文章编号:1674-2869(2025)04-0363-07

Fe^{3+}对草甘膦母液中磷化物的去除研究

安巧熙[1],汪 彦[1],陈宇驰[1],池汝安[2],余军霞[*1,2]
1.武汉工程大学化学与环境工程学院,磷资源开发利用教育部工程研究中心,
绿色化工过程教育部重点实验,湖北 武汉 430205;
2.湖北三峡实验室,湖北 宜昌 443008

摘 要:草甘膦母液中含有草甘膦、增甘膦、亚磷酸等磷化物,是典型的高盐、高化学需氧量(COD)、高磷废液,处理不善将对生态环境造成严重危害。采用化学沉淀法处理母液中含磷化合物,研究了Fe/P摩尔比、初始pH、反应时间对Fe^{3+}的除磷效果影响,优化了除磷条件,探讨了去除机理。结果表明:单一体系中增甘膦、草甘膦和亚磷酸去除的最佳条件存在明显区别。对这3种磷化合物,最优的Fe/P摩尔比分别为0.8∶1.0、1.2∶1.0和1.0∶1.0,最佳沉淀pH分别为1.5,1.5和3.5,沉淀平衡时间分别为30、30和30 min,最大去除率分别为99.8%,99.7%和99.6%。对草甘膦母液中总磷去除结果表明在Fe/P摩尔比为1.0∶1.0,沉淀pH为1.5,沉淀平衡时间为30 min的条件下,总磷去除率可达99.8%,处理后母液中总磷低于排放标准。

关键词:草甘膦母液;铁盐;增甘膦;草甘膦;亚磷酸
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202412011

Removal of phosphates from glyphosate mother liquor by Fe^{3+}

AN Qiaoxi[1], *WANG Yan*[1], *CHEN Yuchi*[1], *CHI Ru'an*[2], *YU Junxia*[*1,2]
1.School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology; Engineering Research Center of Phosphorus Resources Development and Utilization of Ministry of Education;
Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430205, China;
2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443008, China

Abstract: Glyphosate mother liquor contains phosphate compounds such as glyphosine, glyphosate, and phosphorous acid, etc. It is a typical waste liquid with high salt, high chemical oxygen demand (COD) and high phosphorus. Improper treatment may cause severe ecological hazards. In this study, phosphorus compounds in mother liquor were treated by chemical precipitation. The effects of Fe/P molar ratio, initial pH and reaction time on phosphorus removal by Fe^{3+} were studied. The removal conditions were optimized and the removal mechanism was discussed. The results showed that the optimal conditions for the removal of glyphosine, glyphosate, and phosphorous acid in a single system were obviously different. For these three phosphorus compounds, the optimal n(Fe)/n(P) ratios were 0.8∶1.0, 1.2∶1.0 and 1.0∶1.0, the optimal precipitation pH was 1.5, 1.5 and 3.5, the precipitation equilibrium time was all 30 min, and the maximum removal rates were 99.8%, 99.7% and 99.6%, respectively. For total phosphorus removal from glyphosate mother liquor, under n(Fe)/n(P) = 1.0∶1.0, pH 1.5, and 30 min reaction, the removal efficiency reached

收稿日期:2024-12-12
基金项目:国家自然科学基金联合基金(U24A2094);湖北省自然科学基金创新团队项目(2021CFA032);湖北省自然科学基金创新发展联合基金(2024AFD138);湖北三峡实验室开放基金(SK240009);教育部产学合作协同育人项目(2408074419)
作者简介:安巧熙,硕士研究生。Email:1103327441@qq.com
***通信作者**:余军霞,博士,教授。Email:yujunxia1979@163.com
引文格式:安巧熙,汪彦,陈宇驰,等. Fe^{3+}对草甘膦母液中磷化物的去除研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(4):363-369.

99.8%, with residual phosphorus meeting discharge standards.

Keywords: glyphosate mother liquor; ferric salt; glyphosine; glyphosate; phosphorous acid

草甘膦是一种广谱灭生性除草剂,产量巨大[1-3]。甘氨酸法是草甘膦生产的主要工艺之一,其生产过程中会产生大量的草甘膦废液,据统计,截至2023年,我国的草甘膦母液累积近53万t[4-6]。母液中主要含有质量分数1.2%~1.8 %的草甘膦、3%~5%的增甘膦以及质量分数约2%的亚磷酸[7],其化学结构式如图1所示。这些高含量的含磷化合物不仅会造成水体富营养化,对生态环境造成严重威胁。因此,对草甘膦母液的高效处理迫在眉睫。

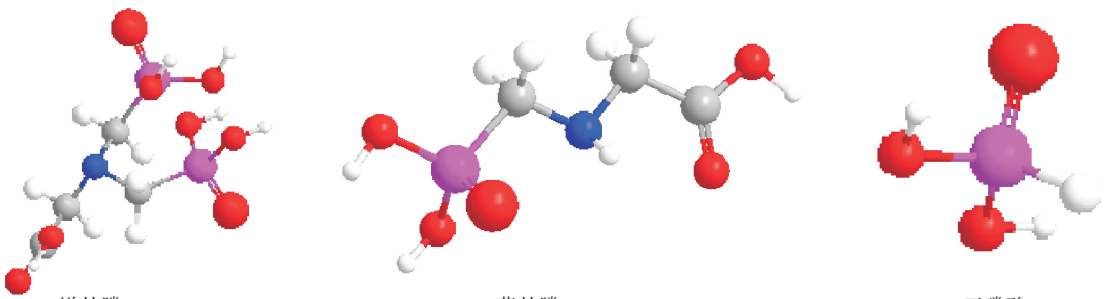

图1 增甘膦、草甘膦和亚磷酸的化学结构图

Fig. 1 Chemical structures of glyphosine, glyphosate, and phosphorous acid

目前草甘膦母液的除磷方法有萃取法[8]、膜分离法[9-10]、化学氧化法[11-13]、化学沉淀法[14-15]、催化法[16]和吸附法[17-19]等,其中化学沉淀法是废水除磷的主要方法,常用到的沉淀剂有铁盐、钙盐、镁盐、铝盐。铁盐沉淀剂,具有操作简单、处理成本低等优势,常应用于含磷废水的处理中。郁娜等[20]通过探究不同来源的污水、铁盐类型、酸度、腐殖酸等因素对磷酸根去除的影响,得出在pH=4.5,n(Fe)/n(P)=1.3时,对厌氧池上清液中磷的去除率效果达到78%以上。柳开颜等[21]研究铁盐沉淀磷酸根,探究了不同pH和铁磷摩尔比对水体磷酸根去除的影响,发现在pH为5时,铁磷摩尔比为3∶1时,磷的去除率高达89.42%。Ping等[22]研究了酸度、沉淀剂用量、沉淀剂类型等因素对磷酸根去除的影响,得出在酸度为4.7、铁磷摩尔比为2.0∶1.0时,Fe^{3+}为沉淀剂的最佳条件下,对磷酸根的去除率高达95%以上。Fytianos等[23]采用铁盐处理城市污水中磷酸盐,研究结果表明当铁磷摩尔比为1.0∶1.0,酸度为4.5时,对磷酸根的去除率为63%,然而当铁盐过量到一定程度时,对磷酸盐的去除可到100%。以上报道主要集中在研究铁盐对磷酸根的沉淀,鲜少有人研究铁盐对有机磷的沉淀。

为此,本文以草甘膦母液为研究对象,探讨了铁盐对草甘膦母液中主要成分草甘膦、增甘膦和亚磷酸在单一体系中的去除行为和机理,研究了Fe/P摩尔比、溶液初始pH以及沉淀时间等因素对磷化合物去除率的影响,并在此基础上,研究了铁盐对草甘膦母液中总磷去除的最佳条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

增甘膦、草甘膦(上海麦克林生物科技有限公司),六水三氯化铁、亚磷酸、钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾(半水)(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。草甘膦母液(湖北兴发化工集团股份有限公司),母液中主要磷化物为增甘膦、草甘膦、亚磷酸,其总磷浓度为30.0 g/L,pH为10.5。各溶液浓度均参考草甘膦母液中各组分的含量。

A390紫外可见分光光度计(翱艺仪器有限公司),GeminiSEM 300扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 德国蔡司),D8 ADVANCE X射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD,德国布鲁克),930离子色谱仪(瑞士万通)。

1.2 总磷、草甘膦、增甘膦和亚磷酸浓度的测定

根据《水质 总磷的测定》(GB 11893—1989),测定水溶液中的总磷含量。具体步骤:取不同体积的标准溶液分别加入1 mL的10.0 g/L抗坏血酸溶液和2 mL的26.0 g/L钼酸铵溶液。室温下显色15 min后,在700 nm波长下测定溶液的吸光度,扣除空白吸光度后,绘制标准曲线。对照标准曲线计算溶液浓度,通过下列公式计算其去除率。

$$去除率(\%)=\frac{\rho_0-\rho_e}{\rho_0}\times 100\%$$

其中，ρ_0表示各主要磷化物的初始质量浓度(g/L)；ρ_e表示沉淀反应后各主要磷化物的质量浓度(g/L)；去除率表示溶液中各类物质的去除百分比(%)。

增甘膦($C_4H_{11}NO_8P_2$)溶液的质量浓度根据总磷(Tp)的质量浓度进行换算。

$$\rho_{C_4H_{11}NO_8P_2}=\frac{M_{C_4H_{11}NO_8P_2}}{2M_P}\times T_P=4.25T_P \quad (1)$$

其中：$M_{C_4H_{11}NO_8P_2}$ = 263.1 g/mol、M_P = 31.0 g/mol。

草甘膦溶液以8 mmol/L的碳酸钠溶液为淋洗液，出峰的保留时间为26.5 min。亚磷酸溶液以3.2 mmol/L的碳酸钠和0.1 mmol/L碳酸氢钠混合溶液为淋洗液，出峰保留时间为19.5 min。使用草甘膦和亚磷酸标准品配制标准溶液，离子色谱测定其出峰面积，然后绘制峰面积-浓度标准曲线图。

1.3　沉淀剂用量对磷化合物去除率的影响

将不同质量的六水三氯化铁按照Fe/P摩尔比0.6∶1.0、0.8∶1.0、1.0∶1.0、1.2∶1.0、1.4∶1.0、2.0∶1.0的比例分别加入30 mL初始质量浓度分别为51.4、12.2、26.8和30.0 g/L的增甘膦、草甘膦、亚磷酸溶液以及草甘膦母液中，分别控制溶液pH为1.5、1.5、3.5、1.5，于室温下搅拌反应0.5 h，反应结束后，测定上清液中总磷及各磷化合物浓度，计算去除率。

1.4　溶液初始pH对磷化合物去除率的影响

将2.5、0.6、2.6和7.8 g的六水三氯化铁分别加入30 mL不同初始pH的增甘膦、草甘膦、亚磷酸溶液以及草甘膦母液中，于室温下搅拌反应0.5 h，反应完，测定上清液中总磷及各磷化合物浓度，计算去除率。

1.5　时间对磷化合物去除率的影响

将16.5、4.7、17.6和52.3 g六水三氯化铁分别加入200 mL初始pH分别为1.5、1.5、3.5、1.5的增甘膦、草甘膦、亚磷酸溶液以及草甘膦母液中，在1、3、5、10、15、30、45、60、120、180和240 min时取样过滤，测定上清液中总磷及各磷化物的浓度，并计算去除率。

2　结果与讨论

2.1　沉淀剂用量对磷化合物去除效率的影响

图2(a-c)为沉淀剂用量对草甘膦、增甘膦和亚磷酸沉淀效率的影响。由图2(a-c)可知，单一体系中沉淀剂的用量显著影响磷化合物的去除效率，随着沉淀剂用量的逐渐增加，磷化合物的去除效率也显著增加直至达到平衡。对于增甘膦，当Fe/P摩尔比从0.6∶1.0增加到2.0∶1.0时，增甘膦的

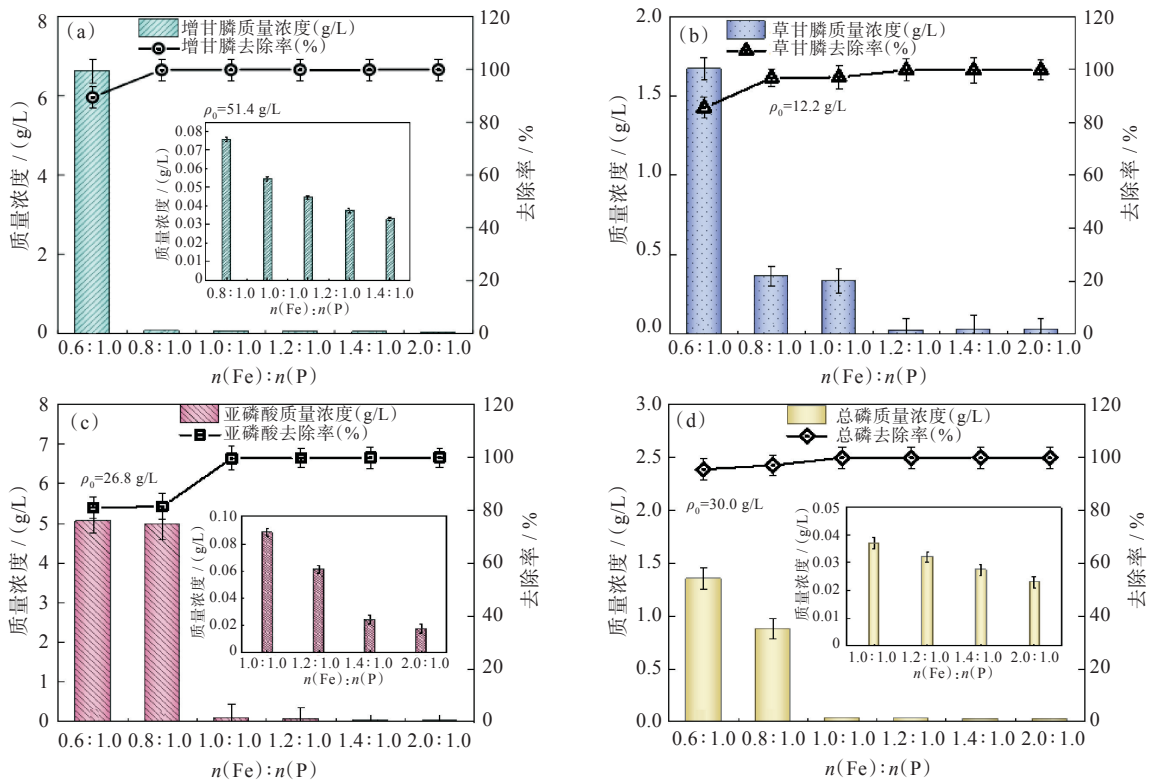

图2　Fe/P摩尔比对增甘膦(a)、草甘膦(b)、亚磷酸(c)和母液中总磷(d)去除率的影响

Fig. 2　Effect of Fe/P molar ratio on the removal rates of glyphosine(a), glyphosate (b), phosphorous acid (c), and total phosphorus from glyphosate mother liquid (d)

去除率从89.5%增加到最大值99.9%，结合环保和经济成本的需求，沉淀剂用量最佳比例为0.8∶1.0。当Fe/P摩尔比从0.6∶1.0增加到2.0∶1.0时，草甘膦的去除率从85.5%增加到最大值99.8%，沉淀剂用量最佳比例为1.2∶1.0。对于亚磷酸，当Fe/P摩尔比从0.6∶1.0增加到2.0∶1.0时，亚磷酸的去除率从81.1%增加到最大值99.6%。沉淀剂用量最佳比例为1.0∶1.0。以上结果表明对不同的磷化合物最大沉淀率所对应的Fe/P摩尔比不同，这主要是因为铁盐溶于水中后，Fe^{3+}一方面与磷酸根形成难溶性的盐，一方面通过溶解和吸水发生强烈水解，并在水解的同时发生各个聚合反应，生成具有较长线性结构的多核经基络合物，这些含铁的经基络合物能有效地降低或消除水体中胶体的ζ电位，通过电中和、吸附架桥及絮体的卷扫作用使胶体凝聚，再通过沉淀分离将磷去除[24-26]。不同磷化物的结构有所区别，例如增甘膦里含有2个磷酸基团，而草甘膦和亚磷酸只有1个磷酸基团，所以最佳沉淀剂用量有所区别。图2(d)为沉淀剂用量对草甘膦母液中总磷去除率的影响，由图可知，Fe的最佳用量为1.0∶1.0。主要是因为草甘膦母液中成分比较复杂，其中增甘膦、草甘膦、亚磷酸都会和沉淀剂反应所致。

2.2 溶液初始pH对磷化合物去除率的影响

图3(a-c)为溶液初始pH对草甘膦、增甘膦和亚磷酸去除效率的影响。由图3(a-c)可知，单一体系中溶液初始pH显著影响磷化合物的去除效率，随着溶液初始pH逐渐增加，磷化合物的去除效率也显著降低。针对增甘膦和草甘膦，当溶液pH从1.5增加到11.5时，增甘膦的去除率从99.9%下降到23.1%，草甘膦的去除率从99.7%下降到2.1%，其最佳沉淀pH均为1.5。对于亚磷酸，当溶液pH从1.5增加到11.5时，去除率从41.4%增加到99.5%，再降低到10.9%。其最佳沉淀pH为3.5。图3(d)为溶液初始pH对草甘膦母液中总磷去除率的影响，由图3(d)可知，最佳pH为1.5。

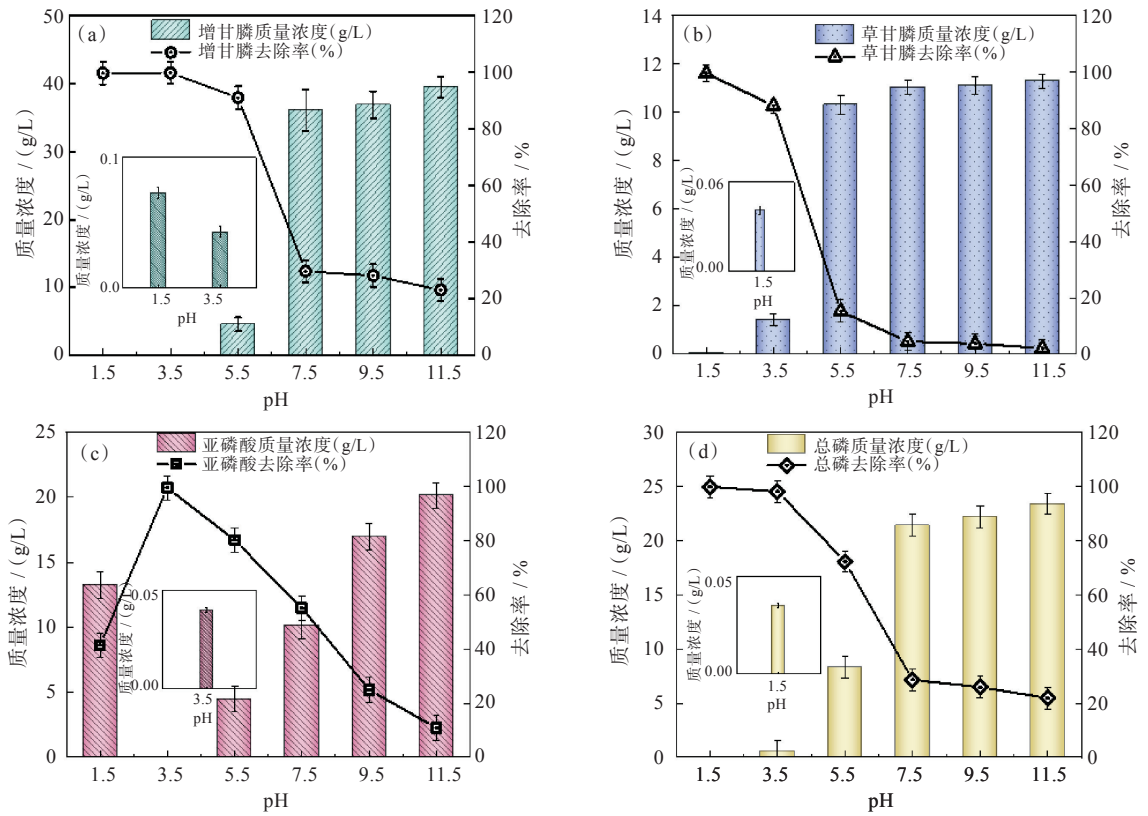

图3 pH对增甘膦(a)、草甘膦(b)、亚磷酸(c)和母液中总磷(d)去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH on removal rate of glyphosine (a), glyphosate (b), phosphorous acid (c), and total phosphorus from glyphosate mother liquid (d)

图4(a-c)为增甘膦、草甘膦和亚磷酸的分布系数。由图4(a-c)可知，这3种磷化物均为弱酸性，在不同酸度的溶液中存在不同离子形态。据文献报道，增甘膦的解离常数pK_1、pK_2、pK_3、pK_4和pK_5分别为1.42、2.10、5.02、6.40和11.19，草甘膦的解离常数pK_1、pK_2、pK_3和pK_4分别为0.78、2.29、5.96和10.98，亚磷酸的解离常数分别为1.52和6.85[27]。在pH < 1.5时，亚磷酸主要存在形式是H_3PO_3，当pH在1.5~3.5时，亚磷酸主要存在形态为$H_2PO_3^-$。所以亚磷酸最佳pH在3.5左右。三价

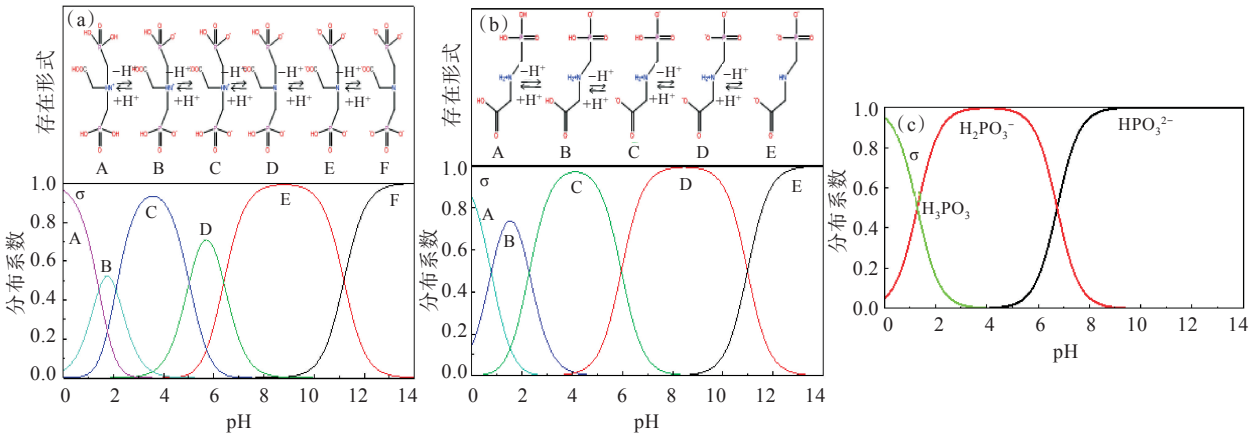

图4　(a)增甘膦，(b)草甘膦，(c)亚磷酸的分布系数图

Fig. 4　Distribution coefficient of (a) glyphosine, (b) glyphosate, and (c) phosphorous acid

铁离子在溶液中容易发生水解反应，而氢氧化铁的溶度积很小[K_{sp}=4×10^{-38}(298.15 K)]，相比之下，磷酸铁的溶度积常数(K_{sp}=4×10^{-21}(298.15 K))较大。随着pH的增加，氢氧根离子浓度逐渐升高，开始与Fe^{3+}反应生成沉淀，导致磷化合物的去除率下降[28]。

2.3　时间对磷化合物去除率的影响

图5(a-c)为反应时间对草甘膦、增甘膦和亚磷酸去除效率的影响。由图5(a-c)可知，单一体系中沉淀时间显著影响磷化合物的去除效率，随着反应时间的逐渐增加，磷化合物的去除效率也显著增加直至达到平衡。对于增甘膦、草甘膦以及亚磷酸，在t=1 min时，沉淀速率较快，3种磷化物的浓度都急剧下降。增甘膦、草甘膦以及亚磷酸的去除率分别为98.3%、98.1%、97.5%；在1~30min内，沉淀反应逐渐减缓，增甘膦的去除率从98.3%提升至99.8%；草甘膦的去除率从98.1%增至99.7%；亚磷酸的去除率从97.5%升至99.6%。图5(d)为反应时间对草甘膦母液中总磷去除效率的影响，由图5(d)可知，沉淀反应基本在30 min达

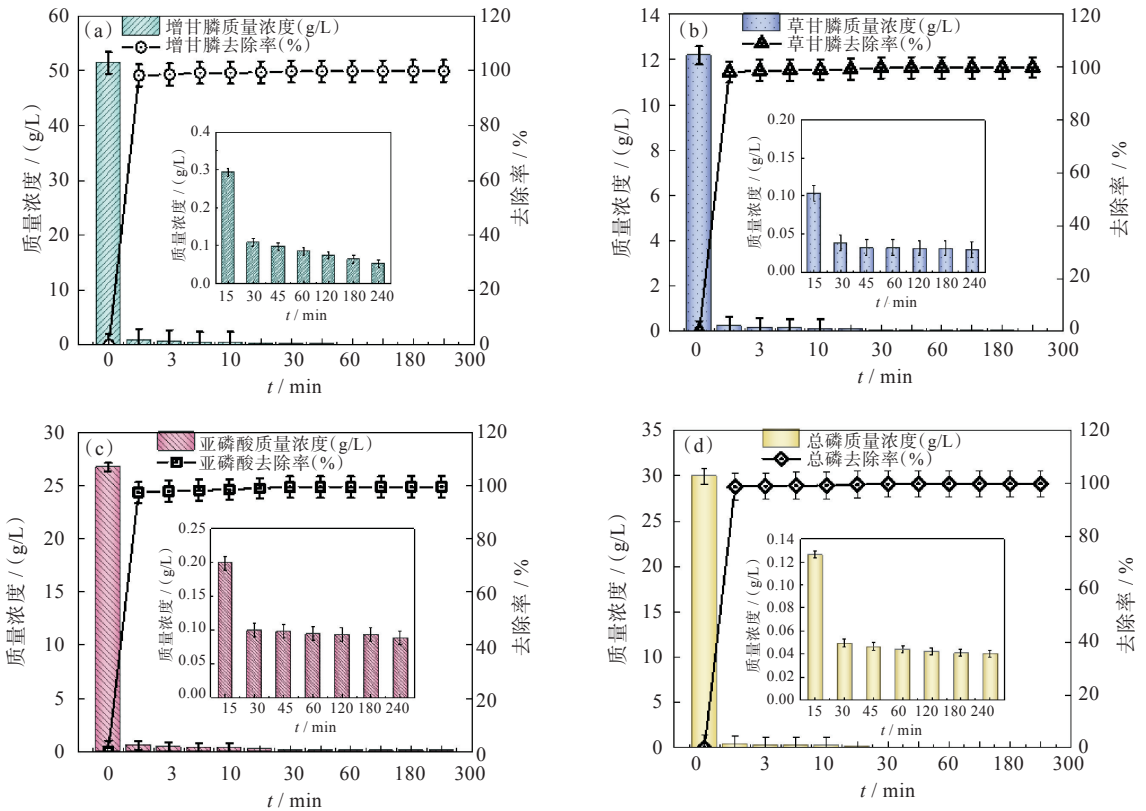

图5　沉淀时间对增甘膦(a)，草甘膦(b)，亚磷酸(c)，母液中总磷(d)去除率的影响

Fig. 5　Effect of precipitation time on the removal rate of glyphosine (a), glyphosate (b), phosphorous acid (c), and total phosphorus from glyphosate mother liquid (d)

到平衡。

结合单一体系和母液体系中磷的去除结果可知，母液中总磷的最佳沉淀条件为Fe/P摩尔比为1.0∶1.0，最佳pH为1.5，沉淀平衡时间为30 min，此时去除率为99.8%。

2.4 沉淀物结构分析

图6(a-c)为铁离子与增甘膦、草甘膦、亚磷酸以及母液发生沉淀反应所得固体的SEM图，由图6(a-c)可知，铁离子与3种磷化合物形成沉淀的形貌及尺寸相差不大，均为球形颗粒，且沉淀分布均匀。图6(d)为铁离子与草甘膦母液形成沉淀的SEM图，由图6(d)可知，混合体系所得的沉淀与单一体系形貌类似。

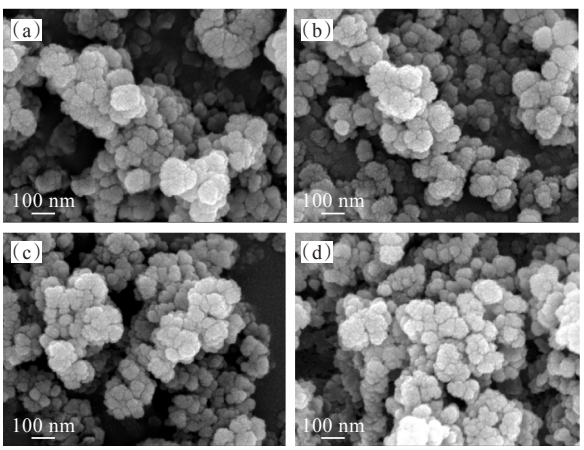

图6 铁离子与增甘膦(a)、草甘膦(b)、亚磷酸(c)及母液(d)形成沉淀的SEM图

Fig. 6 SEM images of the precipitations between Fe^{3+} and glyphosine(a), glyphosate (b), phosphorous acid (c), and glyphosate mother solution (d)

图7为铁离子与增甘膦、草甘膦、亚磷酸以及母液发生沉淀反应所得固体的XRD图，图中未见明显峰形，且单一体系中得到的沉淀XRD图与母液中得到的XRD图相似，均为无定形态。在这4张XRD谱图中未发现明显属于氢氧化铁的特征峰，由此可知，在较低酸度时，溶液中的主要反应为磷化合物与铁离子的絮凝、沉淀等反应。

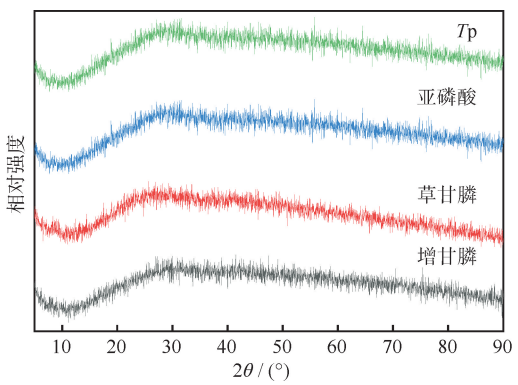

图7 铁离子与增甘膦、草甘膦、亚磷酸及母液形成沉淀的XRD图

Fig. 7 XRD images of the precipitations between Fe^{3+} and glyphosine, glyphosate, phosphorous acid, and glyphosate mother solution

3 结 论

本文利用Fe^{3+}对草甘膦、增甘膦和亚磷酸以及草甘膦母液中磷化物的去除进行了研究，探讨了Fe/P摩尔比、溶液初始pH以及沉淀反应时间对磷化物去除效果的影响。实验结果表明，随着Fe^{3+}的投加量增加，3种磷化物的去除率均呈上升趋势。结合沉淀效果与经济环保性，增甘膦溶液的最佳Fe/P摩尔比为0.8∶1.0，草甘膦溶液的最佳Fe/P摩尔比为1.2∶1.0，亚磷酸溶液和草甘膦母液的最佳Fe/P摩尔比为1.0∶1.0。以此为基础，在Fe/P摩尔比为1.0∶1.0的条件下，铁离子对草甘膦母液中总磷的去除率可达到99.8%，低于排放标准。3种磷化物和草甘膦母液在酸性条件下的去除率显著高于碱性条件，沉淀反应30 min内即达到平衡，最高去除率分别为99.8%、99.7%、99.6%、99.8%。

参考文献

[1] KANG R X, YU J X, LI X D, et al. Efficient treatment of glyphosate mother liquor by a coagulation and adsorption combined process [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 690: 133811.

[2] 杨旭. 草甘膦母液高效氧化预处理新工艺研究[D]. 杭州：浙江工业大学, 2015.

[3] 高立蕊, 胡景焕, 李福祥. 甘氨酸-亚磷酸二甲酯法合成草甘膦的研究[J]. 山西化工, 2011, 31(3): 15-18.

[4] WANG Y, GUO Y P, LI H X, et al. Sequential recycle of valuable phosphorus compounds of glyphosine, glyphosate, and phosphorous acid from glyphosate mother liquor by D301 resin through sorbent dosage control [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106474.

[5] 张小宏, 张海滨, 范新华, 等. 草甘膦母液处理技术进展[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(6): 8-10, 15.

[6] 周曙光, 詹波, 祝小红, 等. 草甘膦母液处理技术新进展[J]. 中国农药, 2012(5): 5-8.

[7] 王昶, 吕晓翠, 贾青竹, 等. 含磷废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(12): 16-21.

[8] YUDAEV P A, KOLPINSKAYA N A, CHISTYAKOV E M. Organophosphorous extractants for metals [J]. Hydrometallurgy, 2021, 201: 105558.

[9] LI X, SHEN S T, XU Y Y, et al. Application of

membrane separation processes in phosphorus recovery: a review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 767: 144346.

[10] 刘志英, 倪凤, 谢明, 等. 草甘膦母液膜分离的电渗析预处理[J]. 环境工程学报, 2011, 5(10): 2242-2246.

[11] WILFERT P, KUMAR P S, KORVING L, et al. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9400-9414.

[12] 于宇. 基于微波-Fenton法处理草甘膦废水工艺技术研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.

[13] 周倍立. 臭氧/过氧化氢/亚铁工艺去除次磷酸盐的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

[14] CLARK T, STEPHENSON T, PEARCE P A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter [J]. Water Research, 1997, 31(10): 2557-2563.

[15] 臧志飞, 梁杰, 习本军, 等. 草甘膦废液处理及资源化利用研究进展 [J]. 应用化学, 2023, 40(9): 1233-1244.

[16] CAO S P, CHEN L, ZHAO M Y, et al. Advanced treatment of phosphorus pesticide wastewater using an integrated process of coagulation and ozone catalytic oxidation [J]. Catalysts, 2022, 12(1): 103.

[17] GUO Y P, YU J X, LI X D, et al. Selective recovery of glyphosine from glyphosate mother liquor using a modified biosorbent: competitive substitution adsorption [J]. Environmental Research, 2022, 215: 114394.

[18] RAMASAHAYAM S K, GUZMAN L, GUNAWAN G, et al. A comprehensive review of phosphorus removal technologies and processes [J]. Journal of Macromolecular Science: Part A, 2014, 51(6): 538-545.

[19] XIAO G Q, MENG Q D. D151 resin preloaded with Fe^{3+} as a salt resistant adsorbent for glyphosate from water in the presence 16% NaCl [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 190: 110140.

[20] 郁娜, 袁林江, 吕景花. 某城市污水处理厂废水化学除磷沉淀特性及影响因素[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5813-5817.

[21] 柳开颜, 卢磊, 彭唐鑫彦, 等. 铁磷共沉淀去除水中磷酸根的效果及机制[J]. 湖南生态科学学报, 2024, 11(1): 31-38.

[22] PING Q, ZHANG B Q, ZHANG Z P, et al. Speciation analysis and formation mechanism of iron-phosphorus compounds during chemical phosphorus removal process [J]. Chemosphere, 2023, 310: 136852.

[23] FYTIANOS K, VOUDRIAS E, RAIKOS N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron [J]. Environmental Pollution, 1998, 101(1): 123-130.

[24] LIU Z Y, ZHU M X, YU P, et al. Pretreatment of membrane separation of glyphosate mother liquor using a precipitation method [J]. Desalination, 2013, 313: 140-144.

[25] ZHANG T, DING L L, REN H Q, et al. Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/2/3): 444-450.

[26] 邢伟, 黄文敏, 李敦海, 等. 铁盐除磷技术机理及铁盐混凝剂的研究进展[J]. 给水排水, 2006, 42(2): 88-91.

[27] 汪燚. 草甘膦母液中高值磷化物的分离与回收[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.

[28] İRDEMEZ Ş, DEMIRCIOĞLU N, YILDIZ Y Ş. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 1231-1235.

本文编辑：张　瑞