

·环境矿物学·

硅酸钙晶种法回收污水中磷的实验研究

孙 华, 郑 红, 马鸿文, 李 雍

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 实验研究了以钾长石水热分解的副产物沉淀硅酸钙为晶种, 回收模拟污水中磷的效果。结果表明, 晶种用量 0.4 g/L、pH 值为 8、Ca/P(摩尔比)=2 条件下反应 2 h 后, 污水中剩余磷浓度为 0.32 mg/L, 低于我国污水综合排放一级 A 标准 0.5 mg/L。沉淀硅酸钙重复使用 60 次后回收磷的效果仍然较好, 回收率为 79.5% 以上。采用扫描电镜、红外光谱、粉晶 X 射线衍射等测试手段对回收产物进行的分析表明, 回收磷产物以羟磷灰石形态存在, 产物中 P₂O₅ 含量在 35% 以上, 达到了富磷矿的品位。沉淀硅酸钙有望成为回收磷的理想晶种材料。

关键词: 沉淀硅酸钙; 污水磷回收; 羟磷灰石; 晶种

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)06-1151-06

Calcium silicate-seeded crystallization for phosphorus recovery from wastewater

SUN Hua, ZHENG Hong, MA Hong-wen and LI Yong

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: With synthetic wastewater, the authors investigated phosphorus recovery effect by seeded crystallization of precipitated calcium silicate, which is a byproduct of feldspar hydrothermal decomposition. The results showed that the remaining effluent phosphorus concentration could meet the wastewater discharge standard of 0.5 mg/L under the optimized conditions of seed concentration of 0.4 g/L, pH value of 8 and Ca/P molar ratio of 2. Phosphorus recovery efficiency of 79.5% showed that phosphorus recovery effect was still obvious after the precipitated calcium silicate was used for sixty times. The products obtained were analyzed by using powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) techniques. The results show that the product of phosphorus recovery is hydroxyapatite (HAP). P₂O₅ content of more than 35% shows that the product can meet the standard of the rich phosphate rock and the precipitated calcium silicate is a potential and perfect seed of phosphorus recovery.

Key words: precipitated calcium silicate; phosphorus recovery; hydroxyapatite; seeded crystallization

磷是不可再生且不可替代的自然资源, 在自然界中磷主要以磷酸盐岩石、鸟粪石和动物化石等天然磷酸盐矿石的形式存在, 而随着每年各国对磷矿石的大量开采, 这种有限资源面临枯竭, 研究表明它将在一百年内被人类耗尽, 但以目前的开采速度, 可

开采出的磷矿储量约 50 年用完(Gilbert, 2009)。我国有关部门也已经将磷矿列为 2010 年后不能满足国民经济发展需求的 20 种矿产之一(陈利德等, 2004)。与此同时, 水中磷浓度超过 0.015 mg/L 就会引起水体富营养化(王兵等, 2010), 由此导致藻类

收稿日期: 2014-05-13; 修订日期: 2014-07-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2-9-2011-267)

作者简介: 孙 华(1978-), 女, 汉族, 博士研究生, 岩石矿物材料学专业, E-mail: sunhua@cugb.edu.cn; 通讯作者: 马鸿文(1952-), 男, 教授, 博士生导师, 岩石学、矿物学、矿床学专业, 主要从事矿物材料科学及制备技术、硅酸盐体系化学平衡与材料设计、结晶岩热力学与相平衡领域的教学与研究, E-mail: mahw@cugb.edu.cn。

等水生生物大量繁殖,水质恶化,出现水华或者赤潮现象。因此在资源利用和环境保护的双重需求下,磷的回收将是未来的趋势,已成为世界各国研究的热点。

回收磷的方法包括化学沉淀法(Bashan and Bashan, 2004; 王文超等, 2008; 刘宁等, 2012)、生物法(郝晓地等, 2005, 2012; Randall and Lin, 2002;)、吸附法(丁文明等, 2002; 赵冰清等, 2008; Xiong and Peng, 2008)、结晶法(Doyle and Parsons, 2002; Song *et al.*, 2006; 郭杰等, 2006)等,其中结晶法已成为国内外废水回收磷的研究热点,被认为是最有前景的磷回收途径(荆肇乾等, 2005)。结晶法回收磷是通过控制一定的反应条件,如温度、pH值、反应时间等影响因素,使污水中的磷以磷酸铵镁(俗称鸟粪石, MAP)或者羟磷灰石(HAP)形式结晶沉淀。鸟粪石除磷方法不仅能除磷还能除去水中的氮,所以这方面的研究比较多,与之相比羟磷灰石除磷可用于磷浓度低于 20 mg/L 的废水中(缪幸福等, 2012),并且产物可在磷灰石相关领域再利用,反应原理如下式: $10 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + 6 \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。

结晶法中晶种的选择很重要,张蓓蓓等(2007)研究以合成的雪硅钙石为晶种回收废水中的磷,但是雪硅钙石本身杂质比较多,特别是含有铝,回收磷后的产物再利用方面还需增加除杂工艺。而在优化条件下,沉淀硅酸钙回收污水中磷的效果很好。基于此,本文研究了以钾长石水热分解中间产物沉淀硅酸钙为晶种,用 HAP 法回收模拟污水中的磷,并运用各种测试手段对实验中沉淀硅酸钙多次重复回收磷后的产物进行了表征和分析,以期寻找一种价格低廉的新型晶种材料。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料与仪器

实验原料沉淀硅酸钙是钾长石制取钾盐的副产物,由向钾长石脱硅滤液[主要成分是硅酸钠(钾)]中加入石灰乳,在密闭容器和水热条件下,使脱硅滤液中的氧化硅与石灰乳中的氧化钙充分反应,经结晶、长大、干燥后即成(王红丽, 2011)。沉淀硅酸钙的化学成分见表 1。

表 1 沉淀硅酸钙的化学成分分析结果

Table 1 Chemical analyses of precipitated calcium silicate

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	LOI	总量
CGG-1	37.98	0.003	0.00	0.18	0.00	0.10	0.69	37.12	0.31	0.050	0.021	3.546	23.35	99.80

中国地质大学(北京)化学分析室龙梅、王军玲、梁树平分析。

用 KH₂PO₄ 和 CaCl₂ 配制实验用模拟污水。实验用 KH₂PO₄、CaCl₂、KOH、HCl 均为分析纯,水为蒸馏水。

主要仪器有 722SP08016 型可见分光光度计、精密 pH 计(pHS-3C 型)、HZQ-C 型空气浴恒温振荡器、Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪(电压 40 kV, 电流 10 mA)、IRAffinity-1 傅立叶变换红外光谱(频率范围 4 000 ~ 500 cm⁻¹)和扫描电子显微镜(JSM-6460LV, 日本)。

1.2 实验方法

(1) 单因素(晶种用量、pH 值和 Ca/P 摩尔比)实验方法

在 250 mL 磨口锥形瓶中,分别加入一定质量的沉淀硅酸钙和 100 mL 模拟污水,在温度 30℃ 下,以 140 r/min 恒温振荡 2 h,过滤后滤液用磷钼蓝分光光度法测定磷浓度,EDTA 络合滴定法测定钙浓度,

pH 计测定溶液的 pH 值。

(2) 晶种重复回收污水磷的实验方法

在 3 L 大烧杯中加入 2 L 模拟污水,向污水中添加 4 g 沉淀硅酸钙,在优化的实验条件下,静置 2 h 后进行离心分离,取上清液进行磷浓度、钙浓度和 pH 值的测定。离心后的固体物质继续用于下一次的磷回收实验,照此步骤进行 60 次实验。

污水 pH 值是通过 KOH、HCl 稀溶液调节,Ca/P(摩尔比)通过污水中 CaCl₂ 的量调节。

2 回收磷的主要影响因素

2.1 晶种用量

模拟污水采用两组,初始磷浓度均为 25 mg/L,第 1 组 Ca²⁺ 浓度为 64 mg/L,第 2 组不含 Ca²⁺。晶种用量对回收磷效果的影响如图 1。由图 1 可见,两

组实验中沉淀硅酸钙用量越大,除磷效果越好。这主要是因为沉淀硅酸钙能向溶液中提供更多的 Ca^{2+} 和 OH^- ,过饱和度增加,与磷形成更多的羟磷灰石,污水中的磷逐渐减少。第1组实验中,在晶种用量为0.4 g/L时,回收效果已趋于稳定;第2组实验充分说明沉淀硅酸钙自身提供 Ca^{2+} 与 OH^- 的能力很强,随着沉淀硅酸钙用量的加大,释放更多的 Ca^{2+} ,与 PO_4^{3-} 形成结晶沉淀,达到去除磷的效果。

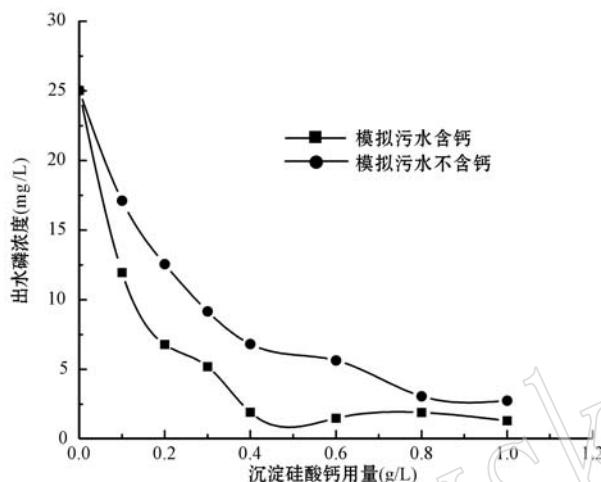


图1 沉淀硅酸钙晶种用量与出水磷浓度曲线

Fig. 1 The effects of seed mass on phosphorus recovery

2.2 pH值

pH值是结晶反应主要影响因素之一,反应体系中pH值的变化对结晶除磷速率有很大影响。这主要是由于不同的pH值影响体系的过饱和度,pH值升高会导致HAP溶解度下降(王广伟等,2010)。pH值对沉淀硅酸钙除磷效果影响如图2所示。由图2可见,即使沉淀硅酸钙能提供一定的 OH^- ,但模拟污水在酸性环境下, OH^- 被 H^+ 中和,从结晶的化学平衡来看不利于反应向正方向进行,沉淀析出少,除磷率低;当pH值升高时,有利于HAP结晶,除磷能力大大提高,当pH值为8时回收磷后的污水都能达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》规定的一级A标准,除磷率达99%。pH值再进一步升高,出水磷浓度变化不大。

2.3 Ca/P(摩尔比)

溶液中 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 的多少直接关系到过饱和度和其他副反应,所以,Ca/P(摩尔比)也是影响回收磷的一个重要因素。沉淀硅酸钙自身含有钙,在水中能释放出一定量 Ca^{2+} ,研究沉淀硅酸钙自身释放钙能力的实验结果表明,0.4 g/L的沉淀硅酸钙在蒸

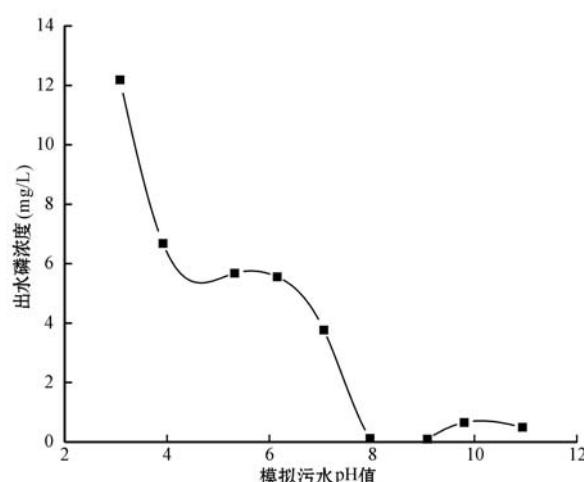


图2 模拟污水pH值与出水磷浓度曲线

Fig. 2 The effects of initial pH values on phosphorus recovery

馏水中振荡2 h后,释放出的 Ca^{2+} 浓度为11.57 mg/L。由图3可见,随着Ca/P(摩尔比)的增大,出水磷浓度减小。沉淀硅酸钙用量0.4 g/L时,污水中Ca/P(摩尔比)>2时,回收磷超过95%,增加沉淀硅酸钙用量至0.8 g/L,污水中Ca/P(摩尔比)>2时,回收磷超过99%,所以适当的Ca/P(摩尔比)可以促进磷的回收。

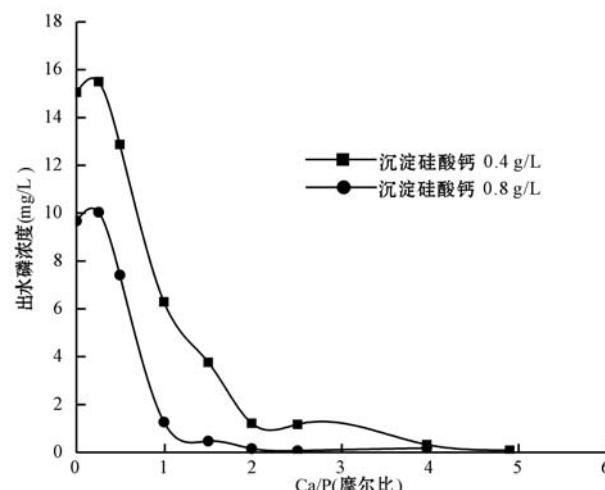


图3 模拟污水Ca/P(摩尔比)与出水磷浓度曲线

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

2.4 重复回收磷实验

室温下,选择沉淀硅酸钙用量2 g/L,模拟污水磷浓度25 mg/L, Ca^{2+} 浓度64 mg/L,初始pH值8.03,进行晶种重复回收模拟污水中磷的实验,具体实验步骤如下:在3 L大烧杯中加入2 L模拟污水,

向污水中添加4 g 沉淀硅酸钙, 在优化的实验条件下, 静置2 h 后进行离心分离, 取上清液进行磷浓度、钙浓度和pH值的测定。离心后的固体物质继续用于下一次的磷回收实验, 照此步骤进行60次实验。

重复回收磷实验结果表明, 沉淀硅酸钙对处理模拟污水磷有很好的重复利用效果(图4)。实验前14次的剩余磷浓度符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》规定的一级A标准, 回收磷达98%以上; 从15次到第19次剩余磷浓度符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》规定的一级B标准, 回收磷达96%以上, 第20次开始回收效果逐渐下降, 第60次时, 仍有较好的除磷效果, 回收率为79.5%。

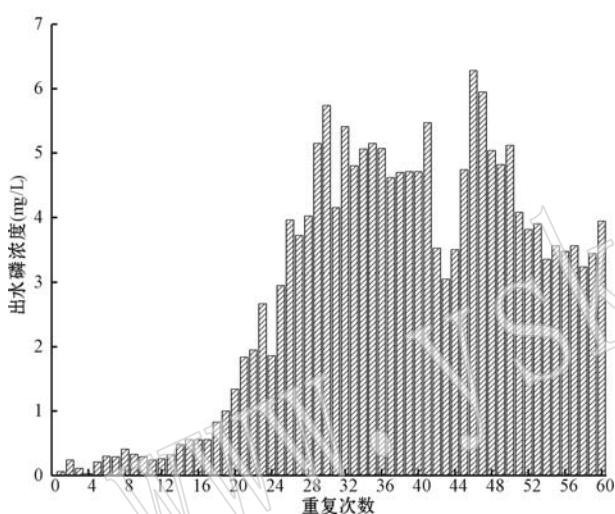


图4 晶种重复次数与出水磷浓度关系

Fig. 4 The effects of reusing number on phosphorus recovery

3 回收磷的产物表征

采用X射线粉晶衍射分析(XRD)、红外光谱分析(FT IR)和扫描电镜(SEM)等测试手段对以上重复使用60次晶种的回收磷产物进行表征。

3.1 物相组成

沉淀硅酸钙原料和回收磷产物的X射线粉晶衍射如图5所示。从图中可以看出, 晶种沉淀硅酸钙的特征衍射峰($\bar{1}\bar{3}1$)处强度明显减弱, 产物与羟磷灰石的特征峰一致, 由此可见, 投加晶种诱导了结晶沉淀的形成, 产物在沉淀硅酸钙表面形成, 由于生成速度快, 晶种颗粒被沉淀包裹在内, 所以产物主要以羟磷灰石形态存在。

3.2 红外光谱分析

沉淀硅酸钙晶种、化学纯羟磷灰石、回收磷产物

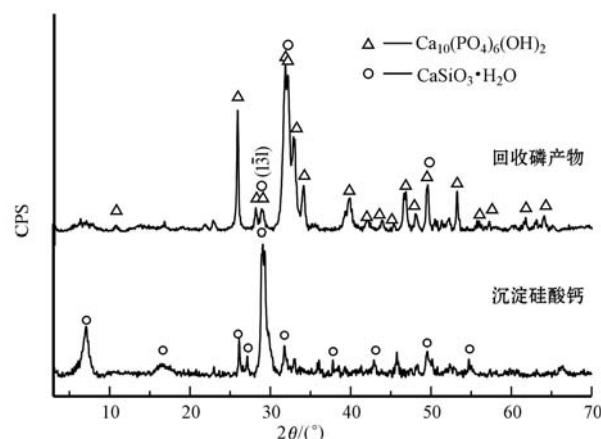


图5 沉淀硅酸钙原料和回收磷产物的X射线粉晶衍射图

Fig. 5 XRD patterns of precipitated calcium silicate and the product of phosphorus recovery

的红外光谱图见图6。从图中可以看出, 沉淀硅酸钙在 967 cm^{-1} 处出现一个较强的吸收峰, 这是由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动引起的, 回收磷后这个峰基本消失, 磷回收产物中沉淀硅酸钙晶种的特征吸收峰已不是十分明显, 只有在波数为 1640 cm^{-1} 附近存在较为宽泛且较弱的吸收峰, 这是因为 1640 cm^{-1} 处是 OH^- 的特征峰, 反映前后该峰值变化不大, 说明沉淀硅酸钙原料和回收磷产物均呈碱性(石磊, 2012)。此外, 回收磷产物中波数为 563 、 603 、 873 和 1030 cm^{-1} 附近等处出现的吸收峰与羟磷灰石的特征峰相近, 可见磷回收产物中已出现羟磷灰石结构的化合物, 这与X射线粉晶衍射结果相一致。

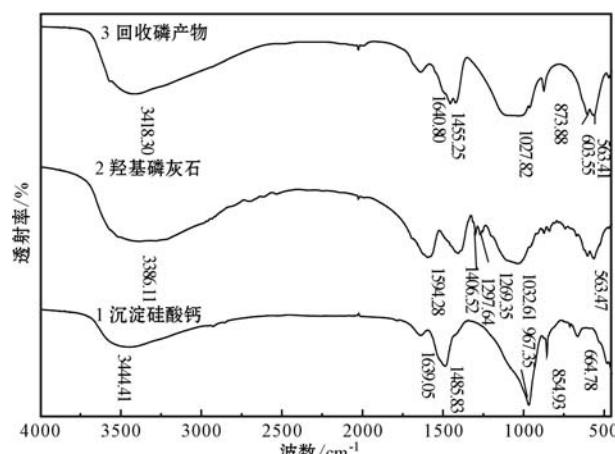


图6 沉淀硅酸钙和回收磷产物的红外图谱

Fig. 6 IR spectra of precipitated calcium silicate and the product of phosphorus recovery

3.3 扫描电镜和能谱分析

沉淀硅酸钙和回收磷产物的扫描电镜和能谱图见图7。从扫描电镜照片可以看出,沉淀硅酸钙晶种呈片状,显现出疏松的结构,其回收磷后的产物结构

密实,由颗粒状物质堆积而成。结合XRD图可见,当沉淀硅酸钙回收污水中磷时,释放出的 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 、 OH^- 结合生成羟磷灰石,富集在沉淀硅酸钙颗粒表面上。

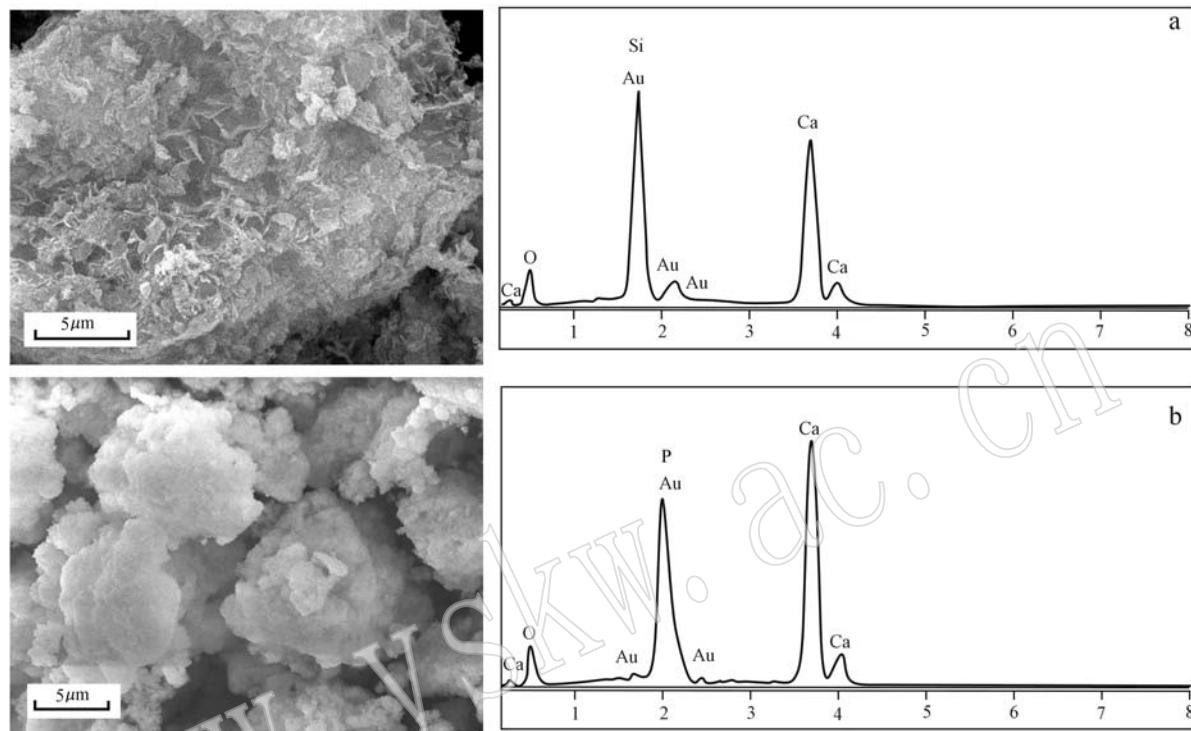


图7 沉淀硅酸钙和回收磷产物的SEM和EDS能谱

Fig. 7 SEM photographs and corresponding EDS of precipitated calcium silicate and the product of phosphorus recovery

从能谱图可以看出,晶种的主要成分是 SiO_2 和 CaO ,回收磷后主要成分是 P_2O_5 和 CaO (由于试样先用喷金做扫描,可忽略Au元素)。磷含量(以P计)是17.11%,换算为 P_2O_5 含量为39.19%,与化学分析得出的 P_2O_5 含量为35.53%基本一致,表明沉淀硅酸钙重复回收模拟污水中磷的产物达到了富磷矿标准(P_2O_5 含量 $\geq 30\%$)。

4 结论

结晶法回收模拟污水中磷的实验结果表明,沉淀硅酸钙在水中具有很强的供 Ca^{2+} 和供 OH^- 能力,在晶种用量为0.4 g/L、模拟污水pH值为8、 Ca/P (摩尔比)为2、振荡2 h条件下溶液中剩余磷浓度达到我国污水排放一级A标准。沉淀硅酸钙重复利用60次后效果仍然较好,对产物进行XRD、FTIR和SEM测试结果表明,回收磷的产物以羟磷灰石形态

存在, P_2O_5 含量达到了富磷矿的标准。因此,沉淀硅酸钙是结晶法回收磷的优质晶种材料,具有良好的工程化应用前景。

References

- Bashan L E and Bashan Y. 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer(1997-2003)[J]. Water Research, 38(19): 4 222~4 246.
- Chen Lide and Wang Si. 2004. Elementary Introduction to Phosphorus Recovering of Sewage Treatment Plant[J]. Environmental Engineering, 22(4): 26~27(in Chinese with English abstract).
- Ding Wenming and Huang Xia. 2002. Progress of studies on phosphorus removal from wastewater by adsorbents[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 3(10): 23~27(in Chinese with English abstract).
- Doyle J D and Parsons S A T. 2002. Struvite formation, control and recovery[J]. Water Research, 36(16): 3 925~3 940.

- Gilbert N. 2009. Environment: The disappearing nutrient[J]. *Nature*, 461(8): 716~718.
- Guo Jie, Zeng Guangming, Zhang Panyue, et al. 2006. Application of crystallization technologies for phosphorus recovery in wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 32(10): 1~4(in Chinese with English abstract).
- Hao Xiaodi, Yi Lankai and Wang Kewei. 2012. Study on technical methods for enhancing biological phosphorus removal from wastewater with low carbon source[J]. *China Water&Wastewater*, 28(1): 95~99(in Chinese with English abstract).
- Hao Xiaodi, Zhu Jingyi and Cao Xiuqin. 2005. Situation and future development on the enhanced phosphorus removal from wastewater [J]. *China Water&Wastewater*, 21(11): 37~40(in Chinese with English abstract).
- Jing Zhaoqian and Lü Xiwu. 2005. Theory and techniques of phosphorus recovery from wastewater treatment[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 12(1): 29~32(in Chinese with English abstract).
- Liu Ning, Chen Xiaoguang, Cui Yanzhao, et al. 2012. Research progress of chemical dephosphorization process[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 31(7): 1 597~1 603(in Chinese with English abstract).
- Miao Xingfu, Wei Xiang, Xu Jianping, et al. 2012. On the crystallization of hydroxyl calcium phosphate to reclaim the phosphorus in waste water[J]. *Journal of Anhui Polytechnic University*, 27(2): 36~39(in Chinese with English abstract).
- Randall A A and Lin Y H. 2002. Polyhydroxyalkanoates form potentially a key aspect of aerobic phosphorus uptake in enhanced biological phosphorus removal[J]. *Water Research*, 36(14): 3 473~3 478.
- Shi Lei. 2012. Study on the Characteristics of Removing and Reusing Phosphorus by Calcium Silicate Hydrate [D]. Chongqing: Chongqing University, 50~51(in Chinese with English abstract).
- Song Y H, Weidler P G, Berg U et al. 2006. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. *Chemosphere*, 63: 236~243.
- Wang Bing and Zhao Xingwu. 2010. Technology of recovering phosphorus from urban sewage & mud[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 39(2): 177~179(in Chinese with English abstract).
- Wang Guangwei, Qiu Liping and Zhang Shoubin. 2010. Development on phosphorus removal and recovery from wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 36(3): 17~22(in Chinese with English abstract).
- Wang Hongli. 2011. Hydrothermal Decomposition Reaction of K-feldspar and Preparation of Wollastonite: An Experimental Study [D]. Beijing: China University of Geosciences, 17: 37(in Chinese with English abstract).
- Wang Wenchao, Zhang Hua and Zhang Xin. 2008. Chemical phosphorus removal in municipal wastewater[J]. *Water Sciences and Engineering Technology*, (1): 14~16(in Chinese with English abstract).
- Xiong W and Peng J. 2008. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent[J]. *Water Research*, 42(19): 4 869~4 877.
- Zhang Beibei, Zheng Hong, Ma Hongwen, et al. 2007. Phosphorus recovery from wastewater by synthetic tobermorite through seeded crystallization[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 553~557(in Chinese with English abstract).
- Zhao Bingqing, Cheng Xiang and Sun Dezhi. 2008. Adsorption of phosphate by magnetic hydrotalcite-like compounds in aqueous solution [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 40(12): 1 962~1 964(in Chinese with English abstract).
- ## 附中文参考文献
- 陈利德, 王 偕. 2004. 浅议污水厂的磷回收[J]. *环境工程*, 22(4): 26~27.
- 丁文明, 黄 霞. 2002. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 3(10): 23~27.
- 郭 杰, 曾光明, 张盼月, 等. 2006. 结晶法磷回收工艺在废水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 32(10): 1~4.
- 郝晓地, 衣兰凯, 王克巍. 2012. 强化低碳源污水生物除磷的技术方式探究[J]. *中国给水排水*, 28(1): 95~99.
- 郝晓地, 朱景义, 曹秀芹. 2005. 污水强化除磷工艺的现状与未来[J]. *中国给水排水*, 21(11): 37~40.
- 荆肇乾, 吕锡武. 2005. 污水处理中磷回收理论与技术[J]. 安全与环境工程, 12(1): 29~32.
- 刘 宁, 陈小光, 崔彦召, 等. 2012. 化学除磷工艺研究进展[J]. *化工进展*, 31(7): 1 597~1 603.
- 缪幸福, 魏 翔, 徐建平, 等. 2012. 以羟基磷酸钙结晶方式回收废水中磷的试验研究[J]. *安徽工程大学学报*, 27(2): 36~39.
- 石 磊. 2012. 水化硅酸钙的除磷及磷回收特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 50~51.
- 王 兵, 赵兴武. 2010. 城市污水污泥磷回收技术[J]. *当代化工*, 39(2): 177~179.
- 王广伟, 邱立平, 张守彬. 2010. 废水除磷及磷回收研究进展[J]. *水处理技术*, 36(3): 17~22.
- 王红丽. 2011. 钾长石水热分解反应及制备硅灰石的实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 17, 37.
- 王文超, 张 华, 张 欣. 2008. 化学除磷在城市污水处理中的应用 [J]. *水科学与工程技术*, (1): 14~16.
- 张蓓蓓, 郑 红, 马鸿文等. 2007. 以合成雪硅钙石为晶种回收废水中的磷[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(6): 553~557.
- 赵冰清, 程 翔, 孙德智. 2008. 磁性类水滑石吸附水中磷的研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 40(12): 1 962~1 964.