

脱水滤液中 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 浓度对鸟粪石形成的影响

王印忠¹, 曹相生¹, 孟雪征¹, 李冬¹, 张杰^{1,2}

(1. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022; 2 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 以污泥脱水滤液为研究对象, 考察了按照等化学计量比改变 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的初始浓度、单独改变 NH_4^+ 初始浓度和单独改变 Ca^{2+} 初始浓度对鸟粪石回收效果的影响。结果表明: 在按照等化学计量比改变 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 初始浓度的条件下, 对 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的回收率均随其初始浓度的增大而提高; 保持 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度均为 5.00 mmol/L, 当 NH_4^+ 的初始浓度提高到 12.00 mmol/L 时, 约有 90% 的 PO_4^{3-} 参与了鸟粪石的生成; Ca^{2+} 不仅可与 Mg^{2+} 争夺 PO_4^{3-} 而占据鸟粪石晶体赖以继续生长的活性位, 而且还能与 $H_2PO_4^-$ 争夺 OH^- , 抑制 $H_2PO_4^-$ 向 PO_4^{3-} 转化并参与生成鸟粪石, 同时造成对 NH_4^+ 的回收率降低。

关键词: 污泥脱水滤液; 磷回收; 鸟粪石; Ca^{2+}

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2007)19-0006-05

Effect of Mg^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ in Sludge Dewatering Filtrate on Struvite Formation

WANG Yin-zhong¹, CAO Xiang-sheng¹, MENG Xue-zheng¹, LI Dong¹,
ZHANG Jie^{1,2}

(1. Key Lab of Beijing for Water Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Taking sludge dewatering filtrate as research object, the impacts of stoichiometrical initial Mg^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ concentrations, initial NH_4^+ concentration and initial Ca^{2+} concentration on the recovery effect of struvite were investigated. The results show that when the concentrations of Mg^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ ions are in the same molar concentrations, the recovery rates of Mg^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ increase with rise of their initial concentrations. When the NH_4^+ , Mg^{2+} and PO_4^{3-} concentrations are 12.00 mmol/L, 5.00 mmol/L and 5.00 mmol/L, about more than 90% of PO_4^{3-} takes part in the struvite formation. Ca^{2+} can compete with Mg^{2+} for PO_4^{3-} to take up the active site that the continual growth of struvite crystal depends on, and with $H_2PO_4^-$ for OH^- to baffle $H_2PO_4^-$ participation in the struvite formation. At the same time, it makes recovery of NH_4^+ decrease.

Key words: sludge dewatering filtrate; phosphorus recovery; struvite; Ca^{2+}

基金项目: 北京市属市管高校人才强教计划项目; 北京市教委资助项目 (20040005004); 北京工业大学博士启动基金资助项目

以鸟粪石沉淀形式从污泥脱水滤液中回收磷,既能够降低污水厂的磷负荷,又可获得农用磷肥,从而可缓解水体富营养化并减少对天然磷矿石的开采^[1-3]。王绍贵等^[4]的研究表明,在 pH 值、水温等条件一定时,污泥脱水滤液中的溶解性磷浓度越高则越有利于磷回收,但是没有考察 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度对磷回收的影响。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有相似的化学性质,它们都可与 PO_4^{3-} 反应生成难溶性磷酸盐沉淀,因此有必要研究初始 Ca^{2+} 浓度对鸟粪石回收效果的影响。P. Battistoni 等人^[5]认为, Ca^{2+} 对鸟粪石形成的抑制作用在于它能够与 Mg^{2+} 争夺 PO_4^{3-} ;而 Kristell S. Le Corre 等人^[6]指出, Ca^{2+} 可以占据鸟粪石晶体赖以持续生长的活性位,从而阻止鸟粪石的“生长”,减小鸟粪石晶体的粒径。

笔者考察了按照等化学计量比改变 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的初始浓度、单独改变 NH_4^+ 的初始浓度和单独改变 Ca^{2+} 的初始浓度对鸟粪石回收效果的影响,以揭示鸟粪石的形成原因。

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

试验所用污泥脱水滤液取自北京某污水处理厂(该厂污泥经浓缩、中温厌氧消化后进入滚压式污泥脱水机进行机械脱水),取样后立即进行水质分析,结果如表 1 所示。

表 1 污泥脱水滤液的水质情况

Tab 1 Quality of sludge dewatering filtrate

项目	PO_4^{3-} / (mmol · L ⁻¹)	NH_4^+ / (mmol · L ⁻¹)	Mg^{2+} / (mmol · L ⁻¹)	Ca^{2+} / (mmol · L ⁻¹)	浊度 / NTU	温度 / °C	pH
数值	1.20	29.10	3.11	3.86	197.37	15	7.69

1.2 分析指标与检测方法

pH: pH 仪;浊度:便携式浊度仪;镜检:OLYM-PUS BX41 型显微镜;沉淀的成分:X 射线衍射仪;TP:钼酸铵分光光度法; Mg^{2+} 和 Ca^{2+} :原子吸收分光光度法; NH_4^+ :纳氏试剂比色法^[7]。

1.3 试验方法

参考配水试验结果调整水样:对污泥脱水滤液进行适当稀释,测定其浊度、pH 以及 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度,并根据测定结果加入适量的 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 溶液,使 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 的初始浓度相同(按等化学计量比);加入 1.00 mol/L 的 NaOH 溶液,调整反应溶液的 pH

值为 10。在同一影响因素的考察中, Ca^{2+} 浓度、浊度和温度均保持相同,但不保持在所有试验中相同。

将调整后的水样置于六联搅拌机上进行试验,搅拌时间为 180 min,转速为 200 r/min,沉淀时间为 60 min。

沉淀完成后立即测定上清液的浊度、pH 以及 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 浓度,并采用显微镜观察沉淀的形态。

1.4 鸟粪石生成效果评价

根据对 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的回收率来判断对各离子的回收效果,根据 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} 的回收量之比来判断 PO_4^{3-} 参与生成鸟粪石的情况。

根据 P. Battistoni 等人^[8]对鸟粪石结核率的定义,将 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的回收率定义为:

$$= (M_{in} - M_{out}) / M_{in} \times 100\% \quad (1)$$

式中 —— PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 或 NH_4^+ 的回收率

M_{in} —— PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 或 NH_4^+ 的起始浓度, mmol/L

M_{out} —— 沉淀后 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 或 NH_4^+ 的浓度, mmol/L

根据以上定义, PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的回收率越高,则对 4 种离子的回收效果越好; NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} 的回收量之比越接近于 1:1:1,则 PO_4^{3-} 参与生成鸟粪石的回收率越高。

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对回收效果的影响

在溶液的温度为 18.0 °C、浊度为 12.98 NTU、 Ca^{2+} 浓度为 1.25 mmol/L 以及 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 的初始浓度(等化学计量比)分别为 3.64、4.43、5.00、7.00 和 9.00 mmol/L 的条件下进行反应后,对 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的回收效果见图 1。作为比较,将配水(由去离子水加 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 配制而成)的试验结果展示于图 2。

由图 1、2 可以看出,对 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的回收率基本上均随其初始浓度的增加而升高。

当污泥脱水滤液中 3 种离子的初始浓度在 3.64 ~ 5.00 mmol/L 之间时,对 PO_4^{3-} 的回收率均为 90% 左右,明显高于相近浓度下配水试验的 30% ~ 90%,这可能是由于污泥脱水滤液中含有较多的 Ca^{2+} 所致。

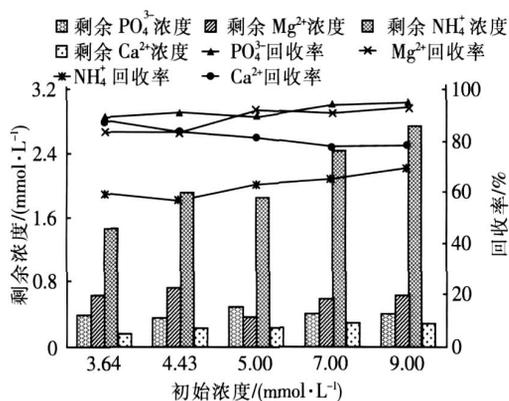


图 1 污泥脱水滤液试验的回收效果

Fig 1 Recovery efficiency of sludge dewatering filtrate

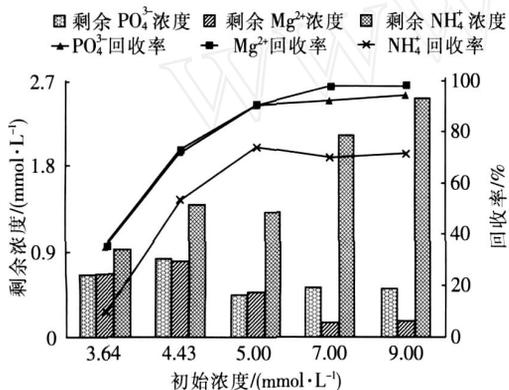


图 2 配水试验的回收效果

Fig 2 Recovery efficiency of synthetic wastewater

此外,对 NH_4^+ 的回收率低于对 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} 的回收率,在 5 种初始浓度下, NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的回收量之比为 0.7 ~ 0.8。这表明在等化学计量比的条件下,由于 NH_4^+ 剩余较多,无法使回收的 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} 完全参与生成鸟粪石。

2.2 初始 NH_4^+ 浓度对回收 PO_4^{3-} 的影响

在溶液温度为 15.5、浊度为 10.74 NTU、 Ca^{2+} 浓度为 1.68 mmol/L 以及 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 初始浓度均为 5.00 mmol/L 的条件下,初始 NH_4^+ 浓度对 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 回收效果的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,虽然随着初始 NH_4^+ 浓度的逐渐增大,对 NH_4^+ 的回收率不断下降,但是对 NH_4^+ 的回收量却不断增加, NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的回收量之比逐步接近鸟粪石成分的化学计量比。当 NH_4^+ 的初始浓度为 11 ~ 12 mmol/L 即 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的初始浓度之比

为 2.2 ~ 2.4 时, NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的回收量之比为 0.89 ~ 0.95, 所以约有 90% 的 PO_4^{3-} 转化到了鸟粪石中。

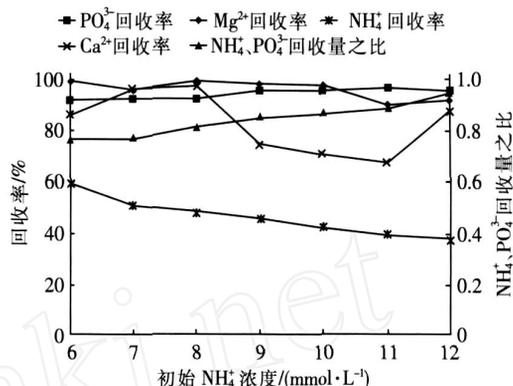


图 3 提高初始 NH_4^+ 浓度后对鸟粪石的回收效果

Fig 3 Recovery efficiency of struvite after raising initial NH_4^+ concentration

在实际生产中,磷富集流的水质如表 2 所示^[9]。

表 2 磷富集流的水质特征

Tab 2 Quality of wastewater with high PO_4^{3-} concentration mmol·L⁻¹

项目	PO_4^{3-}	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
污泥脱水滤液	2.6 ~ 6.0	12.1 ~ 24.0	0.84	3.2
消化池上清液	2.8 ~ 6.3	19.6 ~ 31.6	1.12	5.2
厌氧段上清液	0.32 ~ 0.48	1.93	0.7	1.8

由表 2 可以看出,磷富集流中的 NH_4^+ 浓度均为 PO_4^{3-} 浓度的 2 倍以上,故只需向其中添加 Mg^{2+} (使其浓度不低于 PO_4^{3-} 浓度),并在以上试验条件下进行反应,便可使约 90% 的 PO_4^{3-} 参与生成鸟粪石。

2.3 初始 Ca^{2+} 浓度对鸟粪石纯度的影响

在溶液温度为 16.0、浊度为 18.80 NTU 以及保持 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 的初始浓度均为 5.00 mmol/L 的条件下,初始 Ca^{2+} 浓度对 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 回收效果的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,对 PO_4^{3-} 的回收率随初始 Ca^{2+} 浓度的提高而增加,甚至接近完全回收。但对 NH_4^+ 的回收率却不断下降,说明并不是所有的 PO_4^{3-} 都参与生成了鸟粪石,而是可能与 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 结合生成了 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 或 $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ 。试验中对 Ca^{2+} 初始浓度为 1.23 和 6.23 mmol/L 时的沉淀样品进行了 X 射线衍射分析,结果表明,当 Ca^{2+} 的初始浓度为 1.23 mmol/L 时,鸟粪石是沉淀样品中唯一可以确定的晶体;当 Ca^{2+} 的初始浓度为

6.23 mmol/L 时,在沉淀样品中没有检测出晶体物质。

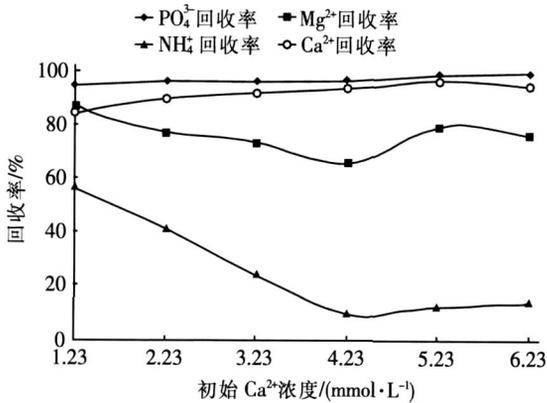


图 4 提高初始 Ca^{2+} 浓度后对鸟粪石的回收效果

Fig 4 Recovery efficiency of struvite after raising initial Ca^{2+} concentration

所生成沉淀物的显微镜观察结果见图 5。

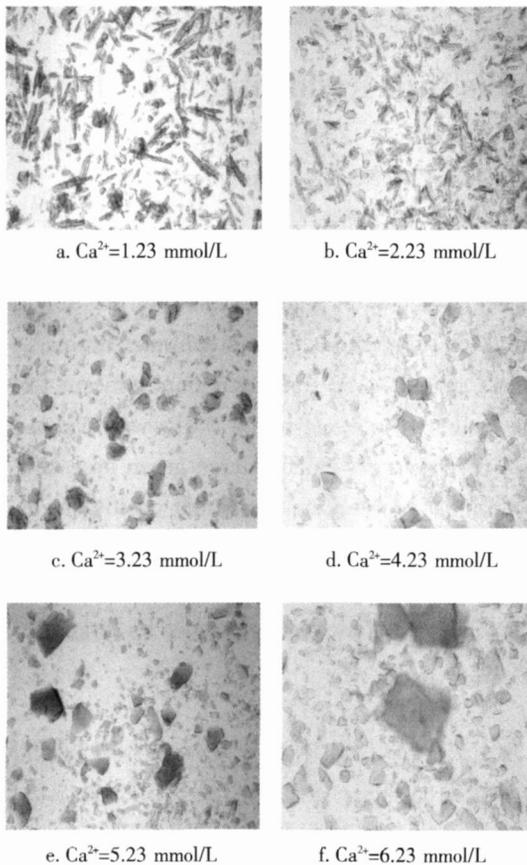


图 5 各初始 Ca^{2+} 浓度下沉淀物的显微照片

Fig 5 Amplified pictures of precipitated crystal under different initial Ca^{2+} concentrations

结合以上分析可以推断图 5 (a) 中的棒状晶体

为鸟粪石晶体,而随着 Ca^{2+} 的初始浓度增大,则产生的鸟粪石晶体越来越少,而片状的杂质逐渐增多,这些片状杂质可能为 $Mg_3(PO_4)_2$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 或 $Ca_5OH(PO_4)_3$ 。

对 Ca^{2+} 的回收率并没有因为其初始浓度的增加而降低,相反还有明显的提高;对 Mg^{2+} 的回收率虽有明显的高低变化,但仍保持在 80% 左右。这种现象在反应溶液中初始 PO_4^{3-} 总量一定的情况下有一种可能的解释,那就是所沉淀的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 并没有完全和 PO_4^{3-} 结合,而是生成了其他沉淀,最可能为 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 。试验中将反应溶液的 pH 值调整到 10 时,所需 1.0 mmol/L 的 NaOH 溶液体积如表 3 所示。

表 3 不同 Ca^{2+} 初始浓度下所需 NaOH 溶液的量

Tab 3 Required volume of NaOH under different initial Ca^{2+} concentrations

项目	数值					
$Ca^{2+} / (mmol \cdot L^{-1})$	1.23	2.23	3.23	4.23	5.23	6.23
NaOH/mL	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	19.2

也许正是由于不断增加的 OH^- , 才使 Ca^{2+} 在初始浓度不断增加的情况下回收率不断提高。

总之, Ca^{2+} 初始浓度的增加对鸟粪石的生成具有两种方式的阻碍作用。首先, Ca^{2+} 会和一部分 PO_4^{3-} 结合而生成 $Ca_3(PO_4)_2$ 或 $Ca_5OH(PO_4)_3$, 并且初始 Ca^{2+} 浓度越高, 则其结合 PO_4^{3-} 的机会越多, 导致 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 结合生成鸟粪石的机会减少; 其次, Ca^{2+} 还会和 OH^- 结合生成 $Ca(OH)_2$, 从而抑制 $H_2PO_4^-$ 向 PO_4^{3-} 转化并参与生成鸟粪石, 并导致 pH 值降低, 造成对 NH_4^+ 的回收率也降低。

3 结论

等化学计量比的 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的初始浓度越高, 则鸟粪石的生成量越大, 且对 PO_4^{3-} 的回收率能达到 90% 以上。

当 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的浓度相同时, 参与生成鸟粪石晶体的 PO_4^{3-} 不足 90%; 当保持 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度均为 5.00 mmol/L、初始 NH_4^+ 浓度为 12 mmol/L 时, 约 90% 的 PO_4^{3-} 参与生成鸟粪石。

由于 Ca^{2+} 既能够与 PO_4^{3-} 结合, 又能与 OH^- 结合, 所以反应溶液中 Ca^{2+} 的存在会对鸟粪石的生成产生抑制作用。

(下转第 14 页)

参考文献:

- [1] US EPA. Innovative Urban Wet-weather Flow Management Systems[R]. Washington, D. C.: US EPA Water Planning Division, 1999.
- [2] Clifforde I, Morris G, Crabtree B. The UK response to the challenge of urban stormwater management[J]. Water Sci Technol, 1995, 32(1): 177 - 183.
- [3] 郑兴, 周孝德, 计冰昕. 德国的雨水管理及其技术措施[J]. 中国给水排水, 2005, 21(2): 104 - 106.
- [4] 冯沧, 李田. 地下排水管道流量检测技术进展[J]. 给水排水, 2007, 33(5): 115 - 118.
- [5] Marsalek J, Maksimovic C, Zenan E, et al. Hydroinformatics Tools for Planning, Design, Operation and Rehabilitation of Sewer Systems[M]. Hague, the Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [6] 朱元生. 城市水文学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1991.
- [7] Liong S Y, Chan W T. Knowledge-based system for SWMM runoff component calibration[J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 1991, 117(5): 507 - 523.
- [8] Wastewater Planning Users Group. Code of Practice for the Hydraulic Modeling of Sewer Systems[M]. Swindon, the UK: WRc plc, 2002.

作者简介: 谭琼 (1980 -), 女, 重庆人, 博士研究生, 研究方向为城市雨水管理。

电话: (021) 28909025

E-mail: tanq20@163.com

收稿日期: 2007 - 06 - 14

(上接第 9 页)

参考文献:

- [1] Richard Sedlak. Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice[M]. New York: Lewis Publishers, 1999.
- [2] Bernd Heinzmann, Berliner Wasser Betriebe. Phosphorus recovery in wastewater treatment plants[A]. 2nd International conference on Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes[C]. The Netherlands: Noordwilkherhout, 2001.
- [3] 汪慧贞, 王绍贵. 以磷酸钙盐形式从污水厂回收磷研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(9): 93 - 96.
- [4] 王绍贵, 张兵, 汪慧贞. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. 环境工程, 2005, 23(3): 78 - 80.
- [5] Battistoni P, Pavan P, Cecchi F, et al. Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modeling and performance of a fluidized bed reactor[J]. Water Sci Technol, 1998, 38(1): 275 - 283.
- [6] Kristell S Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, et al. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity[J]. J Cryst Growth, 2005, 283: 514 - 522.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] Battistoni P, De Angelis A, Priscindaro M, et al. Phosphate removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modeling[J]. Water Res, 2002, 36(8): 1927 - 1938.
- [9] 汪慧贞, 王绍贵. pH 值对污水处理厂磷回收的影响[J]. 北京建筑工程学院学报, 2004, 20(4): 5 - 8.

作者简介: 王印忠 (1981 -), 男, 河北霸州人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水脱氮除磷及磷回收技术。

电话: (010) 67392579 13488759165

E-mail: wangyinzong@emails.bjut.edu.cn

收稿日期: 2007 - 06 - 20

珍惜水, 保护水,
实现人与自然和谐共处