

以合成雪硅钙石为晶种回收废水中的磷

张蓓蓓^{1,2}, 郑红^{1,2}, 马鸿文^{1,2}, 韩丽杰², 张红梅²

(1. 中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 以合成雪硅钙石为晶种, 探索了用结晶法以磷酸钙形式回收废水中磷的适宜条件。结果表明, 在实验水质条件下, 模拟废水 pH=8、 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2$ 、晶种用量大于 1.6 g/L、振荡 24 h 后溶液中残留磷可达到国家污水综合排放标准一级(0.5 mg/L)以下, 在优化条件下证实了合成雪硅钙石的供碱能力, 循环利用 18 次, 回收磷的效果仍然很好。运用 XRD、FTIR、SEM 和 EDS 等测试手段对在实验条件下重复使用 18 次的雪硅钙石进行了表征, 证明回收的磷主要以结晶度不高的羟基磷灰石形态存在。

关键词: 结晶法, 磷回收, 合成雪硅钙石, 羟基磷灰石

中图分类号: P579, X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0553-05

Phosphorus recovery from wastewater by synthetic tobermorite through seeded crystallization

ZHANG Bei-bei^{1,2}, ZHENG Hong^{1,2}, MA Hong-wen^{1,2}, HAN Li-jie² and ZHANG Hong-mei²

(1. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The optimized conditions for phosphorus recovery as hydroxyapatite from wastewater by synthetic tobermorite through seeded crystallization were studied in this paper. The results show that pH value of 8, Ca/P ratio of 2 (molar ratio) and 1.6 g/L seed concentration seem to be the favorable conditions. It is proved that under the optimized conditions the seed can yield alkalis. During the process in which tobermorite was used for eighteen times, all the concentrations of residual phosphorus were satisfactory. Characteristics of the products were determined by such analytical techniques as Powder X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and EDS. The results show that the main recovered product is hydroxyapatite with a lower crystallization degree.

Key words: seeded crystallization; phosphorus recovery; synthetic tobermorite; hydroxyapatite

磷既是造成水体富营养化的重要因素, 也是一种不可再生不可替代的资源 (Duley, 2001)。全球的磷矿资源预计在未来的 100 年内将被开采完, 磷回收是磷资源可持续发展的必由之路。近年来污水处理厂回收磷在世界各国迅速发展, 日本、瑞典、荷兰等国已经实现污水处理厂回收磷的生产 (Kumashiro *et al.*, 2001), 且瑞典政府已经明确规定自 2010 年起, 国内消费磷的 75% 将来自于污水处理厂。在我国, 污水处理厂回收磷的研究还处于起始阶段。从污水中回收磷有膜技术除磷法和结晶法。膜技术除磷法能得到纯净的磷盐, 但成本昂贵, 结晶法成本低, 回收磷效果明显, 目前多采用以磷

酸钙 (Song *et al.*, 2006; Karapinar *et al.*, 2006) 或者鸟粪石 (Suzuki *et al.*, 2004, 2007) 沉淀的形式从污水中回收磷。采用结晶法时, 往污水中投入晶种可以促进结晶沉淀反应 (王绍贵等, 2005)。研究 (Jeanmaire, 2001) 表明, 雪硅钙石具有不含重金属和磷、自身能释放出碱和钙离子从而极大地促进磷酸盐结晶沉淀等优点, 并且雪硅钙石具有在土壤中的可溶性, 因此, 只需干燥回收的晶体, 无需做晶种和磷酸钙的分离, 回收的晶体就可直接作为磷矿石的替代品使用, 所以雪硅钙石是一种污水磷回收的理想晶种。

钾长石中富含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O , 利用水热分解钾长石

收稿日期: 2007-04-09; 修订日期: 2007-09-14

基金项目: 矿物材料国家专业实验室开放基金课题 (A05006, 07A001)

作者简介: 张蓓蓓 (1977-), 女, 汉族, 硕士研究生, 应用化学专业, 环境化学方向, 通讯作者; 郑红 (1970-), 女, 满族, 博士, 副教授, 环境化学专业, 主要从事环境矿物材料的研究工作, E-mail: zhengh@cugb.edu.cn。

提钾的同时合成的雪硅钙石为晶种,用于污水中磷的回收,不仅有望成为磷回收的理想晶种,而且可以有效地拓展雪硅钙石的应用领域,从而有效地解决钾长石中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 组分的综合利用问题。

本文探讨了以合成雪硅钙石为晶种、用磷酸钙法从模拟废水中回收磷的优化条件,并运用 XRD、FTIR、SEM 和 EDS 等测试手段对实验中重复使用的雪硅钙石进行了表征和分析,以寻求一条回收磷的经济而有效的途径。

1 实验

1.1 实验材料和仪器

实验用雪硅钙石是从钾长石中提取可溶性钾的副产物(张盼等 2005)。该方法以钾长石粉体为原料, CaO 为反应物料,通过水热分解晶化反应实验溶出钾长石中的 K_2O ,同时合成了结晶良好的雪硅钙石。合成的雪硅钙石粉体呈长 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 、宽 $100\sim 200\ \text{nm}$ 、厚 $49\sim 50\ \text{nm}$ 的薄片纤维晶体交织成的直径 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 的空心球形团聚体,比表面积为 $24.03\ \text{m}^2/\text{g}$,孔径主要分布在 $20\sim 100\ \text{nm}$ 之间。实验用 KH_2PO_4 、 CaCl_2 、 KOH 、 HCl 均为分析纯。

主要仪器:HZQC 型空气浴恒温振荡器,日本 D/Max-RX 射线衍射仪(管压 $40\ \text{kV}$,管流 $80\ \text{mA}$, DS/SS/RS 为 $1^\circ/1^\circ/0.15\ \text{mm}$)美国 Magna-IR750 傅立叶变换红外光谱仪(测试条件为 20°C ,狭缝 2),日立 S3500N 扫描电子显微镜(最大分辨率 $6\ \text{nm}$)。

1.2 实验方法

在 $100\ \text{mL}$ 磨口三角瓶中,分别加入 $25\ \text{mL}$ 一定 pH 值(pH 值用 KOH 和 HCl 溶液调节)的含磷量为 $25\ \text{mg/L}$ 的模拟废水及一定质量的雪硅钙石晶种,在常温($20\sim 25^\circ\text{C}$)下,以 $140\ \text{r/min}$ 恒温振荡一定时间,滤纸过滤,滤液用磷钼蓝分光光度法测定磷浓度(以元素 P 的质量浓度计),EDTA 络合滴定法测定钙浓度。

2 结果与讨论

2.1 模拟废水 pH 值的影响

模拟废水 pH 值是影响磷酸钙结晶的重要因素(Song *et al.* 2002, 陈瑶等 2006)。雪硅钙石能溶出 OH^- ,提高溶液的 pH 值。本实验经过处理的溶液中,除初始 $\text{pH}=9.5$ 的模拟废水 pH 值有所下降以外,其余 pH 值均不同程度有所提高。但即使雪硅钙石能为反应提供 OH^- ,模拟废水仍要达到一定的 pH 值才能具有较好的去磷效果。由图 1 可知,初始 $\text{pH}=8$ 的模拟废水残留磷浓度最低, pH 值小于 8 时由于溶液中 OH^- 浓度低所以残留磷浓度高,而当 pH 值大于 8 以后残留磷浓度又有所反弹,这可能是由于水中的 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 生成方解石从而影响 HAP 晶体生成的缘故,因此可选用 pH

$=8$ 为优化的模拟废水 pH 值。

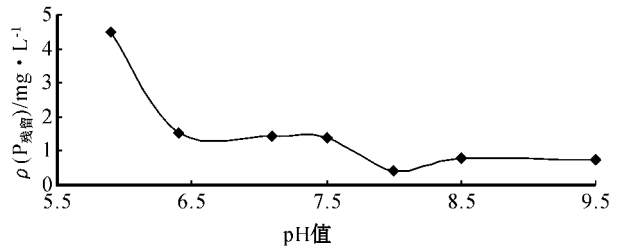


图 1 模拟废水 pH 值对残留磷浓度的影响

Fig. 1 The effects of initial pH values on phosphorus recovery

2.2 反应时间的影响

钙的初始质量浓度为 $64\ \text{mg/L}$,晶种用量为 $2.4\ \text{g/L}$,初始 $\text{pH}=8.0$ 条件下,振荡时间对磷去除效果的影响如图 2。由图 2 可见当反应达到 $24\ \text{h}$ 时,残留磷的质量浓度已达到我国 1996 年颁布的国家污水综合排放一级标准($0.5\ \text{mg/L}$)以下。继续延长反应时间不仅增加了成本,而且磷的质量浓度下降不明显,因此,本实验选择 $24\ \text{h}$ 作为反应时间。

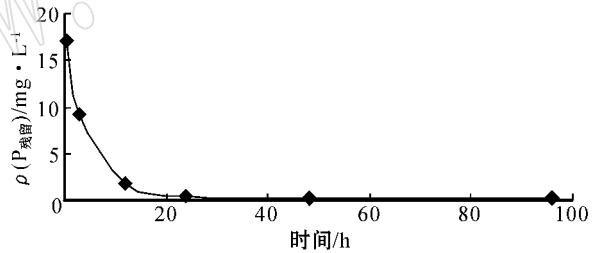


图 2 反应时间-残留磷浓度曲线

Fig. 2 The concentrations of residual phosphorus in different periods of time

2.3 钙磷比的影响

模拟废水中磷浓度不变,增加钙浓度,结果如图 3。由图 3 可见残留磷的质量浓度随着钙磷比的增大而减小。当 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 达到一定程度后,残留磷的质量浓度变化很小,可选用 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2$ 。

2.4 晶种用量的影响

由图 4 可见,在晶种用量较少时,随着晶种用量增加,残留磷的质量浓度急剧下降;当晶种用量达到 $1.6\ \text{g/L}$ 以上后,残留磷浓度基本稳定。所以本实验中晶种用量选择 $1.6\ \text{g/L}$ 以上。

2.5 合成雪硅钙石的供碱能力

雪硅钙石的供碱能力实验结果表明,无晶种不加碱的体系在反应过程中 pH 值不断下降,4 h 时 pH 值由初始的 8.0 降到 6.75 ,而加雪硅钙石、不加碱体系的 pH 值始终恒定在 8 左右。残留磷浓度的变化趋势图(图 5)表明,添加雪硅钙石体系回收磷的效果最好,无晶种不加碱的体系回收磷的效果最差。可见合成雪硅钙石确实有很好的供碱能力,从而促进

磷酸盐的结晶沉淀。

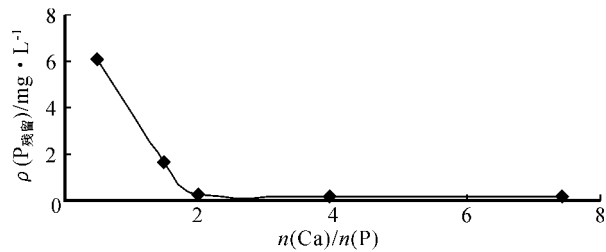


图 3 不同 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 对残留磷浓度的影响

Fig. 3 The effects of Ca/P molar ratio on phosphorus recovery

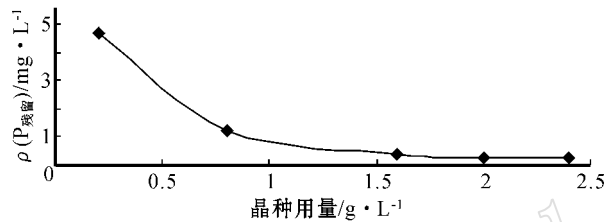


图 4 晶种用量对残留磷浓度的影响

Fig. 4 The effects of seed mass on phosphorus recovery

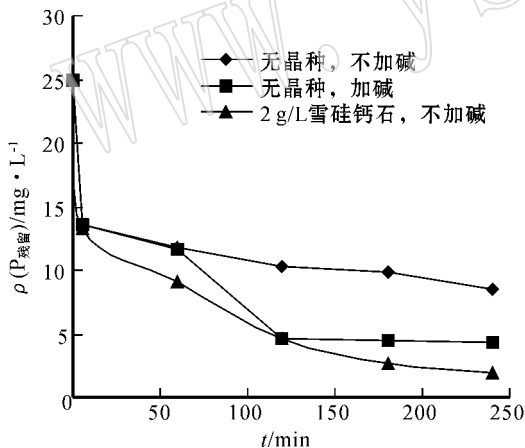


图 5 不同体系中残留磷浓度的变化趋势比较

Fig. 5 Comparison of residual phosphorus concentrations in different systems

2.6 多次使用效果评估

摩洛哥的优质磷矿石中含有 35% 的 P_2O_5 (王绍贵等, 2005) 即含有约 15.2% 的 P, 也就是说, 一旦本实验中雪硅钙石晶种被循环使用到其中的 P 含量达到 15% 以上时, 就可作为优质磷矿石使用。为测试雪硅钙石的可重复利用性, 将使用后的悬浊液离心分离, 倒出上清液后将雪硅钙石循环使用。

图 6 是不同使用次数时残留磷的质量浓度。由图 6 可见, 直到使用 18 次时回收磷效果都很理想, 其中第 2 次和第

3 次效果更好, 这与方解石晶种使用 1 次后效果更好相一致 (Song *et al.*, 2006)。这可能是由于使用 1 次后在晶种表面形成结晶活性区域, 有利于磷的结晶。本实验中使用 5 次后回收磷效果趋于平稳, 在 5 次后残留磷的轻微波动可能是由于实验暂停造成的。每当实验在晶种保持湿润状态下暂停 12 h 以上时, 接下来的一次残留磷浓度均会下降, 这可能是因为此停顿有养晶作用, 有利于磷酸盐在晶种上进一步结晶。

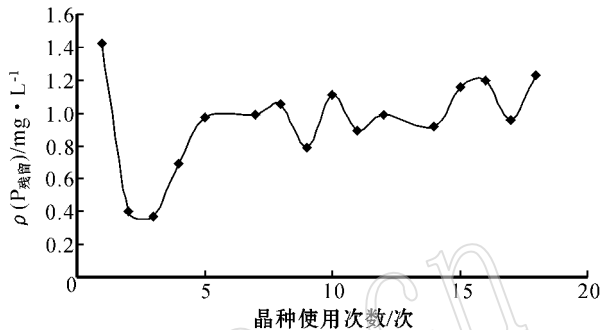


图 6 晶种多次使用残留 P 浓度变化情况

Fig. 6 The effects of reusing number on phosphorus recovery

3 结晶产物的表征

运用 FTIR、XRD、SEM 和 EDS 等测试手段对以上重复使用 18 次晶种的回收晶体进行了表征。

3.1 红外光谱分析

红外光谱分析结果如图 7。羟基磷灰石 (HAP) 样品、原雪硅钙石、回收晶体的光谱谱线在波数 1628 cm^{-1} 处均有明显的结晶水弯曲振动峰, 回收晶体在 3419 cm^{-1} 的结晶水伸缩振动峰和 3572 cm^{-1} 处的 OH^- 吸收峰交织在一起, 形成一个宽而强的吸收谱带, 已不存在原雪硅钙石在 1170 、 964 和 452 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰、反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰, 取而代之的是在 565 、 603 和 1090 cm^{-1} 处的明显的 PO_4^{3-} 吸收峰, 并且 877 cm^{-1} 处有 HPO_4^{2-} 吸收峰。

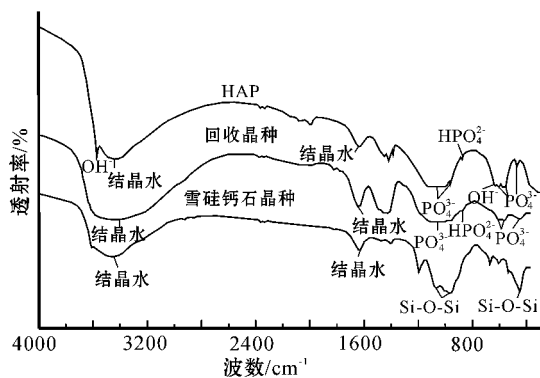


图 7 样品的红外光谱谱图

Fig. 7 IR spectra of samples

3.2 X 射线粉末衍射分析

X 射线粉末衍射(XRD)图谱(图 8)表明,回收磷后的雪硅钙石已经失去了原雪硅钙石的衍射峰,峰的位置和强度都与合成的纯 HAP 相似,但峰形不够尖锐,表明回收的磷以结晶度不高的羟基磷灰石形态存在。

3.3 高分辨扫描电镜和 EDS 能谱分析

原雪硅钙石和回收磷后的雪硅钙石的扫描电镜照片和相应的 EDS 能谱如图 9。由图 9 可见,回收磷后的雪硅钙石与原雪硅钙石相比,表面覆盖了块状白色晶体。EDS 能谱显示,这些白色晶体中含有 P(Au 是喷镀上去导电用的),Fe 是由于仪器本身含有铁所致),进一步证实了废水中的磷在雪硅钙石表面的结晶。

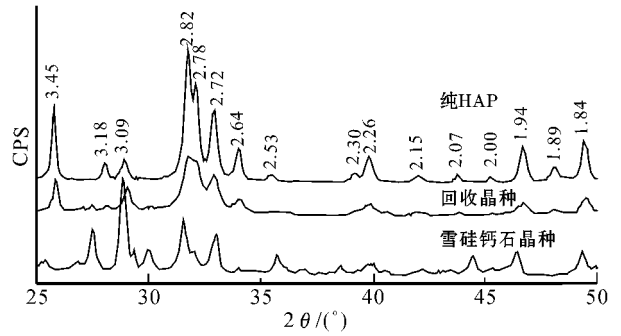


图 8 样品的 X 射线衍射图

Fig. 8 XRD patterns of samples

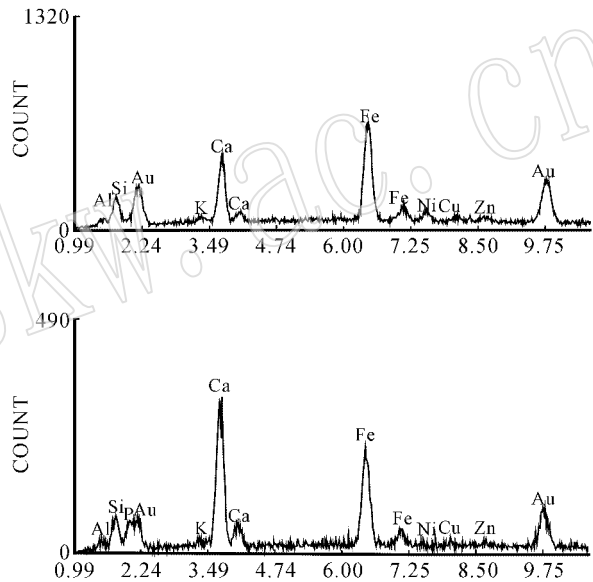
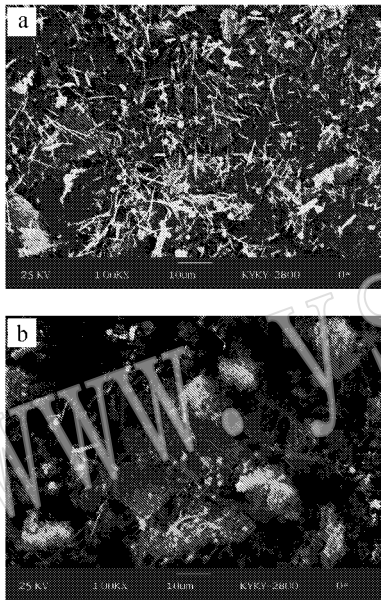


图 9 样品的扫描电镜照片及对应的 EDS 能谱

Fig. 9 SEM photographs and corresponding EDS of samples

a—原雪硅钙石 ; b—回收磷后的雪硅钙石

a—tobermorite before phosphorus recovery ; b—tobermorite after phosphorus recovery

4 结论

在结晶法回收磷酸钙的实验中,由于雪硅钙石能溶出 OH⁻ 和 Ca²⁺,以它为晶种可以降低原料成本。在本实验条件下,当模拟废水 pH=8、n(Ca)/n(P)=2、晶种用量大于 1.6 g/L、振荡 24 h 后溶液中残留磷可达到国家污水综合排放一级标准 0.5 mg/L 以下。实验证实合成雪硅钙石具有很好的供碱能力,循环利用 18 次效果仍然很好。XRD、FTIR、SEM 和 EDS 等测试手段对在实验条件下重复使用 18 次的雪硅钙石的表征结果表明,回收的磷以结晶度不高的羟基磷灰石形态存在。合成雪硅钙石有望成为污水磷回收的理想晶种。

References

Chen Yao, Li Xiaoming, Zeng Guangming, et al. 2006. Influencing factor of phosphate precipitation to the phosphorus recovery from wastewater and its application[J]. Industrial Water Treatment, 26 (7): 10~14(in Chinese with English abstract).

Duley B. 2001. Recycling phosphorus by recovery from sewage CEEP [A]. Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes[C]. Noordwijkerhout, The Netherlands.

Jeanmaire N. 2001. Recycling of removed phosphorus—Analysis of the potential interest in waster water treatment plant[A]. Paper of the 2nd International Conference on Phosphate Recovery for Recycling

- from Sewage and Animal Wastes[C]. Noordwijkerhout , The Netherlands.
- Karapinar N , Hoffmann E and Hahn H H. 2006. P-recovery by secondary nucleation and growth of calcium phosphates on magnetite minera[J]. Water Research , 40 (6): 1 210 ~ 1 216.
- Kumashiro K , Ishiwater H and Nawamura Y. 2001. A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation CEE[A]. Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes[C]. Noordwijkerhout , The Netherlands.
- Song Y H , Hahn H H and Hoffmann E. 2002. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery—A thermodynamic evaluation[J]. Chemosphere , 48 : 1 029 ~ 1 034.
- Song Y H , Weidler P G and Berg U. 2006. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere , 63 : 236 ~ 243.
- Suzuki K , Tanaka Y , Kuroda K , *et al.* 2004. Phosphorous in swine wastewater and its recovery as struvite in Japar[A]. Proceedings of International Conference on Struvite : Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse[C]. Cranfield University , Cranfield , United Kingdom , 51 ~ 60.
- Suzuki K , Tanaka Y , Kuroda K , *et al.* 2007. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device[J]. Bioresource Technology , 98 (8): 1 573 ~ 1 578.
- Wang Shaogui , Zhang Bing and Wang Huizhen. 2005. Study on P-recovery as guano from waste water treatment plant[J]. Environmental Engineering , 23 (3): 78 ~ 80 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Pan and Ma Hongwen. 2005. The synthesis of tobermorite from potassium feldspar powder : An experimental study[J]. Acta Petrologica et Mineralogica , 24 (4): 333 ~ 338 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈 瑶 , 李小明 , 曾光明 , 等. 2006. 污水磷回收中磷酸盐沉淀法的影响因素及应用[J]. 工业水处理 , 26 (7): 10 ~ 14.
- 王绍贵 , 张 兵 , 汪慧贞. 2005. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. 环境工程 , 23 (3): 78 ~ 80.
- 张 盼 , 马鸿文. 2005. 利用钾长石粉体合成雪硅钙石的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志 , 24 (4): 333 ~ 338.