

硫酸盐还原菌 (SRB) 处理磷石膏的性能及反应条件优化研究

田 兴¹, 桑 安^{1,2}, 李静怡¹, 毛文政¹, 杨 涛¹, 曹俊雅^{1*}, 张广积^{2,3}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443008; 3. 中国科学院过程工程研究所, 石油化工分子转化与反应工程全国重点实验室, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)

摘要: 针对磷石膏堆存污染难题, 依托硫酸盐还原菌(SRB)开展资源化处理研究, 以 Postgate B 培养基驯化菌种, 探究接种量、pH、磷石膏投加量对硫酸盐还原效果的影响, 利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射(XRD)表征物料物相及组分变化; 在接种量 15%、pH=6.0、磷石膏 20 g/L 时, 硫酸盐还原效率达 41.2%, 氟、五氧化二磷去除率 76.0%、90.4%。产物 pH 提升至 7.6, 物相新增碳酸钙, 满足 GB/T 23456—2018 二级建材标准, 该工艺可削减磷石膏环境风险, 具备资源化应用潜力。

关键词: 磷石膏; 硫酸盐还原菌(SRB); 污染物去除; 反应条件优化

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0182-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.031

Study on the performance and reaction condition optimization of phosphogypsum treatment by sulfate-reducing bacteria (SRB)

TIAN Xing¹, SANG An^{1,2}, LI Jingyi¹, MAO Wen-zheng¹, YANG Tao¹,
CAO Jun-ya^{1*}, ZHANG Guang-ji^{2,3}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443008, China; 3. National Key Laboratory of Petrochemical Molecular Transformation and Reaction Engineering & CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: To address the environmental pollution caused by phosphogypsum stockpiling, resource treatment of phosphogypsum using sulfate-reducing bacteria (SRB) was investigated. SRB strains were domesticated in Postgate B medium. The effects of inoculation amount, initial pH, and phosphogypsum dosage on sulfate reduction efficiency were explored, and X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) were adopted to characterize the phase and component evolution of the materials. Under the optimal conditions of 15% inoculation volume fraction, pH 6.0, and phosphogypsum dosage of 20 g/L, the sulfate reduction efficiency reached 41.2%, and the removal rates of fluorine and phosphorus pentoxide were 76.0% and 90.4%, respectively. The pH of treated products increased to 7.6 with calcium carbonate newly formed in mineral phases, which meets the Grade II building material standard GB/T 23456—2018. This process effectively reduces the environmental risks of phosphogypsum and has great potential for resource utilization.

Key words: phosphogypsum; sulfate-reducing bacteria (SRB); pollutant removal; reaction condition optimization

全球工业化进程中,磷化工产业支撑农业与工业发展的同时,产生大量磷石膏,成为突出环境问题。数据显示,每生产 1 t 磷酸约副产 4~5 t 磷石膏,全球累计堆存量超 60 亿 t,年新增 1.5~2 亿 t 且持续增长^[1];我国作为最大磷肥与磷石膏副产国,堆存量超 4 亿 t,年新增约 5 000 万 t,虽 2010—2023 年综合利用率从 20.3%升至 55.6%,但利用量远低于产量,堆存问题持续加剧^[2-3]。磷石膏堆存危害显著,每万吨需占用 4 000 m² 土地,加剧土地资源

紧张;其含有的可溶性磷、氟类有害物质经雨水淋溶渗透,污染土壤与地下水,破坏土壤肥力、危害作物生长,还会污染水体、破坏水生态系统,最终威胁人体健康,同时存在溃坝等安全风险^[4-8]。伴随“三磷”治理、大宗固废整治及“双碳”战略推进,政策持续加码,《磷石膏综合利用行动方案》等文件明确 2026 年全国磷石膏综合利用率达 65% 以上、云南 2025 年达 75% 等目标,要求实现产消动态平衡、拓展利用渠道^[9-11]。传统物理、化学处理技术难以同

收稿日期: 2025-11-28; 修回日期: 2026-07-01

基金项目: 湖北三峡实验室创新基金资助项目(SC232011)

作者简介: 田兴(2001-),男,硕士生,研究方向为固废资源化利用,2595892493@qq.com;曹俊雅(1981-),女,博士,教授、博士生导师,研究方向为化工过程污染控制,通讯联系人,caojy@cumtb.edu.cn。

步实现磷资源回收与基质绿色改性,而硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria,SRB)主导的生物法可同步溶解磷石膏、去除重金属,兼具绿色低碳优势,契合政策导向与可持续发展需求,成为当前研究热点,亟需推进磷石膏协同处置与资源化利用工作^[12]。

1 实验

1.1 实验原材料

本研究磷石膏样品采集自某磷化工企业磷石膏堆场,该工业副产物呈灰色粉状固体。取样过程严格遵循 HJ/T 20—1998 要求,经过实验室测得磷石膏有关理化参数、化学组成如表 1、表 2 所示。

表 1 磷石膏理化参数

类别	pH	含水量/ %	PO ₄ ³⁻ / (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	F ⁻ / (mg·L ⁻¹)
磷石膏	2.0	12.15	1134.2	5120.2	899.0

表 2 磷石膏的化学组成表

种类	主要成分/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Other
磷石膏	7.30	0.47	0.24	49.43	0.56	38.19	2.09	0.07	1.75

1.2 实验分析方法及主要仪器设备

测试指标涵盖 pH、SO₄²⁻ 浓度及总硫化物(TS)浓度;pH 采用上海雷磁 PHS-3E 型 pH 计测定;SO₄²⁻ 浓度通过硫酸钡比浊法^[13]检测,以北京莱伯泰科仪器有限公司 UV9100A 型分光光度计于 420 nm 波长下测定吸光度;TS 浓度采用碘量法测定^[14]。本实验用到的主要实验仪器如表 3 所示。

表 3 实验所用主要仪器设备

仪器名称	型号	生产厂家
紫外分光光度计	UV9100A	北京莱伯泰科
X 射线衍射仪	Bruker D8 Advance	德国
X 射线荧光光谱仪	PANalytical Axios	荷兰帕纳克

1.2.1 SRB 培养基

SRB 富集培养过程中采用 Postgate B 培养基作为硫酸盐还原菌培养所需的培养液,培养基中主要成分如表 4 所示。

表 4 Postgate B 培养基成分

成分	含量/(g·L ⁻¹)	成分	含量/(g·L ⁻¹)
K ₂ SO ₄	0.8	抗坏血酸	0.1
NH ₄ Cl	1.0	酵母膏粉	1.0
K ₂ HPO ₄	0.6554	硫代乙醇酸	0.1
MgSO ₄	2.0	乳酸钠	3.5
CaSO ₄	1.2643		

实验过程中抗坏血酸(维生素 C)主要用于提供一个较低的氧化还原电位条件,并在一定程度上可以起到除氧的目的^[15]。将培养基溶于去离子水中搅拌均匀,采用 1 mol/L KOH 溶液调节 pH,至培养基 pH 为 7±0.5。

1.2.2 SRB 的生长代谢特性优化研究

实验中所使用的 SRB 由课题组前期筛选而来,菌种在 500 mL 的锥形瓶中活化培养^[16]。培养基于 35℃ 恒温培养箱中进行恒温培养,连续培养 6 d,每日定时采用对角线法取样分析,并测定硫酸根及磷酸根变化情况。基于硫酸盐还原菌(SRB)在还原硫酸盐领域的应用需求,本研究系统考察接种体积分数(5%~30%)、培养基 pH(4~7)、磷石膏投加量(5~40 g/L)、SRB 处理磷石膏的反应时间等因素对菌体生长、硫酸盐还原效率及硫化物生成量浓度的影响规律。

1.2.3 影响 SRB 分解磷石膏的单因素探究

在硫酸盐还原菌(SRB)分解磷石膏的实验中,需固定温度、碳源浓度及反应时间,确保菌群活性稳定。在文献调研及预实验基础上,选取菌液接种量、反应环境 pH、磷石膏用量三因素进行单因素探究。

1.2.4 SRB 分解磷石膏性能正交实验

通过单因素实验确定 SRB 分解磷石膏反应的正交试验点选取如表 5 设定菌液接种量为因素 A, pH 为因素 B,磷石膏用量为因素 C。选取 L9 正交表进行正交实验。

表 5 正交试验点选取表

因素水平	菌液接种量(A)/%	pH(B)	磷石膏用量(C)/(g·L ⁻¹)
1	10	5	10
2	15	6	15
3	20	7	20

1.2.5 反应响应面曲线设计

根据响应面曲线设计的基本方法进行设计,确定影响因素为菌液接种量、pH、磷石膏量如表 6 所示。

表 6 反应响应面曲线设计表

实验序号	菌液接种量(A)/%	pH(B)	磷石膏用量(C)/(g·L ⁻¹)
1	15	7	10
2	15	5	10
3	20	5	15
4	15	6	15
5	10	6	10
6	15	6	15
7	15	7	20
8	10	6	20

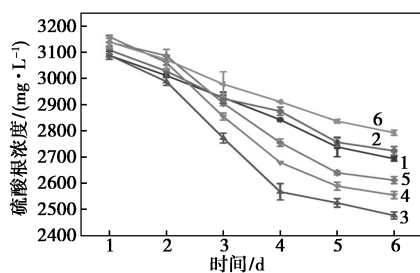
续表

实验序号	菌液接种量(A)/%	pH(B)	磷石膏用量(C)/(g·L ⁻¹)
9	10	5	15
10	10	7	15
11	20	7	15
12	20	6	10
13	20	6	20
14	15	5	20

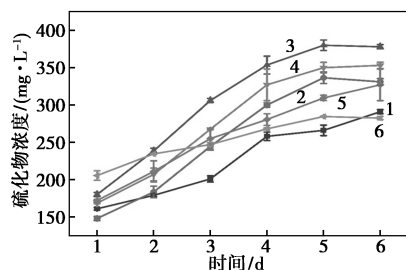
2 结果与讨论

2.1 菌种的生长代谢特性研究

图 1 显示不同接种量下 SRB 代谢硫酸盐呈显著阶段性。延迟期(0~1 d)各实验组 SO_4^{2-} 浓度波动极小($\Delta < 5\%$),符合微生物适应期生长规律^[17];指数生长期(2~4 d)15%接种量组代谢效率最优, SO_4^{2-} 去除率达 $24.7\% \pm 1.2\%$, S^{2-} 日生成量为 $55.2 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$,二者呈显著正相关($R^2 = 0.83$),印证 SRB 活性与硫酸盐还原速率直接关联^[18];稳定期(4~6 d)SRB 活性受抑, SO_4^{2-} 去除及 S^{2-} 生成速率均下降,主要归因于菌群密度过高引发的营养失衡、代谢副产物反馈抑制及生物膜扩散限制^[19]。图 2 表明 pH 显著影响 SRB 代谢功能,强酸性环境($\text{pH} = 4$)显著抑制 SRB 活性, SO_4^{2-} 去除效率极低,3 d 后因 SRB 代谢调节 pH 升高,代谢效率逐步恢复; $\text{pH} = 5 \sim 7$ 时 SRB 代谢活性较强,中性条件下金属硫化物沉淀可能轻微削弱代谢效率。图 3 显示磷石膏添加



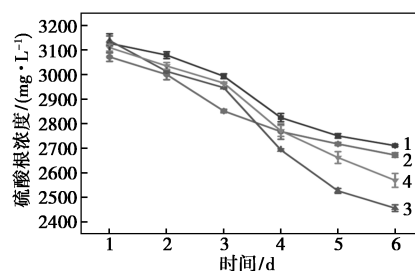
(a) 硫酸根浓度监测曲线



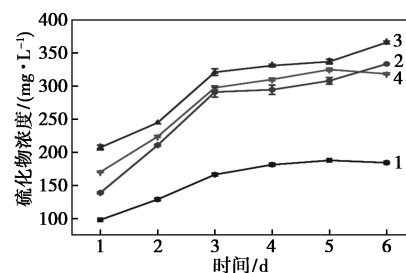
(b) 硫化物浓度监测曲线

1—菌液接种量 5%;2—菌液接种量 10%;3—菌液接种量 15%;
4—菌液接种量 20%;5—菌液接种量 25%;6—菌液接种量 30%

图 1 不同菌接种量下硫酸根、硫化物变化情况



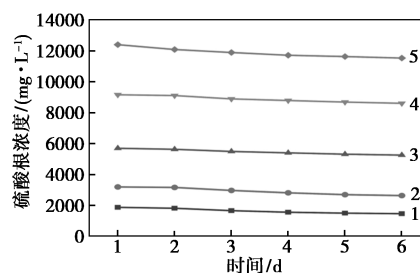
(a) 硫酸根浓度监测曲线



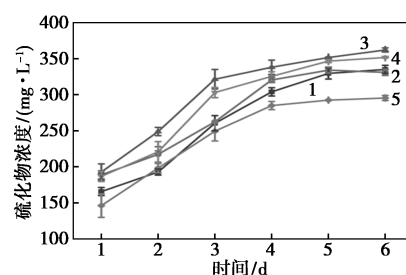
(b) 硫化物浓度监测曲线

1—pH=4;2—pH=5;3—pH=6;4—pH=7

图 2 不同 pH 条件下硫酸根、硫化物变化情况



(a) 硫酸根浓度监测曲线



(b) 硫化物浓度监测曲线

1—PG 5 mg/L;2—PG 10 mg/L;3—PG 20 mg/L;
4—PG 30 mg/L;5—PG 40 mg/L

图 3 不同磷石膏处理量下硫酸根、硫化物变化情况

浓度调控 SRB 代谢活性,1~3 d SRB 处于对数生长期,硫化物快速累积、 SO_4^{2-} 高效消耗,5 g/L 磷石膏组代谢效率最优,高浓度组(20、40 g/L)因硫源供给不足或高硫酸盐胁迫,代谢速率显著降低;4~6 d SRB 进入稳定期或衰退期, SO_4^{2-} 利用率大幅下降,

与硫化物抑制、碳源耗竭等因素相关^[20]。

2.2 SRB 分解磷石膏单因素实验结果分析

如图 4 所示为采用较高活性 SRB 菌种分解磷石膏 2 周后所测得硫酸根去除率随各单因素的变化关系图,从图中可以看出菌液接种量为 15% 左右、反应 pH 为 5~6、磷石膏用量在 15 g/L 左右时,各单因素反应时硫酸根去除率均接近峰值,因此 SRB 分解磷石膏的菌接种量的试验点范围为硫酸根去除率峰值时(15% 菌接种量)及左右两侧临近菌液接种点。同理,pH 试验范围选择 5~7,磷石膏用量试验范围则选 10~20 g/L。

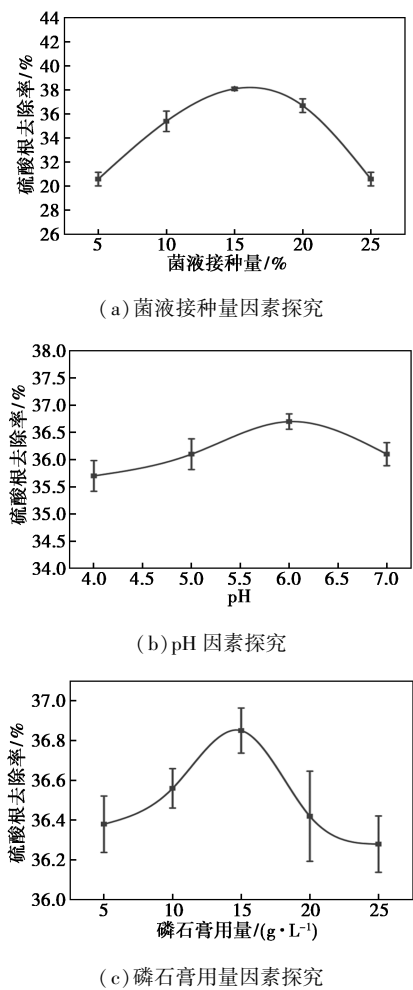


图 4 单因素实验时硫酸根去除率随各因素的变化关系图

2.3 SRB 分解磷石膏正交结果分析

以反应 2 周后硫酸根的去除率为衡量标准,实验数据经统计处理形成表 7。该表采用多水平参数分析法,其中 K 值代表各因素水平下指标均值(Σ 参数水平值/实验重复数), R 值表征参数敏感性,其计算公式为同因素内最大均差($K_{\max} - K_{\min}$)。

表 7 SRB 分解磷石膏正交试验结果表

实验序号	菌接种量(A)	pH(B)	磷石膏用量(C)/g	硫酸盐去除率/%
1	10% A1	5 B1	10 C1	35.7
2	10% A1	6 B2	15 C2	38.3
3	10% A1	7 B3	20 C3	37.8
4	15% A2	5 B1	15 C2	39.1
5	15% A2	6 B2	20 C3	41.2
6	15% A2	7 B3	10 C1	39.3
7	20% A3	5 B1	20 C3	36.7
8	20% A3	6 B2	10 C1	39.8
9	20% A3	7 B3	15 C2	38.6
K1	37.3%	37.2%	38.3%	
K2	39.9%	39.8%	38.7%	
K3	38.4%	38.0%	38.6%	
R	2.7%	2.6%	0.4%	

表 7 结果显示,第 5 组反应参数下磷石膏 SO_4^{2-} 去除率达最大值 41.2%。因素分析表明,最优参数为菌接种量 15%、pH 6、磷石膏用量 20 g/L(对应 AK2、BK2、CK3),实验结果与计算结果一致,确定为 SRB 分解磷石膏的最佳条件。极差分析显示,菌接种量极差最大(1.3%、2.7%、2.4%),其次为 pH,表明菌接种量对 SRB 分解磷石膏的影响最为显著。

2.4 反应响应结果分析

本研究采用 Box-Behnken 设计构建三因素(A:菌接种量,B:pH,C:磷石膏用量)对硫酸盐还原菌(SRB)分解磷石膏产生硫化物过程的响应面模型。通过 Design-Expert 13.0 软件对模型可靠性进行系统验证,并结合三维响应面分析交互作用机制。据表 8 为响应面曲线方差显著性分析可知,“Model”行“significant”表示本模型的拟合显著性结果良好。

表 8 分解反应响应面曲线方差显著性分析

类别	平方和	df	均方	F 值	P 值	
模型	0.5007	9	0.0056	33.02	0.0006	显著
A-菌接种量	0.0231	1	0.0231	13.72	0.0139	
B-pH	0.0002	1	0.0002	0.1187	0.7445	
C-磷石膏用量	0.0105	1	0.0105	6.24	0.0446	
AB	0.0001	1	0.0001	0.0593	0.8172	
AC	0.0012	1	0.0012	0.7270	0.4328	
BC	0.0361	1	0.0361	21.42	0.0057	
A2	0.1975	1	0.1975	117.18	0.0001	
B2	0.2472	1	0.2472	146.71	<0.0001	
C2	0.0379	1	0.0379	22.46	0.0052	
残差	0.0084	5	0.0017			
失拟项	0.0070	3	0.0023	3.35	0.2386	不显著
纯误差	0.0014	2	0.0007			
校正总和	0.5092	14				

2.4.1 模型适配性验证

图 5(a) 所示为残差的正态规律分布图, 其中数据点紧密分布于参考直线两侧, 图中的数据点越靠近直线表示拟合效果越好, 检验 p 值 >0.05 , 表明残差符合正态分布假设, 此特性对后续方差分析 (ANOVA) 的准确性至关重要。图 5(b) 为残差与方程预测值的对应关系图, 呈现无规则分布的离散点群 [与图 5(a) 数据点结果相反, 图 5(c) 中数据点越远离图中所示直线, 即分布越散越无规律越好], 说明模型未出现异方差性, 即预测误差与响应值量级无关。图 5(c) 为预测值与试验实际值的对应关系图, 显示数据点沿 $y=x$ 对角线高度聚集, $R^2=0.923$, 据图 5(c) 可知本模型拟合效果较好。

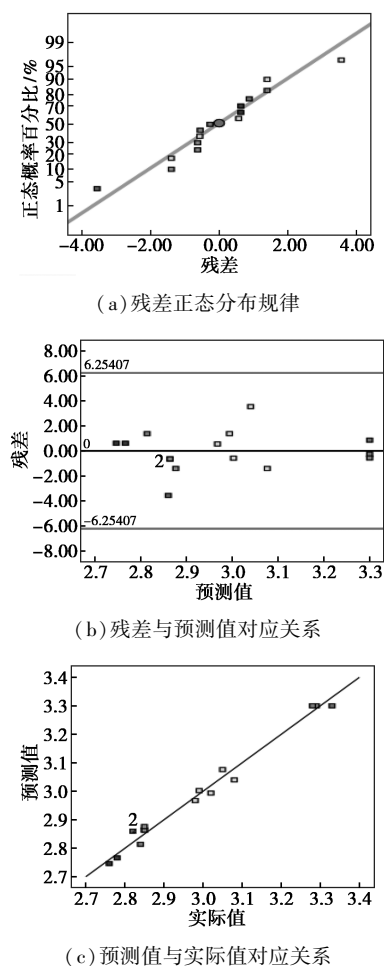


图 5 SRB 分解磷石膏模型适配性验证图

2.4.2 交互作用动力学解析

图 6 三维响应面可通过曲面曲率与等高线密度直观表征因素协同效应: $A-B$ (菌接种量 $\times$ pH) 交互作用显著, 曲面呈非对称鞍形 (坡度角 $>45^\circ$), 12% ~ 16% 接种量与 5.7 ~ 6.8 pH 区间对应硫化物浓度 >3.1 mol/L 的响应峰, 与 SRB 代谢酶系 pH 敏感性

及高接种量抑制效应相关^[19]; $A-C$ (菌接种量 $\times$ 磷石膏用量) 与 $B-C$ (pH $\times$ 磷石膏用量) 交互作用较弱, 曲面坡度平缓 (坡度角 $>30^\circ$), 后者在 pH 6.0 附近存在局部极值, 与石膏溶解度 pH 依赖性相关。综上, 菌接种量与 pH 交互作用最显著, 且菌接种量对硫化物生成浓度影响主导。

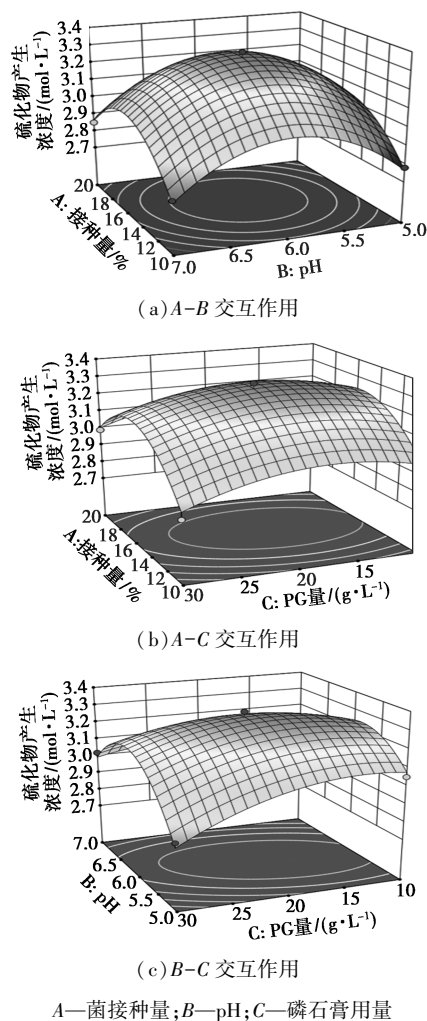
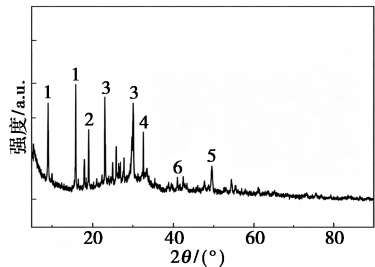


图 6 SRB 分解磷石膏三维曲面响应图

2.5 经 SRB 处理后的磷石膏的环境安全性分析

X 射线荧光光谱 (XRF) 及 X 射线衍射 (XRD) (表 9、图 7, 依据 HJ 1211—2021 标准) 表明, SRB 处理后磷石膏主量元素迁移显著, 核心组成特征变化如下: 一是特征污染物 F、 P_2O_5 分别消减 76.0%、90.4%, 实现有效去除与固定, Cl 新增与 SRB 代谢产 Cl^- 相关; 二是 S、Ca 发生相态转化, SO_3 含量下降、CaO 含量升高, 新增 $CaCO_3$ 证实碳酸化反应发生, 产物 pH 由 2.0 ~ 2.5 升至 7.6, 契合建材原料 pH 要求; 三是 Al_2O_3 略降、 SiO_2 微增, 形成硅铝酸盐类物质, 与 SRB 代谢产物络合作用相关^[21]; 四是微量元素重分布, 新增 Cl、 Cr_2O_3 等组分, 源于培养基微

量元素富集。处理后磷石膏符合《GB/T 23456—2018》二级建材原料标准,建材应用可行性较高,优化脱氟工艺可进一步提升其应用价值,为磷石膏资源化利用提供技术支撑。



1—CaSO₄;2—SiO₂;3—CaCO₃;4—Al(SiO₄)O;
5—Ca₅(PO₄)₃F;6—CaF₂

图 7 SRB 分解磷石膏三维曲面响应图

表 9 SRB 处理后磷石膏 XRF 表

物质	分解前质量 分数/%	分解后质量 分数/%	物质	分解前质量 分数/%	分解后质量 分数/%
F	0.751	0.181	Cl	—	0.049
Al ₂ O ₃	0.471	0.341	CaO	38.189	41.101
SiO ₂	7.297	7.395	Cr ₂ O ₃	—	0.044
P ₂ O ₅	2.090	0.201	MnO	—	0.021
SO ₃	49.427	47.519			

SRB 处理磷石膏不仅降低了磷石膏中硫酸钙的含量,促进了磷、氟等有害杂质的稳定化,还生成具有潜在利用价值的 CaCO₃ 和硅铝酸盐。未来研究可进一步优化 SRB 菌群结构及反应条件,以提高杂质脱除效率和产物纯度。

3 结论

(1)SRB 处理磷石膏核心机理涉及硫酸盐还原、碳酸钙沉淀及杂质元素固定 3 大关键过程,其还原性代谢可降低硫酸钙含量并高效去除有害杂质,使特征污染物 F 和 P₂O₅ 分别消减 76.0%、90.4%,同时产物新增碳酸钙,pH 从 2.0~2.5 提升至 7.6,满足二级建材原料标准。

(2)当菌液接种体积分数 15%、初始 pH 6.0 且磷石膏添加量 20 g/L 时,SRB 对磷石膏降解效率达 90.4%,菌种活性及硫酸盐还原效率最优,硫酸盐还原率最高为 41.2%。

参考文献

[1] 熊春杨.磷石膏微波法制备建筑石膏及其性能研究[D].绵阳:

西南科技大学,2020.

[2] 白春华,王金宝,李光辉,等.我国磷石膏污染特性、利用及环境管理研究[J].环境科学研究,2025,38(3):632-641.
[3] 刘榴燕,凌静,杨冬升,等.磷石膏资源化利用研究进展及未来趋势的可视化分析[J].现代化工,2023,43(S2):6-11.
[4] 吴浩,韩超南,汤昱.我国磷石膏资源化利用研究进展[J].现代化工,2023,43(3):18-21.
[5] Radhouan E Z, Lotfi R, Nabil D, et al. Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): High mining potential and implications for environmental protection [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(2): 1-13.
[6] 张利珍,张永兴,张秀峰,等.中国磷石膏资源化综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):14-8,92.
[7] 韩蔚杰,张志军.磷石膏预处理及综合利用现状[J].现代化工,2025,45(12):19-24.
[8] 李晓辉,徐宪龙,王东旭,等.聚合硫酸铁对石膏结晶特性的影响[J].洁净煤技术,2025,31(S1):698-706.
[9] 崔聚政,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.
[10] 本刊讯.工信部等七部门联合印发《磷石膏综合利用行动方案》[J].中国建材,2024,(5):24.
[11] 本刊.《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》等 3 项国家环境保护标准制修订情况[J].资源节约与环保,2021,(1):4-5.
[12] Samia A, Tahar M, Sami S. Sulfate reduction from phosphogypsum using a mixed culture of sulfate-reducing bacteria[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2005, 56(4): 236-242.
[13] Kolmert A, Wikstrom P, Hallberg K B. A fast and simple turbidimetric method for the determination of sulfate in sulfate-reducing bacterial cultures[J]. Journal of Microbiological Methods, 2000, 41(3): 179-184.
[14] 魏复盛.水和废水监测分析方法,第 4 版[M].北京:中国环境科学出版社,2002:133-136,211-213.
[15] Baltusnikiene A, Staneviciene I, Jansen E. Beneficial and adverse effects of vitamin E on the kidney [J]. Frontiers in Physiology, 2023, 14: 1145216.
[16] 曹俊雅,张广积,毛在砂,等.硫酸盐还原菌的固定化[J].过程工程学报,2007,(5):1009-1013.
[17] Lutskiy D S, Litvinova T E, Ignatovich A S. Complex processing of Phosphogypsum-A way of recycling dumps with reception of commodity production of wide application[J]. Journal of Ecological Engineering, 2018, 19(2): 221-225.
[18] 任红丽,袁林江,陈希.有机废水中硫酸盐和氨的厌氧转化机制研究[J].中国环境科学,2023,43(8):3926-3934.
[19] 刘娟,李晓旭,刘枫,等.铁氧化物-微生物界面电子传递的分子机制研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2018,37(1):39-47,159.
[20] 李珊,张达平,杨秀山,等.硫磺还原分解磷石膏制硫化钙过程磷、氟杂质迁移规律研究[J].无机盐工业,2024,56(10):110-117.
[21] 徐沛翔.微生物分解磷石膏同步去除可溶性污染物的研究[D].武汉:武汉工程大学,2022.■