

黄颖, 林金清, 李洪临. 2009. 鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶形 [J]. 环境科学学报, 29(2):353-359

Huang Y, Lin J Q, Li H L. 2009. Study on the composition and crystal shape of the precipitate obtained by struvite precipitation from wastewater for phosphorous recovery [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(2):353-359

鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶形

黄颖, 林金清*, 李洪临

华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011

收稿日期: 2007-11-24 修回日期: 2008-11-11 录用日期: 2008-12-24

摘要: 利用镁盐为沉淀剂, 以磷酸铵镁沉淀的形式回收模拟废水中的磷。采用扫描电镜和 X 射线衍射对生成的沉淀物的晶形进行表征, 利用 ICP 和化学分析方法测定沉淀物的组成, 并结合饱和度的计算对回收的沉淀物的晶形和纯度进行研究。结果显示: 沉淀物为斜方型晶体时才是纯的鸟粪石, 针形晶体不是纯的鸟粪石; 沉淀物的晶形与溶液的初始饱和度有一定关系, 当溶液的初始饱和度较低时, 不管 pH 或镁或氨氮的浓度在一定范围如何变化, 其沉淀物都为斜方形晶体; 当溶液的初始饱和度高过一定程度后, 其沉淀物中都会出现针形的晶体, 且不同条件下所生成的针形晶体的 X 射线衍射峰都与磷酸镁的特征峰有很好的对应关系, 说明针形晶体与磷酸镁有一定的关联。

关键词: 废水; 磷回收; 鸟粪石; 沉淀物; 晶形; 组成

文章编号: 0253-2468(2009)02-353-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Study on the composition and crystal shape of the precipitate obtained by struvite precipitation from wastewater for phosphorous recovery

HUANG Ying, LIN Jinqing*, LI Honglin

College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011

Received 24 November 2007; received in revised form 11 November 2008; accepted 24 December 2008

Abstract: Using magnesium salt as settling agent, phosphorous in synthetic wastewater was recovered as struvite precipitate. In order to analyze the crystal shape and the purity of the precipitate, the morphology of the precipitate was studied with Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Diffraction (XRD), the composition of the precipitate was analyzed with ICP and chemical analysis, and the initial saturation of the solution was calculated. The result indicated that pure struvite has an orthorhombic shape, and the needle-like crystal is not purity struvite. Besides, the crystal shape and purity of the precipitate have a certain relation with the initial saturation of the solution. When the initial saturation in solution is low, the precipitate has an orthorhombic shape, while the precipitate has needle-like shape when the initial saturation surpasses a certain value. And the patterns of XRD showed that the needle-like crystal has similar diffraction peaks with $Mg_3(PO_4)_2$, so it can be induced that there is some relationships between them.

Keywords: wastewater; phosphorus recovery; struvite; precipitate; crystal shape; composition

1 引言 (Introduction)

以鸟粪石沉淀的形式回收废水中的磷被国外环境工作者和企业家公认为一种最有希望的技术方法, 该方法既能减少磷排放所造成的环境污染, 又可回收日益匮乏的磷资源。回收的六水磷酸铵镁 ($Mg(NH_4)_2PO_4 \cdot 6H_2O$) 俗名为鸟粪石(简称 MAP), 有很多用途, 最大的用途是做化肥工业和磷酸盐工业的原料 (Gaterell *et al.*, 2000; Elisabeth *et al.*,

2001).

以鸟粪石沉淀法从废水中回收得到的沉淀物作为一种可循环利用的物质, 其纯度将直接影响到产品的应用价值和使用安全。但是, 之前的研究基本上都是以回收率为目 标, 即只注重磷的回收率, 回收的沉淀物的组成和晶形没有引起足够的关注, 未见有专题的研究报道; 虽有不少的研究偶有涉及, 但都很不系统, 且结论有时还相互矛盾, 如有研究者认为鸟粪石是具有斜方晶结构的晶体, 但也有

基金项目: 福建省科技计划项目(No. 2006HG028)

Supported by the Science and Technology Project Foundation of Fujian Province(No. 2006HG028)

作者简介: 黄颖(1982—), 女, 助教; * 通讯作者(责任作者), E-mail: linlab@hqu.edu.cn

Biography: HUANG Ying(1982—), female, assistant; * Corresponding author, E-mail: linlab@hqu.edu.cn

认为是针形结构的。Parsons(2001)通过实验证实,MAP 具有典型的斜方晶形结构,而 Schultze 等(2001)和 Stratful 等(2001)却观察到,MAP 有着不同厚度和长度的针形结构,并认为这是由于反应条件不同而引起的。Stratful 等(2001)还对从高浓度氨氮废水中回收的沉淀物进行了电镜分析,结果表明,随着反应时间的延长,针状晶体的粒径慢慢增大,同时 Stratful 提出鸟粪石的纯度随着初始氨氮浓度的增加而提高。Hirasawa(1996)的研究表明,随着溶液中 Mg/P 的增大,沉淀物的晶形由斜方形变为针形,且其氮磷镁组成也发生了变化,但未说明沉淀物是否仍为鸟粪石。而 Suschka 等(2003)通过实验却得出 Mg/P 从 1 变化成 4 时,其斜方形的晶形并不发生变化的结论;Suschka 等(2003)进一步研究还发现,在高浓度氨氮条件下生成的沉淀物为针形形状。Kofina 等(2003)认为,pH 值是影响晶体形状的最重要因素,在 pH 值为 8.5 时晶体呈针形,而当 pH 值为 9.0 时晶体是斜方形的。Le Corre 等(2007)通过电镜分析发现,在 pH 值为 10、N:Mg:P = 1:2:2 条件下回收得到的沉淀物为针状的物质;XRD 分析结果显示,针状的沉淀物实为 MAP 和 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ 的混合物。此外,有文献报道(Durrant *et al.*, 1999; Piekema *et al.*, 2001; Sylvia *et al.*, 2001)溶液的初始饱和度对 MAP 成核结晶过程和晶形有重要的影响。

如上所述,目前对沉淀物的晶形和纯度及其影响因素的认识还很混乱。本研究中系统考察沉淀物的晶形,晶形与其鸟粪石的纯度之间的联系,以及 pH、镁盐浓度、氨氮浓度和溶液的初始饱和度等因素对沉淀物的晶形和鸟粪石纯度的影响规律,以期为鸟粪石沉淀法回收废水中磷的工艺设计和操作控制提供理论依据。

2 实验部分 (Experimental)

2.1 沉淀物的制备

配制磷酸盐、镁盐和氨氮储备液各 1L,放置待用。实验中固定 P 的质量浓度为 $93\text{ mg} \cdot L^{-1}$ ($C_p = 3\text{ mmol} \cdot L^{-1}$)。按照每次实验的设定值,配制不同摩尔比例的氮、磷模拟废水于烧杯 A 中,依据摩尔比配制相应的镁盐溶液于烧杯 B 中,分别在 2 个烧杯中加入适量去离子水稀释至近 400 mL,滴加 NaOH 溶液调节溶液的初始 pH 值至 8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0。混合 2 个烧杯的溶液,开动六联电动搅

拌器使溶液混合均匀。设定搅拌反应时间为 45 min,反应过程中通过滴加 NaOH 使溶液的 pH 值保持稳定。反应结束后静置 20 min,然后采用中速滤纸在减压真空泵上进行抽滤,得到沉淀物。将沉淀物置于温度为 40℃ 的烘箱里,干燥 48 h 后,放在干燥器中冷却、保存。

2.2 沉淀物的组成和晶形分析

用分析天平称取干燥的沉淀物,在稀盐酸中溶解,定容于 100 mL 容量瓶,根据 N、P、Mg 不同的测量范围,稀释不同的倍数,测出沉淀物中 N、P、Mg 的含量,根据《水和废水监测分析》(2002)进行分析:磷的测定采用钼锑抗分光光度法,氨氮的测定采用纳氏试剂比色法,镁的测定使用 Optima2000DV 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)。

沉淀物的晶形分析采用扫描电子显微镜(S-3500N 型,日本日立公司)和 X 衍射线粉末衍射仪(D8 ADVANCE 型,法国 BRUKER 公司)。

2.3 饱和度的计算

饱和度按照式(1)计算:

$$\Omega = \frac{\alpha_{Mg^{2+}} \cdot \alpha_{NH_4^+} \cdot \alpha_{PO_4^{3-}}}{K_s^0} \quad (1)$$

式中, K_s^0 即为鸟粪石的溶度积常数,简称为溶度积。由于本文计算中考虑了溶液的活度系数,故 K_s^0 取 13.26 (Ohlinger *et al.*, 1998)。 $\alpha_{Mg^{2+}}$ 、 $\alpha_{NH_4^+}$ 、 $\alpha_{PO_4^{3-}}$ 为各离子的活度。

$$\alpha_{Mg^{2+}} = C_{T,Mg} \cdot \delta_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \quad (2)$$

$$\alpha_{NH_4^+} = C_{T,N} \cdot \delta_{NH_4^+} \cdot \gamma_{NH_4^+} \quad (3)$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = C_{T,P} \cdot \delta_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}} \quad (4)$$

式中, C_T 是溶液中各可溶性离子的总浓度; δ 为各离子的分布分数; γ 为离子的活度系数,利用德拜-休克尔公式计算:

$$-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + B \frac{a}{\sqrt{I}}} \right] \quad (5)$$

式中, γ_i 为离子 i 的活度系数; Z_i 为其电荷; B 是离子体积系数,25℃ 为 0.00328; a 约等于水化离子的有效半径,以 pm 计, NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 的 a 分别为 300、800、400; I 为离子强度,计算公式为:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (6)$$

式中, C_i 和 Z_i 分别为溶液中各种离子的浓度和电荷数。

计算中所涉及到的解离常数见表 1。

表1 各反应的解离常数表(25℃)

Table 1 Ionization constants (25°C)

方程式	$\log K$
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	2.148
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	7.198
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	12.375
$MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$	2.600
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+$	9.244

3 结果 (Results)

3.1 pH 值对沉淀物的影响

3.1.1 沉淀物的组成分析 实验测得沉淀物的组成如表2所示。MAP中氮、磷、镁的理论含量值分别为5.71%、0.1265%、9.79%。可以看出, pH值在8.5~9.5之间时, 沉淀物中N、Mg和P的含量与鸟粪石中各元素的理论值接近, 可以初步判断在这个pH值范围内得到的沉淀物主要是鸟粪石。当pH值在10.0~11.0时, 沉淀物中Mg的含量逐渐增大, N的含量逐渐减小, 说明此时沉淀物中鸟粪石的含量降低, 除磷酸铵镁外, 可能还有其它副产物生成, 如 $Mg_3(PO_4)_2$ 、 Mg_2PO_4OH 或 $Mg(OH)_2$ 等。这是因为随着溶液pH值升高, 碱性增强, Mg^{2+} 和 OH^- 易结合形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀($pH > 10.0$), 在强碱条件下($pH > 11.0$)还将产生更难溶于水的 $Mg_3(PO_4)_2$, 而且这些物质比鸟粪石晶体更容易生成。同时, 随着pH值增大, 溶液中的 NH_4^+ 会转化成 NH_3 挥发。因此, 为了回收得到高纯度的鸟粪石, 就必须避免其它沉淀物的生成, pH应控制小于9.5。

表2 pH值对沉淀物组成的影响

Table 2 Effect of pH on the composition of the precipitate

pH	N:P:Mg	N	Mg	P
8.5	1:1:1	5.26%	9.63%	0.1315%
9.0	1:1:1	5.11%	9.53%	0.1310%
9.5	1:1:1	5.03%	10.24%	0.1260%
10.0	1:1:1	2.79%	10.48%	0.1322%
10.5	1:1:1	1.82%	10.52%	0.1344%
11	1:1:1	0.95%	11.05%	0.1371%

3.1.2 沉淀物的晶形分析 1) 电镜分析: 图1是不同pH值下生成的沉淀物的电镜图(SEM图)。从图1可以看出, 随着pH值的增大, 沉淀物的形状也产生了显著的差异, 由斜方形逐渐变为细长的针形。pH值在8.5~9.5时, 沉淀物为斜方型晶体(如图1a), 即典型的鸟粪石晶体的结构。而pH值在9.8~11.0时, 沉淀物为细长的针形晶体, 几乎无斜

方晶形的鸟粪石生成。与上一节的组成分析结果对照可以发现, 斜方型晶体为鸟粪石晶体, 而针形晶体中, 鸟粪石的纯度已经降低, 不是纯的鸟粪石。在较高pH值(10.5~11.0)的电镜图中还发现沉淀物中夹杂着一些片状的物质, 说明在高pH值下确实生成了其它物质, 影响了回收产物的纯度。因此可以判断, 当pH≥9.8以后, 鸟粪石的晶形和纯度都发生了变化, 而且晶形和纯度之间有一定的联系, 斜方型晶体为鸟粪石, 而针形晶体已不是纯的鸟粪石。

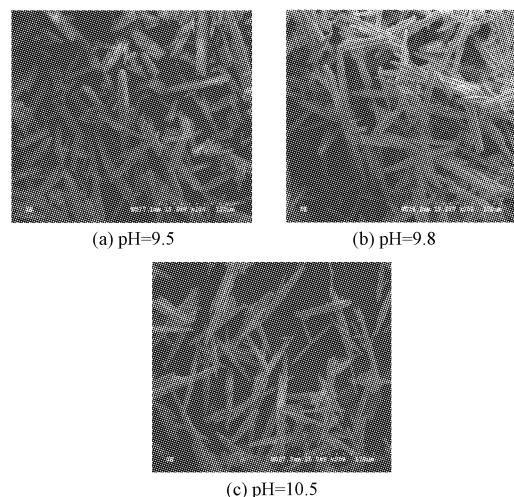


图1 不同pH值下沉淀物的SEM图

Fig. 1 SEM micrograph of the precipitate at different pH

2) XRD分析: 为进一步确认沉淀物的主要组成物质, 采用XRD对其进行分析, 结果如图2所示。由图2的X射线分析结果可知, 随着pH值的变化, XRD衍射图的特征峰也随之发生了变化, 说明其组成物质发生了变化。pH值在9.0~9.5时生成的沉淀物的主要衍射峰相同(如图2a), 它们的(001)、(002)衍射线 2θ 均在 20.85° 、 33.27° 附近, 对照粉末衍射卡片(PDF标准卡片), 其特征峰与 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 物质(PDF卡片77-2303)谱图的特征峰非常吻合, 可说明沉淀物的主要成份为 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 。但是, pH在9.8以上生成的沉淀物谱图的主要峰的衍射位置却明显不同, 其主要衍射峰的 2θ 出现在 33.4° , 六水磷酸铵镁的特征峰减弱。查阅PDF标准卡片发现, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (PDF卡片01-0428)的(001)和(002)的衍射线位置均能与其吻合, 说明针形晶体的主要衍射峰表现为磷酸镁的特征峰, 可判断此沉淀物存在 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 物质。因此, 可以推测, pH≥9.8时生成的沉淀物为

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、鸟粪石及其它含镁、磷的化合物的混合物。结合前 2 节组成和晶形的研究结果可知, 斜方型晶体为鸟粪石, 而针形晶体已不是纯的鸟粪石。

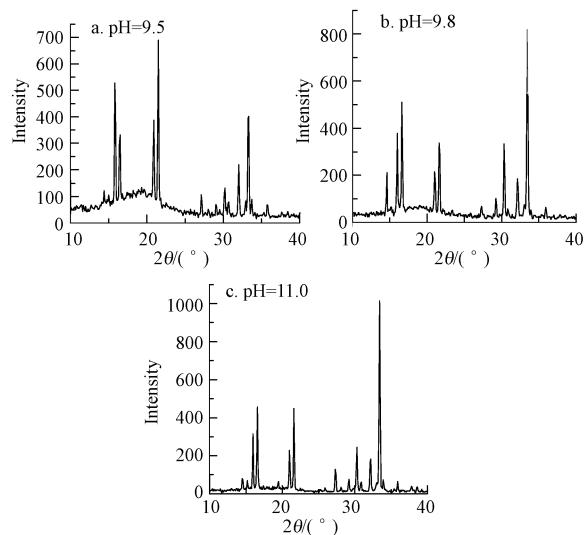


图 2 不同 pH 值下沉淀物的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the precipitate at different pH

3.1.3 初始饱和度对沉淀物纯度和晶形的影响
以上研究表明, pH 对所回收的沉淀物的纯度和晶形都有显著的影响。但是, pH 值不是决定饱和度的唯一因素, 因此, 有必要考察饱和度对沉淀物的晶形和纯度的影响。结果如表 3 所示。

表 3 pH 值对初始饱和度和沉淀物晶形的影响

Table 3 Effect of pH on the initial saturation and crystal shape

pH	$C_p/(mg \cdot L^{-1})$	N:P:Mg	Ω	晶形
8.5	93	1:1:1	10.77	斜方形
9.0	93	1:1:1	26.64	斜方形
9.5	93	1:1:1	48.28	斜方形
9.8	93	1:1:1	58.89	针形
10.0	93	1:1:1	63.65	针形
10.5	93	1:1:1	66.74	针形
11.0	93	1:1:1	56.90	针形

从表 3 中可以看出, 随着 pH 值的升高, 溶液的饱和度也随之升高, 当 pH 值在 10.5 附近时达到最大, 之后又开始下降。结合不同的 pH 值条件下沉淀物的晶形和组成的分析结果可知: 当 $\Omega \geq 58.89$ 时, 其 MAP 的纯度开始下降, 形状变为针形, 此时回收的沉淀物为 MAP 和其它物质的混合物。因此, 要回收高纯度 MAP, 初始饱和度不宜太高, 以避免其它副产物的生成。

3.2 镁盐浓度对回收的沉淀物的影响

3.2.1 沉淀物的组成分析 组成分析结果如表 4

所示。由表 4 结果可知, 随着镁盐浓度的增加, 其沉淀物中镁的含量也逐渐增多, 当 $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] = 3:1$ 时, 沉淀物中镁的含量明显超过了鸟粪石中镁含量的理论值, 说明此时的沉淀物中已混有其它副产物, 鸟粪石纯度降低。

表 4 沉淀物中镁的含量

Table 4 The magnesium content in the precipitate

$n(Mg^{2+}):n(PO_4^{3-})$	沉淀物中镁的含量
2:1	9.78%
3:1	10.28%
4:1	14.38%
6:1	17.11%

3.2.2 沉淀物的晶形分析 1) 电镜分析: 实验结果如图 3 所示。电镜图表明, 随着镁盐浓度的不同, 其沉淀物中出现了斜方型、针形和片状 3 种不同的结构。当 $Mg/P = 1.0 \sim 2.0$ 时, 其沉淀物为典型的斜方型。当 Mg/P 为 3.0 时, 除了大部分斜方型的鸟粪石外, 从图中(图 1a)还发现了一些片状的物质存在, 说明此时已经有副产物生成, 并与鸟粪石一起沉淀。而当 $Mg/P \geq 4.0$ 时, 片状物质越来越多, 成为主要产物, 同时还有针形的晶体生成, 斜方型晶体却几乎没有。因此, 从电镜图就可以明显地得出, 初始磷浓度为 $93 mg \cdot L^{-1}$ 、 $pH = 9.0$ 、 $N:P = 1:1$ 条件下, 当 $Mg/P = 3.0$ 时, 就已经有副反应发生, 生成其它杂质与鸟粪石一起沉淀; 当 $Mg/P > 3.0$ 时, 副反应占了主要的优势, 沉淀物为针形晶体和片状物质的混合物, 几乎无斜方型晶体生成。

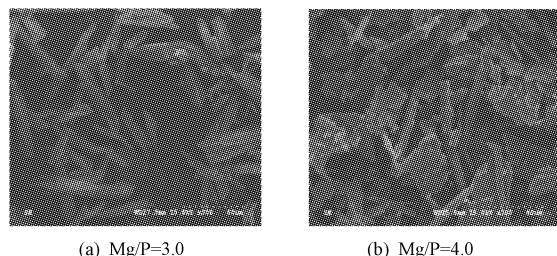


图 3 不同的 Mg/P 生成的沉淀物的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrograph of the precipitate at different Mg/P molar ratios

2) XRD 分析: 对沉淀物进行 XRD 分析, 其中初始磷浓度为 $93 mg \cdot L^{-1}$, $N:P:Mg = 1:1:4$, $pH = 9.0$ 条件下生成的沉淀物的 XRD 图如图 4 所示。从图 4 可以看出, 谱图中出现了大量的背景干扰峰, 降低了谱图中峰的清晰度, 说明此时沉淀物中有大量的非晶形物质的存在, 这与电镜分析的结果一致。同

时,晶体的主要衍射峰也以磷酸镁的特征峰为主,且这种衍射峰正好与针形晶体同时出现,说明针形晶体与磷酸镁有一定的关联,这也与上一节的研究结果一致.

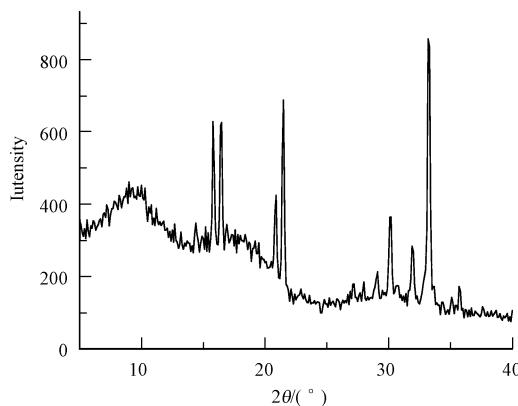


图4 XRD 分析图($N:P:Mg = 1:1:4$)

Fig. 4 XRD patterns of the precipitate ($N:P:Mg = 1:1:4$)

3.2.3 初始饱和度对沉淀物纯度和晶形的影响
初始饱和度计算结果见表5.由表5可以看出,随着镁浓度的增大,其初始饱和度也增大.结合不同镁盐浓度下沉淀物的SEM和XRD分析结果表明,当 Ω 小于40.56时,其沉淀物主要为斜方形的鸟粪石晶体,当 $\Omega=48.86$ 时,其沉淀物就出现了少量的片状物质,说明此时回收的沉淀物不是纯的鸟粪石,而是鸟粪石与其它物质(可能是氢氧化镁或磷酸镁)的混合物.当 $\Omega \geq 54.15$ 时,沉淀物中大部分都是片状物质,还有少量的针状物质,几乎无斜方形的鸟粪石生成,说明此时副反应占了主导的位置,回收的沉淀物中鸟粪石的含量已明显减少.因此,在投加镁盐时,要控制好溶液的饱和度不超过

表5 镁的摩尔浓度对初始饱和度和沉淀物晶形的影响

Table 5 Effect of magnesium concentration on the initial saturation and crystal shape

$C_p / (mg \cdot L^{-1})$	N:P:Mg	Ω	晶形
93	1:1:1	26.64	斜方形
93	1:1:2	40.56	斜方形
93	1:1:3	48.86	斜方形和片状物质
93	1:1:4	54.15	片状物质和少量的针形
93	1:1:5	57.62	—
93	1:1:6	59.94	大量的片状物质和少量的针形
93	1:1:7	63.40	—

48.86,以避免其它物质的生成,降低了沉淀物中鸟粪石的纯度.

3.3 初始 NH_4^+ 浓度对沉淀物的影响

3.3.1 沉淀物的组成分析 实验结果见表6.由表6可以看出,随着初始 NH_4^+ 浓度的增大,沉淀物中氮元素的含量增多,Mg 和 P 元素也都逐渐增大;当 $N:P:Mg = 1:1:1 \sim 4:1:1$ 时,沉淀物中的氮、磷、镁元素和 MAP 的理论值较接近,说明此条件下生成的沉淀物为鸟粪石.当 $N:P:Mg \geq 5:1:1$ 时,其 Mg、P 元素的含量明显超过理论值,说明此时可能有副反应发生,鸟粪石的纯度下降.

表6 不同初始 NH_4^+ 浓度下的沉淀物组成

Table 6 Composition of the precipitate at different initial ammonium nitrogen concentration

N:P:Mg	沉淀物组成		
	N	Mg	P
2:1:1	5.31%	9.82%	12.38%
3:1:1	5.39%	9.97%	12.57%
4:1:1	5.41%	9.79%	12.43%
5:1:1	5.43%	10.09%	12.47%
7:1:1	5.53%	10.41%	13.02%
10:1:1	5.68%	10.49%	13.22%
MAP 理论值	5.71%	9.79%	12.65%

3.3.2 沉淀物的晶形分析 1) 电镜分析:实验结果见图5.由图5可以看出, NH_4^+ 初始浓度对沉淀物的晶体形状有着显著的影响.氨氮浓度较低的情况下,生成的晶体呈斜方型(如图a).随着 NH_4^+ 浓度

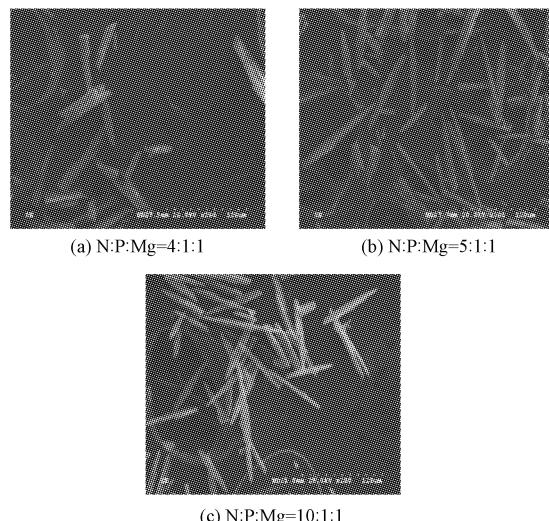


图5 不同初始 NH_4^+ 下沉淀物的 SEM 图

Fig. 5 SEM micrograph of the precipitate at different initial ammonium nitrogen concentration

增大,斜方型的晶体逐渐变少,当 $N:P:Mg = 5:1:1$ 时,沉淀物就出现了大量细长的针形晶体,形状与高 pH 值条件下生成的沉淀物电镜图(图 1)相同。在高浓度 NH_4^+ ($N:P:Mg = 7:1:1 \sim 10:1:1$) 时,主要的沉淀物都为针形的晶体,几乎无斜方晶型的晶体存在。

2) XRD 分析:实验结果见图 6。经与 PDF 标准卡片 77-2303 数据核对, $N:P:Mg$ 在 $2:1:1 \sim 4:1:1$ 主要的衍射峰与之相同,如图 6a,其衍射峰都能在 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 PDF 卡片中找到对应的特征峰,说明当 $N:P:Mg$ 在 $2:1:1 \sim 4:1:1$ 时沉淀物主要的组成物质是六水磷酸铵镁晶体。而 $N:P:Mg$ 在 $5:1:1 \sim 10:1:1$ 的主要峰的衍射位置(如图 6b、6c)却和图 6a 有着明显不同的不同,其主要衍射峰的 2θ 出现在 33.4° 附近,为磷酸镁晶体的特征峰,与高 pH 值条件下生成的针形物质(图 1)的特征峰位置相同,同时六水磷酸铵镁的特征峰逐渐减弱;说明当 $N:P:Mg \geq 5:1:1$ 条件下生成的沉淀物已不是纯的六水磷酸铵镁,而是磷酸铵镁晶体与磷酸镁晶体等杂质的混合物。而且这种磷酸镁的衍射特征峰正好与针形晶体同时出现,说明针形晶体与磷酸镁有一定的关联,这与前 2 节的研究结果一致。

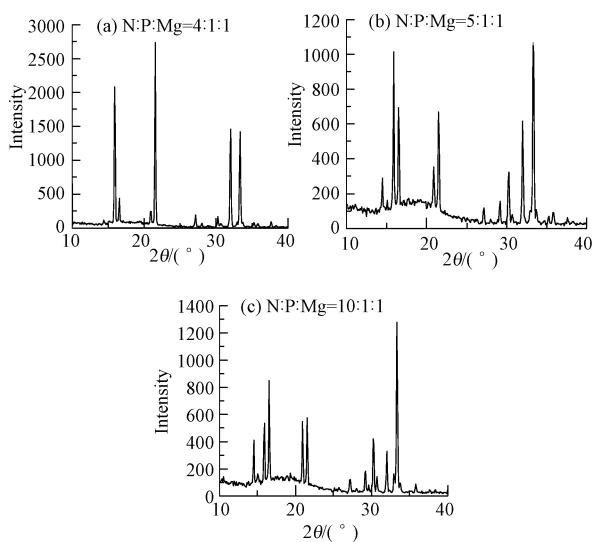


图 6 不同初始 NH_4^+ 下沉淀物的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of the precipitate at different initial ammonium nitrogen concentration

3.3.3 初始饱和度对沉淀物纯度和晶形的影响
初始饱和度计算结果见表 7。可以看出,随着溶液中初始氨氮浓度的增大,其饱和度不断增大;理论上说,提高初始氨氮的浓度,有利于 MAP 结晶的生成。

结合氨氮浓度对沉淀物晶形和纯度的分析结果表明,当 $\Omega \leq 92.70$, 沉淀物的组成较接近鸟粪石的组成, 沉淀物呈斜方型; 当 $\Omega = 111.05$ 时, 其 MAP 晶体的纯度就开始下降, 形状变为针形, 此时生成的沉淀物是鸟粪石和其它物质的混合物。因此, 在处理氨氮初始浓度高的废水时要尽量控制较低的 pH 值, 使初始的饱和度低于 92.70, 避免由于副反应的发生而影响了回收的鸟粪石的纯度。工程实际应用中有时会遇到氨氮初始浓度很高的废水, 可采用回流的方式来降低其浓度。

表 7 氨氮的摩尔浓度对初始饱和度和沉淀物晶形的影响

Table 7 Effect of initial ammonium nitrogen concentration on the initial saturation and crystal shape

pH	$C_p / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$N:P:Mg$	Ω	晶形
9.0	93	1:1:1	26.64	斜方形
9.0	93	2:1:1	50.75	斜方形
9.0	93	3:1:1	72.68	斜方形
9.0	93	4:1:1	92.70	斜方形
9.0	93	5:1:1	111.05	针形
9.0	93	6:1:1	127.9	针形
9.0	93	7:1:1	143.47	针形
9.0	93	10:1:1	183.3	针形

4 结论(Conclusions)

1) 以镁盐为沉淀剂处理含磷废水中,沉淀物为斜方型晶体时才是纯的鸟粪石,为针形晶体时已不是纯的鸟粪石。

2) MAP 沉淀物的晶形与溶液的初始饱和度有一定的关系,当溶液初始的饱和度较低时不管 pH 或镁或氨氮的浓度在一定范围如何变化,其沉淀物都为斜方型晶体;当初始饱和度高过一定程度后,即 pH 或镁或氨氮的浓度过高时,其沉淀物中都会出现针形的晶体。不同条件下所生成的针形晶体的衍射峰都与磷酸镁的特征峰有很好的对应关系,说明针形晶体与磷酸镁有一定的关联,但具体关联关系有待进一步研究。

3) 对于实际回收工艺, pH 值和废水中氨氮的初始浓度是影响沉淀物晶形和纯度的重要的因素,任一因素偏高都可能引起副反应的发生而使沉淀物混入杂质。因此,应根据沉淀物的回收用途,慎重加以调节控制。

责任作者简介:林金清(1964—),男,教授,博士生导师,
E-mail: linlab@hqu.edu.cn.

参考文献(References):

- Durrant A E, Scrimshaw M D, Stratful I, et al. 1999. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry [J]. Environmental Technology, 20(7): 749—758
- 国家环保总局. 2002. 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, 246—248; 279—281; 415—418
- Editorial Committee of "Monitoring and Analytical Methods of Water and Wastewater" of the State Environmental Protection Administration of China. 2002. Monitoring and Analytical Methods of Water and Wastewater (4th Edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 246—248; 279—281; 415—418 (in Chinese)
- Elisabeth V M, Keith B. 2001. Controlled Struvite Crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side streams [J]. Water Research, 35(1):151—159
- Gaterell M R, Gay R, Wilson R, et al. 2000. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets [J]. Environmental Technology, 21(10):67—84
- Hirasawa I. 1996. Study on the recovery of ions in wastewater by crystallization [J]. Memories of the Scholl of Science and Engineering, Waseda University, 60:97—119
- Le Corre K S, Valsami J E, Hobbs P, et al. 2007. Agglomeration of struvite crystals[J]. Water Research, 41(2):419—425

- Kofina A N, Koutsoukos P G. 2003. Nucleation and crystal growth of struvite in aqueous media. New perspectives in phosphorus recovery [A]. WASIC Conference (Workshop on Advance in Sensing in Industrial Crystallization) [C]. Istanbul, Turkey
- Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. 1998. Predicting struvite formation in digestion[J]. Water Research, 32(12):3607—3614
- Parson S A, Wall F, Doyle J D, et al. 2001. Assessing the potential for recovery of struvite from digested sludge liquors [J]. Environ Technol, 22(11):1279—1286
- Piekema P, Giesen A. 2001. Phosphate recovery by the crystallization process: experience and developments [A]. Second international conference on recovery of phosphate from sewage and animal wastes [C]. Noordwijkerhout, The Netherlands
- Schulze-Rettmer R, Metzen P, Alfter P, et al. 2001. MAP precipitation-pilot plant investigation in Germany, Manure as the most important phosphate resource[A]. Second international conference on recovery of phosphate from sewage and animal wastes[C]. Noordwijkerhout, The Netherlands
- Suschka J, Kowalski E, Popławski S. 2003. Study of the effects of the reactor hydraulics on stuvite precipitation at municipal sewage works [OL]. 2007.09, <http://www.ceep-phosphates.org/>
- Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. Water Research, 35(17): 4191—4199
- Sylvia R, Denis M, Jean P K, et al. 2002. Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor[OL]. 2007.09, <http://www.ceep-phosphates.org/>