

## ◆减污降碳协同与资源全元素高效利用◆

## 磷石膏渗滤液资源化处理技术工业应用实践与研究

周正<sup>1</sup>, 唐杰林<sup>2</sup>, 胡冬璞<sup>1</sup>, 史伊蒙<sup>1</sup>, 梁莎<sup>1</sup>, 段华波<sup>1</sup>, 袁书珊<sup>1,3</sup>

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 长江流域多介质污染协同控制湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074;  
2. 云南天安化工有限公司, 云南 昆明 650300; 3. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007)

**[摘要]** 磷石膏渗滤液具有高磷、高氟、高氨氮、高盐及强酸性等特征, 在对土壤和水体造成污染的同时也具有极大的资源化利用价值。本研究利用三碱法分步反应定向辅助膜分离技术资源化磷石膏渗滤液中的N、P、F元素, 同时推广该技术在工业上的应用。结果表明: 利用CaO、NaOH和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (三碱) 分步调节pH, 能够资源化渗滤液中的氨氮(NH<sub>3</sub>-N)、磷酸盐(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)、氟化物(F<sup>-</sup>), 同时降低膜进水端结垢离子对膜的影响; 渗滤液经过三碱法预处理后, 再通过膜法(超滤+纳滤+反渗透)进行深度处理, 实现产水电导率<300 μS/cm, 溶解性固体质量浓度<250 mg/L, 达到回用水标准; 通过中试装置探究该系统的各单元水质、污泥组分、药剂费用、经济价值, 为工业化应用提供基础数据。

**[关键词]** 磷石膏渗滤液; 资源化; 应用实践

**[中图分类号]** X703 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0078-07

### Industrial application and research of phosphogypsum leachate recycling treatment technology

ZHOU Zheng<sup>1</sup>, TANG Jielin<sup>2</sup>, HU Dongpu<sup>1</sup>, SHI Yimeng<sup>1</sup>, LIANG Sha<sup>1</sup>, DUAN Huabo<sup>1</sup>, YUAN Shushan<sup>1,3</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of Multi-Media Pollution Collaborative Control in the Yangtze River Basin, College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Yunnan Tian'an Chemical Co., Ltd., Kunming 650300, China; 3. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China)

**Abstract:** Phosphogypsum leachate has the characteristics of high phosphorus, high fluorine, high ammonia nitrogen, high salt and strong acid, which not only causes pollution to soil and water, but also has great resource utilization value. The N, P and F elements from phosphogypsum leachate are recycled through three-alkali step reaction coupled with membrane separation technology, and the industrial application of this innovative technology is promoted. The results show that using CaO, NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (three alkali) to adjust the pH step by step can recycle ammonia nitrogen (NH<sub>3</sub>-N), phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) and fluoride (F<sup>-</sup>) in the leachate, and reduce the influence of scale ions on the influent end of the membrane. After pretreatment by three-alkali method, the leachate is further treated by membrane method (ultrafiltration-nanofiltration-reverse osmosis) to achieve the conductivity of the produced water < 300 μS/cm, ρ(TDS) < 250 mg/L, the produced water meets the standard of reuse water. The water quality of each unit, sludge composition, pharmaceutical cost and economic value of the system are explored through the pilot plant to provide basic data for industrial application.

**Key words:** phosphogypsum leachate; resource utilization; application practice

## 0 引言

长江流域磷资源丰富, 磷矿石储量占全国总储量的80%以上, 我国70%以上的磷化工企业分布于长江沿岸附近。自2005年我国磷肥产量居世界首位起, 在磷化工产业快速发展的同时, 磷污染也日趋严重, 其也是导致长江中上游局部区域总磷超标的重要原因。2016年, 总磷超过化学需氧量成为长江经济带地表水首要污染物, 并开始落实“十年禁渔”

政策。

**[收稿日期]** 2024-11-15

**[作者简介]** 周正(1995-), 男, 湖北孝感人, 博士, 从事磷化工行业相关研究。

**[通信作者]** 袁书珊(1987-), 男, 教授, 从事膜及磷相关行业研究; 唐杰林(1981-), 男, 高级工程师, 从事磷化工行业研究。

**[基金项目]** 长江生态环境保护修复联合研究(第二期)“磷石膏综合利用技术实证”(2022-LHYJ-02-0301); 湖北三峡实验室开放/创新基金(SC232007)

磷石膏作为湿法磷酸生产的副产物，其主要成分为二水硫酸钙（CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O），并含有少量的CaO和微量的重金属离子及放射性元素，以及未分解的磷矿粉、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和游离酸等杂质。磷石膏堆存处置不仅占用大量土地，而且经雨水冲刷、淋溶产生的渗滤液具有pH低、腐蚀性强、总磷浓度高等特点。渗滤液中的可溶性磷、氨氮、氟、重金属等杂质易迁移到周围的土壤、水体、大气环境中，会造成环境污染。一方面，大量湿法磷酸生产企业的磷石膏库依江河沿岸布局，磷石膏库的堆存已经快到极限，其渗滤液对长江污染风险很大；另一方面，随着《中华人民共和国长江保护法》的落实，国家对长江“三磷”整治将会越来越严厉，湿法磷酸生产企业负担越来越重，磷石膏库渗滤液的资源化处理迫在眉睫。

国内外学者针对磷石膏及磷石膏库渗滤液有害物质处理进行了系统研究<sup>[1-4]</sup>。PAOLO等<sup>[5]</sup>采用膜过滤工艺预处理磷石膏渗滤液，在pH=6.7时，渗滤液中氟化物与磷酸根的去除率分别达到96%和80%。ORESCANIN等<sup>[6]</sup>利用草木灰处理磷石膏渗滤液中的氟化物、磷酸根、重金属等有害物质，通过草木灰将渗滤液调整至pH=7时，氟化物及重金属去除率可达到98%；pH=9时磷酸盐去除率可达96%。AMMAR等<sup>[7]</sup>通过有机配位体（如柠檬酸盐）控制

水环境中磷石膏内重金属离子释放，达到降低渗滤液污染的目的。RICARDO等<sup>[8]</sup>采用Ca(OH)<sub>2</sub>溶液提高酸性磷石膏渗滤液pH，使磷酸盐、重金属和氟化物的去除率分别达到100%、100%和90%。上述处理方法对磷酸盐、硫酸盐、氟化物、重金属离子具有良好的去除效果，但是其存在成本高、生成的泥渣量大、资源回收不充分等不足，限制了其在工业规模磷石膏渗滤液处理中的应用。

笔者以四川省某化工有限公司磷石膏渗滤液作为中试研究对象，利用CaO、NaOH和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（三碱）分步调节pH，通过中试装置的化学预处理系统资源化回收渗滤液中的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、F<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等，同时去除渗滤液中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SiO<sub>2</sub>等结垢因子，使其满足膜进水标准；随后利用膜法（超滤+纳滤+反渗透）对预处理系统出水进行深度处理，使产水达到回用水标准；利用中试装置研究系统各单元水质、污泥组分、药剂费用、经济价值，为工业化应用提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及设备

#### 1.1.1 试验材料

试验材料：四川省某化工有限公司磷石膏渗滤液，其水质如表1所示。

由表1可以看出，该磷石膏渗滤液为高磷、高

表1 磷石膏渗滤液水质情况

Table 1 Water quality of phosphogypsum leachate

pH	电导率/ (μS·cm <sup>-1</sup> )	ρ(TDS)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(COD)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(总碱度)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(Ca <sup>2+</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(Cl <sup>-</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(F <sup>-</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(Mg <sup>2+</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(Na <sup>+</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(NH <sub>3</sub> -N)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(TP)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(SiO <sub>2</sub> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )	ρ(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/ (mg·L <sup>-1</sup> )
1.3	42 000	34 000	80	0	50	160	3 000	515	3 500	450	10.2	5 000	400	13 000

注：TDS指溶解性固体；COD指化学需氧量；TP指总磷。

氟、高氨氮、高盐及强酸性的废液，在对土壤和水体造成污染的同时具有极大的资源化利用价值。

本次中试试验所用主要药剂见表2。

表2 药剂种类

Table 2 Pharmaceutical species

试剂名称	分子式	药剂规格
氧化钙	CaO	固体，质量分数90%
氢氧化钠	NaOH	溶液，质量分数32%
碳酸钠	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	固体，质量分数100%
氯化镁	MgCl <sub>2</sub>	固体，质量分数100%
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	液体，质量分数98%
聚合氯化铝	(Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl) <sub>n</sub>	固体，质量分数28%
聚丙烯酰胺	(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO) <sub>n</sub>	固体，质量分数100%

#### 1.1.2 试验设备

本次中试装置（处理规模0.5~1.0 m<sup>3</sup>/h）采用湖北美辰环保股份有限公司研发的装配式磷氟资源靶向回收工作站，其具体规格如表3所示。

表3 中试装置

Table 3 Pilot test equipment

序号	名称	规格型号	数量/套	备注
1	装配式磷氟资源 靶向回收工作站	MC-1, 0.5~1.0 m <sup>3</sup> /h	1	化学法预 处理系统
2	装配式磷氟资源 靶向回收工作站	MC-2, 0.5~1.0 m <sup>3</sup> /h	1	膜法深度 处理系统

本次中试试验现场检测设备见表4。

表 4 中试现场水质检测设备

Table 4 Pilot test site water quality testing equipment

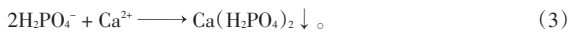
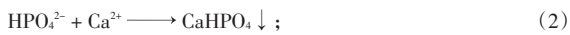
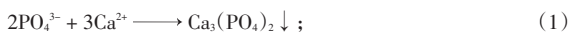
序号	名称	规格型号	数量/套	品牌	测量范围
1	便携式多参数水质测定仪	LH-C640	1	连华	$\rho(\text{COD})$ 2 ~ 15 000 mg/L, $\rho(\text{氨氮})$ 0 ~ 160 mg/L, $\rho(\text{总磷})$ 0 ~ 100 mg/L, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 5 ~ 250 mg/L, $\rho(\text{二氧化硅})$ 0.05 ~ 40.00 mg/L
2	电导率测定仪	LH-DDS3M	1	连华	电导率 0 ~ 200 mS/cm
3	总碱度测定仪	HI775	1	哈纳	0 ~ 500 mg/L
4	镁离子测定仪	HI97752	1	哈纳	0 ~ 150 mg/L
5	离子计	LH-IE310	1	连华	
6	pH电极	DJ-pH-P-1/14	1		pH 0 ~ 14
7	钙离子电极	DJ-Ca-P-0/5	1		0.02 ~ 40 000.00 mg/L
8	氯离子电极	DJ-Cl-P-0/5	1		1.8 ~ 35 500.0 mg/L
9	氟离子电极	DJ-F-P-0/5	1		0.02 ~ 19 000.00 mg/L
10	硝酸根离子电极	DJ-NO <sub>3</sub> -P-0/5	1		0.1 ~ 14 000.0 mg/L

## 1.2 污染因子去除方法选择

因渗滤液中含有大量易形成结垢的离子（如  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 等），易造成膜污染堵塞，影响膜使用寿命，因此需对渗滤液进行预处理，使其达到膜处理的进水标准，同时资源化渗滤液中的 N、P、F 等元素。

### 1.2.1 磷酸盐去除

磷石膏渗滤液中的总 P，主要以  $\text{PO}_4^{3-}$  的形式存在，且浓度高，所以中试装置通过石灰沉淀法去除该污染因子。 $\text{Ca}^{2+}$  与废水中的  $\text{PO}_4^{3-}$  反应生成磷酸盐沉淀，从而达到去除废水中磷的目的。沉淀物的形貌多样，有磷酸三钙、磷酸氢钙和羟基磷灰石等。众多形貌中，最稳定的是以羟基磷灰石为主的沉淀物。主要化学反应如式（1）、式（2）、式（3）所示：



### 1.2.2 氟化物去除

本中试装置处理的渗滤液，氟化物含量高，采用钙盐沉淀法，即向废水中投加石灰，使氟离子与钙离子生成  $\text{CaF}_2$  沉淀而除去。主要化学反应如式（4）所示：



氟化钙在 18 ℃ 时于水中的溶解度为 16.3 mg/L，按氟离子质量浓度计为 7.9 mg/L。当水中含有氯化钙、硫酸钙等可溶性的钙盐时，由于同离子效应氟化钙的溶解度降低。向含氟废水中加入石灰与氯化钙的混合物，经过中和澄清和过滤后，废水 pH 为 7 ~ 8 时，废水中的总氟质量浓度可降到 10 mg/L 左右。为使生成的沉淀物快速聚凝沉淀，可在废水中单独添加常用的无机盐混凝剂（如三氯化铁）或高分子混凝剂（如聚丙烯酰胺），或者二者共用。为

不破坏这种已形成的絮凝物，搅拌操作宜缓慢进行，生成的沉淀物可用静置分离法进行固液分离。在任何 pH 下，溶液中氟离子的浓度随钙离子浓度的增大而减小。

### 1.2.3 硬度去除

渗滤液的硬度主要指的是水中钙、镁离子含量之和。预处理出水硬度过高，若直接进入膜系统，会对膜系统造成影响，降低膜通量，缩短膜使用寿命，所以在进入膜系统前，对渗滤液软化除硬度的过程不可缺少。本中试装置通过向水中加入化学药剂，让钙镁离子生成沉淀，然后通过絮凝沉降达到除硬目的，主要是基于溶度积原理，表 5 是相关化合物的溶度积常数和溶解度。药剂软化技术主要有石灰软化法、石灰-苏打软化法与氢氧化钠软化法，不同污水硬度，选用的软化法不同。本中试装置采用双碱（氢氧化钠-碳酸钠）法除硬度。

表 5 相关化合物的溶度积和溶解度

Table 5 Solubility product and solubility of related compounds

项目	溶度积/( $\text{mol}^n \cdot \text{L}^{-n}$ )	溶解度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{CaCO}_3$	$2.8 \times 10^{-9(1)}$	0.005 3
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.5 \times 10^{-6(2)}$	0.850 0
$\text{MgCO}_3$	$3.5 \times 10^{-8(1)}$	0.016 0
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.8 \times 10^{-11(2)}$	0.009 9

注：① $n=2$ ；② $n=3$ 。

双碱法除硬度的主要原理是先加入  $\text{OH}^-$  来脱离  $\text{Mg}^{2+}$ ，再加入  $\text{CO}_3^{2-}$  来去除  $\text{Ca}^{2+}$ ，主要化学反应如式（5）、式（6）所示：



### 1.2.4 盐分去除

TDS 指的是渗滤液中溶解性固体的总量，包含

有机物、呈分子态无机物以及溶解为离子态的无机物（也即无机盐）。相对于无机盐而言，溶解性有机物和分子态无机物的含量一般可以忽略不计，所以TDS也可指渗滤液的盐含量。渗滤液经过前端处理（石灰法+软化法）后，溶液中存在大量的溶解性盐（硫酸盐、硝酸盐、氯化物等），TDS过高，会导致管道发生腐蚀、积盐和结垢，缩短设备使用寿命，增大能耗，严重的时候可能会引起爆管事故，影响设备安全经济运行。因此，除了常规预处理外，还必须进行脱盐深度处理，使出水达到业主要求水平。本中试装置深度处理系统用三膜法（超滤+纳滤+反渗透，见图1）降低盐含量，使出水达到业主要求。

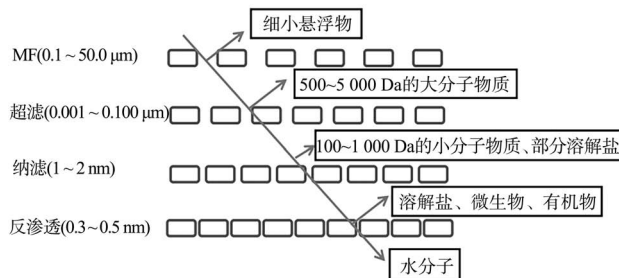


图1 膜过滤范围图谱<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Membrane filtration range map

### 1.3 渗滤液资源化工艺流程

依据渗滤液中 $PO_4^{3-}$ 、 $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等各自特性，确定渗滤液处理工艺为“三碱法分步反应定向辅助膜分离技术”，工艺流程见图2。其中中试装置预处理阶段加药流程如下：一级反应投加CaO、PAC、PAM；二级反应投加CaO、PAC、PAM；三级反应投加NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $MgCl_2$ 、PAC、PAM。

(1) 一级反应：通过石灰去除渗滤液中绝大部分的氟化物、硫酸根等离子，以氟化钙、氟化镁等沉淀形式固定分离氟资源。

(2) 二级反应：通过石灰去除渗滤液中绝大部分的磷酸盐、氨氮、镁离子，以磷酸氢钙、磷酸铵镁等沉淀形式固定分离磷、氮资源。

(3) 三级反应：通过氢氧化钠-碳酸钠去除渗滤液中的钙离子、镁离子、硅酸根等结垢因子，使预处理产水能达到膜进水标准。

(4) 深度处理系统：通过超滤膜（UF）、纳滤膜（NF）、反渗透膜（RO）深度处理去除水中的氯离子、钠离子、硫酸根等离子，使产水达到回用水标准。

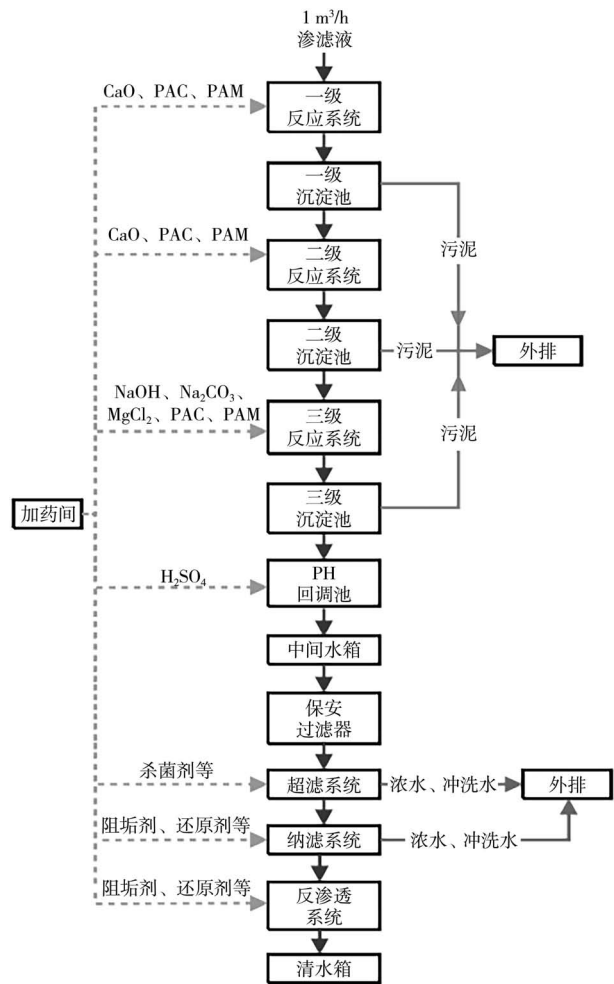


图2 渗滤液资源化流程

Fig. 2 Flow of leachate recycling

## 2 结果与讨论

### 2.1 中试装置参数设定

#### 1) 预处理系统参数设定

预处理一级、二级、三级、pH回调单元的参数及药剂投加种类如表6所示。

表6 预处理系统参数设定

项目	预处理单元	药剂投加种类	pH参数设定值
一级反应单元	1#石灰反应槽	CaO	3.5 ~ 4.0
	2#石灰反应槽	CaO	3.5 ~ 4.0
	PAC反应槽	PAC	
	PAM反应槽	PAM	
二级反应单元	石灰反应槽	CaO	8.5 ~ 9.0
	PAC反应槽	PAC	
	PAM反应槽	PAM	
三级反应单元	氯化镁反应槽	$MgCl_2$	8.5 ~ 9.0
	NaOH反应槽	NaOH	11.0 ~ 11.5
	$Na_2CO_3$ 反应槽	$Na_2CO_3$	
	PAC反应槽	PAC	
	PAM反应槽	PAM	
pH回调	pH回调池	$H_2SO_4$	6 ~ 9

2) 深度处理系统参数设定

深度处理系统膜参数设定见表7。

表7 深度处理系统膜参数设定

Table 7 Parameter setting of advanced processing system

膜种类	型号	产水率/%	膜水压/MPa		
			进水	产水	浓水
超滤膜	美辰 MC-60	100.00	0.25	0.20	0
纳滤膜	东丽 NE8040-40	75.00	1.50	0.05	1.48
反渗透膜	陶氏 BW30-400	75.00	1.45	0.05	1.40

2.2 各反应单元水质变化

取5月14日至5月19日各单元水样进行测试,将这5 d各单元水样的水质数据进行综合平均,综合平均后各单元水质变化如表8所示。

从表8可以看出,(1)一级沉淀池出水:一级反应沉淀单元对降低水中的电导率、TDS、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、TP等污染因子均有明显作用,特别是在该阶段F<sup>-</sup>基本去除完全。

(2)二级沉淀池出水:二级反应沉淀单元主要

表8 各单元水质变化

Table 8 Change in water quality of each unit

水样名称	pH	电导率/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\rho(\text{TDS})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{COD})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{总碱度})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{Ca}^{2+})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{Cl}^{-})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{F}^{-})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{Mg}^{2+})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{Na}^{+})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{NO}_3^{-})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{TP})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{SiO}_2)$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
渗滤液原水	1.30	42 000	34 000	80.0	0	50.0	160.0	3 000.00	515.00	3 500.0	450.0	10.20	5 000.00	400.00	13 000.0
一级沉淀池出水	4.12	20 890	18 396	63.2	73.6	263.6	170.0	36.15	487.00	2 910.8	407.3	0.02	2 105.40	186.24	7 203.0
二级沉淀池出水	8.93	11 980	11 886	46.6	309.3	410.2	204.2	1.61	278.14	2 711.5	342.8	0.02	6.41	120.30	6 793.3
三级沉淀池出水	11.64	16 150	14 791	58.0	1 676.5	4.0	492.1	1.41	0.26	7 337.3	275.8	0.02	0.82	17.03	6 086.1
预处理产水	6.89	16 930	16 703	39.3	231.7	16.7	477.9	0.83	1.41	7 511.9	297.2	0.81	0.82	13.62	7 819.1
超滤产水	7.23	17 120	16 377	38.1	403.2	2.2	562.2	1.02	0.82	7 543.7	272.1	0.02	0.82	23.05	7 543.5
纳滤产水	7.82	187	165	4.2	49.6	1.3	23.6	0.05	0.03	54.3	8.4	4.61	0.04	0.35	49.8
纳滤浓水	8.16	3 640	3 273	19.8	512.7	0	517.9	1.39	0.15	1 840.2	64.4	11.64	0.22	28.46	205.4
反渗透产水	7.31	6.56	3.842	0.084	0.992	0.026	0.472	0.001	0.001	1.086	0.168	0.092	0.001	0.007	0.996
反渗透浓水	7.42	467.5	412.5	10.5	124.0	3.25	59.0	0.125	0.075	135.15	21.0	11.525	0.1	0.875	124.5

降低水中的电导率、TDS、TP,在该阶段TP基本去除完全。

(3)三级沉淀池出水:在三级反应沉淀阶段,碱度、Na<sup>+</sup>浓度明显上升,表明投加的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>药剂过量。

(4)预处理产水:在pH回调阶段,碱度明显下降,但SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度明显上升,表明过量投加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>药剂也会导致在硫酸回调水质pH过程中,硫酸消耗较多,从而使SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>上升。

(5)超滤产水:超滤装置对离子浓度影响不大,主要去除水中的固体杂质及悬浮物。

(6)纳滤产水:纳滤装置能明显去除SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,从而使电导率、TDS、Na<sup>+</sup>浓度降低。

(7)反渗透产水:反渗透装置能明显去除Na<sup>+</sup>,使出水 $\rho(\text{TDS}) < 250 \text{ mg/L}$ ,电导率 $< 300 \mu\text{S/cm}$ (生活饮用水水质标准要求)。

各单元综合水质中低浓度因子的变化如下所示。(1)一级沉淀池出水:在一级反应沉淀阶段,Mg<sup>2+</sup>、SiO<sub>2</sub>浓度有显著下降,镁离子可能形成氟化

镁等沉淀,SiO<sub>2</sub>可能与其他离子反应形成硅酸钙、硅酸镁等沉淀。此外,该阶段Ca<sup>2+</sup>浓度明显上升。

(2)二级沉淀池出水:在二级反应沉淀阶段,Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>3</sub>-N浓度降低,可能是形成磷酸铵镁沉淀。

(3)三级沉淀池出水:在三级反应沉淀阶段,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SiO<sub>2</sub>浓度明显下降,通过双碱法(NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)能去除水中的硬度及硅酸根,使水中易结垢的离子浓度达到膜进水标准,避免膜结垢,延长膜的使用寿命。

(4)预处理产水:在pH回调阶段,低浓度离子变化不明显。

(5)超滤产水:超滤装置对离子浓度影响不大,主要去除水中的固体杂质及悬浮物。

(6)纳滤产水:纳滤装置能明显去除NH<sub>3</sub>-N。

(7)反渗透产水:反渗透装置能明显去除Cl<sup>-</sup>及其他离子。

2.3 污泥成分分析

分别对预处理系统中一级PAM槽底泥、二级PAM槽底泥、三级PAM槽底泥进行取样,采用X

射线荧光光谱分析 (XRF) 检测污泥的元素占比, 结果如表9所示。

表9 污泥元素占比

项目	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	w(F)	w(Mg)	w(Al)	w(Ca)	w(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	w(其他)
一级	27.32	12.16	1.18	5.32	28.94	14.36	10.72
PAM槽底泥							
二级	39.87	<0.01	3.58	0.56	34.17	8.62	13.20
PAM槽底泥							
三级	0.71	<0.01	20.13	0.98	26.37	4.52	47.29
PAM槽底泥							

从表9可以看出: (1) 一级PAM槽底泥中, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、F、Ca、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量占比均>10%, 其与一级沉淀池出水水质变化一致, 其可能形成硫酸钙、氟化钙、氟化镁、磷酸氢钙等沉淀, 铝离子基本在一级反应中以沉淀形式去除; (2) 二级PAM槽底泥中, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ca质量占比均>30%, 其与二级沉淀池出水水质变化一致, Mg可能以磷酸铵镁固体形式存在于污泥中, 且该阶段污泥基本不含Al、F元素; (3) 三级PAM槽底泥以Ca、Mg为主, 其质量占比均>20%, 与三级沉淀池出水水质变化一致, Ca、Mg元素可能以碳酸钙、碳酸镁、氢氧化镁等固体形式存在于污泥中, 且该阶段污泥基本不含Al、F元素。

#### 2.4 系统药剂成本

预处理系统在5月10日至5月29日运行期间, 其运行总时长为49.9 h, 累计进水量为40.42 m<sup>3</sup>, 累计产水量为26.02 m<sup>3</sup>, 各药剂吨水消耗量及吨水药剂成本如表10所示。

表10 中试装置运行期间药剂消耗

药剂	总消耗量/kg	吨水消耗量/kg	单价/(元·t <sup>-1</sup> )	药剂成本/(元·m <sup>-3</sup> )	总药剂成本/(元·m <sup>-3</sup> )
CaO	500.0	12.37	500	6.19	16.79
NaOH	65.5	1.62	3 000	4.86	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	59.5	1.47	2 700	3.97	
MgCl <sub>2</sub>	6.0	0.15	1 200	0.18	
PAC	22.9	0.57	1 300	0.74	
PAM	1.4	0.03	12 000	0.40	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.7	0.76	600	0.46	

从表10可以看出, 5月10日至5月29日预处理运行期间, 累计运行49.9 h, 累计进水量为40.42 m<sup>3</sup>, 平均药剂成本为16.79元/m<sup>3</sup>。

##### 1) 吨水药剂消耗量分析

从表10可以看出, 在预处理所用药剂中, 消耗量最大的为CaO, 消耗量为12.37 kg/m<sup>3</sup>, 占比72.9%, 其次为NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 消耗量分别为

1.62、1.47 kg/m<sup>3</sup>, 占比分别为9.6%、8.7% (见图3)。

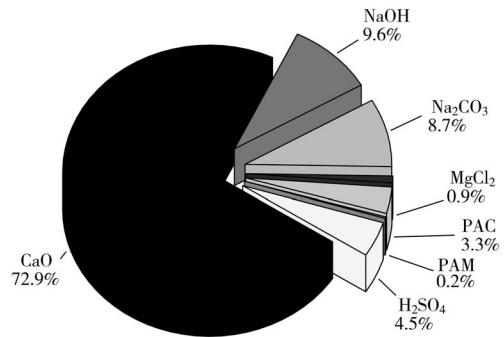


图3 不同药剂消耗量占比

Fig. 3 Proportion of different medicament consumption

##### 2) 吨水药剂成本分析

从表10可以看出, 在预处理所用药剂中, 成本最大的为CaO(6.19元/m<sup>3</sup>), 占比36.9%, 其次为NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 占比分别为29.0%、23.6% (见图4)。

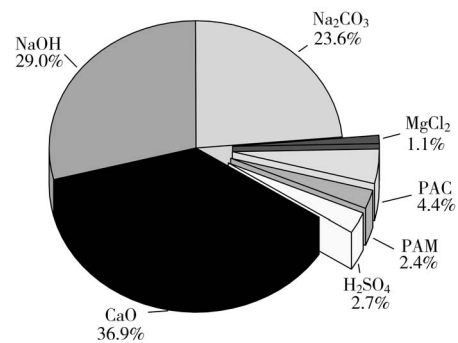


图4 不同药剂成本占比

Fig. 4 Cost ratio of different medicament

#### 2.5 系统经济价值分析

通过本中试试验, 可得出系统产水水质可达到电导率<300 μS/cm、ρ(TDS)<250 mg/L, 此外一级沉淀绝干污泥中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的占比为28.63%, 二级沉淀绝干污泥中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的占比为40.36%。该类产水及绝干污泥可回收利用, 其经济性分析如下:

(1) 膜系统产水回收价值见表11。从表11可知, 若进水量为300 t/h, 每吨原水系统产水回收价值为1.95元, 系统产水回收价值为228.15万元/a。

(2) 预处理系统绝干污泥回收价值分别见表12、表13。目前市场上w(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 27%的磷矿石价格为360元/t, 从表12、13可知, 若进水量为300 t/h, 每吨原水一级绝干污泥回收价值为5.21元, 系统一级绝干污泥回收价值为937.6万元/a, 每吨原水二级绝干污泥回收价值为4.20元, 系统二级绝干污泥回收价值为755.9万元/a。

表 11 系统产水价值

Table 11 Value of water produced by the system

系统进水量/ (t·h <sup>-1</sup> )	系统产水水质		系统产 水率/%	系统产水水质 价值/(元·t <sup>-1</sup> )	原水系统产水 回收价值/(元·t <sup>-1</sup> )	每日运行 时长/h	每年运行 时长/d	系统产水 量/(万 t·a <sup>-1</sup> )	系统产水回 收价值/(万元·a <sup>-1</sup> )
	电导率/ (μS·cm <sup>-1</sup> )	ρ(TDS)/ (mg·L <sup>-1</sup> )							
300	<300	<250	65.00	3.0	1.95	20	300	117	228.15

表 12 一级反应沉淀绝干污泥价值

Table 12 Value of dry sludge in first stage reaction

进水量/ (t·h <sup>-1</sup> )	一级污 泥占比/%	一级沉淀池 泥水密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	污泥 w(H <sub>2</sub> O)/ %	水中绝干 污泥质量浓度/ (kg·m <sup>-3</sup> )	一级绝干污 泥 w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	一级绝干污 泥折算价值/ (元·t <sup>-1</sup> )	每吨原水一级 绝干污泥回收 价值/元	每日运 行时长/ h	每年运 行时长/ d	一级绝 干污泥产量/ (万 t·a <sup>-1</sup> )	系统一级 绝干污泥回收 价值/(万元·a <sup>-1</sup> )

表 13 二级反应沉淀绝干污泥价值

Table 13 Value of dry sludge in second stage reaction

进水量/ (t·h <sup>-1</sup> )	二级污泥 占比/%	二级沉淀池 泥水密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	污泥 w(H <sub>2</sub> O)/ %	水中绝 干污泥质量浓度/ (kg·m <sup>-3</sup> )	二级绝 干污泥 w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	二级绝干污泥 折算价值/ (元·t <sup>-1</sup> )	每吨原水二级绝 干污泥回收价值/ 元	每日运行 时长/ h	每年运行 时长/ d	二级绝干 污泥产量/ (万 t·a <sup>-1</sup> )	二级绝干污泥 回收价值/ (万元·a <sup>-1</sup> )

2.6 项目建设

设计处理规模为300 m<sup>3</sup>/h，进水为业主磷石膏渗滤液，产水电导率<300 μS/cm、ρ(TDS)<250 mg/L，产水率65%，项目占地面积为9 800~12 000 m<sup>2</sup>。

3 结论

(1) 三碱法分步反应定向辅助膜分离技术能有效资源化磷石膏渗滤液。

(2) 渗滤液原水通过CaO、NaOH和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(三碱)分步调节pH后，预处理出水中的易结垢离子可以做到ρ(Ca<sup>2+</sup>)<20 mg/L、ρ(Mg<sup>2+</sup>)<1.5 mg/L、ρ(F<sup>-</sup>)<5 mg/L、ρ(TP)<1 mg/L、ρ(SiO<sub>2</sub>)<20 mg/L，使预处理产水满足膜系统进水要求。

(3) 预处理产水通过膜系统(超滤+纳滤+反渗透)处理后，出水能达到电导率<300 μS/cm、ρ(TDS)<250 mg/L，能满足出水要求。

(4) 通过药剂消耗记录，可计算出四川省某化工有限公司磷石膏渗滤液的处理成本约16.79元/m<sup>3</sup>。

(5) 通过经济价值分析可知，每吨原水系统产水回收价值1.95元，每吨原水一级绝干污泥回收价值5.21元，每吨原水二级绝干污泥回收价值4.20元。

[参考文献]

[1] ROMERO-HERMIDA M I, FLORES-ALÉS V, HURTADO-BERMÚDEZ S J, et al. Environmental Impact of Phosphogypsum-Derived Building Materials [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17

(12): 4248.  
 [2] NISTI M B, SAUEIA C R, MALHEIRO L H, et al. Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, 144: 120-126.  
 [3] WU Y J, LI M, FU D, et al. Simulation study for the formation of alkaline efflorescence on bauxite residue disposal areas following the phosphogypsum addition [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121266.  
 [4] CORUH S, ERGUN O N. Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 468-473.  
 [5] PAOLO B, ENRICO C, FRANCESCO F, et al. Phosphogypsum leachate: Treatment feasibility in a membrane plant [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(19): 6504-6511.  
 [6] ORESCANIN V, MIKELIC L, TOMASIC N, et al. Characterization and treatment of the phosphoric gypsum transport water [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part a: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2009, 44(7): 682-687.  
 [7] AMMAR R, EL SAMRANI A G, KAZPARD V, et al. Applying physicochemical approaches to control phosphogypsum heavy metal releases in aquatic environment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(12): 9014-9025.  
 [8] RICARDO M B, RAFAEL P L, FRANCISCO M, et al. Assessment of metals mobility during the alkaline treatment of highly acid phosphogypsum leachates [J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 395-405.  
 [9] 倪鹏飞.GO-PVDF超滤/纳滤膜的制备及其在水处理中的应用[D].海口:海南大学,2023.