

重金属在废水 MAP 磷回收过程中的迁移行为研究进展

唐平 (杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 浙江杭州 310027)

摘要 以磷酸铵镁回收废水中的磷作为优质缓释肥,既可减少环境污染,又可回收日益匮乏的磷资源,已成为当前国际环境领域的前沿与热点问题。综述了 MAP 结晶过程中重金属的浓度变化、重金属的迁移特性以及 MAP 化学平衡模型模拟等,并展望了今后的研究方向。

关键词 重金属;废水 MAP 磷回收;迁移;研究进展

中图分类号 X705 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)07-0050-03

Research Process of Heavy Metal Transformation in MAP Recycling Process from Wast Water

TANG Ping (College of Environment and Material Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou, Zhejiang 310027)

Abstract Phosphorus recovery from wast water by MAP, which can reduce environmental pollution and recycle the lacking phosphorous resource as well, has become the frontier and hot issue in the field of environmental protection. The paper summarized heavy metal concentration, transformation in MAP recycling process, and chemical equilibrium model, and explored future research directions.

Key words Heavy metal; Phosphorus recovery from wast water by MAP; Transformation; Research process

磷是维持生物体正常生理机能的一种至关重要的基础元素,与此同时,磷是一种不可再生资源。全球的磷资源储备有限,以目前消耗速度,现有的磷酸盐储备量可能在 100 年之内被消耗殆尽^[1]。我国国土资源部已将磷矿资源列为 2010 年后不能满足国民经济发展要求的 20 种矿产之一^[2]。因此,从废物流中进行磷的回收再利用成为重要手段。

以鸟粪石 (MAP) 沉淀的形式回收废水中的磷被公认为是最有希望的技术方法。回收的六水磷酸铵镁中磷 (P_2O_5) 含量可达 51.8%,而目前世界上最高品位的磷矿石含量为 46%,更重要的是,MAP 可以直接或间接用作农业、林业优质肥料^[3]。目前国内外学者对 MAP 结晶法回收废水中磷进行了较为广泛的研究,主要集中在 MAP 结晶条件的控制优化方面^[4-6]。然而,该过程回收到的 MAP 沉淀一般含有各种高浓度的重金属和准金属,这些物质在废水中十分常见。因此,在诱导磷结晶的过程中,MAP 晶体会“挟带”污水中的重金属一起沉淀下来^[7],进而直接影响产品的应用价值和使用安全。另一方面,未经除去砷和其他重金属、准金属杂质的 MAP 沉淀作为肥料,是一个潜在的污染源。鉴于此,笔者从 MAP 结晶过程中重金属的浓度变化、迁移特性、MAP 化学平衡模型等方面对重金属在废水 MAP 磷回收过程中的迁移行为进行了全面的分析和介绍,并在此基础上提出目前研究的不足及进一步的研究思路。

1 废水 MAP 磷回收过程中重金属的浓度变化

鉴于废水流基质的复杂性,国内外学者逐渐意识到污染物尤其是重金属在 MAP 磷结晶回收的过程中会同步发生变化。研究表明,污泥厌氧消化液中 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Hg 等重金属含量可分别达 11.23 ± 0.76 、 4.02 ± 0.09 、 2.99 ± 0.02 、 0.83 ± 0.08 、 51.00 ± 5.37 、 8.79 ± 0.87 mg/L,而在以污泥厌氧消化液为基质进行 MAP 结晶回收的过程中,消化液中重金属

浓度也会随之大幅减小,As、Hg 含量分别急剧减少 60.05%、48.83%,原本含量较高的 Zn、Cr 浓度甚至降低到最低检测线以下^[7]。Liu 等^[8]利用 MAP 结晶法处理实际废水时发现,Cu²⁺、Zn²⁺在 MAP 结晶过程中分别降低了 43% 和 37%;Ronteltap 等^[9]研究发现,当以尿液为基质进行 MAP 结晶,尿液中 Cr 初始浓度为 98 μ g/L,结晶过程结束后,发现约有 21% 的 Cr 转移到 MAP 中;Suzuki 等^[10]研究发现在猪场废水 MAP 结晶反应器中,液相 Zn 的平均浓度为 5.56 mg/L,MAP 结晶回收后,反应器出水中 Zn 浓度降低到 1.31 ~ 1.49 mg/L,Zn 的平均浓度降低了 76.44%。黄颖^[11]研究表明,当废水中 Ni、Pb、Cd 浓度是国家二级排放标准的 1 倍时,MAP 沉淀物中 Ni、Pb、Cd 分别超标 19 倍、9 倍和 17 倍;Ni、Pb、Cd 浓度是国家二级排放标准的 8 倍时,则分别超标 115 倍、15 倍和 68 倍。这说明,当液态介质中重金属浓度较高时,诱导结晶磷回收的过程也是重金属在 MAP 晶体中高度浓缩富集的过程。

通过上述研究可以得出一致结论,即无论废水中重金属初始浓度高低,在 MAP 诱导磷结晶的过程中,重金属并不是稳定地存在于液相环境中,而是体现出强烈的从液相向磷结晶中活跃迁移的特性,这对于磷回收产物的循环再利用存在潜在的环境风险。

2 重金属在诱导磷结晶过程中的结合机制研究

磷结晶过程中重金属表现出从液相向固相转移的活跃特性,因此有学者对重金属的反应结合机制进行了深入研究。Uysal 等^[7]研究表明,以污泥厌氧消化液为基质进行 MAP 回收过程中,重金属浓度的大幅降低是由于在磷结晶过程中重金属与 MAP 发生了共同沉淀。Ma 等^[12]采用试管合成的方法,更加细致地考察了 As 在合成 MAP 中的吸附特性,结果表明 As 在 MAP 晶体中主要以 As⁵⁺的形式存在,As⁵⁺替代 P⁵⁺从而导致 MAP 晶体结构的改变(图 1)。Rouff 等^[13-14]研究发现,当 MAP 晶体存在的情况下,Zn 的加入浓度小于 5 μ mol/L 时,吸附产物主要以四面体和八面体的形式存在,当 Zn 浓度大于 5 μ mol/L 时,四面体单齿配合物占

基金项目 浙江省自然科学基金项目 (LY12E08001)。
作者简介 唐平 (1980—),女,山东滕州人,副教授,博士,从事固体废物处理处置与资源化研究。
收稿日期 2017-01-03

据优势;即使吸附了较低浓度的 Cr,仍会影响磷回收产物的矿物表面和结构特性。以上学者的研究结果表明,重金属可以通过嵌入到 MAP 晶格或表面吸附等不同方式贮存于 MAP 沉淀中^[15],进而降低磷回收产物纯度,Ronteltap^[9]的研究也证明了这一点。

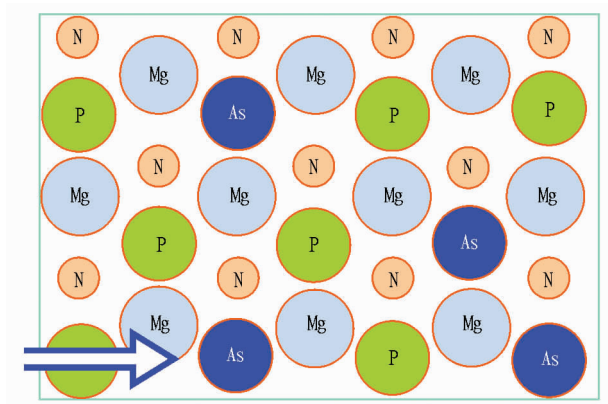


图 1 MAP 晶体形成过程中砷的迁移

Fig. 1 The migration of arsenic in the formation of MAP crystal

3 重金属在磷结晶过程中的结合及释放模型模拟研究

在污水 MAP 晶体的诱导形成及回收利用过程中,重金属的结合和释放是一个多介质多元多相体系交互过程,受试验手段限制,对于复杂介质中的反应模拟及机制探讨仍存在一些“盲点”,而化学平衡模型可以模拟在不同介质条件下化学物质的相互作用,追踪化学反应过程,判断化学物质的形态分布,深入分析在该过程中各种因素对反应产物的影响。

3.1 重金属在磷结晶过程中的结合模型模拟 近年来,学者建立和发展了一系列描述和预测 MAP 沉淀回收磷的化学平衡模型。Galbraith 等^[15-16]构建了 MAP 结晶过程模型,成功地描述了晶体成核—生长—聚合过程中溶液 pH 和晶体粒径的动态演变过程。Lahav 等^[17]利用化学平衡模型 PHREEQC 对污泥离心液中的 MAP 晶体理论沉淀潜力进行模拟,并把计算结果运用到试验运行条件的控制中。Capdevielle 等^[18]利用 PHREEQC 模型对猪场废水中 MAP 沉淀过程进行优化模拟,结果表明,在反应 7~10 h 后,约 85% 的晶体粒径大于 100 μm。李秋成等^[19]利用响应面法对 MAP 法去除回收尿液中磷的影响因素及因素间的交互影响进行优化研究。Lee 等^[20]利用 Visual MINTEQ 模型对 MAP 晶体纯度进行分析,并确定了沉淀中 MAP 比例最高时的环境 pH。研究表明,目前磷结晶过程模型主要针对营养物的回收模拟、环境参数优化等方面,而对 MAP 结晶过程中的重金属结合、后续释放行为鲜有研究报道。

值得注意的是,Visual MINTEQ 可以通过初始环境参数的设定来模拟水体中重金属化学形态、预测重金属的吸附和重金属有机络合物的形成。其中,Markovski 等^[21]采用 Visual MINTEQ 模型预测了 pH、离子浓度和干扰离子等因素对改性蛋壳 As 吸附的影响。Ho 等^[22]利用 Visual MINTEQ 模拟了不同深度河底泥中重金属的形态和迁移特性。由此看出,Visual MINTEQ 能够计算重金属的溶解、沉淀、吸附及固液相

分布情况,而目前利用 Visual MINTEQ 研究重金属在诱导磷结晶过程中的行为和结合机制鲜见报道。此外,有学者利用 Visual MINTEQ 模拟了天然沸石在多种重金属共存下的竞争性吸附特性,结果表明,Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 与沸石的结合主要是离子交换反应,而 Pb²⁺ 和 Cu⁺ 则是离子交换和沉淀的共同作用^[23]。由此可以推断,利用 Visual MINTEQ 研究 2 种或多种重金属元素在诱导磷结晶过程中的竞争结合机制是可行的。

3.2 重金属在磷结晶利用过程中的释放模型模拟 通过诱导磷结晶得到的 MAP 是一种很好的缓释肥。Rahman 等^[24]研究表明,在土柱试验中 MAP 的氮磷流失率比尿素的氮磷流失率低很多。王涌等^[25]采用 MAP 结晶的方法,回收污泥上清液中 PO₄³⁻,并以青菜作为供试作物,盆栽试验中,在氮、磷添加量相同的情况下,肥效比尿素、过磷酸钙等普通肥料更好。Ryu 等^[26]从半导体废水中以 MAP 形式回收磷,发现 MAP 比有机肥和堆肥更能促进白菜的生长。Antonini 等^[27]研究发现,从尿液中回收的 MAP 肥料比普通肥料更能有效提升意大利黑麦草和玉米的植物量。目前研究主要从 MAP 的肥效及营养物质的释放等方面对 MAP 肥料质量进行评估。而对于诱导结晶过程中结合的重金属,目前大部分研究仅对 MAP 沉淀中的重金属含量进行测定,通过总量对其安全性进行评估,并未具体考量重金属的结合形式及稳定性。更进一步,在 MAP 作为肥料被利用时,由于介质环境的改变,重金属是否会释放及其释放特性,重金属是否会对 MAP 晶体的稳定性造成影响,是否会影响 MAP 中营养成分的释放,对此尚缺乏深入的研究报道。

官贞珍等^[28]利用 Visual MINTEQ 从重金属化学形态分布上分析氨对飞灰浸出的影响机制,发现 Pb、Zn 的浸出主要由溶解/沉淀模型控制,而 Cd、Cu、Ni 由溶解/沉淀模型和表面吸附反应模型同时控制,说明 Visual MINTEQ 能较好地预测飞灰中重金属的浸出特性。由此可见,Visual MINTEQ 可以用来模拟和分析某一载体中重金属的释放行为和释放机制。此外,Lukman 等^[29]采用 Visual MINTEQ 模拟和分析了污染土壤中 Hg 的存在形态。这说明 Visual MINTEQ 不仅适用水体环境,还适应土壤环境中的重金属模拟。因此,采用 Visual MINTEQ 模拟 MAP 晶体在不同介质环境中重金属的释放行为是可行的。

Visual MINTEQ 化学平衡模型可以有效地模拟重金属的行为特性,如果能实现重金属在磷结晶过程中的结合以及 MAP 中释放的全过程模拟,必将对试验的开展提供有力的理论指导,可进一步加深对重金属在诱导磷结晶过程中的结合及后续释放机制的理解,而该方面的模拟研究还非常缺乏。

4 结论

MAP 结晶回收磷法不仅能有效治理富磷废水,而且回收的 MAP 可以作为高品质磷源,解决磷资源短缺的现状。但是,废水中的重金属离子活跃地参与到磷结晶过程中,从液相转移到固相,得到的 MAP 肥料可能会成为土壤污染和作物安全的潜在威胁,成为磷有效安全循环利用的隐患,在 MAP 用作肥料时需认真考虑在回收过程中其吸附有害物质

的能力,进一步考察在利用阶段其释放有害物质和营养元素的能力。因此,研究重金属离子对 MAP 法结晶回收磷的影响具有重要意义。

在目前研究的基础上,未来探究 MAP 磷结晶过程重金属的影响可以从以下几方面开展:①进一步深入细化研究重金属的迁移机制,尤其是多种重金属的竞争干扰机制;②可以引入模型模拟的方法,为试验分析提供辅助理论支持;③探索 MAP 回收利用中的重金属转移通道阻断技术与方法,得到高品质安全的磷产品,打通磷的循环利用途径。

参考文献

- [1] CORDELL D, DRANGERT J O, WHITE S B. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. Global environmental change, 2009, 19(2): 292 – 305.
- [2] 于红. 防范化解资源环境风险财政对策研究[D]. 北京: 财政部财政科学研究所, 2014.
- [3] LATIFIAN M, LIU J, MATTIASSON B. Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties[J]. Environmental technology, 2012, 33(22/23/24): 2691 – 2697.
- [4] MA N, ROUFF AA, PHILLIPS B L. A³¹P NMR and TG/DSC-FTIR investigation of the influence of initial pH on phosphorus recovery as struvite[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2014, 2(4): 816 – 822.
- [5] LIU X N, HU Z Y, WANG J Z, et al. Effect of hydraulic retention time and seed material on phosphorus recovery and crystal size from urine in an air-agitated reactor[J]. Water science and technology, 2014, 69(7): 1462 – 1468.
- [6] LATIFIAN M, LIU J, MATTIASSON B. Recovery of struvite via coagulation and flocculation using natural compounds[J]. Environmental technology, 2014, 35(18): 2289 – 2295.
- [7] UYSAL A, YILMAZEL Y D, DEMIRER G N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 181(1/2/3): 248 – 254.
- [8] LIU Y H, KWAG J H, KIM J H, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater[J]. Desalination, 2011, 277(1): 364 – 369.
- [9] RONTETAP M, MAURER M, GUJER W. The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine[J]. Water research, 2007, 41(9): 1859 – 1868.
- [10] SUZUKI K, TANAKA Y, KURODA K, et al. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device[J]. Bioresource technology, 2007, 98(8): 1573 – 1578.
- [11] 黄颖. 重金属对鸟粪石法回收的沉淀物的组成和晶形的影响[J]. 化学工程与装备, 2008(3): 21 – 25.
- [12] MA N, ROUFF A A. Influence of pH and oxidation state on the interaction of arsenic with struvite during mineral formation[J]. Environmental science & technology, 2012, 46(66): 8791 – 8798.
- [13] ROUFF A A, JUAREZ K M. Zinc interaction with struvite during and after mineral formation[J]. Environmental science & technology, 2014, 48(11): 6342 – 6349.
- [14] ROUFF A A. Sorption of chromium with struvite during phosphorus recovery[J]. Environmental science & technology, 2012, 46(22): 12493 – 12501.
- [15] GALBRAITH S C, SCHNEIDER P A. Modelling and simulation of inorganic precipitation with nucleation, crystal growth and aggregation: A new approach to an old method[J]. Chemical engineering journal, 2014, 240: 124 – 132.
- [16] GALBRAITH S C, SCHNEIDER P A, FLOOD A E. Model-driven experimental evaluation of struvite nucleation, growth and aggregation kinetics[J]. Water research, 2014, 56: 122 – 132.
- [17] LAHAV O, TELZHENSKY M, ZEWHUN A, et al. Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source[J]. Separation and purification technology, 2013, 108: 103 – 110.
- [18] CAPDEVIELLE A, S YKOROVÁ E, BÉLINE F, et al. Kinetics of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewaters[J]. Environmental technology, 2014, 35(9/10/11/12): 1250 – 1262.
- [19] 李秋成, 张涛, 丁丽丽, 等. 响应面法优化 MAP 沉淀去除回收尿液中磷的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 129 – 136.
- [20] LEE S H, YOO B H, LIM S J, et al. Development and validation of an equilibrium model for struvite formation with calcium co-precipitation[J]. Journal of crystal growth, 2013, 372: 129 – 137.
- [21] MARKOVSKI J S, MARKOVIĆ D D, ĐOKIĆ V R, et al. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂[J]. Chemical engineering journal, 2014, 237: 430 – 442.
- [22] HO H H, SWENNEN R, CAPPUYNS V, et al. Speciation and mobility of selected trace metals (As, Cu, Mn, Pb and Zn) in sediment with depth in Cam River-Mouth, Haiphong, Vietnam[J]. Aquatic geochemistry, 2012, 19(1): 57 – 75.
- [23] MERRIKHPOUR H, JALALI M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite[J]. Clean technologies and environmental policy, 2013, 15(2): 303 – 316.
- [24] RAHMAN M M, LIU Y H, KWAG J H, et al. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil[J]. Journal of hazardous material, 2011, 186: 2026 – 2030.
- [25] 王涌, 邱慧琴, 丁国际. 以缓释肥形式回收污泥溶解液中 PO_4^{3-} - P 的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(7): 5 – 9.
- [26] RYU H D, LIM C S, KANG M K, et al. Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 221/222: 248 – 255.
- [27] ANTONINI S, ARIAS M A, EICHERT T, et al. Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants[J]. Chemosphere, 2012, 89(10): 1202 – 1210.
- [28] 官贞珍, 陈德珍. 氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2464 – 2472.
- [29] LUKMAN S, ESSA M H, MU'AZU N D, et al. Coupled electrokinetics-adsorption technique for simultaneous removal of heavy metals and organics from saline-sodic soil[J]. The scientific world journal, 2013, 10: 1 – 9.

(上接第 49 页)

- [21] 张学成, 作小南, 李永红. 固定化培养对亚心形扁藻生理功能及超微结构的影响[J]. 海洋学报, 1994, 16(4): 96 – 101.
- [22] GONZALEZ L E, BASHAN Y. Increased growth of the microalga *Chlorella*

vulgaris when coimmobilized and cocultured in alginate beads with the plant- growth-promoting bacterium[J]. Applied and environmental microbiology, 2000, 66(4): 1527 – 1531.