

◆研究开发与生态设计◆

蓝铁石结晶法磷回收过程特征及其在乙炔清净废水处理中的应用研究

杨晓帆¹, 王凌月², 唐佳航¹, 高小中¹, 张 勤¹, 程 翔¹

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2. 长江经济带生态环境国家工程研究中心, 湖北 武汉 430014)

[摘要] 从废水中回收磷是缓解磷资源短缺和控制水体富营养化的关键途径。蓝铁石 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 结晶法因投加药剂 (Fe^{II} 盐) 成本低、适用 pH 范围广等优势, 成为一种具有潜力的磷回收技术。本文探讨蓝铁石结晶过程的诱导时间和二次成核速率及其在流化床结晶器中对乙炔清净废水中磷的回收效能。结果表明, 蓝铁石结晶的诱导时间随过饱和度升高而缩短, 且在过饱和度 S_a 为 26 时, 成核机制由非均相主导转变为均相主导。二次成核速率随过饱和度显著增加, 临界相对过饱和度 σ 为 24。在连续流结晶器中, 水力停留时间为 60 min 时, 磷去除率可达 70%, 蓝铁石平均粒径约为 50 μm 。热力学模拟进一步表明, 在 pH 5~10 范围内, 蓝铁石可在乙炔清净废水中生成, 其中的 Na^+ 、 Cl^- 等杂质离子对其生成无明显影响。该研究通过静态实验与连续流实验相结合, 从动力学和热力学的角度为蓝铁石结晶法在工业废水磷回收中的应用提供了理论依据与技术支撑。

[关键词] 乙炔清净废水; 磷回收; 结晶; 蓝铁石; 成核动力学; 热力学

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 11-0015-08

Investigation on vivianite crystallization mechanisms for phosphorus recovery and its application in acetylene purification wastewater treatment

YANG Xiaofan¹, WANG Lingyue², TANG Jiahang¹, GAO Xiaozhong¹, ZHANG Meng¹, CHENG Xiang¹

(1. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. National Engineering Research Center of Eco-Environment in the Yangtze River Economic Belt, Wuhan 430014, China)

Abstract: Phosphorus recovery from wastewater is a key approach to mitigating resource scarcity and controlling eutrophication. Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) crystallization, characterized by low reagent (Fe^{II} salts) cost and a wide applicable pH range, has emerged as a promising technology for phosphorus recovery. The induction time and secondary nucleation rate of vivianite crystallization, as well as its phosphorus recovery performance from acetylene purification wastewater in a fluidized-bed crystallizer are investigated. Results show that the induction time decreases with increasing supersaturation, and the nucleation mechanism shifts from heterogeneous to homogeneous when the supersaturation ratio (S_a) reaches 26. The secondary nucleation rate increases markedly with supersaturation, with a critical relative supersaturation (σ) of 24. In a continuous-flow crystallizer, a hydraulic retention time of 60 min achieves a phosphorus removal efficiency of 70%, and the mean vivianite particle size is approximately 50 μm . Thermodynamic simulations further indicate that vivianite could form within a pH range of 5-10 in acetylene purification wastewater, where Na^+ and Cl^- impurities show negligible effects on its formation. Combining batch and continuous experiments, this study provides both kinetic and thermodynamic insights that support the practical application of vivianite crystallization for phosphorus recovery from industrial wastewater.

Key words: acetylene purification wastewater; phosphate recovery; crystallization; vivianite; nucleation kinetics; thermodynamics

0 引言

磷 (P) 作为农业生产中不可替代的关键元素, 是关乎粮食安全的战略资源^[1]。然而, 由于磷矿全球分布不均且不可再生, 磷资源的稳定供应安全正面临挑战^[2]。在这一背景下, 推动磷资源的高效回收与循环利用已成为科技攻关的重要方向。

2023年工业和信息化部等八部门联合印发的《推

[收稿日期] 2025-11-01

[作者简介] 杨晓帆(1995-), 女, 山西运城人, 博士, 研究方向为水体污染控制与资源回收。

[通信作者] 张 勤, 研究方向为水体污染控制与碳循环。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目“蓝铁石结晶磷回收体系中 Fe^{II} 的氧化与络合干扰及其 pH 调控作用机制”(52470025)

进磷资源高效高值利用实施方案》明确提出，要加快构建磷资源循环利用体系，并着重指出推进含磷废水的综合利用，以全面提升磷资源的利用效率与附加值^[3]。

磷酸盐结晶法作为一种有效的磷回收技术已获得广泛研究，但其经济可行性仍有待提高^[4]。蓝铁石 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 结晶技术是一种有效的废水磷回收新方法，鉴于 Fe^{2+} 盐价格低廉且结晶反应的 pH 范围较宽 (pH 为 5~10)，该技术可大幅度降低磷回收的成本^[5]。磷回收产物蓝铁石，不仅可作为缓释肥为植物生长提供磷和铁元素，还是锂电池正极材料合成的前驱体，可应用于新能源等领域^[6-7]。

蓝铁石结晶是一个由过饱和度驱动、动力学控制的过程，通过成核（初次、二次成核）及晶体生长逐步达到稳定状态^[8]。过饱和度是影响该过程的关键参数，它不仅决定了初次成核前的诱导时间长短，还影响已有晶体存在时的二次成核行为、晶体生长速率及尺寸分布^[9]。目前，关于蓝铁石结晶法的研究多集中于其结晶的热力学特征方面，尤其是溶解度及平衡条件等，而对其结晶动力学规律的研究相对不足^[5]。然而，结晶动力学对于蓝铁石结晶器的设计与运行优化至关重要，直接影响晶体的粒径分布、结晶速率及最终的反应效率和产物性质^[10]。

本文以电石法 PVC（聚氯乙烯）生产中的乙炔清净废水为研究对象，探讨蓝铁石结晶法回收其中磷酸盐的过程特征与效能。通过实验考察蓝铁石结晶的成核与生长过程规律，分析连续流条件下结晶反应器的运行特性及产物性质，并通过热力学模型分析不同废水环境中蓝铁石结晶的生成条件，探讨过饱和度及环境因素对结晶过程的影响，研究结果将为含磷工业废水的资源化利用提供理论与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验溶液与废水

实验所用化学试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。采用十二水合磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 和七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 分别配制模拟废水和 Fe^{2+} 溶液， Fe^{2+} 溶液配制过程中使用 pH 为 2 的无氧去离子水以防止 Fe^{2+} 被氧化。

乙炔清净废水取自内蒙古某 PVC 生产企业，其水质指标如表 1 所示。

表 1 乙炔清净废水水质

Table 1 Quality of acetylene purification wastewater

| pH | $\rho(\text{Na}^+)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{Cl}^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{CH}_3\text{COO}^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------------|---|---|--|---|---|
| 7.05 ± 0.05 | 2 × 10 ⁴ | 2.3 × 10 ⁴ | 315 ± 10 | 680 ± 10 | 147 ± 13 |

1.2 蓝铁石晶种的制备

将 8.34 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 7.16 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于 230 mL 无氧去离子水中，并在氮气 (N_2) 保护下将两溶液迅速混合并密封避光避氧搅拌。在反应 30 min 内通过滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液将结晶体系的 pH 控制为 7。反应结束后，将获得的蓝铁石晶种用无氧去离子水洗涤 3 次，在 4 000 r/min 条件下离心 5 min，随后进行冷冻干燥。在使用前，蓝铁石晶种在 N_2 氛围中密封保存，并存放于避光、干燥环境。

1.3 蓝铁石结晶成核过程研究

1.3.1 诱导时间

在 500 mL 反应器中通过控制溶液 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 的浓度调节过饱和度，在恒温 (25 ± 0.1) °C、搅拌转速为 400 r/min 的条件下考察蓝铁石的结晶过程。在迅速混合 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 溶液后持续监测溶液 pH 随时间的变化，将 pH 恒定不变作为结晶反应的终点，记录 pH 下降 0.05 个单位且出现明显变化的时间（为诱导时间），此时结晶反应体系由澄清逐渐变浑浊。

本研究基于诱导阶段所耗时间明显长于晶体生长阶段时长的假设，通过式 (1) 描述诱导时间 (t_{ind}) 与过饱和度 (S_a) 之间的关系^[9]。

$$\lg t_{\text{ind}} = \frac{A}{(\lg S_a)^2} - B \quad (1)$$

其中：A 和 B 为经验常数， $S_a = \sigma + 1$ ， σ 为蓝铁石结晶的相对过饱和度，计算如式 (2) 所示。

$$\sigma = \left(\frac{\{\text{Fe}^{2+}\}^3 \cdot \{\text{PO}_4^{3-}\}^2}{K_{\text{sp}}} \right)^{1/5} - 1 \quad (2)$$

其中 $\{\text{Fe}^{2+}\}$ 和 $\{\text{PO}_4^{3-}\}$ 为离子活度， K_{sp} 为溶度积常数，本研究中蓝铁石的 K_{sp} 为 1.74×10^{-38} ($t = 25$ °C)^[11]。

1.3.2 二次成核速率

在磷溶液中通入 N_2 以排除溶解氧 (DO)，待磷溶液 $\rho(\text{DO}) < 0.2$ mg/L 后迅速加入 Fe^{2+} 溶液和蓝铁石晶种（质量分数为 0.013 ± 0.001 ），密封放置于恒温 (25 ± 0.1) °C 摇床中振荡。通过控制磷溶液和 Fe^{2+} 溶液的浓度，考察 pH 为 7 条件下 σ 分别为 24.12、30.46 和 38.81 时蓝铁石的二次成核速率。在每个过

饱和度条件下设置6个平行样,于反应进行2、4、6、8、10、12 min时分别测定蓝铁石的粒径分布。

晶体总数 N_T 通过晶体粒径体积分布数据转换为数量分布来确定,如式(3)所示^[9]。

$$N_T = \sum_{L_{\min}}^{L_{\max}} \frac{f_i(\ln L) V_c}{\frac{\pi}{6} L^3} \Delta \ln L \quad (3)$$

式中 $f_i(\ln L)$ —— 对数粒径区间的归一化体积分数;
 V_c —— 单位体积溶液中的晶体总体积;
 L_{\min} 和 L_{\max} —— 粒径上、下限。

根据晶体数量随时间的变化,由式(4)获得二次成核速率 u ^[12]。

$$u = \frac{dN_T}{dt} \quad (4)$$

在恒温、完全混合条件下,采用式(5)分析二次成核速率 u 与 σ 的关系^[13]。

$$u = k(\sigma - \sigma_i)^n \quad (5)$$

式中 k —— 二次成核速率常数;
 σ_i —— 二次成核的临界相对过饱和度;
 n —— 经验指数。

1.4 连续流蓝铁石结晶回收乙炔清净废水中的磷

在流化床结晶器中进行连续流蓝铁石结晶实验,流化床总体积为0.5 L,反应区体积为0.252 L,沉淀区体积为0.248 L。为研究水力停留时间(HRT)为30 min和60 min时蓝铁石结晶特征,分别以0.48 L/h和0.24 L/h的进水流速将 $\rho(\text{PO}_4\text{-P})$ 为700 mg/L的模拟乙炔清净废水泵入结晶器中,同时分别以24 mL/h和12 mL/h的流速泵入pH为2的 Fe^{II} 溶液使进入反应器中的 $n(\text{Fe})/n(\text{P})$ 为1.5。实验过程中,通过一台循环泵进行回流,使结晶器的上升流速为30.5 mL/h,通过持续投加2 mmol/L的NaOH来维持结晶体系的pH水平。在实验过程的不同时间点,于结晶器出水口和主反应区分别取5 mL样品,测定 Fe^{II} 与 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度及蓝铁石的粒径分布与形貌特征。连续结晶实验结束后,回收反应器内的蓝铁石晶体,冷冻干燥后,于无氧环境中密封保存。

结晶器中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率 (E_{RM}) 根据式(6)进行计算^[14]:

$$E_{\text{RM}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}_{\text{aq}}]_{\text{inf}} \times q_{\text{inf,P}} - [\text{PO}_4^{3-}\text{-P}_{\text{aq}}]_{\text{eff}} \times q_{\text{eff}}}{[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}_{\text{aq}}]_{\text{inf}} \times q_{\text{inf,P}}} \quad (6)$$

式中 $[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}_{\text{aq}}]$ —— 溶解态样品中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的浓度;
 $q_{\text{inf,P}}$ —— 含磷废水的进水量;
 q_{eff} —— 出水量。

结晶器中蓝铁石结晶的过饱和度由饱和指数(SI值)来表示,通过式(7)确定:

$$\text{SI} = \lg\left(\frac{IAP}{K_{\text{sp}}}\right) \quad (7)$$

式中 IAP —— 结晶离子的离子活度积,即 $[\text{Fe}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$;

K_{sp} —— 为蓝铁石的溶度积。

1.5 水质分析及蓝铁石的表征方法

1.5.1 水质分析方法

乙炔清净废水和结晶器中溶解性物质的浓度在样品经过0.22 μm 滤膜过滤后进行测定。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 Fe^{II} 和 COD 的质量浓度使用美国哈希公司试剂盒来测定。 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子的质量浓度通过离子色谱仪(IC 3 000,美国戴安公司)测定, Na^+ 等金属阳离子的质量浓度通过电感耦合等离子体质谱仪(7 900 ICP-MS,美国安捷伦公司)测定。

1.5.2 蓝铁石表征方法

蓝铁石粒径分布采用激光粒度仪(Mastersizer 3 000,英国马尔文仪器公司)进行分析,测试过程中使用无氧水作为分散介质。晶体形貌特征采用场发射扫描电子显微镜(SEM)(Zeiss Gemini 300,德国蔡司光学有限公司)进行观察。晶体结构采用X射线衍射仪(XRD-7000,日本岛津公司)进行分析。

1.6 蓝铁石结晶的热力学模拟

基于PHREEQC软件建立热力学模型,分析溶液中蓝铁石结晶过程受环境条件的影响。建模时假设:(1)忽略结晶动力学过程,仅考虑热力学平衡;(2)忽略溶液混合与温度变化引起的体积效应。模型通过溶液结晶前的过饱和状态、结晶后的平衡状态及物料守恒关系计算离子活度和平衡时的产物生成量。根据乙炔清净废水水质特征,共设44组条件进行模拟计算,考察不同pH条件下体系中存在 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 CH_3COO^- 对蓝铁石结晶生成及反应体系过饱和度的影响。

2 结果与讨论

2.1 蓝铁石结晶的诱导时间

诱导时间是表征结晶过程动力学特征的关键参数之一,反映初次成核速率的变化^[15]。不同过饱和度下蓝铁石结晶的诱导时间见图1。从图1诱导时间与过饱和度之间的关系可知,随着体系过饱和度升高,诱导时间显著缩短,说明较高的过饱和度可加速蓝铁石晶核的形成并提高结晶速率。图1中数据点分布呈现两处明显的线性区间,分别对应于高过饱和区 ($S_o > 26$) 的均相成核与低过饱和区 ($S_o < 26$) 的非均相成核过程^[9]。当 $S_o > 26$ 时,构晶离子间相互作用增强,更易在溶液中自发聚集形成晶核,即均相成核。当 $S_o < 26$ 时,溶液中存在的亚微米级颗粒 ($< 0.45 \mu\text{m}$) 或结晶器壁面等异质界面可作为活化位点,诱导非均相成核。

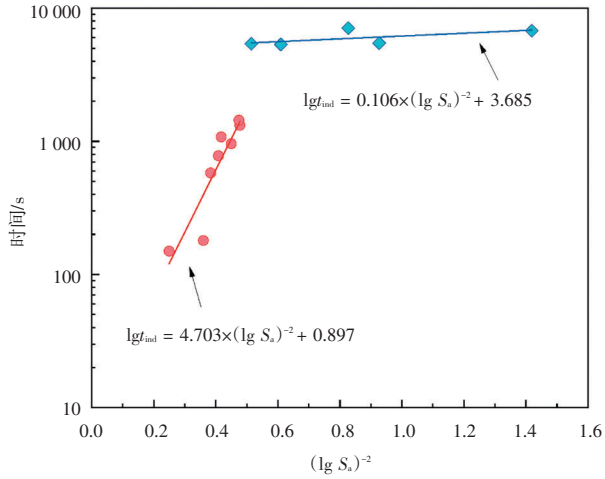


图1 不同过饱和度下蓝铁石结晶的诱导时间

Fig. 1 Induction time of vivianite crystallization at different supersaturation levels

蓝铁石结晶过程中在过饱和度为26时观察到非均相成核向均相成核的转变规律，与经典结晶学成核理论相符，即成核行为受界面能与过饱和度的共同影响^[16]。与CaCO₃、BaSO₄等盐类一致，蓝铁石在发生均相成核时所需的过饱和度阈值更高，表明其均相成核具有更高的能垒，需要更强的热力学驱动力才能实现^[17-18]。这一发现对基于蓝铁石结晶的磷回收工艺设计与反应器运行具有重要指导意义。

义。在低过饱和度条件下，可通过引入晶种或利用表面诱导等策略强化非均相成核过程，从而实现蓝铁石晶体粒径分布的优化调控。

2.2 蓝铁石结晶的二次成核速率

二次成核是指在过饱和溶液中存在晶体时新晶核生成的过程，是影响晶体粒径分布的关键机制之一。温度、搅拌速率和晶体浓度等因素均会对二次成核速率产生影响，而过饱和度则是主导二次成核发生的决定性因素^[19]。本文二次成核实验的时间在20 min以内且溶液中磷酸盐的减少量<3%，可以认为实验过程中的过饱和度基本恒定，蓝铁石晶体生长可忽略不计。

不同过饱和度条件下的结晶实验中蓝铁石晶体的数量均明显增加（见图2a、b、c.），表明结晶体系中发生了蓝铁石晶体的二次成核过程。在pH为7条件下， σ 为24.12、30.62和38.81时，蓝铁石的二次成核速率分别为 7.14×10^7 、 7.61×10^8 、 $7.69 \times 10^9 / (L \cdot s)$ ，说明二次成核速率随过饱和度增加而明显加快。从成核速率(dN_r/dt)与相对过饱和度 σ 之间的关系（图2d.）可知，蓝铁石二次成核的过饱和度阈值 σ_c 为24，即当 $\sigma > 24$ 时蓝铁石结晶体系中二次成核过程明显增强。

二次成核作用可通过多种机制发生，包括接

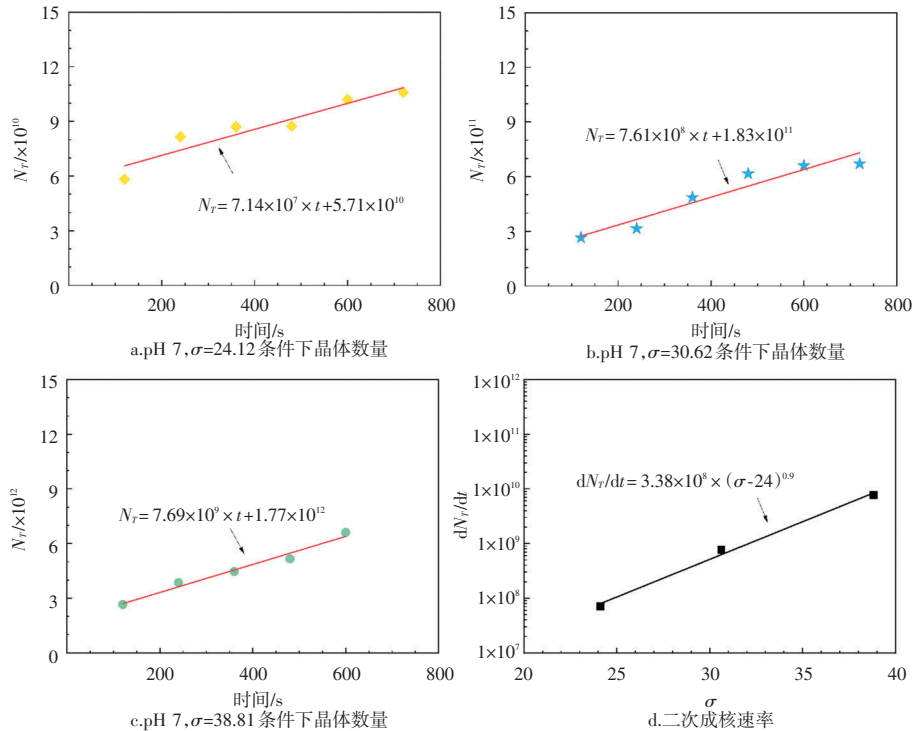


图2 不同 σ 条件下蓝铁石结晶过程中晶体的数量变化及二次成核速率

Fig. 2 Variation of vivianite crystals amount and secondary nucleation rate of crystallization at different relative supersaturation levels

触成核、碰撞成核以及流体剪切成核等^[20]。一般而言，接触成核速率与相对过饱和度呈指数关系，指数通常在0.54 ~ 2.59^[21]，而流体剪切成核对过饱和度的依赖性更强^[12]。本研究生成的蓝铁石晶体最大粒径始终小于60 μm，在连续流结晶器中难以偏离流体流线，从而减少晶体间或晶体与反应器壁面的有效碰撞^[22]，因此碰撞成核贡献较小，二次成核可能主要由接触成核或流体剪切成核触发。

需要指出的是，工业生产中连续流结晶器通常在较低、甚至接近临界过饱和度（略高于二次成核阈值）条件下运行，其二次成核速率显著低于本研究所获得的数值。由于过饱和度偏低，体系中晶体成核受限，因此工程实践中往往通过提高回流比来维持一定量的悬浮态晶体^[23]。在较高过饱和度条件下，结晶体系中自发的均相成核会显著增加，并在总体成核速率中占据主导地位，甚至超过二次成核速率。因此，为了避免过多的自发成核并实现对晶体生长过程的调控，可在低过饱和度下运行结晶器，从而获得粒径均匀的蓝铁石晶体。

2.3 连续流蓝铁石结晶回收乙炔清净废水中的磷

本文考察了pH为5条件下HRT为30 min与60 min时蓝铁石结晶回收乙炔清净废水中磷的效果。如图3a所示，当HRT为60 min时，磷去除率可达70%，而当HRT为30 min时，出水 $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 约为400 mg/L，去除率仅40%。该结果与已有研究结果相符，较长的HRT通常能为晶体生长提供更充足的时间，从而提高反应器的磷回收效率和出水水质稳定性^[24]。

为进一步探讨不同HRT条件下蓝铁石的结晶特征，对流化床结晶器中蓝铁石结晶饱和度及晶体粒径的变化进行了分析。可以看出，HRT由30 min延长至60 min后，蓝铁石的中位粒径由约30 μm增大至约50 μm，即较长的停留时间有利于晶体的均匀生长与粒径稳定（图3b）。HRT为60 min时，蓝铁石结晶的效率得到提升，也更有利于使饱和度维持在有利于生长的水平（图3c）。结晶器中回收产物的XRD衍射峰与蓝铁石标准谱一致，且蓝铁石是回收产物中唯一的晶相，证明了废水中的磷以蓝铁石晶体的形式被回收。由此可见，适当延长HRT

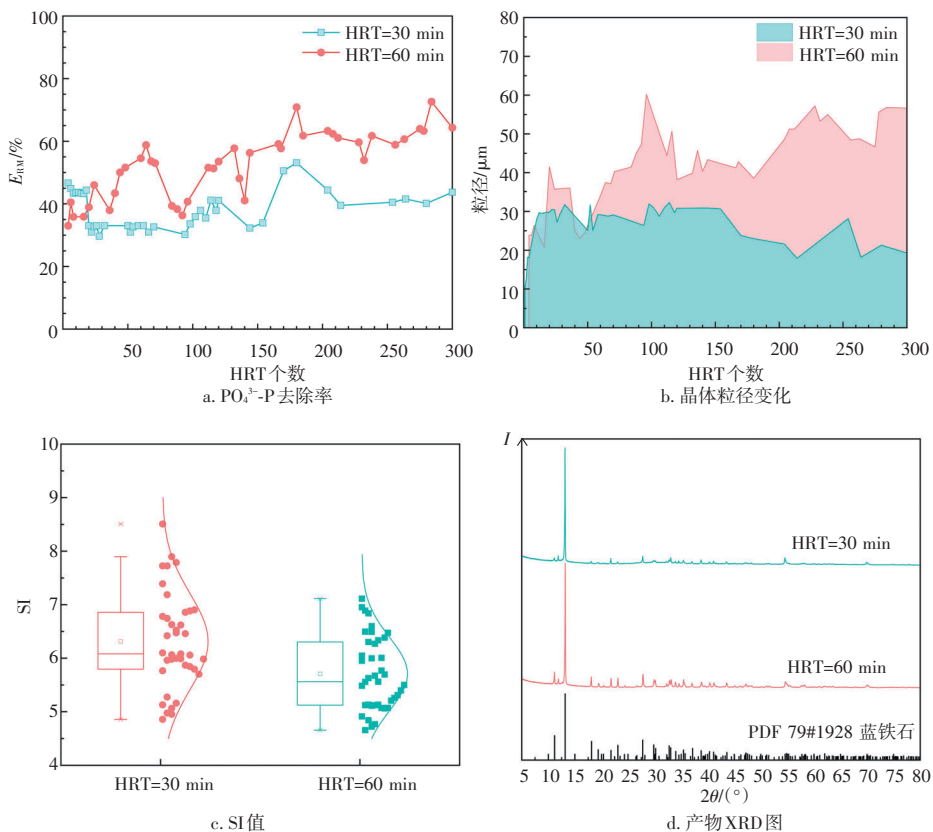


图3 不同HRT条件下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除效率、晶体粒径变化、SI值及产物XRD图

Fig. 3 Variations in $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency, crystal particle size, SI value, and XRD patterns of products under different HRT conditions

(由 30 min 至 60 min) 可同步优化 P 的去除效果与产物粒径分布, 从而提升流化床结晶器的产物品质。

当 HRT 分别为 30、60 min 时, 结晶实验过程中蓝铁石晶体的 SEM 图像分别见图 4、图 5。由 SEM 图可知, 不同 HRT 条件下蓝铁石的微观形貌

与尺寸变化有所不同。当 HRT 为 30 min 时, 晶体以絮状团聚体为主, 晶体尺寸较小、厚度较薄, 且细晶占比多, 显示二次成核频繁、晶体生长不足的特征。当 HRT 延长至 60 min, 晶体由团聚状向致密片状或多面体结构转变, 表面光滑、棱角清晰, 其表面可观察到晶体生长台阶, 表明较长 HRT 促进

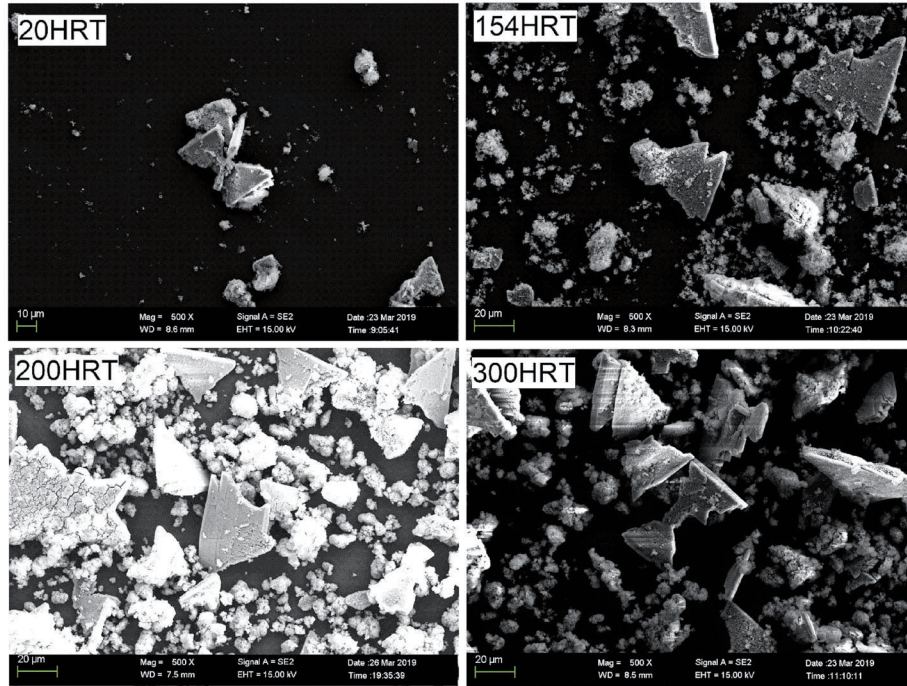


图 4 HRT 为 30 min 时结晶实验过程中蓝铁石晶体的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of vivianite crystals during crystallization experiments at HRT = 30 min

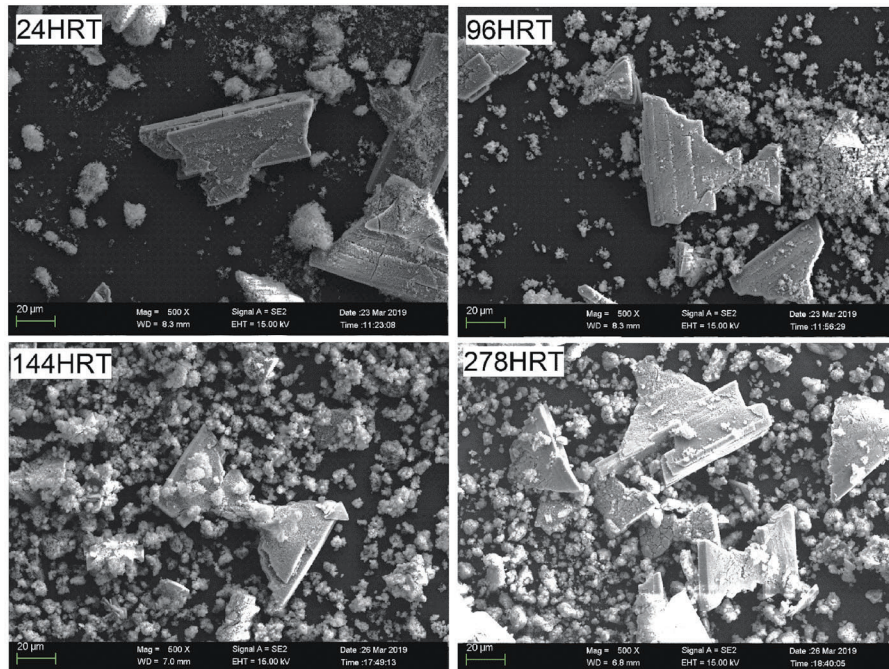


图 5 HRT 为 60 min 时结晶实验过程中蓝铁石晶体的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of vivianite crystals during crystallization experiments at HRT = 60 min

了晶体的有序取向生长与表面致密化,改善了蓝铁石形貌与结构。

2.4 乙炔清净废水体系蓝铁石结晶的热力学分析

乙炔清净废水成分复杂,含有 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及有机物等多种共存杂质,且具有较高的离子强度。通过PHREEQC模拟,考察 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 CH_3COO^- 对蓝铁石SI及生成固相产物的影响,结果如图6所示。

由图6可以看出,在高离子强度体系中,蓝铁石结晶仍具有较宽的pH范围,在pH 5~10条件下稳定形成(见图6a.和b.)。同时,当pH > 11时, Fe^{2+} 会部分生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,但其对蓝铁石平衡浓度影响不显著。由图6c.可以看出,在pH为5~7时,

蓝铁石的SI值随着 Na^+ 和 Cl^- 浓度的升高呈下降趋势,这主要归因于溶液离子强度增大导致构晶离子活度降低。对于蓝铁石的溶解平衡来说,其IAP取决于 Fe^{2+} 和 PO_4^{2-} 的有效浓度,当离子强度升高时,活度系数下降会导致IAP减小,进而使SI下降。尽管乙炔清净废水中的杂质离子可降低蓝铁石的SI值,但在不同pH条件下, Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 对蓝铁石最终生成量的影响不大(见图6d.)。在pH为5时,高浓度 Na^+ 与 Cl^- 存在时蓝铁石生成量略有减少,但抑制作用微弱。相较于 Na^+ 和 Cl^- ,低浓度 SO_4^{2-} 和 CH_3COO^- 对蓝铁石的生成量几乎没有抑制,且 CH_3COO^- 未与 Fe^{2+} 形成络合沉淀(见图6b.),表明乙炔清净废水中存在的常见离子

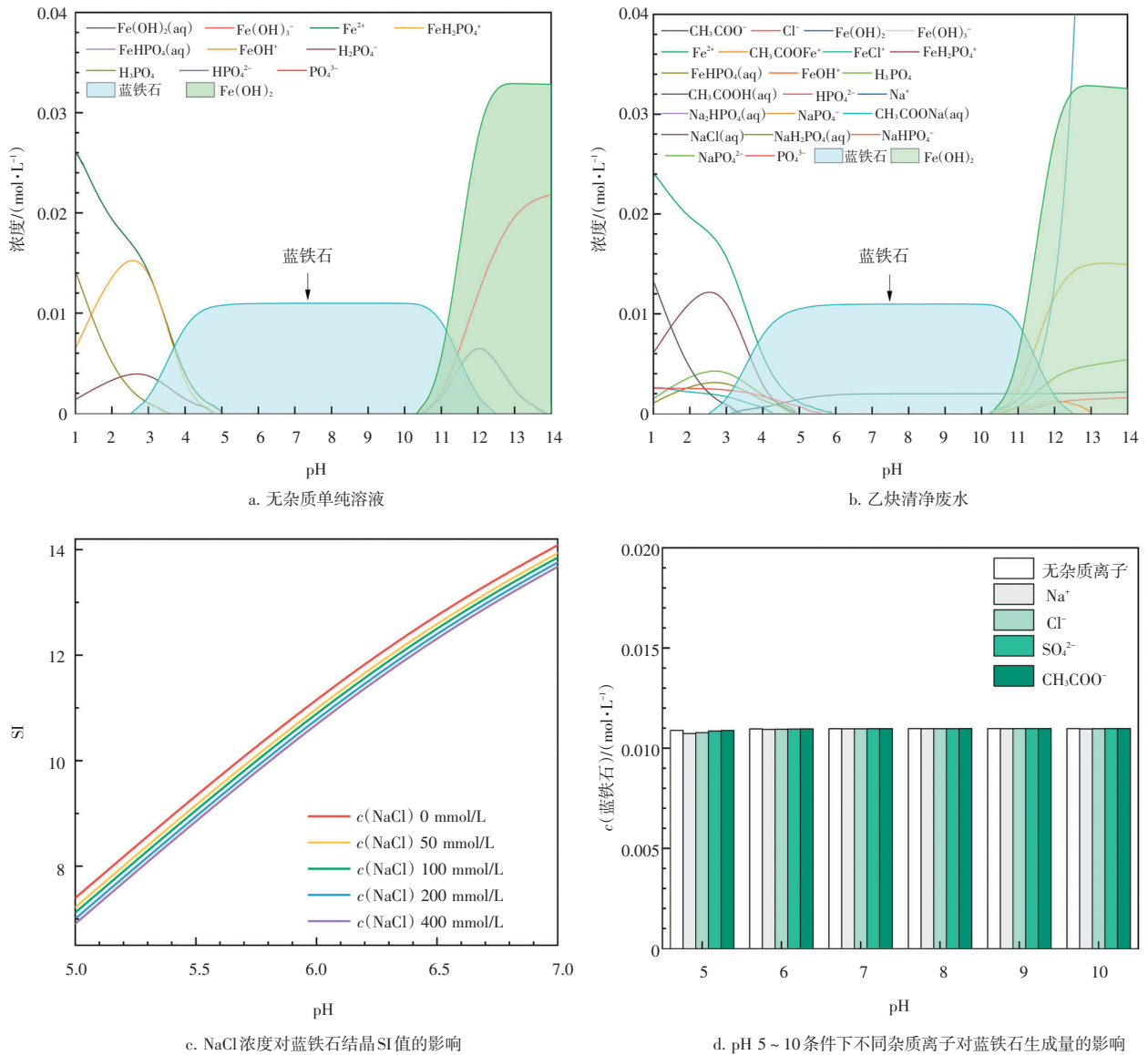


图6 不同pH条件下蓝铁石结晶体系热力学模拟结果

Fig. 6 Thermodynamic simulation results of vivianite crystallization systems under different pH conditions

对蓝铁石晶体的生成影响不显著。

3 结论

本文研究了蓝铁石结晶反应的过程特征及其对乙炔清净废水磷回收的适用性。结果表明,蓝铁石生成的诱导时间随过饱和度 (S_a) 的升高而缩短,当 S_a 达到 26 时,成核机制由非均相主导转变为均相主导。二次成核临界相对过饱和度 (σ) 为 24,且二次成核速率随 σ 增大明显提升。在连续流运行条件下,蓝铁石结晶器的水力停留时间从 30 min 增加至 60 min 时磷去除率由 40% 升至 70%,晶体平均粒径增至 50 μm 且形貌更为规整,表明适度延长 HRT 有助于同步提升磷回收效率与产物品质。热力学模拟结果表明,在 pH 5 ~ 10 范围内蓝铁石可稳定生成,乙炔清净废水中的常见杂质离子对蓝铁石结晶无明显抑制作用。由此可见,蓝铁石结晶法在回收工业废水磷资源方面具有良好的适用性和应用前景。

[参考文献]

- [1] LANGHANS C, BEUSEN A H W, MOGOLLÓN J M, et al. Phosphorus for Sustainable Development Goal target of doubling smallholder productivity[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 5(1): 57–63.
- [2] USGS. Mineral commodity summaries 2025[R]. Washington, DC: U.S. Department of the Interior, 2025.
- [3] 工业和信息化部,国家发展和改革委员会,科学技术部,等. 推进磷资源高效高值利用实施方案[EB/OL]. (2024-01-03) [2025-10-15]. http://miit.gov.cn/jgsj/ycls/gzdt/art/2024/art_f1ab9bca1e214b788869c895932815fc.html.
- [4] PENG L H, DAI H L, WU Y F, et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes[J]. *Chemosphere (Oxford)*, 2018, 197: 768–781.
- [5] LIU J, CHENG X, QI X, et al. Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: Thermodynamics and influence of pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 37–46.
- [6] DE SANTIAGO A, CARMONA E, QUINTERO J M, et al. Effectiveness of mixtures of vivianite and organic materials in preventing iron chlorosis in strawberry[J]. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 2013, 11(1): 208–216.
- [7] LI S M, LIU X C, MI R, et al. A Facile Route To Modify Ferrous Phosphate and Its Use as an Iron-Containing Resource for LiFePO₄ via a Polyol Process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9449–9457.
- [8] PASKIN A, COUASNON T, PEREZ J P H, et al. Nucleation and Crystallization of Ferrous Phosphate Hydrate via an Amorphous Intermediate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(28): 15137–15151.
- [9] MEHTA C M, BATSTONE D J. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization[J]. *Water Research (Oxford)*, 2013, 47(8): 2890–2900.
- [10] VEDANTAM S, RANADE V V. Crystallization: Key thermodynamic, kinetic and hydrodynamic aspects [J]. *Sadhana: Academy Processings in Engineering Science*, 2013, 38(6): 1287–1337.
- [11] SMITH R M, MARTEL L. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database: NIST Standard Reference Database Number 46[EB/OL]. [2025-10-15]. <http://nist.gov/system/files/documents/srd/46-8.pdf>.
- [12] TAIT S, WHITE E T, LITSTER J D. A Study on Nucleation for Protein Crystallization in Mixed Vessels[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(5): 2198–2206.
- [13] MYERSON A S G R. Handbook of Industrial Crystallization [M]. 2ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [14] YANG X F, ZHANG C Y, ZHANG X R, et al. Phosphate Recovery from Aqueous Solutions via Vivianite Crystallization: Interference of Fe^{II} Oxidation at Different DO Concentrations and pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(5): 2105–2117.
- [15] BRANDEL C, TER HORST J H. Measuring induction times and crystal nucleation rates [J]. *Faraday Discussions*, 2015, 179: 199–214.
- [16] KARTHIKA S, RADHAKRISHNAN T K, KALAICHELVI P. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(11): 6663–6681.
- [17] KÜGLER R T, BEIBERT K, KIND M. On heterogeneous nucleation during the precipitation of barium sulfate [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 114: 30–38.
- [18] MA M, WANG Y, CAO X, et al. Temperature and Supersaturation as Key Parameters Controlling the Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate with Distinct Physicochemical Properties from Pure Aqueous Solutions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(12): 6972–6988.
- [19] GARSIDE J. Industrial crystallization from solution [J]. *Chemical Engineering Science*, 1985, 40(1): 3–26.
- [20] XU S J, HOU Z B, CHUAI X Y, et al. Overview of Secondary Nucleation: From Fundamentals to Application[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(41): 18335–18356.
- [21] GARSIDE J, SHAH M B. Crystallization Kinetics from MSMPR Crystallizers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1980, 19(4): 509–514.
- [22] MULLIN J W. Nucleation [M]//MULLIN J W. Crystallization. [s.l.]: Elsevier, 2001: 181–215.
- [23] WEI L, DING X, ZHANG T, et al. Insight into K-struvite crystallization in synthetic urine using a Fluidized bed crystallization Reactor: Influencing Factors Analysis, model prediction and performance Evaluation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 377: 134451.
- [24] PASTOR L, MANGIN D, BARAT R, et al. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6285–6291.