

诱导结晶反应器回收富磷上清液中磷的研究

李佳凤, 吕锡武, 徐 微, 蒋 彬
(东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘 要: 设计了诱导结晶反应器并进行了回收磷的试验,研究了进水流速、曝气量和晶种投加量对反应器运行的影响。结果表明:结晶反应器内的流态接近完全混合流态,采用底部加药的方式对反应器除磷效果的影响较小;在进水流量为 3~15 L/h 的条件下,适宜的曝气量为 500 L/h,最佳晶种投加量为 62.5 g/L,反应器的除磷率可达 45%以上。

关键词: 磷回收; 诱导结晶; 流态化结晶反应器

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)01-0013-03

Study on Operation Parameters of Fluidized Induced Crystallizer for Phosphorus Recovery

LI Jia-feng, LV Xi-wu, XU Wei, JIANG Bin

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: An induced crystallizer was designed to recover phosphorus from phosphorus-rich supernatant. Operation parameters of the fluidized induced crystallizer such as inlet velocity, aeration rate and seed load were investigated. The results show a mixing flow pattern in the crystallizer, which suggests that injecting precipitant from the bottom of the crystallizer has little effect on phosphorus removal. The suitable experimental conditions are: the influent flow is 3 to 15 L/h, the aeration rate is 500 L/h, and the seed load is 62.5 g/L. As a result, the phosphorus removal rate can reach more than 45%.

Key words: phosphorus recovery; induced crystallization; fluidized crystallizer

随着各国对磷资源可持续利用的高度重视,从污水中回收磷成为当前的研究热点之一^[1]。对于磷酸盐浓度较高的厌氧释磷上清液,可通过流态化诱导结晶的方法从中回收磷,同时起到辅助生物除磷的作用。该技术是利用诱导结晶原理和流化床方法,通过向反应器中投加晶种,使磷酸盐化合物结晶并沉积在晶种表面,具有不产生污泥、结晶产物易于分离且纯度较高等优点,应用前景广阔^[2,3]。

目前已开发的结晶反应器主要有 DHV 结晶反应器、流化床结晶柱和 Kurita 固定床结晶柱等^[4],在

日本、荷兰、南非等地已得到实际应用。但在我国关于流态化诱导结晶法回收磷的研究还较少,尤其在结晶反应器的设计及运行方面鲜有报道,在一定程度上限制了对于诱导结晶过程的深入研究。

笔者设计了流态化诱导结晶磷回收反应器,考察了其运行参数,旨在获得回收磷的较佳运行条件,为诱导结晶磷回收工艺的设计及优化提供参考。

1 材料及方法

1.1 试验装置

结合流体化结晶床(FBC)和 MAP 结晶柱的特

基金项目:江苏省科技厅太湖专项(BS2007114);江苏省科技支撑计划项目(BS2008667);教育部科研重大项目(308010)

点^[5],设计了结构相对简单的流态化诱导结晶磷回收反应器,其结构见图 1。

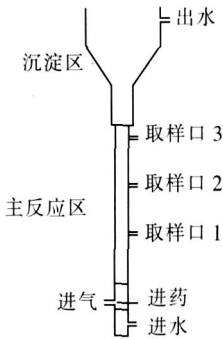


图 1 流态化诱导结晶反应器示意

Fig 1 Schematic diagram of fluidized induced crystallizer

该反应器由主反应区和沉淀区两部分组成,底端设有进水、进药口和曝气装置,于沉淀区顶部一侧出水。主反应区为等断面柱体,由于结晶反应速度快,使得水力停留时间较短(5~30 min)、主反应区的容积较小(1.178 L)。沉淀区的结构类似于沉淀池,较大的直径可降低流速,晶粒沿倾斜面再次进入主反应区进一步除磷,实现固液分离。

1.2 试验方法

采用方解石作为晶种,经酸洗、碱洗、水洗并烘干等预处理后投加至反应器,晶种平均粒径为 0.15 mm,堆积密度为 1.48 g/cm³。晶种的投加可加速晶体生长,在晶种表面形成非均相结晶,同时有利于晶体与水的分离,减少因晶粒微细而造成的流失,提高除磷效率与磷回收率^[6]。

采用 KH₂PO₄、NH₄Cl 配制模拟厌氧富磷上清液,测得 COD 为 60 mg/L, PO₄³⁻ 为 30~50 mg/L, NH₄⁺ 为 30 mg/L。在进水前通过曝气吹脱的方法调节原水的 pH,曝气 2~2.5 h 后 pH 值可达 8.0。污水从反应器的底部进入,利用流体由下往上运动和曝气作用使晶体颗粒流态化,同时向反应器内投加一定浓度的 CaCl₂ 溶液,使进水中的磷酸根离子主要以羟基磷酸钙(HAP)的形式沉积在晶种表面。进水流量与进药流量之比约为 10:1, Ca/P(物质的量之比)为 3:1。试验期间水温保持在 25~30℃。

2 结果与讨论

2.1 混合方式对除磷的影响

加药方式是影响结晶过程的重要环节,考虑一点投药或分段多点投药。首先研究该结晶反应器内原水与药剂的混合方式,若反应器内流态为推流式,

则沿程多点投药可使混合更为充分,有利于结晶过程;若为完全混合流态,则其混合程度不受投药方式的影响,宜采取一点投药的方式,以方便操作。

在晶种投量为 62.5 g/L、曝气量约为 500 L/h、进水磷浓度约为 30 mg/L 的条件下,考察了进水流速分别为 0.04、0.07、0.11、0.17、0.21 cm/s(相应的流量为 3、5、8、12、15 L/h)时沿程磷酸盐浓度的变化。

结果表明,在同一进水流速下磷酸盐浓度沿程变化不大,波动范围为 0.5~0.8 mg/L;在不同进水流速下,反应器内同一位置的磷酸盐浓度也相差不大,变化范围为 1.1~1.5 mg/L。在进水流速分别为 0.04、0.07、0.11、0.17、0.21 cm/s 时,反应器对磷酸盐的平均去除率分别为 45%、48%、49%、46%、45%,出水的磷酸盐浓度稳定。由此可知,主反应区内接近完全混合流态,投药方式并不会影响结晶过程,因而可以采用在反应器底部一点连续投药的方式。

2.2 曝气量对除磷的影响

试验时,空气通过砂头进入结晶反应器,气流产生的湍动和向上的作用力导致结晶颗粒的流化。因此,底部曝气是结晶反应器流态化的主要动力。曝气量的大小直接影响反应器流态、晶粒的运动形式和摩擦强度,进而影响晶体的形成和结构。此外,曝气产生的剪切力还影响晶体在晶种上的附着能力^[7]。

在晶种投加量为 62.5 g/L、进水磷浓度约为 30 mg/L 的条件下,考察了进水流量和曝气量对除磷的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同进水流量及曝气量下反应器出水的平均磷浓度

Tab 1 Average phosphorus concentration in effluent with different influent flows and aeration rates

项 目		曝气量 / (L · h ⁻¹)							
		250	500	750	1 000	1 250	1 500	1 750	2 000
进水 流量 / (L · h ⁻¹)	3	17.3	16.8	16.6	16.9	16.7	17.3	18.5	18.3
	5	17.7	15.8	16.1	15.9	16.6	16.4	16.9	17.0
	8	17.7	16.1	15.6	15.8	16.4	16.0	16.6	16.9
	12	19.2	17.2	17.0	16.4	16.7	16.5	17.2	17.3
	15	18.5	17.0	16.9	16.5	16.6	17.4	17.1	17.2

由表 1 可知,并不是曝气量越大除磷效率就越高,在超过一定强度后,除磷率反而有所下降。分析原因可能是当曝气量过大时,反应器内湍动剧烈,晶

粒之间的摩擦力较大,使原本结晶在晶种表面的物质脱落,影响了对磷的回收效果;此外,曝气量过大还可能造成晶种的破碎,也不利于随后的晶体生长。

在进水流量为 3 ~ 15 L/h,晶种投加量为 62.5 g/L的条件下,适宜的曝气量为 500 ~ 1 500 L/h。综合考虑动力损耗和除磷效果,确定较佳的曝气量为 500 L/h左右。

2.3 晶种投加量对除磷的影响

晶种的粒度和投加量是结晶过程和产品质量的重要影响因素。在进水流量为 8 L/h,进水氨氮浓度为 30 mg/L、Ca/P为 3:1,曝气量约为 500 L/h的条件下,考察了晶种投加量对除磷的影响,结果如图 2所示。

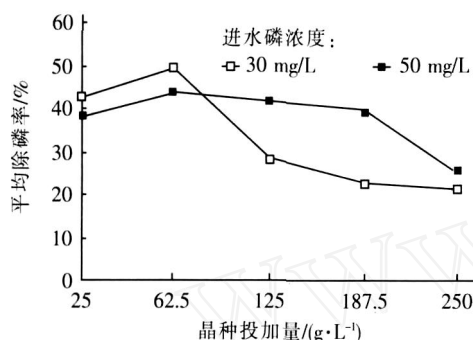


图 2 晶种投加量及进水磷浓度对反应器除磷效果的影响

Fig 2 Average phosphorus removal rate with different seed loads and influent concentrations

由图 2可知,在进水磷浓度为 50 mg/L的条件下,晶种投加量为 62.5 g/L时反应器的除磷效率最高;当晶种投加量为 250 g/L时除磷率明显下降。在进水磷浓度为 30 mg/L时,除磷率随晶种投加量的变化趋势与之相一致,不同之处是在晶种投量为 125 g/L时除磷率便有明显的下降了。

一方面,晶种的存在可使结晶过程在较低的过饱和度下进行,有利于晶体生长。随着晶种的增加,体系可为溶质分子的析出提供更多的附着表面,晶体的生长效应增强,相应的成核效应减弱,反应向着非均相结晶的方向进行,溶质在晶种表面生长,系统除磷效率随之提高。另一方面,当体系中的晶种过多时存在晶体对溶质分子的竞争,在磷酸盐浓度一定的条件下晶体的生长空间受到限制,晶种之间过多的相互摩擦也不利于随后的晶体生长,所消耗的溶质量相应减小,结晶度呈下降趋势,系统除磷效率

随之降低。同样的道理,当进水磷酸盐浓度较低时,溶质分子很容易成为晶体生长的限制因素,对晶种量增多导致的除磷率下降更为敏感。综上所述,晶种的投加量需控制在一个合理的范围内,在试验条件下晶种投加量为 62.5 g/L时反应器的除磷效果最佳。

3 结论

以流态化诱导结晶的方式从厌氧富磷上清液中回收磷是可行的,诱导结晶反应器作为辅助生物处理系统的化学除磷单元,除磷率达 45%以上。

结晶反应器内接近完全混合流态,采用底部加药方式对反应器的除磷效果影响不大。

在进水流量为 3 ~ 15 L/h的条件下,反应器的适宜曝气量为 500 L/h,适宜的晶种投加量为 62.5 g/L。

参考文献:

- [1] Suzuki K, Tanaka Y, Kuroda K, *et al*. Phosphorus in swine wastewater and its recovery as struvite in Japan [A]. International Conference on Struvite: Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse [C]. Cranfield: Cranfield University, 2004.
- [2] 赵晖,孙杰,张帆. 流态化诱导结晶沉积法处理无机废水的研究进展 [J]. 应用化工, 2007, 36 (10): 1022 - 1024.
- [3] 荆肇乾,吕锡武. 污水处理中磷回收理论与技术 [J]. 安全与环境工程, 2005, 3 (12): 29 - 32.
- [4] 郭杰,曾光明,张盼月,等. 结晶法磷回收工艺在废水处理中的应用 [J]. 水处理技术, 2006, 32 (10): 1 - 4.
- [5] Parsons SA, Smith JA. Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters [J]. Elements, 2008, 4 (2): 109 - 112.
- [6] 张春阳,刘建广,王爱华. 结晶法除磷技术的发展与应用 [J]. 节能技术, 2006, 24 (1): 63 - 67.
- [7] 陈甘棠,王樟茂. 流态化技术的理论和应用 [M]. 北京:中国石化出版社, 1996.

作者简介:李佳凤 (1984 -), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制与水处理技术。

电话: 13851805509

E - mail: nannanlee_0709@yahoo. cn

收稿日期: 2009 - 09 - 03