

王 松, 谢洪勇. 鸟粪石结晶法回收高浓度酸性含磷废水中磷的研究[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(4): 282–285.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.04.051

# 鸟粪石结晶法回收高浓度酸性含磷废水中磷的研究

王 松, 谢洪勇

(上海第二工业大学材料与环境工程学院, 上海 201209)

**摘要:**采用鸟粪石结晶法处理酸性含磷废水,以碱式碳酸镁  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  这一新型组合为沉淀剂,考察了反应初始 pH 值、 $n(\text{Mg}) : n(\text{P})$ 、 $n(\text{N}) : n(\text{P})$  以及反应时间对废水中总磷 (TP) 含量去除效果的影响。结果显示,在初始 pH 值 = 4,  $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$  摩尔比为 1.2 : 1.1 : 1, 反应时间为 30 min, 静置 20 min 的条件下,废水中 TP 的剩余量为 2.982 mg/L, TP 去除率达到 99.99%。对最优条件下的沉淀产物进行 X 射线衍射 (XRD) 物相分析,结果显示,沉淀物主要成分是  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 均属于鸟粪石沉淀。同时生成的沉淀物中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量分数达到 25.22%, 等效于高品位的磷矿和缓释肥,实现了酸性废水中磷的资源化回收利用。

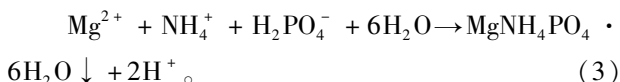
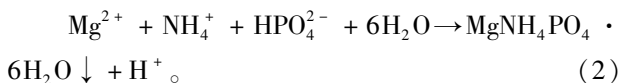
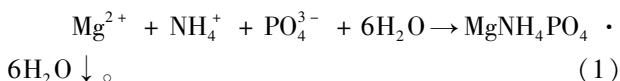
**关键词:**鸟粪石结晶法;酸性废水;碱式碳酸镁;磷回收

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)04-0282-04

磷(P)是地球上宝贵的自然资源,也是组成生命物质不可缺少的重要元素之一。磷矿资源的大量开采以及对磷资源回收利用的忽视,导致磷资源面临枯竭的现状<sup>[1]</sup>。由于磷资源的不可再生性,近几年各国越来越重视对磷资源的可持续利用<sup>[2]</sup>。同时,关于磷回收利用的环境领域的研究课题,也受到学者们的广泛关注。鸟粪石结晶法是一种能够高效去除废水中 P 的工艺方法,且生成的鸟粪石是一种不错的缓释肥<sup>[3-5]</sup>。本研究通过对鸟粪石结晶法回收高浓度酸性含磷废水中的磷进行试验研究,以期对磷资源回收在实践工程上的运用奠定部分的理论基础。

## 1 鸟粪石结晶法的基本原理

鸟粪石 (MAP) 的组成成分是  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 所以生成鸟粪石须往含磷废水中额外投加镁盐和铵盐。从废水中分离出反应生成的鸟粪石晶体,以回收废水中的磷。在水相中生成 MAP 晶体的主要化学反应如下<sup>[6]</sup>:



MAP 结晶法具有反应速率和沉降速率快,操作简单等优点。生成物 MAP 同时含有 N、P 2 种营养元素,可作为缓释肥用于农作物种植<sup>[7]</sup>。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂和仪器

主要试剂:碱式碳酸镁 [ $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、维生素 C、钼酸铵、酒石酸锑钾、氢氧化钠、碘化汞、硫酸,以上试剂均为分析纯。

主要仪器:V1800 型分光光度计、PB-10 型 pH 计、DF-101S 型磁力搅拌器、DZF-6020 真空干燥箱、AL204 电子天平、SHB-III A 循环水式多用真空泵、D8 ADVANCE X 射线衍射仪、美国热电 A-6300 电感耦合等离子体发射光谱仪。

### 2.2 试验方法

试验用废水取自浙江某铝材表面处理厂,原水中总磷的含量为 24 500 mg/L 左右, pH 值为 0.6 左右。取适量上述废水,先调节 pH 值,废水中含有少量铝离子,升高 pH 值的同时会有沉淀生成,须过滤取上清液,再依照设定的投加物的摩尔比投加碱式

收稿日期:2018-12-05

基金项目:上海第二工业大学研究生项目基金(编号:EGD17YJS0030);上海第二工业大学学校学科建设基金(编号:XXKPY1601)。

作者简介:王 松(1994—),男,安徽肥西人,硕士研究生,研究方向为工业废水处理。E-mail:973347119@qq.com。

通信作者:谢洪勇,博士,教授,研究方向为纳米材料和环境工程。E-mail:hyxie@sputu.edu.cn。

碳酸镁和氯化铵,反应一定时间,静置、过滤取上清液测总磷(TP)的含量。其中最优条件下生成的沉淀物在 75 ℃下烘干至恒重,并研磨成粉末状进行成分分析。

2.3 分析方法

TP 含量的测定采用钼酸铵分光光度法,镁离子含量的测定采用原子发射光谱法,氨氮含量的测定采用纳氏试剂分光光度法,pH 值的测定采用玻璃电极法。

3 结果与分析

3.1 初始 pH 值影响

试验用废水原始 pH 值很低,若直接将废水 pH 值调至碱性,所耗碱液量太大,成本太高。选用碱式碳酸镁加氯化铵这一组试剂,是考虑到碱式碳酸镁能够溶于稀酸中,并且产生的 OH<sup>-</sup>能够中和溶液中的酸,相同摩尔比条件下,碱式碳酸镁溶解产生的 OH<sup>-</sup>的含量要大于铵根水解生的 H<sup>+</sup>含量。所以调节原始废水 pH 值为 4、5、6、7,过滤后取滤液,根据滤液中 TP 含量,按 Mg : N : P 理论摩尔比 1 : 1 : 1 投加碱式碳酸镁和氯化铵。搅拌反应 30 min,静置 20 min,过滤,测定滤液中的 TP 含量、pH 值并计算出 TP 的去除率,试验数据如表 1 所示。

表 1 不同初始 pH 值投加镁盐和铵盐反应后的总磷含量

| 初始 pH 值 | Mg : N : P 摩尔比 | TP 含量 (mg/L) | TP 的去除率 (%) | 反应后 pH 值 |
|---------|----------------|--------------|-------------|----------|
| 4       | 1 : 1 : 1      | 5.864 4      | 99.98       | 7.3      |
| 5       | 1 : 1 : 1      | 6.104 9      | 99.98       | 7.8      |
| 6       | 1 : 1 : 1      | 5.687 6      | 99.98       | 8.1      |
| 7       | 1 : 1 : 1      | 6.169 0      | 99.98       | 8.2      |

从表 1 可以看出,按 Mg : N : P 摩尔比 1 : 1 : 1 投加碱式碳酸镁和氯化铵,在不同的 pH 值条件下,反应后的总磷含量均降低到 10 mg/L 以下,且含量相近。反应后溶液的 pH 值在 7.3 ~ 8.2,属于适宜形成鸟粪石晶体的 pH 值区间<sup>[8-9]</sup>。但是,从表 1 数据无法判断出最佳的反应初始 pH 值,后续将分别在不同 pH 值条件下进行试验研究。

3.2 碱式碳酸镁和氯化铵投加量的影响

从 MAP 的成分组成可知,该沉淀反应的 Mg : N : P 理论摩尔比为 1 : 1 : 1。但在实际过程中,由于废水中其他离子的干扰以及溶液 pH 值、N 和 P 的存在形态等因素的影响,若要提高 TP 的去除效果,则通常须要提高镁盐和铵盐的投加

比例<sup>[10-11]</sup>。

3.2.1 Mg : P 的影响 在控制 N : P 摩尔比为 1 : 1,分别调节 pH 值为 4、5、6、7,投加不同 Mg : P 摩尔比的碱式碳酸镁,搅拌反应 30 min,静置 20 min 后,观察不同摩尔比的 Mg 和 P 对总磷去除的影响,结果如图 1 所示。

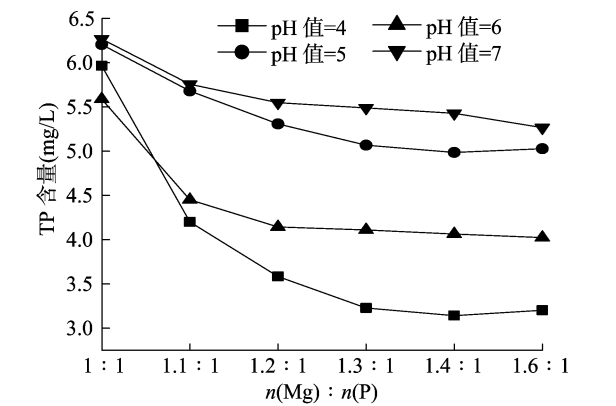


图 1 在不同 pH 值条件下,改变 Mg : P 摩尔比对 TP 去除的影响

由图 1 可得,当增大 Mg : P 摩尔比时,废水中的 TP 去除效果确实有所提高。其中在初始 pH 值为 4 时,TP 的总体去除效果最好,初始 pH 值为 6 的除磷效果次之。当 n(Mg) : n(P) 达到 1.1 : 1 时,TP 含量已经降低至 5 mg/L 以下,此时 TP 的去除率已达到 99.98%。当 n(Mg) : n(P) 高于 1.3 : 1 时,TP 去除效果基本不变,甚至有所降低。

3.2.2 N : P 的影响 控制 Mg : P 摩尔比为 1 : 1,调节不同的 pH 值到 4、5、6、7,再分别按不同 N : P 摩尔比投加氯化铵试剂,搅拌反应 30 min,静置 20 min 后,观察不同摩尔比的 N 和 P 对 TP 去除的影响,结果如图 2 所示。

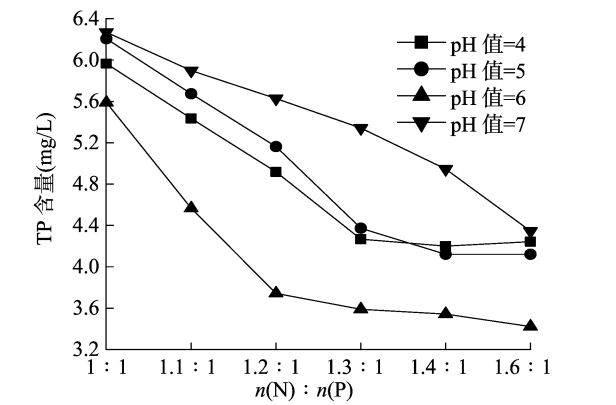


图 2 在不同 pH 值条件下,改变 N : P 摩尔比对 TP 去除的影响

由图 2 可知,当增大 N : P 摩尔比时,总磷的剩余量也随之降低。当初始 pH 值为 6 时,TP 的整体去除效果最好,初始 pH 值为 4 的除磷效果次之。

当  $n(\text{N}) : n(\text{P})$  为 1.2 : 1 时,总磷的剩余量最低,为 3.74 mg/L,去除率达到 99.98%。当  $n(\text{N}) : n(\text{P})$  高于 1.2 : 1 时总磷含量的变化量很小,趋近于稳定不变。

综上所述,在不同 pH 值条件下,分别增大 Mg : P、N : P 摩尔比,总磷的去除效果也随之有所提升,在初始 pH 值为 4 和 6 时,整体的总磷去除效果较好。从沉淀物 XRD 分析结果来看,当只改变 N : P 摩尔比时,沉淀物的物相组成显示只有鸟粪石;当只改变 Mg : P 摩尔比时,沉淀物的物相组成会出现未溶解的碱式碳酸镁并随着 Mg : P 摩尔比增大而不断增多。因为随着 Mg : P 摩尔比的增大,水样 pH 值会随之升高,而此时水中的磷含量已经很低,难以继续与  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  结合生成鸟粪石沉淀,导致碱式碳酸镁很难在水中溶解,并使生成的鸟粪石纯度降低。因此,初始 pH 值较低反而益于反应的进行,同时考虑经济成本,初始 pH 值为 4 时,处理成本较低,故选用 pH 值 = 4 为最佳初始反应 pH 值。

### 3.3 最佳镁、氮、磷摩尔比试验

单独增加 Mg : P 摩尔比和 N : P 摩尔比对废水中磷的去除都有一定的促进效果,因此设计了一组交叉对比试验,如表 2 所示。试验条件:调节 pH 值到 4,搅拌反应时间为 30 min,静置时间为 20 min; N : P 摩尔比和 Mg : P 摩尔比均选用 1.1 : 1、1.15 : 1、1.2 : 1。试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,组合试验结果要比单独试验结果要好,总磷剩余量稳定在 5 mg/L 以下。结合 XRD 分析结果,当 Mg : N : P 为 1.2 : 1.1 : 1、1.15 : 1.15 : 1、1.2 : 1.15 : 1、1.15 : 1.2 : 1、1.2 : 1.2 : 1 时,总磷的去除效果均较好,总磷含量均低于 3 mg/L,考虑氯化铵的投加量增大的同时会导致试样中氮氮含量的提高,故选择 Mg : N : P 摩尔比 = 1.2 : 1.1 : 1 为最佳投加比。

表 2 不同 Mg : N : P 摩尔比组合试验

| 初始 pH 值 | Mg : N : P 摩尔比  | TP 含量 (mg/L) | TP 的去除率 (%) | 反应后 pH 值 |
|---------|-----------------|--------------|-------------|----------|
| 4       | 1.1 : 1.1 : 1   | 3.944 2      | 99.98       | 7.76     |
| 4       | 1.15 : 1.1 : 1  | 3.703 7      | 99.98       | 7.81     |
| 4       | 1.2 : 1.1 : 1   | 2.982 2      | 99.99       | 7.85     |
| 4       | 1.1 : 1.15 : 1  | 3.663 6      | 99.99       | 7.71     |
| 4       | 1.15 : 1.15 : 1 | 2.942 1      | 99.99       | 7.73     |
| 4       | 1.2 : 1.15 : 1  | 2.862 0      | 99.99       | 7.77     |
| 4       | 1.1 : 1.2 : 1   | 3.302 9      | 99.99       | 7.67     |
| 4       | 1.15 : 1.2 : 1  | 2.862 0      | 99.99       | 7.70     |
| 4       | 1.2 : 1.2 : 1   | 2.781 8      | 99.99       | 7.74     |

### 3.4 反应时间的影响

调节 pH 值 = 4,控制 Mg : N : P 摩尔比 = 1.2 : 1.1 : 1,静置时间为 20 min,观察不同搅拌反应时间对 TP 的去除效果,结果如图 3 所示。

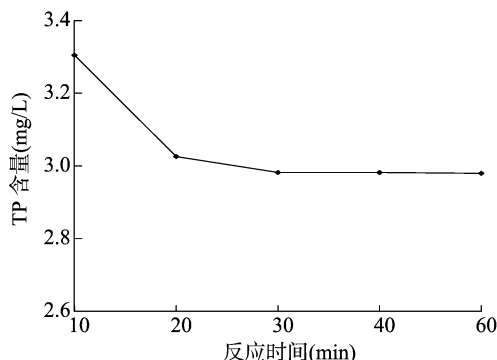


图 3 反应时间对总磷去除的影响

由图 3 可以看出,反应时间从 10 min 增加到 60 min,总磷含量的变化量并不大。反应时间为 10 min 时总磷含量已经降低至 3.305 mg/L,去除率为 99.98%。反应时间达到 20 min 以后,总磷的含量基本无变化。可以看出,鸟粪石晶体的生成速率很快,在试验过程中就可以观察到,当投加过镁盐和铵盐后就立即会有大量沉淀产生。综合考虑,选用 30 min 为最佳反应时间,此时总磷浓度降至 2.982 mg/L,既能保证反应的充分进行,又能减少能耗。

### 3.5 沉淀物物相分析

将在初始 pH 值为 4, Mg : N : P 摩尔比为 1.2 : 1.1 : 1,搅拌反应时间为 30 min,静置时间为 20 min 的条件下生成的沉淀物烘干、研磨成粉末,过筛后使用 X 射线衍射仪进行物相分析(图 4)。

在图 4 中,上层图谱代表沉淀物的衍射图谱,底层图谱则是鸟粪石 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  &  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 的标准图谱。对比图谱可以看出,沉淀物中主要为鸟粪石沉淀,没有显示其他化合物的存在。这也说明了在此反应条件下生成的沉淀物中,鸟粪石的转化比例较高,并没有多余的碱式碳酸镁试剂未溶解而沉淀出。

### 3.6 沉淀物元素分析

对在初始 pH 值为 4, Mg : N : P 摩尔比为 1.2 : 1.1 : 1,搅拌反应时间为 30 min,静置时间为 20 min 的条件下生成的沉淀物进行成分组成分析。具体操作:准确称取 0.500 0 g 干燥后的沉淀物,在稀盐酸中溶解并定容到 100 mL,测量时则据 Mg、N、P 不同的测量范围进行浓度稀释。沉淀物中 Mg、N、

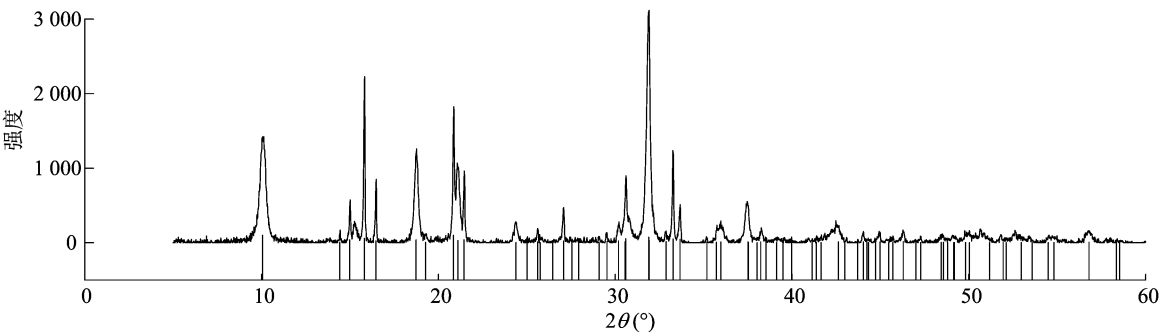


图4 沉淀物的 X 射线衍射图

P 的质量分数以  $\text{MgO}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  为基准来计算。结果如表 3 所示。

表 3 沉淀物成分组成分析

| 成分含量   | $\omega(\text{MgO})$<br>(%) | $\omega(\text{N})$<br>(%) | $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$<br>(%) |
|--------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 鸟粪石理论值 | 16.43                       | 5.70                      | 28.92                                 |
| 沉淀物实际值 | 17.08                       | 4.02                      | 25.22                                 |

由表 3 可得,沉淀物中  $\text{Mg}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{P}$  所对应基准的质量分数与鸟粪石中相应的质量分数理论值较为接近,这说明沉淀物的主要组成成分就是 MAP。根据我国磷矿石的等级划分标准,磷矿石中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量分数在 20% ~ 30% 范围,属于Ⅱ级磷矿石<sup>[12-13]</sup>。相较于天然磷矿石,本研究产生的鸟粪石沉淀中有毒有害杂质较少,易提纯分离,更加具有经济利用价值<sup>[14]</sup>。

4 结论

本研究采用 MAP 结晶法回收处理超高浓度酸性含磷废水中的磷,具有良好的试验效果。在初始 pH 值 = 4,  $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$  摩尔比为 1.2 : 1.1 : 1,反应时间 30 min,静置 20 min 的条件下,废水中 TP 的剩余量为 2.982 mg/L,TP 去除率达到 99.99%。

本研究创新性地使用碱式碳酸镁作为镁盐处理含磷废水,成功解决了广大企业实际排放废水中高酸度条件须加碱调节 pH 值的问题,不仅节省成本,也能够保证出水的低含磷量。

经 X 衍射分析显示,最佳条件下反应生成的沉淀物的主要成分就是鸟粪石。且经过元素分析可知, $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量分数达到 25.22%,等效于高品位的磷矿和缓释肥,且每吨废水可产高纯度的鸟粪石沉淀的干质量在 40 kg 左右,具有较高的经济价值。

从本试验结果来看,总磷的去除效果较好,能够达到预期要求。但过量的药剂投加会使处理后废水中的总氨氮含量增大。所以此工艺方法运用到实际工程中时,应根据废水的水质及处理目的,

适当调整沉淀剂的投加量和初始 pH 值,并可选择和其他工艺联用。

参考文献:

[1] Shen Y, Ye Z L, Ye X, et al. Phosphorus recovery from swine wastewater by struvite precipitation; compositions and heavy metals in the precipitates [J]. Desalination & Water Treatment, 2015, 57 (22): 1-9.

[2] le Corre K S, Valsamijones E, Hobbs P C, et al. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization; a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2009, 39 (6): 433-477.

[3] Martí N, Pastor L, Bouzas A, et al. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: influence of the sludge treatment line operation [J]. Water Research, 2010, 44 (7): 2371-2379.

[4] 卞恒磊, 毕东苏. 铝材抛光废水中磷的回收 [J]. 上海应用技术学院学报 (自然科学版), 2016, 16 (4): 304-307.

[5] 勒德智, 程丽华, 毕学军, 等. 鸟粪石沉淀法回收废水中磷的研究及应用进展 [J]. 青岛理工大学学报, 2011, 32 (1): 58-62.

[6] 林 明, 潘涌璋. 鸟粪石沉淀法回收高浓度含磷废水中磷的研究 [J]. 工业用水与废水, 2011, 42 (6): 28-32.

[7] 周 峰. 鸟粪石沉淀法回收废水中磷的研究 [D]. 厦门: 华侨大学, 2006.

[8] 岳建华. 鸟粪石化学沉淀工艺对猪场废水处理研究 [J]. 安徽农业科学, 2012 (19): 10264-10266.

[9] 马璐艳, 曹先仲, 李咏梅. 鸟粪石结晶法从废水中回收磷的研究进展 [J]. 四川环境, 2012, 31 (6): 127-132.

[10] Kim D, Min K J, Lee K, et al. Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater [J]. Environmental Engineering Research, 2017, 22 (1): 12-18.

[11] Katak S, West H, Clarke M, et al. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: feedstock suitability, methods and pre-treatments [J]. Waste Manag, 2016, 49: 437-454.

[12] 鲍小丹, 叶志隆, 马建华, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中磷时 pH 对沉淀物组分的影响 [J]. 环境科学, 2011, 32 (9): 2598-2603.

[13] 林 明, 潘涌璋. 鸟粪石沉淀法回收高浓度含磷废水中磷的研究 [J]. 工业用水与废水, 2011, 42 (6): 28-32.

[14] 陶飞飞, 田 晴, 李 方, 等. 共存杂质对磷酸铵镁结晶法回收磷的影响研究 [J]. 环境工程学报, 2011, 5 (11): 2437-2441.