

磷酸铵镁沉淀法资源化协同处理 提钒和高镁脱硫废水

周素莹^{1,2,3,4}, 高 辉², 孙晓辉¹, 陈湘生¹, 董梦格^{3,4*}, 薛向欣^{3,4}

(1. 深圳大学土木与交通工程学院, 广东 深圳 518060; 2. 中兰环保科技股份有限公司, 广东 深圳 518060; 3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 4. 辽宁省冶金资源循环利用科学重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 钒生产企业在钠化提钒和烟气脱硫过程中会产生大量含有高浓度氨氮、六价铬、盐的“三高”型复杂提钒废水与富镁脱硫废水, 给资源回收和环境保护带来严峻挑战。传统分质处理模式存在占地面积大、运维成本高等问题。研究提出一种基于磷酸铵镁沉淀的协同处理策略, 将其作为前处理, 提钒废水提供氮源, 富镁脱硫废水提供镁源。结果表明, 反应过程中调节 pH 至 9.5, $n(\text{Mg}):n(\text{N})=1.8$, $n(\text{P}):n(\text{N})=1.5$, 反应 15 min, 氨氮和镁的回收率分别高达 97.72% 和 86.62%, 沉淀物主要由不含铬的磷酸铵镁(73.24%)和磷酸钾钠镁(23.75%)组成, 实现氮、镁资源协同回收。此外, 该策略可减少 22%~60% 化学药剂用量, 显著降低占地面积, 减轻后续高盐废水的处理负荷, 为钒厂废水资源化利用提供了新思路。

关键词: 磷酸铵镁; 高浓度氨氮废水; 脱硫废水; 提钒废水; 资源回收

中图分类号: X756

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)01-0112-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.01.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Resource recovery from vanadium-extracted wastewater and high-magnesium desulfurization wastewater via synergistic magnesium ammonium phosphate precipitation

ZHOU Suying^{1,2,3,4}, GAO Hui², SUN Xiaohui¹, CHEN Xiangsheng¹,
DONG Mengge^{3,4*}, XUE Xiangxin^{3,4}

(1. College of Civil and Transportation Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 2. GAD Environmental Technology Co., Ltd., Shenzhen 518067, Guangdong, China; 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 4. Liaoning Key Laboratory of Recycling Science for Metallurgical Resources, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Vanadium production generates significant quantities of “triple-high” complex vanadium-extracted wastewater (high in ammonia-nitrogen, hexavalent chromium, and salt) from sodic roasting vanadium extraction, alongside magnesium-rich desulfurization effluent from flue gas desulfurization. These effluents pose significant resource and environmental challenges. Traditional separate treatment methods for these wastewater face challenges of large land occupation and high maintenance costs. This

收稿日期: 2025-11-06; 修回日期: 2025-12-08; 接受日期: 2025-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50704012); 辽宁省博士启动基金资助项目(20061017)。

作者简介: 周素莹, 1991 年出生, 女, 河南周口人, 博士, 长期从事冶金废水资源化研究工作, E-mail: zhousuying.best@163.com; *通信作者: 董梦格, 1992 年出生, 男, 湖北潜江人, 博士, 副研究员, 冶金资源循环利用, E-mail: mg_dong@163.com。

study proposes a struvite-driven co-treatment strategy aimed at the preliminary treatment process, where vanadium-extracted wastewater serves as the nitrogen source and desulfurization wastewater provides magnesium for struvite precipitation. Under optimal conditions ($\text{pH} = 9.5$, $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.8$, $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1.5$, reaction time = 15 min) with in-progress precipitation pH adjustment mode. The process enabled recovery of NH_4^+-N (97.72%) and Mg^{2+} (86.62%), and precipitated Cr-free struvite (73.24%) and hazenite (23.75%), highlighting its dual-resource recycling capability. Additionally, the process reduced chemical usage by 22%-60% and minimized land occupation, thereby reducing the treatment load of subsequent high-salt wastewater. This research provides a new and efficient strategy for the resource utilization of wastewater generated by vanadium plants.

Key words: magnesium ammonium phosphate; high ammonia-nitrogen wastewater; desulphurization wastewater; vanadium-extracted wastewater; resource recovery

0 引言

钒是一种重要的战略资源,因其优异的物理化学性质而广泛应用于钢铁冶金、航空航天、储能电池等领域^[1-2]。我国钒资源储量丰富,主要赋存于钒钛磁铁矿中^[3]。钒生产企业在钠化提钒过程中会产生大量含高浓度氨氮、六价铬、盐的“三高”型复杂提钒废水^[4],同时烟气脱硫系统产生大量富镁脱硫废水^[5]。这些废水不仅对环境构成潜在威胁,也造成了严重的资源浪费。

目前,国内钒生产企业对提钒废水和脱硫废水采取完全分质处理的方式。提钒废水处理通常采用“重金属解毒→蒸馏/汽提+蒸发结晶”工艺回收铵盐和钠盐,能耗高、成本大^[6];脱硫废水则通过“化学软化→分离→浓缩→蒸发结晶”实现零排放^[7]。值得注意的是,两类废水在末端均采用多效蒸发技术回收盐分,这为协同处理提供了可能性。若能在前处理阶段实现协同处理,将显著降低运营成本和占地面积。

在“双碳”目标和资源循环利用战略背景下,工业废水已从传统的“污染物”转变为“营养物质、能源和水资源”(NEWs)的重要来源^[8]。磷酸铵镁(MAP, Magnesium Ammonium Phosphate)沉淀法可安全高效去除废水氨氮,同时生成的 MAP 结晶是一种极具商业价值的缓释肥料^[9-10],被列为国际上“影响未来的 100 项重大创新”之一^[11]。通过调控 pH 及磷源、镁源和氮源,以化学纯试剂、富含氮磷的实际废水(如尿液、养殖废水、海水、卤水、工业废水等)及含镁的固废为原料,反应得到 MAP^[12]。MAP 技术应用于离子型稀土矿山开采水^[13]和制药废水^[14]均可实现约 90% 的氨氮回收率,投资回报率可达 94.28%。通过额外添加纯化学试剂 MgCl_2 、

MgCO_3 、 MgSO_4 或 MgO 等固体无机镁化合物^[15-16],使用 MAP 技术直接从提钒废水中回收的磷酸铵镁中 Cr(VI) 含量仅为 0.014%,远低于 0.05% 的标准限值^[17],但存在成本高、固态镁源混合效果差等问题。近年来,低成本液态镁源,如海水、盐卤等在水产养殖废水和生活污水的 MAP 氨氮回收中表现良好^[18-19]。但对于内陆企业,运输大量的海水性价比很低,钒厂内部产生的脱硫废水含有高浓度镁离子,作为镁源更加经济易得。虽然有研究将脱硫废水转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用于 MAP 合成^[20],但直接利用脱硫废水制备磷酸铵镁尚未见报道。

基于上述分析,研究提出将磷酸铵镁沉淀模块作为前处理,协同资源化提钒废水与脱硫废水。通过系统优化 pH 值(及其调节方式)、镁氮物质的量比 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 、磷氮物质的量比 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 及反应时间等关键参数,成功制备出高品质磷酸铵镁晶体,实现提钒废水中氨氮和脱硫废水中镁的高效回收。

1 试验材料和试验方法

1.1 提钒废水与脱硫废水

研究使用的提钒废水和脱硫废水均取自河北省某钒生产企业,储存于 4 °C 环境中,使用前经 0.45 μm 滤膜过滤,其主要成分指标如表 1 和表 2 所示。试验所用的模拟脱硫废水是参照表 2 中该企业脱硫废水的化学成分,使用硫酸镁、氯化镁、氯化钙、氯化钾、氯化钠等分析纯的化学药剂与蒸馏水配制得到。所有试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

磷酸铵镁沉淀试验在烧杯中进行。首先,向 100 mL 烧杯中加入 25 mL 提钒废水,溶解一定量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为磷源,然后加入一定量的模拟脱硫废水,使用磁力搅拌器充分搅拌。反应完成

后,采用砂芯过滤装置(0.45 μm 滤膜)进行固液分离。收集上清液用于后续分析,滤饼用蒸馏水充分洗涤以去除残留的可溶性镁离子和磷酸根离子。将固体物质转移至蒸发皿中,室温干燥 24 h 后,使用精度为 0.000 1 g 的电子天平称重。测定上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cr(VI) 的浓度,对部分干燥研磨后的沉淀产物进行表征。在获得最优参数后,使用实际脱硫废水进行验证试验。

表 1 提钒废水主要参数

Table 1 Key parameters of vanadium-extracted wastewater

Parameter	Average value (mg/L, except pH)
pH	2.46
Cr(VI)	1 500
N	2 850
Si	3.92
V	29.9
P	<0.01
Ca	47

表 2 富镁脱硫废水主要参数

Table 2 Key parameters of high-magnesium desulfurization wastewater

Parameter	Average value (mg/L, except pH)
pH	7.50
Mg^{2+}	34 820
Ca^{2+}	480
K^+	9 370
Na^+	1 560
Cl^-	18 920
SO_4^{2-}	130 170

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Mg^{2+} 的回收率(Re , %)按式(1)计算,回收产物的磷酸铵镁纯度按式(2)计算。

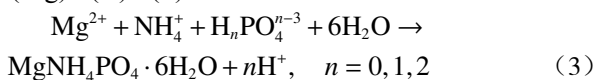
$$Re(\%) = [m_0 - m_1] / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{纯度}(\%) = n_N \times M_{\text{MAP}} / m_p \quad (2)$$

式中: m_1 为滤液中元素质量(g), m_0 为废水中元素初始质量(g)。 n_N 为回收产物中氨氮的物质的量(mol), M_{MAP} 为磷酸铵镁的摩尔质量(g/mol), m_p 为沉淀的质量(g)。

1.3 反应条件与化学反应方程式

磷酸铵镁形成的基本化学反应式见式(3)^[21]。研究采用单因素试验评估各参数对协同资源回收的影响。除非另有说明,沉淀试验固定以下条件: $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1:1:1$ 、反应时间 10 min。



1.4 表征与分析方法

采用火焰原子吸收光谱法(TAS-990,北京普析通用仪器有限公司)测定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cr(VI) 浓度;采用纳氏试剂分光光度法配合紫外-可见分光光度计(UV-2550,日本岛津)测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度;采用 pH 计(PHS-3E,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定溶液 pH 值。使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010, 日本)和 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS D8, 德国)分析样品的物相和微观结构。所得图谱通过与国际衍射数据中心(ICDD)的标准粉末衍射文件进行比对来鉴定物相, (00-015-0762 用于磷酸铵镁, 01-080-3642 用于磷酸钾钠镁, 00-007-0239 用于氢氧化镁)。所有分析测定均进行三次重复,结果以平均值和误差棒表示。

2 结果与讨论

2.1 磷酸铵镁沉淀法资源化协同处理提钒和脱硫废水

2.1.1 pH 值及其调节方式的影响

当 pH 超过 10.0 时 Mg(OH)_2 比磷酸铵镁更稳定且更易生成;当 pH 低于 7.5 时,仅形成少量沉淀^[22]。pH 值及其调节方式(PP 模式—反应前调节 pH 值和 IP 模式—反应过程中调节 pH 值)对上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cr(VI) 浓度和沉淀质量的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随 pH 值升高,上清液中氨氮浓度逐渐降低,PP 模式回收氨氮的效果较差。PP 模式下上清液中 Ca^{2+} 浓度低于 IP 模式。当 pH 超过 9.0 时, Mg^{2+} 浓度随 pH 升高而降低。PP 模式获得的 Cr(VI) 浓度更低,IP 模式获得的沉淀质量较少。

上述现象表明, pH 升高,液相中 OH^- 浓度增加,有利于磷酸铵镁生成反应,上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度相应降低。pH 值高于 10 会促进氨氮挥发,根据亨利定律,游离 NH_3 浓度较高时更易进入气相^[23]。 Ca^{2+} 在低 pH 时以络合物或沉淀形式存在。当 pH 从 5.0 升至 6.0 时, Ca^{2+} 首先与磷酸根沉淀^[24]。当 pH 升至 10.0 时,溶液中 Mg^{2+} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和磷酸根主要通过磷酸铵镁沉淀去除^[25]。与 PP 模式相比,在 IP 模式下,反应过程中滴加 NaOH 溶液瞬时中和生成的 H^+ 离子有助于维持 pH,沉淀完成度更高。

因此,沉淀过程中将 pH 维持在约 9.5 能最大限度减少沉淀中 Ca^{2+} 含量,使更多 Cr(VI) 保留在

溶液中, 并优化 Mg^{2+} 利用率以生成更多磷酸铵镁沉淀。

2.1.2 镁氮物质的量比的影响

脱硫废水的添加量直接影响参与磷酸铵镁沉淀

反应的 Mg^{2+} 浓度, 为获得合适的镁氮物质的量比, 反应过程中保持溶液 pH 为 9.5, $n(Mg):n(N)$ 的变化对上清液中 NH_4^+-N 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $Cr(VI)$ 浓度和沉淀质量的影响见图 2, 沉淀物 XRD 分析见图 3。

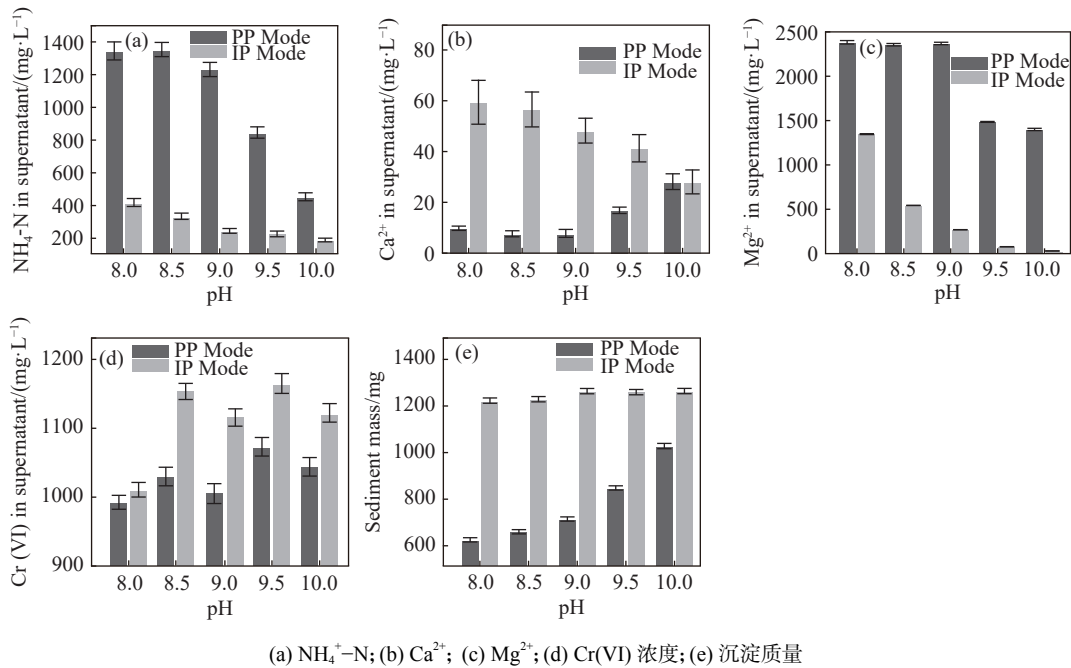


图 1 pH 值及其调节方式对 NH_4^+-N 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $Cr(VI)$ 浓度以及沉淀质量的影响

Fig. 1 Effects of pH and its adjustment mode on the concentrations of NH_4^+-N , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $Cr(VI)$, and sediment mass

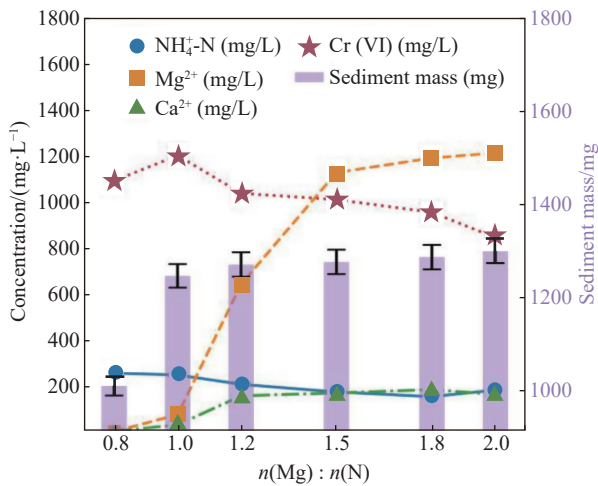


图 2 $n(Mg):n(N)$ 对 NH_4^+-N 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $Cr(VI)$ 浓度以及沉淀质量的影响

Fig. 2 Effects of $n(Mg):n(N)$ on the concentrations of NH_4^+-N , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $Cr(VI)$, and sediment mass

从图 2 中可以看出, 随着 $n(Mg):n(N)$ 增加, 上清液中 NH_4^+-N 浓度在 0.8~1.8 范围内先降低, 在 $n(Mg):n(N)=1.8$ 处出现转折点。上清液中 Mg^{2+} 浓度随 $n(Mg):n(N)$ 增加而快速上升后逐渐稳定。相反, 上清液中 $Cr(VI)$ 浓度随 $n(Mg):n(N)$ 增加而

稳步降低, 当 $n(Mg):n(N)$ 为 1:1 时, $Cr(VI)$ 浓度为 1 201 mg/L, 当 $n(Mg):n(N)$ 达到 2 时降至 848 mg/L。此外, Ca^{2+} 浓度和沉淀质量均呈上升趋势。

上清液中 Mg^{2+} 浓度不仅与残余量有关, 还与溶液体积变化有关。在碱性条件下, 体系中的钙镁离子可能生成磷酸镁盐、磷酸钙盐和 $Mg(OH)_2$ 沉淀^[26]。磷酸钾镁 ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$)、磷酸钠镁 ($NaMgPO_4 \cdot 7H_2O$) 和磷酸钾钠镁 ($KNaMg(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$) 均属于磷酸铵镁族矿物。磷酸钾钠镁是首个含有两种结构不同的一价阳离子 (K^+ 和 Na^+) 的磷酸铵镁类化合物^[27]。磷酸钾钠镁与磷酸铵镁和磷酸钾镁一样, 也适合作为肥料。作为磷源使用时, 磷酸钾钠镁的磷释放速率介于传统水溶性商业磷肥和磷酸铵镁之间^[28]。在 K^+ 浓度高、 Na^+ 浓度相对较低的环境中, 磷酸钾镁的形成在热力学上更有利。相反, 在高 Na^+ 条件下优先形成磷酸钠镁。当 K^+ 和 Na^+ 均处于高浓度且其他条件最优时, 可能析出磷酸钾钠镁^[29]。

XRD 物相分析表明沉淀产物中未检出结晶性磷酸钙盐或磷酸镁杂质相, 这主要归因于废水中

Ca²⁺含量较低,导致磷酸根与Mg²⁺、NH₄⁺结合生成磷酸铵镁成为其主要消耗途径。当n(Mg):n(N)为2.0时,上清液中残余Mg²⁺浓度高达1 211 mg/L,在2θ值为38.017°和18.587°处出现氢氧化镁的特征峰,过量的镁以Mg(OH)₂的形式进入沉淀,降低了沉淀物纯度。基于成本效益考量,适当增加Mg²⁺浓度可改善氨氮回收,综合分析确定最优n(Mg):n(N)为1.8。

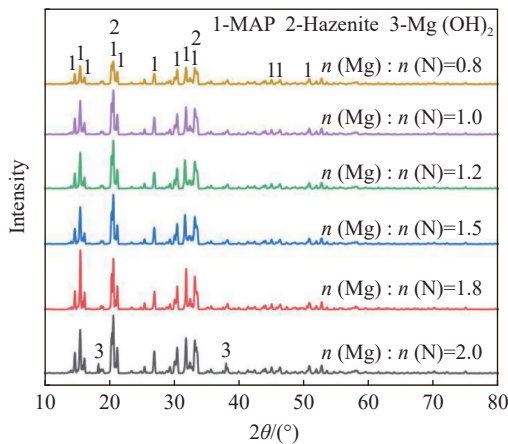


图3 不同n(Mg):n(N)下得到沉淀物的XRD图谱对比
Fig. 3 XRD patterns of precipitates obtained at different n(Mg):n(N)

2.1.3 磷氮摩尔比的影响

溶液中磷的含量对磷酸铵镁反应进程起着关键作用。为建立合适的n(P):n(N),控制n(Mg):n(N)为1.8,n(P):n(N)变化对上清液中NH₄⁺-N、Ca²⁺、Mg²⁺、Cr(VI)浓度和沉淀质量的影响如图4所示,所得沉淀物的XRD分析见图5。

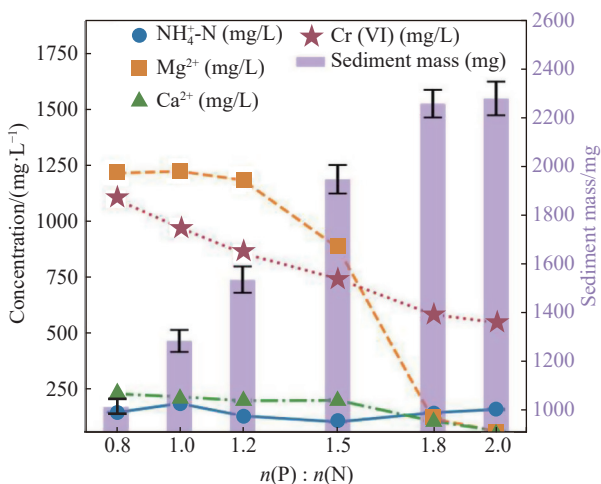


图4 n(P):n(N)对NH₄⁺-N、Ca²⁺、Mg²⁺、Cr(VI)浓度以及沉淀质量的影响
Fig. 4 Effects of n(P):n(N) on the concentrations of NH₄⁺-N, Ca²⁺, Mg²⁺, Cr(VI), and sediment mass

当n(P):n(N)为1:1时,上清液中NH₄⁺-N浓度达到最大值162.81 mg/L。然而,当n(P):n(N)增至1.5时,浓度降至最小值79.73 mg/L。Mg²⁺浓度随n(P):n(N)增加而降低。Ca²⁺浓度随n(P):n(N)增加而降低,当n(P):n(N)在1.2~1.5时相对稳定。Cr(VI)浓度随n(P):n(N)增加从高点1 083.96 mg/L降至527.62 mg/L,沉淀质量从1 017 mg增至2 273.4 mg。

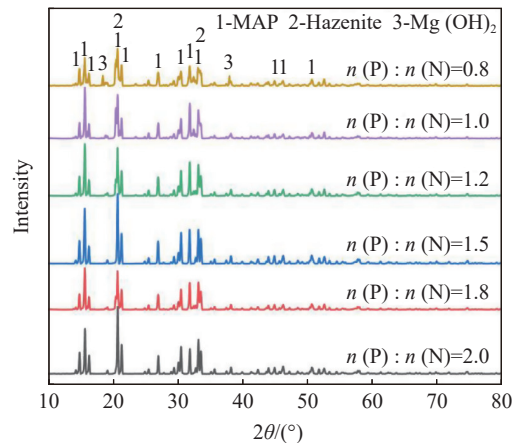


图5 不同n(P):n(N)下得到沉淀物的XRD图谱对比
Fig. 5 XRD patterns of precipitates obtained at different n(P):n(N)

产生此现象的原因是当n(P):n(N)比值较低时,磷酸铵镁沉淀反应不完全。相反,当n(P):n(N)比值超过1.5时,钙、钠和钾等阳离子与磷酸铵镁存在结晶竞争^[30]。如果溶液中Mg²⁺离子充足,磷的量成为限制因素。图5可以看出增加磷浓度有助于减少上清液中Mg²⁺的残余量,表明部分Mg²⁺已转化为磷酸铵镁沉淀,其余部分形成磷酸镁钾沉淀。Cr(VI)主要通过物理吸附附着在磷酸铵镁表面^[9],使沉淀质量增多,还导致上清液中六价铬浓度逐渐降低^[31]。当n(P):n(N)超过最优阈值时,一价阳离子替代铵根离子形成磷酸镁钾沉淀,磷酸铵镁的转化率降低,上清液中NH₄⁺-N浓度升高。因此,综合考虑确定最优n(P):n(N)值为1.5。

2.1.4 反应时间的影响

沉淀反应时间对沉淀物形成有显著影响。为确定合适的沉淀反应时间,保持溶液pH为9.5,n(Mg):n(N)为1.8,n(P):n(N)为1.5,反应时间变化对上清液中NH₄⁺-N、Ca²⁺、Mg²⁺、Cr(VI)浓度和沉淀质量的影响如图6所示。

由图6可知,随着反应时间延长,上清液中NH₄⁺-N浓度先降低后升高,Ca²⁺和Mg²⁺浓度先升

高后降低, Cr(VI) 浓度随反应时间延长呈不规则波动。沉淀质量随反应时间呈现先降低再略微升高的趋势。这一观察结果表明, 磷酸铵镁沉淀反应发生迅速。随着反应时间延长, 磷酸铵镁晶体颗粒增大^[32]。然而, 过长的反应时间会对结晶过程产生负面影响, 导致晶体破坏和性能下降^[33]。在模拟脱硫废水中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子与磷酸根离子结合会导致磷酸钙和磷酸钾钠镁沉淀生成。在某些情况下, 镁可能形成氢氧化镁沉淀, 这导致随着反应时间增加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度显著降低。

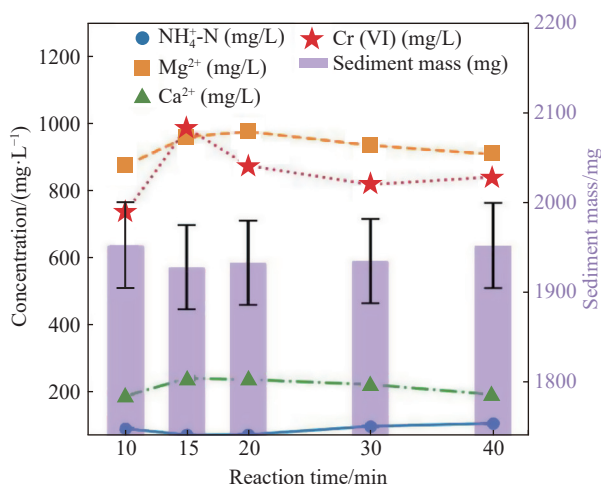


图 6 反应时间对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、Cr(VI) 浓度以及沉淀质量的影响

Fig. 6 Effects of reaction time on the concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr(VI), and sediment mass

在沉淀过程中, Cr(VI) 可被包裹在沉淀颗粒中。随着反应时间延长, 沉淀物的类型和大小发生变化, 这可能是由于物理吸附而间接影响上清液中六价铬的浓度^[9]。此外, 过长的反应时间会对沉降性能产生不利影响, 导致磷酸铵镁沉淀效率降低和能耗增加^[32]。因此, 确定最优沉淀反应时间为 15 min。

综上所述, 通过磷酸铵镁沉淀法协同回收提钒废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和脱硫废水中 Mg^{2+} 的最优条件确定为: $\text{pH}=9.5$, $n(\text{Mg}):n(\text{N})=1.8$, $n(\text{P}):n(\text{N})=1.5$, 反应时间 15 min, 采用 IP 模式。此时, 上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 Mg^{2+} 、Cr(VI) 和 Ca^{2+} 质量浓度分别为 61.22 mg/L、951.97 mg/L、978.3 mg/L 和 230.07 mg/L, 沉淀质量为 1 920.6 mg。

2.2 实际脱硫废水验证试验

在上述回收合成脱硫废水中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和实际

提钒废水中 Mg^{2+} 的最优条件下, 使用实际脱硫废水进行了验证试验。测定上清液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 Mg^{2+} 、Cr(VI) 和 Ca^{2+} 质量浓度分别为 51.65、935.36、973.5 mg/L 和 113.20 mg/L, 沉淀质量为 1 947.8 mg。根据式 (1) 计算, Mg^{2+} 回收率为 86.62%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 回收率为 97.72%, 表明通过磷酸铵镁沉淀实现了提钒废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和脱硫废水中 Mg^{2+} 的有效协同回收。

2.3 沉淀物物相分析

为确认最优条件下实际脱硫废水协同资源化提钒废水回收产物的物相, 对洗涤处理后获得的沉淀物进行风干以供进一步分析。使用 HighScore 软件进行 Rietveld 精修定量物相分析, 结果如图 7 所示。分析表明, 沉淀物由 73.24% (质量分数) 的磷酸铵镁和 26.75% (质量分数) 的磷酸钾钠镁组成。这表明, 通过磷酸铵镁和磷酸钾钠镁的形成实现了脱硫废水和提钒废水中 N 和 Mg 的回收。

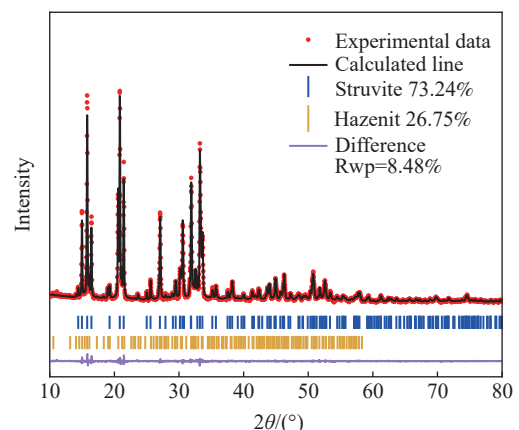


图 7 回收产物的 XRD 精修结果

Fig. 7 XRD refinement results of the recovered products

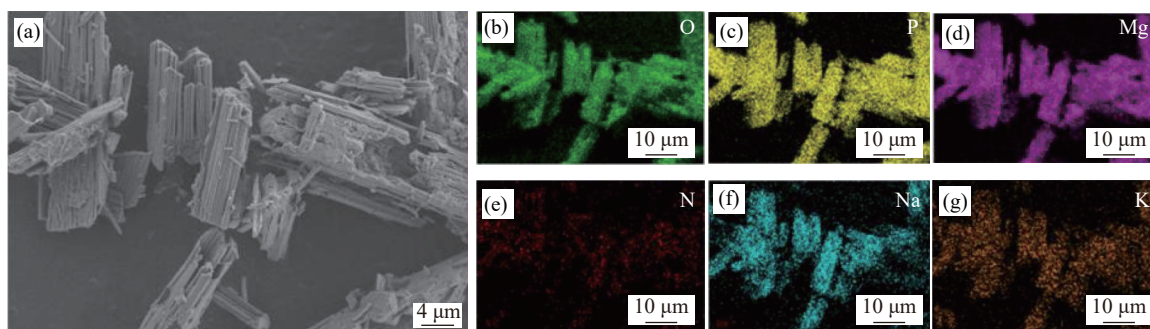
2.4 沉淀物形貌与元素分布

如图 8(a) 所示, 沉淀物呈柱状形貌, 表面分布着相对均匀的条状孔隙。EDS 分析 (图 8(b) ~ (g)) 显示, 主要元素分布均匀, 以 O、P 和 Mg 为主, 还有微量 Na 和 K。值得注意的是, N 含量可忽略不计, 这是因为扫描电镜测量 N 元素时, 其特征 X 射线波长易被吸收, 检测到的强度仅供参考^[30]。未检测到 Cr 元素, 是因为沉淀物的多孔结构和大比表面积促进 Cr(VI) 通过物理吸附附着在沉淀物表面^[9]。尽管 Ca^{2+} 会显著导致沉淀物向磷酸钙转化, 但在磷酸铵镁中也未检测到钙元素, 表明在 Ca/Mg 摩尔比相对较低的条件下, 该混合体系对钙掺入具有强抑制作用^[30]。

2.5 磷酸铵镁结晶法协同回收氨氮和镁的原料成本分析

研究表明,磷酸铵镁结晶法可通过设立磷酸铵镁模块在同一废水处理系统中有效协同处理提钒废水和脱硫废水。镁源成本占总生产成本的70%^[33],在该阶段使用镁源试剂(组合A-D)与脱硫废水(组合E)合成磷酸铵镁的成本是最重要的经济考量。

上述5种组合均使用单价58元/kg的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为磷源,在 $n(\text{Mg}):n(\text{N})=1.8$ 和 $n(\text{P}):n(\text{N})=1.5$ 的条件下,推算合成1kg磷酸铵镁所需的原料成本,结果如表3所示。可以看出,采用E模式的磷酸铵镁模块可降低原料成本22%以上,因此,富镁脱硫废水是一种理想且廉价的镁源,可显著节约成本。



(a) SEM; (b)~(g) EDS

图8 回收产物的SEM和EDS图

Fig. 8 SEM and EDS images of the obtained products

表3 几种常见组合的原料成本比较

Table 3 Comparison of raw material costs for several common combinations

Combination	Mg source	Unit price of Mg source (CNY/kg)	Input cost (CNY/kg MAP)	Cost saving/%
A	MgO	180	176.36	22
B	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62	205.01	33
C	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	670	346.69	60
D	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	46	225.82	39
E	High-magnesium desulfurization wastewater	0	137.53	

Note: Prices were obtained from www.reagent.com and reflect quotations for 500 g bottles of chemical pure (CP) grade, as of January 2025.

2.6 混合废水离子组成变化及后续处理策略

将提钒废水与脱硫废水按试验优化条件混合后,混合废水经前端中和过程(pH调至9.5)和15 min沉淀反应。固液分离后,上清液进入脱硫废水系统的后续处理阶段。此阶段上清液含有高浓度 K^+ 、 Na^+ 、 CrO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} ,以及微量 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 。进入蒸发阶段,采用逐步结晶或膜分离技术分离不同盐类,产出铬酸钾(K_2CrO_4)、铬酸钠(Na_2CrO_4)、硫酸钾(K_2SO_4)、硫酸钠(Na_2SO_4)和少量磷酸镁($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)。该策略实现了高纯度盐产品的定向回收,同时实现了有毒Cr(VI)的解毒,从而协调了资源循环和环境风险缓解的双重目标。

3 结论

研究提出了一种提钒废水和富镁脱硫废水协同回收方法,通过集成磷酸铵镁模块作为前处理工艺回收氨氮和镁。

1) 通过优化关键参数(pH=9.5, $n(\text{Mg}):n(\text{N})=1.8$, $n(\text{P}):n(\text{N})=1.5$, 反应时间15 min, 反应过程中调节pH),该工艺实现了 NH_4^+-N (97.72%)和 Mg^{2+} (86.62%)的高回收率,同时产生不含Cr(VI)的磷酸铵镁(73.24%)和磷酸钾钠镁(23.75%)。

2) 通过实际废水验证了其实际适用性。化学药剂使用量能减少22%~60%,加上占地面积和运营成本的最小化,不仅彰显了该解决方案的

经济可行性, 还简化了盐分和水资源的综合回收。 决方案, 在推进资源导向型废水管理的同时, 减少了
3) 该方法为钒厂提供了可持续、经济高效的解 环境影响、能源消耗和运营成本。

参考文献

- [1] CHASTEEN N D. The biochemistry of vanadium[M]. 1983. Springer Berlin Heidelberg.
- [2] CARPENTIER W, SANDRA K, DE SMET I, *et al.* Microbial reduction and precipitation of vanadium by *Shewanella oneidensis*[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2003, 69(6): 3636-3639.
- [3] XING F, FU Q, XING F, *et al.* Bismuth single atoms regulated graphite felt electrode boosting high power density vanadium flow batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146: 26024-26033.
- [4] PENG H. A literature review on leaching and recovery of vanadium[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7: 103313.
- [5] ZHANG X, LIU F, XUE X, *et al.* Effects of microwave and conventional blank roasting on oxidation behavior, microstructure and surface morphology of vanadium slag with high chromium content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 686: 356-365.
- [6] DONG M, XUE X, YANG H, *et al.* A novel comprehensive utilization of vanadium slag: As gamma ray shielding material[J]. Journal of Hazardous materials, 2016, 318: 751-757.
- [7] LIN H, LIN Y, WANG D, *et al.* Ammonium removal from digested effluent of swine wastewater by using solid residue from magnesium-hydroxide flue gas desulfurization process[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 58: 148-154.
- [8] WANG Y, ZHAN L, LUO Q, *et al.* Investigation on the rotary atomization evaporation of high-salinity desulfurization wastewater: Performance and products insights[J]. J Environ Manage, 2024, 371: 123044.
- [9] ZHOU S, DONG M, DING X, *et al.* Application of RSM to optimize the recovery of ammonia nitrogen from high chromium effluent produced in vanadium industry using struvite precipitation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9.
- [10] MAGHFIROH M, PARK N, CHANG H, *et al.* Ammonium removal and recovery from greywater using the combination of ion exchange and air stripping: The utilization of NaOH for the regeneration of natural zeolites[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 52.
- [11] P W, K C, SCHMOCH U. 100 radical innovation breakthroughs for the future[M]. Luxembourg: European Commission, 2019.
- [12] ZHOU S, DONG M, DING X, *et al.* A near-zero-waste approach using simple physical-chemical methods recovery high concentrations of ammonia nitrogen, heavy metal, and sodium salts from hazardous vanadium-extracted solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316.
- [13] WU K, YU J, WANG J, *et al.* Recycle of residual ammonium from weathered crust elution-deposited rare earth tailings via an efficient combined method of elution, struvite precipitation and on-line adsorption[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 68: 106567.
- [14] SHUKLA A, PRAKASH O, BISWAS R, *et al.* Design and preliminary techno-economic assessment of a pilot scale pharmaceutical wastewater treatment system for ammonia removal and recovery of fertilizer[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 321: 115898.
- [15] LI L, LI H, HUANG H, *et al.* Novel high-purity struvite crystallization method for phosphate recovery from simulated swine wastewater using activated talcum[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 452.
- [16] TAO W, FATTAH K P, HUCHZERMEIER M P. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances[J]. J Environ Manage, 2016, 169: 46-57.
- [17] GB 38400-2019[S]. Limitation requirements of toxic and harmful substance in fertilizers. Standards Press of China, Beijing, 2019.
(GB 38400-2019[S]. 《肥料中有毒有害物质的限量要求》. 北京: 中国标准出版社, 2019.)
- [18] QUINTANA M, COLMENAREJO M F, BARRERA J U S, *et al.* Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as struvite from wastewater treatment liquors[J]. Journal of agricultural and food

- chemistry, 2004, 52: 294-299.
- [19] AGUADO D, BARAT R, BOUZAS A, *et al.* P-recovery in a pilot-scale struvite crystallisation reactor for source separated urine systems using seawater and magnesium chloride as magnesium sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 88-96.
- [20] LIU Y, SHI P, JIANG M. Hydrothermal recovery and reuse of oxidated by-products in magnesium flue gas desulfurization: Experimental studies and molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10.
- [21] LI S, ZENG W, XU H, *et al.* Performance investigation of struvite high-efficiency precipitation from wastewater using silicon-doped magnesium oxide[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27: 15463-15474.
- [22] WU H, VANEECKHAUTE C. Nutrient recovery from wastewater: A review on the integrated physicochemical technologies of ammonia stripping, adsorption and struvite precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433.
- [23] KORCHEF A, SAIDOU H, BEN AMOR M. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2011, 186: 602-613.
- [24] SHU J C, LIU R L, LIU Z H, *et al.* Simultaneous removal of ammonia and manganese from electrolytic metal manganese residue leachate using phosphate salt[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 135: 468-475.
- [25] ZHOU S, DING X, XUE X X, *et al.* Optimization of MAP process for recovery high concentration ammonia nitrogen of vanadium-extraction wastewater with response surface methodology[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2021, 42(6): 789-794.
(周素莹, 丁学勇, 薛向欣, 等. 磷酸铵镁结晶法高效回收提钒废水中的高浓度氨氮[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2021, 42(6): 789-794.)
- [26] MOULESSEHOUL A, HARRACHE D, GALLART-MATEU D, *et al.* Phosphorus removal and recovery from water and wastewater by the struvite crystallization[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 320.
- [27] LU X, ZHONG R, LIU Y, *et al.* The incorporation of Pb²⁺ during struvite precipitation: Quantitative, morphological and structural analysis[J]. *J Environ Manage*, 2020, 276: 111359.
- [28] WATSON C, CLEMENS J, WICHERN F. Hazenite: a new secondary phosphorus, potassium and magnesium fertiliser[J]. *Plant, Soil and Environment*, 2020, 66: 1-6.
- [29] LAPINKANGAS S, RAUTIO L, KAUPPINEN T, *et al.* Precipitation of potassium as hazenite from washing water of spent alkaline batteries[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 12.
- [30] PERWITASARI D S, MURYANTO S, JAMARI J, *et al.* Crystallization of struvite in the presence of calcium ions: Change in reaction rate, morphology and chemical composition[J]. *Cogent Engineering*, 2022, 9.
- [31] HOVELMANN J, STAWSKI T M, BESSELINK R, *et al.* A template-free and low temperature method for the synthesis of mesoporous magnesium phosphate with uniform pore structure and high surface area[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 6939-6951.
- [32] ZHOU S, XIE Y, GAO H, *et al.* Ammonia nitrogen removal and MAP crystal morphology affected by reaction conditions in high-concentration wastewater[J]. *Sustainability*, 2025, 17: 8550.
- [33] BARBOSA S G, PEIXOTO L, MEULMAN B, *et al.* A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 146-153.