第 49 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 8
2021 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200967

胶磷矿氟磷灰石对水中低浓度磷的去除作用

汝琳琳[1]，陈天虎[1]，邹雪华[1]，陈　冬[1]，刘海波[1]，刘玉慧[1]，朱守成[2]

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院，纳米矿物与污染控制安徽省重点实验室，合肥 230009；2. 污水净化与生态修复材料安徽省重点实验室，合肥 230009)

摘　要：以胶磷矿中氟磷灰石为晶种，外加 Ca^{2+}、F^-源，通过磷灰石晶体加大生长的方式去除水中低浓度可溶性无机磷。实验考察了不同反应物组合、反应物浓度、溶液 pH 值、共存离子等因素对除磷效果的影响，并通过扫描电镜、透射电镜、热分析和红外光谱对胶磷矿除磷前后样品进行表征，查证胶磷矿固磷的机制。结果表明，磷灰石、Ca^{2+}、F^-三者共存除磷性能最佳，其中添加 Ca^{2+}对除磷效率有显著的增强作用，低浓度 F^-对提高除磷速率影响不大，可通过提高 Ca^{2+}浓度替代外加 F^-源的作用。当溶液中磷初始浓度为 2 mg/L、pH 值>6、Ca^{2+}浓度不低于 30 mg/L 时，处理后残余磷浓度低于 0.05 mg/L，满足地表水环境质量Ⅱ类标准。

关键词：胶磷矿；磷灰石；晶种；深度除磷；磷回收
中图分类号：X754　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)08–1776–09
网络出版时间： 2021–07–15



Effect of Collophanite on Removal of Low-Concentration Phosphorus in Water

RU Linlin[1], *CHEN Tianhu*[1], *ZOU Xuehua*[1], *CHEN Dong*[1], *LIU Haibo*[1], *LIU Yuhui*[1], *ZHU Shoucheng*[2]

(1. Laboratory of Nano minerals and Environmental Materials，School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Key Laboratory of Wastewater Purification and Ecological Restoration Materials in Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: Collophanite fluorapatite particles were prepared as seed crystals with Ca^{2+} and F^- ions, which were used to deeply purify low-concentration soluble inorganic phosphorus in water. The effects of combined reactants, reactant concentration, solution pH value and coexisting ions on the removal efficiency of phosphorus in water were investigated. To characterize the properties and clarify the mechanism of collophanite to remove soluble phosphates in water, the samples before and after pickling and phosphorus removal were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermoanalysis and Fourier transform infrared spectroscopy. Collophanite fluorapatite with calcium and fluorine exhibits the maximum phosphorus removal performance. The addition of Ca^{2+} ions significantly enhances the phosphorus removal efficiency, and F^- ions with a low concentration have a slight effect on the phosphorus removal efficiency. Therefore, F^- ions can be replaced by Ca^{2+} ions. When the initial concentration of phosphorus is 2 mg/L, pH value is > 6, and Ca^{2+} ions concentration is > 30 mg/L, the residual phosphorus concentration after the treatment is lower than 0.05 mg/L, thus meeting the Class Ⅱ standard of environmental quality of water resource.

Keywords: collophanite; apatite; crystal seed; depth phosphorus removal; phosphorus recovery

人类活动使得大量含磷废水排入环境水体，富营养化趋势急剧增加[1–2]，为降低受污染水体富营养化程度，GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中将一级 A 标准出水磷浓度由磷酸盐计提升至由总磷(TP)计，且限值为不超过 0.5 mg/L[3–4]。在一些地区[5]根据水环境保护要求，制定了更为严格的 TP 排放标准，要求出水达到地表水准Ⅳ类水质标准(TP≤0.3 mg/L)。

由于一般生物处理工艺出水 TP 浓度很难达到排放要求[6]，国内多采用化学沉淀作为除磷的深度处理[7]。化学法深度除磷[8]是向二沉池出水中投加铁盐、铝盐，与废水中磷酸基团反应生成无定形磷

收稿日期：2020–12–26。　修订日期：2021–01–11。
基金项目：国家自然科学基金项目(41072035，41702043)。
第一作者：汝琳琳(1997—)，女，硕士研究生。
通信作者：陈天虎(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–12–26.　**Revised date:** 2021–01–11.
First author: RU Linlin (1997–), female, Master candidate.
E-mail: 983211917@qq.com
Correspondent author: CHEN Tianhu (1962–), male, Ph. D, Professor.
E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

酸盐沉淀。颗粒细小的沉淀物难以沉降，一般通过沙滤去除悬浮物从而达到除磷目的。化学法除磷效率高，处理效果稳定，但在化学除磷的沙滤过程中需要不断进行反冲洗[9]，不仅增加能耗、水耗，而且导致产水效率降低。此外，反冲洗水返回到生化处理池增加了活性污泥的无机物含量[10–11]，更进一步增加污泥处理负担。

钙离子沉淀法对高浓度磷有效[12–13]，然而当水中磷浓度很低时，即使溶液达到了磷灰石过饱和，在环境温度下磷灰石依然成核困难[14]，很难通过生成磷灰石沉淀去除水中低浓度可溶性无机磷。磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$性质稳定，具有极低的溶度积[15]。如果水中存在磷灰石晶种，创造条件使水中钙、磷浓度对磷灰石而言到达过饱和条件，就有可能通过磷灰石晶体加大生长的方式去除水中微量磷，因此该方法对去除水中低浓度磷具有很高的潜在应用价值[16]。本研究以自然界产出的胶磷矿磷灰石为晶种结晶法除磷，进一步探讨其除磷的影响因素和除磷所需的工艺条件，为废水深度除磷提供新的材料和方法。

1　实验

1.1　制备与表征

胶磷矿采自贵州瓮安，主要矿物为磷灰石、方解石、石英，样品破碎后过 200 目筛(0.075 mm)。已有研究表明方解石对水中溶解性无机磷存在吸附作用[17]且方解石存在一定溶解度对实验监测 Ca^{2+}浓度产生干扰，故采用 5% (质量分数)盐酸选择性溶解去除方解石，溶液离心洗涤至上清液 pH 值大于 6，60 ℃烘干备用。

采用 X 射线粉末衍射仪器(DX-2700，丹东浩元)对处理前后的样品进行物相分析，选择 Cu 靶 K_α 线(λ=0.154 2 nm)，扫描范围 2θ=10°~70°；用日本岛津 1800X 射线荧光(XRF)压片法分析样品元素组成；用美国 PE*TGA8000 热重分析仪对样品进行 DG-DTG 分析；场发射扫描电镜(FESEM，JEOL-JSM-7001F)、高分辨透射电镜(TEM，JEOL-JEM-2100F)观察胶磷矿除磷前后形貌变化；利用 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR，VERTEX-70，美国)测定胶磷矿磷灰石样品表面官能团在除磷前后的变化。

1.2　除磷实验

用 $K_2HPO_4·3H_2O$ 配制模拟低浓度含磷废水。称取 0.368 1 g $K_2HPO_4·3H_2O$，用超纯水溶解后转移入 1 000 mL 容量瓶中，定容得到 50 mg/L 磷贮备液，使用时用超纯水稀释至所需浓度(2.0 mg/L)。

为考察不同反应物组合对除磷效果的影响，将胶磷矿(2 000 mg/L)、$CaCl_2$(30 mg/L)和 NaF(4 mg/L)以不同组合分别投入 5 份含磷溶液(编号 C1、C2、C3、C4、C5)，定期监测溶液中 Ca^{2+}、F^-、磷浓度。

探究磷灰石添加量对除磷性能的影响，设置磷灰石固液比分别为 0.2、0.6、1.0、2.0 g/L；考察 Ca^{2+}浓度对去除水中磷酸盐的影响，设置 Ca^{2+}浓度分别为 0、10、20、30、40 mg/L，另设对照组仅投加含 Ca^{2+}溶液不投加磷灰石。选取除磷效果最佳反应物组合，探究其在不同 pH 值条件下(5.6、7.6、9.0)的除磷性能，并考察共存阴离子(Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-)及其浓度对磷灰石除磷影响。

用 0.22 μm PES 膜对待测样品进行过滤，磷浓度按照 GB11893—89《钼酸铵分光光度法》测定。使用原子吸收分光光度计(WYG-2200，安徽皖仪)测定 Ca^{2+}，使用离子色谱仪(ICS-900，美国赛默飞)测定 F^-。

2　结果与讨论

2.1　胶磷矿的组成和特征

图 1 为胶磷矿样品的 XRD 谱。原样在 2θ=31.9°、32.3°、33.3°、34.2°、40.1°、49.6°处出现了氟磷灰石的特征衍射峰，分别位于 2θ=28.0°和 29.4°处的特征衍射峰归属为石英和方解石。酸处理后方解石特征衍射峰消失，表明胶磷矿中方解石已被完全去除，磷灰石特征衍射峰强度明显增强，相对含量提高。此外，胶磷矿酸不溶物 XRD 谱显示胶磷矿中存在少量的石英、长石以及黄铁矿。

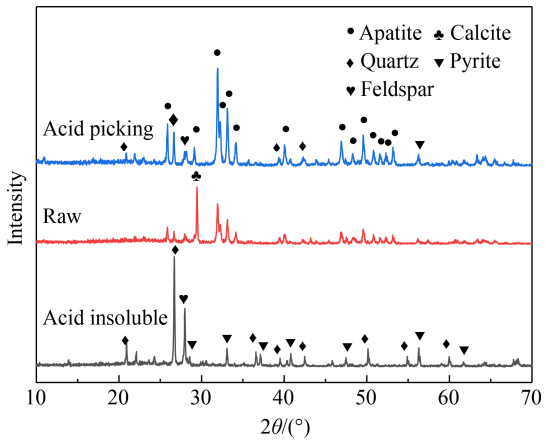


图 1　胶磷矿样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of collophanite samples

图 2 为胶磷矿的 DG-DTG 曲线。由图 2 可见，胶磷矿在 703.1 ℃附近存在质量损失峰，在 600~800 ℃之间质量损失约 6.9%，结合 XRD 分析归结为方解石热分解的质量损失。此外，在 455.7 ℃存在质量损失微分峰，是样品中少量杂质矿物黄铁矿热分解所致。

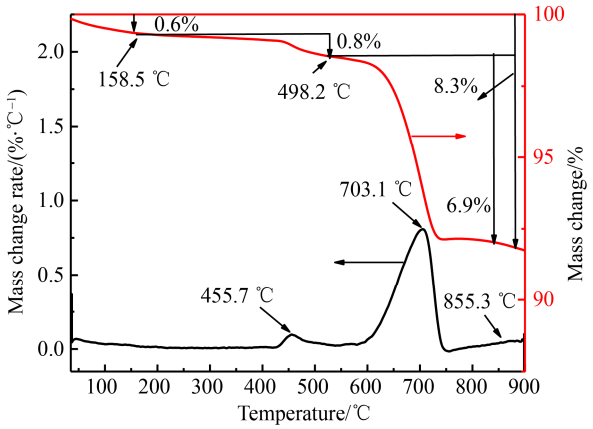


图 2 胶磷矿的 DG–DTG 曲线

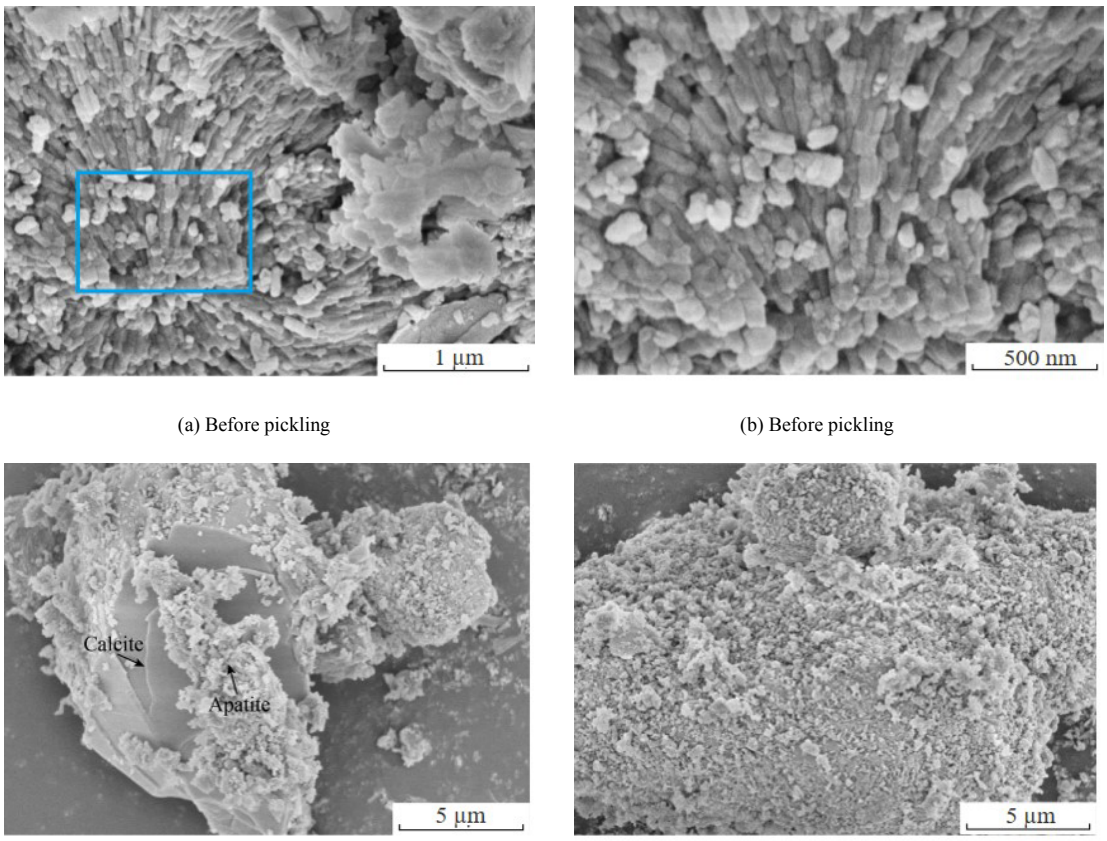
Fig. 2 DG–DTG curves of collophanite

胶磷矿酸洗处理前后样品 XRF 数据结果显示，原胶磷矿样品化学组成(质量分数，%)：CaO 39.78、P_2O_5 32.31、SiO_2 7.30、Al_2O_3 3.66、F 1.04、SO_3 4.24、Fe_2O_3 0.99、MgO 0.77，其他成分为 1.96，烧失量 7.98；胶磷矿样品酸处理后化学组成(%)：CaO 42.51、P_2O_5 39.15、SiO_2 7.38、Al_2O_3 2.01、F 1.35、SO_3 4.66、Fe_2O_3 1.35，其他成分 1.39。

原始胶磷矿的 SEM 照片显示高放大倍数下(图 3a，图 3b)磷灰石呈现纳米六方柱状形态，是放射状排列集合体；低放大倍数下(图 3c)呈现致密集合体形态[18]，磷灰石与方解石共生；酸洗处理后(图 3d)呈现多孔状，方解石完全溶解提高了颗粒孔隙率。结合化学物相分析、XRF 分析结果，计算得到原始胶磷矿磷灰石 75.13%，方解石 17.53%，酸不溶物中石英、黄铁矿、长石含量分别为 4.88%、1.52%、0.94%。酸洗处理后胶磷矿中磷灰石含量提升至 92.44%，石英等杂质含量为 7.56%。

2.2 不同反应物组合的除磷效果

图 4 考察了 pH=9、c_0=2.0 mg/L 条件下不同反应物组合对磷的去除效果。实验结果发现不同反应



(a) Before pickling (b) Before pickling

(c) Before pickling (d) After pickling

图 3 酸洗前后胶磷矿 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of collophanite before and after pickling

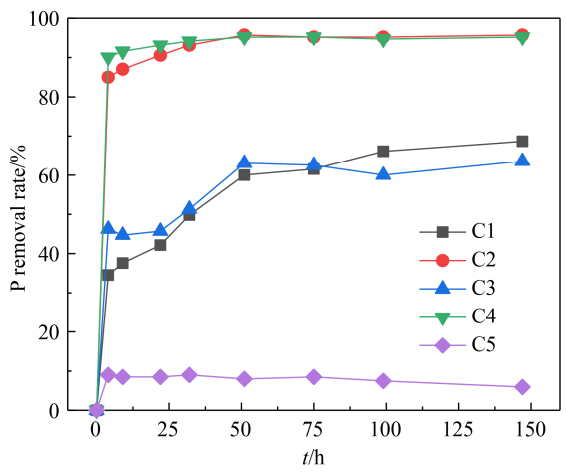


图 4　不同反应物组合对磷的去除效率

Fig. 4　Removal efficiency of phosphorus by different reactant combinations

物组合的除磷效果具有显著差异，对比 C1~C4 与 C5，可知磷灰石作为晶种对低浓度磷的去除具有决定性作用，C5 中 PO_4^{3-}、Ca^{2+}、F^-浓度过饱和但无磷灰石晶种存在，溶液磷浓度几乎不变，表明磷灰石在常温常压下难以成核，不能发生磷灰石结晶沉淀除磷作用。C4 组除磷效果最佳，反应 4 h 磷去除率达 85%，溶液最终残余磷浓度低于 0.1 mg/L，这是由于溶液中各离子浓度达过饱和条件时，存在晶种诱导可使溶液中磷在晶种表面沉淀并生长。此外对比同时添加磷灰石作为晶种的 C2、C3 反应组，C2 组未投加 F^-，C3 组未投加 Ca^{2+}，结果表明 Ca^{2+}对磷的去除作用比 F^-强，原因是溶液中 Ca^{2+}除了与 F^-、PO_4^{3-}结合产生 $Ca_5(PO_4)_3F$，还可与磷生成其他稳定或亚稳定的化合物，即无定形磷酸钙 $Ca_3(PO_4)_2{\cdot}nH_2O$[19–20]，而 F^-与 PO_4^{3-}结合能生成的化合物有限。

为进一步探究磷灰石及 Ca^{2+}和 F^-添加对磷的去除机制，监测了不同反应组合中 Ca^{2+}和 F^-浓度的变化情况，结果如表 1 所示。发现 C1~C4 实验过程中 Ca^{2+}浓度均有不同程度降低，表明可溶性磷与 Ca^{2+}结合可产生钙磷化合物最终促进磷灰石生长。C1 中仅投加磷灰石，初始 Ca^{2+}浓度为 0 mg/L，但随着反应进行发现溶液中存在 Ca^{2+}，这是由于磷灰石自身的微量溶解使得溶液中 Ca^{2+}含量略微升高[12]。C1 组 Ca^{2+}、F^-浓度未达到过饱和条件，即使存在磷灰石晶种，其除磷效果也会受到抑制，这也能证明 C2、C4 组磷去除率高是因为磷灰石的生长消耗了一定比例的磷与 Ca^{2+}。通过监测 F^-浓度发现，所有组合中的 F^-浓度均有一定程度升高，这是因为在碱性条件下溶液中的羟基会取代磷灰石中的氟，从而生成羟基磷灰石[21]，且碱性越强置换程度越高[22]。对比 C3~C5 发现，初始 F^-浓度相同，C5 中 F^-浓度几乎没有变化，而 C4 在添加了 Ca^{2+}情况下，F^-浓度增幅较 C3 有所减缓，说明一部分 F^-同 Ca^{2+}参与了可溶性磷的沉淀过程。

表 1　不同反应物组合中 Ca^{2+}、F^-浓度变化

Table 1　Changes of Ca^{2+} and F^- concentrations in different reactant combinations

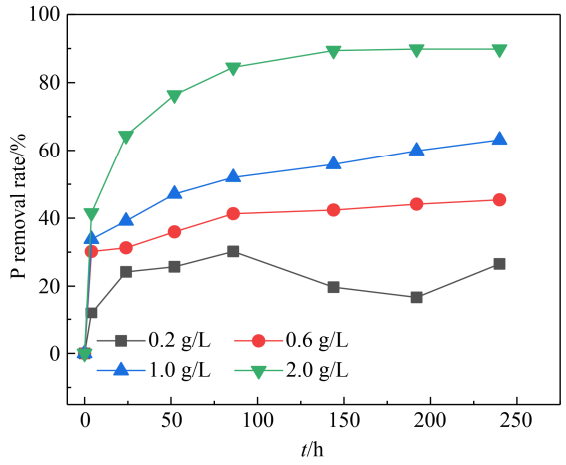
Time/h	$c(Ca^{2+})/(mg{\cdot}L^{-1})$					$c(F^-)/(mg{\cdot}L^{-1})$				
	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4	C5
4	5.73	25.01	5.17	24.14	25.79	3.19	2.03	6.44	5.18	3.57
22	7.00	26.52	4.79	25.50	25.26	4.75	3.17	7.11	4.88	3.45
51	6.70	27.81	4.38	25.18	25.91	5.40	3.85	7.84	5.42	3.55
99	6.20	28.48	4.22	21.18	24.86	5.96	4.34	8.92	5.59	3.49
147	4.79	24.71	3.30	16.35	25.63	6.46	4.62	9.37	6.07	3.57
264	3.78	22.86	2.63	14.22	25.22	7.28	5.08	10.00	6.30	3.63

2.3　反应物浓度对除磷效果的影响

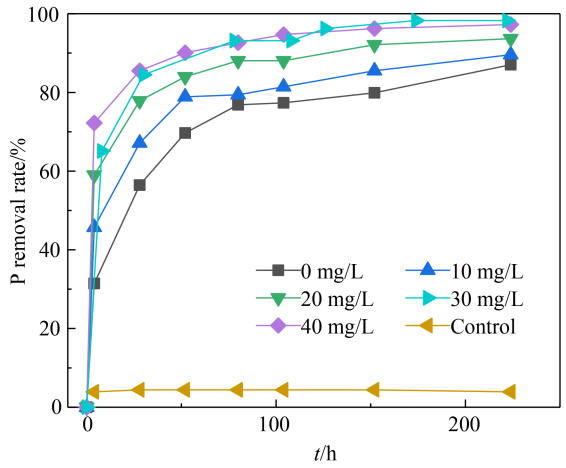
图 5 为磷灰石和 Ca^{2+}投加量对除磷效果的影响。由图 5a 可见当磷灰石投加量从 0.2 mg/L 增至 2.0 mg/L 时[$c(Ca^{2+})$=0 mg/L]，最终除磷率从 26%增至 89%，表明提高磷灰石投加量可提高磷去除率。晶体生长存在 3 个阶段：介质过饱和、成核阶段及生长阶段[23]。投加磷灰石晶种降低了结晶所需活化能进而可缩短结晶所需时间[14]，增加晶种数量，有利于溶液中磷在晶种表面生长，从而提高磷去除率。此外，在磷灰石 2.0 g/L、c_0=2.0 mg/L 条件下，Ca^{2+}投加量增加(图 5b)可提高磷去除率，当 Ca^{2+}含量不低于 30 mg/L 时，溶液中剩余磷浓度低于 0.05 mg/L，磷去除率达 99%，表明增加初始溶液中 Ca/P 比例可提高磷去除率，这一结果与 Song 报道的一致[24]。

2.4　溶液初始 pH 值的影响

图 6 为不同 pH 值对溶液中磷去除率的影响。反应条件如下：磷灰石 2.0 g/L、c_0=2.0 mg/L、$c(Ca^{2+})$=



(a) Effect of apatite



(b) Effect of Ca^{2+} dosage

图 5 磷灰石和 Ca^{2+}投加量对降低水中磷浓度的影响

Fig. 5 Effect of apatite and Ca^{2+} dosage on reducing phosphorus concentration in water

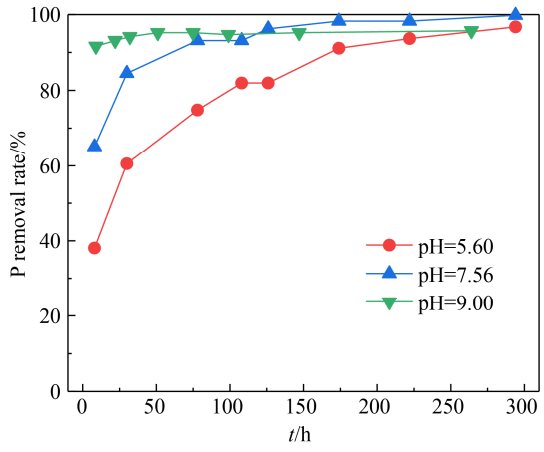


图 6 不同 pH 值条件下溶液中磷的去除率

Fig. 6 Removal rate of phosphorus in solution with different pH value

30 mg/L 和 $c(F^-)$=4 mg/L。图 5 中当溶液初始 pH 值为 5.6 时，溶液最终磷浓度低于 0.1 mg/L，并随着初始 pH 值升高，达到同样除磷效率所需时间缩短，表明碱性条件下更有利于磷灰石生长；反之，酸性条件下则会导致磷灰石中的磷溶出。图 7 为 PO_4^{3-}在不同 pH 值条件下的离子形态分布。pH 值在 6~7 范围内，$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}共存；pH 值在 7~9 范围时，HPO_4^{2-}占据主导，溶液中 Ca^{2+}、F^-与不同赋存状态磷酸盐结合形成钙磷化合物，最终促使磷灰石晶体的生长。

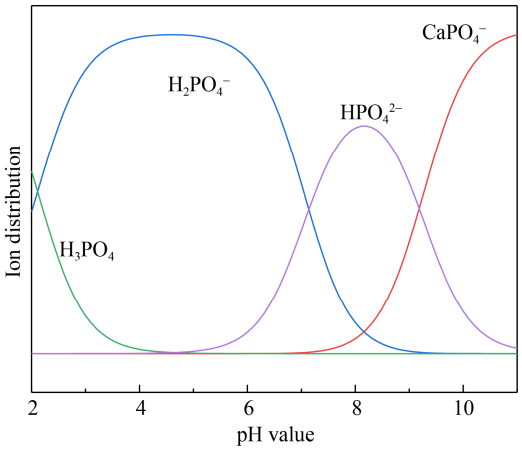


图 7 pH 值在 2~11 范围内的 $PO4^{3-}$离分布

Fig. 7 Distribution diagram of $PO4^{3-}$ ions in the pH value range of 2–11

2.5 共存离子的影响

图 8 为不同共存阴离子(Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-)对胶磷矿除磷效率的影响。反应条件为磷灰石 2.0 g/L、c_0=2.0 mg/L、$c(Ca^{2+})$=30 mg/L 和 $c(F^-)$=4 mg/L。结果表明各共存离子浓度逐渐上升时，胶磷矿除磷效率有微弱下降趋势。SO_4^{2-}对胶磷矿除磷的抑制作用随离子强度的提高而增加，但 SO_4^{2-}浓度为 100 mg/L 时出水磷浓度为 0.17 mg/L，低于污水综合排放Ⅱ类标准(0.5 mg/L)，故可使用该材料进行可溶性磷酸盐的回收。其对低浓度含磷废

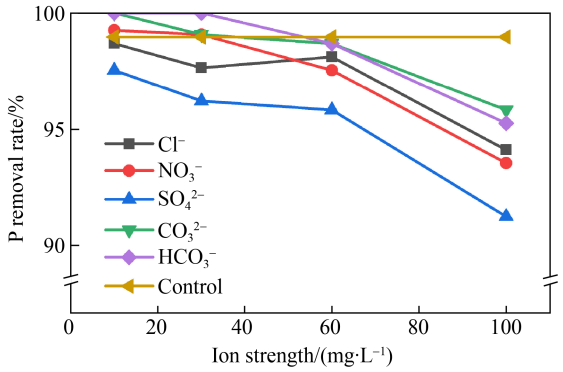


图 8 不同离子及其强度对胶磷矿除磷的影响效果

Fig. 8 Phosphate removal result by collophanite at different ion and ion strength

水处理效果稳定且易回收，但水力停留时间较长，因此胶磷矿在人工湿地，废水深度除磷等方面具有很高潜在应用价值。

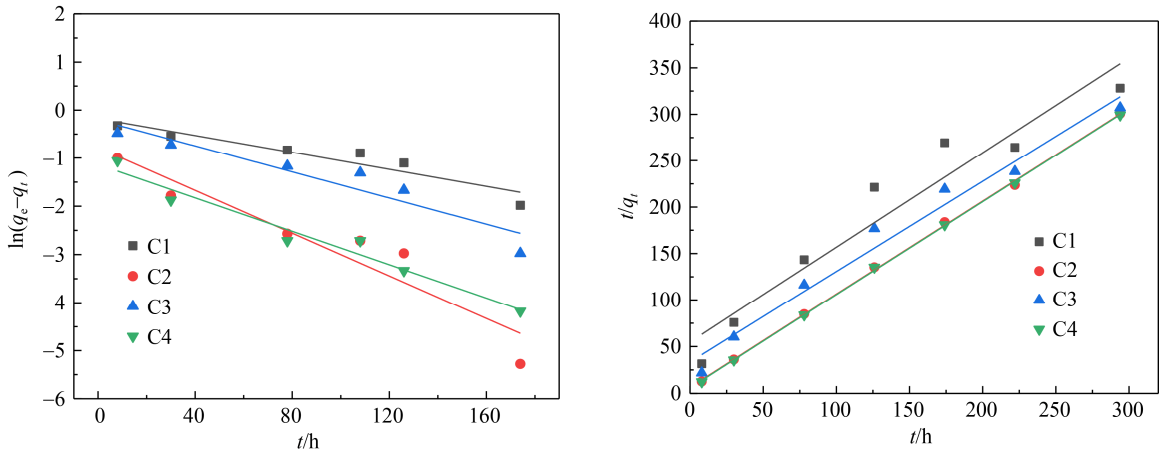
2.6　反应动力学

采用准一级、准二级反应动力学模型[25]分析不同反应物组合的除磷动力学过程，拟合曲线如图 9 所示，C1~C4 动力学参数及相关系数见表 2。

由表 2 可知，准一级动力学拟合方程的相关系数 R^2 相对较小，表明磷灰石去除磷酸盐并不是单一机制，超出了准一级动力学拟合范围。准二级动力学拟合方程中，C2、C4 组的相关系数 R^2 达到 0.999，即反应遵循准二级动力学方程。拟合结果表明，磷灰石、Ca^{2+}与 F^-三者共存时，其反应速率最大，C1~C4 准二级方程的 K 值也验证了该现象。

2.7　透射电镜分析

图 10 为胶磷矿氟磷灰石除磷前后的 TEM 照片。图 10a 中磷灰石呈柱状，表面光滑，无其他颗粒物附着。磷灰石作为晶种除磷后(图 10b)，有纳米



(a) Pseudo-first order kinetic model　　(b) Pseudo-second order kinetic model

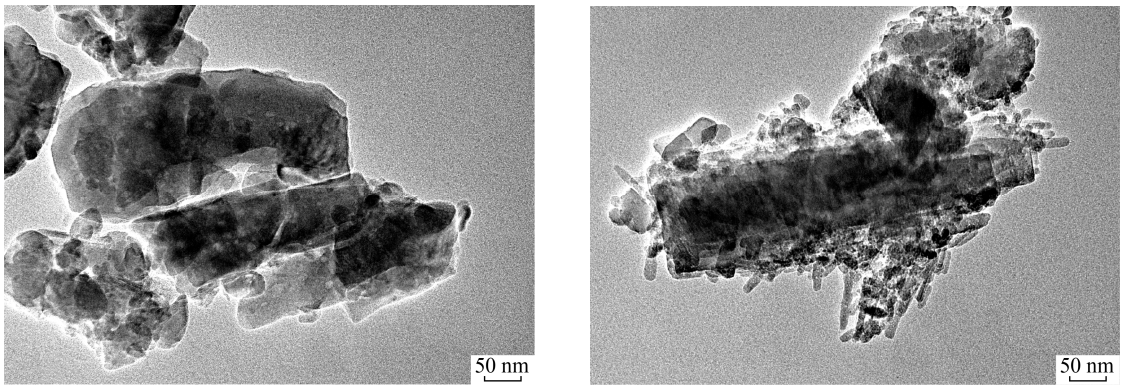
图 9　胶磷矿除磷动力学数据拟合曲线

Fig. 9　Fitting curves of collophanite apatite phosphorus removal kinetic data

表 2　不同反应物组合除磷动力学拟合结果

Table 2　Fitting results of phosphorus removal kinetics with different reactant combinations

Sample	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model		
	q_e/(mg·g^{-1})	k_1/(g·(mg·h^{-1}))	R^2	q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(g·(mg·h^{-1}))	R^2
C1	0.922	0.010	0.772	0.982	0.018	0.917
C2	0.948	0.129	0.817	1.001	0.155	0.999
C3	0.883	0.025	0.691	1.030	0.030	0.973
C4	0.952	0.137	0.830	1.000	0.171	0.999



(a) Before phosphorus removal　　(b) After phosphorus removal

图 10　胶磷矿磷灰石除磷前后的 TEM 图像

Fig. 10　TEM images of collophanite apatite before and after phosphorus removal

级柱状体沿磷灰石晶体表面扩展生长。通过部分元素面分布图像(图 11)可见胶磷矿除磷后，在磷灰石晶体表面生长的纳米柱状体的钙元素、氧元素与磷元素分布完全重合，其仍为钙磷化合物，但氟元素分布却有差别。氟元素大多分布于原磷灰石晶体，表面及边缘生长的磷灰石检测出的氟元素含量明显偏低。出现上述现象的原因在于沿胶磷矿氟磷灰石表面扩展生长的磷灰石除了以 $Ca_5(PO_4)_3F$ 形式存在外，在磷灰石加大生长过程中，溶液中的磷还可与 Ca^{2+}以水合磷酸三钙 $Ca_3(PO_4)_2{\cdot}nH_2O$ 的形式存在，其作为羟基磷灰石的前驱体[20]，最终以矿物羟基磷灰石的形式在磷灰石晶体表面生长。

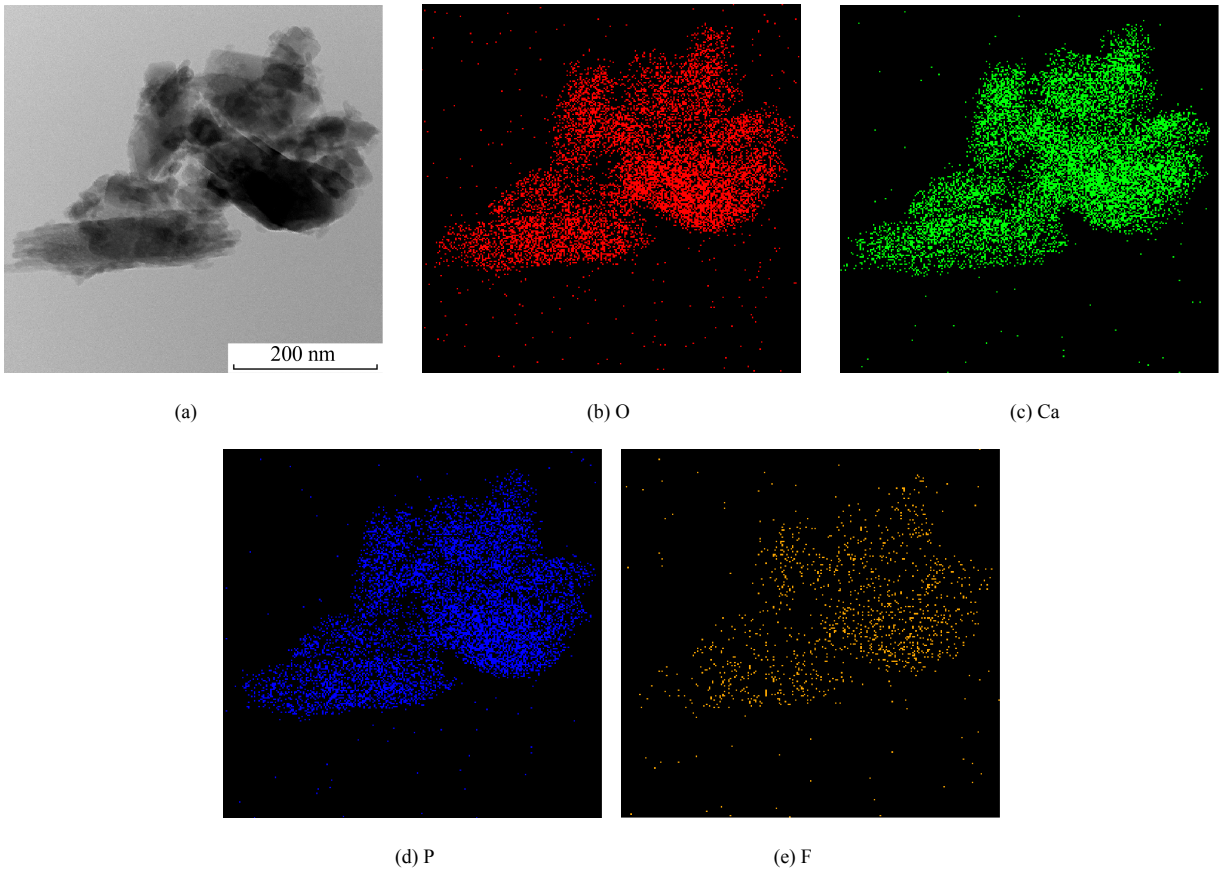


图 11 胶磷矿除磷后的部分元素分布图像

Fig. 11 Partial element distribution image of purified collophanite after dephosphorization

2.8 红外分析

图 12 为胶磷矿除磷前后的 Fourier 变换红外(FTIR)吸收光谱。1 041 cm^{-1} 处尖锐的大峰及 1 089 cm^{-1} 交叠处吸收峰为磷酸根的反对称伸缩振动吸收峰，602 cm^{-1} 和 575 cm^{-1} 为磷酸根面内弯曲振动吸收峰[26]，表明除磷前后样品均以磷灰石为主。此外所有样品 540 cm^{-1} 均出现了 Si—O 弯曲振动[27]，归属于胶磷矿中黏土矿物成分。原矿在红外光谱中出现了 CO_3^{2-}弯曲振动吸收带(864 cm^{-1})，但酸浸及除磷后该吸收峰消失；除磷后样品在 1 400~1 500 cm^{-1} 间归属于 CO_3^{2-}的反对称伸缩振动带分裂为双峰(1 460 cm^{-1} 与 1 416 cm^{-1})[28]，该处的分裂代表空气中 CO_2 溶于水后，CO_3^{2-}进入磷灰石晶格[29]，即生成碳羟磷灰石，且除磷后样品红外吸收峰明显加强，

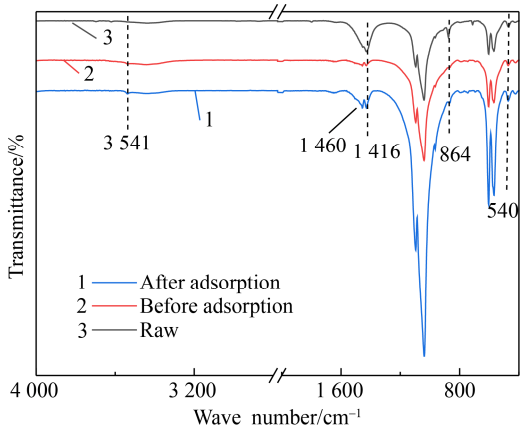


图 12 胶磷矿原矿及除磷前后的红外光谱

Fig. 12 FTIR spectra of collophanite before and after dephosphorization

表明磷灰石有一定程度生长。在波数大于 3 000 cm^{-1} 时，胶磷矿除磷后的样品在 3 541 cm^{-1} 出现 OH 伸缩振动[30]，可以判断为固体物质中羟基的量发生改变，羟基、氟与磷灰石的结合可能有变化，这与上述 F^-的检测浓度变化结果相一致。

3　结论

1) 以胶磷矿中磷灰石为晶种，同时添加 Ca^{2+}、F^-源表现出良好的除磷效果。通过对比有无外加 F^-源，发现 Ca^{2+}源在除磷实验中起主导作用，可通过提高 Ca^{2+}浓度替代外加 F^-源的作用。水中常见阴离子浓度对除磷效果影响较小，磷灰石对低浓度磷去除效果稳定且易回收，对深度除磷具有很高潜在应用价值。

2) 溶液中磷初始浓度为 2 mg/L，固液比 2.0 mg/L，Ca^{2+}浓度不低于 30 mg/L，pH 值>6 时，水中可溶性磷含量低于 0.05 mg/L，且 pH 值越高除磷效果越好，出水磷浓度满足地表水环境质量Ⅱ类标准(GB 3838—2002)。

3) 胶磷矿除磷机制为溶液中各离子浓度对磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$而言到达过饱和条件，磷酸盐离子($H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-})在磷灰石表面快速吸附，不同形式钙磷化合物在磷灰石晶种表面缓慢生长，在去除水中可溶性磷酸盐的同时，以磷灰石的形式回收了废水中的磷。

参考文献:

[1] 程鹏, 陈天虎, 邹雪华, 等. 热活化褐铁矿吸附除磷性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 1010–1016.
CHENG Peng, CHEN Tianhu, ZOU Xuehua, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(7): 1010–1016.

[2] ANDINET T, ILHO K, JISUNG K. Mini-review on river eutrophication and bottom improvement techniques, with special emphasis on the Nakdong River[J]. J Environ Sci, 2015, 30(4): 113–121.

[3] 李鹏峰, 郑兴灿, 李激, 等. 城镇污水处理厂提标改造工作流程探讨[J]. 中国给水排水, 2019, 35(22): 14–19.
LI Pengfeng, ZHENG Xingcan, LI Ji, et al. Chin Water Wastewater (in Chinese), 2019, 35(22): 14–19.

[4] 刘向荣, 简德武, 简爽. 高排放标准下城镇污水处理厂的提标改造探讨[J]. 中国给水排水, 2019, 35(20): 19–25.
LIU Xiangrong, JIAN Dewu, JIAN Shuang. Chin Water Wastewater (in Chinese), 2019, 35(20): 19–25.

[5] 宋晓乔, 任天龙, 马传澍, 等. 化学药剂对城镇生活污水厂除磷技术的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(8): 2056–2057+2062.
SONG Xiaoqiao, REN Tianlong, MA Chuanshu, et al. Appl Chem Indus (in Chinese), 2020, 49(8): 2056–2057+2062.

[6] YANG F X, ZHANG C S, RONG H W, et al. Research progress and application prospect of anaerobic biological phosphorus removal[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2019, 103(5): 2133–2139.

[7] FUNDNEIDER T, ALEJO L, LACKNER S. Tertiary phosphorus removal to extremely low levels by coagulation-flocculation and cloth-filtration[J]. Water Sci Technol, 2020, 82(1): 131–143.

[8] MBAMBA C K, LINDBLOM E, FLORES-ALSINA X, et al. Plant-wide model-based analysis of iron dosage strategies for chemical phosphorus removal in wastewater treatment systems[J]. Water Res 2019, 155: 12–25.

[9] 成官文, 冯皓品, 梁剑成. 我国城市(镇)污水处理厂提标改造工程实践进展[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(4): 694–698.
CHEN Guanwen, FENG Haopin, LIANG Jiancheng. J Guilin Univer Technol (in Chinese), 2017, 37(4): 694–698.

[10] 金虎, 田敏, 赵文钊, 等. 化学强化除磷对污水厂 A^2/O 工艺生物除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2019, 35(23): 1–5.
JIN Hu, TIAN Min, ZHAO Wenzhao, et al. Chin Water Wastewater (in Chinese), 2019, 35(23): 1–5.

[11] 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 等. 硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2229–2234.
ZHOU Yanqing, HAO Ruixia, WANG Zhen, et al. Environ Sci (in Chinese), 2016, 37(6): 2229–2234.

[12] ROSS J, GAO L, MEOUCH O, et al. Carbonate apatite precipitation from synthetic municipal wastewater[J]. Minerals, 2017, 7(8): 129–146.

[13] YU M L, YIN D Y, SHI J, at al. Phosphorus removal and recovery from high phosphorus wastewater by the HAP crystallization process[J]. Oriental J Chem, 2016, 32(1): 235–241.

[14] BELLIER N, CHAZARENC F, COMEAU Y. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite[J]. Water Res, 2006, 40(15): 2965–2971.

[15] MOLLE P, LIÉNARD A, GRASMICK A, et al. Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands[J]. Water Sci Technol, 2005, 51(9): 193–203.

[16] ZUO M, GUNNO R, PETTER G J, et al. Phosphorus removal by slag depends on its mineralogical composition: A comparative study of AOD and EAF slags[J]. J Water Process Eng, 2018, 25: 105–112.

[17] 林建伟, 李佳, 詹艳慧. 磷酸盐改性方解石去除水中磷酸盐研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(9): 1594–1601.
LIN Jianwei, LI Jia, ZHAN Yanhui. J Eco Environ (in Chinese), 2013, 22(9): 1594–1601.

[18] CHAKRABORTY S, BAG S, PAL S, et al. Structural and microstructural characterization of bioapatites and synthetic hydroxyapatite using X-ray powder diffraction and Fourier transform infrared techniques[J]. J Appl Crystal, 2010, 39(3): 385–390.

[19] JESSICA A S, BETTINA P, DOROTHEE H, et al. *In-situ* Raman spectroscopy of amorphous calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite transformation[J]. MethodsX, 2018, 5: 1241–1250.

[20] MARGIT K, MARTIN L, ÜLO M, et al. Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material-The effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions[J]. Water Res, 2010, 44(18): 5232–5239.

[21] 万梦娇, 王长秋, 孟繁露, 等. pH 值对模拟体液中羟磷灰石晶体生长的调控[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6): 950–956.
WAN Mengjiao, WANG Changqiu, MENG Fanlu, et al. Acta Petrol Et Mineral (in Chinese), 2015, 34(6): 950–956.

[22] 梁冰, 郑泽, 姜利国. 不同 pH 值对磷矿废石磷素浸出特性影响的实验研究[J]. 地球与环境, 2015, 43(3): 363–368.
LIANG Bing, ZHENG Ze, JIANG Liguo. Earth Environ (in Chinese), 2015, 43(3): 363–368.

[23] 徐宝琨. 结晶学[M]. 吉林大学出版社, 1991.
XU Baokun. Crystallography (in Chinese). Jilin University Press, 1991.

[24] SONG Y, HAHN H H, HOFFMANN E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation.[J]. Chemosphere, 2002, 48(10): 1029–1034.

[25] 邢波波, 陈天虎, 刘海波, 等. 用低品位菱铁矿石去除水中低浓度磷酸盐[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 299–307.
XING Bobo, CHEN Tianhu, LIU Haibo, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2016, 44(2): 299–307.

[26] SHALTOUT A A, ALLAM M A, MOHARRAM M A. FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources[J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2011, 83(1): 56–60

[27] JIN Z, WANG X, SUN Y, et al. Adsorption of 4-n-nonylphenol and bisphenol-A on magnetic reduced graphene oxides: A combined experimental and theoretical studies[J]. Environl Sci Technol, 2015, 49(15): 9168–9175.

[28] REHMAN I, BONFIELD W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy[J]. J Mater Materi Medicine, 1997, 8(1): 1–4.

[29] LAFON J P, CHAMPION E, BERNACHE-ASSOLLANT D, et al. Termal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites[J]. J Thermal Anal Calorim, 2003, 72(3): 1127–1134.

[30] WORASITH N, GOODMAN B A, NEAMPAN J, et al. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques[J]. Clay Miner, 2011, 46(4): 539–559.