

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.04.002

卢维宏, 王要芳, 刘娟, 等. 磷石膏无害化改性及其在农田土壤改良中的应用研究进展. 土壤, 2023, 55(4): 699–707.

磷石膏无害化改性及其在农田土壤改良中的应用研究进展^①

卢维宏^{1,2}, 王要芳³, 刘娟^{2,4}, 任利娟^{2,4}, 张乃明^{2,4*}

(1 宿州学院环境与测绘工程学院, 安徽宿州 234000; 2 云南省土壤培肥与污染修复工程研究中心, 昆明 650201; 3 宿州学院生物与食品工程学院, 安徽宿州 234000; 4 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201)

摘要: 工业废弃物资源化利用是全球关注的热点问题, 磷石膏(Phosphogypsum, PG)无害化改性及在土壤改良中的资源化应用是缓解磷化工产业废弃物大量堆积问题的重要途径之一。本文首先回顾了磷石膏在农田土壤改良中调控酸性及受污染土壤、补充土壤养分及提高氮素利用效率、缓解连作障碍和促进作物生长、降低农田温室气体碳排放等方面的应用和效果, 并总结了存在的环境风险。进而, 从物理、化学、生物及其他技术方面系统探讨了磷石膏在农业资源化应用过程中需进行的无害化改性措施, 阐明了改性磷石膏的主要作用机理(阴离子吸附、调控 pH、增效缓释、调控根区微生物环境等)。最后, 提出了无害化改性磷石膏在农业资源化利用过程中尚待解决的科学问题及研究方向, 以期为我国磷石膏资源化利用研究及磷化工产业的可持续发展提供科学依据。

关键词: 磷石膏改性; 资源化利用; 农田; 土壤改良

中图分类号: S158.5 **文献标志码:** A

Phosphogypsum (PG) Harmless Modification and Its Application in Farmland Soil Improvement: A Review

LU Weihong^{1,2}, WANG Yaofang³, LIU Juan^{2,4}, REN Lijuan^{2,4}, ZHANG Naiming^{2,4*}

(1 School of Environment and Surveying Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China; 2 Yunnan Soil Fertility and Pollution Restoration Engineering Research Center, Kunming 650201, China; 3 School of Biological and Food Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China; 4 College of Resource and Environmental Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: The resource utilization of industrial waste is a hot issue in the world. The harmless modification of phosphogypsum (PG) and its application in soil improvement is one of the key measures to alleviate the massive accumulation of wastes in phosphorus chemical industry. This paper first reviewed the effects of PG use in agricultural soil improvement, such as in regulating acid and contaminated soil, supplementing soil nutrients and improving nitrogen use efficiency, alleviating continuous cropping obstacles, promoting crop growth, reducing greenhouse gas carbon emissions, and environmental risks in the long-term direct return process. The harmless modification technology of PG in the process of agricultural utilization was systematically overviewed from the aspects of physical, chemical, biological and other technologies, and the main function mechanisms of modified PG were further expounded (anion adsorption, pH regulation, increasing efficiency and slow release, regulation of microbial environment in root zone). Finally, the scientific problems to be solved in the process of agricultural utilization of harmless modified PG were summarized to provide rational basis for future research of PG and sustainable development of phosphorus chemical industry in our country.

Key words: Phosphogypsum (PG) modification; Resource utilization; Farmland; Soil improvement

磷石膏(Phosphogypsum, PG)是湿法生产磷酸及磷肥过程中产生的主要副产品(每生产 1.0 t 磷酸可副产约 4.5 ~ 5.0 t 磷石膏), 也是化工产业排放量最

大的固体废弃物之一^[1], 主要成分为二水硫酸钙(CaSO₄·2H₂O), 并含有少量的游离酸、磷酸盐、氟化物、有机质及中微量元素等^[2]。统计显示, 目前全球

①基金项目: 博士科研启动基金项目(2021BSK047)和云南省重大科技专项计划项目(202002AE32005)资助。

* 通讯作者(zhangnaiming@sina.com)

作者简介: 卢维宏(1984—), 男, 山西运城人, 博士, 高级农艺师, 主要从事农田土壤质量退化与修复技术研究。E-mail: luweihong_002@163.com

磷石膏堆存量已超过 60 亿 t, 且每年仍以 2 亿 t 左右的速率继续增长, 而磷石膏综合利用率仅为 25% 左右, 除日本、比利时等少数资源匮乏国家对磷石膏的综合利用率超过 90% 外, 其余大部分仍以堆存为主^[3]。中国是世界上最大的磷肥生产国, 也是第一大磷石膏副产国^[4], 特别是在云南、贵州、四川、湖北等地更为集中, 2018 年磷石膏综合产出量高达 7 800 万 t, 未利用率超过了 80%^[5], 累积堆存量超过了 8.3 亿 t。这些磷石膏的大量堆存不仅占用了土地面积, 而且对水、土壤、大气、生物环境造成一定的破坏, 加重了堆存地周围的环境负荷, 长期累积还可通过食物链对人和动物健康造成潜在风险, 严重制约着磷矿资源的可持续利用^[6-7]。因此, 寻求磷石膏的综合安全利用途径和技术就显得非常重要。

磷石膏的综合利用是世界性难题。现阶段, 部分磷石膏经无害化处理后主要通过工业、农业两个主要途径来实现资源化利用。其中, 工业途径有水泥缓凝剂、建材产品(石膏板、石膏砖、石膏砌块、石膏粉等)、制备硫酸联产水泥以及充填矿坑、筑路等^[3]; 农业生产过程中的综合利用方式主要涉及土壤改良剂^[8]和肥料相关产品^[9], 特别是关于磷石膏无害化处理后应用于盐碱地^[10-13]、黄绵土^[14]、酸性红壤^[15-16]等土壤改良方面的研究报道较多。然而, 磷石膏在农业资源化利用的过程中也存在着重金属(如 Cd、Pb、As)^[6-7]累积及氟(F)超标等环境风险。因此, 在总结国内外关于磷石膏无害化改性技术及资源化应用案例的基础上, 深入挖掘磷石膏无害化处理的技术要点及内在原理显得尤为重要。改性磷石膏是应用不同的物理、化学、生物等技术去除磷石膏中的有害组分, 或改变磷石膏内容物结构特性, 从而降低磷石膏本身有害物质含量或生物有效性, 最终达到可资源化利用的目的, 如脱酸改性处理、加入 Ca(OH)₂ 进行改性、高温改性等。本文回顾了近 40 a 来我国磷石膏农业资源化的应用过程, 阐述了其现状和存在的主要问题, 分析了磷石膏无害化改性的主要技术途径和作用机理, 并就磷石膏改性后在农业资源化中应用的进一步研究提出了科学问题及未来重点研究方向, 以期促进我国磷石膏无害化改性和资源化利用进程。

1 磷石膏在农田土壤调控中的应用及存在的环境风险

1.1 磷石膏在农田土壤调控中的应用现状

1.1.1 酸性及受污染土壤改良 土壤质量调控与改良是酸化土壤和受污染土壤安全利用的重要途径。

研究表明, 在酸性红壤上施用磷石膏, 可发生 Ca、Al 代换效应^[17], 降低土壤中代换性 Al 含量和土壤 Al 饱和度, 增加土壤 Ca 的浓度和活度, 在一定程度上可提高土壤交换性盐基总量, 促进土壤 pH 由酸性向微酸性转变^[18]。在受菱镁矿煅烧粉尘污染的农田土壤中, 过量的氧化镁和碳酸镁沉降导致土壤表层形成致密结皮组织(其主要成分为 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O) 而引发严重的土壤质量退化, 通过施用磷石膏, 可有效调控土壤中有效 Ca 含量, 降低水溶性 Mg²⁺/Ca²⁺, 缓解土壤中过量 Mg 的毒害效应; 同时也降低了土壤 pH, 提高了土壤 P 的生物有效性^[19]。特别是磷石膏与猪粪按比例堆置后施用, 对修复受污染土壤理化性状的效果更佳^[20]。此外, 研究结果还进一步表明, 在受菱镁矿粉尘污染的土壤中联合施用磷石膏与糠醛渣, 不仅使土壤 pH、有机质、生物量碳、生物量氮等指标得到明显改善, 水溶性 Mg²⁺/Ca²⁺ 降幅达到了 92% 以上, 而且对土壤的表层结皮特性、孔隙结构、容重及渗水和导水特性均有显著调控效应, 提高了土壤的生物活性和抗盐碱能力, 促进了土壤养分吸收转化效率^[21], 对种植作物的根系发育、干物质量以及叶片中的抗氧化酶(CAT、POD、SOD 等)活性均有明显的促进效应^[22]。

1.1.2 补充土壤中微量元素, 提高养分利用效率 养分(特别是中微量元素)失衡是土壤质量健康的重要限制因子, 也是木桶效应中导致养分利用率偏低的重要原因。磷石膏中含有丰富的 P、S、Ca、Si、Mg、K 等元素。如, 云南某地的磷石膏中有效 P ≥ 3.0 mg/kg, 最高可达 434.5 mg/kg; 有效 S ≥ 15.4 mg/kg, 最高可达 489.0 mg/kg; 有效 Ca ≥ 21.2 mg/kg^[23-24]。研究表明, 大豆、芝麻、芹菜、番茄、甘蓝、烟草、茶叶、大蒜类作物施用适量磷石膏, 不仅能有效补充土壤 Ca、S 等中微量元素, 预防花生果腐病、番茄脐腐病、猕猴桃溃疡病等作物生理性病害的发生; 还在一定程度上提高化肥施用后的养分利用效率, 特别是 N 素的当季利用效率, 如磷石膏与碳酸氢铵、尿素等氮肥复配改性后使用, 其 N 素利用率提高幅度可达 2.82% ~ 8.82%^[25]。

1.1.3 缓解连作障碍, 促进作物生长 大量研究表明, 施用磷石膏可缓解农田土壤连作障碍, 促进作物根系发育与地上部生长。吴洪生等人^[26]在江西省鹰潭市连作 5 a 的花生土壤上通过施用 30% 复混肥(N-P₂O₅-K₂O: 5-10-15)复配适量磷石膏后, 显著提高了花生株高、百粒重及产量水平, 增加了土壤碱解氮和速效钾水平, 提高了植株中全氮和全钾含量, 在一

一定程度上减轻了红壤区花生连作障碍发生的严重程度。这与磷石膏中有效养分(P、Ca、Mg、S、K等)可在一定程度上缓解花生连作过程中引发的土壤养分比例失衡问题有关^[27-28]。同时,在缺S的土壤上施用磷石膏,不仅可以促进种植作物生长,提高作物地上部生物量及干物质累积量^[29],还对农产品的品质(如茄果类作物的可溶性固形物、油料作物的出油率)和产量具有良好的促进效应^[30-31]。李季等人^[32]进一步证实,在常规施肥条件下,每亩地增施140 kg的磷石膏,可显著提高小麦产量,增产幅度超过了10%。张丽等人^[33]的研究结果也表明,在云南低S缺P土壤上联合施用适量磷石膏和GM菌根真菌,不仅增加了植株中P、S元素的累积含量以及地上部的生物量,还抑制了作物地上可食用部位对重金属As的吸收。王伟等人^[31]在研究有机肥的配施过程中发现,磷石膏的外源协同补充,可有效促进吉引1号、英国红两个品种芸豆在关键生育期叶片中的净光合速率、叶绿素含量、叶面积指数等指标,显著增加了株高、节数、分枝数、豆荚数、根长及不同器官的干物质累积量。此外,在番茄连作土壤上适量施用改性磷石膏,不仅可明显抑制胚芽中Mn、Co和Cu等重金属离子的吸收,而且对降低果实中Cu、Sb、Cs、Ba、Tl和Th元素的吸收有较好的作用效果^[34]。

1.1.4 降低农田温室气体碳排放 CO₂对温室效应的贡献率达50%~60%,农田土壤是温室气体CO₂的重要源和汇,其碳排放主要来源于土壤微生物对有机质的分解作用和植物自身的呼吸作用^[35-36]。有研究表明,在农业种植过程中合理施用磷石膏,可有效缓解土壤CO₂排放量。李季等人^[32]在小麦种植过程中施用磷石膏1 050 kg/hm²时,可实现全生育期CO₂累积减排3.0%;当施用量达到2 100 kg/hm²时,其累积减排量就会提高到7.0%,以小麦拔节期、抽穗期、灌浆期3个关键生育期的减排效应最为突出,与对照相比,可实现减排4.0%~12.0%。这可能是由于磷石膏降低土壤pH、改善土壤理化性状,进而通过影响土壤碳氮转化过程来直接或间接影响土壤微生物的呼吸作用以及土壤微生物对有机质的分解途径。Luo等^[37]和Yang等^[38]的研究也均表明,在猪粪堆肥过程中添加10.0%(基于干质量)的磷石膏可减少CH₄和NH₃的排放。可能是因为磷石膏中含有丰富的硫酸盐还原菌与产甲烷菌争夺相同的有机碳和其他能源,从而降低了CH₄的产生^[39];而磷石膏对NH₃的减排作用与CaSO₄·2H₂O、游离磷酸对NH₄⁺和NH₃的吸收作用以及鸟粪石结晶的形成有关^[40]。

1.2 磷石膏直接农用存在的环境风险

1.2.1 对农田土壤污染物累积的风险 由于磷石膏中含有Pb、Cd、As等重金属元素及氟化物等有害物质,长期大量直接还田则会导致有害物质在土壤中累积形成环境风险。研究表明,磷石膏的长期堆放导致周围旱作农田土壤中重金属Cd、Cu、Zn和Pb明显累积,其中Cd的平均含量达到了1.2 mg/kg,超过了土壤质量三级标准^[41]。磷石膏堆场50 m范围内重金属元素Cr、As含量也超过了GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中所规定限值的1.15倍和0.14倍^[23]。磷石膏堆场附近水稻土壤中Cd含量也达到了1.8~8.7 mg/kg^[42]。据调查数据显示,部分磷石膏堆场渗滤液中总磷浓度高达4 000~8 000 mg/L,极易造成周边土壤、水体中总磷含量累积超标^[42-43]。特别是在湿法磷酸的副产品磷石膏中,Zn、Cd、Cr、Cu、Hg、As和Pb的富集浓度分别达到了对应磷矿石含量的8.0倍、5.0倍、4.0倍、3.0倍、2.0倍、2.0倍和1.0倍,其中Cd、Cr、Hg、As和Pb也分别达到了我国平均土壤背景值的20.0倍、1.8倍、25.0倍、1.6倍和1.5倍,长期直接还田应用存在着较大的环境风险。

1.2.2 对农作物的安全风险 虽然多数研究表明磷石膏堆场周边土壤中的重金属元素存在形式以残渣态为主,可能较短时间内对农作物所形成的胁迫效应和生物富集效应影响较小,但若长期大量施用也会造成生物链的累积风险。王成宝等人^[14]对磷石膏农业应用及安全性评价进行了研究,结果表明,当磷石膏的施用量达到3 000 kg/hm²时,会导致重金属元素Cd、Hg在大豆秸秆中富集,达到轻度和重度污染水平,当施用量达到12 000 kg/hm²时,会导致Cd在大豆籽粒中富集达到轻度污染水平。兰玉书等人^[7]在磷石膏堆场周围200 m范围内的调查中也发现,稻米中重金属的非致癌风险大于1.0,对儿童和成人都存在着明显的非致癌健康风险,各重金属元素非致癌风险表现为Pb>As>Zn>Cd,稻米中Cd和As的致癌风险超过了可接受水平,且Cd是主要的致癌因子。此外,通过不同学者对长期定位施用磷石膏的农产品进行研究发现,其中小麦籽粒F含量随着磷石膏施用量的增加而增加,当磷石膏用量达到30 000 kg/hm²时,小麦籽粒F浓度达到了2.1~3.5 mg/kg^[44];在不同蔬菜(菠菜、白菜、上海青和叶用芥菜)栽培基质中施用磷石膏,可食用部位中F含量达到了79.1~265.7 mg/kg,As含量达到了0.3~1.6 mg/kg^[45],均不同程度表现超标现象^[46],且整体表现了蔬菜作物中重金属浓度富

集风险远超过粮食作物。

2 不同改性措施对磷石膏性能的优化

磷石膏改性旨在通过物理、化学、生物学等技术手段来降低其有害元素的含量,或钝化有害元素的活性,得到相对净化的磷石膏来代替天然磷石膏进行土壤理化性状的调控与改良。特别是以农田利用方式来进行堆存磷石膏的处置过程中,采用合理化的改性技术对其进行无害化处理,尽可能降低或不造成对土壤的二次污染。目前,磷石膏改性技术主要有以下几种。

2.1 物理技术改性

磷石膏中除了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以外,还含有可溶的和难溶的杂质,如磷酸和磷酸盐、氟化物、有机物、放射性元素和重金属元素等(表 1)。生产中可通过物

理技术如水洗法、筛分法、球磨法、超声波等来去除磷石膏中的部分杂质,达到资源化的相关指标要求。水洗法不仅可将磷石膏中的水溶性磷酸盐、氟化物等溶出,还可将部分有机污染物分离浮出水面,即磷石膏中的可溶性杂质可通过反复水洗的方法除去,除杂效率可达 96.7%^[52]。筛分法则是利用杂质在不同粒径磷石膏颗粒中的分布差异来对磷石膏中的杂质进行分离,通常颗粒大的杂质含量多,即通过筛分法去除粒径大于 0.2~0.3 mm 的颗粒,可明显减少有机物、可溶性磷酸盐、氟化物的含量,因此,筛分法仅适用于粒径分布严格不均匀的磷石膏改性去杂^[53]。球磨法是通过改变磷石膏的颗粒结构,改变其物理力学性能,进一步提高磷石膏作为建筑材料的可利用性,或者球磨后再结合水洗、超声波等其他方法,增强其杂质如重金属 Pb 等的去除效果^[54]。

表 1 磷石膏中的主要杂质类别及赋存形式
Table 1 Main types and forms of impurities in phosphogypsum

| 杂质类别 | 主要存在形式 | 溶解能力 | 参考文献 |
|--------|---|------|---------|
| 磷酸、磷酸盐 | H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} | 可溶 | [47] |
| | 磷石灰、磷酸盐络合物 | 难溶 | |
| 氟化物 | NaF 、 F^- | 可溶 | [48-49] |
| | CaF_2 、 CaSiF_6 、 Na_2SiF_6 | 难溶 | |
| 有机物 | 植物有机质、有机添加剂 | 难溶 | [49-50] |
| 放射性元素 | 镭(Ra)、钍(Th)、铀(U)等 | 难溶 | [49-50] |
| 重金属元素 | Pb、As、Cd、Cr、Hg、Cu、Zn 等 | 难溶 | [7, 51] |

2.2 化学技术改性

浮选法、煅烧法、石灰中和法、偶联剂改性等是磷石膏化学技术改性的主要措施。其中,浮选法是利用浮选化学溶剂能够与磷石膏中的目标杂质相络合/螯合,然后将其分离浮出液面的特性来去除磷石膏中有害物质,特别是有机物,还可与煅烧法和石灰中和法联合使用,去除磷石膏中的 SiO_2 难溶物质等。王逸^[51]通过筛选 Na_2EDTA 螯合剂去除不同来源(广东湛江、安徽铜陵、河南焦作)磷石膏中的重金属,特别是 Pb 的去除率超过了 90.6%,Cu、Zn 的去除率超过了 60%;进一步将净化后的磷石膏代替 CaSO_4 组成钾长石-磷石膏- CaCO_3 体系(1:1:14)在 1050 °C 条件下进行煅烧制备矿物质土壤调理剂,有效成分 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 含量分别达到了 4.1%、35.5%、20.0%,对 K 的活化率达到了 88%,对种植红薯、粉葛、麻叶、苦瓜、水稻、葡萄等作物均取得了良好的田间试验效果。

煅烧法则是利用高温热解的方式来实现对磷石膏无害化改性的措施。研究表明,磷石膏与生物质共

热解可以提高其吸附阴离子污染物的能力,即在生物质炭制备的过程中按照 1:2($m:m$)负载磷石膏,制备复合生物质炭,随着热解温度的升高,可实现磷石膏-复合生物质炭对磷酸盐的吸附量增加,最大吸附量可达 102.4 mg/g,与单一生物质炭对照相比吸附量提高了 4 倍^[55]。李嘉琦等人^[56]将磷石膏分别与单一还原剂(生物质炭)、复合还原剂(焦炭:生物质炭为 3:7, $m:m$)复合的条件下进行高温煅烧,明显促进磷石膏中有效态 P_2O_5 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 含量,这种改性措施还进一步促进了磷石膏对南方酸性土壤的改良效果,土壤 pH 提高了 53.3%。陆定会^[9]则引入焦炭、钾长石,按照 7:43:100($m:m$)的配比对磷石膏进行高温改性,制备了主要产物为 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、 Ca_2SiO_4 及 Ca_3SiO_5 等硅酸盐矿物的硅钙钾镁肥,且符合 GB/T 36207—2018 中各项指标要求,为磷石膏的资源化利用提供了新途径。

石灰中和法则是利用磷石膏中加入石灰或其他碱性物质,降低磷石膏的酸性,将磷石膏中的可溶性磷酸盐和氟化物转化为难溶盐,如 CaHPO_4 和

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 进而减少磷石膏中杂质的危害性^[57]。冯传启等人^[58]则将废弃的磷石膏粉末均匀分散于水中, 然后在温度为 25~50 °C, 依次加入阳离子表面活性剂(长链烷基铵盐, 如十二烷基三甲基氯化铵等)、碳酸氢铵, 制备碳酸钙和硫酸铵晶体, 实现了磷石膏的无害化改性。

2.3 生物技术改性

生物技术改性则是通过向好氧堆肥的过程中加入有益微生物菌剂或微生物腐熟菌剂(如菌根、枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌等)来实现磷石膏无害化和资源化的改性措施。研究表明, 在好氧堆肥过程中添加一定比例磷石膏, 不仅可以调节堆体的酸碱度 pH, 而且还能够增加堆体的容重, 促进堆体的腐殖化进程^[40, 59]。如将鸡粪、玉米秸秆按照 1:2.5(m:m, 以干基计)进行掺混, 再加入 10% 左右的磷石膏、发酵微生物菌剂等进行联合好氧堆肥, 可实现堆肥高温持续时间明显延长, 堆体的腐殖化指数、腐殖率, 以及胡敏酸和富里酸含量也得到明显提高^[60]。李旺旺等人^[61]在探索菌剂与含磷添加剂联合使用对污泥堆肥的污染气体排放及堆肥品质的影响中发现, 微生物菌剂(VT 菌剂)与磷石膏联合添加可减少 97.6% 的 NH_3 和 54.4% 的 H_2S 排放量, 提高了堆肥总养分($\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{O}$)18.3%~22.9%, 说明磷石膏与腐熟微生物菌剂联合使用对提高堆肥产品品质、减少堆肥过程中有害气体排放具有良好的效果。赵兵等人^[62]在稻壳好氧堆肥发酵过程中, 加入 20% 的磷石膏, 明显促进了堆料温度的快速升高, 延长堆料的高温发酵时间, 增加了堆肥的发酵强度, 显著提高了堆肥产物的容重、水溶性 NO_3^- -N 含量、种子发芽指数, 降低了堆肥产物的 pH、水溶性 NH_4^+ -N 含量, 促进了堆肥腐熟化进程, 且 pH、容重、通气孔隙度和持水孔隙度等指标也均满足 NY/T 2118—2012《蔬菜育苗基质》的标准要求。这在杨天^[63]的研究结果中得到进一步的证实, 即利用蚯蚓堆肥来处理猪粪、香菇菌棒时, 20% 磷石膏添加量不仅较好且有效促进堆肥产物中总氮、总磷、总钾、 NH_4^+ 、有效磷、有效钾等含量及碱式磷酸酶活性, 有效抑制了堆肥过程中过氧化氢酶、脲酶活性, 更重要的是降低了重金属 Cu、Cd 和 As 有效态含量, 降幅分别达 10.3%、7.0%、13.1%, 对 Pb、Cr 总量产生了一定的“稀释效应”, 降幅达 26.3%、46.1%, 且各项指标均达到了有机肥行业标准 NY 525—2012 要求。此外, 直接 GM(*Glomus mosseae*)或 DS(*Diversispora spurcum*)菌根真菌与适量磷石膏(约 40 g/kg)复配时, 可明显降低作物对重金

属元素的富集效率($P<0.05$)^[64], 提高了元素 P、S 的当季利用率^[65-67]。这些均表明, 可直接或间接采用微生物菌剂发酵的方式实现磷石膏的无害化改性, 达到资源化利用的目的。

2.4 其他

在生产实践中, 磷石膏还可以与尿素、氮磷钾复合肥、有机硅功能性肥料、有机无机复混肥等配方肥料进行物理或化学混配, 制备成“功能型缓控释肥料”, 这也是磷石膏无害化改性的一种方式。研究人员将磷石膏缓控释肥料应用在土壤质量退化的农田中, 不仅可明显改善碱化土壤的总孔隙度、毛细管孔隙度、田间持水量、渗透系数等指标, 还抑制了土壤氨挥发、提高氮肥当季利用效率^[68-69], 显著提高了土壤水溶性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 含量。此外, 磷石膏缓释肥的应用还可明显降低盐化土壤的钠吸附比、交换性 Na^+ 含量和碱化度(ESP)^[70], 对盐碱地的改土、控盐、培肥、增产效果以及维护土壤生态健康均具有明显的促进效果^[71-73]。

3 改性磷石膏在土壤改良中的作用机制

3.1 增强离子吸附

磷石膏与生物质共热可以增强其离子吸附特性, 可用于阴离子污染物的去除。研究表明, 负载了磷石膏的生物质炭可使其表面官能团呈现正电荷特性, 其电导率(EC)、pH 也有了一定程度的提高, 这说明磷石膏掺杂到颗粒生物质炭表面后产生了导电离子, 导致 EC 增加^[55]。与非改性生物质炭相比, 磷石膏中丰富的 Ca 元素可使得改性生物质炭具有更高的 H/C 值, 为生物质炭带来了丰富的含氧官能团和含 Ca 基团^[74]。这些官能团在离子交换吸附中具有重要的作用, 如负载了磷石膏的生物质炭 FTIR 光谱显示在 698 cm^{-1} 处增加了一个 Ca^{2+} 成功嵌入的特征峰, 而在 $1\ 065\text{ cm}^{-1}$ 处增加了一个明显的 C=O 官能团特征峰^[75]。同时, 磷石膏的引入, 影响了生物质炭表面的导电离子, 大大提高了生物质炭的导电性, 促进了生物质炭表面的离子交换, 为重金属的吸附转移提供了条件。特别是在酸性条件下, 负载了磷石膏的生物质炭带正电荷, 促进了带负电荷的 PO_3^{2-} 、 CrO_7^{2-} 和 HCrO_4^- 等离子的吸附特性^[55, 75]。吸附动力学模型、吸附等温线模型、吸附热力学模型参数也表明磷石膏改性提高了生物质炭的化学吸附过程, 促进了生物质炭表面大量二价阳离子(如 Ca^{2+}) 桥接磷酸盐, 这极大地促进了磷酸盐离子的沉淀, 磷酸盐在生物质炭表面吸附的另一种可能机理是磷酸盐羟基表面反应之

间的配体交换反应^[55]。可见,磷石膏改性生物质炭吸附磷酸盐的机理主要是静电吸附、表面沉淀和配体交换。

3.2 调控盐碱土 pH

改性磷石膏能够有效降低盐碱地土壤 pH。这主要是由于磷石膏是在磷肥生产过程中采用硫酸分解磷矿石而产生的固体废渣,导致有部分 H^+ 在其中残留,使得磷石膏本身 pH 较低,约为 2.0~4.9,进而直接影响盐碱地土壤的酸碱度^[24]。此外,磷石膏中的 $CaSO_4$ 与土壤溶液中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 反应生成 $Ca(HCO_3)_2$ 、 $CaCO_3$,而盐碱土中的 $NaCl$ 则与 SO_4^{2-} 结合生成溶解度较小的 Na_2SO_4 ^[69],从而固定 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 并促进 Na^+ 的淋洗,释放了 H^+ 进而间接降低了盐碱土的 pH^[76-77]。

3.3 增效缓释效应

磷石膏包裹氮肥进行改性可实现氮肥缓释增效的作用效果。其缓释增效原因可概括为 3 个主要方面:①物理阻隔,减少了氮肥的溶解释放速率;②磷石膏呈酸性,与氮肥混施后,降低了肥料周围的 pH,减少了氨挥发^[78];③磷石膏中含有 2 个结晶水,尿素取代其结晶水而使其释放缓慢,尿素的分解产物 $(NH_4)_2CO_3$ 可与 $CaSO_4$ 发生复分解反应,产生较为稳定的 $(NH_4)_2SO_4$,进而提高了氮素的利用效率^[79-80]。

3.4 调控根区土壤微生物环境

改性磷石膏作为受污染土壤的改良剂进行应用后,因其中含有的磷酸盐、硅化合物、稀土元素等,可对作物根区土壤的微生物环境产生调控效应。在土壤细菌的影响方面,对根区细菌中的链霉菌、变形菌、嗜酸菌、放线菌、厚壁菌门和氯氟菌门的丰度具有积极的促进效应^[73, 81],而这些细菌类群占到根系微生物总量的 78% 左右^[82],即合理施用改性磷石膏,可从一定程度上降低土壤真菌类群丰度,促进土壤细菌类群的丰度,使土壤由“真菌型”向“细菌型”转化。吴洪生等人^[26]在江西省鹰潭市余江县刘家站三分场连作 5 a 的花生地上配合 30% 复混肥(N-P₂O₅-K₂O: 5-10-15)施用改性磷石膏后,显著提高了单株花生根系的结瘤数和有效根瘤数,有效缓解了红壤区花生连作障碍问题。这可能是因为磷石膏中含有一定量的 Ca、Mg、S、K 等养分元素,缓解了花生根际养分失衡问题的同时,调控了花生根瘤菌的固氮活性。这一原理在 Ohki 等人^[83]揭示固氮菌将氮气还原为氨的机制中进行了深刻阐明,即固氮酶的两个金属-硫簇结构,一个为含有铁原子和硫原子组成的立方分子结构,另一个是两个铁-硫立方体围绕一个碳原子的融

合体,这为固氮菌结合空气中的氮气并将其还原成为氨提供了场所。

4 存在问题及未来研究趋势

国内磷石膏的堆积排放不仅占用了土地,造成了环境风险,还制约了湿法磷酸、磷肥行业的可持续发展,探索科学合理的磷石膏资源化改性利用技术是缓解我国磷化工产业环境问题和减轻磷矿资源稀缺问题的重要途径之一。目前,已有大量研究表明,磷石膏在农业领域具有较好的资源化利用途径,特别是对改善土壤盐碱化、补充土壤养分、提高氮素利用率、缓解土壤连作障碍、降低土壤温室气体等方面具有明显优势。然而,也存在重金属累积等风险,既不能盲目资源化利用,也不能因噎废食浪费资源,特别是在我国高品位磷矿资源稀缺的条件下。为此,进一步加大对副产品磷石膏的资源化利用技术的研究仍具有重要意义。

1) 开发含改性磷石膏的中微量元素型缓控释肥料产品,如缓控释氮肥等。我国磷矿资源有限,特别是高品位的磷矿资源。磷石膏作为湿法磷酸生产过程中的副产物,资源极为丰富,且含有 P_2O_5 约 19.8~28.5 g/kg、 CaO 282.4 g/kg、 MgO 7.65 g/kg^[84],及 S、Mg、Fe、Si 等农作物生长所需要的大中微量元素,特别在缺 S 土壤上提供作物养分和促进作物增产方面具有独特优势^[85],但也存在着 Cd、Pb、Cr、F 等富集的潜在风险^[50]。这就需要一方面制定合理的含改性磷石膏缓控释肥料相关产品标准,对其中的重金属等风险元素进行限制;另一方面加大不同改性磷石膏缓控释肥料产品施用后对农田土壤环境(包括物理的、化学的、生物的)指标影响的中长期监控与评价,并根据评价结果构建完善的科学施用规程。

2) 开发含改性磷石膏的受污染土壤调控修复产品,特别是针对盐碱地、工矿(如菱镁矿)污染区域土壤改良方面。现有的磷石膏土壤修复产品体系尚不完善,缺乏相应的产品标准和施用规程。下一步可制定科学合理的含改性磷石膏土壤修复剂产品标准,并对其改良效果和施用风险进行中长期的定位监控与评价研究,建立完善的科学施用规程。

3) 进一步加大磷石膏无害化改性技术的研究。目前的磷石膏改性技术应用多偏向单一化,尚缺乏复合改性措施的综合应用。如,好氧堆肥是实现磷石膏与畜禽粪便减量化、无害化和资源化利用的有效措施,而超高温预处理既是提高畜禽粪便堆肥快速腐熟的方法^[86-87],也是磷石膏资源化的改性措施之一,可

考虑采用“超高温+有氧堆肥”有机相结合来进一步实现磷石膏无害化和资源化。同时,与腐植酸、生物质炭、十六烷基三甲基溴化铵等有机材料进行高温改性或许也是磷石膏资源化的创新方式。

4) 采用“改性磷石膏+”的方式修复盐碱地或工矿周边受重金属污染的土壤。考虑到磷石膏的pH为酸性,且含有丰富的S元素,在矿区受污染土壤治理过程中,可以采用“改性磷石膏+超富集植物”相结合的方式对中性甚至偏碱性受污染土壤中的Cd、Pb进行去除修复^[73]。有研究表明,施用硫肥或含硫材料(如硫酸亚铁)可以酸化土壤,活化土壤Cd有效性,进而有效提高伴矿景天对Cd的吸收、转运和提取效率^[88],作为重金属活化剂辅助超富集植物对土壤重金属的去除效应也是磷石膏资源化的一种全新途径。

参考文献:

- [1] Pérez-López R, Castillo J, Sarmiento A M, et al. Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto River (SW Spain): Role of natural attenuation processes[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2787–2796.
- [2] Carvalho M C S, Nascente A S. Limestone and phosphogypsum effects on soil fertility, soybean leaf nutrition and yield[J]. *African Journal of Agricultural Research*, 2014, 9(17): 1366–1383.
- [3] 崔荣政, 白海丹, 高永峰, 等. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(4): 1–4.
- [4] 武新民, 杨再银. 磷石膏综合利用现状和展望[J]. *硫酸工业*, 2017(8): 18–21.
- [5] Samet M, Charfeddine M, Kamoun L, et al. Effect of compost tea containing phosphogypsum on potato plant growth and protection against *Fusarium solani* infection[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(19): 18921–18937.
- [6] 张传光, 岳献荣, 史静, 等. 昆明不同产地磷石膏对烤烟生长及硫污染风险的影响[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(4): 685–691.
- [7] 兰玉书, 石楷岐, 杨刚, 等. 磷石膏堆场周边水稻土重金属污染特征及稻米的人体健康风险分析[J]. *地球环境学报*, 2021, 12(2): 224–231.
- [8] 邢华, 陆树立, 周奇, 等. 中国磷石膏资源化管理分析[J]. *环境污染与防治*, 2008, 30(4): 90–93.
- [9] 陆定会. 磷石膏制备硅钙钾镁肥的反应特性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [10] 许宇飞, 张炜, 李艳金, 等. 盐碱土改良剂—石膏对农业环境影响的探讨[J]. *农业环境与发展*, 2000, 17(1): 37–38, 49.
- [11] 翟永胜, 苗红英, 樊秀荣, 等. 内蒙古临河区磷石膏改良盐碱地效果分析[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(14): 98–99.
- [12] 张济世, 于波涛, 张金凤, 等. 不同改良剂对滨海盐渍土土壤理化性质和小麦生长的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(3): 704–711.
- [13] 张乐, 徐平平, 李素艳, 等. 有机-无机复合改良剂对滨海盐碱地的改良效应研究[J]. *中国水土保持科学*, 2017, 15(2): 92–99.
- [14] 王成宝, 崔云玲, 郭天文, 等. 磷石膏的农业应用及其安全性评价[J]. *土壤通报*, 2010, 41(2): 408–412.
- [15] 李九玉, 王宁, 徐仁扣. 工业副产品对红壤酸度改良的研究[J]. *土壤*, 2009, 41(6): 932–939.
- [16] 尹元萍, 舒艺周, 董文汉, 等. 连续3年施用磷石膏对红壤理化性质的影响[J]. *西南农业学报*, 2016, 29(9): 2187–2192.
- [17] Alva A K, Sumner M E. Amelioration of acid soil infertility by phosphogypsum[J]. *Plant and Soil*, 1990, 128(2): 127–134.
- [18] 叶厚专, 范业成. 磷石膏改良红壤的效应[J]. *植物营养与肥料学报*, 1996, 2(2): 181–185.
- [19] 张立军, 王秋兵, 于天颖. 施用磷石膏对菱镁矿粉尘污染土壤上玉米生长发育的影响[J]. *植物生理学通讯*, 1996, 32(1): 24.
- [20] 张心昱, 王秋兵, 岳振平, 等. 猪粪与磷石膏配合施用对菱镁矿粉尘污染土壤化学性状的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(1): 124–127.
- [21] 迟春明, 王志春. 磷石膏改善苏打碱土理化性质效果分析[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(6): 2373–2375.
- [22] 杨丹. 糠醛渣和磷石膏对菱镁矿粉尘污染土壤的改良效果研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(3): 295–300.
- [23] 赵建华, 杨祥, 高士浩. 石膏矿物学分析及除杂研究[J]. *硫酸工业*, 2018(9): 9–12, 15.
- [24] 张传光, 白来汉, 岳献荣, 等. 云南省主要磷矿石化学特性分析[J]. *云南农业大学学报*, 2012, 27(5): 756–762.
- [25] 张永春, 朱万宝, 苏国峰, 等. 磷石膏对提高氮肥效率的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 1999, 5(2): 144–149.
- [26] 吴洪生, 杨筱楠, 周晓冬, 等. 磷石膏专用复混肥缓解红壤花生连作障碍效果[J]. *土壤学报*, 2013, 50(5): 1006–1012.
- [27] 李成亮, 何园球, 王艳玲, 等. 氮磷钾肥对红壤区水稻增产效应的影响[J]. *中国水稻科学*, 2007, 21(2): 179–184.
- [28] 姜灿烂, 何园球, 李辉信, 等. 长期施用无机肥对红壤旱地养分和结构及花生产量的影响[J]. *土壤学报*, 2009, 46(6): 1102–1109.
- [29] 吴洪生, 陈小青, 周晓冬, 等. 磷石膏改良剂对江苏如东滨海盐土理化性状及小麦生长的影响[J]. *土壤学报*, 2012, 49(6): 1262–1266.
- [30] 孟轶, 廖萍, 魏海燕, 等. 施石膏对水稻产量和甲烷排放影响的荟萃分析[J]. *中国生态农业学报(中英文)*, 2023, 31(2): 280–289.
- [31] 王伟, 李明, 张文慧, 等. 不同改良措施对盐碱地芸豆生长及产量的影响[J]. *黑龙江八一农垦大学学报*, 2018, 30(1): 1–7, 16.
- [32] 李季, 吴洪生, 高志球, 等. 磷石膏对麦田CO₂排放和小麦产量的影响及其经济环境效益分析[J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 3099–3105.
- [33] 张丽, 张传光, 柳勇, 等. 接种丛枝菌根真菌(AMF)对施

- 磷石膏云烟 87 的生长以及砷污染的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(2): 475–484.
- [34] 张立力, 华苏东, 诸华军, 等. 高镁镍渣-磷石膏基凝胶材料固化和改良盐渍土的性能[J]. 材料导报, 2020, 34(9): 9034–9040.
- [35] 宋文质, 王少彬, 苏维瀚, 等. 我国农田土壤的主要温室气体 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 85–88.
- [36] 马秀梅, 朱波, 韩广轩, 等. 土壤呼吸研究进展[J]. 地球科学进展, 2004, 19(S1): 491–495.
- [37] Luo Y M, Li G X, Luo W H, et al. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on NH₃, N₂O and CH₄ emissions during composting[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(7): 1338–1345.
- [38] Yang F, Li G X, Shi H, et al. Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting[J]. Waste Management, 2015, 36: 70–76.
- [39] Yuan J, Li Y, Chen S L, et al. Effects of phosphogypsum, superphosphate, and dicyandiamide on gaseous emission and compost quality during sewage sludge composting[J]. Bioresource Technology, 2018, 270: 368–376.
- [40] Li Y, Luo W H, Li G X, et al. Performance of phosphogypsum and calcium magnesium phosphate fertilizer for nitrogen conservation in pig manure composting[J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 53–59.
- [41] 李佳宣, 施泽明, 唐瑞玲, 等. 磷石膏堆场对周围农田土壤重金属含量的影响[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2010(5): 52–55.
- [42] 王萍, 刘静, 朱健, 等. 岩溶山区磷石膏堆场重金属迁移对耕地质量的影响及污染风险管控[J]. 水土保持通报, 2019, 39(4): 294–299.
- [43] 董春雨, 张好, 钟雄, 等. 云南磷石膏堆存对区域水环境的影响研究[J]. 中国农学通报, 2022, 38(27): 26–34.
- [44] 左余宝. 鲁西北地区大量施用磷石膏对作物体内毒性物质含量的影响及评价[J]. 土壤肥料, 1996(3): 48–48, F003.
- [45] 李金娟, 王运长, 解田, 等. 磷石膏改良基质中 As 和 F 在蔬菜内富集和迁移特征[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 150–154.
- [46] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 农产品安全质量 无公害蔬菜安全要求: GB 18406.1—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [47] Korany K A, Masoud A M, Rushdy O E, et al. Phosphate, phosphoric acid and phosphogypsum natural radioactivity and radiological hazards parameters[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 329(1): 391–399.
- [48] El Zrelli R, Courjault-Radé P, Rabaoui L, et al. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes city, Gulf of Gabes, SE Tunisia[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 101(2): 922–929.
- [49] Lütke S F, Oliveira M L S, Silva L F O, et al. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry[J]. Chemosphere, 2020, 256: 127138.
- [50] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 磷石膏农用的环境安全风险[J]. 中国农业科学, 2019, 52(2): 293–311.
- [51] 王逸. 磷石膏农业资源化的利用技术与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [52] 段付岗, 王少婷. 提高磷石膏洗涤率的措施[J]. 磷肥与复肥, 1996, 11(3): 34–38.
- [53] 彭家惠, 张家新, 万体智, 等. 磷石膏预处理工艺研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2000, 22(5): 74–78, 94.
- [54] 余琼粉, 宁平, 杨月红. 磷石膏的预处理及其资源化途径[J]. 江西农业学报, 2008, 20(2): 109–111, 114.
- [55] Wang B, Lian G Q, Lee X Q, et al. Phosphogypsum as a novel modifier for distillers grains biochar removal of phosphate from water[J]. Chemosphere, 2020, 238: 124684.
- [56] 李嘉琦, 卢维宏, 韩云昌, 等. 磷石膏改性及其在酸性土壤调控中的应用研究[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(10): 16–20.
- [57] 胡旭东, 赵志曼. 磷石膏的预处理工艺综述[J]. 建材发展导向, 2006, 4(1): 48–51.
- [58] 冯传启, 马昭, 李绪, 等. 一种利用废弃磷石膏制备微纳结构碳酸钙和硫酸铵的方法: CN110156061B[P]. 2021-08-13.
- [59] Al-Enazy A A, Al-Barakah F, Al-Oud S, et al. Effect of phosphogypsum application and bacteria co-inoculation on biochemical properties and nutrient availability to maize plants in a saline soil[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2018, 64(10): 1394–1406.
- [60] 刘媛媛, 徐智, 陈卓君, 等. 外源添加磷石膏对堆肥碳组分及腐殖质品质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2483–2490.
- [61] 李旺旺, 刘燕, 李国学, 等. 菌剂和含磷添加剂联合添加对污泥堆肥污染气体排放及堆肥品质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 878–887.
- [62] 赵兵, 王宇蕴, 陈雪娇, 等. 磷石膏和石膏对稻壳与油枯堆肥的影响及基质化利用评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2481–2488.
- [63] 杨天. 利用猪粪、菌棒堆置养殖蚯蚓处理磷石膏的研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2021.
- [64] 谷林静, 白来汉, 张乃明, 等. 菌根技术对磷石膏农用的强化效应[J]. 农业工程学报, 2013, 29(17): 152–159.
- [65] 张宇亭, 罗珍, 郭涛. 供硫和丛枝菌根真菌对洋葱生长和品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2011, 17(5): 1283–1287.
- [66] 杜善周, 毕银丽, 吴王燕, 等. 丛枝菌根对矿区环境修复的生态效应[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 113–116.
- [67] Fan J H, Gao Q, Zou Y D. Effects of arbuscular mycorrhiza on the content of nitrogen and nitrogenous matter in Amur Corktree seedlings[J]. Agricultural Science and Technology, 2012, 13(8): 1695–1698.
- [68] 崔志祥, 樊润威, 郜翻身, 等. 磷石膏改良河套地区碱化土的效果[J]. 土壤, 1995, 27(4): 216–218, 224.

- [69] 王凯, 秦毓芬, 洪立洲, 等. 磷石膏对改善滨海盐土理化性状的作用及其机理[J]. 江苏农业科学, 1996, 24(6): 37-39.
- [70] 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[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(11): 227-233.
- [71] 张晓东, 李兵, 刘广明, 等. 复合改良物料对滨海盐土的改土降盐效果与综合评价[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(11): 1744-1754.
- [72] 张盼盼, 高立城, 李晓敏, 等. 磷石膏和有机肥对盐碱地糜子产量和叶片生理特性的影响[J]. 中国农学通报, 2018, 34(15): 26-32.
- [73] 刘月, 杨树青, 张万锋, 等. 磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响[J]. 环境科学, 2023, 44(4): 2325-2337.
- [74] Ahmad M, Lee S S, Dou X M, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 536-544.
- [75] Lian G Q, Wang B, Lee X Q, et al. Enhanced removal of hexavalent chromium by engineered biochar composite fabricated from phosphogypsum and distillers grains[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134119.
- [76] 李凤霞, 杨涓, 许兴, 等. 烟气脱硫废弃物在盐碱地土壤改良中的应用研究进展[J]. 土壤, 2010, 42(3): 352-357.
- [77] 孙兆军, 赵秀海, 王静, 等. 脱硫石膏改良龟裂碱土对枸杞根际土壤理化性质及根系生长的影响[J]. 林业科学研究, 2012, 25(1): 107-110.
- [78] Rashid N M A, Dhanoon A K, Kassil S M. Use of phosphogypsum as a soluble calcium source for increasing urea efficiency in a calcareous soil[J]. *Journal of Agriculture and Water Resources Research, Soil and Water Resources*, 1987, 6: 23-41.
- [79] Bayrakli F. Ammonia volatilization losses from different fertilizers and effect of several urease inhibitors, CaCl₂ and phosphogypsum on losses from urea[J]. *Fertilizer Research*, 1990, 23(3): 147-150.
- [80] Salih H M, Aziz F G, Mohammad B I, et al. Evaluation of two amides, urea and urea combined with nitrification inhibitor or phosphogypsum as nitrogen fertilizers for wheat[J]. *Journal of Agriculture and Water Resources, Soil and Water Resources*, 1987, 6: 115-132.
- [81] Zielińska S, Radkowski P, Ossowski T, et al. First insight into microbial community composition in a phosphogypsum waste heap soil[J]. *Acta Biochimica Polonica*, 2017, 64(4): 693-698.
- [82] Chernysh Y, Yakhnenko O, Chubur V, et al. Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(4): 1575.
- [83] Ohki Y, Munakata K, Matsuoka Y, et al. Nitrogen reduction by the Fe sites of synthetic[Mo₃S₄Fe]₃cubes[J]. *Nature*, 2022, 607(7917): 86-90.
- [84] 陈雪娇, 王宇蕴, 徐智, 等. 不同磷石膏添加比例对稻壳与油枯堆肥过程的影响及基质化利用的评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 1001-1008.
- [85] 崔帅, 刘烁然, 王寅, 等. 吉林省旱地土壤有效硫含量及其与土壤有机质和全氮的关系[J]. 中国农业科学, 2022, 55(12): 2372-2383.
- [86] Huang Y, Danyang L, Shah G M, et al. Hyperthermophilic pretreatment composting significantly accelerates humic substances formation by regulating precursors production and microbial communities[J]. *Waste Management*, 2019, 92: 89-96.
- [87] 黄莹, 陈月红, 林久军, 等. 超高温预处理对畜禽粪便持水特征和后续堆肥腐熟进程的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(7): 944-952.
- [88] 吴佳玲, 陈喆, 游少鸿, 等. 硫肥对伴矿景天修复镉污染土壤的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1241-1250.