，导致砌块的力学性能下降。孙方圆等^[71]则通过利用聚丙烯酸（PAA）与 Ca^{2+} 形成的交联结构，以及诱导二水硫酸钙形成片层结晶结构，来提升砌块的力学强度。在 PAA、 H_2O 和 PG 质量比为 2.5:22:100 时，砌块抗压强度可达到 16.5 MPa。此外，通过聚氨酯包覆抑制 PO_4^{3-} 和 F 的迁移，进一步提升耐水性。为了实现磷石膏与其他固体废弃物的耦合利用，易芸等^[72]将磷石膏与粉煤灰以质量比为 9:1 混合，并外掺 1.0% 的石灰及 500mL 泡沫液，在 1:2 的水灰比条件下制备砌块，其抗压强度达到 4.04 MPa。Oubaha 等^[73]则采用磷矿废渣、磷石膏与水泥按质量比 52:40:8 制备磷石膏砌块，28 天抗压强度达到 8.1 MPa。为进一步提高砌块的力学性能，Wu 等^[74]首次引入了致密化技术。在磷石膏与铝灰质量比为 1:9、致密化压力为 300 MPa、自然养护 5 天的条件下，磷石膏与铝灰形成了镶嵌结构，砌块的抗压强度显著提升至 58 MPa，抗折强度达到 1.7 MPa，软化系数高达 0.99。

尽管磷石膏在建材领域表现出巨大的潜力，但目前仍面临一些亟待解决的问题，如长期服役中的环境污染风险，需针对不同应用场景开展长期耐久性实验，防止酸雨侵蚀和人为破坏导致的磷、氟等有害物质释放，确保建材在复杂环境中的长期环境安全；此外，磷石膏因其多孔结构及可溶性杂质的存在，材料的抗冻融性能较弱，在寒冷或潮湿环境中易出现开裂、变形等问题，制约了其在特定地区的推广应用。

2.2 化工领域的综合利用

磷石膏富含钙（Ca）和硫（S），通过热分解、酸碱中和、沉淀反应等化学过程，在化工领域广泛用于制备碳酸钙、柠檬酸钙等化工原料。刘研汝等^[75]利用硫酸铵强化磷石膏浸出，浸出液经矿化制得了纯度为 98.6% 的 CaCO_3 。王梦瑜等^[76]采用“相转移-陈化法”，以磷石膏为原料，柠檬酸氨为相转移剂，结合柠檬酸钙在不同条件下溶解度不同的差异，成功制备了柠檬酸钙。最佳条件下沉淀率达到了 92.22%。Zhou^[77]则将磷石膏与硫磺以摩尔比为 0.1 混合，经 800 °C 下煅烧 2 h 后，在 $\text{HCl-NH}_4\text{F}$ 溶液体系中沉淀制得氟化钙，为缓解萤石资源短缺提供新途径。Liang 等^[78]在 NaOH 溶液中通过水热法将磷石膏和硅酸合成了多孔硅酸钙吸附剂（PCSH）。该吸附剂可高效去除废酸中 Fe^{2+} ，其吸附机理如图 4(a) 所示。PCSH 富含 O-Si-O、Ca-OH 和 Si-O 基团，其中 Ca^{2+} 位点与 Fe^{2+} 发生离子交换，释放的 OH⁻ 促使在溶解氧作用下氧化生成的 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。同时， Fe^{2+} 会与 O-Si-O、-OH 和 Si-O 基团发生配位络合反应。最终， Fe^{2+} 在产物中主要以钙铁辉石的形式稳定存在。

硫酸钙晶须（ α -半水石膏）具有耐高温、耐腐蚀、韧性好、强度高等性能，被广泛应用于造纸原料、复合材料增强（如塑料、橡胶、水泥等）、摩擦材料和废水处理等领域^[79-81]。以磷石膏为原料制备硫酸钙晶须是实现磷石膏高附加值利用的途径之一。江山竹^[82]和 Lin^[83]等采用盐酸溶解磷石膏，在常压、低温下成功制得高纯度的 α -半水石膏。然而，该方法存在设备腐蚀和高浓度酸废液处理难题^[84]。Xia 等^[79]采用硝酸盐溶液法解决了酸腐蚀的问题。该方法借助盐析效应降低水活度，从而促进磷石膏脱水转化。通过对比不同的硝酸盐

（ NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ）和结晶改性剂发现（图 4b）， NaNO_3 在促使片状磷石膏脱水转变为棒状或短柱状 α -半水石膏方面效果最为显著。含羟基官能团的改性剂能够通过氢键作用，促进 α -HH 沿 c 轴的生长，其中甘露醇效果最佳，其制备过程见图 4(c)。添加甘露醇后制备的 α -半水石膏纵横比显著增加（图 4d），但盐溶液循环需外加盐类，增加了成本，目前仍处于实验室阶段。

然而，磷石膏中钙、硫价值均比较低，与市场同类产品相比优势不明显，难以实现规模化消纳。同时，磷石膏中的杂质会影响最终产物的品质。探索绿色、高效的除杂方法，

扩大磷石膏的高值化利用规模，开发制备石膏晶须、合成新型化学原料等新领域，是实现磷石膏大规模消纳的关键。

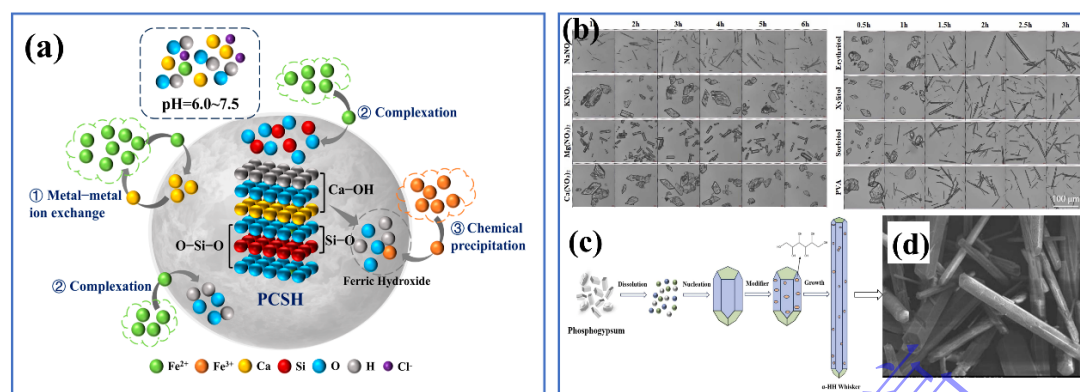


图4 (a) PCSH 的吸附机理^[78]; (b) 不同因素对晶须制备的影响; (c) α -半水石膏制备机理; (d) 制备样品的微观形貌分析^[79]

Fig.4 (a) adsorption mechanisms of PCSH ^[78]; (b) Effect of different factors on whisker preparation; (c) Preparation process of α -hemihydrate gypsum; (d) Micro-morphological analysis of prepared samples^[79]

2.3 农业领域的综合利用

磷石膏中含有农作物生长所必需的 Ca、P、S、Na 等元素，以及有机质和其他营养成分。因此，磷石膏常作为一种重要的肥料添加剂应用于农业领域。此外，磷石膏含有的多种离子可用于中和酸性土壤中的 Al^{3+} ，间接减少土壤的酸性危害^[85]。覃东明等^[86]研究了净化磷石膏和原状磷石膏对喀斯特农田土壤的影响。与净化磷石膏相比，原状磷石膏对土壤 pH 的影响更显著，且伴有较高磷流失的风险，残留的氟元素也对土壤微生物、植物及环境产生不利影响。相比之下，净化磷石膏表现出更大的应用潜力。在改良酸性土壤时，严建立等^[87]研究了磷石膏和石灰石配合施用的效果。结果表明，石灰石在降低土壤酸度方面更为有效，而磷石膏在提升土壤矿物养分和促进蔬菜生长方面表现更佳。两者配合施用能同时实现降酸和提升矿质养分的双重效果。

磷石膏中的 Ca^{2+} 还能够置换土壤中的 Na^+ ，形成可溶性的 Na_2SO_4 并淋洗出土壤，从而减少土壤中的交换性钠，降低碱化程度，改良盐碱地^[88]。Huang 等^[89]在东北盐碱地上对天然草地、未耕作的稻田、施用磷石膏的稻田和施用农家肥的稻田进行了研究。结果表明，仅靠水稻种植难以降低土壤总盐度，而与磷石膏或农家肥配合施用，土壤盐碱度显著降低，土壤肥力得到提高，为盐碱地的开发和改良提供了新的思路。砂质土壤砂粒多，土壤肥力低，为改良砂质土壤，Mohssen 等^[90]研究了磷石膏与改性生物炭联合作用对砂质土壤的影响，与氮磷钾肥料相比，磷石膏与改性棉秆生物炭联合施用后，两季土壤有效氮含量分别提高了 130.12% 和 161.45%，有效磷含量分别提高了 89.49% 和 102.02%，小麦产量分别提高了 41.36% 和 58.55%。该方法极大改善了砂质土壤质量和小麦生产力，实现了磷石膏与农业废物的再利用。

综上所述，磷石膏在土壤改良中具有良好的应用前景，但需严格控制施用量，避免氟(F)等杂质对土壤、植物及环境的负面影响。同时，应根据作物和土壤类型合理配施，以实现最佳效果。此外，在磷石膏用于土壤改良后，应严格监控有害杂质含量及迁移活性，防止因降雨等自然因素导致污染物流失，避免二次污染。

2.4 磷石膏净化预处理技术

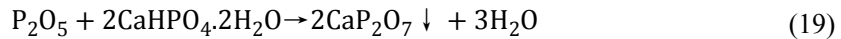
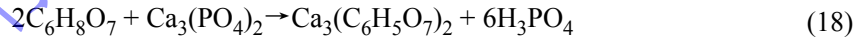
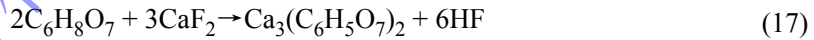
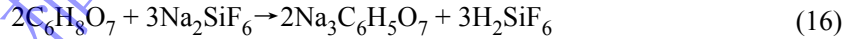
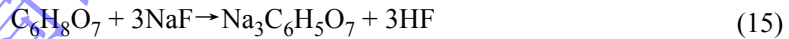
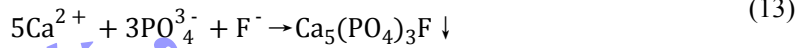
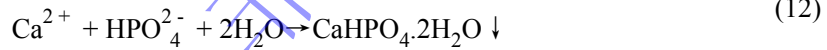
将磷石膏转化为深度净化的、高品质原材料，可有效拓宽综合利用途径，提升其利用率，其核心难题是磷石膏中可溶性磷、氟的稳定固化。目前，磷石膏传统的净化技术主要分为物理法、化学法和热处理法^[91]。

2.4.1 物理法

物理法是磷石膏除杂的常用手段，通常涉及水洗、球磨和浮选等物理过程^[92]。水洗法作为最直接的除杂工艺，可将大部分的可溶性杂质从固态中去除并转移至水相。该方法因运行成本较低，在磷化工行业应用广泛。然而，水洗法消耗大量的水资源，并且仅能消除水溶性磷和氟的影响。浮选法则基于磷石膏与杂质表面润湿性差异，通过浮选药剂调控实现高效分离，尤其适用于去除有机物、石英等难溶性杂质。Fang 等^[93]采用“两步浮选工艺”（反浮选脱除有机物及细泥-正浮选分离石英）将高硅磷石膏的白度从 33.23%提升至 63.42%，纯度从 83.90%提高到 96.70%，回收率达到 85%。但浮选法对磷酸盐和氯化物的去除效果有限，通常还需与水洗、煅烧等工艺联合使用。球磨法则主要针对杂质包裹于磷石膏内部的情况，通过机械力将颗粒细化使包裹态杂质暴露，便于后续处理^[92]。但球磨本身不具备杂质去除能力，通常需辅以水洗等技术。尽管物理法已在磷石膏规模化处理中广泛应用，但对复杂杂质的去除能力仍有限，且可能因高水耗、药剂残留导致二次污染问题。

2.4.2 化学法

目前，磷石膏化学处理中报道最多的方法为碱中和法与酸浸法^[27, 91]。碱中和法通过将石灰、电石渣、粉煤灰等碱性物质与磷石膏混合，促使可溶性磷、氟转化为难溶性盐实现稳定固化，典型反应如式(11)-(14)。但该方法无法去除有机杂质，且固化后的磷、氟仍存在逐步释放的潜在风险。与碱中和法不同，酸浸法通过硫酸、盐酸、柠檬酸（C₆H₈O₇）等药剂将杂质浸出至溶液，经过滤实现脱除^[94-95]。例如黄照东等^[96]利用柠檬酸处理磷石膏，使磷酸盐、氟杂质转化为水溶性物质而去除，反应如式(15)-(18)。然而，该方法需使用耐腐蚀设备，且化学药剂添加不符合绿色生产原则，导致处理成本较高。



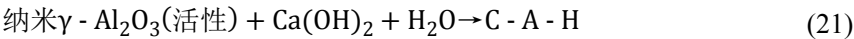
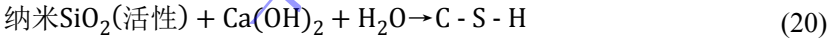
2.4.3 热处理法

磷石膏的热处理净化法通过高温煅烧工艺，不仅能脱除氟和有机物，还可将可溶性磷及共晶磷转化为焦磷酸盐^[65]。低温阶段（<200℃）以游离水蒸发及部分结晶水脱除为主，期间可溶性磷、氟含量短暂升高后趋于稳定；中温阶段（350-800℃），磷分解为气体或转化为焦磷酸盐，氟形成 SiF₄ 或 CaF₂，有机物完全分解；高温阶段（>800℃），晶格内 P₂O₅ 与 CaHPO₄·2H₂O 反应生成难溶的焦磷酸钙（CaP₂O₇，反应如式 19）^[91]。相较于水洗、浮选等预处理方法，煅烧法在共晶磷去除上优势显著。但该工艺能耗较高，且煅烧过程中因二水硫酸钙转化为半水/无水石膏，导致颗粒孔隙率增加、晶格畸变，影响其反应活性，工程应用受限。

2.4.4 新型固化技术

近年来,生物矿化与纳米材料改性等新兴技术凭借其独特的优势,成为磷石膏净化处理的研究热点。生物矿化是利用微生物的代谢活动诱导矿物沉淀,从而实现磷、氟等杂质的固定。徐沛翔等^[97]发现,硫酸盐还原菌可通过分解磷石膏释放 Ca^{2+} 、 S^{2-} ,经离子反应将可溶性磷、氟及重金属转化为难溶性沉淀,实现高效固化。Chen 等^[98]研究表明,红酵母可通过分泌酸性物质促进磷石膏中有害元素释放,同时借助菌体及胞外聚合物(EPS)吸附氟等杂质,并利用代谢产生的 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 、 F^- 反应生成稳定的氟磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$),完成氟的矿化固定。Xiang 等^[99]基于微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)原理,开发了生物洗涤法。通过细菌脲酶催化尿素分解产生的 CO_3^{2-} 与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 等难溶性磷氟杂质反应,形成 CaCO_3 - 细胞沉淀物,同时释放 PO_4^{3-} 、 F^- 并与 H^+ 结合生成可溶的 H_3PO_4 和 HF ,经过滤去除。此外,二价重金属离子在细菌诱导下与碳酸根反应生成稳定的金属碳酸盐沉淀,实现重金属从游离态向矿物态的转化。生物净化磷石膏是一种较为环保的技术,虽然可以很好地避免物理净化、化学净化方法产生的二次污染问题,但其产业化应用仍面临净化成本较高的挑战。

纳米材料由于具有高比表面积、高表面能和较好的填充能力,已被应用于各种土体改良与加固工程中^[100]。吴越鹏^[101]针对电石渣-矿渣组成的碱激发土壤固化剂开展纳米改性研究,发现纳米 SiO_2 与 γ 相纳米 Al_2O_3 因极小粒径而具备高反应活性,在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碱性环境中可快速引发类似土壤火山灰反应的碱激发进程,如式(20)-(21)。生成的凝胶产物形成三维网状基体,结构有序性与耐腐蚀性显著提升,对有害离子的固化能力较传统体系更强。同时,纳米材料填充固化土孔隙,进一步提高其强度。周祥等^[102]研究氧化石墨烯(GO)对磷石膏的改性作用发现,GO 的掺入可显著缩短磷石膏的凝结时间。同时,其表面丰富的含氧官能团与磷石膏形成稳定的化学键合网络,有效阻隔水分和侵蚀介质的渗透路径,从而赋予材料更优的抗化学侵蚀能力。然而,当前纳米材料在磷石膏改性中的应用研究仍处于探索阶段,系统性成果较为欠缺。



2.4.5 经济性分析

经济分析基于工业化处理 1 吨磷石膏展开。表 6 针对传统的磷石膏预处理方法分别进行了经济层面剖析。在物理方法方面,选取水洗-浮选联合工艺予以分析;化学法则以酸浸法作为分析对象。药剂价格源自 1688 批发网,能耗数据依据大型设备的功率以及运行时间计算获得。由图 5(a)可知,水洗-浮选法成本最为低廉,而煅烧法的能耗相对较高。随后从经济成本、净化效果、操作简易性、方法适用性、环境友好性这五个维度对三种处理方法进行了评估(图 5b)。其中,热处理法在处理效果上表现出色,但成本高昂且对环境不友好。因此,未来应探索低成本、高效的预处理方法,加大对生物矿化与纳米材料改性等新兴处理技术的研究力度。

表 6 传统方法的经济分析

Table 6 Economic analysis of traditional methods

	Step	Items	Commodity price (RMB)	Dosage	Total
Physical process	Water washing	water consumption	4.79 / m³	4 m³	19.16
		Quaternary ammonium collector	25 / kg	0.44 kg	11
	flotation process	turpentine	7 / kg	0.53 kg	3.71
		water consumption	4.79 / m³	3 m³	14.37

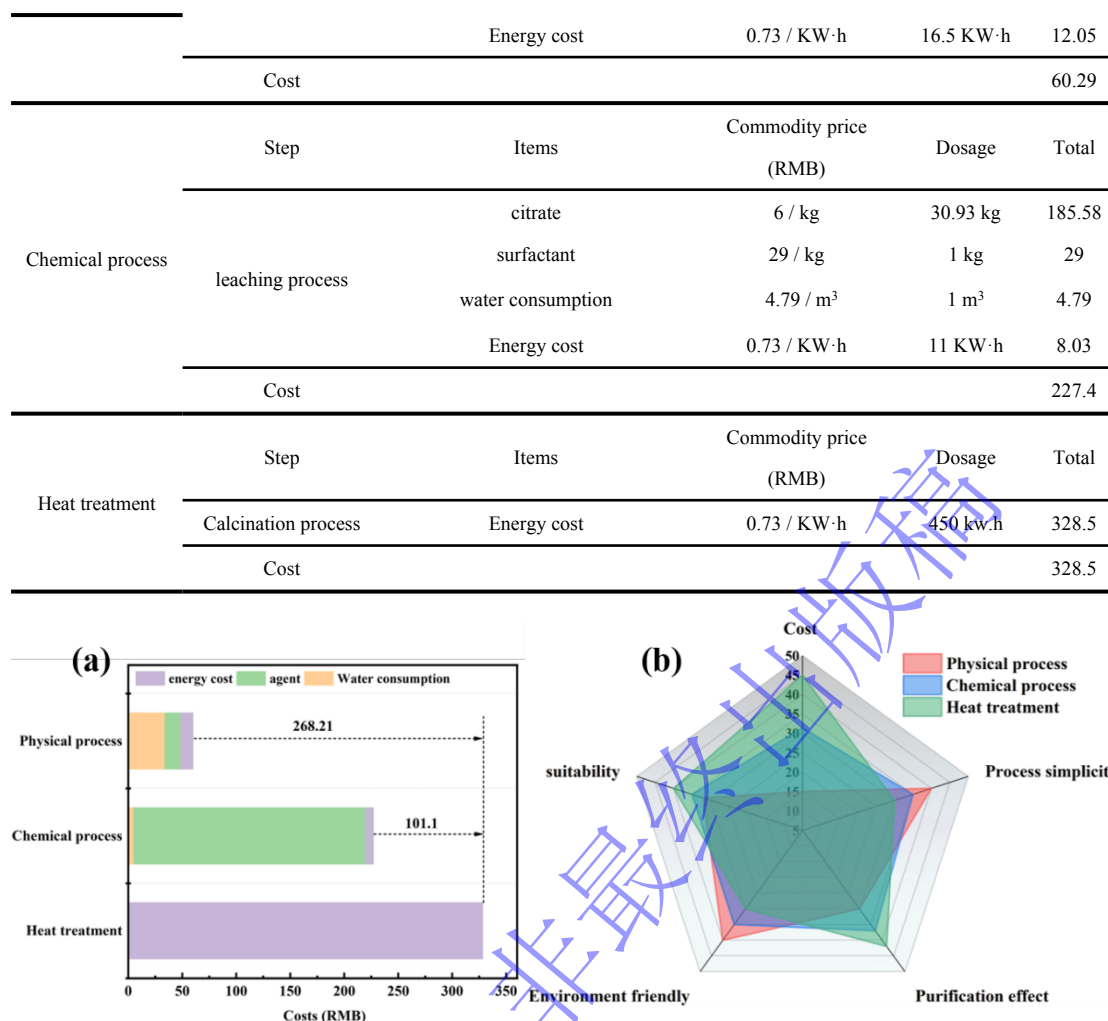


图5 (a) 处理成本; (b) 多角度评估处理方法

Fig.5 (a) Processing costs; (b) Multi-perspective assessment of treatments

3 冶金行业污酸石膏渣的产量管控与处理

尽管污酸石膏渣中硫酸钙的含量在 80%以上，与磷石膏的主要成分相同，但因其中含有大量的有害元素，存在严重的环境风险，属于危险废物。目前主要是对其进行减量化处理、无害化处置和资源化利用。

3.1 污酸石膏渣的减量化生产

近年来，污酸石膏渣的大量堆存对环境造成了严重危害，实现石膏渣的减量化生产对于环境保护具有重要意义。为此，多数企业开始着手优化生产流程，开发新型污酸处理工艺，从源头上最大限度地减少污酸石膏渣的产生。Zhang 等^[103]采用分步沉淀法处理铜冶炼厂的含砷废水，通过加入氯化钙溶液调节 pH，逐步生成石膏渣和砷钙渣(图 6a)，含砷固体废物总量减少了 47.0%。随后，利用冶炼铜渣中磁选分离的富铁物质 (Fe₃O₄) 对砷钙渣进行稳定化处理。在 500 °C煅烧后，部分铁离子取代砷酸钙中的钙离子，形成了 Fe-As-Ca-O 络合物，砷的浸出率降至 2.71 mg/L，达到废渣排放标准，整体流程如图 6(b)所示。

为提高石膏渣品质，减少危废渣的产生。朱应旭等^[104]先将污酸中的重金属以硫化物形式沉淀，随后采用锌焙砂—碳酸钙两段中和法处理硫化后液，该过程产出的石膏渣为传统石灰中和法的 24.94%。李鹏^[105]采用氧化-中和、硫化、置换三步法成功分离砷渣、重金属渣和石膏渣。通过将废水中的 As³⁺、Fe²⁺氧化成 As⁵⁺、Fe³⁺，用 Mg(OH)₂ 调节 pH，沉淀出稳定的砷酸铁。随后加入硫化钠，将 Cd、Ni、Cu 等金属以硫化物形式沉淀。最后用石灰

乳置换出硫酸镁，产生品质较高的石膏渣。康舒欣^[106]则通过利用硫化氢钠去除砷、铜等重金属元素，随后依次使用石灰石中和废液的酸性成分，利用电石渣进一步去除残余的重金属离子。

通过优化污酸处理工艺，实现危废渣的减量化生产，不仅有效减轻了固体废物堆放的压力，还节省了后续处理、堆放和运输等环节的成本。因此，未来应聚焦于高效络合剂与沉淀剂的优化应用，通过酸性污水处理过程的精准调控，在实现污染物去除与资源回收的同时，有效降低石膏中的污染物含量，从源头减少石膏产量。

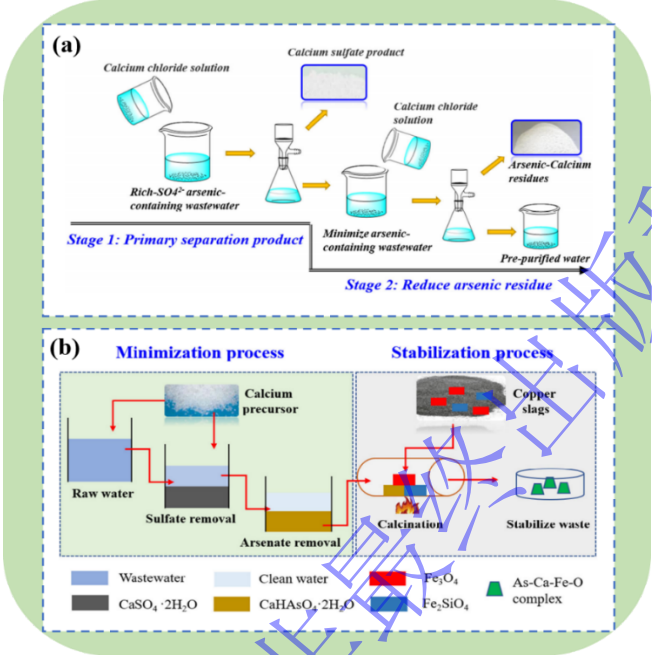


图 6 (a) 石膏渣和砷钙渣的分离过程; (b) 砷钙渣的减量化与稳定化机理^[103]

Fig.6 (a) Separation process of gypsum slag and calcium arsenate slag; (b) Reduction and stabilization mechanism of arsenic-bearing calcium wastes ^[103]

3.2 污酸石膏渣的资源化回收

资源化回收是指将污酸石膏渣中的有价值元素，如钙、锌、铜、铅、镍等元素重新回收利用，或者用于熔炼造渣、生产新型建筑材料等方面。与无害化处理石膏渣相比，资源化回收更符合有色冶金工业可持续发展的理念要求。目前，回收方法主要包括火法回收、湿法回收、浮选分离、火法-湿法联合处理等。

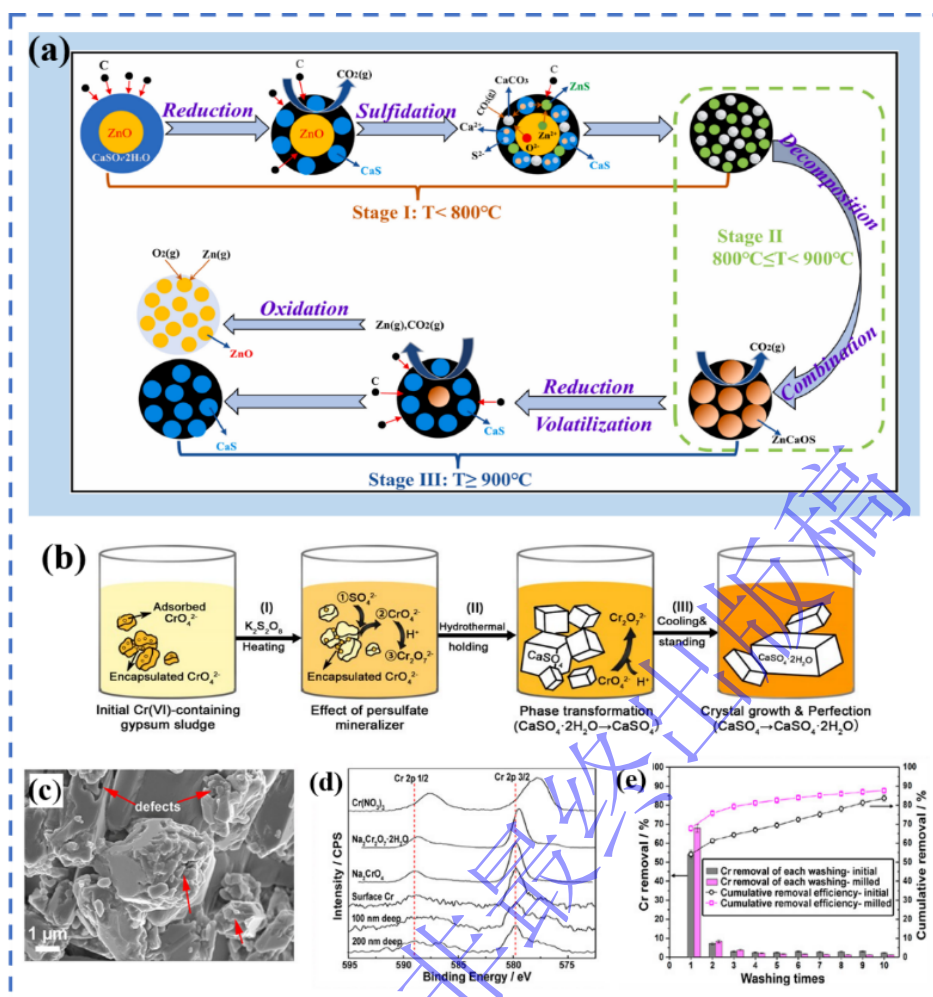
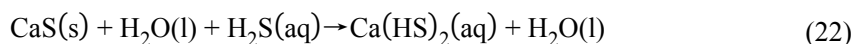
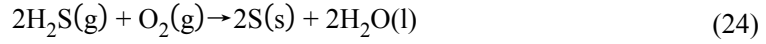


图 7 (a) 含锌石膏渣选择性还原机理^[39]; (b) 以过硫酸盐为矿化剂的水热处理法从石膏渣中提取 Cr 的机理; (c) 含铬石膏渣的 SEM 图; (d) Cr 2p 的 XPS 图谱; (e) 清洗后 Cr 的单次及累计去除率^[112]

Fig.7 (a) Selective reduction mechanism of Zn-containing gypsum slag ^[39]; (b) Mechanism of Cr extraction from gypsum slag by hydrothermal treatment using persulfate as a mineralizing agent; (c) SEM image of chromium-containing gypsum slag; (d) XPS spectra of Cr 2p, and (e) single and cumulative removal of Cr after washing ^[112]

火法回收是通过高温促使石膏分解，并通过还原或挥发反应分离有价金属。Zhang 等^[39]通过对含锌石膏渣还原焙烧，将 ZnO 和 CaSO₄ 还原为 Zn(g) 和 CaS，Zn(g) 被氧化为 ZnO 富集于粉尘中，可作为二次锌资源。还原焙烧过程可归结为三个阶段(图 7a)：首先，石膏被还原为 CaS，ZnO 硫化生成 ZnS，CaO 碳化生成 CaCO₃；其次，CaCO₃ 分解为 CaO，与 ZnS 反应生成中间产物 ZnCaOS；最后，ZnCaOS 还原分解为 CaS 和 Zn(g)。在 1000 °C、25% 碳含量和 60 min 条件下，95.5% 的 CaSO₄ 和 94.8% 的 ZnO 分别转化为 CaS 和 Zn(g)。目前，许多研究者还将石膏渣还原分解产生的 CaS 产品应用于废水处理、荧光材料制备及冶炼过程的添加剂等领域^[107]。Beer^[108]和 Tewo^[109]等对石膏渣还原分解产生的 CaS 进行水相碳化，制备出了高纯度的 CaCO₃。碳化过程中加入 H₂S(g) 可促进 CaS 的溶解，其反应方程如式(22)-(23)。对生成的 H₂S(g) 进行氧化处理可制备单质硫，反应方程如式(24)。Pan 等^[110]利用热还原生成的 CaS 和煤粉混合作为还原剂，与铅膏生成可用于铅冶炼的 PbS，铅含量达 70.89%，同时副产品 CaO 可替代一些造渣剂或冶炼助熔剂。然而，火法分解石膏渣的能耗较高，在煅烧过程中添加适量的硫或将有效降低其分解温度^[77]，提高经济效益。





湿法回收能耗低，效率高，在回收石膏渣中有价金属方面具有很大潜力，其原理主要是通过溶解、萃取、沉淀等方法将有价金属从石膏渣中分离出来。王吉华等^[111]利用氨对铜的配合作用，选择性将石膏渣中的铜转化为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。在氨水浓度为 80 g/L 时，铜浸出率可达 91%。随后用 Na_2S 溶液沉淀 Cu，沉淀率接近 100%。Liu 等^[112]采用过硫酸盐水热法成功提取了石膏渣中的 Cr。石膏结晶不完全，Cr 以 CrO_4^{2-} 的形式存在(图 7c、d)。研磨后水洗石膏渣，铬的回收率更高(图 7e)，说明铬分布在石膏表面和颗粒内部。过硫酸盐提供 H^+ 和 SO_4^{2-} ，在酸性条件下 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，阻止 Cr 重新与石膏结合，且 SO_4^{2-} 加速硫酸钙晶体的生长(图 7b)。在最佳条件下， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 Cr 的提取率达到 99%。

为响应国家“以废治废”的方针，Xia 等^[113]提出了联合处理铜冶炼渣和石膏渣的方法，以石膏渣为硫源将冶炼渣中的铜、铁氧化物硫化，再通过浮选回收有价金属。在这一过程中， CaSO_4 先转化为 CaS ，铜、铁氧化物随后迁移至 CaS 表面并发生硫化反应(图 8)。共处理后，渣中 As、Zn、Cd、Cu 的浸出毒性显著降低。锌精矿富氧浸出过程中会产生含硫浸出渣，其中硫含量高达 20.9%。KE 等^[114]以该浸出渣为硫源，在球磨机中与富含 Zn 和 Pb 的污酸石膏渣混合硫化。在最佳条件下，Zn 和 Pb 的硫化率分别达到 82.6% 和 95.6%，主要生成 PbS 和 ZnS ，再通过浮选进一步回收铅和锌。

尽管污酸石膏渣富含钙和硫，但因毒害元素较多，处理过程要求更高的环保标准。此外，有价金属成分复杂且含量低，回收难度大、成本高，实现工业化困难。因此，开发绿色、高效的回收技术是实现其产业化应用关键。同时应加强探索污酸石膏与其他固废的协同利用，助力“以废治废”的发展。

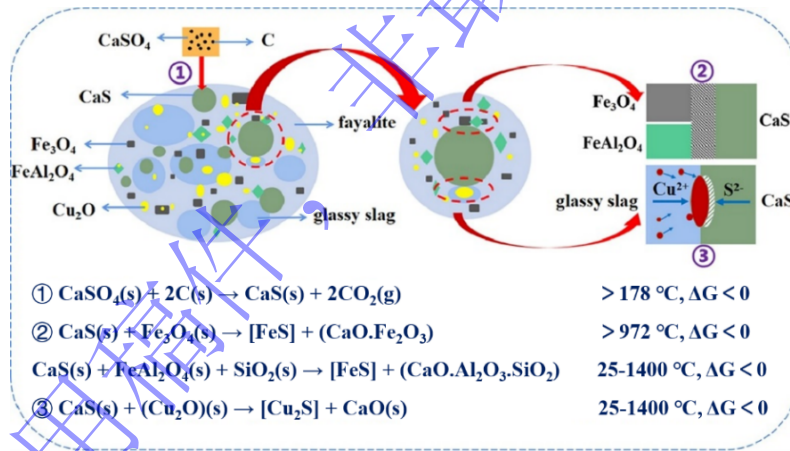


图 8 铜冶炼渣中铜、铁氧化物的硫化机理^[113]

Fig.8 (a) Sulfidation mechanism of Cu and Fe oxides in copper smelting slags^[113]

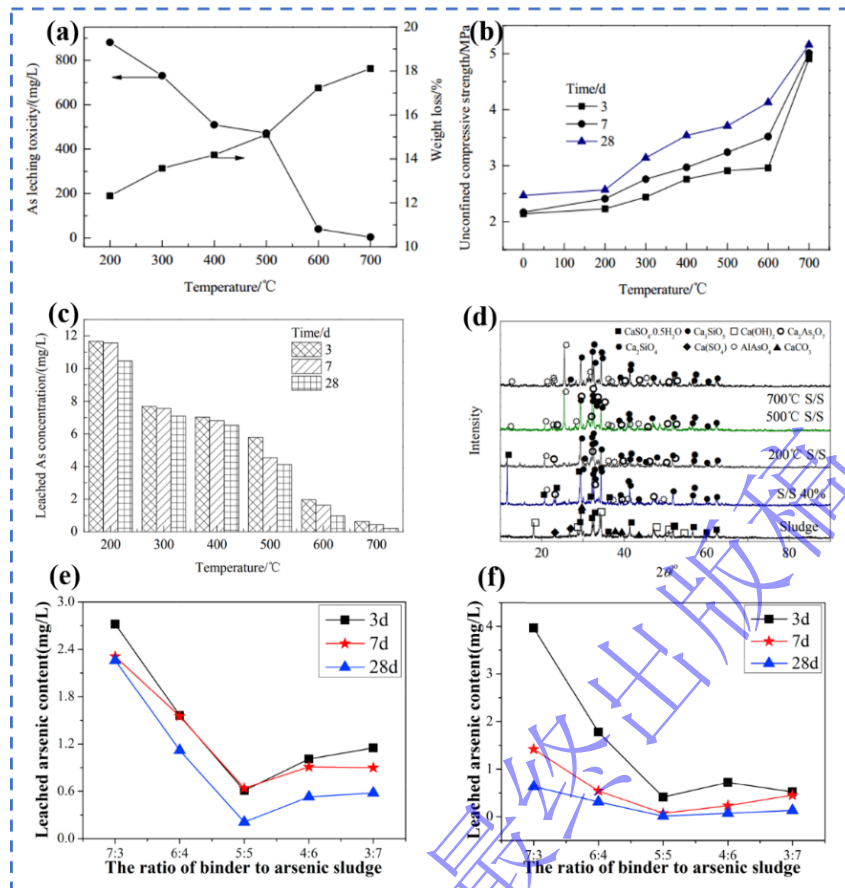


图9 (a) 预煅烧温度对砷浸出毒性(TCLP)和失重的影响; (b) 抗压强度与预煅烧温度之间的关系; (c) 砷浸出毒性 with 预煅烧温度之间的关系; (d) 不同条件下, 固化后的 XRD 图谱^[21]; (e) 粘结剂与砷污泥比例对砷浸出毒性的影响(CSLT); (f) 粘结剂与砷污泥比例对砷浸出毒性的影响(TCLP)^[120]

Fig.9 (a) Effect of precalcination temperature on arsenic leaching toxicity (TCLP) and weight loss; (b) Relationship between compressive strength and precalcination temperature; (c) Relationship between arsenic leaching toxicity and precalcination temperature; (d) XRD profiles after curing under different conditions ^[21]; (e) Effect of binder to arsenic sludge ratio on arsenic leaching toxicity (CSLT); (f) Effect of binder to arsenic sludge ratio on arsenic leaching toxicity (TCLP)^[120]

3.3 污酸石膏渣的无害化处理

污酸石膏渣的无害化处理是通过稳定或惰性材料包裹渣体, 阻碍有毒元素向环境中迁移与扩散, 实现危险废物的固化/稳定化。多数企业采用水泥固化法, 使石膏渣的浸出毒性低于国家标准, 有效处理毒害固废。LI 等^[21]在传统水泥固化的基础上, 提出先对含砷石膏渣高温煅烧, 以将 $\text{As}(\text{III})$ 转化为 $\text{As}(\text{V})$, 增强砷的固化效果。随着温度的升高, 砷的浸出毒性降低, 700 °C 时降至 4.2 mg/L (图 9 a)。煅烧后再水泥固化, 可显著提高固化体强度并降低砷浸出毒性 (图 9 b、c)。此外, 预煅烧促进 AlAsO_4 和 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 形成 (图 9 d), 被包裹或吸附在水泥固化过程产生的硅酸钙凝胶中, 实现含砷石膏渣的稳定化处置。徐媛^[115]则通过在水泥固化含砷石膏渣的过程中添加玻璃粉、高锰酸钾、铁锰氧化物来增强固化的效果。研究表明, 玻璃粉可提高固化膏体的强度, 但对砷的吸附和包裹性却较弱。高锰酸钾可将 As^{3+} 氧化为 As^{5+} , 降低其流动性和迁移性, 增强固化效果。铁锰氧化物对 As^{3+} 和 As^{5+} 均有较强吸附作用, 可减少水泥固化机制的孔隙连通性, 提高固化性能。然而, 铁锰氧化物制备繁琐, 不利于工业应用, 寻找廉价的替代品是降低处理成本的关键方向。尽管水泥固化法已较为成熟, 但仍存在体积膨胀明显、处理成本高、养护时间长等问题, 同时水泥生产

过程中伴随大量碳排放。

目前,许多研究者开始以冶炼炉渣作为固化剂对污酸石膏渣进行固化/稳定化处理。冶炼炉渣中富含硅、铝组分和无定形玻璃体矿物,具备凝胶活性^[116-117],可用于制备绿色的凝胶材料。柯勇等^[118]利用铅冶炼炉渣胶凝材料固化含砷石膏渣,并研究了微波强化对固化效果的影响。结果表明,在固化过程中,微波辐照可以抑制钙矾石相的产生,促进 C-(Al/Fe)-S-H 凝胶结构的形成。相比恒温恒湿养护,微波辐照显著提高固化体抗压强度,并降低砷的浸出毒性。Chen 等^[119]利用镁冶炼厂产生的镁渣对含镉石膏渣进行稳定化处理。镁渣主要由 Ca_2SiO_4 和 $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ 组成,富含 Ca、Mg、Si 等元素。Mg 与 Ca_2SiO_4 、 Al_2O_3 和 CaO 反应生成硅酸盐 ($\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$),其水化产物 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硅酸盐共同作用促进 Cd 对 Ca 的取代,实现 Cd 的稳定固化。Li 等^[120]将铅锌冶炼渣与水泥熟料、石灰石和石膏渣混合制成固化剂固化含砷污泥。最佳配比为冶炼渣:水泥熟料:石膏泥:石灰石=70:13:12:5。根据 CSLT 和 TCLP 检测(图 9 e-f),固化剂与污泥按 1:1 配比混合制成的砖块固化效果最佳。在 25 °C 下养护 28 d,砖块单轴抗压强度达 9.30 MPa,浸出砷含量小于 5 mg/L。利用冶炼渣制备凝胶材料固化重金属实现了“以废废”,达到了资源综合利用的目的。

通过固化/稳定化技术处理污酸石膏渣,能有效减少有毒元素对环境的污染,且固化产物可用于矿山回填、生产砌块等建筑材料,实现石膏渣的无害化与资源化。然而,固化体长期服役稳定性面临两大核心挑战:一是酸雨等极端环境中 H^+ 离子对 $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 等稳定物相的化学溶蚀作用,可能导致砷等污染物再释放;二是冻融循环会引发固化体微裂纹扩展,从而形成污染物迁移通道,加剧环境风险。因此,未来应关注固化体的长效性研究,防止“反溶”等问题的发生。同时,由于石膏渣体量大,固化后占据填埋空间,开展减量化生产十分必要。

4 基于不同产品的石膏渣污染物控制分析

控制磷石膏及污酸石膏渣中污染物的浸出毒性,是实现固体废物安全处置与资源化利用的关键环节。在磷石膏及污酸石膏渣处置与综合利用过程中,通过有效抑制重金属等有害组分的浸出,可显著降低其环境风险,确保生态安全,同时提升资源回收的可行性。

磷石膏在建材领域的应用通常依赖于与矿渣、钢渣、水泥、石灰石等活性材料的复合使用,其中水化反应产生的凝胶产物可通过物理吸附和化学结合实现对有害离子的固定(图 10)。化学结合通过离子交换、络合或共沉淀作用,使重金属离子与水化产物(如 C-S-H、C-A-H)结合,并固定在晶格结构中,具有一定的稳定性和选择性^[121]。此外,水泥和矿渣等活性物质的水化产物可提供高碱环境,促进重金属离子转化为难溶性化合物^[49]。与此同时,在适宜条件下,可溶性磷和氟可与 Ca^{2+} 形成难溶化合物(如 CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$),有效降低其在水环境中的溶出和迁移风险。尽管如此,仍需针对具体项目进行长期环境监测,以确保环境稳定性。然而磷石膏在用于制备化工原料时,最终产品主要应用于工业过程,而非直接释放到环境中,因此通常不优先考虑其浸出毒性,而是更关注产品的化学纯度和工业应用性能。通过采用水洗、酸洗、热处理等预处理方法,去除其中的可溶性氟化物、磷化物及其他有害杂质,提高产品纯度。在农业应用中,通过严格控制磷石膏的质量和施用量,可有效避免重金属污染。同时,磷石膏能够提高酸性土壤的 pH,进一步降低重金属浸出风险。针对磷石膏中的可溶性磷(P)和氟(F),适当的预处理方法能够有效去除这些成分,减少磷的过量释放,避免二次污染。

针对于污酸石膏渣,当其中重金属含量较高且具备经济价值时,可采用适当的方法进行回收利用,以实现资源化和经济价值。反之,则需对其进行无害化处理,利用稳定或惰性的材料将石膏渣包裹在其中,阻碍有毒元素向环境中迁移与扩散,实现危险废物的固化/

稳定化，以确保环境安全并减少潜在污染风险。

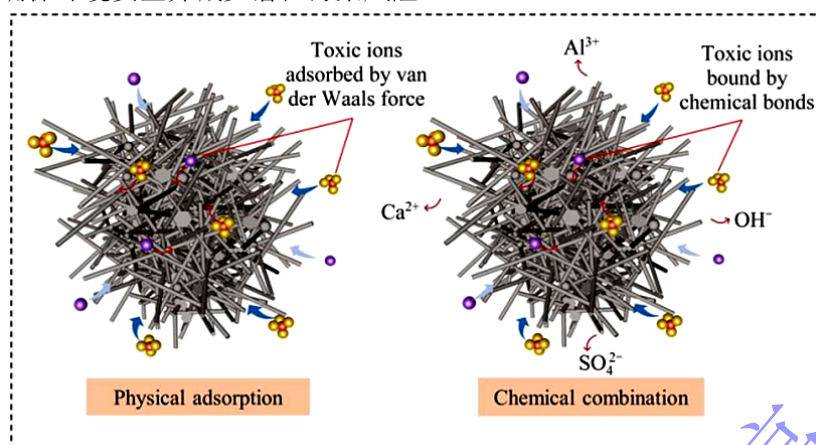


图 10 凝胶产物对有害离子的固定机制^[121]

Fig.10 Mechanism of immobilization of harmful ions by gel products^[121]

5 结论与展望

本文介绍了磷石膏与污酸石膏渣的产生与特性，重点分析了两类石膏渣处置与利用技术的优缺点，同时概括了不同产品体系中的资源化利用机理及其所含重金属等污染物的固定机制。以下几点是对本文的总结和对未来发展的建议与展望：

- (1) 目前，磷石膏被广泛用于制备水泥缓凝剂、生石灰、路基材料等，也在土壤改良中展现出积极的应用前景。磷石膏具有区域性集中的特点，大多位于长江中上游，而水洗、酸洗、中和等现有技术仅能将其转化为Ⅰ类固废，该类固废渗出液不能直接排入Ⅱ类水域(长江为Ⅱ类水)，如何低成本深度稳定磷石膏中的可溶性磷、氟，满足地表水Ⅴ类及以上要求，是未来研究重点。
- (2) 我国磷石膏综合利用率仅 40%左右，现有技术无法满足磷石膏“以消定产”、“去库存”处理要求，扩大磷石膏应用的市场需求至关重要。应继续加强磷石膏在建筑、农业和化工领域的利用，同时探索开发磷石膏制备石膏晶须、合成新型化学原料等新兴领域，扩大磷石膏高值化利用规模，实现磷石膏的大规模消纳。
- (3) 污酸石膏渣因砷、铅、铬、氟、氯等有害元素含量较高，属于危险废物。目前，对其主要进行有价金属回收和固化/稳定化处置。然而，因其有价金属成分复杂、含量相对较低，回收的经济效益不足，难以实现工业化。持续开发绿色、高效的有价金属元素回收技术，实现大规模产业化应用，是未来研究的重点。此外，应加强探索污酸石膏渣与其他固废的协同利用技术。在协同处理后，再结合其他方法（如浮选法），以实现其资源化利用。
- (4) 尽管固化/稳定化处置是大多数企业更青睐的污酸石膏渣处置方法，但污染物含量高时，石膏渣掺量受限。同时还存在固化体耐候性和耐久性差的问题。未来需重点研发高效络合剂与沉淀剂，通过精准调控酸性污水的处理过程，在实现污染物去除与资源回收的同时降低石膏中的污染物含量，从源头减少石膏产量；同时应加大关注固化体的长效性研究，防止“反溶”等问题的发生。

综上所述，磷石膏应聚焦于高效低成本稳定其中可溶性磷、氟的技术，实现处理后渗出液达到地表水Ⅴ类及以上标准。同时，应进一步扩大高值化利用规模，开发磷石膏新领域；污酸石膏渣则应不断研发有价金属回收的新技术，实现其产业化应用。加强探索污酸石膏渣与其他固废资源协同利用技术，响应国家“以废治废”的绿色发展理念。同时，应深入研究高效络合剂与沉淀剂的优化应用，通过酸性污水处理过程的精准调控，从源头减

少石膏产量和石膏中污染物含量。

录用稿件，非最终出版稿

参考文献

- [1] Li Y C. Development status and trend of gypsum industry. *Sulphuric Acid Industry*, 2019(11): 1.
(李逸晨. 石膏行业的发展现状及趋势. 硫酸工业, 2019(11): 1.)
- [2] Pan Z C, Jiao F, Qin W Q, et al. Research progress on comprehensive utilization of flue gas desulfurization gypsum and gypsum slag in smelting industry. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(5): 1391.
(潘祖超, 焦芬, 覃文庆, 等. 烟气脱硫石膏与冶炼行业石膏渣综合利用研究进展. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1391.)
- [3] Jia W, Li J, Shen C, et al. Research advances in phosphogypsum flotation purification: current status and prospects. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 129244.
- [4] Zhang T F. Resource utilization of zinc-containing gypsum slag and reduction and disposal process and mechanism research. Hunan: Central South University, 2023.
(张添富. 含锌石膏渣资源化利用及减量化处置工艺与机理研究. 湖南: 中南大学, 2023.)
- [5] Jiang Z, Sun X, Luo Y, et al. Recycling, reusing and environmental safety of industrial by-product gypsum in construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 2024, 432: 136609.
- [6] Li J. Study on the Legal Mechanism for Building a “Waste-Free City” under the “Dual Carbon” Goal. *Future City Design and Operation*. 2024(04): 34.
(李娟. “双碳”目标下“无废城市”建设法律机制研究. 未来城市设计与运营. 2024(04): 34.)
- [7] Li T, Li Q P, Shang G F Q, et al. A discussion on the development of digital carbon management in China's iron and steel industry. *Journal of Engineering Science*. 2024, 46(02): 209.
(李涛, 郇秀萍, 上官方钦, 等. 中国钢铁行业数字化碳管理发展探讨. 工程科学学报. 2024, 46(02): 209.)
- [8] Wang S. A Study on the Synergistic Development of “Waste-Free City” and Carbon Emission Reduction under the “Dual Carbon” Goal. *Environmental Protection and Circular Economy*. *Environmental Protection and Circular Economy*. 2022, 42(12): 104.
(王胜. “双碳”目标下“无废城市”建设与碳减排的协同发展研究. 环境保护与循环经济. 2022, 42(12): 104.)
- [9] Chernysh Y, Yakhnenko O, Chubur V, et al. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects. *Applied Sciences*, 2021, 11(4): 1575.
- [10] Qi J, Zhu H, Zhou P, et al. Application of phosphogypsum in soilization: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, 20(9): 10449.
- [11] Murali G, Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials: review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 960.
- [12] Lv X, Xiang L. The generation process, impurity removal and high-value utilization of phosphogypsum material. *Nanomaterials*, 2022, 12(17): 3021.
- [13] Chen Q S, Wu A X. Advances in phosphogypsum filling technology. *Journal of Engineering Science*, 2025, 47(02):195.
(陈秋松, 吴爱祥. 磷石膏充填技术研究进展. 工程科学学报, 2025, 47(02):195.)
- [14] Su Q. Analysis of thermal decomposition behavior and arsenic curing characteristics of dirty acid gypsum slag. *Yunnan Metallurgy*, 2021, 50(02): 59.
(苏琴. 污酸石膏渣热分解行为及砷固化特性分析. 云南冶金, 2021, 50(02): 59.)
- [15] Chen X, Zhu M, Ke X, et al. Novel ethylbenzyl and hydroxyethyl quaternary ammonium collectors for co-reverse flotation desilication and impurity removal from phosphogypsum: flotation performance and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2025, 358: 130403.
- [16] Tang L, Yu Z, He Z, et al. Evaluation of the workability, mechanical strength, leaching toxicity and durability

- of sulfate solid waste composite cementitious materials. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2024, 42: 101847.
- [17] Sun T, Xu D, Ouyang G, et al. Mechanical properties and environmental implications of excess-sulfate cement concrete with phosphogypsum-based cold-bonded fine aggregates. *Journal of Building Engineering*, 2024, 95: 110008.
- [18] Zhang L Z, Zhang Y X, Wu Z Y, et al. Experimental study on removing water-soluble phosphorus and water-soluble fluorine from phosphogypsum. *Inorganic Salt Industry*, 2022, 54(04): 40.
(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. 无机盐工业, 2022, 54(04): 40.)
- [19] Zou X H, Wu L X, Deng Q L, et al. Phosphogypsum whitened by hydrogen peroxide via oxidation. *Non-Metallic Mines*, 2022, 45(5): 74.
(邹香华, 吴良贤, 邓秋林, 等. 过氧化氢氧化增白磷石膏的工艺研究. 非金属矿, 2022, 45(5): 74.)
- [20] Wang Y Y, He Z T, Ke Y, et al. Environmental Stability and Metal Release Characteristics of Dirty Acid Gypsum Slag. *Journal of Environmental Engineering Technology*. 2024, 14 (03): 1056.
(王云燕, 何紫彤, 柯勇, 等. 污酸石膏渣的环境稳定性与金属释放特性研究. 环境工程技术学报. 2024, 14 (03): 1056.)
- [21] Li Y, Xu Y, Wang X, et al. Solidification/Stabilization of arsenic-bearing gypsum sludge using Portland cement: precalcination effect and arsenic immobilization mechanism. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(1).
- [22] Wang J, Dong F, Wang Z, et al. A novel method for purification of phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, 56(5): 975.
- [23] Cao W, Yi W, Peng J, et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances. *Construction and Building Materials*, 2022, 318: 126021.
- [24] Murali G, Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials: review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 960.
- [25] Rashad A M. Phosphogypsum as a construction material. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 732.
- [26] Wu F H, Ren Y C, Qu G F, et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: a review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114956.
- [27] Zhang Q T, Liang C F, Ruan Y Y, et al. Current status of research on the harmlessness and resourcefulness of phosphogypsum. *Chemical Fibre and Textile Technology*. 2024, 53(06): 84.
(张瞿天, 梁处芳, 阮耀阳, 等. 磷石膏无害化与资源化研究现状. 化纤与纺织技术. 2024, 53(06): 84.)
- [28] Zhou Z, Tang J L, Hu D P, et al. Practice and Research on Industrial Application of Phosphogypsum Leachate Resource Treatment Technology. *Ecological Industrial Science and Phosphorus Fluorine Engineering*. 2025, 40(03): 78.
(周正, 唐杰林, 胡冬璞, 等. 磷石膏渗滤液资源化处理技术工业应用实践与研究. 生态产业科学与磷氟工程. 2025, 40(03): 78.)
- [29] Jiang Z, Sun X, Luo Y, et al. Recycling, reusing and environmental safety of industrial by-product gypsum in construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 2024, 432: 136609.
- [30] Lv X F, Xiang L. The generation process, impurity removal and high-value utilization of phosphogypsum material. *Nanomaterials*, 2022, 313: 114957.
- [31] Wu F, He M, Qu G, et al. Synergistic densification treatment technology of phosphogypsum and aluminum ash. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 173: 847.
- [32] Zhu G L. Research progress on comprehensive utilization of phosphogypsum and its application in

- environment field. *Eco-Industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2024, 39(7): 65.
(祝国亮. 磷石膏的综合利用及其在环境领域的应用研究进展. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(7): 65.)
- [33] Lu K, Sun W, Gao T, et al. Preparation of new copper smelting slag-based mine backfill material and investigation of its mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 2023, 382: 131228.
- [34] Du Y, Du Y, Ma W, et al. Application of dirty-acid wastewater treatment technology in non-ferrous metal smelting industry: retrospect and prospect. *Journal of Environmental Management*, 2024, 352: 120050.
- [35] Pan D, Jia S, Qiao L, et al. Synthesis of lead sulfide by heavy metal gypsum matched with lead paste. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182: 280.
- [36] Chen P, Zhao Y, Yao J, et al. Utilization of lead slag as in situ iron source for arsenic removal by forming iron arsenate. *Materials*, 2022, 15(21): 7471.
- [37] Qiao J Q, Guo X Y, Li D, et al. Progress in the separation and extraction of rhenium from copper fouling acids. *Journal of Engineering Science*. 2024, 46(03): 397.
(乔晋玺, 郭学益, 李栋, 等. 铜污酸中铼的分离提取研究进展. 工程科学学报. 2024, 46(03): 397.)
- [38] Ruan B, Jiao F, Liu W, et al. Utilization and detoxification of gypsum sludge by replacing limestone in reduction smelting of high lead slag. *Journal of Central South University*, 2023, 30(4): 1145.
- [39] Zhang T, Han J, Liu W, et al. Recovery of zinc and extraction of calcium and sulfur from zinc-rich gypsum residue by selective reduction roasting combined with hydrolysis. *Journal of Environmental Management*, 2023, 331: 117256.
- [40] Zheng D, Zhang Y L, Li X J. Copper smelting acid wastewater treatment project case study. *Energy saving in non-ferrous metallurgy*. 2020, 36(05): 60.
(郑丹, 张云龙, 李兴杰. 铜冶炼污酸污水处理工程案例. 有色冶金节能. 2020, 36(05): 60.)
- [41] Qu Z, Su T, Zhu S, et al. Stepwise extraction of Fe, Al, Ca, and Zn: a green route to recycle raw electroplating sludge. *Journal of Environmental Management*, 2021, 300: 113700.
- [42] Zhou W, Li Y, Feng W G, et al. Research progress on comprehensive utilization of phosphogypsum and its application in the field of building materials. *Silicate Bulletin*, 2024, 43(02): 534.
(周武, 李杨, 冯伟光, 等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展. 硅酸盐通报, 2024, 43(02): 534.)
- [43] Zhu C, Tan H, Du C, et al. Enhancement of ultra-fine slag on compressive strength of solid waste-based cementitious materials: towards low carbon emissions. *Journal of Building Engineering*, 2023, 63: 105475.
- [44] Xu J Q, Chen P, Zhang C Y, et al. Influence of phosphogypsum on mechanical properties and microstructure of iron tailings cementitious material. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2024, 24(18).
- [45] Xu X Q, Wang W, Lv C Y, et al. Preparation of phosphogypsum-copper smelting slag-based consolidating body with high compressive strength. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30:42075.
- [46] Wang C Q, Chen S, Huang D M. Safe environmentally friendly reuse of red mud modified phosphogypsum composite cementitious material. *Construction and Building Materials*, 2023, 368: 130348.
- [47] Wei X. Preparation and product development of phosphogypsum composite cementitious materials. Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2021.
(魏兴. 磷石膏复合胶凝材料的制备及产品研究. 云南: 昆明理工大学, 2021.)
- [48] Zheng Y L, Ji S, Lu C H, et al. Process and mechanism for the preparation of cementitious materials based on solid waste phosphogypsum. *Journal of Composite Materials*, 2024, 41(03): 1436.
(郑玉龙, 嵇帅, 陆春华, 等. 基于固废磷石膏制备胶凝材料的工艺与机制. 复合材料学报, 2024, 41(03): 1436.)
- [49] Yu Z. Preparation and microscopic characterization of sulfate solid waste composite cementitious materials.

Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2024.

(余舟. 硫酸盐固废复合胶凝材料制备与微观特性研究. 重庆: 重庆交通大学, 2024.)

- [50] Liu D M, Wang W Q, Peng Y Z, et al. Strength and hydration characteristics of phosphogypsum-phosphorus slag-based composite cementitious materials. *Metal Mine*, 2022(09): 230.
(刘冬梅, 王玮琦, 彭艳周, 等. 磷石膏—磷渣基复合胶凝材料强度和水化特性研究. 金属矿山, 2022(09): 230.)
- [51] Lv S L, Li M H. Analytical study on the strength properties of phosphogypsum-based composite filling cementitious materials. *Concrete*. 2024(12): 127.
(吕淑莲, 李茂辉. 磷石膏基复合充填胶凝材料强度性能的分析研究. 混凝土. 2024(12): 127.)
- [52] Yan C, Peng Q G, Zhu M, et al. An overview of comprehensive utilization of phosphogypsum and methods of removing impurities. *Phosphorus Fertilizer and Compound Fertilizer*. 2023, 38(02): 27.
(严超, 彭秋桂, 朱淼, 等. 磷石膏综合利用及除杂方法综述. 磷肥与复肥. 2023, 38(02): 27.)
- [53] Wei Y. Experimental research on modification mechanism of phosphogypsum cemented roadbed material. *Western Transportation Science and Technology*. 2021 (03): 65.
(韦煜. 磷石膏胶凝路基材料改性机理试验研究. 西部交通科技. 2021 (03): 65.)
- [54] Kuang Z P, Liu J S, Zhu Y F, et al. An experimental study on the properties of phosphogypsum roadbed materials. *Brick and tile*. 2019 (11): 56.
(况祖平, 刘杰胜, 朱一凡, 等. 磷石膏路基材料性能的实验研究. 砖瓦. 2019 (11): 56.)
- [55] Xiao X, Li J W, Hou X S, et al. Study on properties of pavement base material prepared using phosphogypsum modified by solid waste-based sulfoaluminate high-activity material. *Environmental Sanitation Engineering*, 2023, 31(4): 63.
(肖心, 李敬伟, 侯祥山, 等. 固废基硫铝系高活性材料改性磷石膏制备路面基层材料试验研究. 环境卫生工程, 2023, 31(4): 63.)
- [56] Li X, Tang H. Research on mechanical properties of cement stabilized phosphogypsum base material. *Science and Technology Innovation*. 2021 (22): 125.
(李夏, 唐浩. 水泥稳定磷石膏基层材料力学性能研究. 科学技术创新. 2021 (22): 125.)
- [57] Liao Y, He N, He C Y, et al. Progress of phosphogypsum synergistic multiple solid waste treatment and resource utilization. *Yunnan Chemical Industry*. 2025, 52(01): 38.
(廖滢, 何妮, 何春云, 等. 磷石膏协同多元固废处理及资源化利用研究进展. 云南化工. 2025, 52(01): 38.)
- [58] Wang C, Liu D, Huang Q. A new civil engineering material: normal temperature modified phosphogypsum embedded filler. *Archives of civil and mechanical engineering*, 2021, 21(1).
- [59] Zhou Q S, Zhu H Y, Zhao Y H, et al. Effects of carbide slag on the performance of phosphogypsum backfill paste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024, 26:3073.
- [60] Ou L, Li R, Zhu H, et al. Upcycling waste phosphogypsum as an alternative filler for asphalt pavement. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 420: 138332.
- [61] Lu C L, Jiang L, Fang Y, et al. Experimental study on the use of phosphogypsum as cement retarder. *Journal of Chongqing Institute of Science and Technology (Natural Science Edition)*. 2020. 22(2): 114.
(卢春丽, 蒋玲, 方云, 等. 磷石膏用作水泥缓凝剂的试验研究. 重庆科技学院学报(自然科学版). 2020. 22(2): 114.)
- [62] Tan M Y, Zhang X X, Xiang L X, et al. Progress of phosphogypsum as cement retarder. *Inorganic salt industry*. 2016, 48 (07): 4.
(谭明洋, 张西兴, 相利学, 等. 磷石膏作水泥缓凝剂的研究进展. 无机盐工业. 2016, 48 (07): 4.)
- [63] Liu S, Fang P, Ren J, et al. Application of lime neutralised phosphogypsum in supersulfated cement. *Journal*

- of Cleaner Production, 2020, 272: 122660.
- [64] Shan J H, Song Y, Zhou M K, et al. Research on modified phosphogypsum as cement retarder. *New Building Materials*, 2023,51(01): 119.
(单俊鸿, 宋旻, 周明凯, 等. 改性磷石膏作水泥缓凝剂的研究[J]. 新型建筑材料, 2023,51(01): 119.)
- [65] Liu S H, Ou Y J, Ren J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*. 2020, 243:1.
- [66] Liu X Z, Zhou W B, Xu B G, et al. Study on the preparation of silicate cement with modified phosphogypsum as retarder. *Cement*, 2024(z1): 14.
(柳学忠, 周卫兵, 徐保国, 等. 改性磷石膏做缓凝剂的硅酸盐水泥制备研究. 水泥, 2024(z1): 14.)
- [67] Li B, Wei S. Modification of phosphogypsum cement retarder by carbide slag. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(7): 74.
(李兵, 韦莎. 电石渣改性磷石膏水泥缓凝剂的研究. 无机盐工业, 2019, 51(7): 74.)
- [68] Chen G F, Ma J Y, Pu T H, et al. Study on the properties of high temperature modified phosphogypsum with calcium oxide on cement based cementitious materials. *Cement Engineering*, 2024(1): 93.
(陈国夫, 马静月, 蒲桃红, 等. 氧化钙高温改性磷石膏对水泥基胶凝材料性能的影响研究. 水泥工程, 2024(1): 93.)
- [69] Li B, Li L, Chen X, et al. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder. *Construction and Building Materials*, 2022, 338: 127630.
- [70] Zhang M T, Wang Z P, Li X, et al. Effect of methyl silicate-based water repellents on the water resistance of phosphorus building gypsum blocks. *Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Science Edition)* .2024 ,26 (04).
(张明涛, 王泽萍, 李鑫, 等. 甲基硅酸盐类防水剂对磷建筑石膏砌块耐水性能的影响. 重庆科技大学学报(自然科学版) .2024 ,26 (04).)
- [71] Sun F Y, Zhou C L, Tan Y Z, et al. Preparation and application of water-resistant low phosphorus and fluorine dissolved phase change phosphogypsum blocks. *Polymer Materials Science and Engineering*. 2024 ,40 (10): 46.
(孙方圆, 周昌林, 谈云志, 等. 耐水低磷氟溶出相变磷石膏砌块的制备及应用. 高分子材料科学与工程. 2024 ,40 (10): 46.)
- [72] Yi Y, Dong Y G, Yang L, et al. Study on the Preparation of Lightweight Phosphorus Building Gypsum Solid Blocks. *Silicate Bulletin*. 2020, 39 (06)
(易芸, 董永刚, 杨林, 等. 轻质磷建筑石膏实心砌块的制备研究. 硅酸盐通报. 2020, 39 (06))
- [73] Oubaha S, Hakkou R, Taha Y, et al. Elaboration of compressed earth blocks based on phosphogypsum and phosphate mining by-products. *Journal of Building Engineering*. 2022, 62: 105423.
- [74] Wu F H, He M J, Qu G F, et al. Synergistic densification treatment technology of phosphogypsum and aluminum ash. *Process Safety and Environmental Protection*. 2023, 173: 847.
- [75] Liu Y R, Zhong S, Tang S Y, et al. Preparation of high-purity CaCO_3 by dissolution mineralization of gypsum enhanced by ammonium sulfate. *Clean Coal Technology*, 2024, 4(30).
(刘妍汝, 钟山, 唐思扬, 等. 硫酸铵强化石膏溶解矿化制备高纯 CaCO_3 . 洁净煤技术, 2024, 4(30).)
- [76] Wang M Y, Tu X Y, Yang B J, et al. Study of aging and separation process conditions for the preparation of calcium citrate from phosphogypsum. *China Cement*, 2024(6): 49.
(王梦瑜, 涂新悦, 杨保俊, 等. 由磷石膏制备柠檬酸钙的陈化分离工艺条件研究. 中国水泥, 2024(6): 49.)
- [77] Zhou L. Preparation of calcium fluoride using phosphogypsum by orthogonal experiment. *open chemistry*,

- 2018, 16(1): 864.
- [78] Liang P, Chen C, Li J, et al. "Treating waste with waste": utilizing phosphogypsum to synthesize porous calcium silicate hydrate for recovering of Fe^{2+} from pickling wastewater. *Sustainability*, 2024, 16(17): 7796.
- [79] Xia B, Shi R, Wang W, et al. Preparation of a-hemihydrate gypsum whiskers from phosphogypsum using atmospheric pressure nitrate solution. *Construction and Building Materials*, 2024, 412: 134888.
- [80] Wu F H, Ren Y C, Qu G F, et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: a review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114957.
- [81] Rao J H, Wei J Z, Deng L, et al. Research progress on the preparation of calcium sulfate whiskers from industrial by-product gypsum under atmospheric pressure. *Inorganic salt industry*, 2024: 1.
(饶家欢, 韦家崧, 邓炼, 等. 常压下工业副产石膏制备硫酸钙晶须研究进展. 无机盐工业, 2024: 1.)
- [82] Jiang S Z, Song Y Q, Li Z J, et al. Preparation of calcium sulfate whiskers from phosphogypsum and solvent recycling research. *Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer*, 2024, 39(03): 10.
(江山竹, 宋雅琪, 李中军, 等. 磷石膏制备硫酸钙晶须及溶剂循环利用研究. 磷肥与复肥, 2024, 39(03): 10.)
- [83] Lin Y, Sun H, Peng T, et al. A simple and efficient method for preparing high-purity a- $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ whiskers with phosphogypsum. *Materials*, 2022, 15(11): 4028.
- [84] Guo J J, Lu R L, Xue T, et al. Research progress on the regulation and application of calcium sulfate whiskers. *Industrial Catalysis*, 2022, 30(10): 1.
(郭静静, 路瑞玲, 薛甜, 等. 硫酸钙晶须的调控与应用研究进展. 工业催化, 2022, 30(10): 1.)
- [85] Qi J, Zhu H, Zhou P, et al. Application of phosphogypsum in soilization: a review. *International journal of environmental science and technology*, 2023, 20(9): 10449.
- [86] Qin D M, Wang J F, Hu X P, et al. Application of phosphogypsum in soil improvement of karst farmland and its environmental impact assessment. *Earth and Environment*, 2024: 1.
(覃东明, 王敬富, 胡鑫平, 等. 磷石膏在喀斯特农田土壤改良中的应用及其环境影响评估. 地球与环境, 2024: 1.)
- [87] Yan J L, Zhang M K, Wang D Z. Improvement effect of combined application of phosphogypsum and limestone powder on newly cultivated red soil. *Journal of Agriculture*, 2022, 12(7): 33.
(严建立, 章明奎, 王道泽. 磷石膏与石灰石粉配施对新垦红壤耕地的改良效果. 农学学报, 2022, 12(7): 33.)
- [88] Wang S H, Chen S, Wang Y, et al. Study on the effect of saline and alkaline soil improvement by organic amendment with phosphogypsum application. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2022, 50(11): 227.
(王舒华, 陈爽, 王悦, 等. 有机改良剂配施磷石膏的盐碱土改良效果研究. 江苏农业科学, 2022, 50(11): 227.)
- [89] Huang L, Liu Y, Ferreira J F S, et al. Long-term combined effects of tillage and rice cultivation with phosphogypsum or farmyard manure on the concentration of salts, minerals, and heavy metals of saline-sodic paddy fields in northeast China. *Soil and Tillage Research*, 2022, 215: 105222.
- [90] Elbagory M, Shaker E M, El-Nahrawy S, et al. The concurrent application of phosphogypsum and modified biochar as soil amendments influence sandy soil quality and wheat productivity. *Plants*, 2024, 13(11): 1492.
- [91] Zuo W. Phosphogypsum purification and treatment technology research progress. *Sulfuric acid industry*. 2025(01):16.
(左伟, 磷石膏净化处理技术研究进展. 硫酸工业. 2025(01):16.)
- [92] Lou X Y, Liang J X, Liu S, et al. From Grave to Cradle: Treatment, Resource Recycling, and Valorization of Phosphogypsum Wastes. *Environmental Science & Technology*, 2024, 11(9).

- [93] Fang J, Ge Y Y, Chen Z J, et al. Flotation purification of waste high-silica phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115824.
- [94] Guan Q J, Sui Y, Yu W J, et al. Deep removal of phosphorus and synchronous preparation of high-strength gypsum from phosphogypsum by crystal modification in NaCl-HCl solutions. *Separation and Purification Technology*. 2022, 298: 121592.
- [95] Lv X F, Xiang L. Investigating the novel process for thorough removal of eutectic phosphate impurities from phosphogypsum. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023, 24: 5980.
- [96] Huang Z D, Zhang D M, Liu Y K, et al. Effect of citric acid leaching pretreatment on the properties of phosphogypsum fillers. *Gold Science and Technology*. 2020, 28 (01).
(黄照东, 张德明, 刘一锴, 等. 柠檬酸浸法预处理对磷石膏充填体性能的影响. *黄金科学技术*. 2020, 28 (01).)
- [97] Xu P X. Microbial decomposition of phosphogypsum for simultaneous removal of soluble pollutants. Hubei: Wuhan University of Engineering, 2022.
(徐沛翔. 微生物分解磷石膏同步去除可溶性污染物的研究. 湖北: 武汉工程大学, 2022.)
- [98] Chen H M, Lu Y Q, Zhang C N, et al. Red Yeast Improves the Potential Safe Utilization of Solid Waste (Phosphogypsum and Titanogypsum) Through Bioleaching. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. 2021, 9.
- [99] Xiang J C, Qiu J P, Zheng P K, et al. Usage of biowashing to remove impurities and heavy metals in raw phosphogypsum and calcined phosphogypsum for cement paste preparation. *Chemical Engineering Journal*. 2023, 451(1): 138594.
- [100] Krishnan J J, Shukla K. The behaviour of soil stabilised with nanoparticles: an extensive review of the resent status and its applications. *Arabian Journal of Geosciences*. 2019, 12, 436.
- [101] Wu Y P. Stabilisation of Waste Marine Clay by Composite Curing Agent. Zhejiang: Zhejiang University of Technology, 2023.
(吴越鹏. 复合固化剂稳定废弃海相黏土路用性能及机理研究. 浙江: 浙江理工大学, 2023.)
- [102] Zhou X, Xiao X, Li S, et al. Study on the effect of silica nanoparticles and graphene oxide on the properties of phosphorus building gypsum. *Cement*. 2024 (12).
(周祥, 肖啸, 李爽, 等. 纳米二氧化硅和氧化石墨烯对磷建筑石膏性能的影响研究, *水泥*. 2024 (12).)
- [103] Zhang X, Sun Y, Ma Y, et al. Minimization and stabilization of smelting arsenic-containing hazardous wastewater and solid waste using strategy for stepwise phase-controlled and thermal-doped copper slags. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(17): 21159.
- [104] Zhu Y X, Tao J R, Shi X G, et al. Exploration on the reduction process of calcium sulfate residue in Zinc hydrometallurgy contaminated acid treatment. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2024, 40(1): 44.
(朱应旭, 陶家荣, 世仙果, 等. 湿法炼锌污酸处理中石膏渣减量化工艺探索. *绿色矿冶*, 2024, 40(1): 44.)
- [105] Li P, Tan Z Q, Liang X W, et al. New process for resource treatment of sewage acid. *Non-Ferrous Metallurgical Equipment*, 2020, 34(3): 61.
(李鹏, 谭自强, 梁学武, 等. 污酸废水资源化处理新工艺. *有色设备*, 2020, 34(3): 61.)
- [106] Kang S X. Copper smelting acid and acidic wastewater “Zero Discharge” process design. *Green Mining and Metallurgy*, 2024, 40(01): 55.
(康舒欣. 铜冶炼污酸和酸性废水“零排放”工艺设计. *绿色矿冶*, 2024, 40(01): 55.)
- [107] Fan C, Jiao Q, Kong M, et al. Separating sulfur from fuel gas desulfurization gypsum with an oxalic acid solution. *ACS Omega*, 2020, 5(27): 16932.
- [108] de Beer M, Doucet F J, Maree J P, et al. Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the

- process of recovery of elemental Sulphur from gypsum waste. *Waste Management*, 2015, 46: 619.
- [109] Tewo R K, Maree J P, Ruto S, et al. The gypsum reduction process and its validation using the mintek pyrosim model. *Chemical Engineering Communications*, 2017, 204(12): 1412.
- [110] Pan D, Jia S, Qiao L, et al. Synthesis of lead sulfide by heavy metal gypsum matched with lead paste. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182: 280.
- [111] Wang J H, Ruan Q. Recovery of copper from copper-containing gypsum slag by ammonia leaching-sodium sulfide precipitation method. *Hydrometallurgy*, 2022, 41(03): 181.
(王吉华, 阮琼. 氨浸—硫化钠沉淀法从含铜石膏渣中回收铜. 湿法冶金, 2022, 41(03): 181.)
- [112] Liu W, Zheng J, Ou X, et al. Effective extraction of Cr(VI) from hazardous gypsum sludge via controlling the phase transformation and chromium species. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13336.
- [113] Xia L, Cao S, Li Q, et al. Co-Treatment of copper smelting slag and gypsum residue for valuable metals and sulfur recovery. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 183: 106360.
- [114] Ke Y, Chai L, Min X, et al. Sulfidation of heavy-metal-containing neutralization sludge using Zinc leaching residue as the sulfur source for metal recovery and stabilization. *Minerals Engineering*, 2014, 61: 105.
- [115] Xu Y. Study on curing and strengthening mechanism of arsenic-containing gypsum slag cement. Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2017.
(徐媛. 含砷石膏渣水泥固化及强化机制研究. 云南: 昆明理工大学, 2017.)
- [116] Yu Y, Ni W, Mu X L, et al. Preparation of ultra-high performance concrete with steel slag mud. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 92.
(于洋, 倪文, 牟欣丽, 等. 钢渣尾泥制备超高性能混凝土. 有色金属 (冶炼部分), 2023(5): 92) .
- [117] Dong F, Li M, Guo L J, et al. Preparation of backfill cementitious material based on mining and metallurgical waste. *Nonferrous Metals Engineering*, 2024, 14(5): 130.
(董峰, 李明, 郭利杰, 等. 基于矿冶废渣制备充填专用胶凝材料. 有色金属工程, 2024, 14(5): 130) .
- [118] Ke Y, Zeng W M, Deng C Y, et al. Microwave strengthened solidification of arsenic-gypsum sludge by cementitious materials prepared with lead smelting slag. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2024(9): 73.
(柯勇, 曾文明, 邓承宇, 等. 微波强化铅冶炼炉渣基胶凝材料固化含砷石膏渣. 有色金属 (冶炼部分), 2024(9): 73.)
- [119] Chen Y, Han F, Liang Y, et al. Stabilization/solidification treatment of cadmium-bearing-residue with magnesium slag. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, 29(1): 45.
- [120] Li Y, Min X, Chai L, et al. Co-treatment of gypsum sludge and Pb/Zn smelting slag for the solidification of sludge containing arsenic and heavy metals. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 756.
- [121] Chen Q S, Zhang Q, Qi C C, et al. Temperature variation pattern of strength and leaching toxicity of phosphogypsum filler. *Chinese Journal of Nonferrous Metals* .2021 ,31 (04): 1084.
(陈秋松, 张琦, 齐冲冲, 等. 磷石膏充填体强度和浸出毒性的温变规律. 中国有色金属学报. 2021 ,31 (04): 1084.)