

水体溶解性磷去除与回收技术进展探讨

卜庆伟, 张凌晓, 国宪虎

(山东省水利科学研究院, 山东 济南 250014)

【摘要】相比于氮, 控磷对防止水体富营养化具有更为直接的作用, 同时考虑到自然界中磷循环的超长周期及人工开采磷矿的环境效应, 有效回收溶解性磷具有重要的现实意义。文章从固相析出、生物生态、吸附交换等角度综述了当前水中溶解性磷去除与回收的技术进展, 并对比分析了不同技术的适用条件和优缺点, 指出了未来发展方向。

【关键词】溶解性磷; 固相析出; 生物生态; 离子交换

【中图分类号】X824

【文献标志码】A

【文章编号】1009-6159(2026)-06-0058-03

Discussion on Progress in Removal and Recovery Technologies of Dissolved Phosphorus in Water Bodies

BU Qingwei, ZHANG Lingxiao, GUO Xianhu

(Water Resources Research Institute of Shandong Province, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: Compared with nitrogen, phosphorus control plays a more direct role in preventing water eutrophication. Considering the extremely long cycle of natural phosphorus circulation and the environmental impacts of artificial phosphate rock mining, efficient recovery of dissolved phosphorus is of great practical significance. This paper reviews the latest progress of technologies for removing and recovering dissolved phosphorus from water, in terms of solid-phase precipitation, biological and ecological methods, as well as adsorption and exchange. The applicable conditions, advantages and disadvantages of different technologies are compared and analyzed, and the future development directions are proposed.

Key words: Dissolved phosphorus; Solid-phase precipitation; Biology and ecology; Ion exchange

磷是一种对有机体具有重要作用的元素, 对植物生长和繁殖起关键作用, 可以促进早期根系的形成与生长, 增强植物的抗病能力。因此, 一旦水体溶解性磷含量超标, 水中藻类往往快速增长, 降低水中溶解氧含量, 进而导致整个水生态系统破坏。磷在自然界中的循环过程与碳、氮区别很大, 属于沉积型循环。含磷灰石的岩石风化将磷酸盐供给至陆地生态系统, 大量可溶性磷酸盐则随陆海水循环被带入海洋并形成沉积物, 直至地质活动才能再次参与循环, 需要若干万年才能完成, 磷可以看作一种不可再生资源。因此, 研发高效的磷回收技术具有重要的现实意义。

1 固相析出法

固相析出指的是通过改变系统的温度、pH

或投加特定的化学物质使生成物在溶液中的溶解度降低而以固体形式从溶液中析出的过程。依据析出固体的特征, 固相析出技术分为沉淀和结晶两种。

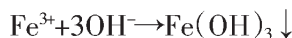
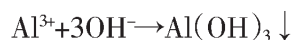
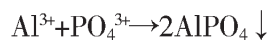
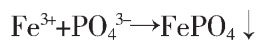
1.1 沉淀法

向水体投加沉淀物质会导致沉淀和絮凝作用同时发生, 在此过程中, 水体中的溶解性物质通过相互作用逐渐转化为非溶解性的细小颗粒, 通过絮凝作用相粘、架桥而形成大颗粒沉积至水体底部。可以和磷形成不溶物的阳离子比较多, 其中铁、铝最为常用。这两种金属离子与磷生成沉淀, 其自身水解产物具备较好的絮凝作用。溶解性铁、铝与水体中的溶解性磷发生如下化学

收稿日期: 2025-09-30

作者简介: 卜庆伟(1980—), 男, 高级工程师

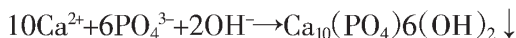
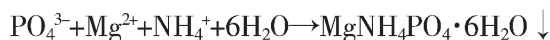
反应:



原水中磷的浓度、离子特征、沉淀剂加量等因素都会对磷的去除产生影响。相关研究显示,每 1 mol 铁可以去除约 0.62 mol 的磷。三价铁用于磷沉淀的最佳 pH 范围为 4.0~5.0,而二价铁最佳 pH 要求则为 8.0 左右。与铁盐类似,采用铝盐作为沉淀剂的最佳投加摩尔比 Al:P 约为 1.5~2.5:1, pH 大于 8 的情况下具有较好的除磷效果。

1.2 结晶法

结晶法也是化学法除磷的一种,其原理是利用生成难溶磷酸镁铵(MAP)晶体或羟基磷酸钙(HAP)结晶的方法达到除磷的目的,具体反应方程式如下:



该方法的优点在于通过控制过程参数形成的磷酸盐纯度高,可以实现磷作为缓释肥回收;缺点主要在于化学反应发生的条件比较苛刻,结晶过程对于水体 pH、离子浓度及其比例等具有相对高的要求,考虑到结晶过程较慢,比较适用于浓度较高的磷酸盐去除,对于低浓度或微量磷酸盐的去除效果不理想。

利用结晶法回收废水中的磷工程案例较多,如荷兰 Amersfoort 污水处理厂采用 WASSTRIP+ Pearl 磷回收技术实现鸟粪石颗粒纯度超过 99.9%。日本 Shinji 东湖污水处理厂利用 PHOS-NIX 工艺同样实现了以生成鸟粪石的方法对水中的磷进行了有效回收利用。

2 生物生态法

2.1 微生物法

微生物法除磷指的是利用聚磷微生物实现磷去除的方法。聚磷微生物指的是既能累积聚磷酸盐,又能积累聚羟基烷酸以满足生长需要的微生物。这类微生物种类很多,常见的主要包括不动杆菌、气单胞菌、假单胞菌、棒杆菌等,均属异养型细菌。

聚磷菌在厌氧条件可以将细胞内的聚合磷

水解为磷酸盐释放并由此获得能量,依靠释放的能量,吸收污水中易于降解的还原性物质合成储能物质聚 β-羟基丁酸盐(PHB)。好氧条件下,聚磷菌则通过对 PHB 的代谢产生能量用于磷的吸收,以聚磷酸高能键的形式储存起来,磷酸盐从液相去除,该过程产生的含磷污泥通过剩余污泥的形式排出系统,实现系统除磷的效果。

影响聚磷菌代谢的影响因素较多,主要包括:水温、pH 值、厌氧池溶解氧、厌氧池硝态氮、泥龄、碳磷比、水力停留时间等^[1]。该方法比较适用于高磷污水,然而工艺运行条件相对比较苛刻、理流程比较复杂。

2.2 生态法

基于生态修复的生物除磷也日益成为研究的热点,这类方法主要通过利用特定植物或微生物生命活动对污染物进行转移、转化和降解作用,实现水体净化,基于该方法的常用措施包括人工湿地、生物浮岛、稳定塘、生态浮岛等。在除磷方面,植物和藻类具有较强的优势,可以通过人工收获的方法将固定的磷去除。国内学者研究了漂浮植物凤眼莲、水浮莲和挺水植物香蒲以及沉水植物轮叶黑藻对富营养化湖泊中除磷效果,发现凤眼莲、水浮莲和香蒲对总磷的去除效果较为理想。

3 吸附交换法

3.1 吸附法

20 世纪 80 年代,研究人员尝试利用多孔介质作为离子交换剂或吸附剂用于水处理。从成本控制的角度,粉煤灰常用于改性载体,用于改性的方法很多,如镧改性、酸改性或热改性等。其中,镧改性粉煤灰在最优条件下对总磷的去除率可达 99.1%。酸改性和热改性粉煤灰用于去除含量为 5ppm 的含磷废水,去除率可达到 76%和 95.4%。总体而言,改性粉煤灰的除磷效果是不错的。值得注意的是,该方法除磷并不是单纯的吸附作用,还有沉淀效应。

常用的吸附剂包括天然和人工两类。其中天然吸附剂往往通过自身具备的较大比表面积达到污染物去除的目的。人工吸附剂不仅具有较大的比表面积,往往同时具备离子交换或配位性能,表现出远超天然吸附剂的性能。在实际应用

中,常用的天然吸附剂包括粉煤灰、钢渣、沸石等,而常用人工吸附剂包括 Al、Fe、Ti、Zr、La 等多种金属氧化物^[2]。基于天然、人工吸附剂的特点,将二者结合起来实现低成本除磷的研究也取得了显著进展^[3]。

3.2 离子交换法

天然、人工吸附剂有良好的除磷效果,但是无法重复利用,较差的机械性能限制了其实际应用。为此,研究人员将注意力放到可以重复再生利用的离子交换树脂方面。在大量共存离子如氯离子、硫酸盐、碳酸氢根等影响下,常规商用离子交换树脂往往不能有效实现磷的去除,因此利用离子交换除磷的研究重点集中于特种性能树脂

的改性方面。

水中的溶解性磷往往以其氧化物阴离子形式存在,是一种路易斯酸,而 Fe、Zr、Ti、La、Cu 等金属氧化物往往可以表现出路易斯碱的性能,可以与磷形成稳定的配合物从而将磷从水中去除,因此,Fe、Zr、Ti、La、Cu 等金属往往作为树脂改性优选材料。

4 方法对比及未来方向

4.1 方法对比

通过前面的分析,不同类型的溶解性磷去除和回收技术面对不同类型的水质均体现出了特定的效果,不同方法优缺点对比见表 1。

表 1 不同磷去除/回收方法优缺点对比

方法分类	优点	缺点
固相析出法	沉淀法 工艺简单、效果显著、沉淀稳定、应用范围广	对 pH 的要求较为严格、药剂投加控制难度大、未参与形成沉淀的重金属污染风险较高以及不可避免地引起其他阴离子浓度增加
	结晶法 形成的磷酸盐纯度高,可以实现磷作为缓释肥回收	化学反应发生的条件比较苛刻,工程实现难度大
生物生态法	生物法 运行成本低;环境友好;工艺兼容性强	受环境条件影响大;污泥处理问题;参数多且控制难度大
	生态法 应用的灵活性,管理要求相对较低,同时该方法还可以同景观设计结合起来	占地面积比较大,处理效率低;受温度的影响较大;需要定期管理水生植物
吸附交换法	吸附法 除磷效果好	无法重复利用;机械性能较差

4.2 未来方向

结合前期对于不同的溶解性磷去除与回收方法的对比分析,在综合考虑效率提高、成本降低等因素条件下提出不同方法的未来发展方向。

对于固相析出法而言,未来研究方向需集中于通过优化化学反应条件、开发复合沉淀剂以实现减少副产物的同时提高磷的去除率。生物生态法应集中于通过基因工程或代谢调控以增强聚磷菌的磷吸收功能或通过新型工艺开发与集成以实现生物系统的稳定性和高效性;吸附交换法则应集中于可重复利用的天然材料改性和工业废物利用以实现磷吸附和固废资源化。当然,发挥不同类型方法的优势而避免各自劣势的耦合性方法是当前技术发展的重要方向。

5 结 语

目前常用的水体除磷技术具有不同的除磷机理,因此不同的方法也各有其不同的适用条件,相比来说,固相析出法和微生物法适用于原

水较高浓度磷的去除,出水中的磷残留相对较高,工艺过程中需要控制的条件较为苛刻,管理难度较高。生物生态方法和吸附离子交换则适用于原水中磷含量较低的情况,适用于较为清洁的水体除磷。总体而言,开发复合沉淀剂、增强聚磷菌功能、开发吸附新材料以及不同技术耦合将成为未来磷去除与回收技术的发展方向。

参考文献

- [1] 祁欣,王建辉,刘俞辰,等.聚磷菌的筛选鉴定及其影响因素试验研究[J].长春工程学院学报(自然科学版),2023,24(1):113-118.
- [2] Jinli Cui, Jinsu Yang, Mischa Weber, et al. Phosphate interactions with iron-titanium oxide composites: Implications for phosphorus removal/recovery from wastewater [J]. Water Research, 2023.
- [3] Chengyou Sun, Chao Huang, Ping Wang, et al. Low-cost eggshell-fly ash adsorbent for phosphate recovery: A potential slow-release phosphate fertilizer [J]. Water Research, 2024.

(责任编辑 张玉燕)