易哲宇,聂小保,陈耀庭,等.CO_3^{2-}碱度对污水 CaP 结晶磷回收的影响研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6120-6127.
Yi Z Y, Nie X B, Chen Y T, et al. Influence of CO_3^{2-} alkalinity on phosphorous recovery efficiency of Ca-P crystallization from wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6120-6127.

CO_3^{2-}碱度对污水 CaP 结晶磷回收的影响研究

易哲宇[1],聂小保[2*],陈耀庭[2],姜 恒[3],赵梓程[1],唐耀扬[1],刘家羿[1],余格雅[1] (1.长沙理工大学国际工学院,湖南 长沙 410104；2.长沙理工大学水利与海洋工程学院,湖南 长沙 410114；3.湖南省水利水电勘测设计规划研究总院有限公司,湖南 长沙 410007)

摘要：污水磷酸钙(Ca-P)结晶磷回收效果易受共存杂质 CO_3^{2-}碱度影响,为探明 CO_3^{2-}碱度对 Ca-P 结晶磷回收的影响,综合运用电位滴定实验和烧杯实验,全面分析了不同 CO_3^{2-}碱度下 Ca-P 结晶体系 pH 值、电导率、碱度和 Ca 形态变化,并结合磷回收动力学过程和结晶产物 XRD 结果,探讨了 CO_3^{2-}碱度的影响机制.结果表明,当结晶反应时间足够长时,Ca-P 结晶磷回收效果受 CO_3^{2-}碱度影响较小,而是主要决定于 Ca-P 结晶产物自身热力学性质.实验条件下,结晶反应时间为 7200s 时,各实验组和空白组磷回收率均为 40%左右. CO_3^{2-}碱度改变了 Ca-P 结晶磷回收动力学过程,低 CO_3^{2-}碱度时以提供碱度促进 Ca-P 结晶为主,高 CO_3^{2-}碱度时则通过碳酸钙(Ca-C)结晶消耗游离态 Ca^{2+}迟滞 Ca-P 结晶.受热力学特性驱动, Ca-C 离子簇和晶体将溶解释放游离态 Ca 供 Ca-P 持续结晶.研究成果为消除 CO_3^{2-}碱度对污水 Ca-P 结晶磷回收效果的影响提供了直接理论依据.

关键词：Ca-P 结晶；磷回收；CO_3^{2-}碱度；电位滴定；Ca-C 结晶
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6120-08

Influence of CO_3^{2-} alkalinity on phosphorous recovery efficiency of Ca-P crystallization from wastewater. YI Zhe-yu[1], NIE Xiao-bao[2*], CHEN Yao-ting[2], JIANG Heng[3], ZHAO Zi-cheng[1], TANG Yao-yang[1], LIU Jiao-yi[1], YU Ge-ya[1] (1.International College of Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China；2.School of Hydraulic & Ocean Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China；3.Hunan Water Resources and Hydropower Survey, Design, Planning and Research Co., Ltd, Changsha 410007, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6120~6127

Abstract：The phosphorus recovery efficiency through calcium phosphate (Ca-P) crystallization in wastewater demonstrates significant susceptibility to carbonate alkalinity (CO_3^{2-}), a predominant coexisting impurity in wastewater. To elucidate the influence of CO_3^{2-} alkalinity on phosphorus recovery of Ca-P crystallization, the variation of pH, conductivity, alkalinity, and Ca morphology in Ca-P crystalline systems with difference CO_3^{2-} alkalinity levels were systematically analyzed by integrated potentiometric titration and jar testing. Meanwhile, the influence mechanism of CO_3^{2-} alkalinity was explored based on the kinetics of phosphorus recovery and XRD results of crystallization products. The results indicate that, provided crystallization reaction time long enough, phosphorus recovery efficiency was less affected by CO_3^{2-} alkalinity, but mainly determined by the thermodynamic properties of Ca-P crystallization product itself. Under extended reaction durations (7200s), phosphorus recovery efficiencies stabilized at around 40% across all experimental and control groups. CO_3^{2-} alkalinity changed the kinetics of Ca-P crystallization. CO_3^{2-} alkalinity with low level promoted Ca-P crystallization by providing alkalinity, compared to delay of Ca-P crystallization by consuming free Ca^{2+} through calcium carbonate (Ca-C) crystallization while at high level. Driven by thermodynamic properties, Ca-C ion clusters and crystals would dissolve and release free Ca for continuous crystallization of Ca-P. The research results provide a direct theoretical basis for eliminating the influence of CO_3^{2-} alkalinity on the phosphorus recovery efficiency of Ca-P crystalline from wastewater.
Key words：Ca-P crystallization；phosphorous recovery；CO_3^{2-} alkalinity；potentiometric titration；Ca-C crystallization

磷是一种不可或缺且不可再生资源,广泛应用于农业、医药、食品、电子、化工等领域,是人类赖以生存的物质基础[1-2].据预测,若维持现有的开采和利用模式,全球磷矿资源将在 45~100 年内枯竭[3].然而,磷又是水环境主要污染物之一,过度磷排放导致水体富营养化等一系列水环境问题[4].在水环境污染和磷资源危机双重压力下,污水磷回收逐渐受到重视,以磷酸钙(Ca-P)、鸟粪石(MAP)和蓝铁矿结晶

收稿日期：2025-04-27
基金项目：水利部重大科技项目(SKS-2022079);大学生创新创业训练计划项目(S202310536060);郴州国家可持续发展议程创新示范区建设省级专项(2022sfq51)
* 责任作者, 副教授, niexbcslg@163.com

为代表的难溶盐结晶,将磷以颗粒态产物形式从污水中回收,是主流磷回收技术[5-9].其中 Ca−P 结晶因回收成本低、对磷浓度变化适应性强和回收产物应用广泛等优势[3,10-11],应用尤为广泛.

目前污水 Ca−P 结晶磷回收仍面临诸多问题,其中共存杂质的干扰是主要瓶颈问题之一,常见干扰物质包括有机质、重金属和 CO_3^{2-}碱度[12-16].相对于有机质对 Ca−P 结晶的抑制和重金属风险, CO_3^{2-}碱度的干扰并不明显,但却不容忽视. CO_3^{2-}碱度会与 PO_4^{3-}竞争 Ca^{2+},抑制 Ca−P 结晶反应,削弱磷的回收效率[17];也可能与 PO_4^{3-}共结晶,降低磷回收产物的回收品质[18].Vasenko 等[19]采用 Ca−P 结晶回收养殖废水中的磷,发现晶种表面会生成米黄色碳酸钙(Ca−C),导致磷回收率也逐渐下降.宋永会等[20]系统研究了 CO_3^{2-}对羟基磷灰石(HAP)结晶磷回收的影响,发现初始磷浓度为 20mg/L 时,在 pH 8.0 时, CO_3^{2-}对 HAP 结晶速率有明显的抑制作用.赵亚丽等[21]的研究表明,HAP 结晶过程中 CO_3^{2-}的存在降低磷的去除率,导致沉淀物形貌结构和组分发生改变;当 pH 值为 9.0、Ca/P 比为 1.67 时, CO_3^{2-}将取代 HAP 晶格中 PO_4^{3-}位置,生成无定型态碳磷灰石(CHAP).

然而,考虑到Ca−P结晶将消耗结晶体系中碱度,作为水中主要碱度物质, CO_3^{2-}碱度的存在可能会一定程度促进 Ca−P 结晶持续进行.例如高 CO_3^{2-}碱度 Ca−P 结晶体系中,Ca−C 初始过饱和指数(SI)高于 Ca−P,可能会优先结晶并抑制 Ca−P 结晶.但随着结晶过程对 Ca^{2+}的消耗,Ca−C 的 SI 持续降低,由于其热力学稳定性低于 Ca−P,前期生成的 Ca−C 可能溶解释放 Ca^{2+}供 Ca−P 结晶;同步释放的 CO_3^{2-}碱度通过质子化作用稳定结晶体系 pH 值,达到促进 Ca−P 结晶的效果.

近年来,越来越多证据显示,难溶盐结晶与热力学亚稳定、无表面张力的纳米级核前离子簇(PNC)有关[22-24],难溶盐结晶被认为是 PNC 团聚的结果[25].因此,含 CO_3^{2-}碱度的污水 Ca−P 结晶磷回收体系中,可能存在 PNC_{Ca-P} 与 Ca−P、PNC_{Ca-C} 与 Ca−C,以及 PNC_{Ca-P} 与 PNC_{Ca-C} 之间的相互转化.探明上述转化过程,无疑有助于理解 CO_3^{2-}碱度对 Ca−P 结晶磷回收的影响.课题组前期借助全自动电位滴定系统,实现了结晶体系中游离态、离子簇态和结晶态 Ca 的定量分析[26],为上述转化过程研究创造了条件.

本文拟基于 PNC 理论,从 PNC_{Ca-P} 与 Ca−P、PNC_{Ca-C} 与 Ca−C,以及 PNC_{Ca-P} 与 PNC_{Ca-C} 之间的相互转化入手,综合结晶体系 pH 值、无机碳碱度和磷回收率变化,探索 CO_3^{2-}碱度对污水 Ca−P 结晶磷回收的影响及其机制.成果在丰富难溶盐结晶理论的同时,还可为提升污水 CaP 结晶 P 回收效果提供依据.

1　材料和方法

1.1　实验材料

$CaCl_2·2H_2O$、Na_2CO_3、NaOH、HCl 和 KH_2PO_4 均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司).实验用水由 Millipore Milli−Q Gradient 水净化系统(Billerica, MA)制备,电阻率 18.2MΩ·cm,pH=6.6~6.8,使用前先进行无碳酸化处理.参考浓缩池上清液和厌氧消化液无机碳和磷浓度水平,采用 Na_2CO_3 配制得到初始无机碳浓度(HCO_3^- + CO_3^{2-})为 3.9 和 6.5mmol/L 的原水;往原水中加入 KH_2PO_4 得到磷浓度为 1.2mmol/L 含磷溶液(以 PO_4−P 计,下同).采用 1mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节反应体系初始 pH=9.0.采用 $CaCl_2·2H_2O$ 作为结晶剂,Ca/P 摩尔物质的量之比为 1.67.

1.2　实验装置

实验分为电位滴定实验和烧杯实验两个部分.电位滴定实验采用全自动电位滴定仪(888Titrando, 瑞士万通),烧杯实验采用六联搅拌仪(ZR4−6,深圳中润).

1.3　实验方法

电位滴定实验在氮气氛中进行.在电位滴定仪的搅拌装置上放置 1L 烧杯,加入预设体积的含 CO_3^{2-}碱度模拟含磷污水(不投加 CO_3^{2-}碱度组称空白组),放入 Ca 离子选择电极、pH 电极和电导率电极,启动搅拌,控制转子转速约为 100r/min.加入预设体积 $CaCl_2$ 溶液,立即开始监测游离态 Ca、pH 值和电导率.在前 30min 每间隔 2s 读数 1 次,此后每间隔 10s 读数 1 次.总反应时间为 7200s.

根据电位滴定实验所得 pH 值随时间变化,选择若干时间节点作为结晶反应时间,进行 Ca−P 结晶烧杯实验.在烧杯中加入预设体积含磷水后,启动搅拌,控制搅拌速度 50r/min.在搅拌状态下加入预设体积 $CaCl_2$ 溶液并开始计时.反应过程中烧杯

采用薄膜密封,以避免空气中 CO_2 干扰.预设结晶时间达到后,取上清液 100mL 经 0.22μm 滤膜过滤后测定滤液钙、磷浓度和碱度.剩余反应液离心得到结晶产物.

1.4 分析方法

磷浓度测定采用钼酸铵分光光度法,见《水和废水监测分析方法》(第四版)[27];钙浓度采用 ICP-MS 进行;碱度测定采用电位滴定仪.结晶产物 40℃烘干后进行 SEM-EDS 和 XRD 分析.磷回收率根据烧杯实验初始磷浓度和滤液磷浓度计算得到.

2 结果与分析

2.1 结晶体系游离 Ca、pH 值和电导率的影响

由图 1 可知,空白组在前 20s 内 pH 值由 9.0 降至 7.3,同时游离态 Ca 迅速降至 1.25mmol/L,这是 $PNC_{Ca\text{-}P}$ 成簇的结果.随着时间的延长,空白组 pH 值依次出现快速增加、缓慢降低、快速降低,以及 3000s 后的基本稳定等阶段,相应游离态 Ca 快速降低、缓慢降低、再次快速降低,以及 3000s 后基本稳定.上述依次对应 Ca-P 结晶的诱导、成核、晶型转化及晶核成长等特征阶段.电导率在晶核成长阶段缓慢下降,其余阶段下降相对较快.

CO_3^{2-}碱度引入后,前 10s 内消耗了更多游离态 Ca,但 pH 值降幅反而变小,这是因为 CO_3^{2-}碱度既可与游离态 Ca 成簇/结晶,还能起到缓冲作用.对 3.9mmol/L 组,10~70s 内 pH 值快速上升并伴随游离态 Ca 快速下降,这可能是 $PNC_{Ca\text{-}C}$/Ca-C 溶解和 $PNC_{Ca\text{-}P}$ 成簇/团聚的综合作用结果;此后 pH 值和游离态 Ca 同步下降,这是 Ca-P 结晶的结果;3000s 后电导率、pH 值和游离态 Ca 都缓慢降低.对 6.5mmol/L 组,pH 值在经历前 10s 快速下降后,保持相对稳定至反应结束;游离态 Ca 和电导率在第 10s 后一直缓慢降低.如果游离态 Ca 和电导率的降低单纯由 Ca-P 结晶引起,必然伴随 pH 值降低,但此时 pH 值却相对稳定,说明存在持续碱度补充,这可能来自 $PNC_{Ca\text{-}C}$/Ca-C 的溶解.

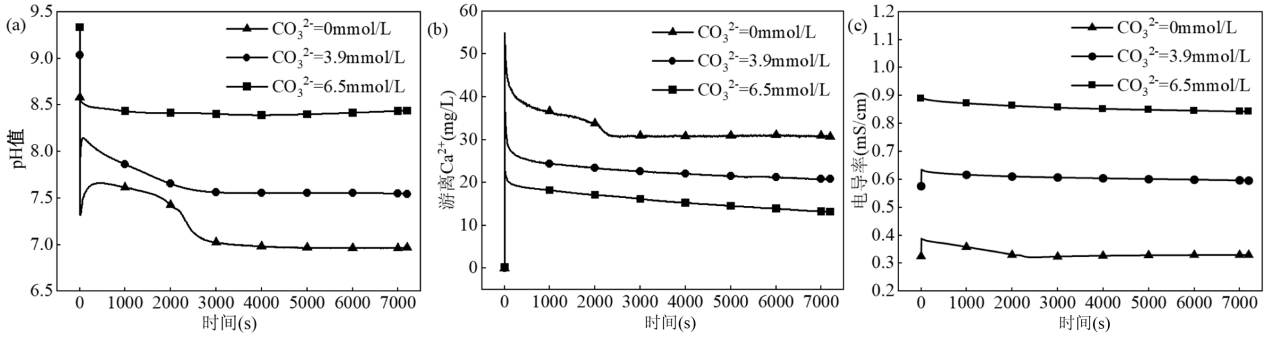


图 1 不同 CO_3^{2-}碱度下 Ca-P 结晶体系 pH 值(a)、游离态 Ca(b)和电导率(c)随结晶时间的变化

Fig.1 The variation of pH(a), free Ca concentration(b), and conductivity(c) of Ca-P crystallization system with crystallization time at different CO_3^{2-} alkalinity levels

pH 值随结晶时间的变化更加丰富(图 1),应更能反映结晶体系动态变化.基于图 1(a)中 pH 值变化趋势,烧杯实验中选择若干时间节点取样,进行液相游离态无机碳碱度(CO_3^{2-}和 HCO_3^-)和 P(游离态和离子簇态 P 之和)浓度分析,以及结晶产物 XRD 分析.

2.2 结晶体系游离态无机碳碱度变化

采用电位滴定仪,测得 3.9 和 6.5mmol/L 组游离态 CO_3^{2-}和 HCO_3^-碱度变化如表 1 和表 2 所示.

3.9mmol/L 组前 10s 游离性总无机碳降低了 0.14mmol/L,这是 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 成簇和团聚所致.随后 10~3000s 内游离性 HCO_3^-浓度基本稳定;游离性 CO_3^{2-}浓度略有增加(10~70s)后再次降低(70~3000s),分别意味着 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 和 Ca-C 的溶解和再成簇/团聚.超过 3000s 后,游离性 HCO_3^-浓度继续下降,降幅 0.44mmol/L,说明 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 成簇和团聚仍有发生.

表 1 无机碳碱度随时间变化(3.9mmol/L CO_3^{2-})

Table 1 Inorganic carbon alkalinity variation with crystallization time(3.9mmol/L CO_3^{2-})

无机碳	结晶时间				
	0s	10s	70s	3000s	7200s
CO_3^{2-}	0.30	0.00	0.16	0.00	0.00
HCO_3^-	3.60	3.76	3.75	3.78	3.34

表 2　无机碳碱度随时间变化(6.5mmol/L CO_3^{2-})

Table 2　Inorganic carbon alkalinity variation with crystallization time(i6.5mmol/L CO_3^{2-})

无机碳	结晶时间(s)			
	0	10	3600	7200
CO_3^{2-}	0.30	0.00	0.27	0.00
HCO_3^-	6.20	3.78	5.86	5.81

6.5mmol/L 组前 10s 内发生大规模 Ca–C 结晶,游离性总无机碳浓度降幅达 2.72mmol/L.随后 $PNC_{Ca\text{-}C}$和 Ca–C 开始溶解,10~3600s 内游离性 CO_3^{2-}和 HCO_3^-浓度分别上升了 0.27 和 2.08mmol/L.超过 3600s 后,游离性 CO_3^{2-}和 HCO_3^-浓度同步降低,这是因为 Ca–C 离子簇再次成簇和团聚.

2.3　CO_3^{2-}碱度对结晶磷回收动力学过程的影响

由图 2 可知,7200s 后三组实验的 P 回收率非常接近,均在 40%左右,说明只要结晶时间足够长,Ca–P 结晶 P 回收效果主要决定于自身热力学特性.值得指出的是,图 2 中 40%的磷回收率明显低于相关文献结果[17,21],这与本文中结晶体系未外投晶种有关,也可能与结晶时间不足有关.

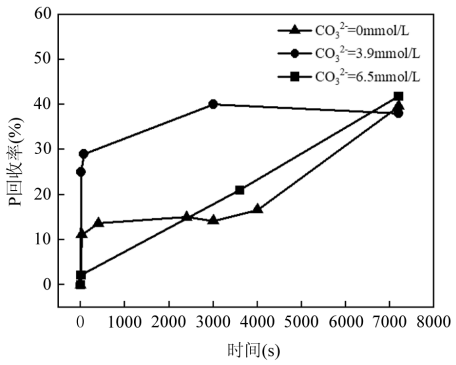


图 2　不同 CO_3^{2-}碱度下磷回收率动力学过程

Fig.2　Kinetics of P recovery efficiency at different CO_3^{2-} alkalinity levels

由图 2 可见, CO_3^{2-}碱度会影响磷回收动力学过程.空白组第 20s 回收率为 11.1%,此后缓慢增长,至 3000s 时也仅为 15.0%.继续延长结晶时间,回收率增速加快,至 7200s 提高至 39.6%.3.9mmol/L 组第 10s 回收率即可达 29.0%,说明 CO_3^{2-}碱度促进了磷回收,这与其缓冲作用提供了更有利 Ca–P 结晶的高 pH 值环境有关(图 1a).此后回收率增加趋势变缓, 3000s 后甚至略有下降.6.5mmol/L 组第 10s 回收率仅为 2.1%,磷回收被 CO_3^{2-}碱度抑制,说明此时 Ca–C 结晶占优.此后回收率呈线性增加,到 7200s 时为 41.8%,这可能与前期生成 Ca–C 的溶解有关,Ca–C 溶解为持续 Ca–P 结晶提供 Ca 源和适宜 pH 值.

2.4　不同 CO_3^{2-}碱度下结晶体系 Ca 形态变化

结晶体系中不同形态 Ca 的定量分析方法文献[26]基础上略作改动:根据 Ca 离子选择电极测定结果,得到图 2 中各时间节点处游离态 Ca 浓度;根据烧杯实验 ICP–MS 测定结果得到图 2 中各时间节点处游离态和离子簇态 Ca 浓度,结晶态 Ca 含量由总 Ca 减去游离态和离子簇态 Ca 得到.图 3 给出了不同 CO_3^{2-}碱度下结晶体系游离态、离子簇态和结晶态 Ca 随时间变化.为方便分析,图中还给出了磷回收率变化.

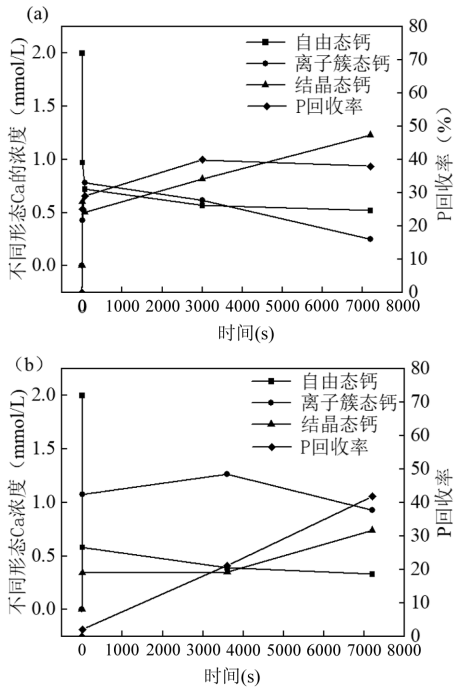


图 3　不同形态 Ca 浓度随结晶时间的变化

Fig.3　Concentration variation with crystallization time for different Ca forms (a: 3.9mmo/L group; b: 6.5mmol/L group)

3.9mmol/L 组第 10s 结晶态 Ca 含量即可达 0.60mmol/L,若全部来自 Ca–P 结晶,则磷回收率为 31%(XRD 结果显示 CaP 晶型为 HAP,图 5),大于实测值 25.1%,说明产物为 Ca–P 和 Ca–C 混合物. CO_3^{2-}和 HCO_3^-浓度变化也证实了此时 Ca–C 结晶的发生(表 1).10~70s 结晶态 Ca 浓度下降,磷回收率不降反升(29.0%).分析认为,此阶段发生了 Ca–C 晶体溶解,

释放 Ca^{2+}和 CO_3^{2-}碱度(表 1),促进了 Ca–P 结晶.70~3000s 内磷回收率提升,并伴随离子簇态 Ca 含量降低和结晶态 Ca 含量提高,说明此时 PNC_{Ca-P} 团聚结晶.有趣的是,3000~7200s 时离子簇态 Ca 含量降低,结晶态 Ca 含量增加,磷回收率却不升反降.结合此时 HCO_3^-浓度的下降(表 1),认为结晶态 Ca 含量增加是 Ca–C 结晶的结果.Ca–C 结晶消耗游离 Ca^{2+},引起 HAP 小幅溶解,磷回收率降低.

6.5mmol/L 组 0~10s 内离子簇态和结晶态 Ca 含量迅速增加.其中结晶态 Ca 含量增幅 0.342mmol/L.但此时磷回收率仅 2.1%,说明结晶产物以 Ca–C 为主,CO_3^{2-}碱度抑制了 Ca–P 结晶.表 2 也证实了 0~10s 内 Ca–C 结晶的大规模发生.10~3600s 内虽然结晶态 Ca 含量基本不变,但磷回收率增至 21.1%,意味着 Ca–P 结晶发生.而且,此阶段游离态 Ca 降幅(0.193mmol/L)与离子簇态 Ca 增幅(0.187mmol/ L)接近.综合结晶态、游离态和离子簇 Ca 变化,以及表 2 中 CO_3^{2-}和 HCO_3^-碱度的同步增加,认为此阶段 Ca–P 结晶消耗的 Ca,来自前期 Ca–C 的溶解.延长反应时间至 7200s,磷回收率继续增加至 41.8%,同时结晶态 Ca 明显增长,离子簇态 Ca 明显下降,说明此阶段磷回收以 Ca–P 离子簇团聚结晶为主, Ca–C 的溶解基本停止.

2.5 结晶产物 XRD 分析

3.9mmol/L 组和 6.5mmol/L 组结晶产物,均为由纳米级颗粒团聚成的颗粒状/块状固体(图 4),且未观察到具有规则形状的 Ca–C 或 Ca–P 结晶产物,说明产物主要为无定型态或结晶度比较低.EDS 结果表明,各个条件下产物中均包含 Ca–C 和 Ca–P.值得指出的是,尽管 EDS 中 C 元素的测定易受干扰,但 6.5mmol/L 组第 10s 产物中 C 含量远高于其他组,说明此时产物以 Ca–C 为主,这与表 2 中液相无机碳浓度的变化相符.

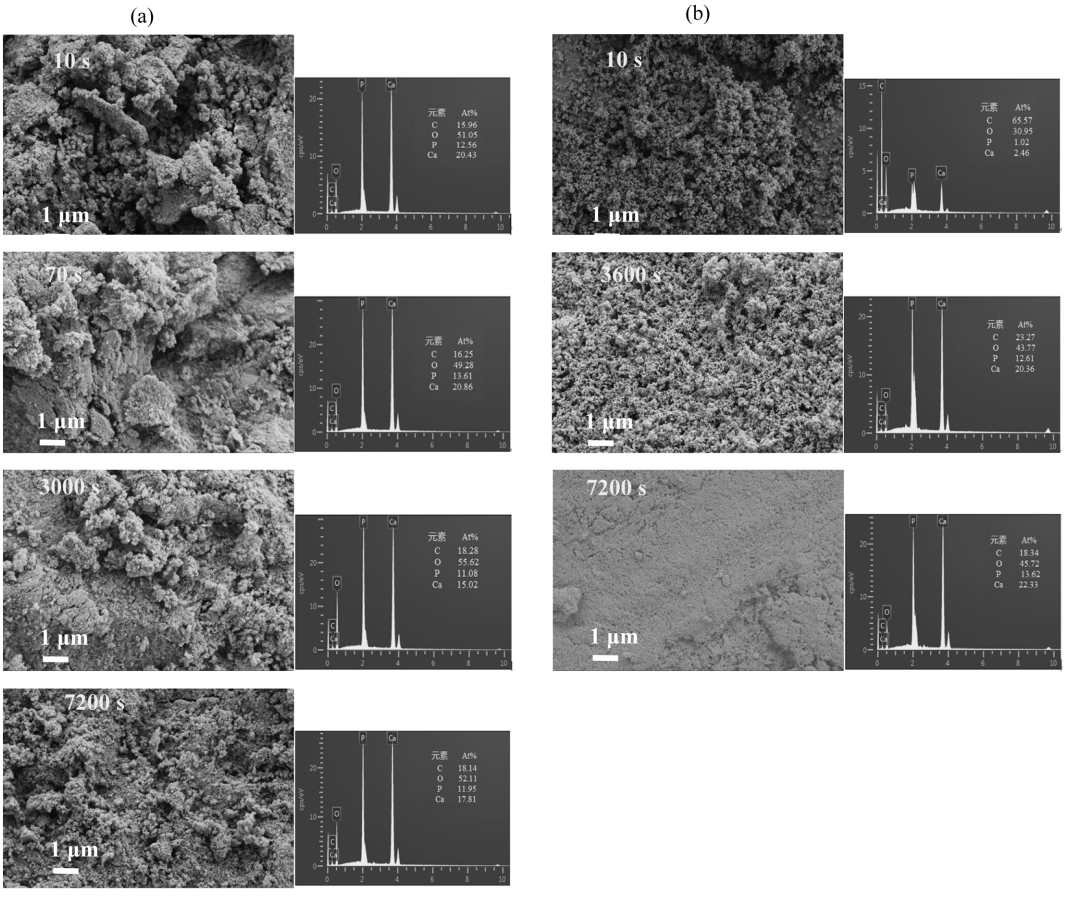


图 4 不同 CO_3^{2-}碱度下磷回收产物 SEM–EDS 谱图

Fig.4 SEM–EDS spectra of P recovery products at different CO_3^{2-} alkalinity levels

(a): 3.9mmo/L group; (b): 6.5mmol/L group

3.9mmol/L 组在所有时间节点处,结晶产物均为 HAP 与方解石(Calcite)的混合物.方解石是热力学最

稳定的 Ca−C 晶型[28].XRD 结果再次证实了此时 Ca−C 和 Ca−P 结晶的同步进行.6.5mmol/L 组在第 10s 时未出现尖锐衍射峰,但在 2θ=29°附近有明显的宽峰(数据未给出),这是无定型态 Ca−C(ACC)的特征峰[29],说明此时发生了大规模的 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 成簇和团聚,团聚产物结晶度非常低.第 3600s 后,Ca−C 结晶产物晶型由 ACC 转化成方解石,同时 HAP 大量出现.此后结晶产物晶型稳定不变,并且与 3.9mmol/L 组类似,均为 HAP 与方解石的混合物.

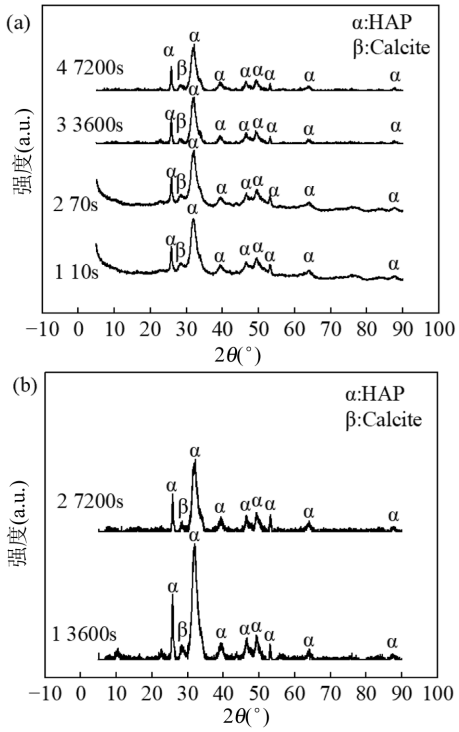


图 5　不同 CO_3^{2-}碱度下磷回收产物 XRD 谱图

Fig.5　XRD spectra of P recovery products at different CO_3^{2-} alkalinity levels

a: 3.9mmo/L group; b: 6.5mmol/L group

3　讨论

离子簇态 Ca 的检出,表明 Ca−C 和 Ca−P 结晶与 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 和 $PNC_{Ca\text{-}P}$ 的成簇与团聚有关.综合不同结晶体系 pH 值、电导率、碱度、Ca 形态变化,以及磷回收率和结晶产物 XRD 结果可以发现, CO_3^{2-}碱度的引入导致了 Ca−C 结晶.低 CO_3^{2-}碱度时,Ca−C 结晶与 Ca−P 结晶同步进行,高 CO_3^{2-}碱度时则先 Ca−C 结晶后 Ca−P 结晶. 25℃时 Ca−P 和 Ca−C 的溶度积常数 K_{sp} 分别为 6.3×10^{-59}(HAP)和 $1.0\times10^{-8.48}$(方解石)[28,30],热力学稳定性低的 Ca−C 有向 Ca−P 转化趋势.本文证实,随着结晶时间延长,先生成或同步生成的 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 和 Ca−C 晶体,将溶解释放自由态 Ca,促进 $PNC_{Ca\text{-}P}$ 成簇,继而团聚为 Ca−P 晶体.

尽管空白组和实验组 CO_3^{2-}碱度含量存在明显差异,但只要结晶时间足够长(如 7200s),各组 Ca−P 结晶的磷回收率非常接近(图 2),并且最终产物的晶型均为 HAP 和方解石的混合物(图 4).上述说明 CO_3^{2-}碱度的出现只是改变 Ca−P 结晶磷回收的具体路径,但不会影响 Ca−P 结晶磷回收效果,最终 Ca−P 的结晶效果,即磷回收率,根本上还是由 Ca−P 结晶产物自身的热力学性质决定.

不同 CO_3^{2-}碱度下,Ca−P 结晶磷回收路径不一样,因而磷回收的动力学过程存在差异.低 CO_3^{2-}碱度时,初始阶段部分 CO_3^{2-}虽与 PO_4^{3-}竞争 Ca^{2+},但此时游离态 Ca^{2+}浓度足够高,对 Ca−P 结晶抑制微弱,而剩余 CO_3^{2-}可为 Ca−P 结晶提供足够的碱度,因而 Ca−P 结晶速率显著高于空白组;此后 $PNC_{Ca\text{-}C}$ 和 Ca−C 晶体开始溶解,继续为 Ca−P 结晶提供 Ca^{2+}源和碱度,Ca−P 结晶虽速率降低,但得以持续进行,直至达到 Ca−P 的“结晶−溶解”平衡.高 CO_3^{2-}碱度时,初始阶段 Ca−C 优先结晶消耗大量游离态 Ca^{2+},Ca−P 结晶规模小且速率低;此后 Ca−P 继续结晶,消耗游离态 Ca^{2+},$PNC_{Ca\text{-}C}$ 和 Ca−C 晶体开始溶解释放自由态 Ca^{2+}以维系 Ca−P 的持续低速结晶,Ca−P 磷回收效果持续发挥,直至最后结晶体系达到 Ca−P 的“结晶−溶解”平衡.相关研究报道 CO_3^{2-}碱度会显著降低 Ca−P 结晶磷回收率[17-20],主要原因可能是结晶时间较短,Ca−C 结晶来不及充分溶解, Ca−P 结晶磷回收效果尚未充分发挥.

受建设和运行成本制约,Ca−P 结晶磷回收采用的时间往往较短,如不宜超过 30min.在此时间尺度内,由不同 CO_3^{2-}碱度下 Ca−P 结晶磷回收动力学过程可知,高 CO_3^{2-}碱度(≥6.5mmol/L)抑制了磷回收,而低 CO_3^{2-}碱度(≤3.9mmol/L)则促进了磷回收.因此,针对不同 CO_3^{2-}碱度的含磷污废水,在 Ca−P 结晶磷回收时,可以采取不同策略来改善磷回收效果.厌氧消化液中 CO_3^{2-}碱度甚至高达 30mmol/L[21],需要适当提高 Ca^{2+}投加量来抑制其干扰.污水厂尾水 CO_3^{2-}碱度为 0.5~1.0mmol/L,且因为磷浓度相对较低,Ca−P 结晶动力不足,往往需要投加晶种进行诱导结晶[31].此时可以考虑采用方解石作为晶种.方解石一方面

提供了 Ca−P 结晶所需 Ca 源,另一方面提供了 CO_3^{2-} 碱度,可以加速 Ca−P 结晶磷回收.

4 结论

4.1 CO_3^{2-}碱度改变了 Ca−P 结晶磷回收的具体路径,但当结晶反应时间足够长时, Ca−P 结晶磷回收效果主要决定于 Ca−P 结晶产物自身的热力学性质,而受 CO_3^{2-}碱度水平影响较小.实验条件下,当结晶反应时间为 7200s,各实验组和空白组的磷回收率非常接近,均为 40%左右.

4.2 CO_3^{2-}碱度改变了 Ca−P 结晶磷回收动力学过程.低 CO_3^{2-}碱度时以提供碱度促进 Ca−P 结晶为主,高 CO_3^{2-}碱度时则通过 Ca−C 结晶消耗游离态 Ca^{2+} 迟滞 Ca−P 结晶.受热力学特性驱动,实验组 PNC_{Ca-C} 和 Ca−C 晶体呈现溶解趋势,释放游离态 Ca 供 Ca−P 持续结晶,直至达到 Ca−P 的“结晶−溶解”平衡.

4.3 在水处理的时间尺度内,为改善 Ca−P 结晶磷回收效果,对高 CO_3^{2-}碱度含磷污废水, 需要适当提高 Ca^{2+}投加量来抑制其干扰;对低 CO_3^{2-}碱度含磷污废水,可以考虑采用方解石作为晶种适当提升 CO_3^{2-} 碱度.

参考文献:

[1] 胡 敏.我国磷化工产业发展现状及趋势 [J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025,40(1):1–7.
Hu M. Development status and trends of phosphorus chemical industry in China [J]. Eco−industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(1):1–7.

[2] Zhang X, Sun S, Han X, et al. Phosphorus recovery from urban wastewater treatment in China: Current status, future potential and a roadmap for sustainable development [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,69:106806.

[3] Dai H L, Lu X W, Peng Y H, et al. Effects of supersaturation control strategies on hydroxyapatite (HAP) crystallization for phosphorus recovery from wastewater [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017,24:5791–5799.

[4] Cui R G, Zhang Y F, Guo J, et al. Development strategy of phosphate rock in China under global allocation of resources [J]. Strategic Study of CAE, 2019,22:128–132.

[5] He Y F, Li D Y, Zuo K C, et al. Recover phosphorus as vivianite using a dual−chamber electrochemical reactor [J]. Desalination, 2023,550: 116385.

[6] 孟勇彪,李 志,王 林,等.中试鸟粪石流化床反应器回收污泥强化厌氧释磷上清液中的磷及产品分析 [J]. 环境工程学报, 2021,15(4): 1377–1385.
Meng Y B, Li Z, Wang L, et al. P−recovery as struvite from the enhanced anaerobic phosphorus release supernatant in a pilot−scale fluidized bed reactor and characterization of the product [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021,15(4):1377–1358.

[7] Vasenko L, Qu H Y. Calcium phosphates recovery from digester supernatant by fast precipitation and recrystallization [J]. Journal of Crystal Growth, 2018,481:1–6.

[8] Li Q, Liu X C, Hou N N, et al. Roles of humic acid on vivianite crystallization in heterogeneous nucleation for phosphorus recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,367:133056.

[9] 邓权庆,聂小保,万俊力,等.诱导结晶反应器型式对低磷污水磷回收的影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2296–2302.
Deng Q Q, Nie X B, Wan J L, et al. Influences of induced crystallization reactor styles on phosphorous recovery from low phosphorous sewage [J]. China Environmental Science, 2023,43(5): 2296–2302.

[10] 郝晓地,申 展,李 季,等.国际上主要污水磷回收技术的应用进展及与之相关的政策措施 [J]. 环境工程学报, 2022,16(11):3507–3516.
HAO X D, Shen Z, Li J, et al. Global applied cases and technical summary of phosphate recovery from wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022,16(11):3507–3516.

[11] Jang H, Kang S H. Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization [J]. Water Research, 2002,36:1324–1330.

[12] Li X, Xu Y Y, Shen S T, et al. Effects of dissolved organic matter on phosphorus recovery via hydroxyapatite crystallization: New insights based on induction time [J]. Science of the Total Environment, 2022, 822:153618.

[13] Jiang L, Li Y M, Shao Y, et al. Enhanced removal of humic acid from aqueous solution by novel stabilized nano−amorphous calcium phosphate: Behaviors and mechanisms [J]. Applied Surface Science, 2018,427:965–975.

[14] 徐玉叶,李 想,董怡然,等.典型重金属离子对羟基磷酸钙结晶法回收污水中磷的影响 [J]. 环境工程学报, 2021,15(3):921–928.
Xu Y Y, Li X, Dong Y R, et al. Effect of typical heavy metal ions on phosphorus recovery from wastewater by crystallization of hydroxyapatite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021,15(3):921–928.

[15] Wei W, Yang L, Zhong W H, et al. Poorly crystalline hydroxyapatite: A novel adsorbent for enhanced fulvic acid removal from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2015,332:328–339.

[16] Madsen H E L. Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ($CaHPO_4·2H_2O$) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite [J]. Journal of Crystal Growth, 2008,310(10):2602–2612.

[17] Song Y H, Hahn H H, Hoffmann E. The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate [J]. Environmental Technology, 2002,23:207–215.

[18] Cao X, Harris W. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation [J]. Environmental Science and Technology, 2007,42:436−442.

[19] Vasenko L, Qu H Y. Enhancing the recovery of calcium phosphates from wastewater treatment systems through hybrid process of oxidation and crystallization [J]. Journal of Environmental Chemical

Engineering, 2019,7:102828.

[20] 宋永会,钱　锋,向连城,等.磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的实验研究 [J]. 环境科学, 2011,32(6):1679–1686.
Song Y H, Qian F, Xiang L C, et al. Research on phosphorus removal from swine wastewater by precipitation of calcium phosphate [J]. Environmental science, 2011,32(6):1679–1686.

[21] 赵亚丽,宋永会,钱　锋,等.不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响 [J]. 环境工程学报, 2014,8(5):1755–1760.
Zhao Y L, Song Y H, Qian F., et al. Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014,8(5):1755–1760.

[22] Kellermeier M, Gebauer D, Melero‐Garcia E, et al. Colloidal stabilization of calcium carbonate prenucleation clusters with silica [J]. Advanced Functional Materials, 2012,22:4301–4311.

[23] Gao Z, Wu Y, Wu Y, et al. Self‐induced nucl eation during the antisolvent crystallization process of candesartan cilexetil [J]. Crystal Growth Design, 2018,18:7655–7662.

[24] Pouget E M, Bomans P H H, Goos J A C M, et al. The initial stages of template‐controlled $CaCO_3$ formation revealed by cryo‐TEM [J]. Science, 2009,323:1455–1458.

[25] Song C H, Ding Z Y, Song Q F, et al. In situ fluorescence probing of the formation of calcium phosphate prenucleation clusters [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2022,126:9850–9859.

[26] 李祎楠,聂小保,万俊力,等.CaP 结晶体系中离子簇对磷回收效果的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6194–6200.
Li Y N, Nie X B, Wan J L, et al. Influence of ion cluster on phosphorous recovery efficiency in CaP crystallization system [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6194–6200.

[27] 魏复盛.水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京:中国环境出版社, 2002:279–281.
Wei F S. Water and waste water monitoring and analysis method [M]. 4th Ed.. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:279– 281.

[28] Sawada K. The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates [J]. Pure And Applied Chemistry, 1997,69:921‐928.

[29] Bolze J, Pontoni D, Ballauff M, et al. Time‐resolved SAXS study of the effect of a double hydrophilic block‐copolymer on the formation of $CaCO_3$ from a supersaturated salt solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,277:84–94.

[30] Song Y H, Hahn H H, Hoffmann E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery A thermodynamic evaluation [J]. Chemosphere, 2002,48:1029–1034.

[31] 肖辉毅,聂小保,万俊力,等.HAP 诱导磷酸钙结晶回收低磷污水中的磷 [J]. 中国环境科学, 2022,42(4):1681–1687.
Xiao H Y, Nie X B, Wan J L, et al. Phosphorous recovery from wastewater with low phosphorous concentration by means of HAP‐seeded crystallization of calcium phosphate [J]. China Environmental Science, 2022,42(4):1681–1687.

作者简介：易哲宇(2004‐),男,湖南长沙人,长沙理工大学本科生,主要从事污水污泥资源化利用方面研究.1935579149@qq.com.