

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2025. 09. 004

局域强化混凝反应器协同钙盐同步除磷及磷回收

雍小龙^{1,2}, 徐平³, 张萌², 陈文达²

(1. 浙江大学建筑设计研究院有限公司, 浙江 杭州 310028; 2. 浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310058; 3. 浙江沃乐科技有限公司, 浙江 杭州 310058)

摘要: 磷去除是水污染控制的重要内容,同时全球面临着磷资源短缺的挑战。因此,开发废水同步除磷及磷回收技术迫在眉睫。基于此,采用具有分区结构的局域强化混凝(LEC)反应器,研究了其钙盐除磷及磷回收性能。结果表明,LEC反应器具有较高的除磷效率,去除率可达 $(99.44\pm 0.59)\%$,残余磷浓度低至 (0.35 ± 0.37) mg/L,除磷成本为 (1.05 ± 0.02) 元/kg。LEC反应器的沉淀物磷含量可达49.01%(以 P_2O_5 计),结晶度为84.64%,显示出较高的磷回收潜力。进一步以磷去除率、残余磷浓度、除磷成本、磷含量和结晶度等指标建立了针对除磷及磷回收的多维评估体系,结果显示LEC反应器在高效率除磷和高潜力磷回收等方面具有显著优势。

关键词: 钙盐除磷; 局域强化混凝反应器; 磷去除性能; 磷回收

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)09-0026-06

Calcium Salt-based High-efficiency Phosphorus Removal and Recovery in Locally Enhanced Coagulation Reactor

YONG Xiao-long^{1,2}, XU Ping³, ZHANG Meng², CHEN Wen-da²

(1. Architectural Design & Research Institute of Zhejiang University Co. Ltd., Hangzhou 310028, China; 2. College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. Zhejiang Water Healer Technology Co. Ltd., Hangzhou 310058, China)

Abstract: Phosphorus removal is a critical aspect of water pollution control, and the world is also facing the challenge of phosphorus resource depletion. Therefore, the development of technologies that simultaneously remove and recover phosphorus from wastewater is urgently needed. A locally enhanced coagulation (LEC) reactor with a partitioned structure was employed to investigate its performance in calcium salt-based phosphorus removal and recovery. The results showed that the LEC reactor achieved a high phosphorus removal efficiency, with a removal rate of up to $(99.44\pm 0.59)\%$, and residual phosphorus concentrations as low as (0.35 ± 0.37) mg/L. The cost of phosphorus removal was as low as (1.05 ± 0.02) yuan/kg. The phosphorus content in the precipitates reached 49.01% (as P_2O_5), with a crystallinity of 84.64%, indicating a high potential for phosphorus recovery. Further, a multidimensional evaluation system was established based on indicators such as phosphorus removal rate, residual concentration, removal cost, phosphorus content, and crystallinity. The results showed that the LEC reactor offered significant advantages in terms of efficient phosphorus removal and high phosphorus recovery potential.

基金项目: 浙江省创新群体“微纳界面水质过程与智慧控制”项目(2023R01004)

通信作者: 陈文达 E-mail: wender_chen@zju.edu.cn

Key words: calcium salt-based phosphorus removal; locally enhanced coagulation reactor; phosphorus removal performance; phosphorus resource recovery

富营养化会破坏水体溶解氧平衡,威胁饮用水源水质和生态平衡,因此对其进行治理迫在眉睫^[1-4]。氮、磷是水体富营养化的主要致因,相比于氮素,磷素对水体富营养化的响应值更低,当水体总磷含量达0.02 mg/L时就会产生富营养化现象^[5],废水除磷势在必行。由于全球磷矿储量有限,在当前的开采速度下,全球的磷矿将在100年内耗尽^[6]。而废水除磷后回收既可控制富营养化,又可缓解磷资源短缺,除磷及磷回收协同技术的开发显得尤为迫切。

研究表明,总磷浓度达17.03 mg/L以上时,通常具有回收利用价值^[7-8]。目前,除磷技术主要包括化学沉淀法、吸附/解吸法、增强型生物磷去除技术(EBPR)和电化学技术(ETs)等^[9-12]。其中,化学沉淀法稳定高效、操作简易^[13-14],但存在药剂投加量大、产物磷含量低等问题,导致运行成本高、磷回收潜能低,成为其进一步发展的瓶颈。目前,具有较高潜力的化学沉淀回收形式是鸟粪石(MAP)和羟基磷灰石(HAP),前者的回收价值可达657美元/t^[13,15]。但鸟粪石结晶法对反应条件敏感,操作要求严格。相反,羟基磷灰石结晶法对水质要求低,操作简便,故而得到广泛应用。

局域强化混凝(LEC)反应器是一种基于结构分区强化的装置,反应过程中通过分区限制了试剂沿反应器的跨区反向混合,从而促进沉淀反应,可以在低沉淀剂投加量条件下实现高效除磷,同时显著提升沉淀物中的磷含量和回收性能。另一方面,相比于其他除磷沉淀剂,钙盐除磷具有价格低廉、反应条件易控、产物回收性强等优势。因此,将钙盐沉淀剂应用于LEC反应器,有望破解同步除磷与磷回收难题^[13]。

综上,拟以LEC反应器为平台,以钙盐为沉淀剂,采用传统混凝沉淀工艺作对比,研究LEC反应器对低、中、高浓度含磷废水的除磷性能,分析了沉淀物的表现性状及其磷含量和结晶性能,并建立多维评价体系综合评估了LEC反应器的磷去除与磷回收潜力。该研究可为实现高效除磷和磷资源回收的双重目标提供装备和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验装置和模拟废水

LEC反应器如图1所示。装置呈圆柱状,内径为9 cm,高度为27 cm,有效容积为1.2 L。反应器分为布水区、局域强化反应区(I、II和III)和分离区(IV)三个区域。模拟废水通过射流器从底部布水区进入,经过中部反应区发生反应,至顶部分离区固液分离后由出水口排出。试验在25℃室温下进行。化工、畜禽、粮食发酵以及城市垃圾消化废水中的磷浓度通常处于30~100 mg/L范围^[16-20],因此分别以30、60、100 mg/L代表低浓度、中浓度和高浓度含磷废水。磷由 KH_2PO_4 提供。沉淀剂中的钙盐以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓缩液提供,浓度为20.0 g/L,实际反应浓度按需稀释。pH调节剂为2.0 mol/L的NaOH溶液。经预试验确定pH调节所需的NaOH量,以保持出水pH在9~10。

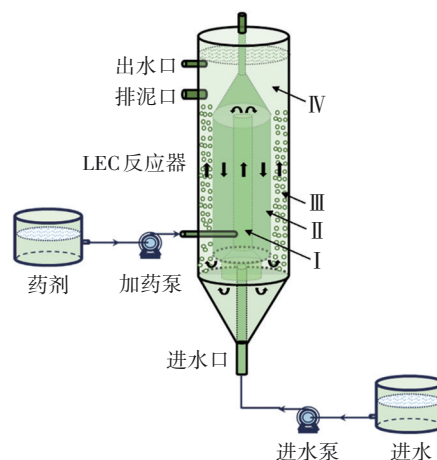


图1 LEC反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of LEC reactor

1.2 局域强化混凝反应器除磷试验

钙盐强化除磷试验在LEC反应器中进行。采用蠕动泵将模拟废水(初始磷浓度分别为30.50、63.10、86.23 mg/L)、沉淀剂(初始钙浓度为163.80、338.89、463.14 mg/L)及pH调节剂(出水pH为 10.40 ± 0.15 、 8.97 ± 0.19 、 9.65 ± 0.30)连续泵入第一反应区底部,初始Ca/P(物质的量之比)为1.50, HRT为0.75 h。定期从出水口取样,经0.45 μm滤膜过滤后立即进行测定。每组试验设3个平行。

1.3 传统钙盐除磷试验

传统钙盐除磷采取杯罐试验。将不同浓度模拟废水置于250 mL烧杯中,倒入沉淀剂及pH调节剂后,先在200 r/min下快速搅拌1 min,再于50 r/min下慢速搅拌15 min,最后静置30 min。取上清液过0.45 μm滤膜后立即进行测定。3组钙盐除磷试验的运行参数如表1所示,每组试验设3个平行。

表1 传统除磷工艺的运行参数

Tab.1 Operation parameters of traditional phosphorus removal technology

| 项目 | 低浓度 | 中浓度 | 高浓度 |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 初始磷浓度/(mg·L ⁻¹) | 28.00±0.13 | 58.23±0.92 | 102.67±0.56 |
| 初始钙浓度/(mg·L ⁻¹) | 150.38±0.71 | 312.76±4.94 | 551.40±2.99 |
| Ca/P | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| 出水pH | 10.51±0.04 | 9.66±0.08 | 9.51±0.08 |

1.4 沉淀物微观形貌和元素组成分析

LEC工艺与传统工艺处理结束后,取沉淀物于5 000 r/min下离心20 min,随后真空干燥24 h。采用离子溅射仪镀金后,在SU8010型场发射扫描电子显微镜下观察沉淀物的微观形貌,并用能量色散X射线光谱(EDS)分析沉淀物的元素组成。沉淀物的磷含量采用P₂O₅表征。

1.5 磷去除性能计算方法

采用容积磷去除速率(VRR)表征反应器的除磷能力,计算公式如下:

$$VRR = Q(C_{in} - C_{ef})/V \quad (1)$$

式中:Q为进口流量,m³/d;V为反应器的体积,m³;C_{in}和C_{ef}分别为进口和出口的磷浓度,kg/m³。

采用沉淀剂有效性(PV)指示其除磷有效性:

$$PV = C_a/C_d \times 100\% = 3/2 \times M_{Ca}/M_P \times P_a/C_d \times 100\% \quad (2)$$

式中:C_a为反应中用于合成Ca₃(PO₄)₂的钙盐浓度,mg/L;C_d为Ca的初始浓度,mg/L;P_a为用于合成Ca₃(PO₄)₂的磷浓度,mg/L;M_{Ca}为钙的分子质量,40 g/mol;M_P为磷的分子质量,31 g/mol。

1.6 水质指标分析方法

采用标准方法测定滤液中磷、钙浓度,即:PO₄³⁻浓度采用抗坏血酸分光光度法测定,Ca²⁺浓度采用EDTA滴定法测定;pH采用S20 K型pH计测定。

2 结果与讨论

2.1 两种工艺的除磷性能对比

2.1.1 传统工艺的除磷性能

对于低、中、高浓度3种含磷废水,传统工艺对

磷的去除率分别为(96.25±2.63)%、(97.29±0.06)%和(96.67±1.07)%,残余磷浓度分别为(1.05±0.74)、(1.58±0.00)和(3.42±1.12) mg/L。虽然不同初始浓度下磷的去除率相近,但残余磷浓度均高于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A排放标准(0.5 mg/L),且随初始磷浓度提高而增加。

2.1.2 局域强化混凝工艺的除磷性能

LEC反应器对低、中、高浓度含磷废水的处理效果如图2所示。

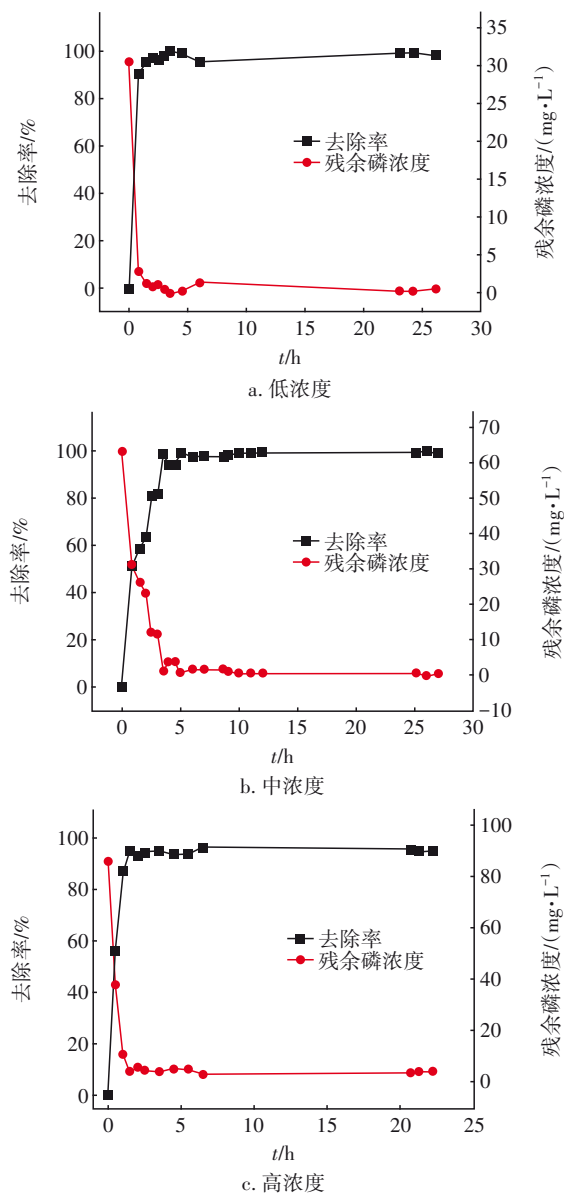


图2 不同初始磷浓度下LEC工艺的除磷特性

Fig.2 Phosphorus removal by LEC at different initial phosphorus concentrations

由图2可知,除磷过程可分为提升和稳定两个

阶段。以低浓度含磷废水为例,在除磷提升阶段(0~1.5 h),去除率随着时间增加而快速提升,由0提高至95.69%;在除磷稳定阶段(>1.5 h),磷去除效果逐渐稳定,去除率达到(98.52±0.11)%以上,残余磷浓度为(0.45±0.06) mg/L,低于国家排放标准(0.5 mg/L)。在沉淀剂有效性方面,LEC工艺的PV可达(98.52±0.11)%,高于传统钙盐除磷的(96.25±2.63)%。综上,低浓度下LEC工艺的磷去除效果显著优于传统工艺。在中浓度条件下,LEC工艺的磷去除率(稳定期)进一步上升至(99.44±0.59)%,残余磷浓度低至(0.35±0.37) mg/L,磷达标排放能力较传统工艺进一步增强。虽然高浓度时强化工艺的磷去除能力有所下降,去除率和残余磷浓度分别为(96.03±0.30)%和(3.42±0.26) mg/L,但与传统工艺无显著差异。若以Ca(OH)₂价格为260元/t计,LEC工艺除磷成本为(1.05±0.02)元/kg,优于传统工艺的(1.07±0.01)元/kg。

此外,随着初始磷浓度的提高,LEC反应器达到除磷稳定期所需时间延长(由低浓度的1.5 h延长至中、高浓度的3.5 h)。分析认为体系中CO₂和PO₄³⁻缓冲体系的存在,会导致加入NaOH时体系pH偏低,进而导致初期磷去除效果欠佳。但随着运行时间的延长,反应区Ⅲ内絮凝过滤层逐渐形成(见图3)。

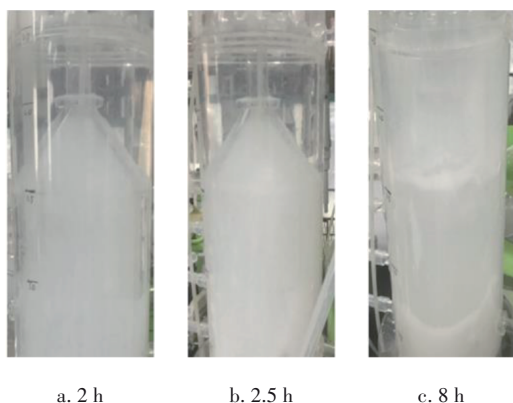


图3 高浓度下LEC反应器中絮凝过滤层的形成

Fig.3 Formation of flocculation filtration layer in the LEC reactor at high concentration

据推测,絮凝过滤层将进一步促进磷的去除,即新形成的沉淀物能诱导沉淀表面形成浓度梯度,促进钙和磷的扩散,且“絮凝过滤器”中沉淀物的粗糙表面包含大量微孔,暴露出更多的吸附位点,能增强磷的吸附沉淀。综上,无论是残余磷浓度、磷

去除率还是经济成本,LEC工艺均优于传统工艺。

2.2 局域强化混凝反应器中沉淀物特性

在场发射扫描电子显微镜下观察了传统与LEC工艺沉淀物的表观性状,结果见图4。由图4(a)、(c)、(e)可知,传统工艺不同初始磷浓度沉淀物的形貌相近,颗粒粒径较小且均呈球形,与三斜磷钙石的结构类似。相比较而言,LEC工艺不同初始磷浓度沉淀物的形貌有所不同,中浓度和高浓度下颗粒呈无定形的柱状并内含大量微孔,与羟基磷灰石的晶体结构相似,如图4(d)和(f)所示。微孔的存在使其能更易吸附沉淀游离的磷离子,强化除磷效果。由图4(b)可知,低浓度下颗粒的形貌与传统工艺类似,推测是由于低浓度下絮凝过滤层较难形成。

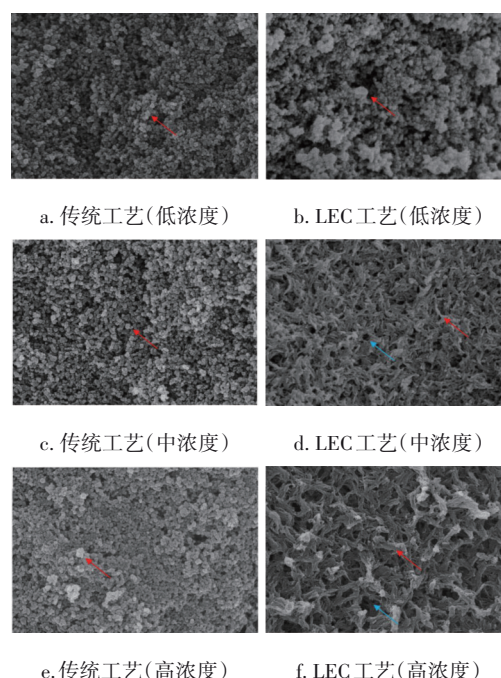


图4 不同初始磷浓度废水钙盐处理沉淀物的微观性状(红色箭头指颗粒,蓝色箭头指微孔)

Fig.4 Microscopic characteristics of calcium salt-based treatment precipitates in wastewater with different initial phosphorus concentration and process(the red arrow indicates particles, and the blue arrow indicates micropores)

磷含量是决定沉淀物回收潜力的关键指标,采用EDS测定了强化和传统工艺沉淀物的元素组成,结果见表2。LEC工艺沉淀物的磷含量为21.40%(以P计)和49.01%(以P₂O₅计),较传统工艺沉淀物的对应值提高9.69%(19.51%,以P计;44.67%,以P₂O₅计),表明LEC工艺具有更高的磷资源回收

潜能。

表2 沉淀物中钙与磷元素的含量

Tab.2 Contents of calcium and phosphorus in precipitates

| 沉淀物来源 | P/% | P ₂ O ₅ /% | Ca/% | Ca/P |
|-------|-------|----------------------------------|-------|------|
| LEC工艺 | 21.40 | 49.01 | 40.65 | 1.47 |
| 传统工艺 | 19.51 | 44.67 | 36.52 | 1.45 |

磷的赋存形式和结晶度亦影响磷的回收潜力。采用X射线衍射仪(XRD)对沉淀物的组成和结晶度进行表征,结果表明,传统工艺所得沉淀物主要为低磷含量、低回收价值的三斜磷钙石(Monettite),并且低、中、高浓度组沉淀物的结晶度分别只有30.87%、39.06%和25.37%。LEC工艺组则表现出截然不同的结果,其中、高浓度组的沉淀物主要为高磷含量、高回收价值的羟基磷灰石(HAP),且结晶度分别为84.64%和81.91%。这表明中、高磷浓度下LEC工艺沉淀物的回收潜力较高。虽然低浓度下LEC工艺沉淀物的主要形式与传统工艺相同,为三斜磷钙石,但其结晶度达45.94%,高于传统工艺的所有沉淀物。

综上,相较于传统工艺,基于LEC反应器的强化除磷工艺有利于提高沉淀物中的磷含量,增强沉淀物的结晶度(对中、高浓度含磷废水效果尤佳),强化磷资源的回用。

2.3 局域强化混凝工艺性能的综合评估

众所周知,资源回收能力在一定程度上影响了该技术的发展和应用。一般来说,此前的磷处理技术主要考虑了磷去除能力。然而,与磷的分离和回收有着密切关系的沉淀物磷含量、结晶度等性状往往被忽略。因此,建立了一个磷处理技术的多维度评估系统。具体而言,通过对两种工艺处理3种模拟废水结果的归一化得到磷去除率、残余磷浓度、除磷成本、磷含量和结晶度5个指标(见图5)。结果发现,就磷去除能力而言,LEC工艺低、中浓度具有最高的磷去除率和最低的残余磷浓度,且LEC工艺的磷去除成本普遍低于传统工艺。就磷回收能力而言,LEC工艺沉淀物的磷含量和结晶度普遍高于传统工艺。综上,LEC工艺无论是在磷去除还是磷回收方面均优于传统工艺。具体而言,LEC工艺在处理低浓度和中浓度废水时更易实现磷的高效去除,而在处理中浓度和高浓度废水时能获得高回收价值的沉淀物。LEC工艺对中浓度废水的处理表现

最佳。需要指出的是,实际废水中常包含其他污染物(如COD、TN等),这些污染物与磷之间可能存在协同、竞争等机制,需要在未来研究中予以详细评估。

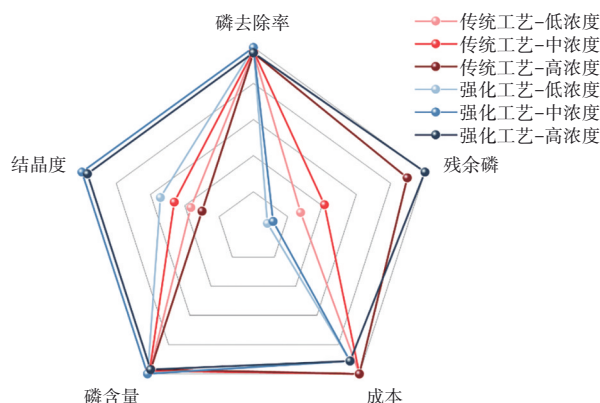


图5 磷去除与磷回收综合性能的多维评估体系

Fig.5 Multidimensional evaluation of phosphorus removal and recovery

3 结论

局域强化混凝(LEC)反应器在废水中磷的去除和回收方面具有显著优势。其磷去除率高达(99.44±0.59)%,残余磷浓度低至(0.35±0.37) mg/L,且除磷成本低至(1.05±0.02)元/kg。沉淀物中的磷含量高达49.01%(以P₂O₅计),结晶度高达84.64%。通过建立包含磷去除率、残余磷浓度、除磷成本、磷含量和结晶度的多维评估体系,进一步证明了LEC反应器的除磷及回收优势。这为磷污染控制与资源回用等复合目标的实现提供了强有力的技术和装备支撑。

参考文献:

- [1] HOU X J, FENG L, DAI Y H, *et al.* Global mapping reveals increase in lacustrine algal blooms over the past decade [J]. *Nature Geoscience*, 2022, 15 (2): 130-134.
- [2] DAI Y H, YANG S B, ZHAO D, *et al.* Coastal phytoplankton blooms expand and intensify in the 21st century [J]. *Nature*, 2023, 615(7951): 280-284.
- [3] WANG Y, FENG L, HOU X J. Algal blooms in lakes in China over the past two decades: patterns, trends, and drivers [J]. *Water Resources Research*, 2023, 59 (10): 033340.
- [4] BARBOSA M, JANSSEN M, SUDFELD C, *et al.* Hypes, hopes, and the way forward for microalgal

- biotechnology [J]. Trends in Biotechnology, 2023, 41 (3): 452-471.
- [5] BAO T, DAMTIE M M, WANG C Y, *et al.* Comprehensive review of modified clay minerals for phosphate management and future prospects [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 447: 141425.
- [6] ILLAKWAHHI D T, VEGI M R, SRIVASTAVA B B L. Phosphorus' future insecurity, the horror of depletion, and sustainability measures [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2024, 21 (14): 9265-9280.
- [7] CORNEL P, SCHAUM C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs [J]. Water Science and Technology, 2009, 59(6): 1069-1076.
- [8] SNIATALA B, KURNIAWAN T A, SOBOTKA D, *et al.* Macro-nutrients recovery from liquid waste as a sustainable resource for production of recovered mineral fertilizer: uncovering alternative options to sustain global food security cost-effectively [J]. Science of the Total Environment, 2023, 856: 159283.
- [9] SNYDER N A, CARLOS G, MORALES-GUIO C G. Perspective on the electrochemical recovery of phosphate from wastewater streams [J]. Electrochemical Science Advances, 2024, 4(1): e2200010.
- [10] BALASUBRAMANIAN P, PRABHAKAR M R, LIU C, *et al.* Predictive capability of phosphate recovery from wastewater using a rough set machine learning model [J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4 (10): 2449-2459.
- [11] WANG Y C, KUNTKE P, SAAKES M, *et al.* Electrochemically mediated precipitation of phosphate minerals for phosphorus removal and recovery: progress and perspective [J]. Water Research, 2021, 209: 117891.
- [12] ZHANG C C, GUIASOLA A, BAEZA J A. A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal [J]. Water Research, 2022, 212: 118102.
- [13] DENG L Y, DHAR B R. Phosphorus recovery from wastewater via calcium phosphate precipitation: a critical review of methods, progress, and insights [J]. Chemosphere, 2023, 330: 138685.
- [14] HO H J, TAKAHASHI M, IIZUKA A. Simultaneous removal of fluoride and phosphate from semiconductor wastewater via chemical precipitation of calcium fluoride and hydroxyapatite using byproduct of recycled aggregate [J]. Chemosphere, 2023, 340: 139875.
- [15] WU H T, VANECKHAUTE C. Nutrient recovery from wastewater: a review on the integrated physicochemical technologies of ammonia stripping, adsorption and struvite precipitation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433(3): 133664.
- [16] HUANG H M, LI B, DAI J K, *et al.* Ammonia nitrogen removal from coking wastewater and high quality gypsum recovery by struvite recycling by using calcium hydroxide as decomposer [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 292: 112712.
- [17] HUANG H M, LIU J H, ZHANG P, *et al.* Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 696-706.
- [18] HE L T, WANG D H, WU Z Y, *et al.* Magnesium-modified biochar was used to adsorb phosphorus from wastewater and used as a phosphorus source to be recycled to reduce the ammonia nitrogen of piggery digestive wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 360: 132130.
- [19] HUANG H M, ZHANG P, ZHANG Z, *et al.* Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 302-310.
- [20] RAMASWAMY J, SOLAIAPPAN V, ALBASHER G, *et al.* Process optimization of struvite recovered from slaughterhouse wastewater and its fertilizing efficacy in amendment of biofertilizer [J]. Environmental Research, 2022, 211: 113011.
-
- 作者简介:雍小龙(1988-),男,浙江杭州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为水处理与绿色低碳工程技术。
- E-mail: yxl@zuadr.com
- 收稿日期:2024-12-26
- 修回日期:2025-01-25

(编辑:李德强)