

从废弃物到资源：磷石膏中氟的高效回收与应用

刘禹辰, 杜旺, 孙督翁, 杨庆露, 王璐, 戴取秀, 杨杰, 马丽萍, 何宾宾

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

[摘要] 磷石膏是湿法磷酸生产中的主要副产物, 所含氟元素因其毒性与迁移性严重制约磷石膏资源化利用。系统评述磷石膏中氟的赋存形态与环境迁移行为, 深入分析当前主流脱氟与回收技术, 包括水洗、碱固化、酸浸、热处理和吸附法, 阐明各工艺的机制、脱氟效率及适用条件, 并对比其工程可行性与发展潜力。在此基础上, 进一步评估了氟回收产物在农业、建材、水处理等领域的应用潜力, 并分析其对材料性能和环境安全性的影响。尽管相关技术已取得显著进展, 但仍面临能耗偏高、残余氟风险及资源化利用率不高等挑战。未来应聚焦于低碳高效工艺的集成优化, 强化回收产物环境行为的长期监测与风险评估。

[关键词] 磷石膏; 氟回收; 脱氟技术; 资源化利用

[中图分类号] X781

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2025) 07-0114-06

From waste to resource: Efficient recovery and utilization of fluorine from phosphogypsum

LIU Yuchen, DU Wang, SUN Duweng, YANG Qinglu, WANG Lu, DAI Quxiu, YANG Jie, MA Liping,
HE Binbin

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Phosphogypsum is a major by-product of wet-process phosphoric acid production, and the presence of fluorine—due to its toxicity and mobility—significantly hinders the resource utilization of phosphogypsum. The occurrence forms and environmental migration behavior of fluorine in phosphogypsum are systematically reviewed, and an in-depth analysis of mainstream defluorination and recovery technologies is provided, including water washing, alkaline solidification, acid leaching, thermal treatment and adsorption. The mechanisms, defluorination efficiencies, and applicable conditions of each method are elaborated, with a comparative discussion of their engineering feasibility and development potential. On this basis, the application potential of recovered fluorine products in agriculture, construction materials and water treatment, as well as their impacts on material performance and environmental safety are further evaluated. Although significant progress has been made, challenges such as high energy consumption, residual fluorine risks, and low resource utilization rates persist. Future research should focus on the integration and optimization of low-carbon, high-efficiency processes, and strengthen long-term monitoring and risk assessment of the environmental behavior of recovered products.

Key words: phosphogypsum; fluorine recovery; defluorination technology; resource utilization

0 引言

磷石膏 (phosphogypsum, PG) 是磷肥工业湿法磷酸生产过程中的主要固体副产物。据统计, 每生产湿法磷酸 1 t, 伴随产生磷石膏 4 ~ 5 t。全球磷石膏年产量在 1 亿 ~ 3 亿 t, 我国年产量在 0.75 亿 ~ 0.80 亿 t。然而, 磷石膏利用率仅在 15% ~ 25%, 剩余大量磷石膏被堆积, 堆存总量已达数十亿吨^[1]。这种低效堆存不仅侵占土地资源, 还因含有氟、磷、重金属甚至天然放射性元素, 极易引发潜在的环境与健康风险^[2]。在环境中, 磷石膏中的氟主要以可溶性氟离子、晶格结合氟、吸附态氟等多种形式存在, 在露天堆存时, 可能会进入大气、土壤与

水系, 对植物、地下水及人体健康产生长期影响。与此同时, 氟作为一种重要的无机资源, 广泛应用于制冷剂、电子材料以及氟氢化工等领域, 在新能源与精细化工产业中同样具有广阔的应用前景。然而, 氟资源供应紧张, 环境压力也在不断加剧。通过回收和资源化利用磷石膏中的氟, 不仅有助于控

[收稿日期] 2025-06-25

[作者简介] 刘禹辰(2001-), 男, 辽宁朝阳人, 在读硕士研究生, 主要从事磷石膏资源化利用研究工作。

[通信作者] 何宾宾(1985-), 教授, 主要从事磷化工及磷氟伴生资源回收与加工研究; 马丽萍(1966-), 教授, 主要从事磷石膏等固废资源化利用技术研究。

制环境风险，还具有显著的经济与社会效益，是实现废弃物减量与资源循环利用的有效途径。

近年来，关于磷石膏中氟的赋存特性、迁移行为及回收技术路径的研究不断深入。各类技术路径不断涌现，包括水洗、酸浸、碱固化、热处理、吸附、膜分离及废液/废气治理等。从室内实验到中试项目，不同方案在去除效率、资源化潜力及工程适用性方面表现出差异。然而，多数学术研究仍以单一技术为中心，缺少覆盖完整“赋存识别→去除路径→产物评估→安全控制”环节的系统性综述，以指导氟资源化回收的工程实践。鉴于此，笔者从赋存形态与环境迁移特性出发，系统评述磷石膏中氟的回收技术流程，重点剖析各工艺的机制与效率，同时评估回收产物在工业用途和制品性能中的表现，并探讨其可能带来的环境安全影响，为推动磷石膏中氟资源化及废弃物治理提供理论与实践支持。

1 磷石膏中氟的赋存与迁移

磷石膏作为磷肥工业的重要副产物，其氟的存在形式复杂多样，直接影响着回收与资源化处理的可行路径。甘淳丹等^[3]的浸出试验研究表明，磷石膏中的氟主要以可溶性氟和难溶残渣态氟两种形式存在。该研究通过模拟不同浸出条件（pH、固液比、温度、时间）发现，在酸性、高温和高固液比条件下，磷石膏中氟的释放显著增强，特别是在酸雨和高温等极端气候条件下，磷石膏堆场存在较高的环境释放风险。何宾宾等^[4]进一步指出，氟的这种多相赋存特性是精准治理的主要障碍。

环境迁移测试表明，当磷石膏堆存于露天条件下，风化过程会释放出约0.1%的氟，并因粉尘扩散影响周边1.0~1.5 km；而在降雨淋溶情况下，约10%的可溶性氟进入土壤和浅层地下水，该过程对区域生态安全构成隐患^[5]。王先桥等^[6]通过离子色谱法（IC）分析揭示了在不同pH和粒度条件下，水洗液中氟的浓度变化趋势。董万强等^[7]指出，磷石膏中的氟主要来源于氟磷灰石的酸解反应，氟的赋存状态以可溶氟和难溶氟为主，其中可溶氟多以NaF和KF的形式存在，极易在水体中迁移，对环境构成污染。结合XPS测量与DFT模拟，JIN等^[8]研究表明，磷石膏中的氟主要以可溶性氟化物（NaF、KF）和难溶性氟化物（如CaF₂、AlF₃、Ca₅(PO₄)₃F）形式存在，其在不同晶体结构中的赋存状态直接影响其迁移行为和去除难度。

基于静态浸出实验结合Visual MINTEQ模拟，DONG等^[2]深入分析了磷石膏中氟和磷在不同

粒径及不同pH条件下的浸出行为，采用Visual MINTEQ模型结合XRD、XPS、FTIR等技术手段，揭示了CaSO₄·2H₂O溶解-再结晶过程对氟释放的影响机制，为氟的迁移与赋存状态提供了理论支持

磷石膏中氟的赋存形式包括离子型、晶格型与吸附型，每类对应不同的稳定性与处理难度。加以检验技术的综合运用，已能有效识别氟形态，并揭示其迁移行为与释放机制，这为后续设计定向脱氟策略以及优化资源化路径提供了坚实基础。

2 磷石膏中氟的回收与去除技术

2.1 水洗法

水洗法是一种应用最广泛的物理分离手段，其基本原理是利用水的溶解作用将磷石膏中易溶解的氟化物从固相转移至液相，再通过液固分离去除氟污染组分。该法通常适用于处理表面吸附态和部分结构疏松中弱结合的可迁移氟。

徐思婷等^[9]通过三段式水洗实验表明，在优化固液比、温度和洗涤时间等参数后，水洗脱氟率可超过80%，且对磷杂质同样具有良好的去除效果。基于初步水洗优势，可尝试引入协同吸附剂以增强脱氟效率。罗栋源等^[10]在水洗基础上引入秸秆灰辅助，利用其中的碱性活性成分与多孔结构显著提升协同吸附能力，实现了磷、氟、有机物的联动去除，并有效抑制了洗液中有毒残留物的返析问题。ZHOU等^[11]研究发现，适当提高洗涤温度与多轮反复操作，可增强氟在微晶表面层向外扩散的动力，扩大脱氟范围。

水洗法具备工艺简单、设备易得、前期成本低廉和可规模化应用等优点。由于不需要复杂设备或高能耗条件，水洗法特别适合于大规模工业应用。但其通常只能处理结构松散表层氟，对内部结合态氟无明显作用。因此，水洗法通常被作为其他脱氟手段（化学或热处理）的前处理步骤以降低氟含量。

2.2 碱性固化法

碱性固化法主要通过投加碱性无机材料（如CaO、NaOH等）调节浆体pH，使游离氟与钙离子反应生成难溶CaF₂沉淀，同时增强磷石膏结构致密性，从而减少氟的迁移与再释放风险。其核心机制是利用碱度生成沉淀和结构封存效应，形成具有物理阻隔效果的骨架结构。这一过程有效减少氟向外部环境扩散的可能性。

董万强等^[7]通过添加氧化钙（CaO）中和磷石膏中的游离酸，并与可溶性磷和氟形成稳定的沉淀，显著降低其迁移性。实验表明，在CaO添加量

为3.0%、液固体积质量比为2:1、温度为30℃、反应时间150 min的条件下，可溶磷和可溶氟的固化率分别达到97.3%和98.5%，Ca²⁺在碱性环境下分别与F和PO₄³⁻反应生成CaF₂和CaHPO₄·2H₂O等沉淀，XRD和SEM分析也证实了该过程形成的固化产物具有较高结晶度和稳定性（见图1）。JIN等^[8]表明联合煤灰、炉渣等固废辅材可进一步优化其固化性能与环境适应性。

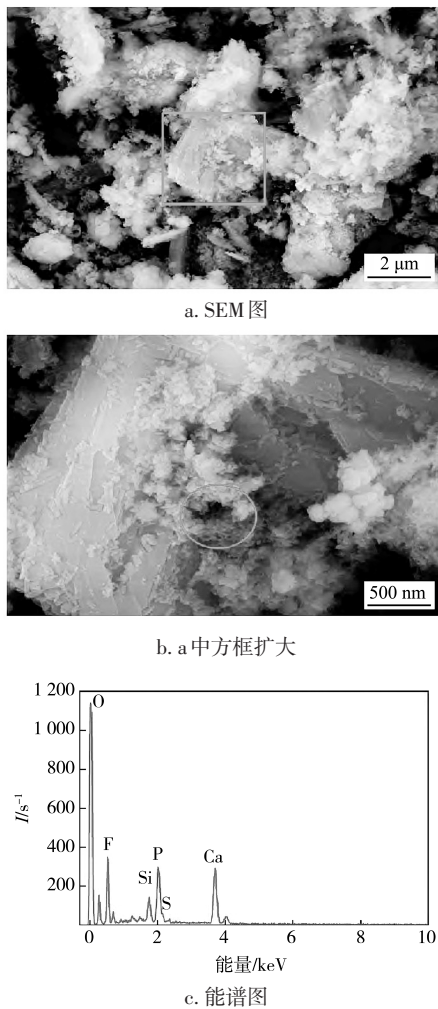


图1 磷石膏水洗-固化产物表征^[7]

Fig. 1 Characterization of phosphogypsum water washing-solidification products

碱性固化法作为一种成熟、易于推广的脱氟处理手段，特别适用于大宗固废的初步处理与资源化利用。然而，其对晶格结合型氟的稳定封存能力仍有限，主要作用集中于可交换态和部分吸附态氟的转化。此外，碱性材料的成本投入、反应后固相体积增加，以及固化产物在后续建材应用中所表现出的体积稳定性、水化反应干扰等问题，均需综合评估。尤其在应用于建材、充填或土地改良等场景

时，物料的保水性与排水性将直接影响其长期环境稳定性与安全性，需结合使用条件进行针对性优化。

2.3 酸浸联合提取技术

酸浸处理针对晶格表面结合态或弱吸附氟组分，是一种以破坏结构—溶解离子—提取资源为路径的化学脱氟方式。其主要机制包括：酸降低pH打破化学键、螯合剂与氟反应形成可溶络合物、表面活性剂降低界面能垒促进迁移。

胡强卫等^[12]采用柠檬酸与表面活性剂复配方案，建立了一种绿色酸浸—乳化协同体系，在pH 3~4下氟脱除率显著提升，同时对磷杂质与其他可溶盐也有良好去除作用，废液处理难度较低。该法不仅可用于预处理，也为氟、磷回收及资源化利用奠定基础。此外，也可以将酸浸与其他温和介质相结合，以实现高效、低成本的协同脱氟。柠檬酸脱除磷石膏中磷、氟杂质机制见图2。AVŞAR等^[13]采用Box-Behnken响应面设计，以海水、w(NaCl) 5%的氯化钠溶液和w(NaCl) 10%的氯化钠溶液为脱氟介质，系统考察了温度、固液比和反应时间对磷石膏中氟去除效率的影响。研究表明，温度与脱氟效率呈显著正相关，并在海水介质下实现了约75%的氟去除，同时数学模型预测值(73.31%)与实验结果(74.99%)高度一致，验证了响应面回归模型的可靠性。该研究为酸浸法与盐溶液预处理或联合其他脱氟技术提供了可行的预工业化方案。ZHOU等^[14]采用质量分数4%的柠檬酸对磷石膏进行预处理，经柠檬酸处理后的磷石膏在后续水泥胶结中表现出更快的水化速率与更低的孔隙率，验证了柠檬酸浸出法在磷石膏脱氟与充填性能提升方面的双重作用，为酸浸法与联合资源提取提供了实践基础。

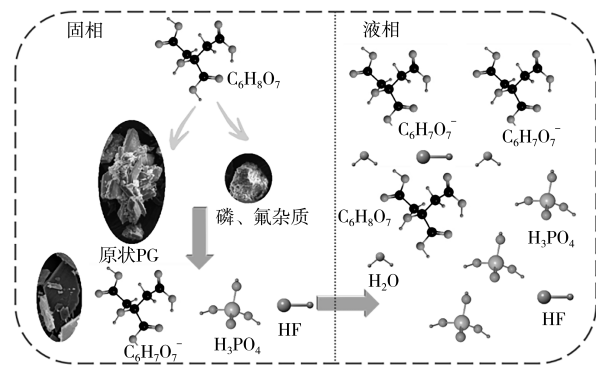


图2 柠檬酸脱除磷石膏中磷、氟杂质机制^[12]

Fig. 2 Mechanism of removal of phosphorus and fluorine from PG by citric acid

酸浸联合化学提取技术在磷石膏脱氟处理方面表现出显著优势。该工艺不仅能有效去除磷石膏中的可溶性及部分结构型氟，还具有工艺条件温和、传质效率高的特点。柠檬酸等有机酸可与氟形成稳定的水溶性络合物，配合合理的洗涤和后处理工艺，能大幅度降低原材料中的氟含量，同时改善其孔隙结构和流动性能，为磷石膏在建材、充填等领域的再利用提供基础。此外，该技术所产生的含氟废酸溶液可进一步通过沉淀或膜分离等方式回收氟资源，推动资源闭环利用。然而，该工艺在实际推广中仍面临挑战。酸液使用需严格控制中和程度，以防残酸对环境产生二次污染，后续处理如吸附或固化环节的配置需与前端工艺相匹配，确保氟彻底去除。同时，酸剂的消耗率及其回收利用效率仍有提升空间，需在系统能效与经济性之间寻求平衡，从而提高其在工程化应用中的可行性与可持续性。

2.4 热处理法

热处理法是针对磷石膏中结构稳定型氟（如CaF₂、H₂SiF₆、氟磷灰石等）的关键处置手段。其核心在于通过高温热解或热还原，将难溶氟转换成易释放或易回收的形式，从而实现高效脱氟。

JIN等^[8]研究表明，在300℃以上温度下热处理可先行释放部分水溶或挥发性氟化物，当温度升高至600℃以上时，释放出的可溶性氟会进一步与CaSO₄反应形成不溶性氟（如CaF₂）；若在800~850℃处理2~3h，系统脱氟率可达90%以上，同时伴随气相HF生成，需配套冷凝回收设施。热处理法虽然能耗较高，但对整体脱氟体系具有补充功能，是铸就闭环流程中的关键补充技术。

热处理法通过热解方式裂解磷石膏中结构稳定

的强键氟化物，脱氟效率可达90%左右。该方法可将氟转化为气相或可冷凝回收的氟化物，有利于资源回收利用；同时无需水参与，简化了后端处理流程。然而，热处理属于高温工艺，能耗高、设备投资大，尤其在处理氟含量高的磷石膏时，对设备的耐高温和耐腐蚀性能要求较高。此外，若缺乏完善的尾气净化系统，高温下释放的HF气体可能导致二次污染。因此，在工业应用中，建议将热处理与低温预处理或吸附法联合使用，以在脱氟效率与经济成本之间实现平衡。

2.5 吸附法

吸附法针对脱余液或弱酸残液中氟的高效富集，将其从溶液中物理或化学吸附分离出来。王潇峰等^[15]利用粉煤灰处理浸出液，实现氟定量脱除且磷未被破坏，产物可用于磷酸氢钙制备。

LIU等^[16]研究表明，采用改性膨润土作为吸附剂可实现对磷石膏中氟离子的有效去除。该材料具有比表面积大、结构稳定、表面带负电等特性，可通过离子交换与静电吸附机制高效捕捉氟离子。实验结果显示，在最佳pH和剂量条件下，吸附率可超过90%，且吸附过程符合Langmuir等温模型和准二级动力学模型，表现出良好的可控性与可再生利用潜力。此外，利用磷石膏或秸秆灰改性的活性炭也表现出了优良吸附性能。罗栋源等^[10]引入秸秆灰与活性炭的组合吸附剂体系，实验数据显示在pH 5~6条件下表现最佳，吸附动力学符合Langmuir模型（见图3）。LIU等^[17]研究表明，稀土元素改性的层状双金属氢氧化物（LDHs）材料具有良好的氟吸附能力，该材料再生性能良好，5次循环后吸附效率仍高于90%，具有

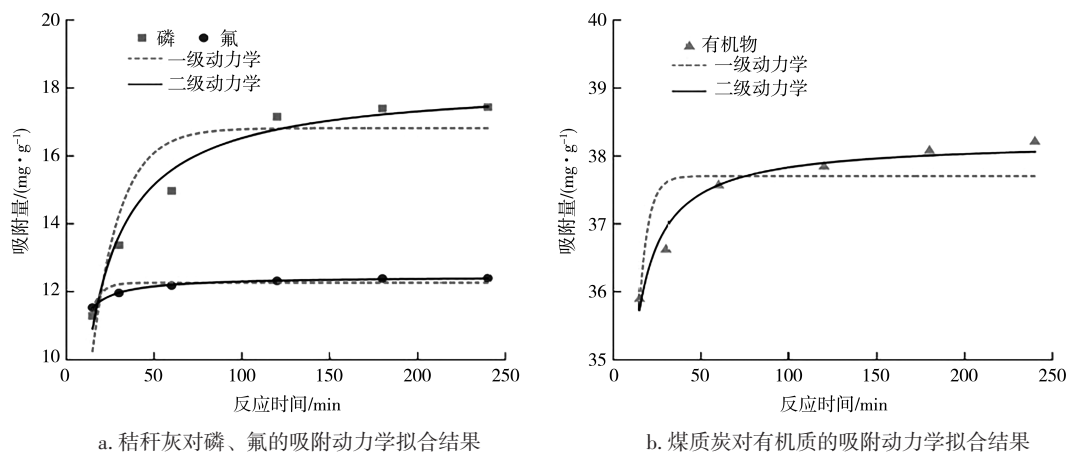


图3 秸秆灰对磷、氟和煤质炭对有机质的吸附动力学拟合结果^[10]

Fig. 3 The fitting results of the adsorption kinetics of phosphorus, fluorine by straw ash, and organic matter by coal charcoal

实际应用潜力。其他材料,如高岭土、赤泥、La-ZFA 吸附剂(镧基沸石型吸附剂)也被用于氟去除。ZHAO 等^[18]使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结合 La-ZFA 的预沉淀-吸附工艺,控制脱氟液氟质量浓度稳定 $< 1 \text{ mg/L}$,处理后氟满足排放要求。TOMAR 等^[19]对碳基材料、金属氧化物、天然矿物、生物质衍生材料以及高分子复合吸附剂进行了对比分析,发现稀土金属改性材料和层状双金属氢氧化物类(LDHs)吸附容量普遍较高,且对氟具有选择性。

吸附法灵活多样,设备简单,能使用低成本废弃物,如磷石膏、尾矿、农业废料,制成吸附剂,实现脱氟与资源化双重目标。且吸附剂可再生,运行成本低,适合工业级预处理或末端处理。然而,该方法对溶液 pH 敏感,竞争阴离子(如 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)会影响吸附效率,且吸附剂饱和后再生处理需考虑二次污染与成本问题。未来需进一步提升吸附剂的容量、稳定性和寿命,以实现长期循环使用。

3 氟回收产物利用及应用性能影响

3.1 回收产物及资源化利用

磷石膏中氟和磷的回收,不仅能降低污染,而且可将二次资源用于高附加值利用路径,获得的产物在多个领域具有应用潜力。

在酸或碱浸出-沉淀-吸附等处理流程中,磷和氟分别以不同形式得以回收。磷常以磷酸钙类沉淀物的形式析出,如羟基磷灰石或磷酸氢钙,这种磷酸盐沉淀结构稳定,易于干燥储运,不易在常规条件下释放杂质,在农业领域可作为饲料级添加剂或磷肥原料使用,具有良好的生物利用率和环境适应性^[20-21]。

氟的回收常依赖吸附或沉淀的方式形成含氟材料,以氟化钙或氟负载的吸附剂为主。这些产物在工业上可用于氟化工原料合成、除氟滤料制备或用于调节土壤氟平衡等方面。部分氟回收材料经活化后具备吸附性或催化性能,可应用于水处理工艺,既实现了副产物资源化,又延伸了产品功能。此外,在一些组合处理工艺中,还会生成由磷石膏与粉煤灰、碱渣等复合形成的固相残渣,具有一定强度和稳定性,可用作路基填料、矿山回填或水泥调配料,充分实现固废的协同利用^[17, 22]。

磷和氟回收产物形态多样、应用场景广泛,若回收过程中合理控制纯度、残杂离子含量及物相结构,再利用的经济效益和环保效益将进一步凸显。

3.2 应用性能影响

氟回收产物进入实际应用阶段,其物理、化学

性能以及环境稳定性是评价其资源化价值的关键指标。以磷石膏为基础的回收材料在建筑、建材等领域应用广泛,不同处理工艺对其性能影响显著。

在建材应用中,氟含量对半水石膏的水化速率、结晶结构及最终强度均有一定影响。经有效脱氟处理后的磷石膏,其转化制得的 α -半水石膏具备较好的致密性和结晶完整性,可满足工业板材或胶结材料的强度需求。若残余氟含量控制不当,可能会导致晶体畸变、孔隙率升高,从而影响强度发展及长期稳定性^[23-24]。

在砂浆与充填材料中,回收产物表现出良好的水化反应性与力学性能。经水洗或化学改性后的磷石膏能够稳定参与胶结反应,提高体系早期强度和抗渗性能^[24]。但若氟残留量偏高,可能会干扰水化产物形成过程,延长凝结时间或降低最终抗压强度。此外,在应用过程中潜在的氟释放风险也需特别关注。部分应用环境,如潮湿、酸性土壤或高温环境,可能激活回收产物中封存的氟,从而引发环境迁移或生物毒性问题。因此,在资源化利用前应开展充分的稳定性测试与模拟释放实验,确保产物在使用周期内不对环境构成二次污染^[14, 24]。

氟回收产物具备良好的再利用潜力,但其应用性能依赖于前期处理工艺的控制水平与后期风险评估机制的完善。通过优化工艺参数、规范使用标准和加强性能验证,可进一步拓展其在绿色建材、环保工程及农业资源中的应用深度。

4 结论

磷石膏中氟的高效回收与资源化利用是实现固废减量化与价值化的重要路径。笔者系统梳理了氟的赋存形式及其环境迁移特性,归纳并评估了包括水洗、碱性固化、酸浸、热处理与吸附在内的主要脱氟技术,明确各工艺在处理不同氟形态方面的适应性与局限性。同时,探讨了氟回收产物在农业、建材与水处理等领域的资源化应用潜力,并指出其性能受前处理方式和残余氟含量影响显著。

尽管目前各类技术在脱氟效率与应用性能方面已取得积极进展,但在实际推广中仍存在能耗高、资源化产物稳定性不足、环境安全性验证不充分等问题。为推动该领域迈向工程化与可持续发展,未来应加强多工艺协同优化、低碳绿色工艺开发,以及回收产物在环境条件下的长期行为监测与风险评估,同时构建覆盖“源头识别-过程控制-末端利用”的闭环体系,提升氟回收的经济性与环境友好性。

[参考文献]

- [1] CUI Y, BAI J D, CHANG I S, et al. A systematic review of phosphogypsum recycling industry based on the survey data in China-applications, drivers, obstacles, and solutions [J]. *Environmental Impact Assessment Review*, 2024, 105: 107405.
- [2] DONG W Q, DENG X Y, CHAI L Q, et al. Leaching Characteristics and Mechanisms of Fluorine and Phosphorus from Phosphogypsum [J]. *Molecules*, 2025, 30(1): 5.
- [3] 甘淳丹, 潘韵连, 刘恒博, 等. 磷石膏和土壤中可溶性氟的浸出特性研究 [J/OL]. *无机盐工业*. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0538>.
- GAN C D, PAN Y L, LIU H B, et al. Leaching characteristics of soluble fluoride in phosphogypsum and soil [J/OL]. *Inorganic Chemicals Industry*. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0538>.
- [4] 何宾宾, 傅英, 张儒学, 等. 湿法磷酸中伴生氟的赋存形态与回收现状及展望 [J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(12): 30-36.
- HE B B, FU Y, ZHANG R X, et al. Present situation and prospect of occurrence and recovery of associated fluorine in WPA [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(12): 30-36.
- [5] 张存康, 严达攀, 徐明成. 湿法磷酸生产中萃取尾气氟资源回收利用 [J]. *磷肥与复肥*, 2024, 39(2): 31-33.
- ZHANG C K, YAN D P, XU M C. Recovery and utilization of fluorine resources from extracted tail gas in WPA production [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2024, 39(2): 31-33.
- [6] 王先桥, 胡祥松, 徐菲, 等. 离子色谱法测定磷石膏中水溶性氟离子和氯离子 [J]. *云南化工*, 2023, 50(8): 69-71.
- WANG X Q, HU X S, XU F, et al. Determination of Water-soluble Fluorine and Chloride Ions in Phosphogypsum by Ion Chromatography [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023, 50(8): 69-71.
- [7] 董万强, 邓祥意, 张秋桐, 等. 氧化钙对磷石膏中可溶磷和可溶氟固化性能的影响 [J]. *武汉工程大学学报*, 2023, 45(6): 620-627.
- DONG W Q, DENG X Y, ZHANG Q T, et al. Effect of Calcium Oxide on Solidification Properties of Soluble Phosphorus and Soluble Fluorine in Phosphogypsum [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2023, 45(6): 620-627.
- [8] JIN H G, WANG Y X, AN X B, et al. A Review of Fluoride Removal from Phosphorous Gypsum: A Quantitative Analysis via a Machine Learning Approach [J]. *Materials*, 2024, 17(14): 3606.
- [9] 徐思婷, 梁处芳, 张瞿天, 等. 磷石膏中可溶磷、可溶氟的水洗脱除研究 [J]. *武汉工程大学学报*, 2025, 47(2): 181-186.
- XU S T, LIANG C F, ZHANG Q T, et al. Removal of soluble phosphorus and fluorine from phosphogypsum by water washing [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2025, 47(2): 181-186.
- [10] 罗栋源, 吴海霞, 杨子杰, 等. 磷石膏水洗液中磷、氟、有机物的去除 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 129-137.
- LUO D Y, WU H X, YANG Z J, et al. Removal of Phosphorus, Fluorine and Organic Matter from Phosphogypsum Washing Solution [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 129-137.
- [11] ZHOU Y N, LI X B, SHI Y, et al. Reuse of phosphogypsum pretreated with water washing as aggregate for cemented backfill [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 16091.
- [12] 胡强卫, 夏举佩. 柠檬酸协同表面活性剂去除磷石膏中磷氟杂质 [J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2025, 40(3): 9-18.
- HU Q W, XIA J P. Citric acid synergizes with surfactants to remove phosphorus and fluorine impurities from phosphogypsum [J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2025, 40(3): 9-18.
- [13] AVSAR C, ERTUNC S. Fluoride removal from phosphogypsum: A study on a pre-industrial scale and its mathematical analysis [J]. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2023, 30(1): 35-46.
- [14] ZHOU Y N, SHI Y, ZHU Q Q. Control of Fluoride Pollution in Cemented Phosphogypsum Backfill by Citric Acid Pretreatment [J]. *Materials*, 2023, 16(19): 6493.
- [15] 王潇峰, 张华丽, 孔欣露, 等. 粉煤灰对高浓度含磷氟废水的脱氟保磷处理 [J]. *非金属矿*, 2023, 46(5): 8-10.
- WANG X F, ZHANG H L, KONG X L, et al. Defluorination and Phosphorus Preservation Treatment of High Concentration Phosphorus Fluoride Wastewater by Fly Ash [J]. *Non-Metallic Mines*, 2023, 46(5): 8-10.
- [16] LIU Y M, ZHANG H, XIAO D Q, et al. Removal of Fluoride from Phosphogypsum Leaching Solution with Phosphate Tailing Based Layered Double Hydroxides: Kinetics and Equilibrium Isotherms [J]. *Minerals*, 2022, 12(7): 858.
- [17] LIU Z, ZHANG J M, MOU R M. Phosphogypsum-Modified Vinasse Shell Biochar as a Novel Low-Cost Material for High-Efficiency Fluoride Removal [J]. *Molecules*, 2023, 28(22): 7617.
- [18] ZHAO M X, LI X D, YU J X, et al. Highly efficient recovery of phosphate and fluoride from phosphogypsum leachate: Selective precipitation and adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 367: 122064.
- [19] TOMAR V, KUMAR D. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media [J]. *Chemistry Central Journal*, 2013, 7(1): 51.
- [20] PILOTTO L, SCALERA F, PICCIRILLO C, et al. Phosphorus Release from Nano-Hydroxyapatite Derived from Biowastes in the Presence of Phosphate-Solubilizing Bacteria: A Soil Column Experiment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2025, 73(7): 3918-3929.
- [21] JURSENE E, MICHAILOVA L, JUREVICIUTE S, et al. Synthesis and Characterization of Calcium Hydroxyapatite from Waste Phosphogypsum [J]. *Materials*, 2025, 18(12): 2869.
- [22] CAO S Q, LI Y B, WU X Y, et al. Efficient recovery of highly pure CaF₂ from fluorine-containing wastewater using an icy lime solution [J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2024, 90(1): 32-44.
- [23] LI X B, ZHANG Q. Hydration Mechanism and Hardening Property of α -Hemihydrate Phosphogypsum [J]. *Minerals*, 2019, 9(12): 733.
- [24] ZHANG Q L, YANG Y K, WANG D L, et al. Assessing Fluoride Impact in Phosphogypsum: Strength and Leaching Behavior of Cemented Paste Backfill [J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(23): 10952.