

# 改性沸石对磷石膏渗滤液进行深脱氨的研究

钱成洋, 段利中, 杨德清, 王 硕

(新洋丰农业科技股份有限公司, 湖北 荆门 448000)

**[摘要]** 磷石膏在堆存过程中经雨水冲刷会形成含氟、磷、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)等污染物的磷石膏渗滤液, 渗滤液如果得不到妥善处理, 会对水资源和土壤造成危害。通过脱氟、脱磷氨、深脱氨、深脱磷、pH回调等工艺对渗滤液进行处理, 在深脱氨阶段用改性沸石代替次氯酸钠, 研究沸石改性条件、pH、改性沸石投加量、反应时间、反应温度对脱氨效果的影响。结果表明, 取脱磷氨滤液( $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为25.94 mg/L) 200 g, 用质量分数32%的液碱溶液调节滤液pH至8.5, 然后投加质量分数7%的氢氧化钠溶液改性的沸石10 g, 在30℃下反应2.0 h, 搅拌转速为200 r/min, 反应完后回调至pH为6.8, 处理后的渗滤液可以达到污水综合排放标准(GB 8978—1996)中一级标准的指标要求。

**[关键词]** 磷石膏渗滤液; 深脱氨; 改性沸石; 反应条件

**[中图分类号]** X781 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566(2025)09-0021-06

## Study on deep deamination of phosphogypsum leachate by modified zeolite

QIAN Chengyang, DUAN Lizhong, YANG Deqing, WANG Shuo

(Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd., Jingmen 448000, China)

**Abstract:** During the storage process, phosphogypsum is washed away by rainwater to form a phosphogypsum leachate containing pollutants such as fluorine, phosphorus and ammonia nitrogen (NH<sub>3</sub>-N). If the leachate is not properly treated, it can cause harm to water resources and soil. The leachate is treated through processes such as defluorination, dephosphorization ammonia, deep deamination, deep dephosphorization and callback of pH. In the deep deamination stage, modified zeolite is used instead of sodium hypochlorite to study the modification conditions of zeolite, the influence of pH, modified zeolite dosage, reaction time and reaction temperature on deamination efficiency. The results show that the pH of 200 g dephosphorization ammonia filtrate with ammonia nitrogen concentration of 25.94 mg/L is adjusted to 8.5 using a 32% mass fraction of liquid alkali, and then 10 g of zeolite modified with a 7% mass fraction of sodium hydroxide solution is added at a reaction temperature of 30 °C and reaction time of 2.0 hours with a stirring speed of 200 r/min. After the reaction is completed, the pH is adjusted back to 6.8. The indexes of treated filtrate meet the requirements in the first level standard in the comprehensive sewage discharge standard (GB 8978—1996).

**Key words:** phosphogypsum leachate; deep deamination; modified zeolite; conditions

磷石膏是湿法磷酸生产过程中副产的酸性副产物, 由于工艺和矿源不同, 磷石膏分为半水石膏、二水石膏、无水石膏<sup>[1]</sup>。随着磷化工行业蓬勃发展, 磷石膏的产生量居高不下。每生产磷酸1 t副产磷石膏5 t左右, 目前全球磷石膏的堆存量超过60亿t, 我国磷石膏的总堆存量为8.7亿t左右, 并且每年新增0.8亿t左右<sup>[2-4]</sup>。目前磷石膏以堆存为主<sup>[5]</sup>, 其大批量综合利用是世界性难题。磷石膏的主要成分是CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $w$ (游离水)为20%~25%, pH为2~4, 呈酸性<sup>[6]</sup>, 此外还含有磷、氟、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)等污染物。磷石膏在内部挤压和雨

水冲刷作用下会形成含有磷、氟、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)等成分酸性渗滤液, 对水资源和土壤环境造成危害<sup>[7-9]</sup>。氮、磷元素的存在会引起水体富营养化, 加速藻类生长, 导致水质恶化<sup>[10-11]</sup>。氟的存在不仅会污染水体、对动植物造成毒害, 而且会危害人体

**[收稿日期]** 2025-04-15

**[作者简介]** 钱成洋(1987-), 男, 山东泰安人, 工程师, 长期从事磷复肥生产技术研究。

**[通信作者]** 段利中(1985-), 男, 湖北监利人, 工程师, 新洋丰农业科技股份有限公司精细化工研究所所长, 研究方向为: 磷酸净化、精细磷化工、氟化工等领域。

**[基金项目]** 荆门市2023年度“JD”技术攻关工程项目

健康, 摄入过量的氟离子会抑制人体中一些正常酶促反应的进行, 干扰人体的钙磷代谢<sup>[12-17]</sup>。

沸石是一种由硅氧四面体和铝氧四面体组成骨架结构的多孔、含水硅铝酸盐矿物<sup>[18-20]</sup>。每个硅氧四面体通过顶点的氧原子互相连接, 形成众多的孔道。在铝氧四面体中, 正三价的铝原子和负二价的氧原子结合, 电荷不平衡, 会使整个铝氧四面体带负电。过剩的负电荷会吸引带正电荷的金属阳离子(如 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等)来中和电荷。这些阳离子和硅铝酸盐骨架的结合力较弱, 具有很大的流动性, 极易与水溶液中其他阳离子发生交换作用且不破坏沸石结构。因而沸石具有较强的吸附功能和离子交换性能<sup>[21-23]</sup>。沸石孔径在0.3~1.0 nm, 大于该孔径的分子和离子将不能进入沸石内部被截留在外, 而 $NH_4^+$ 的半径为0.286 nm, 很容易进入沸石孔道内部进行离子交换, 因而沸石对氨氮有选择吸附能力<sup>[24-26]</sup>。沸石是一种廉价易得的非金属矿物, 国外从20世纪70年代就开始利用沸石除去一般废水中的氨氮, 在日本、美国等地都有相关实例, 国内目前研究的较少, 有也是对一般城市污水中的氨氮进行处理<sup>[27]</sup>, 由于普通人造沸石或天然沸石对水中氨氮的脱除效果不佳, 往往需要对其进行改性, 提高沸石的吸附性能<sup>[28-29]</sup>, 目前还没有利用改性沸石对磷石膏渗滤液进行处理的报道。

笔者通过脱氟、脱磷氨、深脱氨、深脱磷、回调等工艺对磷石膏渗滤液进行处理, 在深脱氨阶段用改性沸石代替次氯酸钠, 研究了沸石改性条件、pH、改性沸石投加量、反应时间、反应温度对深度脱氨氮的影响。在最佳条件下对渗滤液进行处理, 最终渗滤液中氟、磷和氨氮的含量可以达到污水综合排放标准<sup>[30]</sup>(GB 8978—1996)中一级标准的指标要求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料、试剂和仪器

原料: 来自某地的磷石膏渗滤液, 主要杂质成分及pH见表1。

表1 磷石膏渗滤液主要杂质成分及pH

Table 1 Main impurity components and pH of phosphogypsum leachate

pH	$\rho(F^-)/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho(NH_3-N)/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho(P)/(mg \cdot L^{-1})$
3.07	63	235	3 330

试剂: 碘化汞(分析纯(AR级))、碘化钾(AR级)、硫酸(AR级)、氢氧化钠(AR级)、氢

氧化钙(AR级)、酒石酸钾钠(AR级)、过硫酸钾(AR级)、氯化铵(GR级)、氯化镁( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , AR级)、沸石(粒径 $\leq 0.048$  mm (300目), 分子式 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ )等。

仪器: Optima 8000型ICP-OES, 美国珀金埃尔默股份有限公司; PF-201型氟离子电极、232-01型饱和甘汞电极、PHS-3C型电位计, 上海仪电科学仪器股份有限公司; BSA224S型电子天平, 德国赛多利斯公司; SHZ-D(Ⅲ)型循环水式多用真空泵, 郑州世联良工仪器设备有限公司; HH.S21-4型恒温水浴锅, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; 101-1ES型电热鼓风干燥箱, 北京永光明医疗仪器有限公司; LC-ES-60SH型悬臂式电动搅拌器, 上海力辰邦西仪器有限公司; SHA-C型恒温振荡器, 常州国华电器有限公司。

### 1.2 氨氮的测定(纳氏试剂分光光度法)

取50 mL试样于50 mL比色管中, 加1 mL酒石酸钾钠溶液, 摇匀, 再加入纳氏试剂1.5 mL摇匀。放置10 min后, 在波长420 nm下, 用光程20 mm比色皿, 以水作参比, 用分光光度计测定试样的吸光度<sup>[31]</sup>。

同时用50 mL水代替试样, 进行空白实验。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 沸石改性

分别称取沸石200 g投入装有质量分数为3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%的氢氧化钠溶液的500 mL锥形瓶中, 然后置于恒温振荡器的水浴中以搅拌转速180 r/min进行振荡, 水浴温度设置为40 ℃, 振荡6 h后抽滤, 用纯水将沸石洗涤至中性, 置于105 ℃的烘箱中烘干2 h, 用火钳取出, 置于干燥器中冷却至室温, 密封保存。

#### 1.3.2 脱氟和脱磷氨

取5 000 g磷石膏渗滤液于5 000 mL烧杯中, 测其pH为3.07, 取23 g氢氧化钙于500 mL烧杯中, 并从5 000 g渗滤液中取出一部分溶解氢氧化钙, 配成石灰乳, 边搅拌边向渗滤液中加入石灰乳, 搅拌器的转速为450 r/min, 加完石灰乳后在室温下继续搅拌反应1 h, 反应结束后测得pH为6.14, 将反应后渗滤液抽滤, 得到脱氟滤液, 备用。

取4 000 g脱氟后的滤液于5 000 mL烧杯中搅拌, 搅拌器的转速为450 r/min, 加入氯化镁0.1 g, 加入质量分数32%的NaOH溶液20.20 g, 另取4.8 g氢氧化钙配制成石灰乳边搅拌边缓缓加入滤液中,

室温下搅拌反应1 h, 反应结束后pH为8.06, 抽滤, 经检测滤液中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为25.94 mg/L,  $\rho(\text{P})$ 为24.56 mg/L,  $\rho(\text{F}^-)$ 为5.06 mg/L, 需要进一步进行深脱氨和深脱磷处理。

### 1.3.3 深脱氨

向脱磷氨滤液中加入一定量的改性沸石, 通过添加32%的NaOH溶液调节pH, 在一定温度下反应, 边加边搅拌, 搅拌转速为200 r/min, 反应完后抽滤得到深脱氨后的滤液。

重点对深脱氨阶段进行研究, 探究沸石改性条件、pH、改性沸石投加量、反应时间、反应温度等条件对脱磷氨滤液深脱氨氮效果的影响, 找到改性沸石深脱氨的最佳反应条件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沸石改性条件的影响

取脱磷氨滤液200 g (原滤液中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为25.94 mg/L, pH为8.06, 下同), 分别投加8 g按照1.3.1节制备的改性沸石, 在常温25 °C下反应2.0 h, 搅拌转速为200 r/min, 不同浓度氢氧化钠改性的沸石对脱磷氨滤液中氨氮的影响见图1。

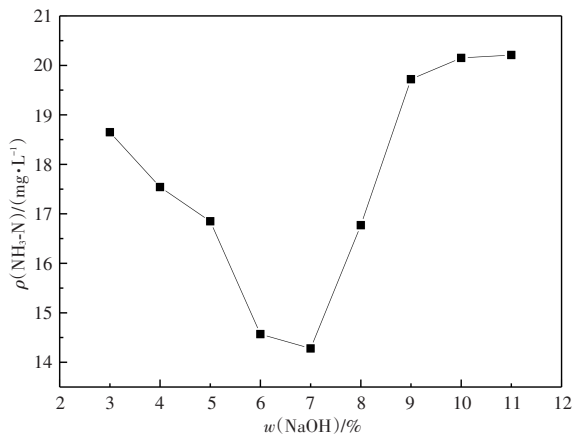


图1 不同浓度氢氧化钠改性沸石对脱磷氨滤液中氨氮的影响  
Fig. 1 The effect of zeolite modified with different concentrations of sodium hydroxide on ammonia nitrogen in filtrate

由图1可知, 当用来改性沸石的氢氧化钠溶液浓度升高时, 脱磷氨滤液中的氨氮有明显下降趋势, 氢氧化钠质量分数从3%增加到7%时, 滤液中 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 从18.65 mg/L下降到14.28 mg/L。因为氢氧化钠溶液处理沸石时, 可以与孔道中未定型的硅反应, 降低沸石硅铝比, 提高与硅铝比相关的离子交换性能, 因为沸石的铝氧四面体带负电可以吸附碱液中的 $\text{Na}^+$ , 同时 $\text{Na}^+$ 也可以置换沸石中结合力比较弱的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等其他阳离子, 让其成为离子交

换能力较强的Na型沸石<sup>[32]</sup>。当氢氧化钠质量分数从7%增加到11%时, 滤液中的氨氮含量不降反升, 说明氢氧化钠的浓度过高会破坏沸石的硅氧四面体结构, 导致沸石的吸附位点被破坏, 同时碱液浓度过高也会破坏沸石中孔道结构, 导致孔道变大, 微孔吸附的色散力随着距离增加而急剧下降, 很大程度上降低了对氨氮的吸附能力。因此, 确定改性沸石的最佳氢氧化钠质量分数为7%。

### 2.2 pH的影响

取脱磷氨滤液200 g, 用质量分数32%的NaOH溶液或质量分数1%的硫酸调节滤液pH, 然后投加质量分数7%的氢氧化钠溶液改性的沸石8 g, 在常温(25 °C)下反应2.0 h, 搅拌转速为200 r/min, 不同pH对滤液中氨氮的影响见图2。

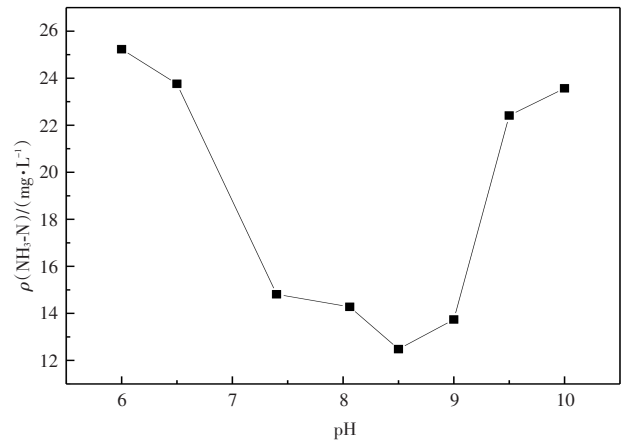


图2 不同pH对滤液中氨氮的影响

Fig. 2 The effect of pH on ammonia nitrogen in filtrate

由图2可知, 当脱磷氨滤液的pH上升时, 滤液中的氨氮先明显下降, 当pH在7.4~9.0时, 滤液中的氨氮下降缓慢, 氨氮处于较低水平, 当pH为8.5时, 滤液中的氨氮达到最低, 为12.48 mg/L, 当pH超过8.5后, 滤液中的氨氮又随着pH增大升高。pH为6时, 滤液中的 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为25.23 mg/L, 与原脱磷氨滤液中氨氮含量差不多, 变化不大。因为当pH较低, 滤液呈酸性时, 滤液中有大量 $\text{H}^+$ 存在,  $\text{H}^+$ 直径为 $1.6\times 10^{-6}\sim 1.7\times 10^{-6}$  nm,  $\text{NH}_4^+$ 直径为0.286 nm,  $\text{H}^+$ 直径远小于 $\text{NH}_4^+$ 直径,  $\text{H}^+$ 更容易进入沸石孔道与沸石上的金属阳离子发生交换<sup>[33]</sup>, 导致 $\text{NH}_4^+$ 不能被吸附, 氨氮除去效果差, 滤液中氨氮含量高。当pH为7.4~9.0时, 滤液中的 $\text{H}^+$ 少,  $\text{NH}_4^+$ 能够顺利进入沸石孔道被吸附, 同时, pH较高时, 溶液呈碱性, 溶液中的 $\text{OH}^-$ 跟 $\text{NH}_4^+$ 结合, 生成氨气逸出, 有利于滤液中氨氮的下降。但是, 当pH超过9.5后, 碱液会跟沸石中的硅氧化物反应,

破坏沸石孔道结构，氨氮吸附效果会变差，滤液中的氨氮升高。另外，过高的pH值会在回调阶段浪费较多的酸，使滤液中的盐含量增加，增加成本，不利于工业生产。因此，确定改性沸石处理脱磷氨滤液最佳的pH为8.5。

### 2.3 改性沸石投加量的影响

取脱磷氨滤液 200 g，用质量分数 32% 的 NaOH 溶液调节滤液 pH 至 8.5，然后投加质量分数 7% 的氢氧化钠溶液改性的沸石，在常温（25 ℃）下反应 2.0 h，搅拌转速为 200 r/min，不同改性沸石投加量对滤液中氨氮的影响见图 3。

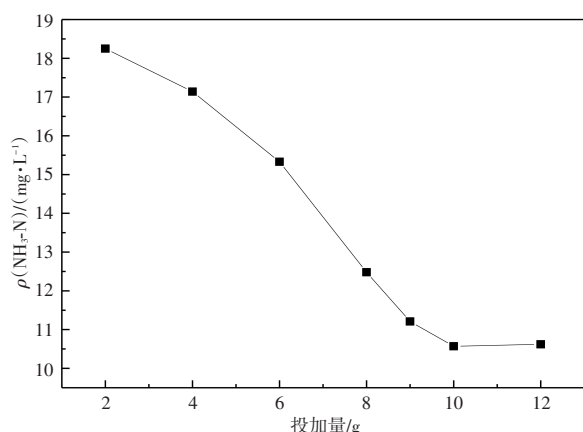


图3 改性沸石投加量对滤液中氨氮的影响

Fig. 3 The effect of modified zeolite dosage on ammonia nitrogen in filtrate

由图 3 可知，随着改性沸石投加量增加，脱磷氨滤液中的氨氮先下降后趋于稳定。当改性沸石投加量为 10 g 时，滤液中的  $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$  最低，为 10.57 mg/L，改性沸石投加量超过 10 g 后，滤液中的氨氮含量变化不大。因为随着滤液中沸石投加量增大，可以吸附氨氮的孔道增多，滤液中的  $\text{NH}_4^+$  进入沸石孔道发生离子交换，被充分吸附，滤液中的氨氮含量下降，然而当滤液中的氨氮被吸附完全，达到吸附平衡后，进一步增加沸石的投加量，滤液中的氨氮含量变化不大，趋于稳定。因此，确定改性沸石最佳投加量为 10 g。

### 2.4 反应时间的影响

取脱磷氨滤液 200 g，pH 为 8.06，用质量分数 32% 的 NaOH 溶液调节滤液 pH 至 8.5，然后投加质量分数 7% 的氢氧化钠溶液改性的沸石 10 g，在常温（25 ℃）下反应，搅拌转速为 200 r/min，不同反应时间对滤液中氨氮的影响见图 4。

由图 4 可知，当反应时间从 0.5 h 延长到 2.0 h，随着反应时间延长，脱磷氨滤液中  $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$  从

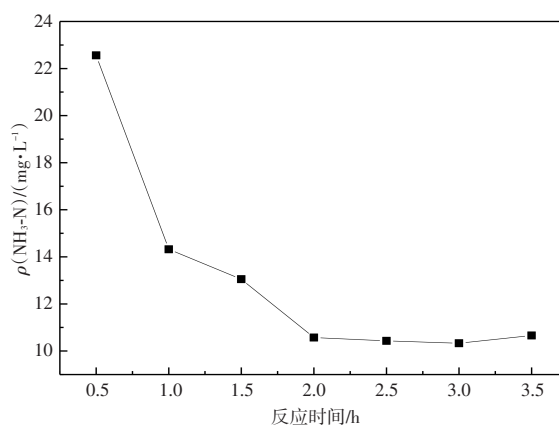


图4 反应时间对滤液中氨氮的影响

Fig. 4 The effect of reaction time on ammonia nitrogen in filtrate

22.56 mg/L 下降到 10.57 mg/L，当反应时间超过 2.0 h 后，继续延长反应时间，滤液中氨氮含量趋于稳定。说明适当延长反应时间，有利于  $\text{NH}_4^+$  进入沸石内部与金属离子交换，并且存在一个平衡点，呈现“快速吸附，缓慢平衡”的规律。达到平衡点后，再延长反应时间，氨氮的吸附不明显。因此，综合考虑反应效率和经济效益，确定最佳的反应时间为 2.0 h。

### 2.5 反应温度的影响

取脱磷氨滤液 200 g，用质量分数 32% 的 NaOH 溶液调节滤液 pH 至 8.5，然后投加质量分数 7% 的氢氧化钠溶液改性的沸石 10 g，在一定温度下反应 2.0 h，搅拌转速为 200 r/min，不同反应温度对滤液中氨氮的影响见图 5。

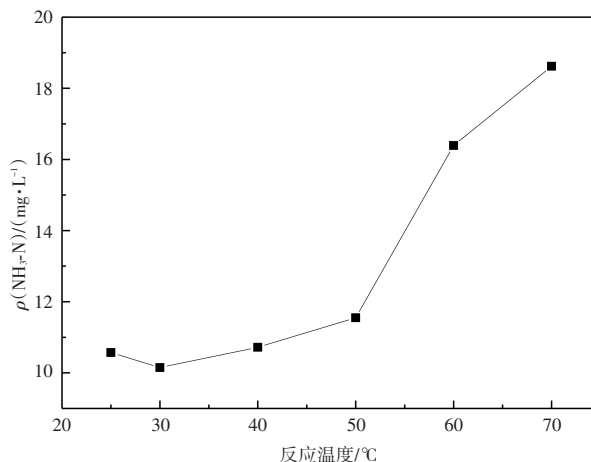


图5 反应温度对滤液中氨氮的影响

Fig. 5 The effect of reaction temperature on ammonia nitrogen in filtrate

由图 5 可知，当反应温度从 25 ℃ 升高到 70 ℃ 时，脱磷氨滤液中的氨氮会出现先缓慢下降再明显

升高的趋势,当温度为30℃时,滤液中的氨氮含量出现最小值, $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 为10.15 mg/L,当温度超过30℃后,滤液中的氨氮含量不降反升。由阿伦尼乌斯方程可知,适当升高温度可以提高离子的活化能<sup>[34]</sup>,促进 $\text{NH}_4^+$ 进入沸石内部,提高与吸附点位上金属离子交换的频次,可以降低滤液中氨氮含量,由于吸附是放热反应,温度过高不利于吸附,甚至可能导致 $\text{NH}_4^+$ 从沸石上脱附,造成滤液中氨氮含量升高。因此,确定最佳的反应温度为30℃。

### 2.6 最佳条件下的实验

取脱磷氨滤液200 g,用质量分数32%的氢氧化钠溶液调节滤液pH至8.5,然后投加质量分数7%的氢氧化钠溶液改性的沸石10 g,反应温度30℃,反应2.0 h,搅拌转速为200 r/min,反应完后用质量分数1%的硫酸回调至pH为6.8,脱磷氨滤液处理后检测结果见表2。

表2 滤液检测结果与污水综合排放标准对比

Table 2 Comparison between filtrate detection results and comprehensive sewage discharge standards

项目	pH	$\rho(\text{F}^-)/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{P})/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
GB 8978—1996 一级标准	6~9	≤10	≤15	≤0.5
回调滤液	6.8	4.29	10.15	0.27

由表2可知,磷石膏渗滤液经过脱氟、脱磷氨处理后得到的滤液经过改性沸石在最佳条件下处理后,得到的滤液中氟、氨氮和总磷质量浓度均低于GB 8978—1996中一级标准指标要求。

### 3 结论

(1) 碱液改性沸石的浓度不宜过高,过高的碱液浓度会破坏沸石内部孔道结构,影响吸附效率,导致氨氮脱除效果不佳。用氢氧化钠溶液改性沸石的最佳质量分数为7%,脱磷氨滤液经7%的氢氧化钠溶液改性沸石处理后, $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 从25.94 mg/L下降到14.28 mg/L,氨氮的脱除率为44.94%。

(2) 脱磷氨滤液中的氨氮经改性沸石处理后脱除的最佳条件为:pH 8.5,200 g脱磷氨滤液投加改性沸石为10 g(投加比例5%),反应时间为2.0 h,反应温度为30℃。

(3) 磷石膏渗滤液经过脱氟、脱磷氨等工序处理后,脱磷氨滤液经过改性沸石在最佳的条件下处理,用1%的硫酸回调pH至6.8,不仅氨氮含量下降,氟含量和总磷含量也下降,最终的滤液中氨

氮、氟和总磷含量均达到污水综合排放标准中一级标准指标要求。说明沸石不仅可以降低磷石膏渗滤液中的氨氮含量,也可以降低氟和磷的含量。

(4) 用改性沸石代替传统的次氯酸钠深度脱氨氮,可以减少有毒气体氯气的释放,因为沸石可以用碱液或盐进行再生重复使用<sup>[26, 35]</sup>,也可以降低磷石膏渗滤液的处置成本。

### [参考文献]

- [1] 王虹茜. 磷石膏渗滤液中磷氟的同步去除工艺及机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2023.  
WANG H Q. Simultaneous removal process and mechanism of phosphate and fluoride from phosphogypsum leachate [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2023.
- [2] 邓华, 侯硕旻, 李中军, 等. 磷石膏综合利用现状及展望[J]. 无机盐工业, 2024, 56(1): 1-8.  
DENG H, HOU S M, LI Z J, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(1): 1-8.
- [3] 黄洁, 黎晟沅, 杨晶媛, 等. 云南省磷石膏综合利用现状及对策建议[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(2):12-16.  
HUANG J, LI S Y, YANG J Y, et al. Present situation and countermeasures of comprehensive utilization of phosphogypsum in Yunnan province [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(2):12-16.
- [4] 崔荣政, 王臣, 修学峰. 2023年我国磷石膏综合利用情况及产业发展现状分析[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(11): 1-6.  
CUI R Z, WANG C, XIU X F. Analysis of comprehensive utilization and industrial development status of phosphogypsum in China in 2023 [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(11): 1-6.
- [5] 叶学东. 2019年我国磷石膏利用现状及形势分析[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(7):1-3.  
YE X D. Status and situation analysis of phosphogypsum utilization in China in 2019 [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(7):1-3.
- [6] 谷守玉, 苗俊艳, 侯翠红, 等. 磷石膏综合利用途径及关键共性技术创新研究建议[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3):115-120.  
GU S Y, MIAO J Y, HOU C H, et al. Comprehensive utilization of phosphogypsum and research suggestions on key common technology innovation [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(3):115-120.
- [7] 陈宇琦, 邵登科, 韩飞扬, 等. 磷石膏堆场渗滤液的分级结晶与磷回收研究[J]. 环境工程, 2024, 42(4): 119-124.  
CHEN Y Q, SHAO D K, HAN F Y, et al. Graded crystallization and phosphorus recovery by form of struvite from phosphogypsum leachate [J]. Environmental Engineering, 2024, 42(4): 119-124.
- [8] 秦延文, 马迎群, 王丽婧, 等. 长江流域总磷污染: 分布特征·来源解析·控制对策[J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 9-14.  
QIN Y W, MA Y Q, WANG L J, et al. Pollution of the total

- phosphorus in the yangtze river basin: Distribution characteristics, source and control strategy [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1): 9–14.
- [9] ZENG L L, BIAN X, ZHAO L, et al. Effect of phosphogypsum on physiochemical and mechanical behaviour of cement stabilized dredged soil from Fuzhou, China [J]. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 2021, 25: 195–205.
- [10] 王秀秀. 磷石膏渗滤液除磷研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.  
WANG X X. Study on Phosphorus Removal from Phosphogypsum Leachate[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [11] LI G L, GAO S, ZHANG G S, et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron (III) binary oxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 235(5): 124–131.
- [12] TAN H B, DONG F Q, BIAN L, et al. Preparation of anhydrous calcium sulfate whiskers from phosphogypsum in H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> autoclave-free hydrothermal system [J]. *Materials Transactions*, 2017, 58(8): 1111–1117.
- [13] TAN H, DONG F. Morphological regulation of calcium sulfate hemihydrate from phosphogypsum [J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2017, 48(11): 1191–1196.
- [14] SAMAL S, SAHOO S, MISHRA C S K. Morpho-histological and enzymatic alterations in earthworms *drawida willsi* and *Lampito mauritii* exposed to urea, phosphogypsum and paper mill sludge [J]. *Chemistry and Ecology*, 2017, 33(8): 762–776.
- [15] BOUAZIZ D, CHARFEDDINE S, JBIR R, et al. Effects of phosphogypsum on the growth of potato plants overexpressing the StDREB1 transcription factor [J]. *Plant Cell, Tissue & Organ Culture*, 2017, 130(1): 197–207.
- [16] 段利中. 有机溶剂萃取精制磷酸中氟含量的测定研究[J]. *肥料与健康*, 2024, 51(4): 67–70.  
DUAN L Z. Determination of fluorine content in refined phosphoric acid produced by organic solvent extraction [J]. *Fertilizer & Health*, 2024, 51(4): 67–70.
- [17] 邓国平, 伍勇, 段利中, 等. 含氟废液资源化制备氟化钠的工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(6): 133–138.  
DENG G P, WU Y, DUAN L Z, et al. Research on process of preparing sodium fluoride from waste liquid containing fluorine as resource [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(6): 133–138.
- [18] 岳秀萍, 员建. 水处理滤料与填料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 57–63.  
YUE X P, YUAN J. *Water Treatment Filter Materials and Fillers* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 57–63.
- [19] 张家利, 张翠玲, 党瑞. 沸石在废水处理中的应用研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(3): 75–79.  
ZHANG J L, ZHANG C L, DANG R. Research progress of zeolite in wastewater treatment [J]. *Environmental Science and Management*, 2013, 38(3): 75–79.
- [20] 辛云岭, 李政一, 郑志斌. 废水处理中沸石的应用研究进展[J]. *北京工商大学学报(自然科学版)*, 2005, 23(3): 13–16.  
XIN Y L, LI Z Y, ZHENG Z B. Application of natural zeolite in wastewater treatment [J]. *Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2005, 23(3): 13–16.
- [21] 张昕, 塔娜. 沸石在污水处理中的应用研究进展[J]. *工业水处理*, 2011, 31(7): 13–17.  
ZHANG X, TA N. Research progress in the application of zeolite to wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(7): 13–17.
- [22] 陈彬, 吴志超. 沸石在水处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2006, 26(8): 9–13.  
CHEN B, WU Z C. Application of zeolite to wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(8): 9–13.
- [23] 杨臻, 李培启. 改性沸石在废水处理中的应用分析[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(6): 49–51.  
YANG Z, LI P Q. Application analysis of modified zeolite in wastewater treatment [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2018, 36(6): 49–51.
- [24] 丁晔, 张立娟, 侯景树, 等. 沸石在氨氮废水处理中的应用及研究进展[J]. *工业水处理*, 2009, 29(6): 5–9.  
DING Y, ZHANG L J, HOU J S, et al. Application of zeolite to the removal of ammonia from wastewater and its research progress [J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(6): 5–9.
- [25] 尚会建, 周艳丽, 赵彦, 等. 沸石在氨氮废水处理中的应用进展[J]. *现代化工*, 2013, 33(1): 26–29.  
SHANG H J, ZHOU Y L, ZHAO Y, et al. Application progress of zeolite in removal of ammonia from wastewater [J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 33(1): 26–29.
- [26] 曹建劲. 沸石活化及其在水处理中的应用研究[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(12): 169–170.  
CAO J J. Research on zeolite activation and its application in water treatment [J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(12): 169–170.
- [27] 安红梅, 吴立波, 岳尚超, 等. 斜发沸石对城市污水处理厂二级出水中氨氮的处理效果研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(5): 1111–1115.  
AN H M, WU L B, YUE S C, et al. Experimental study on removal of ammonia nitrogen in secondary effluent by clinoptilolite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(5): 1111–1115.
- [28] 盘贤豪. 天然及改性沸石吸附水中氨氮的实验研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2020.  
PAN X H. Experimental study on adsorption of ammonia nitrogen in water by natural and modified zeolite [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2020.
- [29] 张燕, 吕宪俊, 曹晓强, 等. NaCl 改性人造沸石去除废水中氨氮的性能及其影响因素[J]. *生态与农村环境学报*, 2013, 29(4): 507–511.  
ZHANG Y, LV X J, CAO X Q, et al. Performance of NaCl-modified artificial zeolite in removing ammonia nitrogen from wastewater and its influencing factors [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2013, 29(4): 507–511.
- [30] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [31] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [32] 佟小微, 朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(4): 635–638.