

磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的实验研究

宋永会, 钱锋, 向连城

(中国环境科学研究院城市水环境研究室, 北京 100012)

摘要:以模拟猪场废水为处理对象, 进行了磷酸钙沉淀除磷小试实验, 考察了 pH 值、不同初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 、 CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 以及 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 共存对磷酸钙沉淀反应的影响; 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对沉淀产物进行了表征。结果表明, 在溶液 $\text{pH} = 8.0$ 和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 3.33$ 时, 延长反应时间至 360 min 后, P 的去除率可达 92.2%。较高的 pH 值和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 有利于磷酸钙沉淀反应, 但当 $\text{pH} \geq 10$, 初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) \geq 3.33$ 时, 这 2 个因子对提高磷去除率的贡献不明显。当 $\text{pH} = 9.0$ 时, CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 单独存在对磷酸钙沉淀反应的影响很小, 磷去除率均在 94.1% 左右; CO_3^{2-} 通过与 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 降低羟基磷酸钙 (HAP) 沉淀产物的纯度; Mg^{2+} 的存在使沉淀产物转化为无定形的磷酸钙 (ACP), 对热处理后的沉淀产物进行 XRD 分析发现, Mg^{2+} 掺入到磷酸钙结构中, $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ 形成改变了沉淀产物的结构。 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 共存时, 控制 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 在一定范围内, 提高溶液 $\text{pH} \geq 9.0$, CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 的相互作用有利于磷酸钙沉淀反应。

关键词:猪场废水; 磷酸钙; 沉淀反应; 磷去除; 碳酸根; 镁离子

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-4679-08

Research on Phosphorus Removal from Swine Wastewater by Precipitation of Calcium Phosphate

SONG Yong-hui, QIAN Feng, XIANG Lian-cheng

(Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Using synthetic swine wastewater, bench-scale experiments were carried out to investigate the effects of pH, varied initial $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ molar ratio, carbonate (CO_3^{2-}), magnesium (Mg^{2+}) as well as coexistence of CO_3^{2-} and Mg^{2+} on calcium phosphate (CP) precipitation for phosphorus removal. The composition of the obtained precipitate was analyzed and characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that with pH value of 8.0 and initial $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ of 3.33, through extending the reaction time to 360 min, the removal rate of phosphate could reach 92.2%. Higher pH value and initial $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ were beneficial to calcium phosphate precipitation. However, with $\text{pH} \geq 10.0$ and the initial $n(\text{Ca})/n(\text{P}) \geq 3.33$, these two factors had negligible effects on the improvement of phosphate removal rate. At $\text{pH} = 9.0$, the effects of the separately existing CO_3^{2-} and Mg^{2+} on the precipitation of phosphate was very small, with the phosphate removal rate keeping stable at 94.1%, averagely. The reaction of CO_3^{2-} and Ca^{2+} caused the formation of prior production of calcite (CaCO_3) and reduced the purity of HAP. The coexisting of Mg^{2+} made the precipitate be transformed into amorphous calcium phosphate (ACP); through XRD analysis of the heat treated precipitate, it was found that Mg^{2+} incorporated into the calcium phosphate, forming Mg-substituted whitlockite $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, which changed the structure of the precipitate. When CO_3^{2-} and Mg^{2+} coexisted, the interaction of CO_3^{2-} and Mg^{2+} would be beneficial to calcium phosphate precipitation with controlled CO_3^{2-} and Mg^{2+} concentration and elevated solution pH value (≥ 9.0).

Key words: swine wastewater; calcium phosphate; precipitation reaction; phosphorus removal; carbonate; magnesium

磷(P)是一种重要的矿产资源和化工原料,在其参与环境(包括岩石、土壤和水)、生物、人体循环的过程中,成为环境污染的一种重要成分^[1-2]。同时,磷资源不仅十分有限,而且在自然界中近乎单向流动、难以再生^[3-4]。近年来,在欧洲、日本等地对磷的可持续利用高度重视^[5-6]。从污水和动物粪便中去除和回收磷已成为热门课题^[7-8]。目前,世界上污水中磷的回收总体上仍处于工艺和技术的研究开发阶段,主要工艺为磷酸钙(calcium phosphates, CP)沉淀法和磷酸铵镁(magnesium ammonium phosphate, MAP)结晶法^[9]。磷酸钙沉淀工艺是回收磷的主要工艺,因为磷

酸钙是磷矿石的有效组分,从废水中回收的磷酸钙可以直接用作磷酸盐工业的原料^[10-12]。

许多离子通过在新形成的磷酸钙晶核表面生成复合物干扰晶体成核过程,抑制磷酸钙沉淀反应^[13]。抑制物包括诸如腐殖酸、鞣质物、柠檬酸和醋酸等有机物,也包括广泛存在于含P污水中的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 等无机离子^[14]。 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 单独存在时对磷酸钙

收稿日期:2010-06-18;修订日期:2010-09-21

基金项目:国家自然科学基金项目(50678162, 51078339);“十一五”国家科技支撑计划重大项目(2009BADC2B)

作者简介:宋永会(1967~),男,博士,研究员,主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: songyh@cras. org. cn

沉淀反应的影响研究较多^[15-18],但在不同 pH 值和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 条件下两者共存对磷酸钙沉淀反应的影响研究较少。

猪场废水中磷的含量可高达近百 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,同时含有高浓度溶解态的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 。因此,为了系统了解溶液条件对磷酸钙沉淀工艺的影响以优化工艺,推动猪场废水磷回收的工程实践,本研究利用模拟废水研究磷酸钙沉淀的 2 个控制因素——溶液 pH 值和 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 2 个潜在干扰因素—— CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 及其两者共存对磷酸钙沉淀反应的影响,旨在为从猪场废水等富含 P 的污水和废水中去除和回收营养元素打下工艺基础,为研究 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 浓度对磷酸钙沉淀反应效率以及结晶产物形态的影响提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 储备液的配制

将一定量的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 分别溶于去离子水中,配成 $0.538 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 、 $0.323 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$ 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$ 的储备液。实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

所有实验均在 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的双层恒温沉淀反应器中进行(图 1)。搅拌器转速为 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。除

特殊说明,文中涉及的浓度比值均为摩尔比。

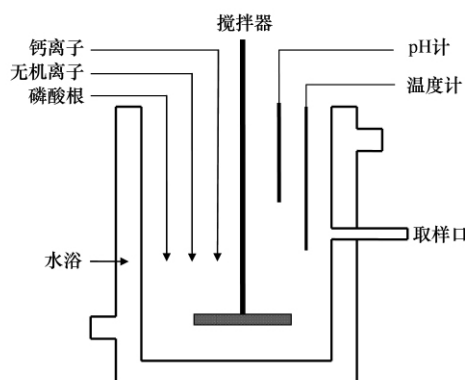


图 1 双层恒温沉淀反应器示意

Fig. 1 Diagram of the double-walled plexiglas precipitation reactor

根据对实际猪场废水成分分析(表 1),实验中固定 P 的初始量浓度(c_p)为 $0.645 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 为 3.33。为防止产生优先的化学沉淀反应,按照一定的次序加入试剂后,加入去离子水稀释至 $2\,000 \text{ mL}$,滴加 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 和 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 调节溶液 pH 值至实验设定值,以快速搅拌作为反应开始的起点。设定反应时间为 6 h,反应过程中不断滴加 NaOH 和 HCl ,使溶液 pH 值维持在设定范围内(± 0.02)。并用塑料薄膜覆盖反应器以防空气中的 CO_2 进入溶液。为考察不同 pH 值条件下的沉淀反应速度,在反应开始后的 5、10、30、60、120、240、360 min 时间点取样,每次取样 5.0 mL 。

表 1 实际猪场废水成分

Table 1 Major components of swine wastewater

样品	pH	P / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	CO_3^{2-} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	NH_4^+ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
新鲜猪场废水	6.74 ~ 7.15	19 ~ 26	76 ~ 111	498 ~ 736	38 ~ 59	2 892 ~ 3 168	132 ~ 156

1.3 沉淀速率常数(k)计算

Nancollas 等^[19]认为,HAP 晶体的生长过程受晶体界面相的限制,该过程可以由晶体生长界面控制方程表述。Brown^[20]建议用公式(1)表述界面控制晶体生长的 HAP 沉淀动力学过程:

$$\frac{dc}{dt} = -k \times (c_t - c_e)^n \quad (1)$$

式中, dc/dt 为沉淀反应速率; k 是沉淀反应速率常数; c_t 为 t 时刻时溶液中磷的浓度; c_e 为反应达到平衡时,磷的平衡浓度; n 为经验常数。由于 HAP 的溶度积常数 $K_{sp} = 4.7 \times 10^{-59} \text{ } \mu\text{e}$ ($10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 远远小于 c_t ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),因此 c_e 可以忽略,方程(1)简

化为:

$$\frac{dc}{dt} = -k \times c_t^n \quad (2)$$

Brown^[20]进一步研究发现,沉淀反应最符合二级方程($n=2$),通过对方程(2)积分,沉淀反应速率常数 k 的计算方程为:

$$k = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c_t} \right) \quad (3)$$

式中, t 为反应时间(min), c_0 为初始 P 浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_t 为 t 时刻溶液中残留 P 浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), k 的单位为 $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

1.4 水样和固体样品预处理

实验中所取水样迅速用 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,

并立即加入 $2.0 \mu\text{L HNO}_3$ 使其 $\text{pH} < 2.0$, 沉淀反应停止, 水样留待分析测定. 反应生成的沉淀物经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤分离后, 室温下自然风干待测.

1.5 分析方法和仪器

水样分析: 按照文献 [21] 进行. 正磷酸盐的测定采用钼锑抗分光光度法; 钙、镁的测定采用火焰原子吸收法 (日本岛津, AA-6800).

沉淀产物形态和成分分析: 利用 XRD (德国 BRUKER 公司, D8 ADANCE) 对得到的系列固体样品进行分析.

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 对磷酸钙沉淀反应的影响

参照实际猪场废水的成分, 实验设定模拟水样中 $c_p = 0.645 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 3.33$, 在 pH 值分别为 8.0、9.0、10.0、11.0 条件下, 磷酸钙沉淀反应过程中 P 浓度的变化情况见图 2. 由图 2 看出, 当 $\text{pH} = 8.0$ 时, 溶液中 P 的去除分为缓慢降低、快速降低和平衡 3 个过程, 这 3 个过程与沉淀反应中晶核形成、晶体生长和晶体成熟过程相一致 [14]. 在反应开始 10 min 后, 溶液中 P 浓度降为 $0.432 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当反应进行到 180 min 时, P 浓度开始快速下降, 在 360 min 时沉淀反应达到平衡, 此时 P 浓度降至 $0.050 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 92.2%. Van Kemenade 等 [12] 对磷酸钙沉淀的动力学研究结果认为, 溶液中剩余 P 浓度的突然降低是由于形成不同于初始产物的新的磷酸钙形态. 当 $\text{pH} = 9.0$ 时, 溶液中剩余 P 浓度在 10 min 内迅速降低, 60 min 后趋于稳定, 在这个阶段, 溶液中 87.1% 的 P 通过磷酸钙沉淀反应去除. 当 $\text{pH} > 9.0$ 时, 溶液中剩余 P

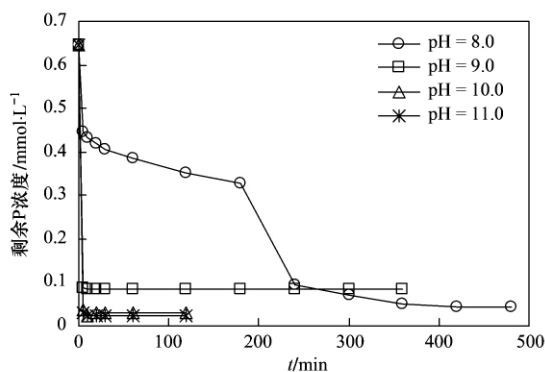


图 2 不同 pH 值下磷浓度随反应时间的变化

Fig. 2 Phosphate concentration with reaction time at different pH values

浓度的变化曲线与 $\text{pH} = 9.0$ 时一致, 但 P 的去除率达到 95.3%, 此后增大 pH 值对提高 P 的去除率贡献不大, P 的去除率仅提高 1.0% 左右. 因此, P 的沉淀速率常数 k 可以通过计算 60 min 内溶液中 P 的去除量获得 [22].

图 3 显示了反应进行到 60 min 时, 不同溶液 pH 值和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 条件下, 溶液中 P 的沉淀量. 可以看出, P 的沉淀量与溶液 pH 值呈正相关, 遵循多项式函数关系. 实验结果与 Song 等 [23] 的理论模拟研究结果一致. 因此, 溶液 pH 值和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 对磷酸钙沉淀反应的影响是其内在热力学驱动力的外在表现形式. 在从废水中回收磷酸盐的工程实践中, 调节溶液 pH 值和提高初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 是控制磷酸钙沉淀反应的有效手段.

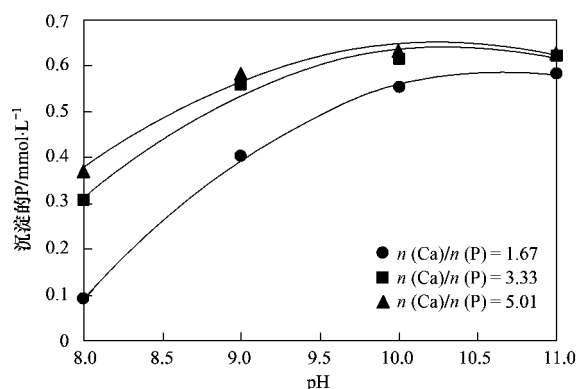


图 3 不同初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 、不同 pH 值条件下磷的沉淀量

Fig. 3 Precipitated P with respect to solution pH value at different $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ molar ratios

2.2 CO_3^{2-} 对磷酸钙沉淀反应的影响

实验设定 $c_p = 0.645 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 3.33$, 对 CO_3^{2-} 浓度为: 2.5、5.0、10.0 和 $15.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水样, 分别在 $\text{pH} = 9.0$ 的条件下进行磷酸钙沉淀反应, 反应结束后溶液中的剩余 P 浓度见图 4. 可以看出, 在反应的前 10 min, 溶液中的

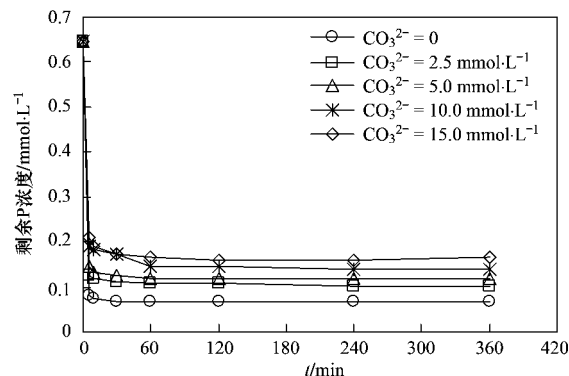


图 4 不同 CO_3^{2-} 浓度对磷去除的影响

Fig. 4 Effects of the CO_3^{2-} concentration on phosphate removal

P 浓度均迅速降低,然后缓慢减小,60 min 后趋于平衡.随着 CO_3^{2-} 浓度的增加,P 的去除率降低 9.0% 同时,沉淀速率常数 k 由 $129.4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 降低至 $74.9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ (表 2).

表 2 剩余离子浓度和沉淀速率常数 $k^{1)}$
Table 2 Final solution concentrations and precipitation rate constant k

干扰离子	干扰离子初始浓度 /mmol·L ⁻¹	剩余 P 浓度 /mmol·L ⁻¹	剩余 Ca ²⁺ 浓度 /mmol·L ⁻¹	剩余 CO ₃ ²⁻ 浓度 /mmol·L ⁻¹	剩余 Mg ²⁺ 浓度 /mmol·L ⁻¹	k /L·(mol·min) ⁻¹
未投加 CO ₃ ²⁻ 和 Mg ²⁺		0.069	1.286	—	—	216.8
	2.5	0.101	0.808	—	—	129.4
	5.0	0.120	0.793	—	—	112.7
	10.0	0.140	0.879	—	—	88.3
	15.0	0.165	0.777	—	—	74.9
单独投加 CO ₃ ²⁻	2.5	0.082	1.422	—	2.223	163.5
	5.0	0.100	1.471	—	4.387	139.3
	10.0	0.127	1.533	—	9.129	105.7
	15.0	0.172	1.504	—	13.82	61.3
单独投加 Mg ²⁺	2.5	0.088	1.336	—	2.383	150.6
	5.0	0.107	1.451	—	4.808	112.7
	10.0	0.133	1.449	—	9.682	79.0
	15.0	0.127	1.522	—	14.341	67.6
同时投加相同浓度 CO ₃ ²⁻ 和 Mg ²⁺	2.5	0.088	1.336	—	2.383	150.6
	5.0	0.107	1.451	—	4.808	112.7
	10.0	0.133	1.449	—	9.682	79.0

1) pH=9.0;温度为(20±0.5)℃

XRD 分析显示(图 5),当溶液中不存在 CO_3^{2-} 与 Mg^{2+} 时 2θ 为 25.8° 、 28.3° 、 31.9° 和 34.0° 处出现较明显的衍射峰,与 HAP 标准谱图对照,证实沉淀产物为 HAP.但沉淀产物的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.56$ (表 3),低于 HAP 的理论值 1.67. Simpson^[24] 研究认为,Na 和 K 对 Ca 的替换导致晶体的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 低于 HAP 晶体的理论计量比 1.67. 对该 HAP 粉末进行热处理后发现 XRD 衍射峰的分辨率提高,特别是在 $2\theta=34^\circ$ 上,因为提高温度加快了 HAP 结晶作用^[25]. 当 CO_3^{2-} 浓度为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,沉淀产物均为 HAP,但 2θ 为 28.3° 和 34.0° 处衍射峰的消失证实 CO_3^{2-} 的存在减少了 HAP 结晶量,并影

响晶体的纯度.对其粉末进行热处理后发现 XRD 标准峰的分辨率提高;在 CO_3^{2-} 浓度为 $15.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $2\theta=25.0^\circ$ 和 35.0° 之间的典型 ACP 宽峰,显示此时的沉淀产物为 ACP.热处理后 ACP 转化为 HAP 晶体,但晶体的纯度降低.随着 CO_3^{2-} 浓度的升高,沉淀产物的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 维持在 2.7 左右,这与 Ferguson 等^[26] 得出的结论一致,即在 pH 为 9.0~11.0 时,有利于碳酸钙的形成. Song 等^[27] 的研究也表明,过高的溶液 pH 值,使 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 在溶液体系中发生共沉淀,降低产物纯度.因此, CO_3^{2-} 浓度的增加使 P 的去除效率和速率降低,并抑制 HAP 的生长,但对磷酸钙沉淀产物结构影响不大.

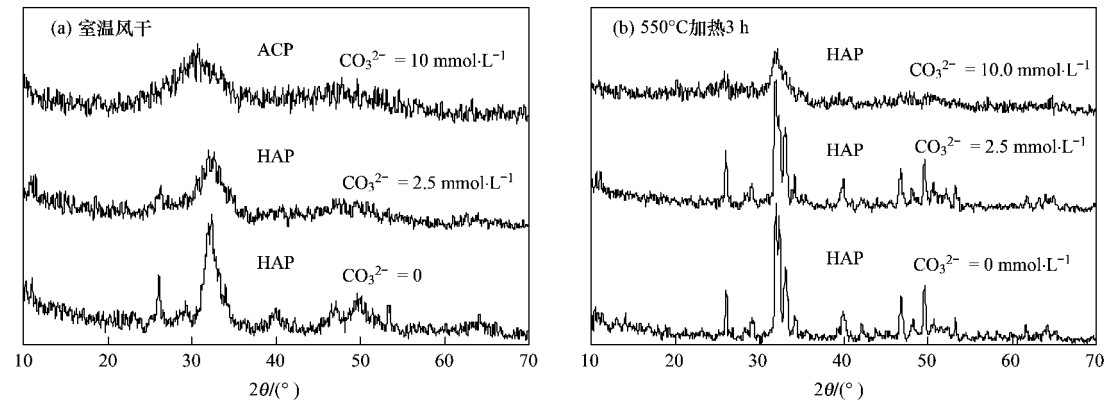


图 5 pH=9.0 时不同 CO_3^{2-} 浓度下沉淀产物室温风干及其 550℃加热 3 h 后的 XRD 谱图
Fig.5 XRD spectra of precipitation product dried at room temperature and heated for 3 hours at 550℃
under different CO_3^{2-} concentrations at pH=9.0

表 3 沉淀产物的组分及 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ ¹⁾

Table 3 Element percentage and $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ molar ratios in precipitated solid determined by chemical analysis

干扰离子	溶液条件			沉淀产物组分			
	pH 值	初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$	干扰离子浓度 $/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	P/%	Ca/%	Mg/%	$n(\text{Ca})/n(\text{P})$
未投加 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+}	9.0	3.33	—	18.1	36.4	—	1.56
			2.5	16.7	53.6	—	2.47
单独投加 CO_3^{2-}	9.0	3.33	5.0	16.4	54.4	—	2.56
			10.0	15.8	50.8	—	2.52
			15.0	15.5	53.9	—	2.71
单独投加 Mg^{2+}	9.0	3.33	2.5	17.7	29.2	6.7	1.28
			5.0	17.1	27.2	14.6	1.23
			10.0	16.4	23.2	20.1	1.11
			15.0	14.9	26.1	28.8	1.35
同时投加相同浓度 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+}	9.0	3.33	2.5	17.1	32.4	2.9	1.46
			5.0	16.7	28.2	4.6	1.30
			10.0	15.5	28.2	7.7	1.41
			15.0	14.9	25.2	16.8	1.31

1) 温度为 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$

2.3 Mg^{2+} 对磷酸钙沉淀反应的影响

实验设定 $c_p = 0.645 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 3.33$, 对 Mg^{2+} 浓度为: 2.5、5.0、10.0 和 15.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟水样, 分别在 $\text{pH} = 9.0$ 的条件下进行磷酸钙沉淀反应, 反应结束后溶液中的剩余 P 浓度见图 6。可以看出, Mg^{2+} 对磷酸钙沉淀反应抑制作用较明显, 随着 Mg^{2+} 浓度增加, P 的去除率降低 13.9%, 沉淀速率常数 k 由 $163.5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{min})^{-1}$ 降低至 $61.3 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

在不同的 Mg^{2+} 浓度下, XRD 图谱(图 7)在 2θ 为 25.0° 和 35.0° 之间的宽峰表明, 沉淀产物均为无定形 ACP, Alvarez 等^[28] 研究认为, Mg^{2+} 通过在溶液中降低磷酸钙沉淀反应速率和保持较高 P 浓度的净效应, 促进 ACP 的形成。自发沉淀实验显示, Mg^{2+} 通过与其化学形态相似但粒径更大的 Ca^{2+} 竞争结

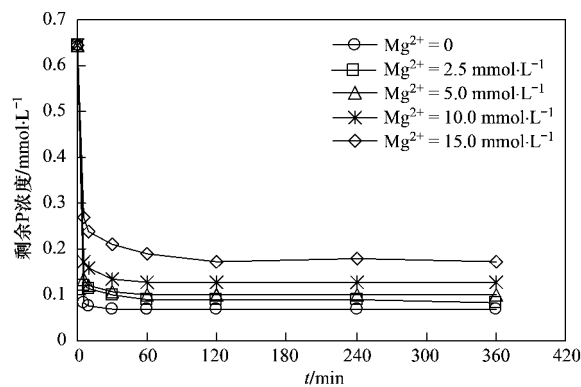


图 6 不同 Mg^{2+} 浓度对磷去除的影响

Fig. 6 Effects of Mg^{2+} concentration on phosphate removal

构位点, 阻碍 HAP 晶体成核及生长过程^[26]。同时 Mg^{2+} 掺入到 HAP 晶体中, 也会导致晶体结构的改

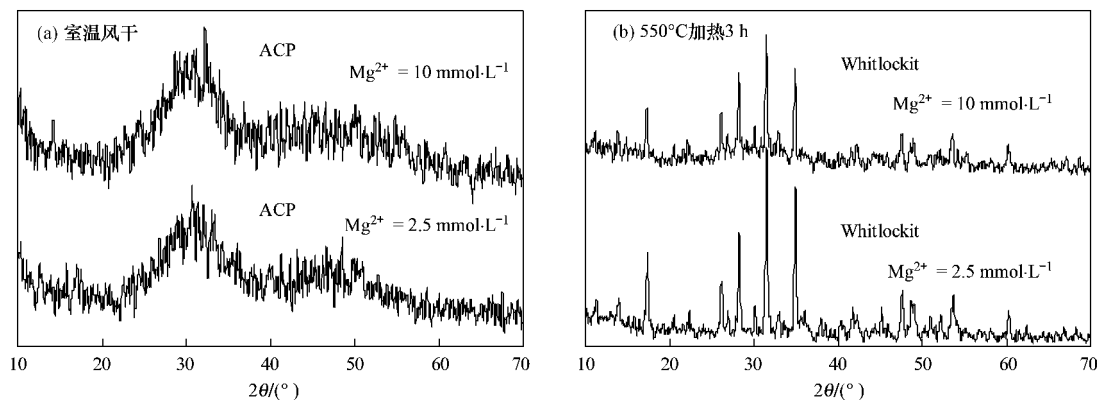


图 7 $\text{pH} = 9.0$ 时不同 Mg^{2+} 浓度下沉淀产物室温风干及其 550°C 加热 3 h 后的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectra of precipitation product dried at room temperature and heated for 3 hours at 550°C under different Mg^{2+} concentrations at $\text{pH} = 9.0$

变, Mg^{2+} 与磷酸钙共沉淀有利于形成 ACP^[24]. 溶液中 Mg^{2+} 浓度的减少 (表 2) 和沉淀产物热处理后 XRD 显示, 沉淀产物由 ACP 转变为白化石, 由此证实 Mg^{2+} 替代部分 Ca^{2+} , 形成了共价化合物 $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, 导致沉淀产物的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 降低至 1.23 左右 (表 3).

2.4 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 共存对磷酸钙沉淀反应的影响

实验设定 $c_p = 0.645 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 3.33$, 对 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 浓度相等且分别为: 2.5、5.0、10.0 和 $15.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下进行磷酸钙沉淀反应, 反应后溶液中剩余 P 浓度见图 8. 由图 8 可见, 随着 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 浓度增加, P 的去除率降低 6.0%, 沉淀速率常数 k 由 $150.6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 降低至 $67.6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$.

CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 共存时, XRD 图谱 (图 9) 显示 2θ 为 25.0° 和 35.0° 之间出现 ACP 典型衍射峰, 证实沉淀产物为 ACP. 热处理后发现, 在 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 浓度相等且为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 沉淀产物由 ACP 转化为 HAP. 没有检测到有 Mg^{2+} 掺入的白化石生成. Harris 等^[29] 研究认为, 溶液中的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 在较高 pH (9.0) 下发生反应, 生成 MgCO_3 饱和溶液, 使得溶液中自由态的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 活性降低. 以两者浓度相等且为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例 (表 4), CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 的离子

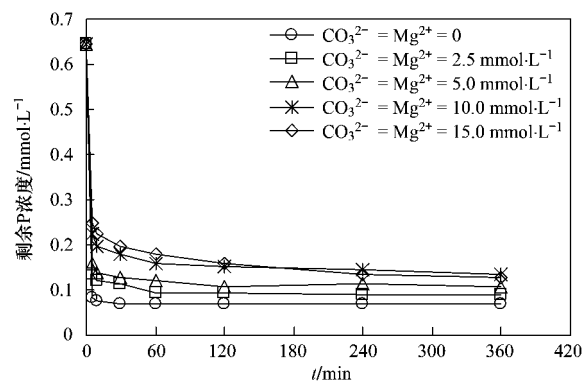


图 8 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 共存对磷酸钙沉淀反应的影响

Fig. 8 Effects of co-existence of CO_3^{2-} and Mg^{2+} on calcium phosphate precipitation

活度分别降低 12.9% 和 8.4%, 同时, 表 3 显示沉淀产物的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 为 1.46 左右, 低于 CO_3^{2-} 单独存在时的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ (2.47), 高于 Mg^{2+} 单独存在时的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ (1.28). 这些都说明, 碳酸盐沉淀和 Mg^{2+} 的替代作用减小. 但当 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 浓度相等且为 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 沉淀产物并没有发生转化, 仍然为 ACP. 此时, 溶液中自由态的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 活度虽然降低, 但初始的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 浓度较高, CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 仍可能会抑制 HAP 的生成和转化.

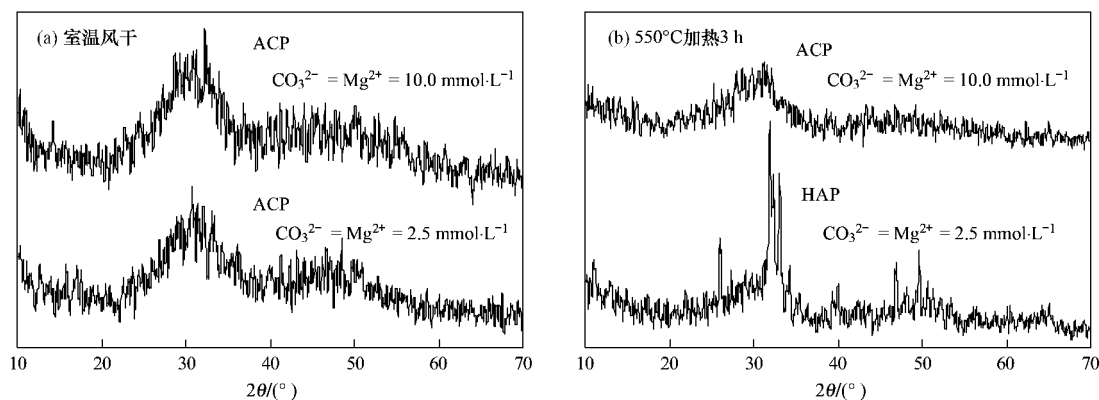


图 9 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 共存时沉淀产物室温风干及其 550°C 加热 3 h 后的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD spectra of precipitation product dried at room temperature and heated for 3 hours at 550°C under co-existence of CO_3^{2-} and Mg^{2+} at pH = 9.0

3 结论

(1) 在溶液 pH = 8.0 和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 3.33$ 时, 延长反应时间至 360 min 后, P 的去除率可达 92.2%.

(2) 较高 pH 值和初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 有利于磷

酸钙盐的沉淀, 但当 $\text{pH} \geq 10$, 初始 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) \geq 3.33$ 时, 对提高 P 的去除率贡献不明显.

(3) pH = 9.0 时, CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 单独存在对磷酸钙沉淀反应的影响很小, P 的去除率均在 94% 左右; 但 CO_3^{2-} 通过与 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 降低 HAP 沉淀产物的纯度; Mg^{2+} 掺入到磷酸钙结构中, 形成 $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$,

表 4 不同溶液条件下离子活度的变化¹⁾
Table 4 Change of ionic activity at different solution conditions

干扰离子	干扰离子初始浓度 /mmol·L ⁻¹	离子活度 /mmol·L ⁻¹		离子活度降低率/%	
		CO ₃ ²⁻	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	Mg ²⁺
单独投加 CO ₃ ²⁻	2.5	0.048	—	—	—
	5.0	0.123	—	—	—
	10.0	0.267	—	—	—
	15.0	0.406	—	—	—
单独投加 Mg ²⁺	2.5	—	1.217	—	—
	5.0	—	2.172	—	—
	10.0	—	3.685	—	—
	15.0	—	4.920	—	—
同时投加相同浓度 CO ₃ ²⁻ 和 Mg ²⁺	2.5	0.042	1.155	12.9	8.4
	5.0	0.104	1.985	15.8	8.6
	10.0	0.212	3.232	20.9	12.3
	15.0	0.307	4.210	24.5	14.4

1) pH=9.0;温度为(20±0.5)℃

改变沉淀产物的结构.

(4) 提高溶液 pH≥9.0 ,控制 CO₃²⁻ 和 Mg²⁺ 在一定范围内 ,CO₃²⁻ 和 Mg²⁺ 的相互作用有利于磷酸钙沉淀反应.

参考文献:

[1] Song Y , Yuan P , Zhen B , *et al.* Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater [J]. *Chemosphere* , 2007 , **69** (2) : 319-324.

[2] Chen X , Hainan K , Wu D , *et al.* Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal[J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2009 , **21** (5) : 575-580.

[3] CEEP. Phosphorus recovery for recycling from sewage and animal manures , Summary of the Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes [M]. The Netherlands: Noordwijkerhout , 2001.

[4] Hosni K , Ben-Moussa S , Chachi A , *et al.* The removal of PO₄³⁻ by calcium hydroxide from synthetic wastewater: optimization of the operation conditions [J]. *Desalination* , 2008 , **223** (1-3) : 337-343.

[5] Massey M S , Ippolito J A , Davis J G , *et al.* Macroscopic and microscopic variation in recovered magnesium phosphate materials: Implications for phosphorus removal processes and product re-use [J]. *Bioresource Technology* , 2010 , **101** (3) : 877-885.

[6] Driver J , Lijmbach D , Steen I. Why recover phosphorus for recycling , and how? [J]. *Environmental Technology* , 1999 , **20** (7) : 651-662.

[7] Stratful I , Scrimshaw M D , Lester J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. *Water Research* , 2001 , **35** (17) : 4191-4199.

[8] Saidou H , Korchef A , Moussa S B , *et al.* Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the

airflow rate and pH[J]. *Chemosphere* , 2009 , **74** (2) : 338-343.

[9] 赵庆良 , 刘志刚 , 李巍 , 等. MAP 结晶法回收和去除尿液中的磷[J]. *环境科学* , 2007 , **28** (10) : 2223-2229.

[10] Song Y , Donnert D , Berg U , *et al.* Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2007 , **19** (5) : 591-595.

[11] Koutsoukos P , Amjad Z , Tomson M B , *et al.* Crystallization of calcium phosphates: a constant composition study[J]. *Journal of the American Chemical Society* , 1980 , **102** (5) : 1553-1557.

[12] Van Kemenadem J J M , De Bruyn P L. A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions [J]. *Colloid and Interface Science* , 1987 , **118** (2) : 564-585.

[13] Valsami-Jones E. Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters [J]. *Mineralogical Magazine* , 2001 , **65** (5) : 611-620.

[14] Grossl P R , Inskeep W P. Precipitation of dicalcium phosphate dehydrate in the presence of organic acids [J]. *Soil Science Society of America Journal* , 1991 , **55** (3) : 670-675.

[15] Van Der Houwen J A M , Valsami-Jones E. The application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorus recovery: The influence of organic ligands [J]. *Environmental Technology* , 2001 , **22** (11) : 1325-1335.

[16] Apfelbaum F , Mayer I , Rey C , *et al.* Magnesium in maturing synthetic apatite: a Fourier transform infrared analysis [J]. *Journal of Crystal Growth* , 1994 , **144** (3-4) : 304-310.

[17] Nelson D G A. The influence of carbonate on the atomic structure and reactivity of hydroxyapatite[J]. *Journal of Dental Research* , 1981 , **60** (3) : 1621-1629.

[18] Salimi M H , Heughebaert J C , Nancollas G H. Crystal growth of calcium phosphates in the presence of magnesium ions [J]. *Langmuir* , 1985 , **1** (1) : 119-122.

[19] Nancollas G H , Mohan M S. The growth of hydroxyapatite crystal[J]. *Archives of Oral Biology*. 1970 , **15** (8) : 731-745.

[20] Brown J L. Calcium phosphate precipitation: effects of common and foreign ions on hydroxyapatite crystal growth [J]. *Soil*

- Science Society of America Journal ,1981 ,**45**(3) : 482-486.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [22] Cao X , Harris W G , Josan M S , *et al.* Inhibition of calcium phosphate precipitation under environmentally-relevant conditions [J]. Science of the Total Environment ,2007 ,**383**(1-3) : 205-215.
- [23] Song Y , Hahn H H , Hoffmann E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: a thermodynamic evaluation[J]. Chemosphere ,2002. **48**(10) : 1029-1034.
- [24] Simpson D R. The nature of alkali carbonate apatites [J]. American Mineralogist ,1964 ,**49**(3-4) :363-376.
- [25] Suchanek W J , Byrappa K , Shuk P , *et al.* Mechanochemical-hydrothermal synthesis of calcium phosphate powders with coupled magnesium and carbonate substitution [J]. Journal of Solid State Chemistry ,2004 ,**17**(3) : 793-799.
- [26] Ferguson J F , McCarty P L. Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation [J]. Environmental Science and Technology ,1971 ,**5**(6) : 534-540.
- [27] Song Y , Hahn H H , Hoffmann E. The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate [J]. Environmental Technology ,2002 ,**23**(2) : 207-215.
- [28] Alvarez R , Evans L A , Milham P J , *et al.* Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate [J]. Geoderma ,2004 ,**118**(3-4) : 245-260.
- [29] Harris W G , Wilkie A C , Cao X. Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater [J]. Bioresource Technology ,2008 ,**99**(8) : 3036-3043.