

采用活性微米铁/CaO 复合体系的 含磷废水应急处理研究

甘思雨¹, 陈潇影², 郑姝伶¹, 郑春莉¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

2. 瓮福(集团)有限责任公司, 550002, 贵阳)

摘要: 针对含磷废水需在 40 s 内进行应急处理以避免带来的环境风险问题, 采用过氧化氢-盐酸 (H_2O_2 -HCl) 活化微米零价铁 (mZVI) 制备活性微米铁, 并与氧化钙 (CaO) 形成复合体系, 实现了 40 s 内将废水磷的质量浓度降至低于 0.2 mg/L、pH 值维持在 6~9 (地表Ⅲ类水标准)。首先, 分别单独投加 CaO 和活性微米铁进行实验; 然后, 采用活性微米铁/CaO 复合体系处理含磷废水, 并研究其除磷机制; 最后, 进行稳定性实验, 并进一步在模拟现场条件下开展连续流实验。实验结果表明: 将 CaO 和活性微米铁复合投加, 可在 40 s 内使含磷废水达到地表Ⅲ类水标准; 采用 H_2O_2 -HCl 加速 mZVI 的氧化腐蚀, 使得活性微米铁具有较多的活性吸附位点 Fe_3O_4 , 从而能够有效吸附磷酸盐, 并形成以 $Fe_2(PO_4)_3$ 和 $FePO_4$ 为主的 Fe-P 化合物; 通过化学沉淀作用, CaO 与磷酸盐生成以 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 为主的 Ca-P 化合物, 实现了化学沉淀与吸附的有机结合; 在监测周期长达 28 d 的稳定性实验及连续流实验中, 经活性微米铁/CaO 处理后的废水磷的质量浓度和 pH 值均保持稳定, 并可实现在 40 s 内达到地表Ⅲ类水标准。该研究结果可为含磷废水的应急处理提供理论依据。

关键词: 含磷废水; 应急处理; 活性微米铁; 氧化钙; pH 值

中图分类号: X703 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202504021 **文章编号:** 0253-987X(2025)04-0223-10

Emergency Treatment of Phosphorus-Containing Wastewater Using Active Micron Iron/CaO Composite System

GAN Siyu¹, CHEN Xiaoying², ZHENG Shuling¹, ZHENG Chunli¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550002, China)

Abstract: In order to address the urgent need for the treatment of phosphorus-containing wastewater within 40 seconds to avoid environmental risks, an active micron zero-valent iron (mZVI) is prepared by hydrogen peroxide-hydrochloric acid (H_2O_2 -HCl) activation and combined with calcium oxide (CaO) to form a composite system. This system reduces the phosphorus concentration in wastewater to below 0.2 mg/L and maintains the pH value between 6 and 9 (surface water class III standard) within 40 seconds. Firstly, experiments are conducted separately by adding CaO and active micron iron. Subsequently, phosphorus-containing wastewater is treated using the active micron iron/CaO composite system, and its phosphorus removal mechanism is studied. Finally, stability tests are

收稿日期: 2024-09-09。 作者简介: 甘思雨(1998—), 女, 博士生; 郑春莉(通信作者), 女, 副教授, 博士生导师。

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2023-ZDLSF-63)

网络出版时间: 2024-12-03

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20241202.1537.002>

carried out, followed by continuous flow experiments under simulated field conditions. Experimental results show that the combined addition of CaO and active micron iron can meet the surface water class III standard for phosphorus in wastewater within 40 seconds. $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ accelerates the oxidation and corrosion of mZVI, providing active adsorption sites Fe_3O_4 , effectively adsorbing phosphate ions and forming Fe-P compounds mainly composed of $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and FePO_4 . Through chemical precipitation, CaO reacts with phosphates to produce Ca-P compounds, mainly $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, achieving an organic combination of chemical precipitation and adsorption. In stability tests lasting up to 28 days and continuous flow experiments, the phosphorus concentration and pH value of the treated wastewater remain stable after treatment with active micron iron/CaO, meeting the surface water class III standard within 40 seconds. These research findings provide a theoretical basis for the emergency treatment of phosphorus-containing wastewater.

Keywords: phosphorus-containing wastewater; quick processing; activated micron iron; calcium oxide; pH value

磷作为限制性营养元素,是水体富营养化的来源之一^[1-3]。水环境中的磷来源广泛,在众多污染源中,磷石膏是值得重视的污染源之一^[4-5]。磷石膏是磷肥生产的副产物,主要由二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为 90%)和氟硅酸钠(Na_2SiF_6)组成^[6-7]。我国部分地区磷资源丰富,易于生产磷肥。然而,在磷肥生产过程中,会产出大量磷石膏,这些磷石膏往往是露天堆放,在风化、淋溶等作用下,长期堆放的磷石膏中的磷可能会发生流失并迁移进入周边环境。磷石膏浸出液中的磷以可溶性无机磷形态存在^[8-10]。

雨季来临时,某地区磷石膏堆场中产生的废水流量可达 $4.0 \sim 4.5 \text{ 万 m}^3/\text{h}$,其初始磷的质量浓度为 $500 \sim 700 \text{ mg/L}$,pH 值为 $2.10 \sim 2.50$,即使收集起来集中处理,仍有相当多的废水逃逸进河流。为解决上述问题,技术人员提出了铺设引流槽,并通过在引流槽投加药剂实现磷的去除。实地测试显示:引流槽长度为 200 m,溢流的废水需在引流槽的有限空间内进行处理。废水流速为 5 m/s ,从引流槽进入河流的时间仅为 40 s,所以需在 40 s 内对废水进行处理且符合地表Ⅲ类水标准(GB3838—2002),即磷的质量浓度不大于 0.2 mg/L ,pH 值可保持在 $6 \sim 9$ 。

目前,常用的含磷废水处理方法有化学沉淀法^[11-12]、吸附法^[13-16]、离子交换法^[17-19]、生物法^[20-23]等。将氧化钙(CaO)作为除磷药剂的化学沉淀法是应用最广泛的方法之一。在常规含磷废水处理中,施用 CaO 后,pH 值保持在 $11 \sim 12$,出水磷的质量浓度可低于 0.5 mg/L ,反应时间控制在 $30 \sim 60 \text{ min}$ ^[24-26]。为使出水 pH 值满足 $6 \sim 9$ 的国家标准(GB8978—1996),出水排放前需加酸调节。然而,

若仅将 CaO 用于前述的应急处理中,不可能实现在 40 s 内既能令废水磷的质量浓度低于 0.2 mg/L ,又能将其 pH 值维持在 $6 \sim 9$ 之间。由于 CaO 价格低廉、来源广泛且易于操作,因此本文提出以 pH 值作为控制参数,针对实地含磷废水,在满足地表Ⅲ类水标准(GB3838—2002)要求的前提下,探索 CaO 的最大施用量,然后监测得到废水的磷的质量浓度,在此基础上补加其它除磷材料,最终实现 pH 值和磷的质量浓度均达到排放标准。

微米零价铁(mZVI)价格低廉,常用于废水阴离子无机物的处理,在使用前需活化处理。Yang 等^[27]在初始硝酸盐的质量浓度为 20.0 mg/L 的废水处理过程中使用过氧化氢-盐酸($\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$)活化零价铁材料(prtZVI),得到的硝酸盐去除率比未经活化的零价铁材料提高了 88%。

基于上述研究背景,本文构建了活性微米铁/CaO 复合体系,以实际含磷废水为研究对象,以满足地表水Ⅲ类标准为研究目标,考察了所构建复合体系的除磷性能与机理,旨在为磷废水的应急处理提供理论依据。

1 材料与实验

1.1 实验材料

实验选用的材料包括:盐酸(HCl,质量分数为 38%)、过氧化氢(H_2O_2 ,质量分数为 30%)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,质量分数为 99%)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$,质量分数大于 99%)、钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,质量分数为 99%)、酒石酸锑钾($2\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,质量分数为 99.5%)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,质量分数为 99.5%)和氧化钙(CaO,质量分数为

98%)。上述材料均购于上海麦克林生化科技有限公司,药品均为分析纯。实验所用 mZVI 购于上海阿拉丁生化科技有限公司。所有药品和材料使用前无需进一步纯化,实验过程中所有溶液均采用 Milli-Q 超纯水制备。

实验中使用废水的磷的质量浓度 ρ_P 为 500~700 mg/L,实际采集样品的初始磷的质量浓度 C_0 与 pH 值如表 1 所示。

表 1 采集样品的初始磷的质量浓度和 pH 值
Table 1 Initial phosphate concentration and pH of the sample

样品编号	$C_0/(mg \cdot L^{-1})$	pH 值
1	489.0	2.19
2	578.0	2.15
3	696.0	2.11

1.2 材料制备

活性微米铁制备:配置 H_2O_2 浓度为 4.00 mmol/L 及 HCl 浓度为 5.86 mmol/L 的混合溶液 100 mL,采用电子分析天平(万分位,PTX-FA300)量取 10.000 g 的 mZVI 加入到上述溶液中,然后在 25℃ 环境下、转速为 100 r/min 的恒温振荡摇床(ZHWY-2102C)中振荡 10 min 再静置 10 h,最后采用制冰机(Sciencetool St)抽滤,得到活性微米铁。

活性微米铁/CaO 的制备:配置质量分数 $w(CaO)$ 为 10% 的 CaO 乳液,与活性微米铁复配得到活性微米铁/CaO。

1.3 除磷研究

将 CaO 乳液和活性微米铁分别单独加入到 100 mL 表 1 所示的含磷废水中,反应 40 s、5 min、10 min、1 h、2 h、24 h 后收集 1.00 mL 上清液,分析其磷酸盐的质量浓度和 pH 值。再将活性微米铁/CaO 复合体系加入到 100 mL 表 1 所示的含磷废水中,操作同上。采用紫外分光光度计(SP-1915UV),参照国标《钼酸铵分光光度法》(HJ671—2013),测定磷酸盐的质量浓度。采用 pH 计(PHS-25),参照国标《水质 pH 值的测定电极法》(HJ1147—2020),测定反应系统的 pH 值。

1.4 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM,Thermo Scientific Apreo 2C)观察 mZVI、活性微米铁以及反应前、后活性微米铁/CaO 的表面形貌。采用 X 射线衍射(XRD)仪(Bruker D8 Advance)分析上述材料的晶体结构。在带有 Al $K\alpha$ 辐射器的 X 射线光电子能谱(XPS)分析仪(Thermo Scientific ESCALAB Xi+)上分析上述材料的元素组成。

1.5 稳定性实验

向表 1 所示初始磷的质量浓度为 489.0 mg/L 的含磷废水中投加活性微米铁/CaO 复合体系,在反应时间为 1、2、7、14、21、28 d 后,分别测量磷的质量浓度和 pH 值。

1.6 连续流实验

实验在废水处理现场进行,根据现场情况,对现有设备进行了改造,以达到连续流实验要求。

- (1)从现场磷废水管道上引出出水管,管道直径(内径)为 180 mm;
- (2)水管流量计的量程为 0~150 m³/h;
- (3)实验实测废水流量 $Q=90$ m³/h;
- (4)实际停留体积 $V=1$ m³;
- (5)实际停留时间 $T=V/Q=1/90$ min,即 40 s。

实验装置如图 1 所示,采用一根管道将含磷废水引流至反应池中,废水上进上出,处理过的废水经重力作用流入下方的沉降池,由于沉降池中废水亦为上进上出,所以处理过后的废水会溢流至现场原有反应池中,从而实现废水的回流。

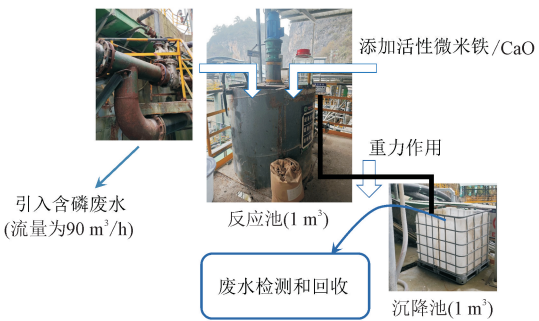


图 1 连续流实验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of continuous flow experimental device

1.7 CaO 投加量计算

CaO 实际投加量的计算公式如下

$$W = Vc \times 98\% \tag{1}$$

式中: W 为 1 L 废水中投加的 CaO 质量; V 为 1 L 废水中投加的 CaO 乳液体积; c 为 CaO 乳液 1 mL 纯水中投加的 CaO 质量; 98% 为 CaO 药剂的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 CaO 除磷

配置 CaO 乳液去除含磷废水中的磷酸盐。如图 2(a)所示,当 CaO 投加量分别为 1.430、1.980、2.160 g/L(对应的初始磷的质量浓度分别为 489.0、

578.0、696.0 mg/L)时,反应时间为40 s时的废水 pH 值分别为7.94、7.92、7.88。随着反应时间延长,残留的 CaO 继续反应,废水 pH 值上升,在2 h时分别达到8.82、8.81、8.84。随着反应继续进行,24 h时所监测到的废水 pH 值分别为8.80、8.81、8.84,与2 h时的数据已无明显差异,表明在上述 CaO 投加量下,本研究所采用含磷废水的最终 pH 值可控制在6~9。

分析图2(b)结果可知,在40 s反应时间后,3种废水中所检测到的磷的质量浓度均处于30.0~40.0 mg/L,远超出地表Ⅲ类水标准规定的0.2 mg/L。因此,若要最终将 pH 值控制在6~9,单纯使用 CaO 快速除磷,无法保证40 s内将废水磷的质量浓度控制在0.2 mg/L以下,故要寻求其他材料体系配合处理,使得 pH 值为6~9的同时,磷的质量浓度也能降至0.2 mg/L以下。

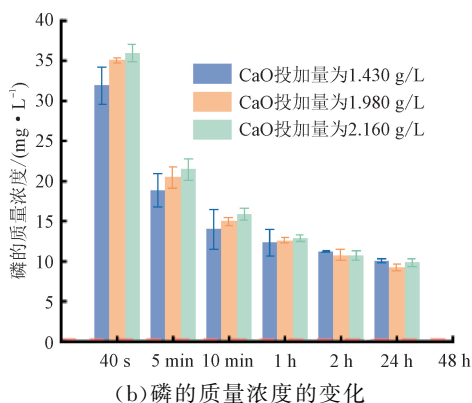
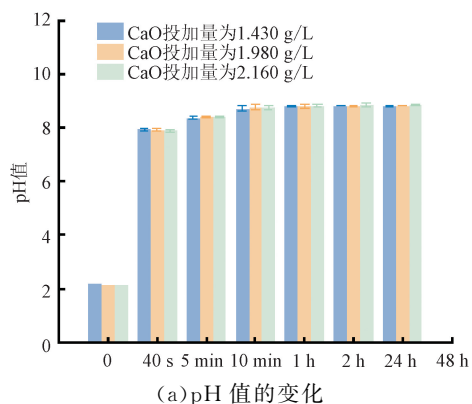


图2 不同 CaO 投加量下的除磷效果

Fig. 2 Phosphorus removal effect under different CaO dosages

2.2 活性微米铁除磷

本文以活性微米铁为投加材料,研究其对磷酸盐的去除效果。对于不同初始磷的质量浓度的废水,活性微米铁投加量也会相应变化。由图3(a)可见,在活性微米铁投加量分别为125.000、175.000、230.000 g/L (对应的初始磷的质量浓度为489.0、578.0、

696.0 mg/L)时,废水的磷的质量浓度能够在40 s反应时间内降至地表Ⅲ类水标准以下。图3(b)展示了反应过程中 pH 值的变化情况。由图可见,在反应时间为40 s时,3种不同磷的质量浓度废水的 pH 值分别为4.67、4.64、4.59,反应时间为2 h时,废水的 pH 值上升至5.08、5.13、5.16,直至24 h时,废水 pH 值的监测结果为5.10、5.14、5.18,已基本达到稳定状态。上述结果表明:在反应过程中,活性微米铁的投加会引起水体 pH 值略微上升,这是因为活性微米铁会被水溶液中的 H^+ 和 O_2 腐蚀, H^+ 得到消耗,导致 pH 值上升并最终稳定在5~6^[28]。由上可知,单独使用活性微米铁处理含磷废水存在两个问题:一是若要保证40 s内快速反应,活性微米铁的投加量会过高;二是活性微米铁对水体 pH 值的影响较小,无法保持在地表水标准要求的6~9范围内。

综上所述,单独采用 CaO 乳液去除磷酸盐,所需的投加量小,但最终 pH 值和磷的质量浓度均无法达标;单独采用活性微米铁,对 pH 值影响小,且磷的质量浓度可降至0.2 mg/L以下,但所需投加量过大,不适宜实际应用。所以,可将两种材料结合起来,优势互补,配合作用于含磷废水的处理。

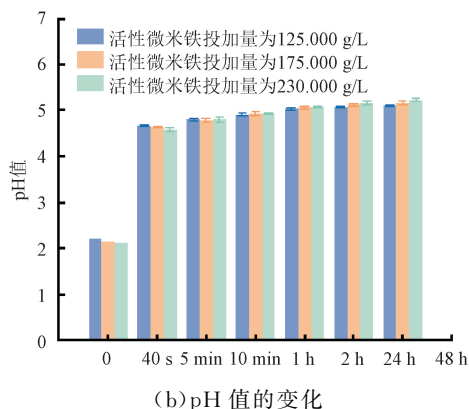
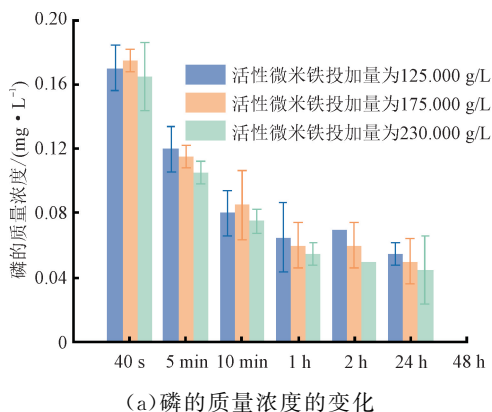


图3 不同活性微米铁投加量下的除磷效果

Fig. 3 Phosphorus removal effect under different dosage of activated micron iron

2.3 活性微米铁/CaO 复合体系除磷

为实现经处理后的含磷废水的磷的质量浓度和 pH 值均满足地表水标准,本文采用活性微米铁/CaO 复合体系进行实验,得到的结果如图 4 所示。由图 4(a)可见,要实现废水最终的磷的质量浓度小于 0.2 mg/L,若以 CaO 乳液为基础投加材料,活性微米铁的投加量仅需 10.000 g/L,对比单独采用活性微米铁时所需的 125.000~230.000 g/L,投加量大幅降低。由图 4(b)可知,若要使不同初始磷的质量浓度(489.0、578.0、696.0 mg/L)废水最终的 pH 值保持在 6~9,需将 1.430、1.980、2.160 g/L 的 CaO 和 10.000 g/L 的活性微米铁配合投加,此时 pH 值的变化与单独使用 CaO 乳液一致,这表明体系的 pH 值主要由 CaO 乳液控制,活性微米铁的影响较小。因此,从去除效果和材料成本两方面考虑,活性微米铁/CaO 体系具有实际应用意义。

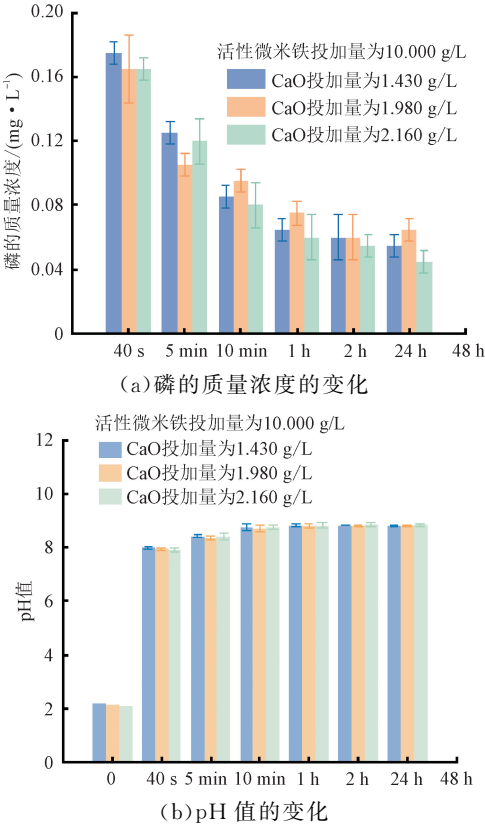


图 4 不同活性微米铁/CaO 投加量下的除磷效果(40 s 达标)
Fig. 4 Phosphorus removal at different dosages of activated micron iron/CaO (40 s compliance)

进一步,对活性微米铁/CaO 体系的投加量进行研究。上述实验均以废水磷的质量浓度在 40 s 内达到地表Ⅲ类水标准为目标,若改变现场条件,使得投加材料反应时间延长,则材料投加量可进一步

减少。如图 5 所示,将 1.430、1.980、2.160 g/L 的 CaO 和 7.000 g/L 的活性微米铁配合投加,可观测到废水的 pH 值在 40 s~24 h 内均保持在 6~9,且在反应时间为 5 min 时,废水磷的质量浓度即可降至 0.2 mg/L 以下。对比于图 4 在 40 s 达到地表水标准所需的活性微米铁为 10.000 g/L,此时的活性微米铁投加量较低。因此,现场反应时间越长,材料投加量越低。

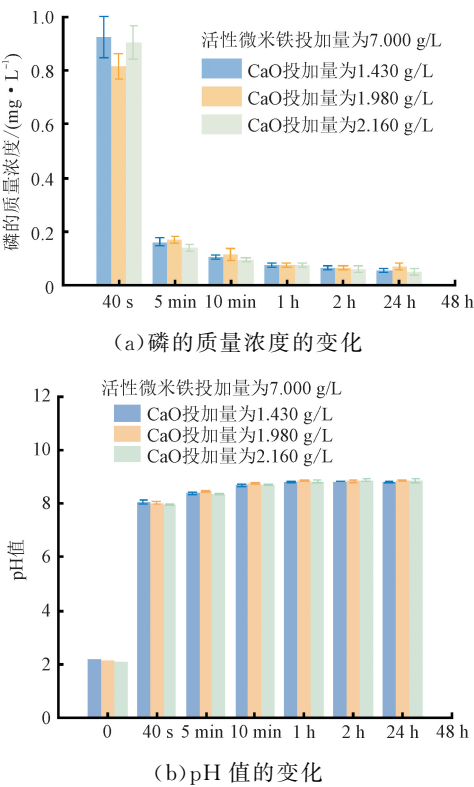


图 5 不同活性微米铁/CaO 投加量下的除磷效果(5 min 达标)
Fig. 5 Phosphorus removal at different dosages of activated micron iron/CaO (5 min compliance)

2.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)观察分析 mZVI、活性微米铁和反应前、后活性微米铁/CaO 的表面形态,如图 6 所示。由图 6(a)和(b)可见, mZVI 呈现为具有粗糙表面的离散颗粒,而在经 H_2O_2 -HCl 腐蚀活化后,活性微米铁中出现了明显片状结构,为 Fe_3O_4 的典型特征^[29]。这表明 Fe_3O_4 作为主要的活性吸附位点,显著增强了活性微米铁对磷酸盐的吸附能力。将 H_2O_2 -HCl 与 mZVI 混合的目的是强化腐蚀 mZVI,使其转变为更高价态的铁氧化物。反应前,由于活性微米铁/CaO 中的活性微米铁被 CaO 包覆,因此呈现出更大的粒径和更粗糙的表面,如图 6(c)所示。图 6(d)给出了反应后含磷废

水中活性微米铁/CaO的微观形貌,可以看出,材料表面包覆的CaO被磷酸盐消耗,暴露出片状的铁氧化物结构。

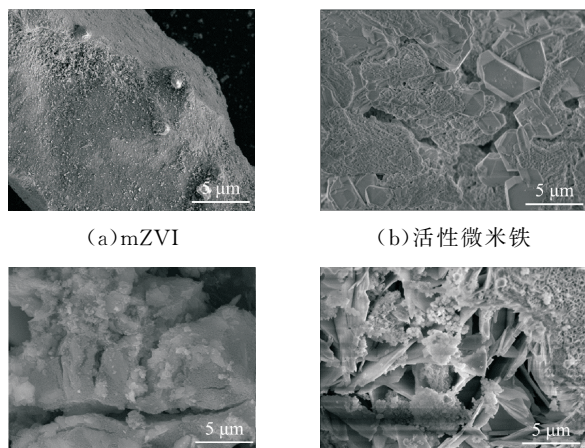


图6 mZVI、活性微米铁及反应前、后活性微米铁/CaO材料的微观形貌

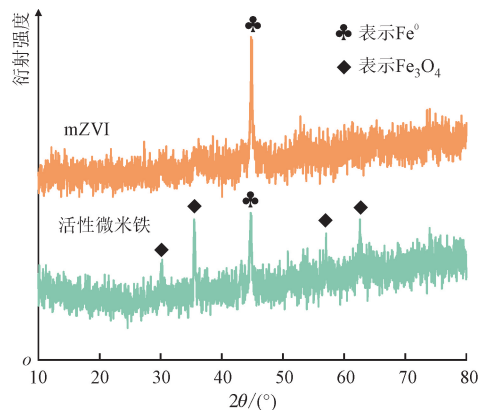
Fig. 6 Microscopic morphology of mZVI, activated micron iron and activated micron iron/CaO material before and after reaction

2.5 X射线衍射仪(XRD)分析

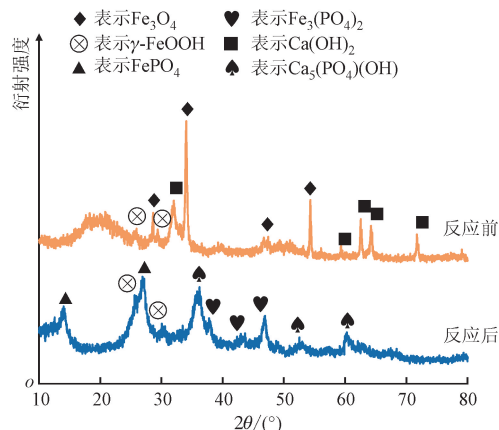
图7(a)展示了mZVI和活性微米铁的XRD图谱,可以看到,mZVI仅在衍射角为 44.7° 处有特征峰,对应于 $\text{Fe}(0)$ 的衍射峰^[30]。与此同时,活性微米铁在衍射角为 44.7° 处也出现了 $\text{Fe}(0)$ 的特征峰,衍射角为 30.2° 、 35.5° 、 57.1° 、 62.7° 处的特征峰均对应于 Fe_3O_4 ^[30-31],这也与SEM观察到的表面形貌相一致。由此可知,相较于mZVI,活性微米铁表面的 $\text{Fe}(0)$ 特征峰减弱,出现了 Fe_3O_4 衍射峰,进一步表明 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ 的存在加速了mZVI的氧化腐蚀,使得 $\text{Fe}(0)$ 逐渐转化为高价铁氧化物。

图7(b)展示了反应前、后活性微米铁/CaO复合材料的XRD图谱。由图可见,反应前,材料与CaO复合后,除在衍射角为 29.16° 、 35.52° 、 47.27° 、 53.56° 处观察到 Fe_3O_4 的特征峰外,还在衍射角为 26.67° 、 31.41° 及 34.09° 、 59.30° 、 62.54° 、 64.23° 、 71.78° 处分别出现了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰,这表明当CaO包覆在活性微米铁表面时,活性铁也发生了轻微氧化,导致 $\gamma\text{-FeOOH}$ 出现特征峰但不明显。反应后,可观察到衍射角为 37.10° 、 43.58° 、 46.89° 处的特征峰,对应于 $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$,而衍射角为 14.27° 、 27.25° 处的特征峰则对应于 FePO_4 。此外,衍射角为 35.48° 、 53.10° 、 60.46° 处的特征峰

与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的衍射峰相一致^[32-33]。同时, Fe_3O_4 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰均出现偏移,进一步表明其是主要的反应活性物质。综上所述, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 FePO_4 是主要的Fe-P物种,而 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 是主要的Ca-P物种,表明活性微米铁/CaO体系的除磷机制为CaO与活性微米铁的协同作用。



(a)mZVI和活性微米铁



(b)反应前、后的活性微米铁/CaO

图7 mZVI、活性微米铁及反应前、后活性微米铁/CaO材料的XRD图谱

Fig. 7 XRD diagram of mZVI, activated micron iron and activated micron iron/CaO material before and after reaction

2.6 X射线光电子能谱(XPS)分析

为了进一步分析活性微米铁/CaO的反应过程,采用XPS分析获得Fe 2p的光谱图,如图8所示。由图8(a)可见,结合能为 710.6 、 724.4 eV处的峰对应于 $\text{Fe}(\text{II})$, 712.3 、 725.8 eV处的峰对应于 $\text{Fe}(\text{III})$ ^[34-35],表明活性微米铁中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的质量分数相较于mZVI降低了 9.76% ,而相应的 $\text{Fe}(\text{III})$ 的质量分数则有所提高。因此,Fe 2p光谱与XRD图谱的分析结果可相互印证,表明加入 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ 后,mZVI中的 $\text{Fe}(0)$ 可加速转化为高价铁氧化物。

进一步对活性微米铁/CaO反应前、后的Fe 2p光谱图进行分析,如图8(b)所示。由图可见,与

CaO 配合后,活性微米铁/CaO 中 Fe(Ⅱ)的质量分数仅降低了 1.05%,表明 CaO 对 Fe 的质量分数未有明显影响。吸附磷酸盐后,活性微米铁/CaO 中 Fe(Ⅲ)的质量分数增加了 4.04%,即活性微米铁/CaO 在反应过程中对 Fe(0)的氧化腐蚀还在继续加深。结合 XRD 图谱的结果可知,与磷酸盐反应过程中,Fe(0)腐蚀产生的铁氧化物是反应生成的主要活性物种。

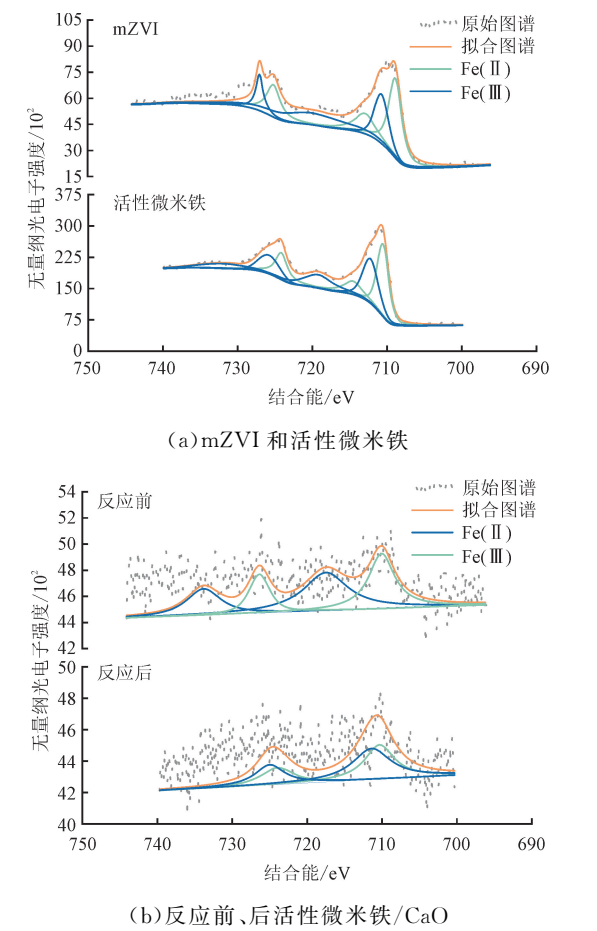


图 8 mZVI、活性微米铁及反应前、后活性微米铁/CaO 材料的 XPS 光谱图

Fig. 8 XPS spectrogram of mZVI, activated micron iron and activated micron iron/CaO material before and after reaction

基于上述实验和表征,活性微米铁/CaO 去除磷酸盐的机理可总结如下:(1) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ 的加入加速了 mZVI 的腐蚀,使得铁氧化物的质量分数升高;(2) 铁氧化物是吸附磷酸盐的主要活性物种,其与磷酸盐之间通过形成以 $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 FePO_4 为主的 Fe-P 物种,去除水体中的磷酸盐;(3) CaO 与磷酸盐直接形成以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 为主的 Ca-P 物种。因此,活性微米铁/CaO 综合了化学沉淀和吸附两种

方法,可共同作用于废水中磷酸盐的去除过程。

2.7 稳定性实验

向初始磷的质量浓度为 489.0 mg/L 的含磷废水中加入 10.000 g/L 的活性微米铁和 1.430 g/L 的 CaO 材料配合使用,在反应时间为 1、2、7、14、21、28 d 后,测量废水的磷的质量浓度和 pH 值,结果如图 9 所示。由图可见,在连续监测 28 d 后,废水 pH 值仍保持在 6~9,磷的质量浓度也一直维持在 0.2 mg/L 以下,未发生反释放现象,表明在较长时间内,活性微米铁/CaO 体系都具有较高的稳定性。

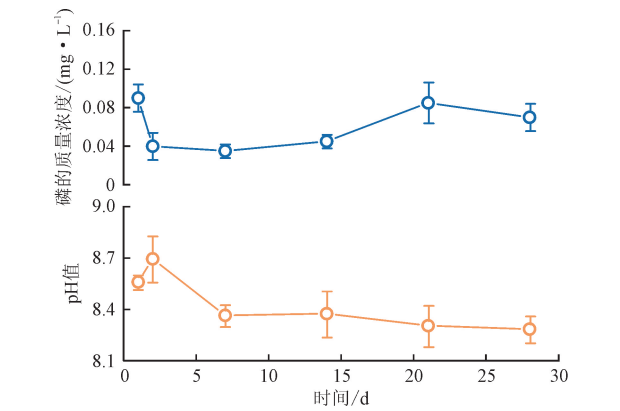


图 9 活性微米铁/CaO 稳定性实验

Fig. 9 Stability experiment of active micron iron/CaO

2.8 连续流实验

连续流实验装置如图 1 所示,水力实际停留时间为 40 s,装置连续稳定运行 30 min 后进行实验。图 10 给出了实验现场图。在循环运行 30 min 后,间隔不同时间从沉降池中取样开展实验。



图 10 连续流实验现场图

Fig. 10 Diagram of continuous flow experiment site

连续流实验中,通入废水的初始磷的质量浓度为 509.7 mg/L,pH 值为 2.11,这与前期实验室中废水的初始磷的质量浓度和 pH 值基本一致,此时将 1.430 g/L 的 CaO 和 10.000 g/L 的活性微米铁配合投加,得到的实验结果如表 2 所示。经检测,所采集 6 个样品的 pH 值和磷的质量浓度均符合排放指标,这也表明在连续运行中,本研究采用的除磷材料对含磷废水的去除效果较好,具有实际应用价值。

表 2 连续流实验结果

Table 2 Results of continuous flow experiments

样品编号	处理后废水	
	磷的质量浓度/(mg·L ⁻¹)	pH 值
1	0.15	8.58
2	0.19	8.45
3	0.13	8.77
4	0.09	8.86
5	0.08	8.82
6	0.17	8.59

为评估活性微米铁/CaO 材料在实际应用中的可行性,本文对材料应用成本进行了分析,结果如表 3 所示。在现场连续流实验中,本文所开发的除磷材料总成本为每处理 1 m³ 废水需 21.431 5 元。由于该材料主要用于应急处理,因此无法直接与常规处理成本进行对比。然而,考虑到在常规方法中使用 CaO,无法在应急情况下于 40 s 内将含磷废水处理达到排放标准,因此本研究开发的材料体系确实为应急处理提供了一种可行的解决方案。未来研究需进一步扩大规模进行验证实验。

表 3 活性微米铁/CaO 应用成本分析

Table 3 Cost analysis of activated micron iron/CaO application

原料	单价/ (元·t ⁻¹)	投加量/ (kg·m ⁻³)	成本/ (元·m ⁻³)
CaO	1 000	1.43	1.43
微米零价铁	2 000	10	20
H ₂ O ₂	850	0.001 4	0.001 2
HCl	160	0.002 1	0.000 3

3 结 论

本文提出了针对含磷废水应急处理的活性微米铁/CaO 复合体系,为含磷废水处理提供了新的思路和方向,得到如下主要结论。

(1)CaO 和活性微米铁可配合作用于含磷废水的处理。将 1.430~2.160 g/L 的 CaO 和 10.000 g/L 的活性微米铁复配后加入初始磷的质量浓度为 500~700 mg/L 的废水,可在 40 s 内将废水中的磷的质量浓度降至 0.2 mg/L 以下,且 pH 值保持在 6~9,满足国标要求。

(2)微观分析表明:对于活性微米铁/CaO 复合体系,H₂O₂-HCl 的加入加速了 mZVI 腐蚀,腐蚀产生的 Fe₃O₄ 是吸附磷酸盐的主要活性物种,CaO 的

作用为沉淀除磷。Fe₂(PO₄)₃ 和 FePO₄ 是主要的 Fe-P 物种,Ca₅(PO₄)₃(OH)是主要的 Ca-P 物种。

(3)稳定性实验结果表明:经活性微米铁/CaO 处理后的废水,在长达 28 d 的监测周期内,磷的质量浓度和 pH 值均保持稳定,未发生反释放现象。连续流实验结果表明:在持续运行中,活性微米铁/CaO 对含磷废水仍有较好的去磷效果。

未来将进一步研究活性微米铁/CaO 协同作用的吸附增强机制,以优化现有材料体系,并扩大其在更多应急处理场景中的应用潜力。

参考文献:

[1] LI Xingyang, NAN Hongyan, JIANG Hongru, et al. Research trends on phosphorus removal from wastewater: a review and bibliometric analysis from 2000 to 2022 [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104201.

[2] 刘敏, 陆敏, 许世远, 等. 长江河口及其上海岸带水体沉积物中磷的存在形态 [J]. 地学前缘, 2000, 7 (S2): 94-98.

LIU Min, LU Min, XU Shiyuan, et al. Phosphorus species in aquatic sediments at the Yangtze estuary and Shanghai coast [J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7 (S2): 94-98.

[3] 崔健, 杜易, 丁程成, 等. 中国湖泊水体磷的赋存形态及污染治理措施进展 [J]. 生态环境学报, 2022, 31 (3): 621-633.

CUI Jian, DU Yi, DING Chengcheng, et al. Phosphorus fraction and abatement of lakes in China: a review [J]. Ecology and Environment Sciences, 2022, 31(3): 621-633.

[4] MALLIN M A, CAHOON L B. The hidden impacts of phosphorus pollution to streams and rivers [J]. Bioscience, 2020, 70(4): 315-329.

[5] JOHNSTON E L, MAYER-PINTO M, CROWE T P. REVIEW: chemical contaminant effects on marine ecosystem functioning [J]. Journal of Applied Ecology, 2015, 52(1): 140-149.

[6] 向凌辉, 伍林, 刘盈, 等. 磷石膏草酸预处理滤液在取向硅钢涂料中的应用研究 [J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 103-109.

XIANG Linghui, WU Lin, LIU Ying, et al. Study on application of phosphogypsum oxalic acid pretreatment liquid in oriented silicon steel coatings [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(10): 103-109.

[7] PANG Yingdi, LI Na, FAN Meixin, et al. Soil utilization of solid waste: small-strain dynamic properties

- and microscopic mechanism of phosphogypsum-modified coastal cement soil [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 33: 4265-4279.
- [8] 蔡梅, 陆志华, 王元元, 等. 太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 [J]. *环境科学*, 2022, 43(5): 2575-2585.
- CAI Mei, LU Zhihua, WANG Yuanyuan, et al. Pollution characteristics of phosphorus in different media in Taihu Lake and its treatment enlightenment [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(5): 2575-2585.
- [9] 杨耿, 秦延文, 马迎群, 等. 沱江流域磷石膏的磷形态组成及潜在释放特征 [J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(6): 610-616.
- YANG Geng, QIN Yanwen, MA Yingqun, et al. Phosphorus forms and potential release characteristics of phosphogypsum in Tuojiang River basin [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(6): 610-616.
- [10] ATTALLAH M F, METWALLY S S, MOUSSA S I, et al. Environmental impact assessment of phosphate fertilizers and phosphogypsum waste: elemental and radiological effects [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146: 789-797.
- [11] 姜利国, 尹成薇, 梁冰. 环境 pH 对香溪河流域磷矿废石释磷特性的影响 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2674-2680.
- JIANG Liguang, YIN Chengwei, LIANG Bing. Effects of environmental pH on phosphorus leaching characteristics of phosphate waste rock deposited within Xiangxi River watershed [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(5): 2674-2680.
- [12] DAI Quxiu, MA Liping, XIE Longgui, et al. Analyses on the application of components in the phosphogypsum decomposition residue: based on the study of migration and conversion rules of elements in the purification procedure of CaO [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(3): 1020-1030.
- [13] XIAO Jingjiang, LONG Haiping, HE Xuemei, et al. Synthesis of MgO-coated canna biochar and its application in the treatment of wastewater containing phosphorus [J]. *Water*, 2024, 16(6): 873.
- [14] ZHANG Yangzhong, LI Yonggan, CHEN Zhenguo, et al. Preparation of Fe/Zr bimetallic oxide beads and its performance and mechanism for advanced treatment of actual phosphorus-containing wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104186.
- [15] 唐婧, 刘译阳. 改性钢渣吸附除磷机制 [J]. *辽宁化工*, 2022, 51(10): 1473-1475.
- TANG Jing, LIU Yiyang. Mechanism of phosphorus removal by adsorption of modified steel slag [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2022, 51(10): 1473-1475.
- [16] 汪凯举, 何宗国. 钢渣吸附用于废水除磷的研究进展 [J]. *广东化工*, 2022, 49(21): 122-124.
- WANG Kaiju, HE Zongguo. Research progress of steel slag adsorption for phosphorus removal from wastewater [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(21): 122-124.
- [17] 张晓磊, 魏亮亮, 赵庆良, 等. 离子交换法去除城市污水处理厂二级处理出水中磷的效能及机理 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2013, 30(5): 653-657.
- ZHANG Xiaolei, WEI Liangliang, ZHAO Qingliang, et al. Performance and mechanism of efficient recovery of phosphorus from secondary effluent of urban wastewater treatment plant using ion exchange [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2013, 30(5): 653-657.
- [18] 叶志平, 李焕文, 林颖. 树脂法去除并回收富营养化河涌水中的磷 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(8): 3025-3030.
- YE Zhiping, LI Huanwen, LIN Ying. Removal and recovering of phosphorus from eutrophic river water with resin [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(8): 3025-3030.
- [19] 赵玉, 赵德智, 王德慧, 等. 离子交换树脂吸附净化工业废液研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47(3): 584-588.
- ZHAO Yu, ZHAO Dezhi, WANG Dehui, et al. The adsorption progress of ion exchange resin for industrial waste [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(3): 584-588.
- [20] 王伟, 彭永臻, 殷芳芳, 等. 改进分段进水 A/O 生物脱氮工艺强化生物除磷 [J]. *环境科学*, 2009, 30(10): 2968-2974.
- WANG Wei, PENG Yongzhen, YIN Fangfang, et al. Modified step-feed A/O biological nitrogen removal process for enhanced phosphorus removal [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(10): 2968-2974.
- [21] KRASAESUEB N, BOONNORAT J, MANEERUT-TANARUNGROJ C, et al. Highly effective reduction of phosphate and harmful bacterial community in shrimp wastewater using short-term biological treatment with immobilized engineering microalgae [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325 (Part A): 116452.
- [22] ZHANG Chaofan, LI Shengnan, HO S H. Converting nitrogen and phosphorus wastewater into bioenergy

- using microalgae-bacteria consortia: a critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 126056.
- [23] 马金明, 李冬, 张杰, 等. 污水再生全流程中分段进水 A/O 除磷工艺启动研究 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(3): 120-124.
- MA Jinming, LI Dong, ZHANG Jie, et al. Study of step-feed on start-up of A/O phosphorus removal process in integrated reclamation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(3): 120-124.
- [24] 谢燕华, 韩学威, 王波, 等. 四川典型新旧磷石膏磷、氟浸出机制 [J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2455-2459.
- XIE Yanhua, HAN Xuwei, WANG Bo, et al. Phosphorus and fluorine leaching mechanism of typical new and old phosphogypsum in Sichuan [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(10): 2455-2459.
- [25] 魏凯. 磷肥工业废水处理及回用 [J]. *安徽化工*, 2020, 46(2): 101-102.
- WEI Kai. Phosphate fertilizer industrial wastewater treatment and reuse [J]. *Anhui Chemical Industry*, 2020, 46(2): 101-102.
- [26] 蒋涛, 田晴, 李方, 等. 污水厂磷的富集原理与工艺及资源化回收新趋势 [J]. *净水技术*, 2022, 41(7): 7-16.
- JIANG Tao, TIAN Qing, LI Fang, et al. Principle and technology of phosphorus enrichment in WWTP and new trend of resource recovery [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(7): 7-16.
- [27] YANG Zhe, SHAN Chao, MEI Yuchen, et al. Improving reductive performance of zero valent iron by H_2O_2/HCl pretreatment: a case study on nitrate reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2255-2263.
- [28] ZHOU Long, LI Zheng, YI Yunqiang, et al. Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126709.
- [29] LIU Airong, LIU Jing, HAN Jinhao, et al. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano-and micro-structured iron oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322(Part A): 129-135.
- [30] HUANG Shasha, XU Chunhua, SHAO Qianqian, et al. Sulfide-modified zerovalent iron for enhanced antimonic sequestration: characterization, performance, and reaction mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 539-547.
- [31] MAHMOUDI-BADIKI T, ALIPOUR E, HAMISHEHKAR H, et al. A performance evaluation of Fe_3O_4/Au and $\gamma-Fe_2O_3/Au$ core/shell magnetic nanoparticles in an electrochemical DNA bioassay [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 788: 210-216.
- [32] CHEN Lei, WU Danni, JIANG Tao, et al. A novel heterogeneous catalytic system ($AC/ZVI/CaO_2$) promotes simultaneous removal of phosphate and sulfamethazine: performance, mechanism and application feasibility verification [J]. *Water Research*, 2023, 237: 119977.
- [33] LI Shengjian, JIANG Fang, LEI Ting, et al. Phosphorus removal by in situ sprayed ferric chloride in Dianchi Lake: efficiency, stability, and mechanism [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 131: 320-328.
- [34] CHI Zifang, JU Shijie, LIU Xinyang, et al. Graphene oxide supported sulfidated nano zero-valent iron (S-nZVI@GO) for antimony removal: the role of active oxygen species and reaction mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 308(Part 1): 136253.
- [35] WANG Heli, ZHONG Yin, ZHU Xifen, et al. Enhanced tetrabromobisphenol A debromination by nanoscale zero valent iron particles sulfidated with S^0 dissolved in ethanol [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021, 23(1): 86-97.

(编辑 李慧敏)