

不同有机质组分对结晶法回收磷的影响

扈世吉, 李长玉

烟台大学土木工程学院, 山东 烟台

收稿日期: 2026年3月17日; 录用日期: 2026年4月18日; 发布日期: 2026年4月29日

摘要

蓝铁矿结晶法是一种极具前景的污水污泥磷回收技术, 但有机物会干扰蓝铁矿的结晶过程。本研究选取了葡萄糖、牛血清白蛋白(BSA)、腐殖酸(HA)和海藻酸钠(SA)作为特征有机物, 探究了有机物类型对蓝铁矿结晶法磷回收效率及产物特性的影响。结果表明, 葡萄糖对磷回收影响较小, HA和SA对磷回收具有抑制作用。除葡萄糖外, 其他三种有机物均改变了蓝铁矿结晶产物的微观形貌。机理研究表明, Fe^{2+} 易与有机物发生络合作用, 从而降低了磷回收的效率; 而HA和SA在晶体表面的吸附抑制了蓝铁矿晶体的生长。此外, BSA和SA通过富集 Fe^{2+} 提供成核位点促使结晶产物由单层结构转变为堆叠结构。本研究结果阐明了有机物干扰蓝铁矿结晶的机制, 为蓝铁矿结晶法磷回收工艺提供了新见解。

关键词

磷回收, 蓝铁矿, 有机物, 晶体形态

Effect of Different Organic Matters on Phosphorus Recovery by Crystallization

Shiji Hu, Changyu Li

School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Received: March 17, 2026; accepted: April 18, 2026; published: April 29, 2026

Abstract

Vivianite crystallization is a promising technology for recovering phosphorus (P) from wastewater and sludge. However, organic substances can significantly interfere with this process. This study investigated the effects of four characteristic organic compounds—glucose, bovine serum albumin (BSA), humic acid (HA), and sodium alginate (SA)—on phosphorus recovery efficiency and product characteristics. Results indicated that while glucose had a negligible impact on recovery, HA and SA exerted inhibitory effects. Furthermore, with the exception of glucose, all tested organic substances

altered the microscopic morphology of the vivianite crystals. Mechanistic analysis revealed that Fe^{2+} tends to form coordination bonds with these organic substances, thereby reducing phosphorus recovery efficiency. Specifically, the adsorption of HA and SA onto crystal surfaces impeded crystal growth. Conversely, BSA and SA promoted the transformation of the crystallization products from a single-layer to a stacked structure by providing nucleation sites through Fe^{2+} enrichment. These findings elucidate the mechanisms by which organic substances interfere with vivianite crystallization, offering new insights for optimizing phosphorus recovery processes.

Keywords

Phosphorus Recovery, Vivianite, Organic Matter, Crystal Morphology

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷是不可或缺的生源要素, 在粮食生产和现代工业中发挥着至关重要的作用。磷矿石是一种有限且不可再生的资源, 可能在几十年内被耗尽, 磷资源短缺已成为共识[1]。但与此同时, 每年约有 130 万吨磷被排放到污水处理厂, 经过处理后最终转移到剩余污泥中。如果能回收这部分磷, 可满足全球 15%至 20%的磷需求[2]。因此利用不同的处理技术和策略从污泥中回收磷已成为当前研究的重点。将污泥中的磷转化为高价值回收产物(如磷酸钙、鸟粪石和蓝铁矿等)是磷回收常用的策略[3]。其中, 蓝铁矿结晶法因其显著的经济潜力, 展现出卓越的应用前景[4]。

现有研究表明, 通过厌氧释放再结晶方式可以有效从污泥中回收蓝铁矿形式的磷[5][6], 但在污泥厌氧释放磷的过程中, 污泥中的有机质与无机离子往往与磷同步溶出进入上清液, 这些共存组分可能会对上清液中蓝铁矿的结晶过程产生干扰[7]。目前蓝铁矿结晶法的相关研究大多集中在 pH 值、铁磷摩尔比及共存金属离子等方面[8]-[10], 而作为上清液中主要组分的有机物对蓝铁矿结晶的干扰效应研究较少[11]。有机物富含羰基、羧基等多种活性官能团[12], 极易通过络合和吸附作用干预二价铁(Fe^{2+})与正磷酸盐(PO_4^{3-})的转化动力学, 进而改变蓝铁矿的晶体性质。此外, 有机物结构的复杂性与异质性也极大地增加了机理探究的难度。鉴于此, 选取具有代表性的模型化合物来模拟有机物的行为, 成为解析其与蓝铁矿结晶过程相互作用机制的有效途径。

污泥和污水中的有机质组分多样, 但主要组分为糖类、蛋白类和腐殖质类[13]。其中, 葡萄糖是典型的单糖类物质, 海藻酸钠(SA)的特性近似于多糖类物质[14], 牛血清白蛋白(BSA)和腐殖酸(HA)则常在模拟污水体系中用作蛋白类和腐殖质类的替代[15][16]。基于此, 本研究选取以上四种有机物作为污水污泥中的模拟有机物, 考察其浓度差异对磷回收率和蓝铁矿产物的影响, 探究不同有机物类型对结晶影响的机理; 并对其进行实际验证。

2. 材料与方法

2.1. 模拟污水的制备

实验中所用无机药品均为分析纯级别, 购自国药化学试剂有限公司。HA (腐殖酸 $\geq 90\%$)和 BSA (生物纯)购自上海阿拉丁生物化学技术有限公司。模拟污水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶液采用 KH_2PO_4 配制, Fe^{2+} 溶液通过 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制。葡萄糖、HA、BSA 和 SA 的标准溶液浓度分别为 20.0 g/L、10.0 g/L、20.0 g/L 和 5.0

g/L。在结晶实验中, 合成污水中的四种有机物(葡萄糖、HA、BSA 和 SA)的浓度梯度分别在 0~1000 mg/L、0~100 mg/L、0~1000 mg/L 和 0~800 mg/L 的范围内。

2.2. 蓝铁矿结晶实验

蓝铁矿结晶实验在充有氮气的无氧手套箱中进行, 将制备好的 PO_4^{3-} -P 溶液、 Fe^{2+} 溶液按铁磷摩尔比 1.5:1 加入 1000 mL 烧杯中, 按照不同浓度梯度分别加入有机物标准液, 然后用氢氧化钠和硫酸溶液使反应体系 pH 稳定在 7.0, 进行 30 min 的磁力搅拌和 10 min 的沉淀。沉淀后将样品进行离心分离, 上清液用于后续 PO_4^{3-} 、 Fe^{2+} 和有机物的浓度的测定。分离后的固体经冷冻干燥后进行形貌分析。验证实验采用污泥经酸性和碱性发酵后的上清液作为 PO_4^{3-} 和有机物来源, 后续实验过程同上。

2.3. 分析方法

水样常规指标参照《水和废水监测分析方法》进行测定[17]。葡萄糖用蒽酮-硫酸比色法测定, BSA 采用 Bradford 蛋白质定量试剂盒测定, HA 和 SA 通过 TOC 分析仪(TOC-VCPH, Shimadzu)测定。磷回收产物采用扫描电镜(Gemini 300, Zeiss)、X 射线衍射仪(D8 Advance, Bruker)和激光粒度仪(3000 P, Malvern)表征。

溶液中的磷回收率(P_R)通过式(1)计算:

$$P_R = \frac{P_0 - P_t}{P_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 P_0 (mg/L)和 P_t (mg/L)分别为结晶前后的磷浓度。

有机物的转移率(O_R)通过式(2)计算:

$$O_R = \frac{R_0 - R_t}{R_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中 R_0 (mg/L)和 R_t (mg/L)分别为结晶前后的有机物浓度。

溶液的过饱和度指数(SI)由公式(3)计算:

$$SI = \lg \frac{\{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{PO}_4^{3-}\}}{K_{SP}} \quad (3)$$

其中, $\{\text{Fe}^{2+}\}$ 和 $\{\text{PO}_4^{3-}\}$ 为 Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 的离子活度, K_{SP} 为蓝铁矿在 25℃时的溶度积常数($10^{-39.8}$)。

3. 结果与讨论

3.1. 有机物类型和浓度对磷回收率的影响

有机物浓度梯度对 P_R 的影响如图 1 所示, 不同有机物对 P_R 影响有明显差异。未添加有机物的对照组中 P_R 为 99.6%, 加入葡萄糖后, P_R 随葡萄糖浓度的增加而波动, 在葡萄糖添加量为 600 mg/L 时达到最低, 但仅降低了 1.3%。因此, P_R 与葡萄糖浓度之间没有显著的相关性。在 BSA 浓度为 200 mg/L 时, P_R 与对照组相比有所下降。这可能是因为溶液中的 Fe^{2+} 与 BSA 结合, 降低了 Fe^{2+} 浓度, 从而抑制了磷的结晶反应。但随 BSA 浓度的增加, 下降趋势逐渐缓和。与 BSA 不同, HA 的浓度对 P_R 影响显著, 呈线性下降趋势。先前的研究表明, HA 对二价金属离子具有很强的吸附能力, 这可能是 P_R 下降的原因[18]。在低浓度下, SA 对 P_R 的抑制作用并不明显, SA 浓度为 200 mg/L 时, P_R 仍高于 95%。然而当 SA 浓度升至 800 mg/L 时, P_R 降为 87.7%。表明高浓度的 SA 对 P_R 有明显的抑制作用。在高 SA 浓度下, 凝胶状的 SA 可能会产生吸附并影响蓝铁矿的活性生长位点, 从而抑制晶体的生长。在本研究的浓度范围内, BSA、SA 和 HA 的存在对 P_R 有不利影响, 由高到低为 SA > HA > BSA。

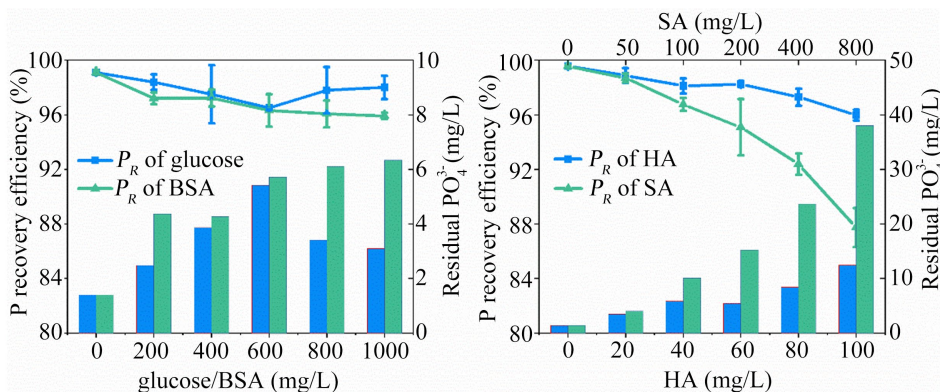


Figure 1. Effects of organic substance type and concentration on phosphorus recovery efficiency
图 1. 有机物类型和浓度对磷回收率的影响

在磷回收过程中, 溶液中的有机物可能会随着结晶及沉淀过程转移到固相中, 从而对蓝铁矿结晶的纯度产生影响。图 2 展示了结晶前后 O_R 的变化及有机物的残留情况。对于不同的葡萄糖梯度, O_R 均小于 10.0%, 说明蓝铁矿结晶后, 葡萄糖仍主要分布于液相, 基本未参与 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 之间的反应, 也未被沉淀物吸附。与葡萄糖相比, BSA 或 HA 的 O_R 变化趋势则大不相同。BSA 浓度从 200 mg/L 增加到 1000 mg/L, O_R 从 96.8% 下降至 87.7%。HA 在不同浓度下的 O_R 均保持在 95% 以上。这表明只有少量的 BSA 或 HA 保留在液相中, 大部分因吸附或共沉淀作用已转移至固相。低浓度和高浓度 SA 对 O_R 的影响也有所不同。当 SA 浓度低于 200 mg/L 时, 大部分 SA 被固定在沉淀物中。而当 SA 浓度为 800 mg/L 时, 约 30.0% 的 SA 在结晶后仍留在上清液中, 使离心后的合成污水在外观上仍保持粘稠。在存在 BSA、HA 和 SA 的情况下, 较大的 O_R (>70.0%) 表明大部分有机物已转移到固相, 这会影响结晶产品的纯度。

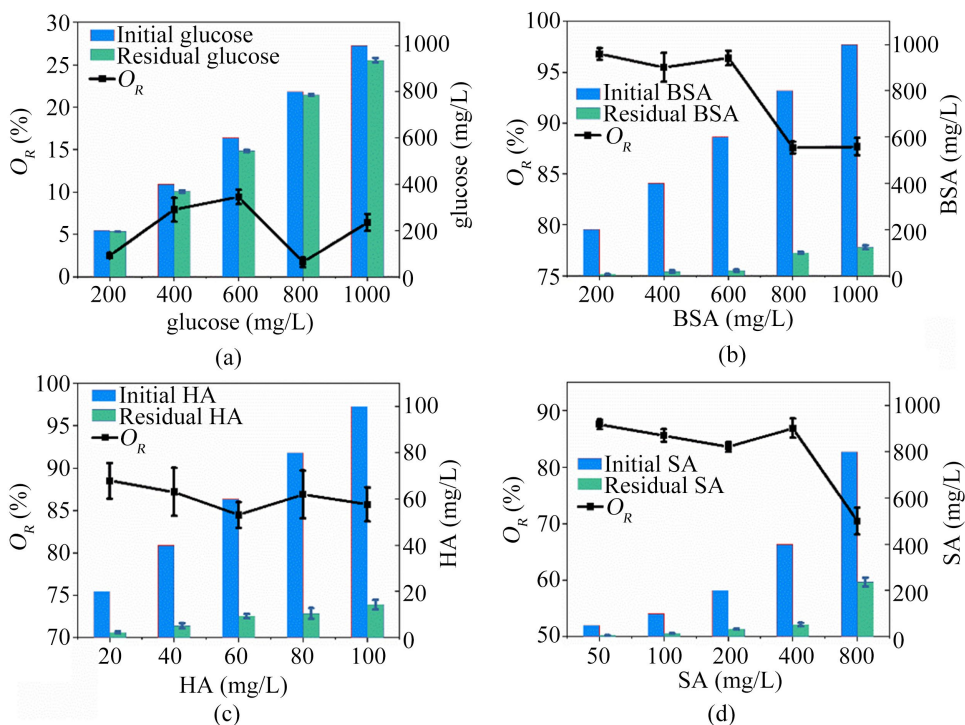


Figure 2. Partitioning of organic compounds during crystallization
图 2. 结晶过程有机物的迁移

3.2. 有机物对结晶产物的影响

图 3 展示了不同有机物浓度下结晶产物的 XRD 图谱。对照组中产物在 11.05° 、 13.05° 、 18.05° 、 27.85° 、 30.06° 和 33.02° 处显示出明显的特征峰, 与蓝铁矿晶体的标准图谱(PDF#79-1928)一致, 证明了产物中结晶为蓝铁矿晶体。在葡萄糖、BSA、HA 和低浓度 SA 存在的情况下, 收获的沉淀物峰的位置没有明显变化。这表明添加葡萄糖、BSA、HA 和低浓度 SA 后, 回收产物的类型未发生变化。然而, 当添加的 SA 浓度达到 800 mg/L 时, 30.06° 处衍射峰强度的增加表明晶体在(201)方向上具有较长的尺寸[11], 推测在高浓度的 SA 促使产物的晶体形态发生了明显变化。

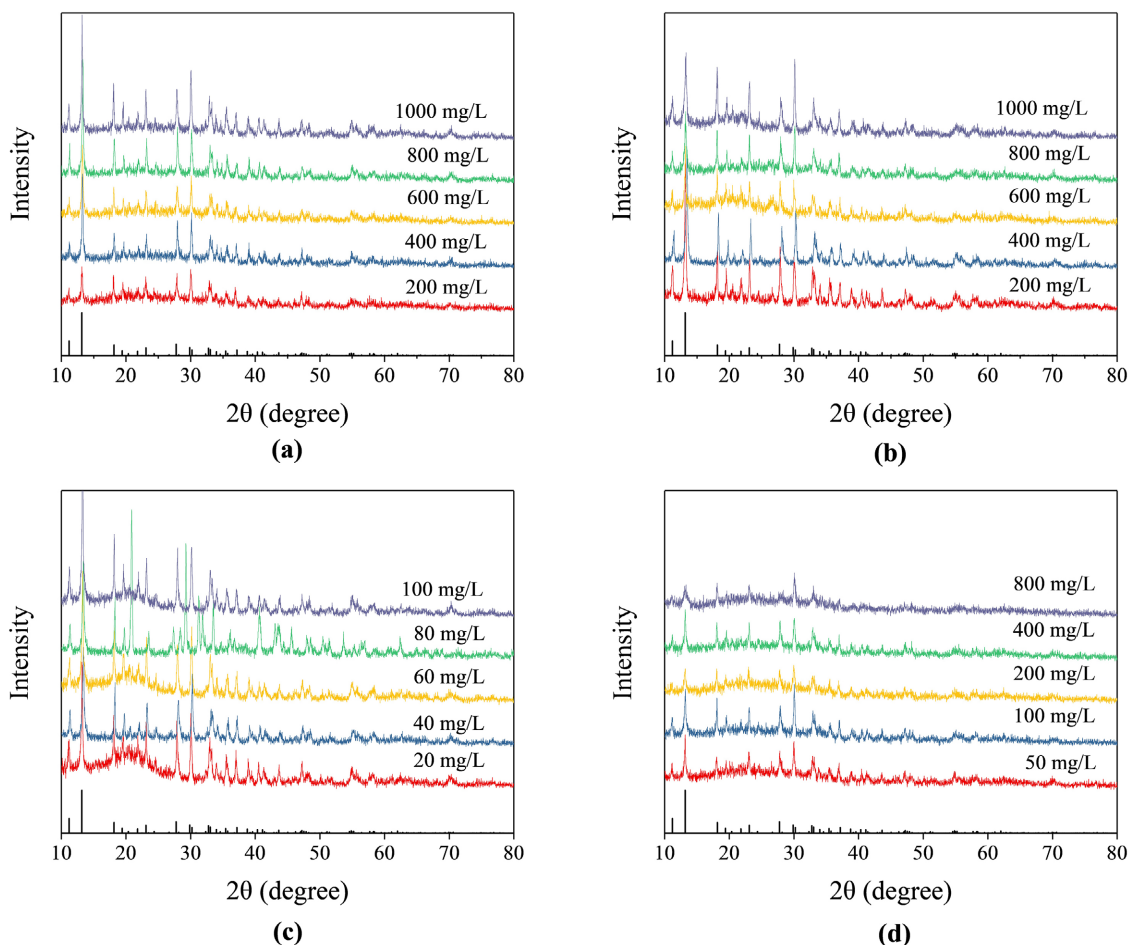


Figure 3. XRD patterns of the phosphorus crystallization products: (a) glucose; (b) BSA; (c) HA; (d) SA

图 3. 磷结晶产物的 XRD 图谱: (a) 葡萄糖; (b) BSA; (c) HA; (d) SA

不同有机物浓度下蓝铁矿晶体的 SEM 图像进一步证实了这一结论(图 4)。在对照组中, 晶体呈现为由大量片状微晶聚集而成的花状结构, 这与晶核多向生长机制相符[19]。在添加葡萄糖或 HA 的体系中, 晶体形貌未发生显著变化, 这表明葡萄糖和 HA 并未掺入晶格内部, 而仅吸附于晶体表面。然而, 随着 BSA 浓度的增加, 晶体形貌发生了显著改变, 从独立的片状晶体逐渐转变为多层片状堆叠结构。BSA 分子可能渗透至晶体生长界面甚至晶格缺陷处, 在结晶过程中起到了架桥连接作用。值得注意的是, 在高浓度 SA 干扰下, 产物演变为多层无序堆积物, 丧失了清晰的晶体边界。这些微观形貌的演变规律与 XRD 的分析结果一致。

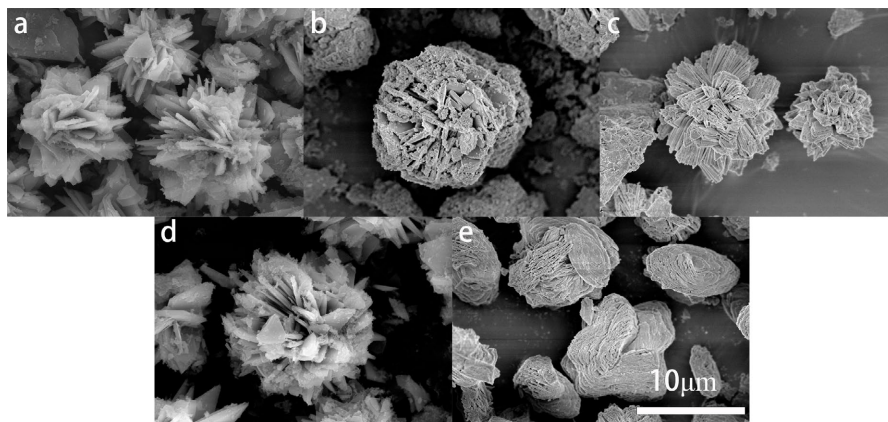


Figure 4. SEM images of the phosphorus crystallization products: (a) control; (b) 1000 mg/L glucose; (c) 1000 mg/L BSA; (d) 100 mg/L HA; (e) 800 mg/L SA

图 4. 磷结晶产物的 SEM 图: (a) 对照组; (b) 1000 mg/L 葡萄糖; (c) 1000 mg/L BSA; (d) 100 mg/L HA; (e) 800 mg/L SA

根据聚集生长理论, 结晶的生长通常包括均相和非均相两种类型, 具体取决于反应溶液的 SI。当 $SI < 0$ 时, 溶液为非饱和态, 有利于结晶的溶解; 当 $SI > 0$ 时, 溶液处于过饱和态, 有利于结晶的形成[19]。在溶解和形成之间存在一个亚稳态区, 当 SI 处于这一区域时, 主要为小晶体生长的非均相结晶过程。当 SI 高于亚稳区时, 主要为小晶体聚集的均相结晶过程。蓝铁矿结晶的亚稳态区域为 0~11 [10], 而本研究中初始 SI 为 12.4, 所以结晶过程主要为蓝铁矿小晶体的聚集。

3.3. 有机物对蓝铁矿结晶影响的机理探究

综合以上结果, 图 5 阐明了不同有机物存在下蓝铁矿结晶的反应机理与路径。在蓝铁矿结晶过程中, SI 是主要的驱动力。有机物能与溶液中的 Fe^{2+} 或 PO_4^{3-} 结合来降低溶液的过饱和度。同时, 其强吸附作用能竞争性占据晶体表面的活性位点, 进而抑制晶体的生长速率。 Fe^{2+} 能够与 SA 中丰富的羧基和羟基结合形成稳定的复合物, 而且 Fe^{2+} 对 HA 具有很强的络合能力[20]。 Fe^{2+} 也可与 BSA 结合, 但与 BSA 结合 Fe^{2+} 未丧失活性, 仍可与 PO_4^{3-} 进行结晶反应。而且大分子 BSA 可以作为架桥模板, 改变结晶的形貌。

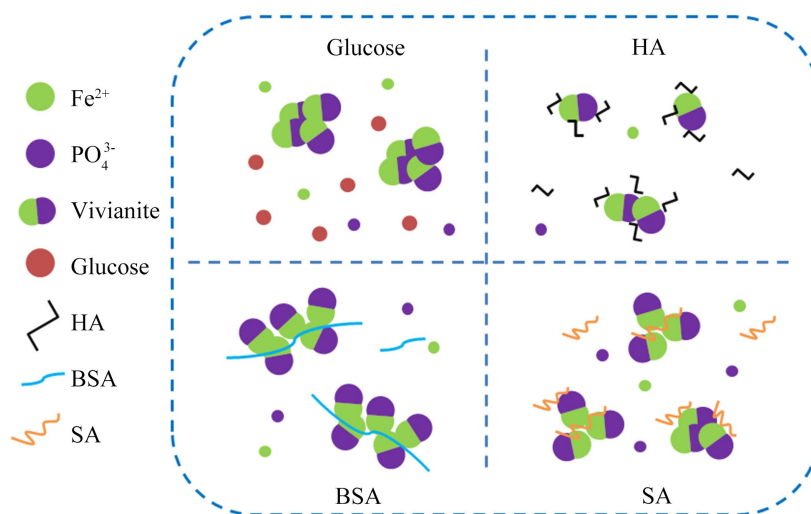


Figure 5. Schematic diagram of vivianite crystallization pathways in the presence of different organic compounds

图 5. 不同有机物存在下蓝铁矿结晶路径示意图

根据前面的机理推测, 选取了酸性和碱性两种污泥发酵上清液进行了验证实验, 其中酸性组(图 6(a))中蛋白质类和多糖类含量较低, 分别为 250.22 mg/L 和 110.50 mg/L, 碱性组(图 6(b))中蛋白质类和多糖类含量较高, 分别为 518.15 mg/L 和 316.23 mg/L, 结晶后产物形貌如图 6 所示。由于蛋白质类和多糖类含量较低, 酸性组产物为接近于球形单层板状聚合物晶体, 晶体表面还有少量非晶态物质。这可能是由于发酵液中腐殖酸类物质与其他金属离子的共沉淀。而碱性组晶体由单层板状聚合物转变为多层, 与添加 SA 后的产物形貌类似, 说明通过机理预测与实际污水污泥磷回收结晶的情况相符。

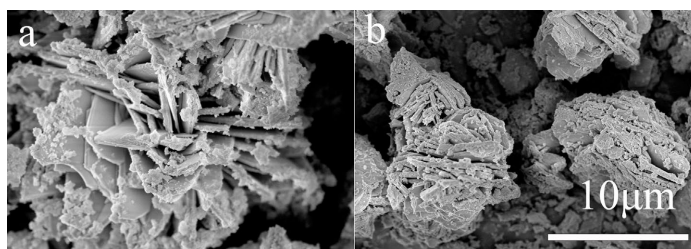


Figure 6. SEM images of the phosphorus crystallization products from fermentation supernatant
图 6. 污泥发酵上清液磷结晶产物的 SEM 图

4. 结论

本研究选取四种模型有机物, 系统评估了它们对污水中蓝铁矿结晶过程的影响。结果表明: 葡萄糖对磷的回收效率及蓝铁矿的晶体形貌均无显著影响; BSA 主要改变了蓝铁矿的微观形貌; HA 显著降低了磷的回收率; 而高浓度的 SA 不仅降低了磷的回收效率, 还显著改变了蓝铁矿的晶体形态。机理研究表明, 有机物通过官能团与 Fe^{2+} 发生络合作用, 降低了游离铁离子的活性, 从而导致磷回收效率下降。此外, 有机物在蓝铁矿晶体表面的吸附抑制了晶体生长, 导致颗粒尺寸减小; 而部分有机物渗入晶体内部, 提供了异相成核位点, 进而调控了蓝铁矿的最终形貌。

基金项目

科研项目立项号: 山东省青年基金 ZR2022QE254。

参考文献

- [1] Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., *et al.* (2015) Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **45**, 336-384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
- [2] 丁燕燕, 于鸿宇, 戴晓虎. 污泥中的磷及回收技术研究进展[J]. 中国给水排水, 2022, 38(16): 29-34.
- [3] 王超, 刘清伟, 职音, 等. 中国市政污泥中磷的含量与形态分布[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1922-1930.
- [4] Wu, Y., Luo, J., Zhang, Q., Aleem, M., Fang, F., Xue, Z., *et al.* (2019) Potentials and Challenges of Phosphorus Recovery as Vivianite from Wastewater: A Review. *Chemosphere*, **226**, 246-258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.138>
- [5] Cheng, X., Chen, B., Cui, Y., Sun, D. and Wang, X. (2015) Iron(III) Reduction-Induced Phosphate Precipitation during Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. *Separation and Purification Technology*, **143**, 6-11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.002>
- [6] Wilfert, P., Dugulan, A.I., Goubitz, K., Korving, L., Witkamp, G.J. and Van Loosdrecht, M.C.M. (2018) Vivianite as the Main Phosphate Mineral in Digested Sewage Sludge and Its Role for Phosphate Recovery. *Water Research*, **144**, 312-321. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.020>
- [7] Wang, Y., Xiao, Q., Zhong, H., Zheng, X. and Wei, Y. (2016) Effect of Organic Matter on Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Subjected to Microwave Hybrid Pretreatment. *Journal of Environmental Sciences*, **39**, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.10.008>

- [8] 郝晓地, 周健, 王崇臣. 探究污泥厌氧先消化系统中蓝铁矿生成的干扰因子[J]. 中国给水排水, 2018, 34(23): 1-7.
- [9] Wang, S., An, J., Wan, Y., Du, Q., Wang, X., Cheng, X., *et al.* (2018) Phosphorus Competition in Bioinduced Vivianite Recovery from Wastewater. *Environmental Science & Technology*, **52**, 13863-13870. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03022>
- [10] Liu, J., Cheng, X., Qi, X., Li, N., Tian, J., Qiu, B., *et al.* (2018) Recovery of Phosphate from Aqueous Solutions via Vivianite Crystallization: Thermodynamics and Influence of pH. *Chemical Engineering Journal*, **349**, 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.064>
- [11] Zhang, C., Hu, D., Yang, R. and Liu, Z. (2020) Effect of Sodium Alginate on Phosphorus Recovery by Vivianite Precipitation. *Journal of Environmental Sciences*, **93**, 164-169. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.007>
- [12] He, X., Xi, B., Zhang, Z., Gao, R., Tan, W. and Cui, D. (2014) Insight into the Evolution, Redox, and Metal Binding Properties of Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Wastes Using Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *Chemosphere*, **117**, 701-707. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.060>
- [13] Yuan, R., Shen, Y., Zhu, N., Yin, C., Yuan, H. and Dai, X. (2019) Pretreatment-promoted Sludge Fermentation Liquor Improves Biological Nitrogen Removal: Molecular Insight into the Role of Dissolved Organic Matter. *Bioresource Technology*, **293**, Article 122082. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122082>
- [14] Lin, Y.M., Sharma, P.K. and van Loosdrecht, M.C.M. (2013) The Chemical and Mechanical Differences between Alginate-Like Exopolysaccharides Isolated from Aerobic Flocculent Sludge and Aerobic Granular Sludge. *Water Research*, **47**, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.017>
- [15] Yang, X., Du, M., Lee, D., Wan, C., Zheng, L. and Wan, F. (2012) Improved Volatile Fatty Acids Production from Proteins of Sewage Sludge with Anthraquinone-2,6-Disulfonate (AQDS) under Anaerobic Condition. *Bioresource Technology*, **103**, 494-497. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.021>
- [16] Wei, L., Hong, T., Cui, K., Chen, T., Zhou, Y., Zhao, Y., *et al.* (2019) Probing the Effect of Humic Acid on the Nucleation and Growth Kinetics of Struvite by Constant Composition Technique. *Chemical Engineering Journal*, **378**, Article 122130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122130>
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] Liu, Y., Chen, Y., Huang, X. and Wu, G. (2017) Biomimetic Synthesis of Calcium Carbonate with Different Morphologies and Polymorphs in the Presence of Bovine Serum Albumin and Soluble Starch. *Materials Science and Engineering: C*, **79**, 457-464. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.085>
- [19] Wang, F., Richards, V.N., Shields, S.P. and Buhro, W.E. (2014) Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chemistry of Materials*, **26**, 5-21. <https://doi.org/10.1021/cm402139r>
- [20] Park, S. and Yoon, T. (2009) Effects of Iron Species and Inert Minerals on Coagulation and Direct Filtration for Humic Acid Removal. *Desalination*, **239**, 146-158. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.015>