

文章编号: 1673-1212(2006)04-0110-03

以磷酸钙盐的形式从污水处理厂回收磷的研究

陈瑶¹, 李小明², 曾光明³, 杨麒⁴, 张杰⁵

(1. 2. 3. 4. 5 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 磷是一种不可再生、难以替代的有限自然资源。磷的可持续利用问题越来越受到世界各国学者与政府的高度重视。近年来, 从污水厂回收磷在世界各国逐渐兴起, 而我国在这方面的研究还处于起步阶段, 尤其是以磷酸钙盐的形式回收磷的相关研究还未见报道。以磷酸钙盐形式回收废水中的磷, 优化磷回收过程相关工艺控制条件。结果表明, pH值和Ca²⁺浓度是磷酸钙盐回收的关键因素, 最优值分别为10和6.68, 磷回收率达到90%。

关键词: 磷酸钙; 磷回收; 污水厂

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

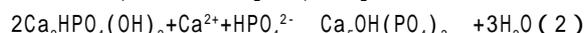
磷既是造成水体富营养化的关键因素, 又是一种不可再生、难以替代的有限自然资源。研究表明, 全球磷矿资源将于本世纪中叶面临枯竭^[1]。我国有关部门也已将我国磷矿列为2010年后不能满足国民经济发展需求的20种矿产中的一种^[2]。因此, 磷的可持续利用问题越来越受到世界各国学者与政府的高度重视。

污水处理厂回收磷是有效的解决磷资源可持续利用问题的重要措施之一。为控制水体富营养化, 城市污水处理厂在去除生活污水有机物的同时也设有生物除磷脱氮的工艺, 因此某些环节(如, 厌氧池或污泥消化池)能产生高浓度溶解性磷酸盐液流, 非常适合回收磷。污水中的磷可以以鸟粪石、磷酸钙、磷酸铝和磷酸铁等多种形式回收再利用。其中, 鸟粪石与磷酸钙被认为是最具有前景的磷回收途径^[3]。回收的鸟粪石作为可直接施用的缓释磷肥具有较直观的经济效益^[4], 所以在目前对污水回收磷的研究与应用中, 以鸟粪石沉淀形式回收磷的实例居多, 磷酸钙的较少, 仅有几个国家对从污水中以磷酸钙的形式回收磷酸盐进行了实验或生产^[5, 6]。然而磷酸钙盐作为自然界磷矿石的主要成分, 不仅是磷酸盐工业上适合进一步加工的理想原料, 也是磷肥生产的重要原料, 它的回收利用同样具有重要价值。在我国, 污水处理厂回收磷的研究还处于起始阶段, 尤其是以磷酸钙盐的形式回收磷的相关研究还未见报道。为此, 本文通过实验, 研究以磷酸钙盐的形式从污水中回收磷的一些控制参数。

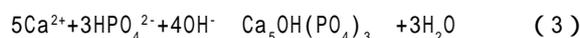
1 以磷酸钙盐的形式回收磷的原理

目前, 对于磷酸钙尚未有一个简单且明确的定义, 因为它不是一个分子, 而可能是几种不同的复合物——CaOH(PO₄)₃(羟基磷灰石, HAP), CaHPO₄·2H₂O(二水磷酸二钙, DCPD), Ca₃(PO₄)₂(磷酸三钙, TCP)和Ca₄H(PO₄)₃·2.5H₂O(磷酸八钙,

OCP)等含有不同量结晶水的水合复合物^[7]。这些不同形态的磷酸钙的Ca/P摩尔比在1.0~1.7之间, 并且它们的溶解度和结晶度也不同。其中, DCPD是最容易沉淀的, 而HAP是沉淀最稳定的。当溶液呈碱性, 存在Ca²⁺和PO₄³⁻, 且离子浓度积大于溶度积平衡常数K_{sp}而处于过饱和状态时, 会发生沉淀反应生成磷酸钙盐。在含磷废水中, 磷酸根在Ca²⁺和OH⁻加入的同时, 由于pH值的升高, 可产生不同的化合物沉淀。一般是先形成DCPD, 而后形成较稳定的HAP。其化学反应为:



总反应式为:



总反应的平衡常数K_{sp}=10^{-55.9}

磷酸钙的溶解度随pH值的增高而降低, 因而升高溶液的pH值会促进磷酸钙的结晶沉淀。溶液中Ca²⁺浓度及Ca²⁺(Ca)与PO₄³⁻(P)的比率也会影响磷的回收率。此外, 以磷酸钙的形式回收磷还与结晶反应速率、水力停留时间、水温相关。因此pH值、Ca/P比率、水温、水力停留时间等是进行磷回收的重要参数。

2 材料和方法

2.1 实验原水

实验原水取自长沙市某污水处理厂。该厂采用A/O工艺, 厌氧段末端上清液中溶解性磷含量较高, 适于回收磷, 其水质情况见下表:

2.2 实验方法

试验前将原水沉淀30分钟, 使其SS降至100mg/L左右, 以沉淀后的原水作为实验水样。分析原水中溶解性磷和钙离子等的含量, 并依此计算出所需投加的药剂剂量。由式(3)可

收稿日期: 2006-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(项目编号:50478054), 国家科技合作重点项目(项目编号:2004DFA06200)

作者简介: 陈瑶(1982-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事水污染控制方面的研究。

表 1 厌氧段上清液的水质情况

参数	PO ₄ ³⁻ mmol/L	Ca ²⁺ mmol/L	Mg ²⁺ mmol/L	COD mg/L	SS mg/L	pH	温度
厌氧段上清液	0.35~0.46	1.38	0.42	133	2631	7.3	22

知,形成HAP的Ca²⁺(Ca)与PO₄³⁻(P)的摩尔比为1.67,而原水中Ca/P比约为3.45(表1),满足HAP的形成需要。但是在考察不同Ca/P比对磷酸钙盐形成的影响时,需添加Ca²⁺与PO₄³⁻以获得不同的Ca/P比。本实验以Ca(OH)₂和Na₂HPO₄为外加钙源和磷源。

每次试验取500ml水样,为避免水样中CO₃²⁻对磷酸钙盐沉淀及回收磷的影响,根据Y. Song报道的方法^[8],先在水样中加入浓度为96%的盐酸调节pH值至3以释放出CO₂,然后用磁力搅拌器进行搅拌的同时滴加NaOH溶液(1mol/L),使水样中的溶解性磷以磷酸钙盐的形式沉淀。当需添加钙源和磷源时,则在滴加NaOH溶液前加入。

2.3 测定方法

本实验中,温度和pH值分别用温度计和pH计测定,CODCr以重铬酸钾回流法测定,PO₄³⁻采用钼锑抗分光光度法测定,钙、镁离子采用络合滴定法测定。

3 结果与讨论

3.1 反应时间的影响

当水样pH值升至10左右,水样温度为20℃左右时,污水中的Ca²⁺与PO₄³⁻及OH⁻达到过饱和,处于不稳定状态,由此可形成共聚沉淀,且上清液澄清(图1)。在反应时间小于30分钟的情况下,水样中溶解性磷浓度即达到平衡,磷的回收率可达85%以上。因此,在后续实验中取30分钟作为反应时间。

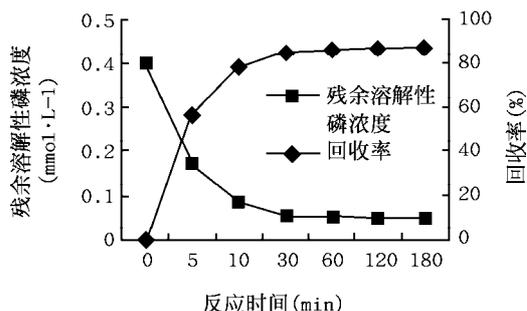


图 1 水样中溶解性磷浓度及回收率与反应时间的关系

3.2 pH值的影响

pH条件决定了磷酸钙的溶解度及其组分离子的活度,而只有当磷酸钙沉淀所需的各种离子的活度积超过相应的溶度积,溶液达到过饱和,沉淀才能发生。

原水样的pH值为7.3,反应时间控制为30分钟。当滴加氢氧化钠溶液提高水样的pH值时,磷酸钙在水中的溶解度随pH的增大而急剧下降,水样过饱和度增加,推动反应向右进行,溶液中溶解性磷和钙离子的浓度逐渐降低,最终达到平

衡。这点由图2也可看出,当pH升高时,磷的回收率曲线呈显著的上升趋势。pH值为9.5时,回收率曲线变化开始趋于平缓,沉淀反应逐渐达到平衡状态,此时磷回收率达到80%以上。明显可知,提高溶液pH值有利于形成磷酸钙沉淀,有利于磷的回收,但是过高的pH会造成投药量的增加,且对提高磷回收率的影响不大,因此选择10为最佳pH值。

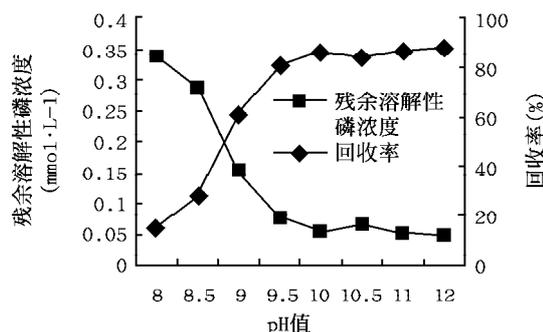


图 2 水样中溶解性磷浓度及回收率与pH值的关系

3.3 Ca²⁺浓度——Ca/P比的影响

形成磷酸钙的前提是组分离子的活度积超过磷酸钙平衡时的活度积。只要其中一种离子浓度较高,就容易达到过饱和状态而发生沉淀。因此,添加钙剂以提高Ca²⁺浓度对磷酸钙的沉淀尤为重要。

水样中溶解性磷浓度为0.4mmol/L, Ca²⁺浓度为1.38mol/L, Ca/P=3.45。实验通过添加Na₂HPO₄和Ca(OH)₂使水样中Ca/P比为1.67(N=1-5),以此考察Ca²⁺浓度对磷回收的影响。由图3(a)可以看出,在同一pH条件下(pH=10),随着溶液Ca/P比的提高,即Ca(OH)₂投加量的增加,磷的回收率逐渐增加。Ca/P比为6.68时,磷的回收率可达90%以上,但之后增幅趋缓,说明其对回收率的影响已变得较小。从图3(b)也可发现,当溶液初始Ca/P比为1.67, pH为10.5时,磷的回收率达到80%。而要达到同样的磷回收率, Ca/P比为3.34时, pH只需调至9.5, Ca/P比为6.68时, pH只需调至8。这是因为,反应初始Ca²⁺浓度的增加使沉淀系统的过饱和度也随之增加,沉淀的热力学驱动力变得较大,从而加速推动反应的进行。所以较高的Ca/P比有利于磷酸钙盐的形成。

3.4 水温的影响

因为磷酸钙的活度积以及沉淀反应平衡常数均受温度的影响^[9],所以根据污水厂四季运行中厌氧段上清液的大概温度变化范围(5-30℃),在pH值为10的条件下,考察水样温度变化对磷回收的影响(图4)。磷酸钙的活度积随温度的升高而增加,有利于沉淀反应的进行,因而磷回收率也随温度的升高而增加。但从图4可发现磷回收率增幅较小,所以温度对磷酸钙盐的形成及磷回收率的影响并不大。在实际运用

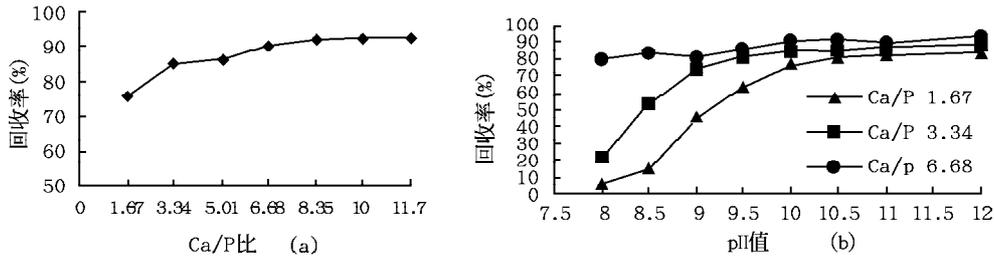


图3 水样中Ca/P比与磷回收率的关系
(同一pH条件(a)及不同pH条件(b))

中,对于季节变化,污水温度降低而导致的磷回收率小幅度降低的问题,可以采取其他措施弥补,如改变钙剂的添加量或调节pH等。

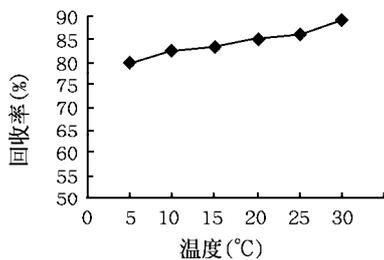


图4 水样温度与磷回收的关系

4 结论

从污水处理厂回收磷,不仅是解决磷资源可持续利用问题的重要途径,也是改善污水处理厂运行状况的有效措施^[10]。而磷酸钙沉淀法被认为是最具有前景的磷回收途径之一,根据本实验可以得出以下结论:

- 4.1 以磷酸钙形式回收磷,其沉淀反应时间较长,需30分钟达到反应平衡点。
- 4.2 厌氧上清液的温度范围一般在5~30,对磷回收反应的影响不大。
- 4.3 pH值是磷酸钙沉淀反应的关键参数,较高的pH值有利于磷酸钙盐的沉淀,但pH值高于10后,对磷回收率影响较小。所以考虑到磷回收的药剂投加费用,最优pH值为10。
- 4.4 钙离子浓度即Ca/P比是磷酸钙沉淀反应的另一关键参数,在pH值、水温等条件一定的情况下,水样中Ca/P比越高越有利于磷回收,但不宜超过6.68。pH为10,Ca/P比为

6.68时,磷的回收率可达到90%以上。

4.5 要获取一定的磷回收率,水样Ca/P比高的,则所需pH较低。所以在污水厂的实际应用中,可根据具体情况综合考虑处理效果和成本的因素,选择最佳pH值和Ca²⁺添加量。

参考文献:

- [1] Saktaywin W., et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. Water Res, 2005, 39(5): 902-910.
- [2] 陈利德, 王德. 浅议污水厂的磷回收[J]. 环境工程, 2004, 22(4): 26-27.
- [3] 郝晓地, 甘一萍. 排水研究新热点——从污水处理过程中回收磷[J]. 给水排水, 2003, 29(1): 20-24.
- [4] James D. Doyle and Simon A. Parsons. Struvite formation, control and recovery[J]. Water Res, 2002(36): 3925-3940.
- [5] 许文娟. 自然界中磷循环研究的一些新动向综述[J]. 化工矿产地质, 1999, 21(4): 238-244.
- [6] Morse G.K., et al. Review: Phosphorus removal and recovery technologies[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 212(1): 69-81.
- [7] Carlsson H., et al. Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal system[J]. Water Res, 1997, 31(5): 1047-105.
- [8] Song Y.H., Hahn H.H. and Hoffmann E. Chemical Water and Wastewater Treatment[M]. London: IWA Publishing, 2002: 349-362.
- [9] Song Y.H., Hahn H.H. and Hoffmann E. Effects of solution condition on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation[J]. Chemosphere, 2002(48): 1029-1034.

Study on Phosphorus Recovery as Calcium Phosphate from Wastewater Treatment Plant

CHEN Yao¹, LI Xiao-ming², ZENG Guang-ming³, YANG Qi⁴, ZHANG Jie⁵

(1.2.3.4.5 College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Phosphorus and its compounds are non-renewable and non-replaceable limited resources. The sustainable utilization of the phosphorus was paid close attention more and more by scholar and government all around the world. In recent years, many phosphorus recovery processes have developed in wastewater treatment plants. While in China, the study of this area is still in the beginning. Especially the studies on the phosphorus recovery as calcium phosphate have not been reported yet. Recovery phosphorus from domestic wastewater in the form of calcium phosphate, meanwhile the optimal conditions for the process were investigated. Experiment results showed that pH and Ca²⁺ concentration were the key factors and were optimized as 10 and 6.68, respectively, under which a 90% phosphorus recovery could be realized.

Key words: calcium phosphate; phosphorus recovery; wastewater treatment plant